



**HAL**  
open science

# Oxydes et fluorures photochromiques inorganiques : approches expérimentale et calculatoire

Inès Andron

► **To cite this version:**

Inès Andron. Oxydes et fluorures photochromiques inorganiques : approches expérimentale et calculatoire. Matériaux. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0104 . tel-03774717

**HAL Id: tel-03774717**

**<https://theses.hal.science/tel-03774717>**

Submitted on 12 Sep 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.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE  
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES  
SPÉCIALITE PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Par Inès ANDRON

**Oxydes et fluorures photochromiques inorganiques**  
Approches expérimentale et calculatoire

Sous la co-direction de Manuel GAUDON, Véronique JUBERA et Christine FRAYRET

Soutenue le 11/09/2020

Membres du jury :

Mme BERTOLUS, Marjorie  
M. DEMOURGUES, Alain  
M. DUBOIS, Marc  
Mme FRAYRET, Christine  
Mme JUBERA, Véronique  
M. GAUDON, Manuel  
M. MAISONNEUVE, Vincent  
M. MAGLIONE, Mario  
M. RODRIGUEZ, Vincent

Directrice de recherche, DEC/CEA Cadarache  
Directeur de recherche, ICMCB Bordeaux  
Professeur, ICCF Clermont-Ferrand  
Maîtresse de conférences, LRCS Amiens  
Maîtresse de conférences, ICMCB Bordeaux  
Maître de conférences, ICMCB Bordeaux  
Professeur, IMMM Le Mans  
Directeur de recherche, ICMCB Bordeaux  
Professeur, ISM Bordeaux

Examineur  
Invité  
Rapporteur  
Co-directrice de thèse  
Co-directrice de thèse  
Directeur de thèse  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur



# Remerciements

Je voudrais avant toute chose remercier chacun des membres du jury, qui ont accepté d'évaluer mon travail et qui m'ont fait l'honneur de se déplacer pour ma soutenance malgré le contexte sanitaire difficile.

Mes remerciements s'adressent :

A mes directeurs de thèse de Bordeaux, les maîtres de conférences Monsieur Gaudon Manuel et Madame Jubera Véronique dont les conseils et suggestions ont amplement contribué à l'aboutissement de ce travail ;

A ma directrice de thèse à Amiens, la maîtresse de conférences Madame Christine Frayret pour sa confiance et les nombreuses heures consacrées à ce travail ;

Aux professeurs Marc Dubois et Vincent Maisonneuve pour avoir rapporté cette thèse et pointé ses quelques manquements ;

Aux examinateurs, les directeurs de recherche Monsieur Alain Demourgues (merci infiniment pour ta sollicitude et ta passion contagieuse), Madame Marjorie Bertolus et le professeur Monsieur Vincent Rodriguez pour avoir accepté de participer au jury de ma soutenance ;

Au directeur de l'ICMCB, Monsieur Maglione pour avoir accepté de présider à mon jury de thèse ;

A tous les membres des services collectifs de l'ICMCB et à ceux de Placamat pour leur aide durant ces trois ans, particulièrement, Eric Lebraud, Mathieu Duttine, Alexandre Fargues et Sonia Buffière ;

Aux membres de la société Olikrom, particulièrement, Madame Camille Tanguy et Marine Viaud et le directeur Monsieur Jean-François pour leur collaboration ;

Aux membres de la plateforme Fluomat, Monsieur Etienne Durand et Anthony Chiron pour leur collaboration durant toutes ces années.

Aux stagiaires, Léa Marichez et Luis Adrian Pérez Covarrubias pour leur contribution, leur implication et leur travail remarquable ;

Aux doctorants de Bordeaux de l'ICMCB, pour leurs délicieux gâteaux et nos discussions à la pause-café, particulièrement, David Boiruchon, Simon Kaser, Simon Guene-Girard, Tiphaine Bazin, Alexis Corbefin et Florian Calzavara ;

Aux doctorants d'Amiens qui m'ont apporté le soleil et la bonne humeur qui manquait dans cette ville au temps si capricieux, particulièrement, Caroline Gaya, Gaspard Bouteau, Clément Rabette et Marlène Roch ;

Aux doctorantes de Bordeaux du CRPP, pour nos conversations à la pause déjeuner et nos sorties qui m'ont permis de m'échapper dans les moments où la pression devenait insoutenable, particulièrement Sharvina Shanmugathan, Andréa Viamonte, Ludmilla Sturm, Valentine de Villedon, Claire Céré ;

A ma famille et mes amis que je ne remercierai jamais assez pour leur soutien et leur foi indéfectible en mes capacités ;

Et enfin à mon compagnon pour sa patience, son amour et sa joie de vivre qui illuminent chacune de mes journées depuis huit ans.





## Oxydes et fluorures photochromiques inorganiques : approches expérimentale et calculatoire.

Ce travail de thèse prend corps dans un contexte de recherche de composés photochromiques inorganiques performants. Il est axé sur l'étude du changement de degré d'oxydation d'ions chromophores ou luminescents au sein de matrices fluorures et oxydes inorganiques générés sous irradiation UV. Les réactions photo-redox peuvent impliquer des métaux de transition ( $\text{In}^+/\text{In}^{3+}$  ou  $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ ) ou des terres rares ( $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  ou  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ ), ces réactions photo-redox étant responsables des propriétés photochromiques des matériaux étudiés.

Premièrement, des caractérisations structurales et optiques poussées ont permis de pleinement comprendre l'origine des propriétés photo-chromo-luminescentes se déroulant dans plusieurs compositions de type elpasolite  $\text{A}_2\text{BB}'\text{InF}_6$  (dérivant d'une structure de type double pérovskite  $\text{ABO}_3$ ). Ces matériaux présentent un photochromisme bistable. Ces matrices dopées cérium sont initialement caractérisées par une large bande d'émission bleue, attribuée à l'ion luminescent  $\text{Ce}^{3+}$ . Une irradiation UV de longue durée crée, par réaction redox entre l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  et l'ion  $\text{In}^{3+}$ , une nouvelle espèce luminescente ( $\text{In}^+$ ). Une émission, située dans la gamme jaune à rouge, attribuée à la présence d'espèces  $\text{In}^+$  est alors observée. Cette photochromoluminescence est réversible (processus redox inverse) après une longue exposition aux irradiations UV de plus courte longueur d'onde. Les caractéristiques des deux bandes d'émission attribuées à l'indium ou au cérium dépendent de la composition de la matrice en raison d'un changement dans le caractère iono-covalent des liaisons chimiques en lien avec le champ cristallin.

Une modélisation quantique basée sur des calculs DFT impliquant des systèmes dopés au cérium a été effectuée en vue d'identifier la chimie des défauts ponctuels susceptible d'être prévalente dans ces matrices ainsi que les incidences géométriques globales / locales associées à la substitution cationique mise en œuvre. Les énergies de substitution ont été systématiquement estimées permettant de proposer certains modèles spécifiques d'incorporation de Cérium comme étant les plus susceptibles de se produire.

Afin de définir des composés moins coûteux (sans In), une étude des propriétés photochromiques de la matrice  $\text{CaSnF}_6$  dopée Pr ou Ce (structure double  $\text{ReO}_3$ ) a été réalisée. Un photochromisme moins intense a été observé en raison de la photo-oxydation de l'ion terre rare. Le processus inverse nécessite de maintenir le composé pendant de longues périodes dans l'obscurité.

Deuxièmement, une étude du changement de couleur réversible et photo-induit de mélanges intimes de poudres de  $\text{ZnO}$  et  $\text{MoO}_3$  a été réalisée. Sous irradiation UV (avec une énergie supérieure à la bande interdite de  $\text{ZnO}$ ), un processus de coloration est observé en raison de l'apparition de transferts de charges d'intervalence ( $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ ) au sein du composé  $\text{MoO}_3$ . Il a clairement été démontré que la création d'ions  $\text{Mo}^{5+}$  se produit grâce aux électrons issus de la bande de conduction de l'oxyde de zinc. Ces derniers sont créés avec l'excitation UV et circulent à travers les interfaces des matériaux qui agissent comme une barrière Schottky. Le processus inverse de blanchiment se produit sans aucun stimulus par maintien des composés dans l'obscurité. À partir de voies de synthèse de chimie douce, la morphologie, la composition chimique (dopage Al, modulation du rapport cation/oxygène) des composés  $\text{ZnO}$  et  $\text{MoO}_3$ , ainsi que la composition du mélange (rapport  $\text{ZnO}/\text{MoO}_3$ ) ont été optimisées pour améliorer les contrastes photochromiques obtenus.

**Mots clés :** photochromisme, réaction d'oxydoréduction, matrices elpasolite, barrière de Schottky

## Photochromic inorganic oxides and fluorides: experimental and computational approaches.

In the quest for ideal and advanced photochromic inorganic compounds, this PhD work is focused on the study of oxidation number switch as a result of photo-redox processes generated by UV-light irradiation in both inorganic fluoride and oxide matrices. The photo-redox reactions involve transition metal ( $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ ) or rare-earth ( $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ) doping cations used as chromophores or luminescent species inducing the photochromic properties in these materials, respectively.

First, deep structural and optical characterizations have allowed the full understanding of the photo-chromo-luminescent properties taking place in several elpasolite compositions (deriving from a double-perovskite structural-type). These materials exhibit a bistable photochromism. Actually, these Ce-doped matrices are characterized by an initial blue broad band emission, ascribed to the  $\text{Ce}^{3+}$  luminescent ion. A new luminescent species ( $\text{In}^+$ ) is created by redox reaction between  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{In}^{3+}$  after long-time UV irradiation. A yellow to red range emission attributed to the occurrence of  $\text{In}^+$  species is then observed. The photochromism is reversible with a long-time exposure under shorter UV wavelength. The features of both indium or cerium emission bands depend on the composition of the matrix due to a change in the chemical bonds ionic-covalent character in link with the crystal field. A quantum chemical modelling based on DFT calculations involving Cerium-doped systems has been performed to identify the prevalent defect chemistry and corresponding global/local geometry incidences of cation substitution. Substitution energies were systematically investigated allowing to propose some specific models of Cerium incorporation as being the most likely to occur. In an attempt to define less costly (In-free) compounds, a study of the photochromic properties of Pr or Ce-doped  $\text{CaSnF}_6$  matrix (double  $\text{ReO}_3$  structure) has been achieved. A less intense photochromic phenomenon was observed due to photo-oxidation of the rare-earth ion, the reverse process requiring to maintain the compound during long-times under dark conditions.

Secondly, a study of the reversible photo-induced colour change of intimate mixtures of ZnO and  $\text{MoO}_3$  powders has been performed. Under UV irradiation (with an energy over the ZnO gap) a colouring process is observed due to the intervalence charge transfers ( $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ ) inside the  $\text{MoO}_3$  compound. It was clearly demonstrated that the creation of reduced  $\text{Mo}^{5+}$  ions occurred thanks to the electrons provided by the zinc oxide conduction band which are created in link with the UV excitation, through the material interfaces acting as a Schottky barrier. The bleaching process occurs without any stimulus into dark conditions. From soft chemistry routes, the morphology, the chemical composition (Al-doping, cation/oxygen ratio modulation) of the ZnO and  $\text{MoO}_3$  compounds, along with the mixture composition (ZnO/ $\text{MoO}_3$  ratio) were optimized to enhance the photochromic contrast.

**Keywords:** photochromism, redox reactions, elpasolite matrices, Schottky barrier

---

**Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux**

[ICMCB, UMR5026, 87 Avenue du Docteur Schweitzer, 33608 Pessac]

# Tables des matières

Introduction Générale .....	1
Chapitre 1 : Bibliographie.....	3
<b>I. La couleur.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1. Définition de la couleur.....</b>	<b>3</b>
I.1.1. Emissions de rayonnements colorés :.....	3
I.1.2. Interaction soustractive matière-rayonnement.....	5
<b>I.2. Synthèse des couleurs.....</b>	<b>6</b>
<b>II. Le photochromisme .....</b>	<b>8</b>
<b>II.1. Brève enquête historique sur le photochromisme .....</b>	<b>8</b>
<b>II.2. Définition du photochromisme .....</b>	<b>9</b>
<b>II.3. Applications du photochromisme .....</b>	<b>12</b>
II.3.1. 1ère application référencée : les lentilles photochromiques .....	12
II.3.2. Autres applications envisagées : .....	14
<b>II.4. Photochromisme dans les composés organiques .....</b>	<b>17</b>
<b>II.5. Photochromisme dans les composés inorganiques .....</b>	<b>19</b>
II.5.1. Photochromisme prenant source autour de métaux.....	20
II.5.2. Photochromisme prenant source autour des terres rares .....	30
<b>Références chapitre 1 .....</b>	<b>43</b>
Chapitre 2 : Photochromisme rédox de matériaux fluorés de type double pérovskite.....	49
<b>Introduction .....</b>	<b>49</b>
<b>I. Travail pré-expérimental : présentation des compositions – structure étudiées et calculs DFT</b>	<b>50</b>
I.1. Familles structurales et filiation structurale entre les familles .....	50
I.2. Facteur de Goldschmidt .....	51
I.3. Présentation structurale de la pérovskite halogénée : $\text{CaSnF}_6$ .....	55
I.4. Présentation structurale des composés elpasolites et cryolite. ....	55
I.5 Modélisation de la matrice $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ pure.....	58
I.6. Modélisation de la matrice $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ dopé au $\text{Ce}^{3+}$ .....	63
<b>Conclusions et perspectives sur le travail de modélisation préalable aux études expérimentales des composés de structure elpasolite .....</b>	<b>85</b>
<b>II. Etudes expérimentales sur les composés de structure elpasolite .....</b>	<b>89</b>
<b>II.1. Synthèse et études structurales .....</b>	<b>89</b>

II.1.1 Synthèse par voie solide : Tube scellé.....	89
II.1.2 Résolution structurale des phases elpasolites $Ce^{3+}$ - $K_2NaInF_6$ et $Ce^{3+}$ - $Rb_2KInF_6$ .....	91
II.1.3. Résolution structurale de la phase cryolite $Ce^{3+}$ - $K_3InF_6$ .....	93
II.1.4. Spectroscopie Raman des trois composés étudiés .....	100
<b>Conclusions sur les différences structurales entre les trois phases elpasolites étudiées .....</b>	<b>104</b>
<b>II.2 Etude de la photochromoluminescence .....</b>	<b>105</b>
II.2.1 Généralités sur la luminescence des ions $Ce^{3+}$ et $In^+$ .....	105
II.2.2. Photochromoluminescence de la phase $Ce^{3+}$ - $Rb_2KInF_6$ et $-K_2NaInF_6$ (voie micro-ondes) .....	109
II.2.3. Photochromoluminescence de la phase $Ce^{3+}$ - $K_3InF_6$ (voie solide) .....	115
II.2.4. Etude comparative de la photochromoluminescence des 3 dérivés pérovskites étudiés .....	119
<b>Conclusion sur les phénomènes de photochromoluminescence observés .....</b>	<b>131</b>
<b>III. Etudes de composés fluorures/hydroxydes/oxydes calcium-étain dopés par des ions praséodyme ou cérium .....</b>	
<b>Introduction.....</b>	<b>132</b>
<b>III.1 Synthèses et caractérisation chimique des matrices non-dopées.....</b>	<b>133</b>
III.1.1 Synthèse en tube scellé de $CaSnF_6$ (TS).....	133
III.1.2. Synthèse par coprécipitation de $CaSnF_6$ : Etude préliminaire .....	134
III.1.3 Amélioration de la morphologie pour la voie coprécipitation (CP). .....	139
III.1.4. Comparaison de la synthèse en tube scellé (TS) et de la voie coprécipitation (CP).....	142
<b>III.2 Etude des trois matrices dopées <math>Pr^{3+/4+}</math> .....</b>	<b>142</b>
III.2.1. Dosage chimique des ions $Pr^{3+}$ par ICP .....	142
III.2.2. Caractérisation de la luminescence des composés $Pr^{3+}$ - $CaSn(OH)_6$ , $-CaSnO_3$ et $-CaSnF_6$ .....	143
III.2.3. Conclusions sur les propriétés physico-chimiques de composés $Pr^{3+}$ - $CaSnF_6$ .....	147
<b>III.3. Etude des trois phases dopées par <math>Ce^{3+}</math> .....</b>	<b>147</b>
III.3.1. Focus sur l'étude structurale de la phase $Ce^{3+}$ - $CaSnF_6$ .....	147
III.3.2. Dosage chimique des ions $Ce^{3+/4+}$ par ICP .....	151
III.3.3. Dosage chimique des ions $Ce^{3+}$ par magnétisme .....	151
III.3.4. Caractérisation de la luminescence des composés $CaSn(OH)_6$ , $CaSnO_3$ and $CaSnF_6$ dopés $Ce^{3+}$ .....	154
III.3.5 Propriétés photochromiques des échantillons $Ce^{3+}$ - $CaSnF_6$ (CP et TS). .....	161
III.3.6 Modélisation de la matrice $CaSnF_6$ dopée par le cérium .....	166
<b>Conclusions sur les propriétés physico-chimiques de composés <math>Ce^{3+}</math>-<math>CaSnF_6</math> .....</b>	<b>173</b>
<b>Référence chapitre 2.....</b>	<b>174</b>
<b>Chapitre 3 : Absorption rédox photo-induite dans le système <math>ZnO/MoO_3</math>.....</b>	
<b>Introduction .....</b>	<b>181</b>
<b>I. Etude préliminaire : .....</b>	<b>182</b>
<b>I.1. Bref état de l'art sur le photochromisme des oxydes de métaux de transition.....</b>	<b>182</b>

I.2. Optimisation et calibration de l'irradiation .....	184
I.3. Paramètres d'enregistrement de l'absorption du matériau. ....	186
<b>II. Photochromisme des poudres commerciales ZnO/MoO<sub>3</sub> (Z1/M1) .....</b>	<b>187</b>
II.1. Caractéristique du ZnO commercial (Z1) .....	187
II.1.1. Morphologie et caractéristique structurale .....	187
II.1.2. Propriétés optiques.....	188
II.2. Caractéristique du MoO <sub>3</sub> commercial (M1) .....	188
II.2.1. Morphologie et caractéristique structurale .....	188
II.2.2. Propriétés optiques.....	190
II.3. Propriétés du mélange commercial ZnO/MoO <sub>3</sub> (Z1/M1) .....	190
II.3.1. Photochromisme aller (bleuissement sous irradiation) .....	190
II.3.2. Photochromisme retour.....	197
Conclusion sur le photochromisme du mélange de référence .....	202
<b>III. Amélioration du photochromisme du système ZnO/MoO<sub>3</sub> .....</b>	<b>203</b>
III.1 Synthèses en voie liquide : la voie polyol .....	203
III.2. Stratégie de l'étude.....	205
III.3. Caractéristiques des ZnO de synthèse (Z2, Z3 et Z4) .....	205
III.3.1 Morphologie et caractéristique structurale .....	206
III.3.2 Propriétés optiques.....	207
III.4. Caractéristiques des MoO <sub>3</sub> de synthèse (M2 et M3).....	210
III.4.1. Morphologie et caractéristique structurale .....	210
III.4.2. Propriétés optiques.....	212
III.5. Propriétés des combinaisons des différents oxydes commerciaux et/ou de synthèse.....	213
III.5.1. Impact du choix de l'oxyde de Zinc sur le photochromisme aller .....	214
III.5.2. Impact du choix de l'oxyde de Zinc sur le photochromisme retour.....	218
III.5.3. Impact du l'oxyde de Molybdène sur le photochromisme aller .....	221
Conclusion sur l'amélioration du photochromisme de ZnO/MoO <sub>3</sub> .....	223
<b>Références chapitre 3 : .....</b>	<b>224</b>
Conclusion Générale .....	229
<b>Référence conclusion générale : .....</b>	<b>236</b>
Annexe I : Techniques expérimentales .....	237
I.1. Analyses par diffraction des rayons X (DRX) .....	237
I.1.1 Compteur routine .....	237
I.1.2 Compteur lent.....	237
I.1.3 Mesure à haute température .....	238

I.2 Analyse chimique par ICP .....	238
I.3 Analyse chimique par spectroscopie Mössbauer .....	239
I.4 Analyse chimique par résonance paramagnétique électronique (RPE) .....	239
I.5 Analyse chimique par résonance magnétique nucléaire du fluor (RMN).....	240
I.6 Mesure de réflexion diffuse.....	241
I.7 Mesure de photoluminescence.....	242
I.7.1 Mesure à température ambiante : .....	242
I.7.2 Mesure à basse température : .....	243
I.7.3 Mesure de durée de vie .....	243
I.8 Photographie à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) .....	243
I.9 Spectroscopie infrarouge et Raman .....	243
I.9.1 Conditions de mesure infrarouge .....	244
I.9.2 Conditions de mesure Raman.....	244
I.10 Mesure de magnétisme .....	244
Annexe II : Compléments sur la chromaticité .....	245
Annexe III : Compléments relatifs à la spectroscopie de luminescence. ....	249
III.1-Règle de sélection et transitions autorisées .....	249
III.2. Représentation des états.....	250
III.2.1 Description du modèle de Struck et Fonger.....	250
III.2.2. Surface d'énergie potentielle adiabatique (APES) .....	252
Références Annexe III .....	252
Annexe IV : Paramètres des calculs DFT .....	253
IV.1. Présentation générale concernant les implémentations d'un calcul DFT .....	253
IV.1.1 Problème à plusieurs corps .....	253
IV.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	254
IV.1.3 Principes fondamentaux de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	256
IV.1.4 Théorème de Bloch et ondes planes .....	257
IV.1.5. Pseudopotentiels et méthode « PAW » .....	259
IV.1.6. Choix de la grille de points k .....	260
IV.2. Choix de la fonctionnelle et mise en œuvre des calculs DFT .....	260

## Introduction Générale

Le besoin grandissant de capteurs UV, de revêtements intelligents et de matériaux pour le stockage d'informations de plus en plus performant nécessite une nouvelle génération de matériaux commutables. Dans ce contexte, cette thèse financée par l'ANR PRIDE est dévolue à la synthèse, la modélisation et la caractérisation de fluorures et d'oxydes photochromiques dont les propriétés optiques (absorption ou émission) peuvent être contrôlées de manière réversible lorsqu'elles sont exposées à une irradiation électromagnétique sélective.

Le sujet présenté ici rassemble les compétences expérimentales en chimie du solide du groupe chimie et photonique des matériaux oxydes et fluorures de l'institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (ICMCB) et du groupe modélisation du laboratoire de réactivité et chimie des solides (LRCS) d'Amiens.

Les matériaux inorganiques décrits dans ce manuscrit s'articulent tous autour des réactions photo-redox qui sont à l'origine de leurs propriétés photochromes. Ils appartiennent cependant à deux grandes catégories de matériaux : les composés inorganiques fluorés (second chapitre) et oxydes (troisième chapitre). C'est pourtant la capacité commune de nos matériaux à accommoder des mécanismes oxydo-réductifs internes grâce à une « respiration structurale » (c'est-à-dire dont la structure est à la fois « souple » et « robuste ») qui permet des changements de degrés d'oxydation de certains cations sous irradiation UV et l'achèvement de propriétés photochromes optimales.

Ce manuscrit de thèse comprend donc trois chapitres additionnés d'annexes descriptives des techniques instrumentales utilisées, de compléments sur les notions de chromaticité et de spectroscopie de luminescence et enfin une documentation sur les paramètres de calculs DFT choisis.

Le premier chapitre fera tout d'abord un point concernant les mécanismes à l'origine de la coloration sous irradiation d'un matériau. Il se concentrera ensuite sur l'établissement d'une définition claire et précise du photochromisme et de ses applications. Dans un second temps, il fera une synthèse rapide des mécanismes à l'origine du photochromisme dans les composés organiques. Enfin, l'état de l'art autour des matériaux inorganiques iono-covalents photochromes sera décrit, en insistant sur les deux grands types d'ions luminescents utilisés, d'un côté les ions de métaux de transition, et de l'autre, les ions terres rares.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'examen des matériaux fluorés dopés par des ions terre rare ( $Ce^{3+}$ ) de réseau cristallin dérivant de la structure pérovskite. Cette étude est un prolongement



---

direct de la thèse de Lucile Cornu sur l'elpasolite  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  dopée  $\text{Ce}^{3+}$ . Diverses études structurales et chimiques couplées à des caractérisations optiques mettront en lumière et permettront de comparer les propriétés photochromiques de nouvelles compositions dopées au cérium ou au praséodyme. Au sein de ce chapitre, une première partie est consacrée à l'étude comparative de différentes compositions de structure elpasolite :  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{NaInF}_6$  et  $\text{K}_3\text{InF}_6$ ; une seconde aux composés  $\text{CaSnF}_6$  de structure  $\text{ReO}_3$  double. Quelle que soit la composition, une réaction photo-activée d'oxydo-réduction engageant les ions terre-rare introduits comme dopant ( $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  ou  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ ) est présente.

En complément de l'approche expérimentale, une modélisation par calculs de chimie quantique (Density Functional Theory, « DFT ») a été initiée en vue, dans un premier temps, de fournir des informations inaccessibles par diffraction des Rayons X (DRX) concernant la chimie des défauts mise en œuvre dans les matrices  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ , et  $\text{CaSnF}_6$  très faiblement dopées par le cérium. Ce type d'investigation permet d'apporter un éclairage sur les différents défauts ponctuels susceptibles d'être présents dans une matrice et sur la symétrie locale des principaux polyèdres qui sont mis en jeu initialement au cours des phénomènes optiques étudiés.

Le troisième et dernier chapitre présentera les résultats obtenus pour les mélanges composites constitués des matériaux  $\text{ZnO}$  et  $\text{MoO}_3$ . Il traitera dans un premier temps de la caractérisation des propriétés photochromiques (en mode coloration et en mode décoloration) des deux oxydes de métaux de transition étudiés séparément (en étudiant tout d'abord des poudres d'origine commerciale). Les mêmes études seront ensuite effectuées sur les mélanges composites préparés et mettront en lumière un mécanisme original expliquant le photochromisme du système  $\text{ZnO}/\text{MoO}_3$ . Dans un deuxième temps, les travaux porteront sur l'amélioration des propriétés optiques de mélanges composites issus d'oxyde de zinc et de molybdène préparés au laboratoire par des voies de chimie douce (synthèse polyol). A travers l'étude de divers paramètres de synthèse affectant les morphologies et les stœchiométries cations/oxygènes de l'oxyde de zinc et l'oxyde de molybdène, ainsi que les aires de contact entre ces deux oxydes au sein du mélange composite, nous ouvrirons une voie originale vers la préparation de matériaux photochromes aux performances optimisées (tant au niveau des contrastes optiques générés, que des cinétiques de coloration et de blanchiment).

# Chapitre 1 : Bibliographie

## I. La couleur

### I.1. Définition de la couleur

La couleur est la perception visuelle de l'aspect d'une surface matérielle ou d'une lumière, basée, sans lui être rigoureusement liée, sur la répartition spectrale de la lumière, qui stimule des cellules sensorielles spécifiques, situées sur la rétine, nommées cônes (cf annexe II). La répartition spectrale détectable par l'œil humain est définie par des longueurs d'ondes comprises dans le domaine du visible, c'est-à-dire entre 400 et 800 nm (25000 et 12500  $\text{cm}^{-1}$ ). Il faut distinguer les couleurs issues d'un processus émissif pour lequel l'objet est la source de lumière et produit donc activement la couleur (incandescence et luminescence), des couleurs issues de la réflexion, par un objet, d'une part du rayonnement d'une source primaire (illuminant). Les différents types de phénomène à l'origine de la coloration de la matière sont illustrés sur la figure I-1 puis repris dans les paragraphes suivants.

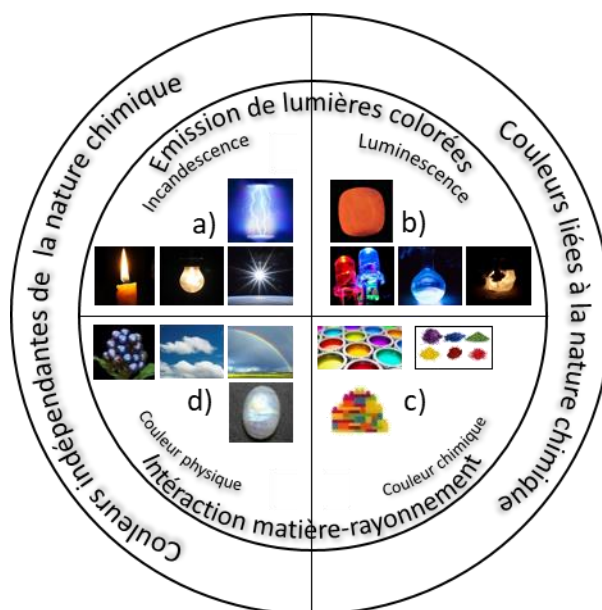


Figure I-1 : Origines de la couleur.

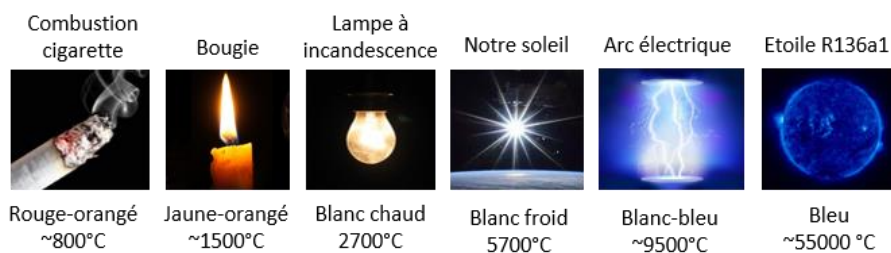
#### I.1.1. Emissions de rayonnements colorés :

##### (i). L'incandescence

L'incandescence est l'émission de lumière d'un corps chaud. Les couleurs ne dépendent alors quasiment pas de la nature du corps émetteur, mais de sa température (figure I-2). Pour un solide légèrement au-dessus de la température ambiante, toutes les longueurs d'onde émises se situent dans l'infra-rouge. Avec l'accroissement de la température, le spectre d'incandescence se déplace vers les

courtes longueurs d'onde. Ainsi, au-delà de 500°C, le rayonnement émis se situe dans les rouges (chauffer un objet provoque donc en premier lieu un « rougeoiement »). La combustion d'un bout de cigarette s'effectue par exemple autour de 800°C ; une incandescence rouge-orangée apparaît alors. A 1500°C, ce qui correspond à la température atteinte par des particules de carbone contenues dans la flamme d'une bougie, l'objet se teinte de jaune-orangé. Lorsque la température s'élève à 2500°C, toutes les teintes du visible sont présentes ; l'objet apparaît blanc. Le soleil par exemple, a une température de surface d'environ 5500°C et émet un rayonnement allant du proche UV jusqu'au lointain infra-rouge. Au-delà de 9000°C, comme pour certains arcs électriques, l'émission par incandescence devient de plus en plus bleutée. Enfin, pour de très hautes températures, l'incandescence apparaît entièrement bleue et s'étend loin dans les UV comme c'est le cas de l'étoile R136a1 de température de surface autour de 55000°C. Pour résumé, l'incandescence suit une relation de proportionnalité entre la température du corps (T en Kelvin) et la longueur d'onde de la radiation émise avec le maximum d'intensité ( $\lambda_{max}$  en mètre), appelée loi de Planck. Le produit de la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  avec la température est une constante tel que :

$$\lambda_{max} * T = 2,898.10^{-3} \text{ m. K}$$



**Figure I-2** : Exemples d'émissions issues de l'incandescence de corps à hautes températures.

(ii). *La Luminescence*

Contrairement à l'incandescence (émission de lumière « chaude »), la luminescence (émission de lumière « froide ») d'un composé dépend directement de la composition du matériau émissif. Le milieu sollicité absorbe de l'énergie (fournie par une source extérieure) et passe alors dans un état dit « excité », avant de revenir à son état initial en émettant un rayonnement électromagnétique. Dans les cas les plus fréquents, ce sont des transitions électroniques ayant lieu au sein même des cations de la matière (transitions intra-atomiques) ou entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) (pour les semi-conducteurs) qui provoquent l'émission de photons. On distingue plusieurs types de luminescence selon la source (Y) à l'origine de l'excitation. Les matériaux sont ainsi appelés Y-luminescent. Les principales sources d'excitation sont : la température (thermoluminescence), le

champ électrique (électroluminescence), une réaction chimique (chimiluminescence), la pression (piézoluminescence) ou les photons (photoluminescence) (figure I-3).

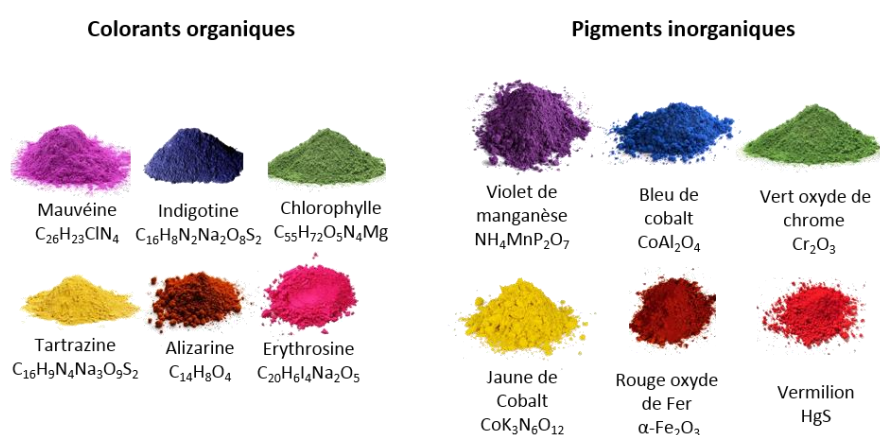


**Figure I-3** : Illustration de matériaux luminescents selon la nature de la source excitatrice avec de gauche à droite : thermique, champs électrique, réaction chimique, pression ou photons.

### I.1.2. Interaction soustractive matière-rayonnement

#### (i). Couleur de corps : Absorption « chimique »

Lorsque certains photons provoquent une transition électronique dont l'énergie correspond à des photons du domaine du visible entre un état fondamental et un état excité, le matériau absorbe une partie de la lumière et affiche une couleur de corps propre à la nature de l'objet. Dans ce cas, la désexcitation se fait généralement par voie non-radiative par des vibrations de phonons (à l'inverse de la luminescence qui correspondait à une désexcitation radiative avec émission de photons). Il existe deux classes de composés répondant à ces caractéristiques. La première concerne les colorants (comme l'anthocyanine ou le vert de malachite) qui sont de nature organique et solubles dans le milieu dans lequel ils sont dispersés, tandis que la seconde se rapporte aux pigments (comme le smalt, le cinabre ou l'ocre), typiquement de nature inorganique (figure I-4).



**Figure I-4** : Exemples de composés possédant une couleur de corps.

(ii). Couleur « physique »

Les couleurs « physiques » résultent uniquement d'interactions inélastiques avec un rayonnement source (simples déviations de la lumière source sur la matière) et sont donc principalement liées à la morphologie (taille, forme, architecture) du matériau. Plusieurs types de couleurs « physiques » sont distinguables (figure I-5). D'une part, lorsque l'objet possède une taille ou une structuration du même ordre de grandeur que le rayonnement incident, la coloration est souvent due à des phénomènes d'interférence ou de diffraction (plumes de paon, opales ou labradorite). D'autre part, et de manière beaucoup plus fréquente, pour une structuration de dimension caractéristique aussi bien supérieure qu'inférieure aux longueurs d'onde de la lumière visible incidente, la coloration est due à des phénomènes de dispersion ou de diffusion. Pour exemple, les baies bleues de *Pollia condensata* possèdent une structure spirale qui disperse la lumière tandis que le ciel possède une couleur bleue et les nuages une couleur blanche par diffusion Rayleigh et de Mie, respectivement. Par ailleurs, la formation des arcs-en-ciel est due à des phénomènes de dispersion et de réfraction de la lumière du soleil au sein de gouttes d'eau de pluie.

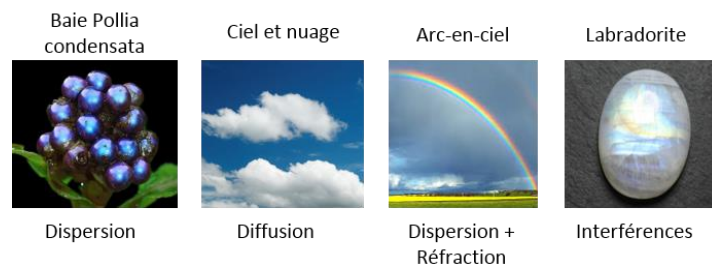


Figure I-5 : Illustration de colorations dues à des phénomènes physiques.

## I.2. Synthèse des couleurs

Il existe deux systèmes trichromatiques (deux espaces colorimétriques différents) contenant trois couleurs primaires monochromatiques qui permettent de restituer toutes les couleurs : le système RVB (rouge-vert-bleu) et le système CMJN (cyan – magenta – jaune - noir). Par ailleurs, le passage mathématique d'un système à l'autre est relativement simple, et l'ensemble des colorations peut être indexé en utilisant le système RVB (avec des niveaux variant de 0 à 255) (cf annexe II). Le premier système (RVB) est adapté pour la description colorimétrique en synthèse additive (mélange par addition de plusieurs rayonnements colorés ; il est utilisé notamment pour l'ajustement colorimétrique des écrans de télévision, de téléphone ou de portable. La combinaison de deux de ces couleurs primaires permet d'obtenir les couleurs secondaires cyan, magenta ou jaune (figure I-6). Les

couleurs secondaires sont plus claires que les primaires (elle combine plus de longueurs d'onde). Ainsi, l'addition des trois primaires permet la recombinaison d'un rayonnement blanc.

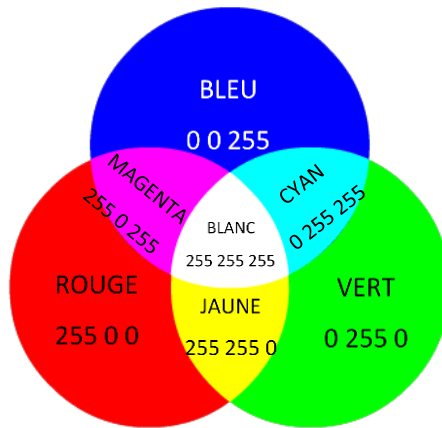


Figure I-6 : Système additif des couleurs primaires (RVB) et secondaires (CMJN).

Le deuxième système porte sur la synthèse soustractive et se retrouve dans la description des imprimantes en couleurs (journaux, magazines, livres, catalogues, affiches, emballages), pour les encres et la peinture. Les couleurs primaires, dans un système soustractif permettant de reproduire l'ensemble des couleurs, sont le jaune, le magenta et le cyan. Un système soustractif est adapté pour la description d'objets non-émissifs dont la coloration provient d'une soustraction d'une part du spectre de l'illuminant (typiquement blanc). La couleur résulte donc du spectre d'absorption du composé irradié. La superposition de deux couleurs primaires donne une couleur secondaire qui correspond aux couleurs primaires du système additif et s'accompagne cette fois-ci d'un assombrissement. Ainsi, la superposition des trois couleurs primaires donne lieu à une coloration noire. (figure I-7).

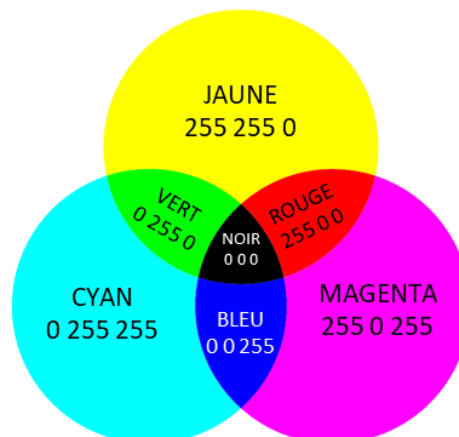


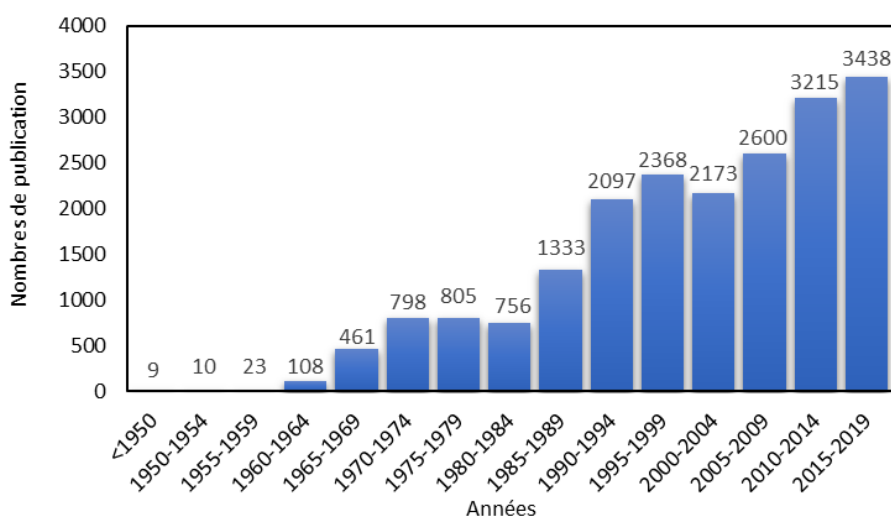
Figure I-7 : Système soustractif des couleurs primaires (CMJN) et secondaires (RVB).

## II. Le photochromisme

### II.1. Brève enquête historique sur le photochromisme

Le photochromisme a été découvert vers la fin des années 1870. Il fut nommé en 1899 pour la première fois « phototropie » par le biologiste Marckwald lorsqu'il publia ses travaux basés sur le changement réversible de couleur d'une cétone de la famille des naphthalènes [1]. Ce terme fut employé par la totalité de la communauté scientifique pendant plus de cinquante ans. En 1950, l'israélien Yehuda Hirsberg introduisit alors le mot « photochromie », issu du terme grec *phos* (lumière) et *chroma* (couleur). Il qualifia ainsi la coloration réversible sous irradiation ultraviolette de composés dérivés de la bianthrone ( $C_{28}H_{16}O_2$ ) initialement incolores [2], [3]. Ces deux termes coexistèrent par conséquent dans la littérature pendant une vingtaine d'années alors qu'ils désignaient le même phénomène. C'est en 1970 après un symposium entre plus de 250 photochimistes que l'emploi d'un seul de ces deux termes fut tranché [4]. Le phototropisme, trop associé à des processus strictement observés en biologie et souvent irréversibles, ne fut alors plus utilisé par les photochimistes. Il fut uniquement associé à sa seconde définition, c'est-à-dire la capacité des tiges et/ou du feuillage d'une plante à se tourner vers le soleil. Une troisième appellation émergea, en parallèle des deux autres, vers 1920 : la ténébrescence, issue du latin *tenebrae*, ce terme reste aujourd'hui l'équivalent du photochromisme en minéralogie. Ce terme qualifie le changement réversible de couleur d'un minéral sous une irradiation électromagnétique spécifique.

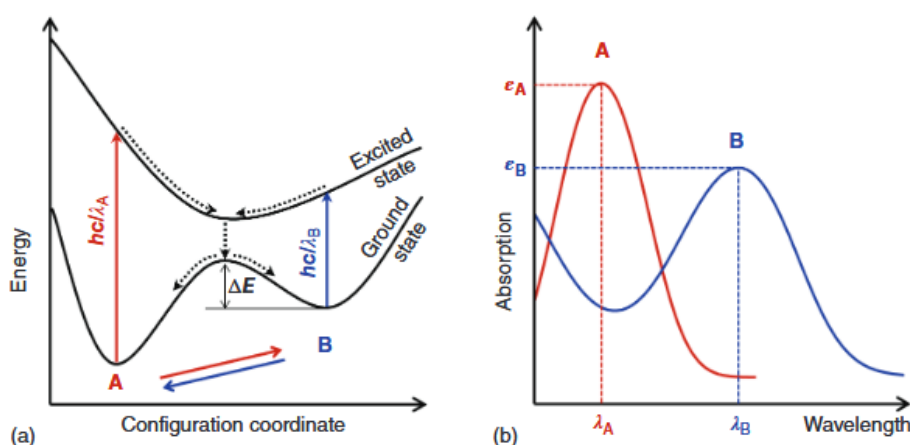
Le processus optique décrit ci-dessus suscite aujourd'hui énormément d'intérêt autant dans le domaine académique qu'industriel, comme démontré par le nombre croissant de publications dans le temps depuis les années 1970 (figure II-1).



**Figure II-1** : Nombres de références contenant le concept « photochromism » ou « photochromic » sur Sci-Finder par tranche de 5 années cumulées.

## II.2. Définition du photochromisme

Le photochromisme désigne de manière générale tout changement réversible de coloration d'un matériau induit par une radiation électromagnétique d'un état thermodynamiquement stable A vers un état typiquement métastable B (figure II-2). Pour la plupart des matériaux photochromiques présentant une couleur de corps, l'état A absorbe dans les UV avec une bande d'absorption à longueur d'onde  $\lambda_A$  et un coefficient d'absorption  $\epsilon_A$  et se transforme en état B. Le retour de l'état B vers l'état A se déroule de manière analogue ; c'est-à-dire que l'état B doit être excité à sa longueur d'onde d'absorption  $\lambda_B$ . A et B sont ainsi séparés par une barrière d'énergie potentielle ( $\Delta E$ ).

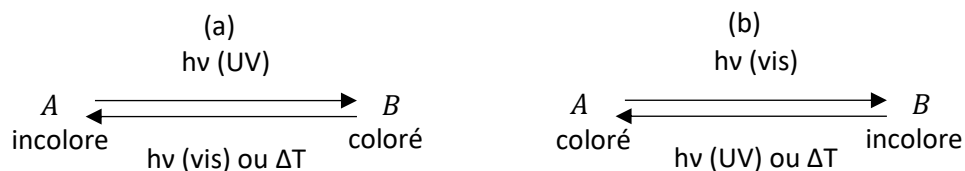


**Figure II-2** : Photochromisme : réaction bidirectionnelle induite par une excitation électromagnétique entre deux molécules A et B. (a) Diagramme d'énergies potentielles et (b) Spectres d'absorption associés [5].

La classification des photochromes est généralement basée sur le type de stimulus qui permet la réaction de retour ( $B \rightarrow A$ ). Sachant que la réaction allée est toujours photoactivée, il existe plusieurs manières de revenir vers l'état initial. Si la barrière d'énergie potentielle ( $\Delta E$ ) est faible, la réaction retour peut être activée thermiquement, le photochrome est dit de type T (spiropyran, Anil, spironaphtoxazine et naphtopyran par exemple) [6]. Le retour vers la forme A est spontané car B est métastable mais souvent lent (entre quelques heures et quelques jours) et accéléré par la température. Si, au contraire, la barrière est forte, cette réaction peut être seulement photoactivée par une deuxième irradiation spécifique, le photochrome est dit de type P (fulgide et diarylethène) [5]. La commutation entre les formes A et B est généralement très rapide (picoseconde). Une façon simple de garder à l'esprit cette distinction entre les deux types de comportement est que le type T indique qu'une transformation thermique est impliquée, alors que le type P indique que des modifications purement photochimiques sont concernées.



Pour la majorité des composés photochromiques, la forme stable A est initialement incolore ou jaune pâle et se colore sous irradiation lorsqu'elle se transforme en variété B ; c'est le photochromisme positif (figure II-3a).



**Figure II-3** : Représentation schématique du photochromisme positif (a) et négatif (b).

Le minéral de type Hackmanite ( $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_{1.8}\text{S}_{0.1}$ ), par exemple, prend la teinte de l'améthyste après avoir été irradié sous UV ( $\lambda = 365\text{nm}$ ) comme le montre la figure II-4. Le matériau se décolore ensuite rapidement s'il est photo ou thermo-activé et plus lentement lorsqu'il est laissé dans le noir [7], [8].



**Figure II-4** : Coloration d'une pierre d'Hackmanite provenant de Birmanie avant (gauche) et après exposition (droite) à une irradiation UV de 365 nm [8].

Une autre illustration du photochromisme positif est la grande variété des colorations atteintes, après exposition UV, pour des composés dérivés de la famille diaryléthène (classe de composés initialement blancs ou jaune pâle et comportant des groupes aromatiques liés à chaque extrémité par une double liaison carbone-carbone) (figure II-5).

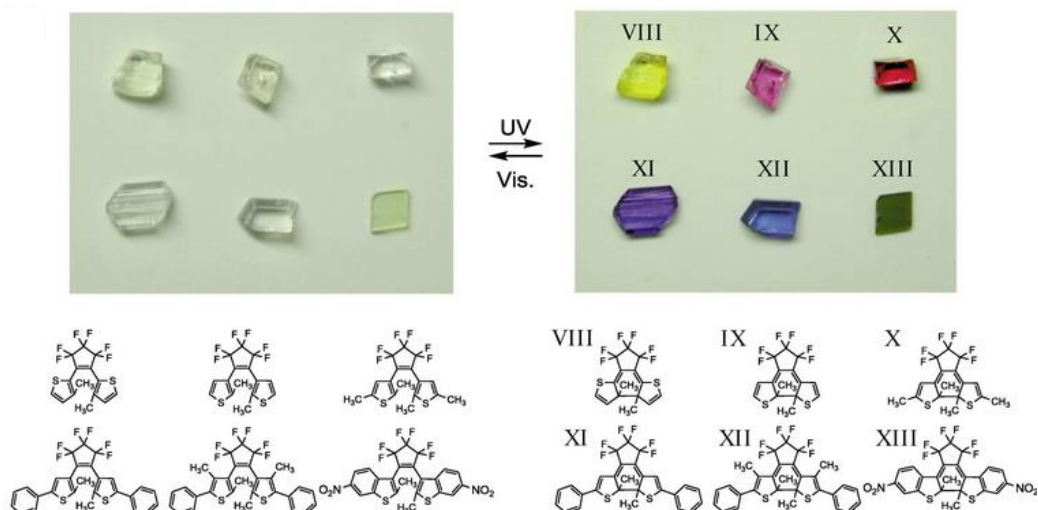


Figure II-5 : Cristaux de dérivés de diaryléthènes avant (gauche) et après (droite) irradiation UV [9].

Dans une minorité de cas, le composé déjà coloré photoblanchit sous l'action d'une irradiation dans le visible : c'est le photochromisme négatif ou inverse (figure II-3b). Ce mécanisme n'a été reporté à ce jour que pour des composés organiques ou hydrides. D'après la revue de Barachevsky *et al.* [10], la majorité des études sur le photochromisme négatif traite des composés de type spiro<sup>1</sup> (spiropyrane<sup>2</sup> et spirooxazine<sup>3</sup>) initialement colorés grâce à la présence de mérocyanine<sup>4</sup>. Le travail de Yamaguchi T. *et al.* [11] (figure II-6) montre par exemple qu'un hybride de couleur rouge, composé d'une mérocyanine adsorbée sur une fibre de silice mésoporeuse, perd sa coloration après avoir été exposé à une radiation dans le visible. Le composé incolore obtenu est un spiropyrane. Celui-ci est combiné avec une argile organophile afin d'obtenir une meilleure réversibilité du processus de photochromisme. En effet, le composé recouvre sa couleur rouge après une dizaine d'heures dans le noir. Le retour à la coloration initiale peut être accéléré par un traitement thermique. Les conditions de ce traitement ne sont pas précisées par les auteurs.

<sup>1</sup> molécule organique bicyclique dont les 2 cycles sont connectés par un unique atome

<sup>2</sup> Isomère du pyrane dont le carbone saturé est à la deuxième position

<sup>3</sup> Hétérocycle contenant un atome d'oxygène et un atome d'azote dans un cycle à six chaînons doublement insaturé

<sup>4</sup> Composé contenant deux hétéroatomes terminaux et une chaîne polyméthine



**Figure II-6** : Photochromisme réversible d'une merocyanine rouge se transformant en spiroopyrane incolore par irradiation dans le visible [11].

Des nombreuses études sur le photochromisme négatif ressortent aussi les composés de type diaryléthène [10], [12] ou les colorants de type thioindigo ( $C_{16}H_8O_2S_2$ ) [10], [13].

### II.3. Applications du photochromisme

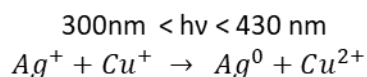
#### II.3.1. 1ère application référencée : les lentilles photochromiques

Une des premières applications de grande ampleur du photochromisme est la lentille optique qui s'assombrit de manière réversible lorsqu'elle est exposée au soleil (figure II-7).



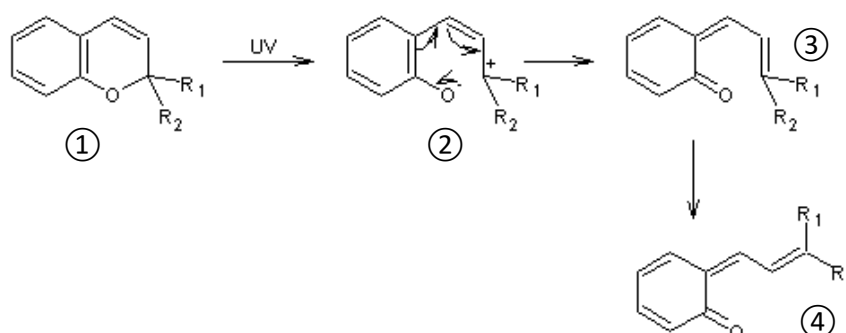
**Figure II-7** : Exemple de verres photochromes qui foncent avec le soleil de la marque TJUTR.

Le premier modèle inorganique est apparu dans les années 70 et fut commercialisé par Corning sous le nom de « lentille photoSun® » et quelques années plus tard, photogray®. Celui-ci était constitué d'un verre borosilicaté dopé avec du cuivre monovalent comportant des sels d'argent. La teinte foncée dans ces verres minéraux s'obtient comme suit : un précipité de particules d'halogénure d'argent (chlorure ou bromure), de l'ordre de la centaine d'Angströms, est dispersé dans le verre lors de sa fabrication. Sous l'effet des rayons UV a lieu la réaction d'oxydo-réduction suivante [14], [15] :



Des agrégats d'argent (~20nm) se forment à la surface des particules d'halogénure d'argent. Ils absorbent la lumière et donne la couleur foncée au matériau. Dans l'obscurité, le matériau retrouve sa forme initiale par la réaction inverse. L'agitation thermique ou une irradiation dans le visible permet d'accélérer ce retour.

Ces lentilles furent détrônées dans les années 90 par leurs homologues organiques (lentille de *Transition Optical*) [16] pour différentes raisons. D'une part, les parties plus épaisses du verre minéral fondaient plus profondément que les parties fines, amenant à une hétérogénéité parfois visuellement gênante de la coloration. D'autre part, parce que les verres inorganiques plus fragiles et plus lourds rivalisaient difficilement avec le confort qu'apportaient les lentilles organiques (lunette borosilicatée de densité 3,21 contre environ 1,2 pour les lunettes organiques). En revanche, les lentilles inorganiques ont l'avantage d'avoir une longue durée de vie et une meilleure dureté. Les lentilles organiques sont composées d'un polymère transparent (poly(diéthylèneglycolbisallylcarbonate)  $(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$  ou polycarbonate :  $-\text{[CO-O-}i>p\text{Ph-C(CH}_3)_2\text{-}i>p\text{Ph-O]}_n$  ) où la molécule photochrome est dispersée à l'intérieur de la lentille. Ces molécules proviennent généralement d'après Winder [17] de la famille des spironaphthoxazine ou des chromènes (naphtopyranes et benzopyranes), comprenant un cycle carboné. Elles suivent toutes un même mécanisme clef pour le photochromisme, autour de l'ouverture de ce cycle. Prenons l'exemple du benzopyrane : sous irradiation UV (de courtes longueurs d'onde), la rupture rapide (moins d'une picoseconde) de la liaison C-O entraîne l'ouverture d'un cycle et la formation d'un dipôle comme suit [15] :

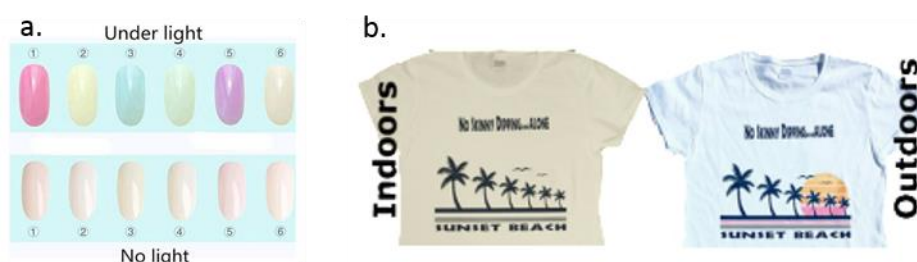


La forme ① incolore (car sa longueur d'onde d'absorption maximale se situe en dehors ou à la frontière du spectre visible) se transforme en molécules ③ ou ④ qui absorbent entre 400 et 500

nm. Ces dernières sont métastables et se retransforment en la molécule ① en quelques minutes dans le noir, par réaction inverse.

### II.3.2. Autres applications envisagées :

Les applications les plus fréquentes sont celles dépendant directement du changement de couleur d'absorption ou d'émission causé par l'irradiation électromagnétique. On retrouve en premier lieu des applications esthétiques « grand public » avec des colorants photochromiques à acheter et à formuler soi-même. La société Française Euracli propose par exemple une gamme de produits appelée EuraChrom® constituée des trois colorants photochromes de base (bleu, rouge, jaune). Ces colorants sont généralement vendus sous forme brute ou microencapsulés. Il est possible de les mélanger avec d'autres composés (non photochromes) pour produire un grand nombre de couleurs par association avec la forme A ou B photochromiques (Rappel II.2.). La société Vivimed propose elle aussi sa gamme de colorants organiques appelés : Reversacol™. Ils sont eux, fournis sous forme de poudres polycristallines. Il est aussi possible de trouver des colorants photochromiques déjà intégrés dans l'objet de consommation. Les encres et vernis photochromiques à appliquer sur une variété de substrats sont une réalité commerciale. On retrouve entre autres, la marque Cattie Girl qui propose des vernis à ongle photochromiques (figure II-8a). Un brevet sur des vernis photochromes à base d'eau a été déposé en 2019 [18]. Par ailleurs, Morel et Christie [19] montrent que de nombreux progrès ont été faits dans la conception de matériaux photochromiques pour la teinture des cheveux. En effet, les teintures photochromiques comme Jarocol® ont été récemment dévoilées. Des teintures sur revêtement comme des t-shirt personnalisées de la marque SolarActive® sont désormais disponibles (figure II-8b).



**Figure II-8 :** Vernis de la marque Cattie Girl (a) et encre SolarActive® imprimée sur un t-shirt (b) photochromiques avant et après irradiation.

La propriété de changer de couleur avec une irradiation UV spécifique a aussi été exploitée pour des applications fonctionnelles plus « technologiques ». Une première catégorie dans laquelle nous retrouvons des photochromes est les encres de sécurité. Un exemple est la production de motifs

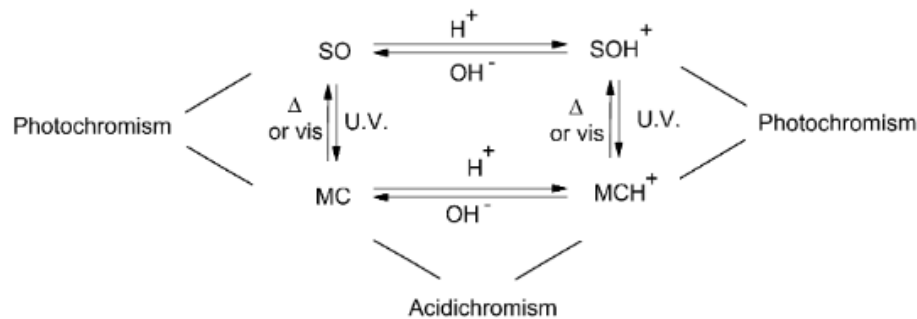
optiquement variables sur papier qui permettent une authentification de documents difficiles à falsifier [20]. La société Semlex, propose par exemple des passeports avec des motifs tracés avec une encre photochromique (figure II-9a). Un deuxième exemple d'application fonctionnelle est l'apparition de bracelet, à un prix très accessible (quelques euros), contrôlant le taux d'irradiation UV (figure II-9b). Un dernier exemple, au potentiel très prometteur puisque rentrant en résonance avec le besoin de concevoir des bâtiments moins énergivores, est l'utilisation de verres photochromiques comme barrière thermique et protection anti-UV sur des fenêtres de bâtiments ou de voitures [21] (figure II-9c).



**Figure II-9** : Exemples d'applications fonctionnelles avec de gauche à droite : un motif conçu avec une encre photochromique par Semlex (a), un bracelet mesurant le taux d'irradiation UV (b) et une vitre photochromique sur un immeuble (c).

D'autres applications de niche ont aussi été évoquées par certains auteurs dans la littérature. Akiyama *et al.* [22] proposent par exemple d'utiliser le matériau  $BaMgSiO_4$  dopé europium (structure type apatite) comme photocommutateur. Quelques auteurs comme Lecsinsky *et al.* [23], Crespo-Monteiro *et al.* [24] et Fernandes *et al.* [25] suggèrent d'utiliser leur matériau comme systèmes holographiques réversibles. Enfin, une application souvent citée est l'utilisation de composés photochromiques pour du stockage optique de données, à haute densité. Cette idée fut proposée pour la première fois en 1956 par Hirshberg [3]. Cette application concerne seulement les photochromes de types P car il faut qu'une irradiation très courte (microsecondes) permette de stocker une information et que celle-ci soit stable jusqu'à ce qu'une deuxième irradiation, également d'une très courte durée, restaure l'état initial. Le cycle doit être réversible et reproductible indéfiniment et doit pouvoir être exécuté très rapidement. Smith *et al.* [26] proposèrent par exemple dès 1967, un stockage de données bimodal avec des verres dopés par des halogénures d'argents. Une amélioration de ce stockage a été suggérée par Zhang *et al.* en 1993 [27]. Il affirme que 3 états différents peuvent exister si deux photochromes sont liés ; cela permettrait d'accéder à un stockage tri-modal. Cette application peut encore être enrichie en combinant le photochromisme et une autre propriété du matériau. Des systèmes complexes déclenchés alternativement par deux stimuli externes différents, tels que la lumière et un courant électrique [28] peuvent être imaginés. Pour ces derniers, un dispositif d'affichage bimodal basé sur des films minces d'oxydes de molybdène a ainsi été proposé par les

auteurs He et Yao [29]. Il est aussi possible de tirer parti de l'acidochromisme de spirooxazine photochromique pour développer des systèmes de lecture non destructifs dans lesquels l'une des formes peut être utilisée pour la lecture et les autres pour l'écriture et l'effacement [30] (figure II-10).



**Figure II-10** : Représentation schématique de la transformation d'un spirooxazine par photo ou acidochromisme [28].

Quelques rares publications portent sur les modifications des propriétés physiques ou chimiques associées au changement de couleur comme l'indice de réfraction, la constante diélectrique, la conductivité électrique, la solubilité, la viscosité et la mouillabilité de surface. Il a été par exemple démontré par Agranat et Yacoby [31] qu'il y avait bien une corrélation entre le changement de constante diélectrique (responsable d'un effet photoréfractif) et le photochromisme sur des perovskites de  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ . Le travail Bozec et Guerchais [32] montre d'un autre côté, qu'il est possible de photomoduler l'activité optique non linéaire de complexes de métaux à ligands photochromes. Uchida *et al.* [33] a démontré le changement de topologie de surface par la croissance cristalline d'un photochrome diaryléthène sous irradiation aux rayons ultraviolets, rendant alors la surface super-hydrophobe.

Du côté des matériaux dotés de photochromisme négatif, Barachevsky *et al.* [10] avancent qu'ils permettent d'envisager l'amélioration des dispositifs photochromiques potentiels comme ceux dédiés au stockage de données. Cette propriété optique permet aussi de considérer de nouvelles applications dans le domaine militaire avec des vêtements ou revêtements de camouflage intelligents qui s'éclaircissent en fonction de la luminosité extérieure par exemple. Il est aussi possible d'imaginer ces composés pour une application plus « civile » comme des décors photocontrôlés dans des scènes de théâtres.

## II.4. Photochromisme dans les composés organiques

Les photochromes organiques sont faciles à produire à grande échelle et peu onéreux. Les travaux de recherche associés à ces matériaux sont donc majoritaires dans la littérature. D'après le rapport IUPAC de 2001 [28], les photochromes organiques sont répertoriés selon six différents processus chimiques responsables du changement de couleur. Cette classification est résumée par le tableau II-1 page suivante.

La première classe concerne les réactions pérycycloiques [34]. L'irradiation de ces molécules entraîne une électrocyclisation et donc une réorganisation concertée ou non des liaisons d'un ensemble cyclique. L'exposition des molécules aux UV peut provoquer soit une ouverture du cycle (spiropyranes, spirooxazines, chromènes [35], spirodihydroindolizines et pyrazolines) soit une fermeture de cycle (dihétéroaryléthènes (diaryléthènes) [9], fulgides et fulgimides). Un rayonnement électromagnétique UV peut aussi occasionner des cycloadditions. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques résultent par exemple d'une cycloaddition (4+4).

La seconde catégorie correspond aux processus de dissociation. L'irradiation UV provoque la photoionisation dans le cas du triarylméthane [36] ou la formation de radicaux libres comme pour le triarylimidazole, l'hydrazine, le perchlorotoluène ou encore le tétrachloronaphtalène. L'absorption de l'ion positif ou radicalaire sera ainsi différente de celle de la forme initiale électriquement neutre.

La troisième s'apparente à la classe des « isomérisations cis-trans ». La reconfiguration de la double liaison C=C ou N=N de la molécule est photoinduite. La faible différence de conjugaison entre les deux états implique généralement un faible changement de couleur. C'est le cas des thioindigoïdes, des stilbènes et des composés de type azo et leurs dérivés.

Le quatrième type de mécanisme regroupe les processus d'isomérisation par transfert de proton intramoléculaire. L'exposition aux UV des composés de type anil, oxazole ou triazole entraîne la migration d'un proton intramoléculaire et permet le passage de la forme énol à la forme cétone. C'est une tautomérisation.

La cinquième classe concerne le transfert d'un groupement intramoléculaire et se retrouve dans la famille des composés polycycliques aromatiques.

La sixième et dernière famille concentre les transferts d'électron photoinduits. Les composés de type viologène (dérivé de la 4,4'-bipyridine) varient fortement de couleur (du blanc au bleu très foncé), de manière réversible, lors de réactions successives de réduction et d'oxydation, respectivement.



**Tableau II-1 :** Structures et processus chimiques impliqués dans le photochromisme de différentes molécules organiques.

Colorants photochromiques	Processus photochromique
<p>1.1 Composé de type spiro</p> <p>Forme « fermée » <math>\xrightleftharpoons[hv_2, \Delta]{hv_1}</math> Forme « ouverte »  X = C (spiropyrane)  X = N (spirooxazine)  merocyanine</p>	Réaction péricyclique : électrocyclisation avec ouverture de cycle
<p>1.2 Diaryléthène</p> <p>Forme « ouverte » <math>\xrightleftharpoons[hv_2]{hv_1}</math> Forme « fermée »</p>	Réaction péricyclique : fermeture de cycle
<p>1.3 Spirodihydroindolizine</p> <p>2 <math>\xrightleftharpoons[hv_2, \Delta]{hv_1}</math></p>	Réaction péricyclique : cycloaddition (4+4)
<p>2. Triarylméthane</p> <p>Forme « neutre » <math>\xrightleftharpoons[\Delta]{hv}</math> Forme « ionique »</p>	Photoionisation
<p>3. Composé de type azo (azobenzène)</p> <p>Forme « trans » <math>\xrightleftharpoons[hv_2]{hv_1}</math> Forme « cis »</p>	Photoisomérisation trans-cis
<p>4. Composé de type anil</p> <p>Forme « énol » <math>\xrightleftharpoons[\Delta]{hv}</math> Forme « céton »</p>	Phototautomérisation Transfert d'hydrogène intra-moléculaire :
<p>5. Quinone polycyclique (periaryloxyquinone)</p> <p><math>\xrightleftharpoons[hv_2, \Delta]{hv_1}</math></p>	Transfert d'un groupement intra-moléculaire
<p>6. Viologène</p> <p>Forme « +2 » <math>\xrightleftharpoons[\Delta]{hv}</math> Forme « +1 »</p>	Transfert d'électron

Malgré cette variété de mécanismes simples et assez bien maîtrisés, de gros défauts tels qu'un contraste optique associé au cycle de coloration-décoloration limité, mais également un phénomène

de fatigue à plus ou moins long terme (fermeture progressive du cycle coloration-décoloration) sont généralement constatés. Des dégradations irréversibles après une trop longue exposition aux UV sont aussi observées pour la plupart de ces photochromes organiques [37]. Le facteur majeur de cette baisse de performance est dû à l'oxydation de ces substances photochromiques [38].

Les complexes organométalliques allient des cations métalliques à des ligands organiques qui sont susceptibles de présenter des propriétés photochromiques comme évoqué précédemment. L'irradiation électromagnétique entraîne généralement des réactions péricycliques ou une isomérisation des ligands [39], [40]. Dans le groupe Molécules et Matériaux Commutables de l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux, le photochromisme des matériaux organométalliques est provoqué par deux autres mécanismes, lié à des propriétés de conversion de spin du métal. Le premier est un effet photothermique à l'échelle du matériau [41], [42] et le second est dû au piégeage de l'état de spin excité induit par la lumière. Ce dernier est connu sous le nom de LIESST pour light induced excited spin state trapping [43]. Il est basé sur l'absorption d-d du métal et des croisements intersystèmes. C'est un processus photophysiquement réversible. Un changement de température provoque dans tous les cas cités ci-dessus le retour à la coloration initiale.

## II.5. Photochromisme dans les composés inorganiques

Les matériaux photochromes inorganiques décrits dans la littérature impliquent toujours une réaction d'oxydo-réduction provoquée par un rayonnement électromagnétique, généralement associé à des longueurs d'onde ultraviolettes et parfois visibles. Le photochromisme dans les composés inorganiques repose ainsi sur des transferts électroniques. Les composés inorganiques sont peu représentés dans la littérature en comparaison des matériaux photochromes organiques. Etant donné l'objectif de ce travail de thèse, les matériaux inorganiques à propriétés photochromiques les plus intéressants sont répertoriés en détail ci-après. Ils voient, dans leur très grande majorité, leur couleur de corps se modifier à cause d'un changement de degré d'oxydation de l'ion colorant (« cation chromophore »), déclenché par un rayonnement électromagnétique : ces matériaux seront classifiés comme « photochromes ». Cependant, quelques matériaux luminescents présentent, lorsqu'ils sont soumis à une irradiation lumineuse, un changement de leur spectre d'émission : ces matériaux seront classifiés comme « photochromoluminescents », en considérant qu'ils ne constituent finalement qu'un cas particulier du photochromisme. Dans cette catégorie, de manière très similaire aux photochromes, les photochromoluminescents ont un changement de spectre d'émission provoqué par une réaction d'oxydo-réduction impactant « l'ion luminophore ».

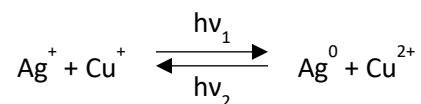
Sans distinction par rapport à cette première catégorisation (photochromes versus photochromoluminescents), nous avons choisi ci-après de regrouper dans un premier ensemble les matériaux dont les origines du changement de coloration/émission sont liées à des cations de métaux de transition ; dans un second ensemble, nous retrouverons les matériaux impliquant des cations de terres rares.

### II.5.1. Photochromisme prenant source autour de métaux

(i). *Photochromisme lié à la photoréduction d'ions  $(n-1)d^{10}ns^1$  (Ag, Cu, Au)*

Un photochromisme réversible étudié dans la littérature, rappelant le photochromisme irréversible des technologies « argentiques », prend place dans des verres d'halogénure d'argent, co-dopés au cuivre [16], [26].

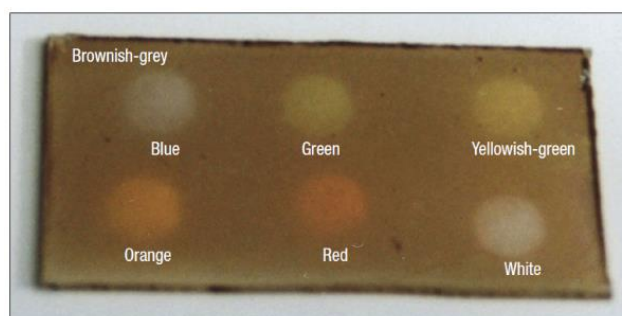
Lorsque de tels matériaux vitreux sont soumis à un rayonnement UV de longueurs d'onde adéquate ( $h\nu_1$ ), une réaction d'oxydo-réduction s'amorce entre les ions cuivre et argent, initialement tous deux au degré d'oxydation +I. Le cuivre (I) cède alors un électron à l'argent (I) (voir équation ci-dessous). Les atomes d'argent résultant de cette oxydo-réduction s'agrègent pour former de petits clusters métalliques qui absorbent dans le visible et opacifient le verre. Lorsque l'irradiation est coupée, ou lorsque le matériau est soumis à une irradiation de longueur d'onde différente ( $h\nu_2$ ), l'espèce  $\text{Ag}^0$  formée cède à son tour un électron à l'ion cuivreux ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et le verre redevient incolore.



Dans une autre référence sur les verres de composition matricielle  $\text{LiF-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  dopés par des halogénures d'argent et de cuivre [44], la large bande d'absorption (580-630 nm) obtenue après irradiation UV est attribuée cette fois-ci à la présence de particules colloïdales de cuivre et d'argent métallique. Contrairement aux travaux précédents, les auteurs proposent ici un phénomène de photoréduction des deux ions cuivre I et argent I. Des centres uniformément distribués  $\text{Ag}^0/\text{AgCl}$  et  $\text{Cu}^0/\text{CuCl}$  se forment alors dans la microstructure du verre. La coloration est due à la diffusion de la lumière sur les particules métalliques, les indices de réfraction entre la phase vitreuse et les clusters métalliques dispersés étant très différents.

Nous retrouvons aussi des phénomènes de photochromisme s'appuyant sur un mécanisme de photoréduction d'ions argent ou cuivre dans des matrices cristallines, comme les oxydes de titane. L'irradiation UV provoque l'absorption d'un photon et le passage d'un électron  $e^-_{\text{libre}}$  de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui crée simultanément un trou  $h^+_{\text{libre}}$  dans la bande de valence

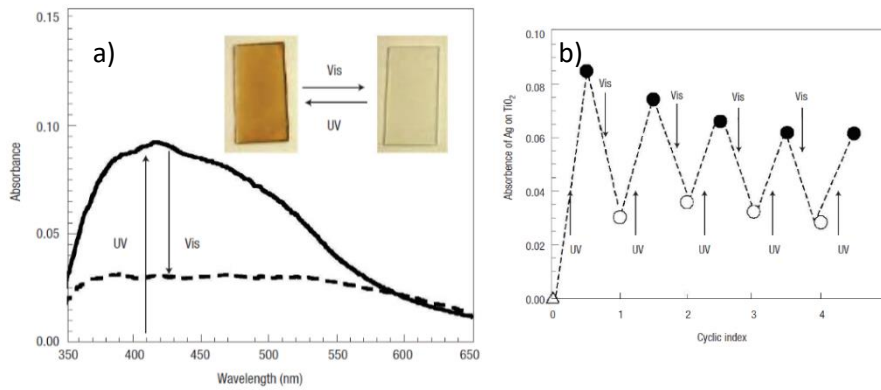
de l'oxyde de titane. Des paires  $e^-_{\text{libre}}/h^+_{\text{libre}}$  sont ainsi créées. Dans les travaux d'Ohko *et al.* [45], Crespo-Monteiro *et al.* [24], Vinogradov *et al.* [46] et Tobaldi *et al.* [47], le dépôt des cations métalliques (Ag, Cu) résulte d'une imprégnation de films de  $\text{TiO}_2$ . Le  $\text{TiO}_2$  étant connu pour ses propriétés photocatalytiques, les processus de transfert des électrons entraînant la réduction des métaux sont donc facilités. La capture des électrons photoexcités par le rayonnement UV entraîne la formation de NPs de métaux  $(n-1)d^{10}ns^1$  de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Un phénomène appelé « photochromisme multicolore » est alors observé car les NPs de métaux  $(n-1)d^{10}ns^1$  absorbent la lumière visible par un phénomène de résonance plasmonique de surface (RPS) à des longueurs d'onde précises qui dépendent de la nature du métal et de la morphologie des NPs obtenues après photoréduction (figure II-11). En effet, ce phénomène se produit quand les électrons conducteurs à la surface des NPs métalliques sont exposés à un rayonnement électromagnétique bien défini, rentrant en « résonance » avec le mode d'oscillation/excitation collectifs de ces électrons. Cette résonance est associée à une absorption caractéristique dans le domaine du visible pour l'argent [24], [45] ou le cuivre [46], [47].



**Figure II-11** : Photographie du photochromisme multicolore obtenu pour un film de  $\text{TiO}_2$  dopé à l'argent. Les tâches (7mm de diamètre) apparaissant sur le film sont photoinduites par une radiation monochromatique à 450 nm (bleu), 530 nm (vert), 560 nm (jaune-vert), 600 nm (orange) ou 650 nm (rouge) [45].

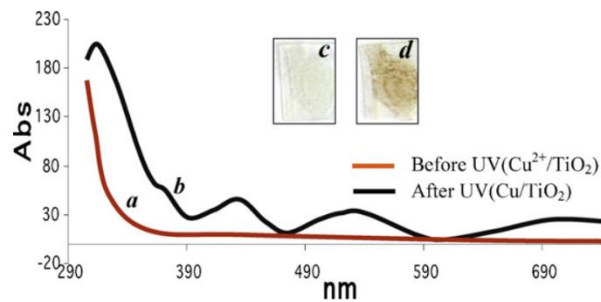
Pour les matrices de  $\text{TiO}_2$  contenant de l'argent, un photochromisme réversible peut alors être obtenu puisque, lors d'une irradiation monochromatique dans le visible, à une longueur d'onde optimale (située au maximum d'absorption de la bande RPS d'Ag), les NPs d'Ag absorbent la lumière (photoexcitation électronique) et ont la capacité de transférer les électrons ainsi excités au dioxygène environnant. Ainsi, cette seconde irradiation entraîne l'oxydation de la NP d'Ag en Ag (I) et une forte diminution des bandes d'absorption RPS liées aux NPs d'argent est observée (figure II-12a).

Ce photochromisme est réversible et permet le cyclage des films étudiés. L'obtention de plusieurs cycles : coloration/décoloration est alors possible comme le montre la figure II-12b.



**Figure II-12** : Photochromisme d'un film de TiO<sub>2</sub>: Ag. (a) Spectres d'absorption après irradiation par des rayonnements UV (300-400 nm, 1mW/cm<sup>-2</sup>, 15 min) puis par des rayonnements visibles (>400 nm, 1h, ~50mW/cm<sup>-2</sup>) avec photographies associées. (b) Cycle coloration/décoloration du matériau avec changement d'absorption à 500 nm, induit par une alternance d'irradiations UV et visible [45].

En ce qui concerne le cuivre, Vinogradov *et al.*[46] et Tobaldi *et al.*[47] proposent des études sur des films de TiO<sub>2</sub> contenant des ions cuivriques. Sous exposition aux UVA, les ions Cu<sup>2+</sup> se réduisent en ions Cu<sup>+</sup> puis en NPs de cuivre métallique Cu<sup>0</sup>. Le matériau devient marron en raison de l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à 370, 440 et 700 nm comme illustré figure II-13. C'est un processus très rapide et sensible. La réversibilité du processus n'est en revanche pas discutée par les auteurs.



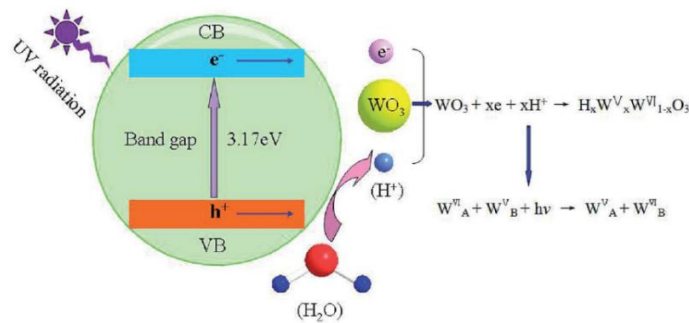
**Figure II-13** : Photochromisme d'un film de TiO<sub>2</sub>: Cu. Spectre d'absorption avant (a) (photo c) et après 15 minutes d'irradiation UV (b) (photo d) [46].

(ii). *Photoréduction d'ions métalliques de haut degré d'oxydation (W<sup>6+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, V<sup>5+</sup>) assistée par protonation : « hydrogen photochromism »*

Les ions de haut degré d'oxydation à couche de valence vide que sont les ions W<sup>6+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, V<sup>5+</sup> peuvent tous être photoréduits par une réaction associée au gain d'un électron pour conduire aux ions W<sup>5+</sup>, Mo<sup>5+</sup>, Nb<sup>4+</sup>, V<sup>4+</sup> respectivement. Dans tous les cas, une coloration bleue apparaît avec la réaction de photoréduction. Celle-ci est caractéristique d'un transfert d'électrons interatomique avec saut par-dessus le ligand entre deux ions de premier voisinage avec des degrés d'oxydation différents : transfert

$W^{6+} + W^{5+} \rightarrow W^{5+} + W^{6+}$ , par exemple. En effet, le saut de la zone de peuplement électronique spatialement interdite (saut des ligands pontant) nécessite une énergie de l'ordre de l'eV et conduit donc à une bande d'absorption vers 1  $\mu\text{m}$ . Ces bandes de transfert de charge intervalent (TCIV), larges et de bords d'absorption très étalés entraînent une coloration de corps bleu-grise aux matériaux concernés.

L'oxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) [48–50] est un parfait exemple de matériau dont la coloration bleu-grise s'appuie sur un mécanisme de photoréduction du cation métallique [48]. Son photochromisme se traduit par un modèle de double insertion-extraction des ions et des électrons. Quand le matériau est irradié par un rayonnement UV, une paire électron ( $e^-$ ) / trou ( $h^+$ ) se forme (figure II-14). La réaction de la molécule d'eau présente dans l'atmosphère absorbée à la surface (ou dans le volume) du matériau avec les trous créés, conduit ensuite à l'insertion de protons ( $\text{H}^+$ ) au sein du réseau cristallographique de l'oxyde. Les électrons photogénérés (présents dans la bande BC de  $\text{WO}_3$ ) et les protons produits à partir de l'eau réagissent avec  $\text{WO}_3$  pour réduire le tungstène et former le bronze  $\text{H}_x\text{W}_x^V\text{W}_{1-x}^{VI}\text{O}_3$ . Le composé devient ainsi bleu de par le transfert d'intervalle entre  $W^{5+}$  et  $W^{6+}$ .

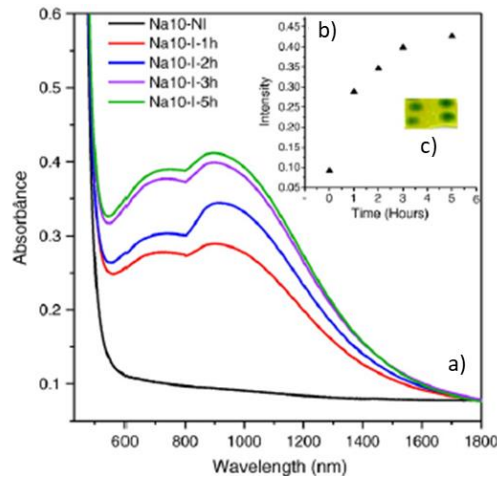


**Figure II-14** : Représentation schématique du mécanisme du photochromisme de  $\text{WO}_3$  exposé à une irradiation UV de 365 nm [48].

Ce mécanisme est soutenu par l'étude de Gavrilyuk *et al.* [51]. Celle-ci montre que l'adsorption de DMFA ( $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ ) à la surface de particules de  $\text{WO}_3$  permet d'augmenter grandement le photochromisme de cette dernière. En effet cette molécule organique possède un atome d'hydrogène qui se détache facilement avec la lumière ultraviolette. Les molécules d'eau adsorbées forment un réseau de liaisons hydrogène et assurent une bonne diffusion en surface des protons permettant la formation rapide de bronze de tungstène.

Pour le cas spécifique du verre  $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{SbPO}_4$  décrit par Fernandes *et al.* [25] c'est l'antimoine qui s'oxyde sous irradiation ( $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+} + 2e^-$ ) et non l'atome d'hydrogène, permettant là aussi, par mise à disposition de deux électrons, la réduction du tungstène selon l'équation :  $2W^{6+} + 2e^- \rightarrow 2W^{5+}$ . L'auteur avance que la coloration du matériau est encore une fois

due à un TCIV. Le composé étant initialement jaune (bande interdite à 2.25 eV) une coloration, cette fois-ci verte, apparaît après la création de la large bande d'absorption à 910 nm (figure II-15). Le matériau retourne à sa couleur initiale par la réaction redox inverse provoquée par un traitement thermique à 150°C pendant 1h.



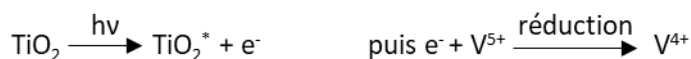
**Figure II-15** : Spectres d'absorption UV-visible du verre  $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{SbPO}_4$  et (a) intensité de la bande à 910 nm pour différents temps d'irradiation avec un laser à 457 nm. (b) Photographie après irradiations localisées de ce verre (c) [25].

L'oxyde de molybdène  $\text{MoO}_3$  [29] présente le même photochromisme que son homologue  $\text{WO}_3$ . Le modèle de double insertion-extraction des ions et des électrons avec la formation d'un bronze de molybdène :  $\text{H}_x\text{Mo}_x^{\text{V}}\text{Mo}_{1-x}^{\text{VI}}\text{O}_3$  est en effet communément accepté comme étant celui qui explique le photochromisme de ce composé. Cette hypothèse est corroborée par la capacité du molybdate  $\text{MoO}_3$  à intégrer des protons [52] ou des gros cations comme le lithium [53–55] au sein de son réseau.

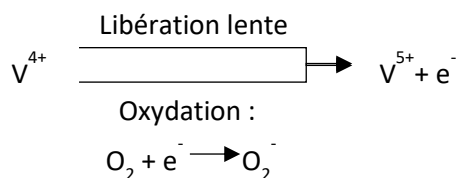
Dans le cas du pentoxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$ , les auteurs Wang et Pan [56] affirment que le bleuissement du matériau est provoqué par un mécanisme identique à  $\text{MoO}_3$  et  $\text{WO}_3$ , qu'eux dénomment : « hydrogen photochromism ». Ayant une grande ressemblance avec ces deux derniers oxydes, la structure friable et lamellaire de  $\text{V}_2\text{O}_5$  permet, l'insertion d'un grand nombre d'atome d'hydrogène. Le travail de Wang *et al.* [57], similairement à celui de Gavriluk *et al.* [51], démontre par ailleurs une amélioration importante du photochromisme lorsque du DMF ( $\text{HCO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) (donneur d'hydrogène) est adsorbé sur la surface de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

On retrouve un mécanisme photochromique similaire autour des ions vanadium, d'après Songara *et al.* [58], lorsque celui-ci est introduit comme dopant (substitution sur le site du  $\text{Ti}^{4+}$ ) dans des films de  $\text{TiO}_2$ . Le processus de coloration résulte en effet du piégeage d'électrons photogénérés sur des sites du vanadium tétravalent dont les niveaux énergétiques se situent juste en dessous de la

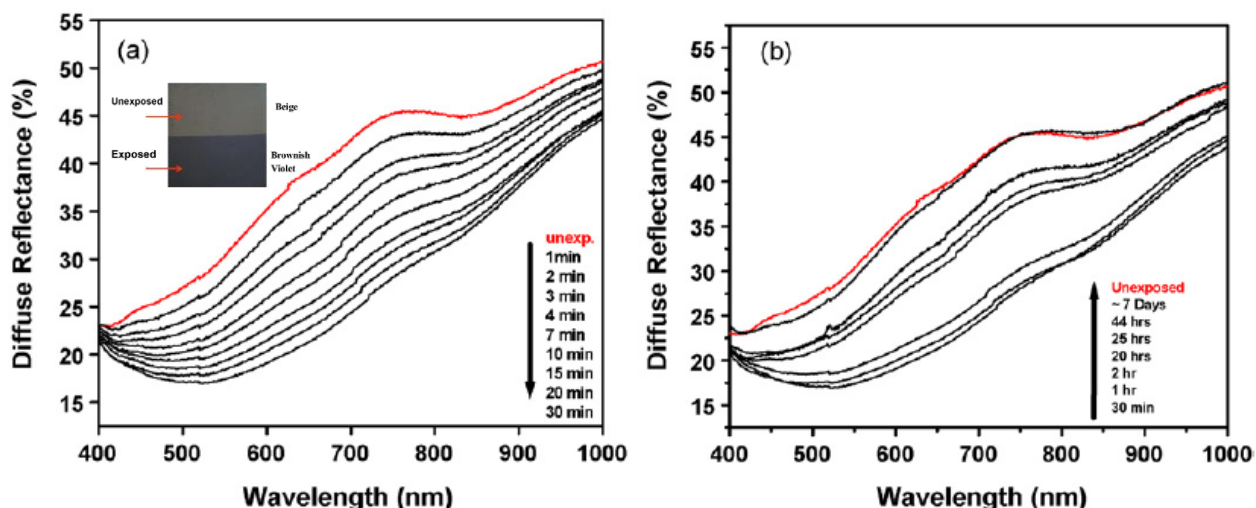
bande de conduction de  $\text{TiO}_2$ . Lorsque le matériau, initialement jaune-beige, est exposé à un rayonnement UV (365 nm) une paire électron-trou est générée. L'électron excité reste piégé près d'un centre  $\text{V}^{5+}$  en surface de  $\text{TiO}_2$ , réduisant ainsi  $\text{V}^{5+}$  à l'état de  $\text{V}^{4+}$  et entraînant la coloration sombre mal définie (violet / marron) du matériau (figure II-16a). Ce mécanisme photochromique est résumé ci-dessous :



Lorsque l'irradiation lumineuse est coupée, le  $\text{V}^{4+}$  s'oxyde, soit par libération lente des électrons piégés, soit par piégeage de l'oxygène atmosphérique et revient à l'état  $\text{V}^{5+}$ .



Le phénomène est réversible comme illustré figure II-16b lorsque le matériau n'est plus irradié. Une relaxation totale est observée au bout de 7 jours. Les spectres de réflexion diffuse aller et retour correspondant sont illustrés ci-dessous.

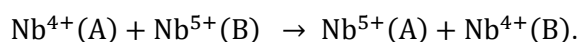


**Figure II-16** : Spectres de réflexion diffuse UV-visible d'un film de  $\text{TiO}_2$  dopé 1%<sub>at</sub>  $\text{V}^{5+}$ . (a) Processus de coloration et (b) photoblanchiment selon différents intervalles de temps [58].

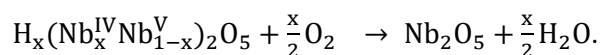
Pan *et al.* [59], proposent un modèle similaire à ceux proposés pour  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  afin d'expliquer la coloration bleue du matériau  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  après exposition à un rayonnement UV. L'insertion



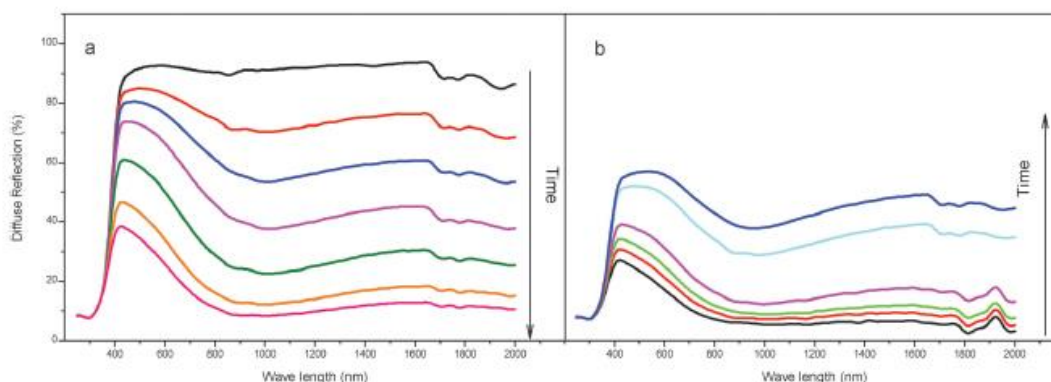
de proton dans la maille serait, cette fois, assurée par l'éthanol présent dans le système étudié sous forme de vapeur. Ce processus provoquerait l'apparition de cations  $Nb^{n+}$  de valences inférieures, et la coloration s'établirait toujours par un mécanisme d'inter-valence tel que :



Un retour au blanc, sous air, est possible grâce à l'oxydation réversible du bronze de niobium selon l'équation :

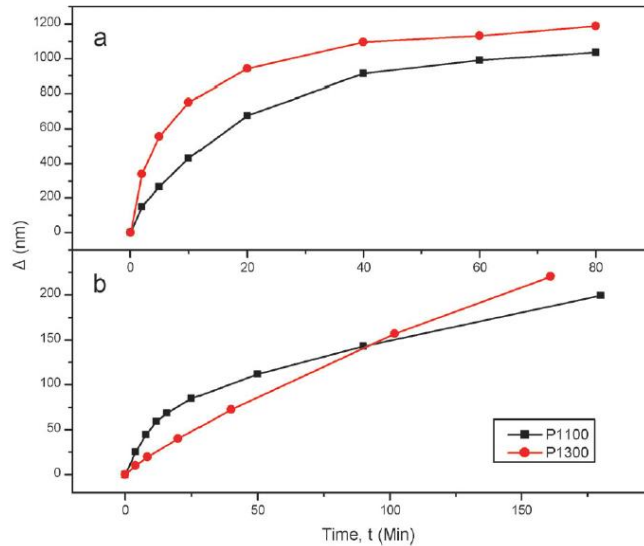


Le spectre de réflexion diffuse, présenté par les auteurs, d'un composé  $Nb_2O_5$  synthétisé par co-précipitation et calciné à 1100°C pendant 2 h (P1100) de gap = 3.34 eV, montre un photochromisme aller efficace (figure II-17). Ce composé montre en effet, un fort bleuissement ;  $\Delta(\%R) = 75\%$  en seulement 1h (figure II-17a). Le retour est assez lent à température ambiante et est accéléré par un traitement sous air à 80°C (figure II-17b). En effet, l'échauffement du matériau est associé à une diminution de la bande interdite et permet donc au composé d'être plus sensible à la création, sous excitation, d'une paire  $e^-/h^+$ . Celle-ci, centrée sur 365 nm, augmente donc la réponse photochromique.



**Figure II-17** : Spectres de reflexion diffuse de la poudre P1100 : (a) son processus de coloration après exposition à un rayonnement UV à 365 nm avec un temps d'irradiation (de haut en bas) de : 0, 2, 5, 10, 20, 60 et 300 minutes. (b) son blanchiment sous air dans le noir (du bas vers le haut) : 0, 12, 50, 180, 870 et 1230 minutes d'après la référence [59].

La cinétique du processus de photocoloration est représentée sur la Figure II-18a et celui du blanchiment est montré Figure II-18b. Les auteurs observent que ces cinétiques sont très similaires à celles d'autres oxydes de métaux de transition. Ils annoncent de plus que l'effet photochromique diminue avec l'augmentation de la température de calcination car elle a un impact sur la distribution en énergie de la densité électronique du matériau.



**Figure II-18** : Variation de l'aire intégrée entre la réflexion diffuse à  $t = 0$  et au temps  $t$  en fonction du processus de coloration (a) et de décoloration (b) [59].

Les auteurs soulignent enfin qu'aucune diminution de la sensibilité photochromique n'a été observée après cinq cycles complets.

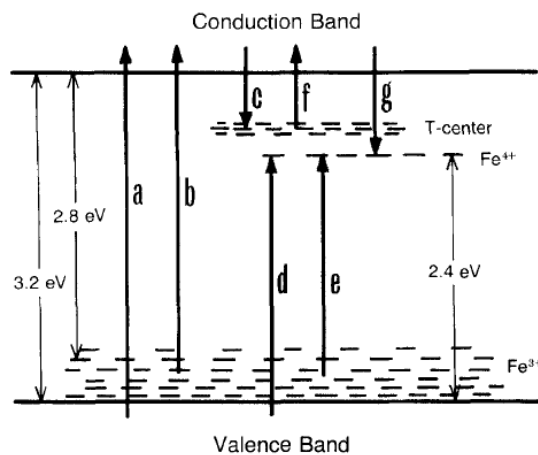
(iii). *Photo-oxydation d'ion métallique ( $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Bi^{3+}$ )*

Quelques rares publications datant de la fin des années 70 jusqu'au milieu des années 80, reportent la présence de photochromisme dû à une photooxydation de fer, de nickel ou de bismuth.

Les travaux de Barklie *et al.* et d'Abraham *et al.* en 1986 [60] sur le photochromisme dans un cristal ionique de type MgO co-dopé Li et Ni donnent peu de détails sur les mécanismes mis en jeu car cette étude est présentée sous la forme d'un brevet très succinct. Depuis ce brevet initial, aucune publication n'a complété, par des études fondamentales, ces performances optiques. Il est tout de même possible d'affirmer qu'ici, le photochromisme implique un transfert de charge photoinduit entre les ions nickel et le fer ou le chrome présent en tant qu'impureté assisté par des trous dans la bande de valence associés à l'introduction de lithium. Une irradiation UV provoque l'oxydation de l'ion  $Ni^{2+}$  en ion  $Ni^{3+}$  entraînant la coloration ambre du matériau. Une irradiation à 480 nm permet le photoblanchiment du composé. Le  $Ni^{3+}$  est alors convertit en  $Ni^{2+}$  et  $h^+$ . Les trous créés, très mobiles, sont ensuite piégés par  $Fe^{2+}$  ou  $Cr^{2+}$ .

Dans le cas de céramiques  $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$  (PLZT)[61], le fer, présent en tant que dopant, va s'oxyder et créer des défauts de  $Fe^{4+}$  isolés après exposition à un rayonnement entre 420-480 nm. Le fer tétravalent possède des niveaux électroniques non occupés proches de la bande de conduction ce

qui permet un transfert de charge du ligand oxygène vers le fer tétravalent, entraînant une absorption étalée centrée sur 520 nm et donnant une couleur de corps rouille au matériau. Le spectre d'absorption large et « multibande » peut s'expliquer par de nombreuses transitions électroniques entre la bande de valence, la bande de conduction et les niveaux pièges associés au fer aux degrés d'oxydations +III et +IV, qui se répartissent entre bande de valence et bande de conduction (figure II-19).



**Figure II-19** : Représentation schématisée du transfert de charge dans une céramique PLZT dopée par du fer : (a) transition inter-bande, (b) et (c) processus de coloration, (f) et (g) processus de thermo-blanchiment et (d) et (e) absorption photochromique [61].

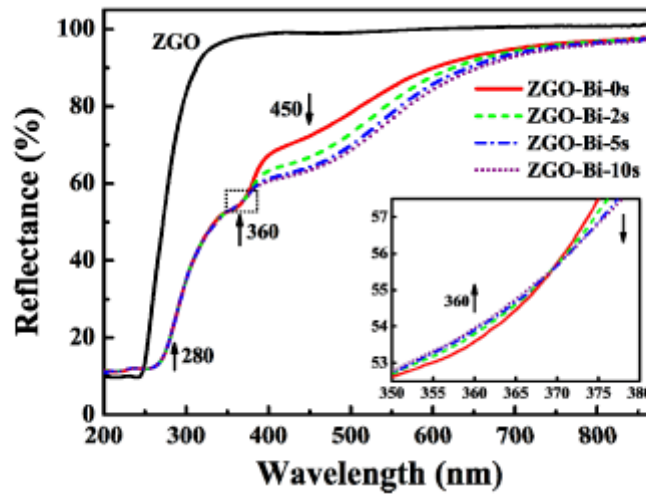
Ce mécanisme est réversible sous traitement thermique grâce au dépeuplement des niveaux pièges, proches de la bande de conduction.

Des absorptions similaires ont été observées dans des cristaux de  $\text{SrTiO}_3$  dopé par du fer [62].

Concernant la céramique (PLZT), Tanaka *et al.* [61], [63] affirment que l'échantillon peut être blanchi par un processus inverse à celui provoquant la coloration en apportant suffisamment d'énergie thermique. Seulement, l'énergie calculée dans cette étude serait de l'ordre de 0,64 eV c'est à dire 1230 °C environ. La coloration est donc très stable à température ambiante (0,125 eV) et le blanchiment très lent et difficile.

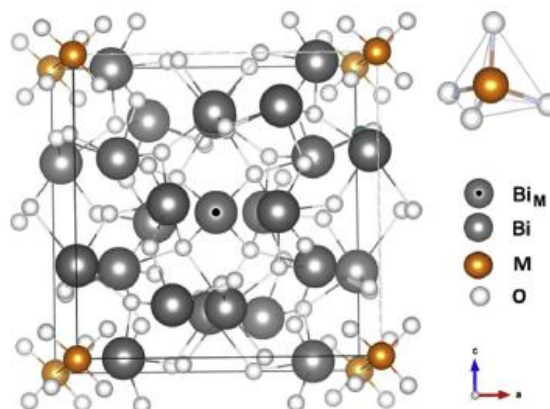
Dans le cas du composé spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (ZGO) dopé au Bismuth, lorsque le matériau est excité à 360 nm, une large bande d'absorption à 450 nm, caractéristique du TCIV entre le  $\text{Bi}^{3+}$  et le  $\text{Bi}^{5+}$  augmente tandis que l'absorption plus étroite à 360 nm, propre à la transition intra-atomique  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  du bismuth, diminue (figure II-20). Ce changement est réversible lorsque l'irradiation est coupée car les ions  $\text{Bi}^{5+}$  sont instables et ce retour vers l'état initial est de plus accéléré par un traitement

thermique à 250°C. Les auteurs [64] ne précisent pas la teinte prise par l'échantillon lors de l'irradiation.



**Figure II-20** : Spectres de réflexion diffuse des échantillons ZGO non dopés (ligne noire) et dopés au bismuth (ligne rouge). L'échantillon ZnO dopé Bi a été irradié à 360 nm pendant 2 s (courbe en pointillés verte), 5 s (courbe en pointillés bleue) et 10 s (courbe en pointillés mauve) [64].

Le bismuth peut aussi être responsable de la coloration jaune dans des cristaux de sillénite de composition  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  (appelé BMO avec  $M = \text{Ge}, \text{Si}$  et  $\text{Ti}$ ). Oliveira *et al.* [65] démontrent par calcul (DFT) que le bismuth trivalent occupe partiellement les sites tétraédriques occupés normalement par les ions  $M^{4+}$  et sont donc en situation d'anti-site (figure II-21). Cette inversion de positionnement entre le bismuth et les ions  $M^{4+}$  crée un électron surnuméraire sur le site cationique et un trou au niveau du site du bismuth ; ces défauts expliqueraient le photochromisme du matériau.



**Figure II-21** : Représentation de la cellule unitaire de BMO [65].

---

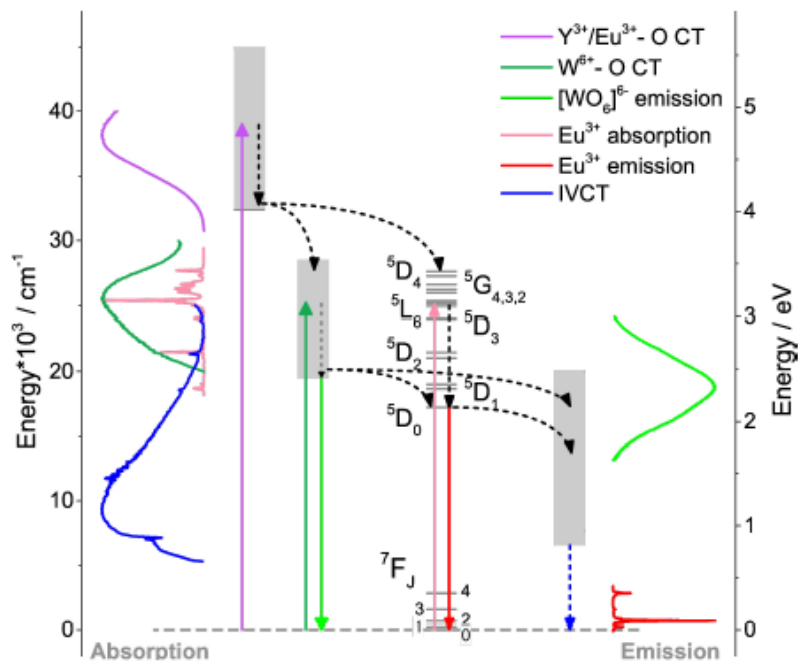
## II.5.2. Photochromisme prenant source autour des terres rares

L'exposition à une irradiation électromagnétique spécifique provoque, pour tous les matériaux cités dans cette partie, une modification de leur couleur de corps suite à la création d'un ou plusieurs centres colorés à l'exception du tungstate  $\text{TRW}_2\text{O}_6(\text{OH})_3$  (TR =  $\text{Y}^{\text{III}}$  ou  $\text{Eu}^{\text{III}}$ ) et de la double pérovskite  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  dopé  $\text{Ce}^{3+}$ , pour lesquels une variation du spectre d'émission est observée. Les centres colorés sont des défauts cristallins (intrinsèques ou extrinsèques) qui captent des électrons ( $e^-$ ) ou des trous ( $h^+$ ), créés dans notre cas par photoexcitation et qui tendent à absorber la lumière visible [66]. Ces défauts sont en effet localisés dans des niveaux d'énergie intermédiaires entre la bande de valence et la bande de conduction du matériau et les longueurs d'onde UV ou visible permettent leur excitation. Les centres colorés captent les électrons si leur niveau est proche de la bande de conduction et piègent les trous lorsqu'ils sont situés juste au-dessus de la bande de valence. Le centre coloré F (Farben) par exemple, est un défaut cristallin caractérisé par le remplissage d'une lacune anionique dans un cristal par un électron. Dans une telle lacune, les électrons permettent l'absorption de la lumière visible provoquant ainsi la coloration du matériau. Un moyen de mesurer le degré de coloration est le calcul du ratio défini tel que  $\Delta_{\text{abs}} = (R_0 - R_t)/R_0 \times 100(\%)$ , où  $R_0$  et  $R_t$  sont l'intensité de la réflexion diffuse avant et après irradiation.

De plus, certains de ces matériaux dopés terre rare (TR) ont la spécificité de pouvoir moduler l'intensité de leur luminescence par transfert d'énergie résonnant du centre luminescent vers le centre coloré photochromique. Ce phénomène se produit si et seulement si un recouvrement entre la bande d'émission et la bande d'absorption du matériau existe. Ce phénomène provoque une diminution de l'intensité de la luminescence au profit de l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine spectral du visible. Ce genre de propriété permet d'envisager des processus « d'écriture » et « d'effacement » non destructifs (par modulation de la luminescence), conditions recherchées pour le stockage optique de données. Cet unique mécanisme permet à ce jour d'expliquer la modulation de l'intensité de la luminescence de quasiment tous les matériaux inorganiques photochromiques. En règle générale, l'extinction, parfois appelée contraste de commutation de luminescence noté  $\Delta_{\text{Rt}}$  [67] ou  $\Delta_{\text{dec}}$  [68] peut être estimée à partir du rapport de l'intensité de l'émission de la luminescence avant et après photochromisme. Il est défini par la formule ;  $\Delta_{\text{dec}} = (I_t - I_0)/I_0 \times 100\%$ , où  $I_0$  et  $I_t$  sont l'intensité de l'émission avant et après irradiation.

Dans le cas exceptionnel du  $\text{TRW}_2\text{O}_6(\text{OH})_3$  (TR =  $\text{Y}^{\text{III}}$  ou  $\text{Eu}^{\text{III}}$ ) [69], la terre rare n'est pas présente en tant que dopant mais comme faisant partie intégrante de la matrice. Ce matériau cristallise dans une structure monoclinique P 2/m et se définit par une alternance d'octaèdres de formule unitaire  $\text{WO}_6$  et de prismes trigonaux de  $\text{REO}_7$  partageant leurs sommets. Ce matériau diffère de tous ceux

décrits par la suite car l'origine de la coloration n'est pas due ici à un centre coloré mais bien à un transfert de charge d'intervalle (TCIV) entre ions tungstène ;  $W_A^V + W_B^{VI} \rightarrow W_A^{VI} + W_B^V$ . Ce mécanisme est similaire à celui observé dans  $WO_3$  (cf section II.5.1.ii). Il est amorcé par une irradiation à 270 nm. Les niveaux émetteurs de la terre rare trivalente ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  avec  $J=0, 1, 2, 3, 4$  pour l' $Eu^{3+}$ ) transfèrent de l'énergie de manière non radiative à l'état TCIV. Le transfert est associé à une désexcitation non-radiative, conduisant à une forte diminution des émissions et à l'apparition d'une coloration du matériau. Ce phénomène est réversible par un recuit à  $180^\circ C$  pendant une dizaine de minutes et répétable pendant cinq cycles sans qu'aucune dégradation ne soit observée d'après Sobrinho *et al.* [69]. Le mécanisme complexe du photochromisme et de la photomodulation de l'intensité de l'émission de la TR, volontairement simplifié ci-dessus, est illustré de manière plus complète par la figure II-22.



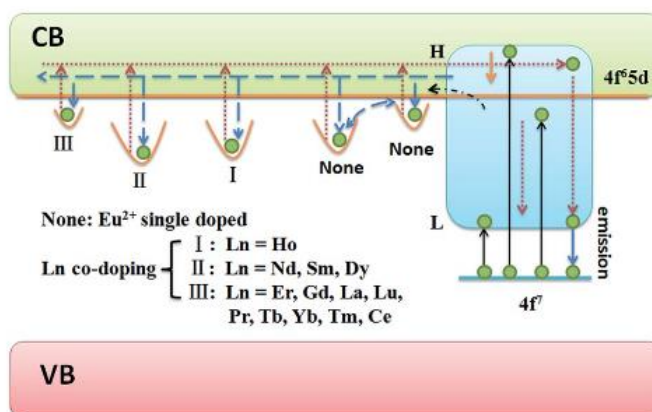
**Figure II-22** : Diagramme des niveaux d'énergie représentant les processus d'excitation, de transfert d'énergie et d'émission d'un cristal de  $TRW_2O_6(OH)_3$  ( $TR = Y^{III}$  ou  $Eu^{III}$ ). CT = Transfert de charge et IVCT = transfert de charge d'intervalle [69].

(i). Photochromisme lié à la photooxydation ou photoréduction de l'élément terre rare

Les matériaux cités dans cette section ont pour dénominateur commun le processus à l'origine de leur coloration. Une irradiation UV provoque en effet pour chacun un changement de degré d'oxydation d'ions terres rares compensé par des lacunes anioniques ( $V_O$ ) qui, en capturant des électrons environnants, forment des centres colorés F.

Dans la plupart des cas, c'est la photo-oxydation de l'ion terre rare divalent selon la formule  $TR^{2+} + hv \rightarrow TR^{3+} + V_O + e^-$  qui permet l'apparition du centre photochromique coloré. Ce mécanisme concerne par exemple les matériaux  $Ba_{10}(PO_4)_6ClF : Eu^{2+}/Gd^{3+}$  [70],  $Zn_2GeO_4 : Eu^{2+}$  [71] et  $BaMgSiO_4 : Eu^{2+}$  [22]. Un mécanisme similaire se retrouve aussi pour des matériaux cristallisant dans un système hexagonal de type apatite de formule générale :  $Sr_3TRB(PO_4)_3F$  avec TR une terre rare et B un alcalin comme dans les composés  $Sr_3YLi(PO_4)_3F : Eu^{2+}/TR^{3+}$  [72],  $Sr_3GdLi(PO_4)_3F : Eu^{2+}$  [73],  $Sr_3YNa(PO_4)_3F : Eu^{2+}$  [74],  $Sr_3GdNa(PO_4)_3F : Eu^{2+}$  [75] et bien d'autres encore.

Prenons, à titre d'exemple, l'apatite  $Sr_3YLi(PO_4)_3F : Eu^{2+}/Ln^{3+}$  [72] pour illustrer le photochromisme décrit dans cette section. Ici, une irradiation UV de courte longueur d'onde (254nm) promeut les électrons de l'état fondamental  $Eu^{2+}$  vers des états de haute énergie 5d (H) (au-dessus ou proche du bas de la BC). Ces électrons peuvent ensuite être capturés par les lacunes d'oxygène situées au voisinage des cations  $Eu^{3+}$  photogénérés. Des centres F se forment et une large absorption vers 550 nm apparaît, provoquant une coloration violette du matériau (figure II-23).

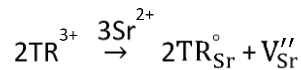


**Figure II-23** : Schéma illustrant les mécanismes à l'origine du photochromisme pour  $Sr_3YLi(PO_4)_3F : Eu^{2+}/TR^{3+}$  [72].

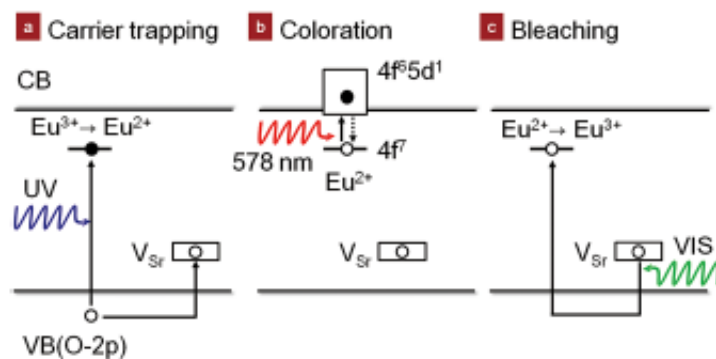
Lorsque ces matériaux photochromiques sont co-dopés par des ions lanthanides trivalents, de nouveaux pièges apparaissent entre la BV et la BC qui est principalement issue des orbitales 5d de l'euprimum (dont l'énergie dépend de la nature du lanthanide). Le co-dopage par des ions holmium pour  $Sr_3YLi(PO_4)_3F : Eu^{2+}$  [72] ou gadolinium pour  $Ba_{10}(PO_4)_6ClF : Eu^{2+}/Gd^{3+}$  [70] par exemple, permet la création de pièges plus profonds et plus nombreux et un degré de coloration plus intense. Pour tous les matériaux dont le photochromisme est lié à la photo-oxydation des terres rares, les électrons piégés s'échappent progressivement pour retomber au niveau fondamental, entraînant alors un blanchiment progressif. Cette décoloration peut être accélérée par un traitement thermique à basse température ou par une irradiation dans le visible. Concernant les deux exemples précédents ( $Sr_3YLi(PO_4)_3F :$

$\text{Eu}^{2+}/\text{TR}^{3+}$  et  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{ClF} : \text{Eu}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ , ces paramètres sont égaux à  $200^\circ\text{C}$  et  $\lambda_{\text{irr}} = 532 \text{ nm}$  respectivement.

Dans quelques cas récemment publiés autour de matériau dérivant de la structure pérovskite (comme dans  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ ), c'est la photoréduction de la terre rare trivalente introduite en tant que dopant qui entraîne la coloration. L'introduction d'ion TR trivalent sur le site de l'ion  $\text{Sr}^{2+}$  entraîne une compensation de charge avec création de lacune comme suit :



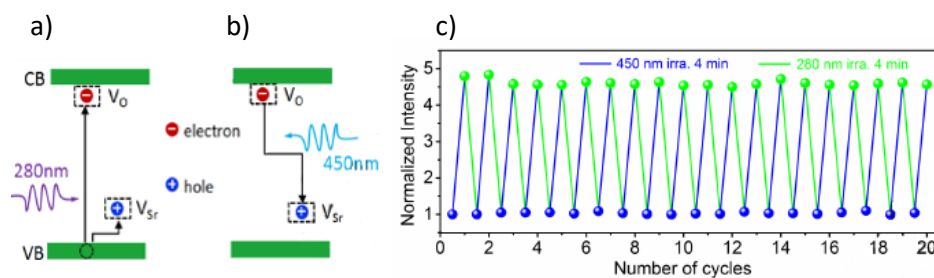
Cette coloration est violette dans le cas d'un dopage à l'euporium [68], [76] et rose dans le cas d'un dopage à l'erbium [77]. Pour  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ , les auteurs Kamimura *et al.* [76] affirment que le mécanisme à l'origine du photochromisme peut s'expliquer comme suit ; lorsque le matériau est irradié par un rayonnement UV (254 nm), un électron de l'orbitale 2p de l'oxygène est promu vers l'orbital 4f de l' $\text{Eu}^{3+}$  (i.e. transfert de charge  $\text{O}^{2-}(\text{CTS})-\text{Eu}^{3+}$ ) et entraîne la réduction de l'euporium vers son état divalent. L'électron capturé entraîne la formation d'un trou photogénéré et est en partie capturé par une lacune de strontium  $\text{V}_{\text{Sr}}''$  selon l'équation (figure II-24a). L'ion  $\text{Eu}^{2+}$  agit ensuite comme un centre coloré de manière similaire à  $\text{BaMgSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  [22]. La transition d'un électron à l'état fondamental  $4f^7$  vers l'état excité  $4f^6-5d^1$  entraîne une forte absorption à 578 nm et la coloration violette du matériau (figure II-24b). Les auteurs avancent qu'aucune luminescence caractéristique de l'ion  $\text{Eu}^{2+}$  n'est observé à cause du recouvrement de l'état excité de l' $\text{Eu}^{2+}$  et de la bande de conduction du cristal  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4$ . Le retour est provoqué par une excitation dans le visible. Les trous piégés dans  $\text{V}_{\text{Sr}}''$  sont libérés et se recombinent de manière non-radiative avec l'ion  $\text{Eu}^{2+}$  (car aucune luminescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  n'est observé) ; l'absorption à 578 nm disparaît (figure II-24c).



**Figure II-24** : Processus photochromique pour  $\text{Sr}_2\text{SnO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ . (a) processus de piégeage des porteurs de charge sous irradiation UV. (b) processus de coloration. (c) processus de photoblanchiment par une irradiation dans le domaine spectral du visible [76].



Kamimura *et al.* [76] soutiennent par ailleurs qu'aucune luminescence n'est observée car l'état excité de l'euprium se recouvre avec la BC de la matrice cristalline. Cette hypothèse est en contradiction avec la publication (2018) de Zhang *et al.* [68]. En effet, ces derniers attribuent la coloration du matériau à des centres colorés ( $V_O$  et  $V_{Sr}$ ) créés lors de la photoréduction de l'euprium trivalent. Les auteurs ajoutent par ailleurs que non seulement la luminescence de l'euprium existe pour les transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (587 nm) et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (613 nm), mais aussi qu'une diminution de la luminescence est observée par transfert électronique entre le centre coloré ( $V_O$  et/ou  $V_{Sr}$ ) et le centre luminescent ( $Eu^{3+}$ ) après une irradiation à 280 nm (figure II-25a). Lorsque le composé est irradié à 450 nm, les électrons piégés au niveau des lacunes d'oxygène vont être expulsés et se recombinaient avec les trous. Les centres colorés disparaissent rapidement. Le matériau perd sa coloration violette et retrouve sa luminescence initiale (figure II-25b). La luminescence de l'ion  $Eu^{3+}$  peut ainsi être modulée par la longueur d'onde à laquelle le matériau est irradié. Aucune altération du cycle de diminution/augmentation de la luminescence de l'euprium n'est observée après 20 cycles (figure II-25c).



**Figure II-25** : Représentation schématique du mécanisme à l'origine du processus de coloration (a) et de décoloration (b). Modulation de la photoluminescence pour  $Sr_2SnO_4 : Eu^{3+}$  en alternant une irradiation à 280 nm puis à 450 nm pendant 20 cycles (c) [68].

La luminescence des ions  $Eu^{3+}$  est mise en évidence à l'aide d'une excitation dans le domaine du visible à 464 nm. Lorsque l'échantillon a été pré-fritté à haute température (1500 °C), le paramètre de déclin de la luminescence  $\Delta_{dec} = (I_t - I_0)/I_0 \times 100\%$  (où  $I_0$  et  $I_t$  sont l'intensité de l'émission avant et après la 1<sup>ère</sup> irradiation (aller)) augmente jusqu'à atteindre une quasi extinction ( $\Delta_{dec}^{1500} = 86\%$ ). Les auteurs définissent aussi le paramètre de ré-augmentation de la luminescence  $\Delta_{inc} = (I_{t2} - I_t)/I_t \times 100\%$  (où  $I_t$  et  $I_{t2}$  sont l'intensité de l'émission après la 1<sup>ère</sup> (aller) et la 2<sup>nd</sup> irradiation (retour)). L'irradiation de l'échantillon à 420 nm pendant 480 secondes permet de multiplier par quatre l'intensité de l'émission initiale ( $\Delta_{inc}^{1500} = 446\%$ ). Le matériau se « photoblanchit » dans le même temps. Le mécanisme décrit ci-dessus par Zhang *et al.* [68] est illustré par une seconde publication des mêmes auteurs [77] focalisée cette fois-ci sur le même dérivé pérovskite dopé par de l'erbium. Grâce aux défauts ponctuels créés par les compensations de charge et les transferts d'énergie qui s'en suivent sous irradiation à 290 nm (figure II-26), le matériau ( $Sr_2SnO_4 : Er^{3+}$ ) prend une teinte rosée.

L'augmentation de l'absorption du matériau entre 300 et 800 nm s'accompagne donc de la diminution de l'intensité des émissions f-f des centres luminescents ( $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (528 nm),  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (550 nm) et  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (667 nm)).

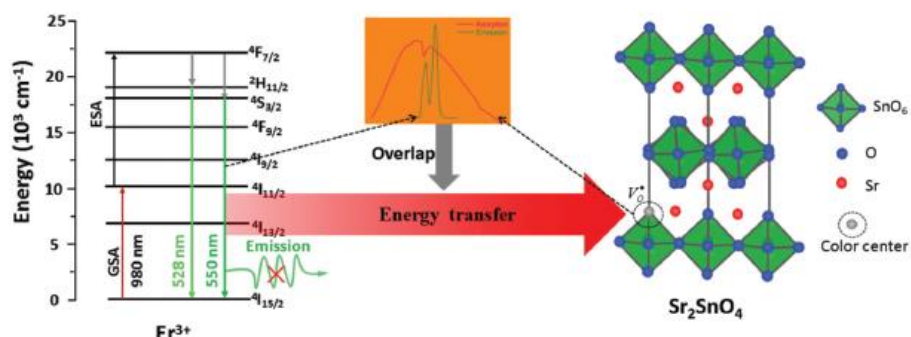
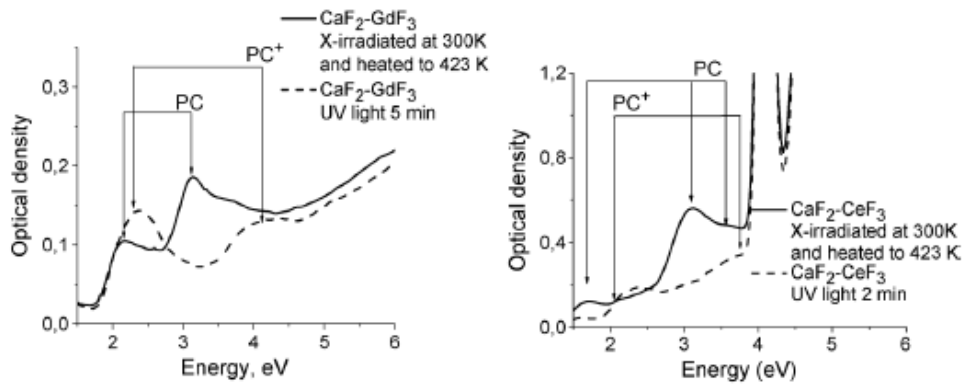
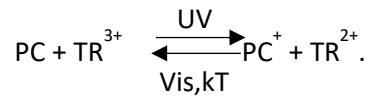


Figure II-26 : Représentation schématique du mécanisme à l'origine de la modulation de la photoluminescence pour  $Sr_2SnO_4 : Er^{3+}$  [77].

Le photochromisme permet aussi une modulation de l'émission de l'erbium observée sous excitation laser infrarouge (phénomène de transfert d'énergie par addition de photon ou « up-conversion »). Les différents transferts d'énergie permettent le peuplement des niveaux émetteurs de l'ion  $Er^{3+}$ . Lorsque le matériau est dopé à 0.5 %, l'irradiation à 290 nm provoque une forte diminution de l'intensité de l'émission à 550 nm ( $\Delta_{dec} = 84\%$ ). De fortes modulations de l'émission verte sont alors observées.

Les matériaux de type fluorure comme  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  et  $BaF_2$  dopés par des ions terres rares trivalents ( $TR = Ce^{3+}, Lu^{3+}, Gd^{3+}, Nd^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Pr^{3+}$ ) possèdent des absorptions dans les domaines spectraux du visible et de l'UV lié, comme pour  $Sr_2SnO_4$  [68], [76], [77] aux défauts ponctuels générés par l'introduction de dopant. Sizova *et al.* [78] ont démontré en 2017 que plus l'alcalino-terreux est issu d'une période de nombre quantique principal élevé ( $Ca < Sr < Ba$ ), plus l'absorption de la bande interdite se déplace vers les hautes énergies à cause de l'augmentation du champ cristallin. Le mécanisme à l'origine du photochromisme est complexe et se déroule en deux étapes [78–80] (figure II-27). Le matériau est d'abord pré-irradié par des rayons gamma ou X afin de former les centres photochromiques notés PC et  $PC^+$  associés respectivement aux centres colorés notés  $F'$  (absorption à 4,1 eV  $\sim 300$  nm) et F (absorption à 6,2 eV  $\sim 200$  nm). La coloration jaune-dorée des cristaux de  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  et  $BaF_2$  est en effet provoquée par la photoréduction des ions terres rares trivalents entraînant la formation d'impuretés divalentes et de lacunes anioniques. Le centre  $PC^+$  se forme à l'aide du couple lacune de fluor ( $V_F^\circ$ ) / insertion de fluor en site interstitiel ( $F'_i$ ) qui apporte un électron près d'un centre  $TR^{3+}$ . Le centre PC se forme à l'aide d'une lacune de fluor ( $V_F^\circ$ ) et de l'insertion de deux atomes de fluor

en site interstitiel ( $F_i'$ ) qui apportent deux électrons près d'un centre  $TR^{3+}$ . L'irradiation du matériau par des UV permet de convertir les centres PC en centre  $PC^+$  selon l'équation :



**Figure II-27** : Absorption optique de cristaux de  $CaF_2$  dopé  $Gd^{3+}$  (gauche) ou  $Ce^{3+}$  (droite) prè-irradiés par rayon X et chauffé à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (trait plein) et après 5 minutes d'exposition aux UV (pointillés) [79].

Le mécanisme inverse est amorcé en apportant suffisamment d'énergie par irradiation UV (traits pointillés figure II-27). L'énergie à apporter au système pour provoquer ce mécanisme inverse dépend à la fois de l'ion terre rare et de la composition chimique de la matrice. Il faut par exemple chauffer  $CaF_2$  à  $700\text{ }^\circ\text{C}$  lorsqu'il est dopé au samarium et à seulement  $300\text{ }^\circ\text{C}$  pour un dopage à l'erbium. Aussi, plus la liaison chimique ion alcalino-terreux-fluor est ionique et plus la température de retour à l'état incolore est faible ( $CaF_2$  : Tm  $\rightarrow$   $570\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $SrF_2$  : Tm  $\rightarrow$   $400\text{ }^\circ\text{C}$  et  $BaF_2$  : Tm  $\rightarrow$   $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) (tableau II-2).

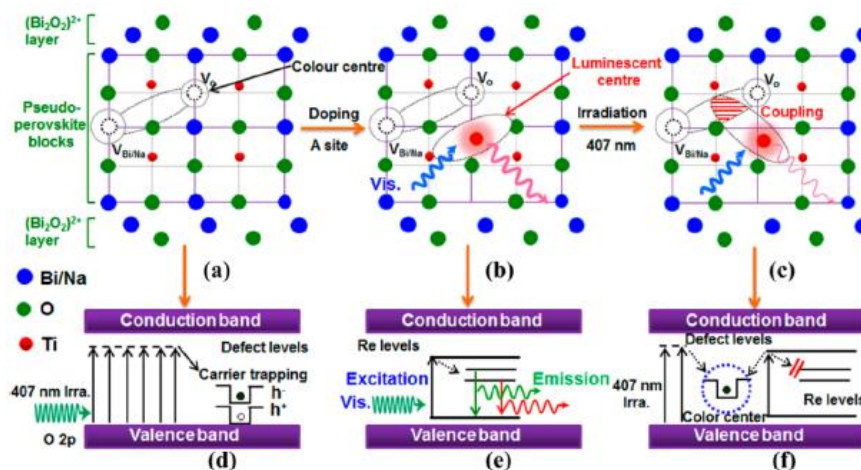
**Tableau II-2** : Températures (en  $^\circ\text{C}$ ) provoquant l'oxydation de la terre rare divalente dans des cristaux de  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  et  $BaF_2$  [78].

	Sm	Nd	Tm	Yb	Ho	Er	Pr
$CaF_2$	700	570	500	500	350	300	240 ( $Pr^{2+}$ ) 300 (PC centers?)
$SrF_2$	600	520	400	250	200	250	100
$BaF_2$	300	470	300	200	100	Not induced	100

(ii). *Photochromisme induit par des défauts cristallins créés lors des procédés de synthèse (frittage ou atmosphère réductrice).*

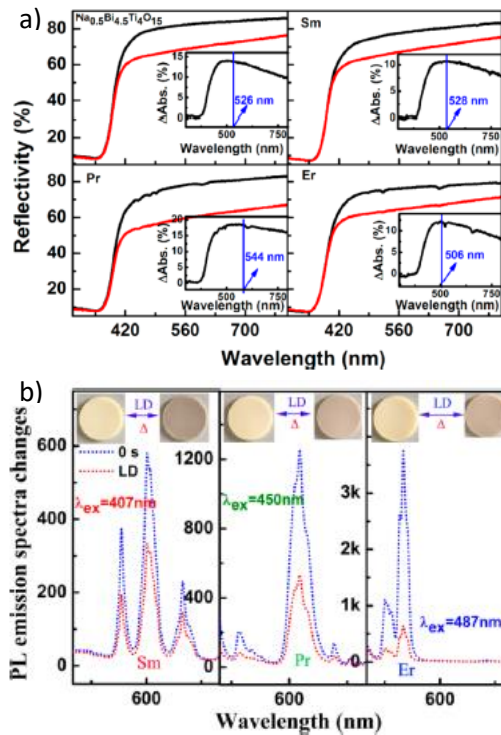
Contrairement à la section précédente, le dopage par des  $TR^{3+}$  (Er, Sm, Pr, Ho, etc) n'est pas responsable du photochromisme dans la matrice de type dérivé pérovskite  $A_{0.5}B_{0.5}MO_3$  (avec A et B =

Alcalin, M = métaux de transition) [67], [81–83]. Les  $TR^{3+}$  sont, ici, simplement considérés comme des centres luminescents. C'est l'apparition de lacunes de Bi, Na et O suite à la perte en ions lors du frittage à haute température ( $>1000^{\circ}C$ ) qui provoque le processus de photochromisme. Une irradiation par une diode laser à 407 nm de la matrice non-dopée provoque la formation d'électrons surnuméraires et de trous qui seront capturés respectivement par les lacunes anioniques et cationiques formées lors du frittage. Des centres colorés se créent en concentration d'autant plus grande que le matériau est traité à haute température. La coloration observée est ainsi due à une très large absorption localisée à des énergies plus faibles que la bande interdite du matériau (2,95 eV), pouvant s'étendre jusqu'au domaine infrarouge et qui donne au matériau une couleur jaune-marron foncé. Le fort recouvrement entre l'absorption des défauts et l'émissions des ions TR entraîne une diminution drastique de l'émission des TR comme observé dans  $Sr_2SnO_4$  [68], [76], [77]. Ce mécanisme est parfaitement illustré dans la publication de Zhang *et al.* [67] portant sur  $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15} : TR^{3+}$  (TR = Er, Sm, Pr). Il est reporté ici, figure II-28.



**Figure II-28** : Représentation schématique de la modulation de la luminescence lors d'une réaction photochromique. (a) Formation du centre coloré pour  $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$  non dopé. (b) Formation des centres luminescents pour  $Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$  dopé  $TR^{3+}$ . (c) Couplage entre le centre luminescent et le centre coloré après une irradiation à 407 nm. Leurs diagrammes énergétiques schématiques d'énergie correspondants sont (d), (e) et (f) respectivement [67].

Lorsque le matériau est traité à  $200^{\circ}C$ , les porteurs de charges ( $e^-$  et  $h^+$ ) ont assez d'énergie pour s'échapper des pièges et retourner à leur état initial. Les spectres de réflexion diffuse et de photoluminescence dénotant le photochromisme (les spectres étant enregistrés avant et après irradiation) sont reportés respectivement figure II-29a et II-29b.

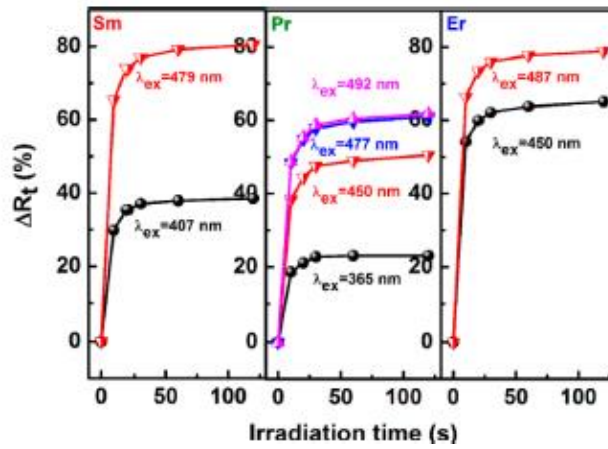


**Figure II-29 :** Spectres de réflexion diffuse (et différence d'absorption associée) (gauche) et d'émission photoluminescente (et sa coloration associée) (droite) avant et après 20 sec d'irradiation à 407 nm pour la céramique  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  dopé  $\text{TR}^{3+}$  (TR = Sm, Pr et Er) [67].

La figure II-29a montre que l'absorption maximale de la céramique non-dopée et dopée au samarium se situe vers 530 nm. Le dopage a peu d'influence sur le l'intensité de coloration du matériau car la différence d'absorption avant et après irradiation à 407 nm ( $\Delta_{\text{abs}}$ ) est autour de 15%, à la longueur d'absorption maximale, que le matériau soit dopé ou non. En revanche, la nature de l'ion terre rare permet de moduler l'effet de « photochromoluminescence » (modulation de l'émission liée à la terre rare). Pour un temps d'irradiation très court (20 sec), le contraste en intensité lors de la commutation avant et après irradiation est en effet d'environ  $\Delta_{Rt}^{\text{Sm}} = -40\%$  pour le  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\Delta_{Rt}^{\text{Pr}} = -60\%$  pour le  $\text{Pr}^{3+}$  et d'environ  $\Delta_{Rt}^{\text{Sm}} = -80\%$  pour l' $\text{Er}^{3+}$  (figure II-29b) ( $\Delta_{Rt}^{\text{TR}} = (I_t - I_0)/I_0 \times 100\%$  où  $I_0$  et  $I_t$  sont l'intensité de l'émission avant et après la 1<sup>ère</sup> irradiation (aller)).

Les auteurs [67] ont par ailleurs démontré par l'expérience qu'au cours du processus de transfert d'énergie, l'énergie du centre luminescent (donneur) est absorbée par le centre coloré (accepteur) à travers une interaction dipôle-dipôle. Cette interaction dépend de l'énergie d'excitation des ions terre rare. On observe clairement figure II-30 qu'il y a une forte dépendance du contraste de la luminescence lors de la commutation selon l'énergie d'excitation de l'ion activateur. Plus l'énergie d'excitation est élevée et plus le contraste de photochromoluminescence est faible. Le contraste entre

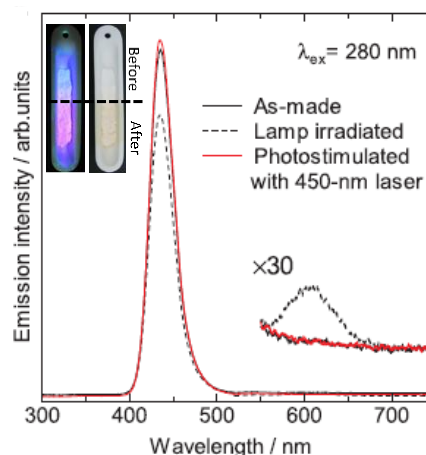
les états obtenus avant et après irradiation pendant 20 secondes par la photodiode laser, ( $\Delta R_t^{Sm}$ ) passe en effet de - 40% pour une excitation à 407 nm à -80 % pour une excitation à 479 nm.



**Figure II-30** : Dépendance du contraste de commutation d'intensité  $\Delta R_t$  sous différentes longueurs d'onde d'excitation pour des échantillons dopés au Sm, Pr et Er [67].

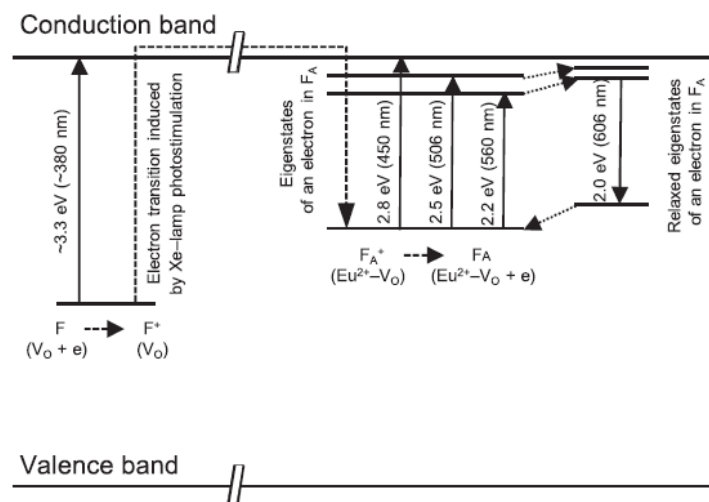
De manière générale, un traitement thermique pendant une dizaine de minutes à 200°C permet à toutes les céramiques de type  $A_{0.5}B_{0.5}MO_3:TR^{3+}$  de redevenir de couleur claire et de retrouver l'intensité initiale d'émission de l'ion terre rare.

Dans un nouvel exemple associant luminescence d'ions terre rare et défauts cristallins, on peut citer le matériau  $Ba_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ , de type merwinite, qui cristallise en structure monoclinique [84], [85]. Il est initialement incolore et prend une teinte orangée (bande d'absorption entre 430 et 600 nm) après avoir été irradié à 355 nm. Il présente une émission bleue intense vers 435 nm attribuée à la transition électronique 5d – 4f de l'euporium divalent. Cette émission disparaît avec l'irradiation au profit d'une deuxième émission apparaissant vers 608 nm (figure II-31).



**Figure II-31** : Spectres de luminescence avant toute irradiation (trait noir), après irradiation UV (pointillés) et après une photostimulation par un laser à 450 nm (trait rouge). L'encart montre à gauche la luminescence et à droite la couleur de corps de  $Ba_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$  avant et après irradiation UV [84], [85].

Le mécanisme à l'origine de la coloration et du changement d'émission est présenté figure II-32. Lorsque  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  dopé  $\text{Eu}^{2+}$  est synthétisé sous une atmosphère réductrice, des lacunes d'oxygène chargées positivement  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  sont créées. Ces lacunes peuvent être stabilisées de deux manières : (i) en piégeant un électron (centre F) ou (ii) à l'aide de la distorsion structurale due à la substitution de  $\text{Ba}^{2+}$  par  $\text{Eu}^{2+}$  (centre  $\text{F}_\text{A}^+$ ). Une exposition à une lumière UV (<400 nm), provoque l'excitation des électrons piégés dans les centres F. Ces électrons excités sont ensuite piégés par des centres  $\text{F}_\text{A}^+$  qui se transforment ainsi en centres  $\text{F}_\text{A}$ . La réaction photoinduite peut être décrite comme étant :  $\text{F} + \text{F}_\text{A}^+ \rightarrow \text{F}^+ + \text{F}_\text{A}$ ; celle-ci est associée à des modifications spectrales en absorption comme en émission.

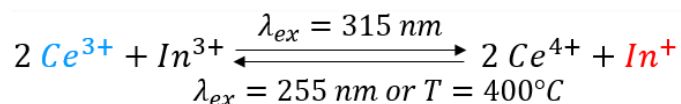


**Figure II-32 :** Illustration schématique du modèle de bande à l'origine du photochromisme pour  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$  (Pointillé = changement photoinduit) [84].

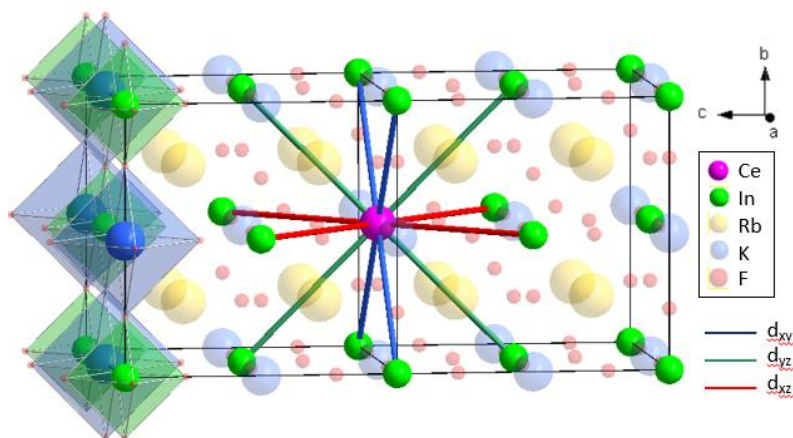
(iii). *Photochromisme induit par une oxydo-réduction entre un ion terre-rare ( $\text{Ce}^{3+}$ ) et un métal du bloc p ( $\text{In}^{3+}$ )*

Les composés de type  $\text{A}_2\text{BMF}_6$ , qui feront l'objet du chapitre 2 de ce manuscrit, (avec A et B des alcalins et M un métal de transition) cristallisent dans la structure dite « elpasolite ». Cette structure est en réalité une double pérovskite constituée d'une alternance d'octaèdre de  $\text{BF}_6$  et de  $\text{MF}_6$  liés par les sommets et de gros cations A localisés en site cuboctaédrique. Lorsque ce matériau est dopé par un ion terre rare, la modulation de la luminescence ne se fait pas par transfert d'énergie d'un centre coloré vers un centre luminescent mais par oxydo-réduction réversible et bistable suite à une irradiation UV entre deux ions luminescents ; le métal de transition (M) et le dopant. Chaminade *et al.* [86] signalèrent en effet en 1995 que pour  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Ce}$ , des réactions d'oxydoréduction entre les couples  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{In}^{3+}/\text{In}^+$  avaient lieu pour des longueurs d'onde d'irradiation de 315 nm (aller) et 255 nm (retour) selon l'équation :





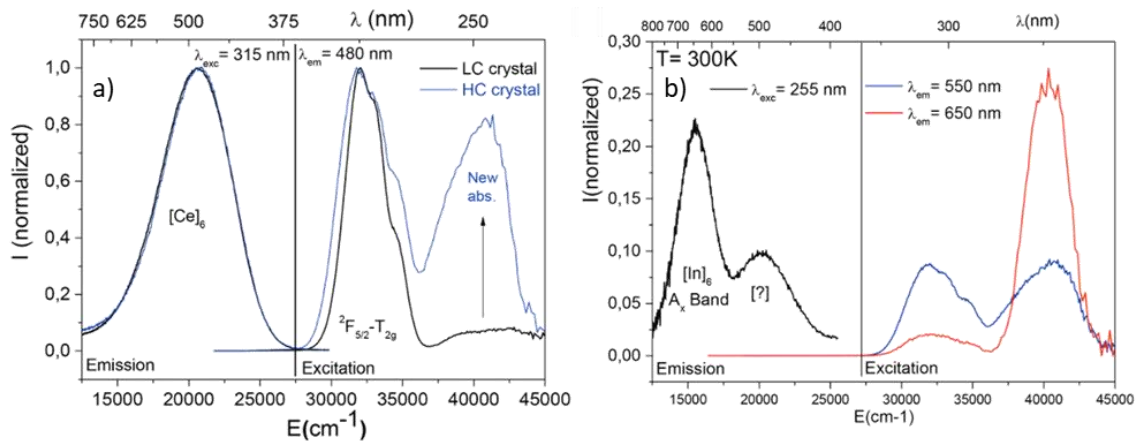
Le transfert d'électrons entre ces deux ions est possible grâce au recouvrement orbitalaire entre les orbitales 5d du cérium et les orbitales s-p de l'indium [87], [88]. Les orbitales 5d<sub>xz,yz</sub> et xy, appelées T<sub>2g</sub> dans le cas d'un environnement octaédrique pointent en effet vers les sites d'indium voisins comme le montre la figure II-33.



**Figure II-33** : Structure cristalline à température ambiante (Fm-3m) de l'elpasolite Rb<sub>2</sub>KInF<sub>6</sub> et localisation de ces ions luminescents : Ce<sup>3+</sup> et In<sup>+</sup>.

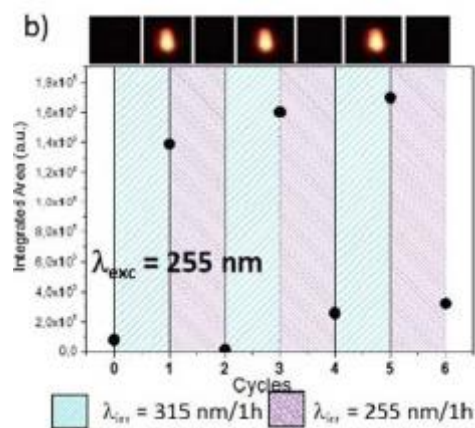
Ce composé fluorure incolore ne présente aucun changement de couleur de corps après avoir été irradié. Il possède initialement une large émission dans le bleu (480 nm) lorsqu'il est excité à 315 nm (figure II-34a). Celle-ci est caractéristique de la transition 5d → 4f d'un ion Ce<sup>3+</sup> localisé dans un site octaédrique régulier, i.e en substitution de l'indium. Par ailleurs, les épaulements de cette bande d'excitation montrent bien la levée de dégénérescence des niveaux 5d-T<sub>2g</sub> de l'ion Ce<sup>3+</sup>. Pour un échantillon dont le taux de dopage est aux alentours de 10%, une seconde bande d'excitation centrée à plus haute énergie (255 nm) contribue à l'émission à 480 nm et reflète l'apparition d'une nouvelle contribution en absorption. L'irradiation du matériau à 315 nm induit l'oxydation du cérium trivalent en cérium tétravalent et donc la disparition graduelle de la luminescence bleue. Dans le même temps, l'irradiation provoque la réduction de l'indium trivalent en indium monovalent ; une nouvelle émission orange révélée pour une excitation à 255 nm des ions In<sup>+</sup> apparaît (figure II-34b). Pour de faibles concentrations en Ce<sup>3+</sup>, une seule émission à 650 nm est observée. Elle est associée à la transition 5p → 5s et a été attribuée à l'indium monovalent en site octaédrique. Une augmentation du taux de cérium entraîne l'apparition d'une seconde bande à 510 nm. Elle serait due d'après Cornu *et al.* [87], [88] à un ion indium dans le site cuboctaédrique du rubidium.





**Figure II-34 :** Spectres d'émission et d'excitation à température ambiante du composé  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Ce}$  obtenu par croissance cristalline. a) luminescence de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  avec superposition du Ce 2% et Ce 10%, b) luminescence de l'ion  $\text{In}^{3+}$  pour la matrice dopée 10%. [87].

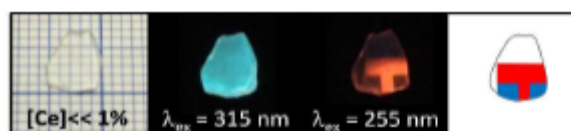
Ce processus est totalement réversible par irradiation à 255 nm. Le photochromisme décrit ci-dessus présente une bonne cyclabilité sur les premiers cycles. En effet, aucune dégradation des contrastes colorimétriques entre les deux formes de ce matériau « bistable » comme le montre la figure II-35, n'est reportée après 3 cycles.



**Figure II-35 :** Aire intégrée de l'émission pour un monocristal de  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  dopé à  $< 1\%$  excité alternativement à 315 nm et 255 nm [87].

La photochromoluminescence du matériau permet un contrôle aisé de la teinte de la luminescence en irradiant la surface voulue avec la longueur d'onde adéquate. La figure II-36 présente trois types de zones [87] : les zones blanches qui n'ont pas été exposées aux rayons UV, les zones rouges qui ont été exposées à une irradiation à 315 nm et les zones bleues qui ont été irradiées successivement à 315 nm et 255 nm. Ces résultats montrent que n'importe quel motif peut être imprimé et effacé. Des

matériaux irradiés à 315 nm et stockés à l'air à l'abri de l'irradiation UV pendant vingt ans révèlent encore l'émission orange d'indium monovalent.



**Figure II-36** : Test d'impression sur un monocristal de  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  dopé  $\text{Ce}^{3+}$  après différents processus d'irradiation [87].

La photochromoluminescence liée à des ions indium n'a été reportée à ce jour que dans l'étude de Kopyshinsky *et al.* [89] sur des verres de borate de sodium  $\text{Na}_2\text{O}-7\text{B}_2\text{O}_3$  irradié par des rayons gamma ou par un laser UV (266 nm). L'irradiation à petite dose de la matrice vitreuse dopée initialement par des atomes d'indiums stabiliserait des défauts associés à des degrés d'oxydation plus élevés de l'indium. Ces états métastables seraient à l'origine d'une émission dans le domaine spectral du visible à 570 nm (transition  $^2\text{P}_{1/2,3/2} \rightarrow ^2\text{S}_{1/2}$ ) par exemple. La nature des émissions dépend fortement de la source excitatrice. Les auteurs annoncent une réversibilité du phénomène sous irradiation à 377 nm.

## Références chapitre 1

- [1] W. Marckwald, « Ueber Phototropie », *Z. Für Phys. Chem.*, vol. 30U, n° 1, p.140-145, 1899, doi: 10.1515/zpch-1899-3007.
- [2] E. Y. Fischer, « Y. Hirshberg—In memoriam », *J. Chem. Educ.*, vol. 40, n° 3, p. 112-113, 1963, doi: 10.1021/ed040p112.
- [3] Y. Hirshberg, « Reversible Formation and Eradication of Colors by Irradiation at Low Temperatures. A Photochemical Memory Model », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, n° 10, p. 2304-2312, 1956, doi: 10.1021/ja01591a075.
- [4] R. Macnair N., « Photochromism and phototropism : a terminology poll », *Photochem. Photobiol.*, vol. 14, p. 759-761, 1971.
- [5] K. Nakatani, J. Piard, P. Yu, et R. Métivier, « Introduction: Organic Photochromic Molecules », in *Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications*, H. Tian et J. Zhang, Éd. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 1-45, 2016.
- [6] I. A. Rostovtseva, N. A. Voloshin, E. V. Soloveva, A. V. Chernyshev, I. A. Metelitsa, et A. V. Metelitsa, « Spiropyrans and spirooxazines », vol. 67, n° 8, p. 1476-1481, 2018, doi: 10.1007/s11172-018-2242-0.
- [7] D. K. Kirk, « The luminescence and tenebrescence of natural and synthetic sodalite », *Am. Mineral.*, vol. 40, p. 22-31, 1955.
- [8] D. Kondo et D. Beaton, « Hackmanite/Sodalite from Myanmar and Afghanistan », *Gems Gemol.*, vol. 45, n° 1, p. 38-43, 2009, doi: 10.5741/GEMS.45.1.38.

- 
- [9] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, et S. Kobatake, « Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 24, p. 12174-12277, 2014, doi: 10.1021/cr500249p.
- [10] V. A. Barachevsky, « Negative photochromism in organic systems », *Rev. J. Chem.*, vol. 7, n° 3, p. 334-371, 2017, doi: 10.1134/S2079978017030013.
- [11] T. Yamaguchi, A. Maity, V. Polshettiwar, et M. Ogawa, « Negative Photochromism Based on Molecular Diffusion between Hydrophilic and Hydrophobic Particles in the Solid State », *Inorg. Chem.*, vol. 57, n° 7, p. 3671-3674, 2018, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b03132.
- [12] C. Bohne et R. H. Mitchell, « Characterization of the photochromism of dihydropyrenes with photophysical techniques », *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 12, n° 2, p. 126-137, 2011, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.08.001.
- [13] D. Fanghanl, C. Timpe, et V. Orthman, « Photochromic compounds with N=N and C=N chromophores », in *Organic Photochromes*, Plenum., vol. Chap 3, New York, p.105-175, 1990, doi : 10.1007/978-1-4615-8585-5\_3.
- [14] H. J. Hoffmann, « The use of silver salts for photochromic glasses », in *Studies in organic chemistry*, vol. 40, p. 822-854, 1990.
- [15] G. Gomez, « ABECEDAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE », 2019.
- [16] B. V. Gemert, « The commercialization of plastic photochromic lenses: A tribute to John Crano », *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 344, n° 1, p. 57-62, 2000.
- [17] R. Winder, « Photochromes. Sunlight Express », *Chemistry & Industry*, London (UK), p. 20-21, 2006.
- [18] J. Jiyue, D. Yongqiu, et Y. Zhiyong, « Photochromic water-based nail polish and preparation method thereof », CN 110200835.
- [19] O. J. X. Morel et R. M. Christie, « Current Trends in the Chemistry of Permanent Hair Dyeing », *Chem. Rev.*, vol. 111, n° 4, p. 2537-2561, 2011, doi: 10.1021/cr1000145.
- [20] H. Rosset, « Security element having a variable optical effect and security sheet or document or article comprising it », FR 2933428, 2010.
- [21] R. Tällberg, B. P. Jelle, R. Loonen, T. Gao, et M. Hamdy, « Comparison of the energy saving potential of adaptive and controllable smart windows: A state-of-the-art review and simulation studies of thermochromic, photochromic and electrochromic technologies », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 200, p. 109828-109858, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.02.041.
- [22] M. Akiyama, « Blue-green light photochromism in europium doped BaMgSiO<sub>4</sub> », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, n° 18, p. 181905-181909, 2010, doi: 10.1063/1.3509417.
- [23] M. Lescinsky, « Holographic recording onto photochromic spiropyran and its application to holographic interferometry », *Ceskoslovensky Cas. Fyziku*, vol. 5, n° 2, p. 104-105, 1972.
- [24] N. Crespo-Monteiro, N. Destouches, L. Nadar, S. Reynaud, F. Vocanson, et J. Y. Michalon, « Irradiance influence on the multicolor photochromism of mesoporous TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, n° 17, p. 173106-173110, 2011, doi: 10.1063/1.3653282.
- [25] N. I. Fernandes, G. Poirier, et M. Nalin, « Thermo and photochromic properties of Na<sub>2</sub>O-WO<sub>3</sub>-SbPO<sub>4</sub> glasses », *Solid State Ion.*, vol. 181, n° 23-24, p. 1125-1130, 2010, doi: 10.1016/j.ssi.2010.06.011.
- [26] G. P. Smith, « Photochromic glasses: properties and applications », *J. Mater. Sci.*, vol. 2, n° 2, p. 139-152, 1967.

- [27] R. Zhang, « The Syntheses, NMR and Photochromic Properties of Modified Dimehtyldihydropyrenes », Thèse de doctorat en chimie, sous la direction de Dr. H. Mitchell Reginald p. 304, 1993.
- [28] H. Bouas-laurent et H. Dürr, « Organic photochromism », *J. Photochem. Photobiol. B*, vol. 73, n° 4, p. 639-665, 2001, doi: 10.1016/1011-1344(88)85081-4.
- [29] T. He et J. Yao, « Photochromism of molybdenum oxide », *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 4, n° 2, p. 125-143, 2003, doi: 10.1016/S1389-5567(03)00025-X.
- [30] X. D. Sun, M. G. Fan, X. J. Meng, et E. T. Knobbe, « Acidichromic effects in spiro(1,3,3-trimethylindolo-2,3'-naphth[1,2-b]-1,4-oxazine) a photochromic compound I. Absorption characteristics », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 102, n° 2-3, p. 213-216, 1997, doi: 10.1016/S1010-6030(96)04480-2.
- [31] A. Agranat et Y. Yacoby, « A correlation between a dielectric induced photorefractive effect and the photochromic effect », *Solid State Commun.*, vol. 52, n° 5, p. 531-534, 1984, doi: 10.1016/0038-1098(84)90870-6.
- [32] H. Le Bozec et V. Guerschais, « Photochromic bipyridyl metal complexes: Photoregulation of the nonlinear optical and/or luminescent properties », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 16, n° 12, p. 1172-1182, 2013, doi: 10.1016/j.crci.2013.06.001.
- [33] K. Uchida, N. Izumi, S. Sukata, Y. Kojima, S. Nakamura, et M. Irie, « Photoinduced Reversible Formation of Microfibrils on a Photochromic Diarylethene Microcrystalline Surface », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, n° 39, p. 6470-6473, 2006, doi: 10.1002/anie.200602126.
- [34] R. Pardo, M. Zayat, et D. Levy, « Photochromic organic-inorganic hybrid materials », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, n° 2, p. 672-687, 2011, doi: 10.1039/c0cs00065e.
- [35] S. V. Paramonov, V. Lokshin, et O. A. Fedorova, « Spiropyran, chromene or spirooxazine ligands: Insights into mutual relations between complexing and photochromic properties », *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 12, n° 3, p. 209-236, 2011, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.09.001.
- [36] R. N. Macnair, « Photochromism\* in triphenylmethanes », *Photochem. Photobiol.*, vol. 6, n° 11, p. 779-797, 1967.
- [37] G. H. Brown, « Photochromism », in *Techniques of Chemistry*, John Wiley & Sons., vol. 3, New York, 1971.
- [38] V. Malatesta, « Photodegradation of Organic Photochromes », in *Organic Photochromic and Thermo-chromic Compounds*, J. C. Crano and R. J. Guglielmetti., p.65-166, 1999, doi : 10.1007/0-306-46912-X\_3.
- [39] M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, et A. Sour, « Ligand-Driven Light-Induced Spin Change (LD-LISC): A Promising Photomagnetic Effect », in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, vol. 234, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 261-276, 2004.
- [40] B. Rösner *et al.*, « Reversible Photoswitching of a Spin-Crossover Molecular Complex in the Solid State at Room Temperature », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, n° 44, p. 12976-12980, 2015, doi: 10.1002/anie.201504192.
- [41] E. Freysz, S. Montant, S. Létard, et J.-F. Létard, « Single laser pulse induces spin state transition within the hysteresis loop of an Iron compound », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 394, n° 4-6, p. 318-323, 2004, doi: 10.1016/j.cplett.2004.07.017.
- [42] W. Hellel, A. Ould Hamouda, J. Degert, J. F. Létard, et E. Freysz, « Switching of spin-state complexes induced by the interaction of a laser beam with their host matrix », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 14, p. 143304-143310, 2013, doi: 10.1063/1.4824028.

- 
- [43] G. Chastanet, M. Lorenc, R. Bertoni, et C. Desplanches, « Light-induced spin crossover—Solution and solid-state processes », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 21, n° 12, p. 1075-1094, 2018, doi: 10.1016/j.crci.2018.02.011.
- [44] A. B. Matevosyan, L. A. Gasparyan, et N. B. Knyazyan, « The effect of glass composition and structure on photochromic properties of LiF–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glassy materials », *Theor. Found. Chem. Eng.*, vol. 51, n° 5, p. 781-785, 2017, doi: 10.1134/S0040579517050165.
- [45] Y. Ohko *et al.*, « Multicolour photochromism of TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles », *Nat. Mater.*, vol. 2, n° 1, p. 29-31, 2003, doi: 10.1038/nmat796.
- [46] A. V. Vinogradov, A. V. Agafonov, et V. V. Vinogradov, « Low-temperature sol–gel synthesis photochromic Cu/TiO<sub>2</sub> films », *J. Alloys Compd.*, vol. 515, p. 1-3, 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.11.004.
- [47] D. M. Tobaldi *et al.*, « Cu–TiO<sub>2</sub> Hybrid Nanoparticles Exhibiting Tunable Photochromic Behavior », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 41, p. 23658-23668, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b07160.
- [48] B. Hui *et al.*, « Photoresponsive and wetting performances of sheet-like nanostructures of tungsten trioxide thin films grown on wood surfaces », *RSC Adv*, vol. 5, n° 90, p. 73566-73574, 2015, doi: 10.1039/C5RA10479C.
- [49] A. I. Gavrilyuk, « Photochromism in WO<sub>3</sub> thin film », *Electrochimica*, n° 44, p. 3027-3037, 1999.
- [50] H. I. Villafán Vidales, A. Jiménez-González, A. Bautista-Orozco, C. A. Arancibia-Bulnes, et C. A. Estrada, « Solar production of WO<sub>3</sub>: a green approach », *Green Process. Synth.*, vol. 4, n° 3, p. 167-177, 2015, doi: 10.1515/gps-2014-0102.
- [51] A. I. Gavrilyuk, « A dramatic increase of photochromic sensitivity in the case of hydrogen photochromism in WO<sub>3</sub> », *Tech. Phys. Lett.*, vol. 39, n° 10, p. 928-931, 2013, doi: 10.1134/S1063785013100180.
- [52] P.-R. Huang, Y. He, C. Cao, et Z.-H. Lu, « Impact of lattice distortion and electron doping on  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> electronic structure », *Sci. Rep.*, vol. 4, n° 1, p. 7131-7138, 2015, doi: 10.1038/srep07131.
- [53] F. Ferreira, « Lithium insertion and electrochromism in polycrystalline molybdenum oxide films », *Solid State Ion.*, vol. 136-137, n° 1-2, p. 357-363, 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00483-5.
- [54] C.-K. Huang, « Lithium Insertion in Several Molybdenum(IV) Oxide Phases at Room Temperature », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, n° 2, p. 408-412, 1988, doi: 10.1149/1.2095628.
- [55] C. Julien et B. Yebka, « Electrochemical Features of Lithium Batteries Based on Molybdenum-Oxide Compounds », in *Materials for Lithium-Ion Batteries*, C. Julien et Z. Stoyanov, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 2000, p. 263-277.
- [56] Y. Wang, L. Pan, Y. Li, et A. I. Gavrilyuk, « Hydrogen photochromism in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layers prepared by the sol–gel technology », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, p. 384-391, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.06.167.
- [57] Y. Wang, Y. Lee, J. Jhao, et A. Gavrilyuk, « Hydrogen photochromism in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layers prepared by sol–gel technology with the use of dimethylformamide as a hydrogen donor », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 86, n° 1, p. 126-134, 2018, doi: 10.1007/s10971-018-4614-1.
- [58] S. Songara *et al.*, « Synthesis and studies on photochromic properties of vanadium doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 209, n° 1, p. 68-73, 2010, doi: 10.1016/j.jphotochem.2009.11.001.
- [59] L. Pan *et al.*, « Hydrogen photochromism in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powders », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, n° 38, p. 20828-20833, 2014, doi: 10.1039/C4CP02834A.
- [60] M. M. Abraham, « Photochromic insulating crystal », brevet n°4572618, Etats-unis, 1986.

- [61] K. TANAKA, Y. HAMAKAWA, K. WAKING, et M. MURATA, « Photochromic Effect in Fe-Doped PLZT Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, n° 11-12, p. 465–469, 1976.
- [62] B. W. Faughnan et Z. J. Kiss, « Photoinduced Reversible Charge-Transfer Processes in Transition-Metal-Doped Single-Crystal SrTiO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, n° 18, p. 1331, 1968.
- [63] K. Tanaka et Y. Hamakawa, « Photochromic effect in impurity-doped PLZT ceramics », *Electron. Lett.*, vol. 10, n° 17, p. 350–351, 1974.
- [64] Y. Zhuang, J. Ueda, et S. Tanabe, « Photochromism and white long-lasting persistent luminescence in Bi<sup>3+</sup>-doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics », *Opt. Mater. Express*, vol. 2, n° 10, p. 1378-1383, 2012.
- [65] T. M. Oliveira, C. Santos, A. F. Lima, et M. V. Lalic, « Antisite defect as rule for photorefractive, photochromic and photocatalytic properties of Bi<sub>12</sub>MO<sub>20</sub> (M = Ge, Si, Ti) sillenite crystals », *J. Alloys Compd.*, vol. 720, p. 187-195, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.247.
- [66] J. Friedel, « Structure des centres colorés », *J. Phys. Colloq.*, vol. 28, n° C4, p. 3-9, 1967, doi: 10.1051/jphyscol:1967401.
- [67] Q. Zhang *et al.*, « Tunable Luminescence Contrast of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>4.5</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>:Re (Re = Sm, Pr, Er) Photochromics by Controlling the Excitation Energy of Luminescent Centers », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 50, p. 34581-34589, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b11825.
- [68] Y. Zhang, L. Luo, K. Li, W. Li, et Y. Hou, « Light-controlled reversible photoluminescence modulation in photochromic Sr<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 51, n° 36, p. 365102-365113, 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aad531.
- [69] Ms. J. A. Sobrinho, J. H. K. S. Monteiro, M. R. Davolos, M. A. Cebim, et A. M. Pires, « Photoluminescence and Scintillation Modulation Upon UV/X-ray-Induced Photochromism in Europium Tungstate Phosphors », *ChemistrySelect*, vol. 2, n° 12, p. 3538-3548, 2017, doi: 10.1002/slct.201700287.
- [70] J. Guifang, Y. Hu, L. Chen, et X. Wang, « Photochromism of Europium and Gadolinium Co-Doped Barium », *ECS Solid. Stat. Lett.*, vol. 1, n° 1, p. 1-3, 2012.
- [71] Y. Jin, Y. Hu, Y. Fu, Z. Mu, et G. Ju, « Reversible white and light gray photochromism in europium doped Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> », *Mater. Lett.*, vol. 134, p. 187-189, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.07.084.
- [72] Y. Lv, Y. Jin, C. Wang, L. Chen, G. Ju, et Y. Hu, « Sr<sub>3</sub>YLi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F:Eu<sup>2+</sup>, Ln<sup>3+</sup> : colorless-magenta photochromism and coloration degree regulation through Ln<sup>3+</sup> co-doping », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 69, p. 43700-43707, 2017, doi: 10.1039/C7RA08090E.
- [73] Y. Lv, Y. Jin, C. Wang, G. Ju, F. Xue, et Y. Hu, « Reversible white-purple photochromism in europium doped Sr<sub>3</sub>GdLi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F powders », *J. Lumin.*, vol. 186, p. 238-242, 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.02.052.
- [74] Y. Jin, Y. Hu, Y. Fu, L. Chen, G. Ju, et Z. Mu, « Reversible colorless-cyan photochromism in Eu<sup>2+</sup>-doped Sr<sub>3</sub>YNa(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F powders », *J Mater Chem C*, vol. 3, n° 36, p. 9435-9443, 2015, doi: 10.1039/C5TC01797A.
- [75] Y. Jin, Y. Lv, C. Wang, G. Ju, H. Wu, et Y. Hu, « Design and control of the coloration degree for photochromic Sr<sub>3</sub>GdNa(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F:Eu<sup>2+</sup> via traps modulation by Ln<sup>3+</sup> (Ln = Y, La-Sm, Tb-Lu) co-doping », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 245, p. 256-262, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2017.01.129.
- [76] S. Kamimura, H. Yamada, et C.-N. Xu, « Purple photochromism in Sr<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> with layered perovskite-related structure », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 3, p. 031110-031115, 2013, doi: 10.1063/1.4788752.

- 
- [77] Y. Zhang, L. Luo, K. Li, W. Li, et Y. Hou, « Reversible up-conversion luminescence modulation based on UV-VIS light-controlled photochromism in Er<sup>3+</sup> doped Sr<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> », *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, n° 48, p. 13148-13156, 2018, doi: 10.1039/C8TC04725A.
- [78] T. Yu. Sizova, V. Yu. Veslopolova, R. Yu. Shendrik, A. V. Egranov, E. A. Radzhabov, et A. A. Shalaev, « Divalent rare-earth ions Pr, Sm, Ho, Er, Tm, and Yb in crystals of alkaline-earth fluorides », *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, vol. 81, n° 9, p. 1090-1093, 2017, doi: 10.3103/S1062873817090234.
- [79] T. Sizova et E. Radzhabov, « Photochromism in Calcium and Strontium Fluoride Crystals Doped With Rare-Earths Ions », *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 59, n° 5, p. 2098-2101, 2012, doi: 10.1109/TNS.2012.2190423.
- [80] R. Shendrik, A. S. Myasnikova, T. Y. Sizova, et E. A. Radzhabov, « Luminescence of photochromic centers in calcium fluoride crystals doped with Lu<sup>3+</sup> ions », *Radiat. Meas.*, vol. 90, p. 127-131, 2016, doi: 10.1016/j.radmeas.2015.12.042.
- [81] K. Li, L. Luo, Y. Zhang, W. Li, et Y. Hou, « The upconversion luminescence modulation and its enhancement in Er<sup>3+</sup>-doped Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> based on photochromic reaction », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, n° 12, p. 5640-5650, 2018, doi: 10.1111/jace.15879.
- [82] H. Sun, J. Liu, X. Wang, Q. Zhang, X. Hao, et S. An, « (K,Na)NbO<sub>3</sub> ferroelectrics: a new class of solid-state photochromic materials with reversible luminescence switching behavior », *J Mater Chem C*, vol. 5, n° 35, p. 9080-9087, 2017, doi: 10.1039/C7TC03076B.
- [83] Y. Zhang *et al.*, « Reversible luminescence modulation of Ho-doped K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> piezoelectrics with high luminescence contrast », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 101, n° 6, p. 2305-2312, 2018, doi: 10.1111/jace.15389.
- [84] Y. Yonezaki et S. Takei, « Photochromism and emission-color change in Ba<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-based phosphors », *J. Lumin.*, vol. 173, p. 237-242, 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.01.026.
- [85] Y. Yonezaki, S. Takei, et K. Ogawa, « Room-temperature emission-color switching of Ba<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: Eu<sup>2+</sup> and the photochemical reaction mechanism », *J. Lumin.*, vol. 188, p. 12-17, 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.04.004.
- [86] J. P. Chaminade, A. Garcia, T. Gaewdang, M. Pouchard, J. Grannec, et B. Jacquier, « Reversible photoionization process in luminescent Ce<sup>3+</sup> doped elpasolite-type fluoroindates », *Radiat. Eff. Defects Solids*, vol. 135, n° 1-4, p. 137-141, 1995, doi: 10.1080/10420159508229823.
- [87] L. Cornu, M. Gaudon, O. Toulemonde, et P. Veber, « Optical contrast and cycling of bistable luminescence properties in Rb<sub>2</sub>KIn<sub>(1-x)</sub>Ce<sub>x</sub>F<sub>6</sub> compounds », *Dalton Trans.*, p. 3380-3387, 2013, doi: 10.1039/c5dt04772b.
- [88] L. Cornu *et al.*, « Discussion on the Structure Stability and the Luminescence Switch under Irradiation of a Ce-Doped Elpasolite Compound », *Chem. - Eur. J.*, vol. 21, n° 13, p. 5242-5251, 2015, doi: 10.1002/chem.201405784.
- [89] O. V. Kopyshinsky, B. A. Okhrimenko, S. E. Zelensky, B. A. Danilchenko, et O. P. Shakhov, « Laser- and  $\gamma$ -induced transformations of optical spectra of indium-doped sodium borate glass », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 15, n° 23, p. 3919-3929, 2003, doi: 10.1088/0953-8984/15/23/307.

## Chapitre 2 : Photochromisme rédox de matériaux fluorés de type double pérovskite

### Introduction

Ce chapitre traite des travaux réalisés sur des matériaux dérivant d'un point de vue structural des agencements pérovskites. Les matériaux étudiés,  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{NaInF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{InF}_6$  et  $\text{CaSnF}_6$  dopés avec 2% de cérium, présentent tous des propriétés de photochromoluminescence. Ils peuvent être divisés en deux familles, les composés de structure elpasolite d'une part, assimilables à des pérovskites doubles : matrices  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{NaInF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{InF}_6$ , et les composés de matrice  $\text{CaSnF}_6$  de réseau cristallin de type  $\text{ReO}_3$  double, « pérovskites halogénées », d'autre part.

L'environnement de l'ion dopant et la géométrie du polyèdre de coordination modifiant fortement les propriétés de luminescence, une étude structurale de ces différentes matrices sera présentée dans un premier temps. Une modélisation quantique à l'échelle atomique sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été effectuée pour les matrices  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  et  $\text{CaSnF}_6$  en vue d'identifier la chimie des défauts ponctuels susceptible d'être prévalente dans ces matrices ainsi que les conséquences géométriques globales/locales associées à la substitution cationique mise en œuvre. Les propriétés photochromoluminescentes sont décrites dans un second temps.

Le composé  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Ce}^{3+}$ , dont les propriétés optiques ont déjà été évoquées au chapitre précédent (section II.5.2.iii), et largement exposées dans la thèse de L. Cornu [1], fera office de matériau de référence. Les travaux publiés en 1995 par Chaminade *et al.* [2] puis par Buñuel *et al.* en 1999 [3] faisaient déjà état de l'instabilité des propriétés de luminescence du cérium dans  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ . Ainsi, parallèlement à des études structurales (diffraction des rayons X), physico-chimiques (spectroscopie Raman et magnétisme) et spectroscopiques (photoluminescence), une modélisation quantique a été mise en place en vue d'apporter un premier éclairage concernant la discrimination de certains types de modèles de défauts ponctuels.

Les composés calcium-étain seront enfin étudiés dans un troisième temps. Différentes voies de synthèse seront proposées et la morphologie des poudres obtenues sera caractérisée. Deux pourcents de l'étain sa été substitué par un dopant ( $\text{Ce}^{3+}$  ou  $\text{Pr}^{3+}$ ) afin d'étudier la photochromoluminescence de ces matériaux. L'effet du dopage sur les propriétés structurales, spectroscopiques et optiques de ces composés sera caractérisé par DFT et diverses analyses chimiques.



---

## I. Travail pré-expérimental : présentation des compositions – structure étudiées et calculs DFT

### I.1. Familles structurales et filiation structurale entre les familles

Tous les matériaux décrits dans ce chapitre sont dérivés ou apparentés à la structure pérovskite. Cette dernière constitue une des principales familles de matériaux inorganiques et représente l'un des prototypes cristallins les plus importants de la chimie du solide tant du point de vue fondamental qu'appliqué. La dénomination pérovskite désignait à l'origine le minéral  $\text{CaTiO}_3$  et a été décrite pour la première fois en 1830 par Gustav Rose puis nommée en hommage au célèbre minéralogiste Lev Aleksevich von Perovski. D'après Johnsson et Lemmens, la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$ , qualifiée d'idéale, cristallise dans le groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  avec un paramètre de maille  $a_p \approx 4 \text{ \AA}$  [4]. Par extension, l'appellation pérovskite désigne tout matériau de structure  $\text{ABX}_3$  formée sur la base d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $\text{BX}_6$  liés par les sommets. Les cations A possèdent généralement un rayon ionique élevé et occupent toutes les cavités cuboctaédriques délimitées par huit octaèdres  $\text{BX}_6$  [5]. La large gamme de propriétés physiques telle que la ferroélectricité, la diélectricité, la pyroélectricité et la piézoélectricité [6] des composés de structure pérovskite est due à la possibilité d'incorporer presque tous les éléments du tableau périodique dans sa structure.

Différents matériaux pérovskites peuvent être distingués en fonction de la nature du contre-ion (X).

La structure des composés  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  et  $\text{CaSnF}_6$  (pérovskite métallique halogénée) est formée d'une chaîne strictement alternée d'octaèdres  $\text{CaX}_6$  et  $\text{SnX}_6$  et est décrite comme une structure «double -  $\text{ReO}_3$ » [7] de paramètre de maille  $a_0 = 2 a_p \approx 8\text{-}9 \text{ \AA}$ . Ici, par rapport à la composition générale des pérovskites  $\text{ABX}_3$ , ces pérovskites halogénées ont donc pour formule générique  $\text{BB}'\text{X}_6$  (ou  $2 \times \text{B}_{0.5}\text{B}'_{0.5}\text{X}_3$ ). C'est la stricte alternance des cations B ( $\text{Ca}^{2+}$ , dans notre cas) et B' ( $\text{Sn}^{4+}$ ) qui provoque le doublement du paramètre de maille. Notons aussi, l'absence de cations A : les cuboctaèdres sont vides.

Le même type d'ordre chimique sur le site B est retrouvé dans les structures elpasolites. Ainsi, les elpasolites sont assimilables à une double pérovskite ordonnée de type  $\text{A}_2\text{BB}'\text{F}_6$ . De telles pérovskites ont donc un paramètre de maille doublé par rapport à la pérovskite tel que  $8 \text{ \AA} < 2a_p < 9 \text{ \AA}$ . Elles sont appelées elpasolites [8] car elles ont été découvertes pour la première fois en 1883 dans le comté d'El Paso. Dans ce système, il existe une liaison B-F ou B'-F forte et rigide au sein des octaèdres  $\text{BF}_6$  et  $\text{B}'\text{F}_6$ , liés par ailleurs entre eux par des ions fluorure situés aux sommets des octaèdres. Les

phases  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  et  $\text{K}_2\text{NaInF}_6$  cristallisent toutes les deux dans cette structure. Enfin, un cas particulier de l'elposolite est la cryolite  $\text{A}_3\text{BX}_6$  (nommé d'après le minéral archétype  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) dans laquelle les atomes A occupent la moitié des octaèdres et tous les sites cuboctaèdres, comme c'est le cas pour le composé  $\text{K}_3\text{InF}_6$ .

Les différentes structures cristallines développées au cours de ce chapitre, ont ainsi en commun d'être bâties autour d'un squelette tridimensionnel d'octaèdres joints par les sommets ; elles possèdent donc une filiation avec la structure pérovskite illustrée figure I-1.

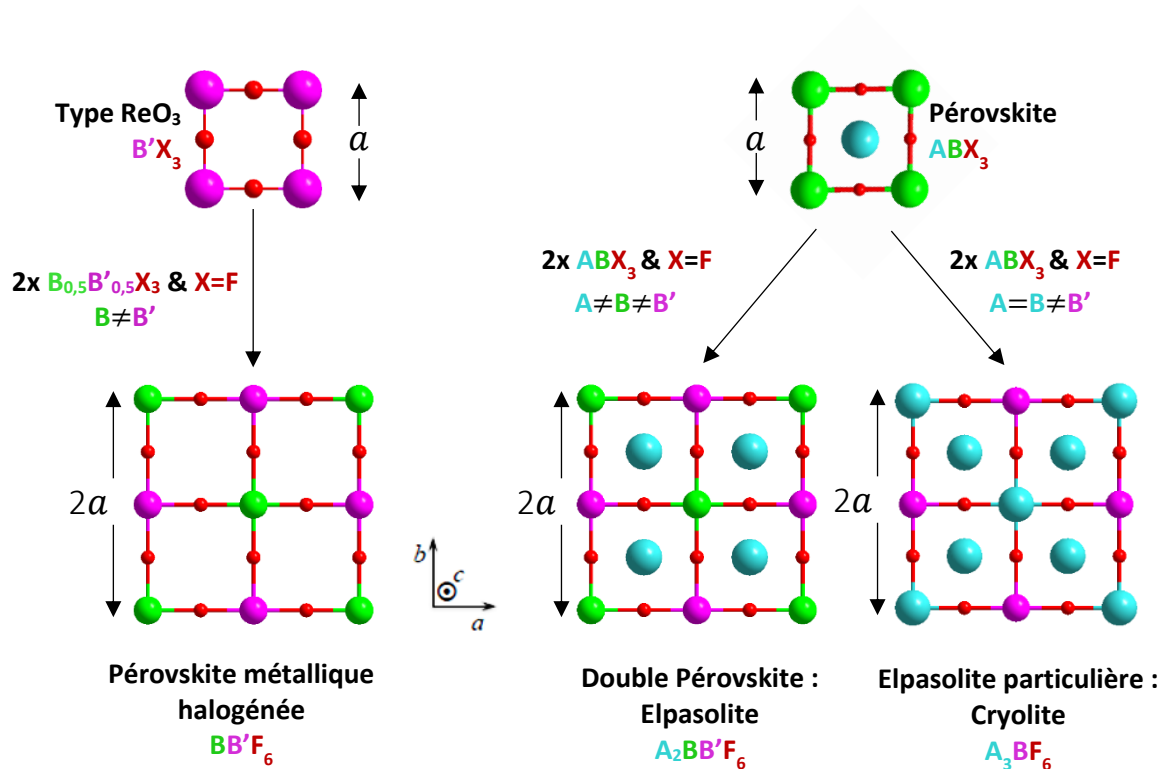


Figure I-1 : Filiation structurale/parenté entre les structures étudiées.

## I.2. Facteur de Goldschmidt

Dans le cas d'une pérovskite idéale, on considère que tous les ions sont tangents entre eux et que le réseau tridimensionnel formé par les octaèdres est régulier conduisant à un système cristallin cubique. Néanmoins, selon la nature des ions constituant la pérovskite, le degré de symétrie peut être abaissé. Le rapport des rayons ioniques le long des arêtes par rapport à la « petite diagonale » de la maille indique ainsi la compatibilité entre les ions A et les ions B. Une compatibilité parfaite donne lieu

à une structure pérovskite cubique idéale. Une « frustration » stérique, apparaissant si le rapport de taille entre les cations A et B n'est pas idéal, peut être quantifiée. Cette frustration stérique est donnée par le facteur de Goldschmidt (t). Dans le cas de nos dérivés pérovskites doubles, elpasolite et cryolite, le facteur t s'écrit [9]:

$$t = \frac{\sqrt{2}(R_A + R_F)}{(R_B + R_{B'} + 2R_F)}$$

avec  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_{B'}$  et  $R_F$  respectivement les rayons ioniques des atomes A (en coordinence 12), B et B' (en coordinence 6) et F, donnés par Shannon et Prewitt [10]. Les matériaux d'étude ayant tous  $X=F$ , seuls les cations A, B et/ou B' seront responsables des changements de symétrie de la structure.

La stabilité de  $\text{CaSnF}_6$  ne sera pas discutée à l'aide de ce facteur car la structure ne possède pas de cation en site cuboctaédrique. L'absence de frustration stérique permet la cristallisation pour l'ensemble des compositions possibles dans un système cristallin cubique.

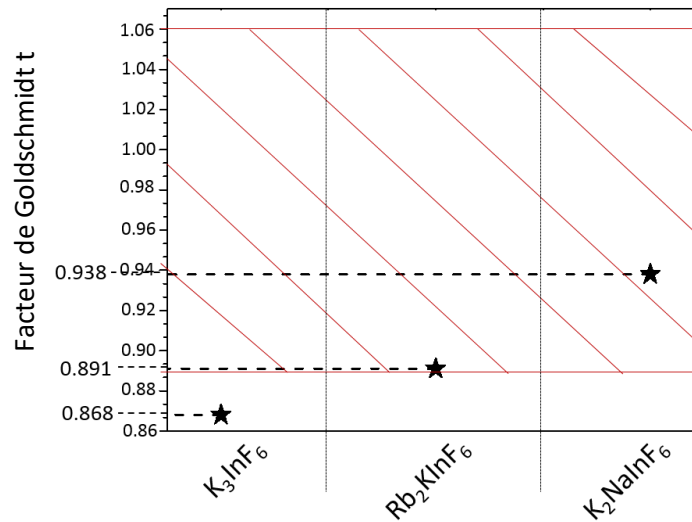
Expérimentalement, la structure pérovskite est de symétrie prototype cubique pour  $0,89 \leq t \leq 1,06$  (zone rouge hachurée figure I-2). Si « t » est en dehors de ces limites, des modifications structurales peuvent être observées et la structure s'écarte de l'idéalité. Une valeur inférieure à 1 indique que les sites octaédriques sont trop grands par rapport aux sites cuboctaédriques et un facteur de Goldschmidt supérieur à 1 indique au contraire que les sites octaédriques sont trop petits. Un rapport de rayon non idéal engendre des contraintes structurales qui sont largement reconnues comme étant à l'origine des distorsions dans la structure pérovskite : rotation des octaèdres ou décentrage du cation central du centre géométrique des octaèdres. Dans les elpasolites ou cryolites, ces distorsions sont associées à un changement de système cristallin, en allant vers des réseaux distordus comme le système monoclinique (tableau I-1).

**Tableau I-1** : Exemple de facteur de Goldschmidt et de distorsions observées dans la littérature.

Composés	$\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$	$\text{K}_2\text{NaYF}_6$	$\text{Rb}_2\text{KYF}_6$	$\text{K}_2\text{NaAlF}_6$	$\text{Rb}_2\text{KScF}_6$	$\text{K}_3\text{LuF}_6$
t	0,942	0,917	0,873	0,996	0,901	0,857
Système cristallin	Cubique	Mono-clinique	Mono-clinique	Cubique	cubique	Mono-clinique
Référence	[11]	[11]	[12]	[13]	[14]	[15]

Les bornes définies plus haut sont en fait une moyenne empirique du facteur « t ». Elles donnent généralement une bonne idée de la tendance d'une phase à s'écarter ou non de la structure cubique idéale. Certaines phases peuvent cependant faire exception. La phase  $\text{K}_2\text{NaYF}_6$  par exemple

crystallise dans un réseau monoclinique bien qu'ayant un facteur de Goldschmidt ( $t = 0,917$ ) dans la zone de stabilité de la maille cubique.

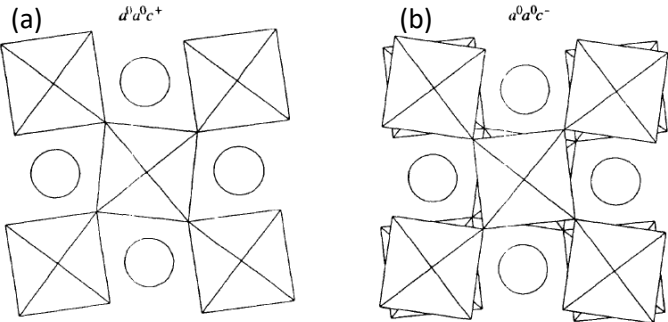


**Figure I-2 :** Facteur de Goldschmidt calculé à l'aide des rayons extraits de la table Shannon-Prewitt pour  $K_3InF_6$ ,  $Rb_2KInF_6$  et  $K_2NaInF_6$ , la zone rouge hachurée désigne les limites de stabilité de la pérovskite avec un système cristallin cubique.

La figure I-2 révèle que la phase  $K_2NaInF_6$  possède un facteur de Goldschmidt ( $t[K_2NaInF_6] = 0,938$ ) situé dans les bornes de stabilité de la pérovskite cubique et devrait donc cristalliser dans ce système. La phase  $K_3InF_6$  en revanche, possède un facteur de Goldschmidt en dessous de la limite basse ( $t[K_3InF_6] = 0,868 < 0,89$ ). On s'attend donc à un abaissement de la symétrie associé à une déformation de la structure. L'elpasolite  $Rb_2KInF_6$  étant située juste au niveau de la limite basse ( $t[Rb_2KInF_6] = 0,891$ ), on peut s'attendre à voir conserver la symétrie cubique mais avec des octaèdres légèrement distordus ou disposés en « chevron ».

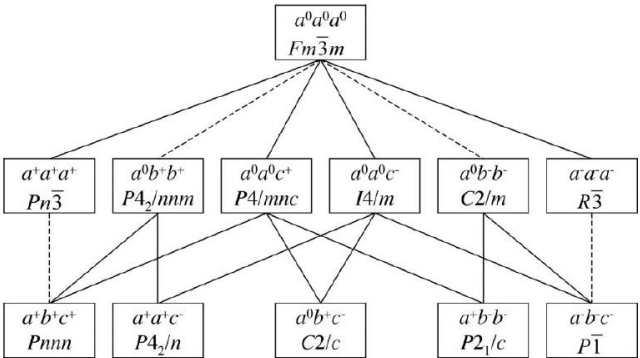
Lorsqu'un dérivé pérovskite s'écarte de l'idéalité, l'ensemble des distorsions structurales associées sont illustrées sur la base des notations standard de 1972 issues de la théorie de Glazer [16]. Ces notations reposent sur la rotation des octaèdres autour de chacun des trois axes cartésiens  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  (parallèles aux paramètres) de la maille cristalline. Les lettres a, b et c sont respectivement associées aux rotations autour de ces axes. Dans le cas d'une rotation de même amplitude selon plusieurs axes, la lettre est répétée. Par exemple, « aaa » sera noté pour un système où toutes les rotations sont identiques tandis que la notation « aac » sera employée pour un système où l'angle de rotation autour de l'axe z est différent de l'angle de rotation autour des axes x et y. Un exposant est ensuite affecté à chaque lettre et décrit l'alternance de rotation d'une couche d'octaèdre n à la suivante n+1. Un « 0 » est utilisé lorsqu'il n'y a pas de rotation. Un « + » lorsque les octaèdres tournent en phase (les couches

n et n + 1 ont le même sens de rotation) et un «-» lorsque les octaèdres tournent en antiphase (le sens de rotation des couches n et n + 1 est inversé). Un exemple parlant est la comparaison entre les deux systèmes distordus par les rotations  $a^0a^0c^+$  et  $a^0a^0c^-$  [17] représentés figure I-3. Dans ces deux systèmes, tous les octaèdres tournent parallèlement à l'axe z, uniquement. Notons que la rotation d'un octaèdre force les quatre octaèdres voisins dans le plan (001) à tourner dans un sens opposé à ce premier. Le long de l'axe z, les couches d'octaèdres tourneront, d'un plan à l'autre, dans le même sens dans le cas du système  $a^0a^0c^+$  (figure I-3a) et dans des sens opposés dans le système  $a^0a^0c^-$  (figure I-3b).



**Figure I-3 :** Représentation selon l'axe z de deux couches d'octaèdres  $BX_6$  pour (a) le système de rotation  $a^0a^0c^+$  et (b) le système d'inclinaison  $a^0a^0c^-$ . Les cercles ronds représentent les ions A (extrait [17]).

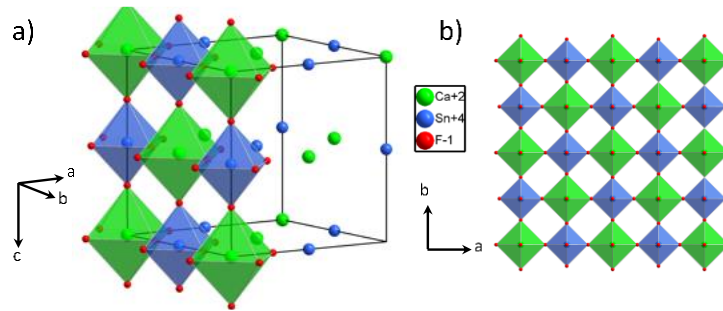
Les travaux de Bock et Müller en 2002 [18] rapportent l'étude des groupes de symétrie associés aux dérivés pérovskite dont les doubles pérovskites. Cette étude a ensuite été reprise par Howard *et al.* en 2003 [19]. Ces derniers présentent notamment un organigramme illustrant les relations de groupe et de sous-groupe d'espace associées aux différentes rotations des octaèdres dans les doubles pérovskites (figure I-4).



**Figure I-4 :** Représentation des relations groupe / sous-groupe selon les rotations octaédriques dans les doubles pérovskites [19]. Les lignes pointillées représentent des transitions de phase de premier ordre selon la théorie de Landau [20]. Le groupe d'espace  $Fm-3m$  est l'aristotype de tous les hétérotypes dérivés.

### I.3. Présentation structurale de la pérovskite halogénée : $\text{CaSnF}_6$

Comme évoqué dans la section précédente,  $\text{CaSnF}_6$  est une pérovskite halogénée de type  $\text{BB}'\text{F}_6$  (figure I-5). La disposition des atomes dans la maille se décrit à l'aide des positions de Wyckoff comme suit : le calcium est situé en position 4a (0; 0; 0) tandis que l'étain est en position 4b (0,5; 0,5; 0,5). Ces deux métaux forment des octaèdres de  $\text{CaF}_6$  et  $\text{SnF}_6$  strictement alternés dont les fluors sont positionnés en 24e (x; 0; 0).

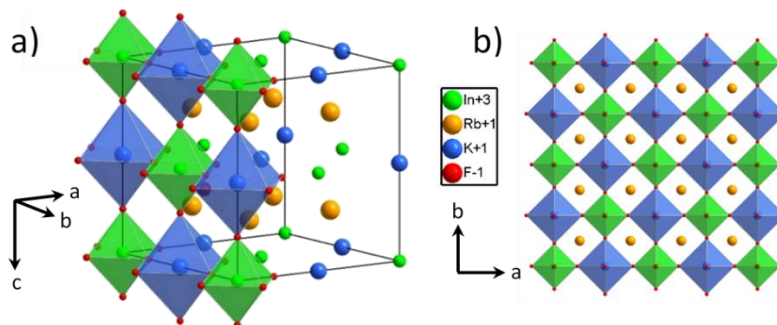


**Figure I-5** : Représentation de  $\text{CaSnF}_6$  en symétrie cubique  $\text{Fm-3m}$  en trois dimensions (a) et dans le plan  $x\text{Oy}$  (b).

### I.4. Présentation structurale des composés elpasolites et cryolite.

Le composé  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  cristallise, à température ambiante, dans une maille de symétrie cubique de type double pérovskite  $\text{A}_2\text{BB}'\text{F}_6$  avec un groupe d'espace  $\text{Fm-3m}$  [1] (figure I-6). Les ions sont situés en 4a (0; 0; 0) pour l'indium, 4b (0,5; 0,5; 0,5) pour le potassium et 8c (0,25; 0,25; 0,25) pour le rubidium. Les atomes de fluor sont positionnés en 24e (x; 0; 0) (figure I-6) ou 96j (x; 0; z). Le choix de ces deux positions a été discuté dans la thèse de L. Cornu [1]. Il se posera à nouveau dans la partie dévolue à l'étude structurale expérimentale de ce composé (section II.1.2).

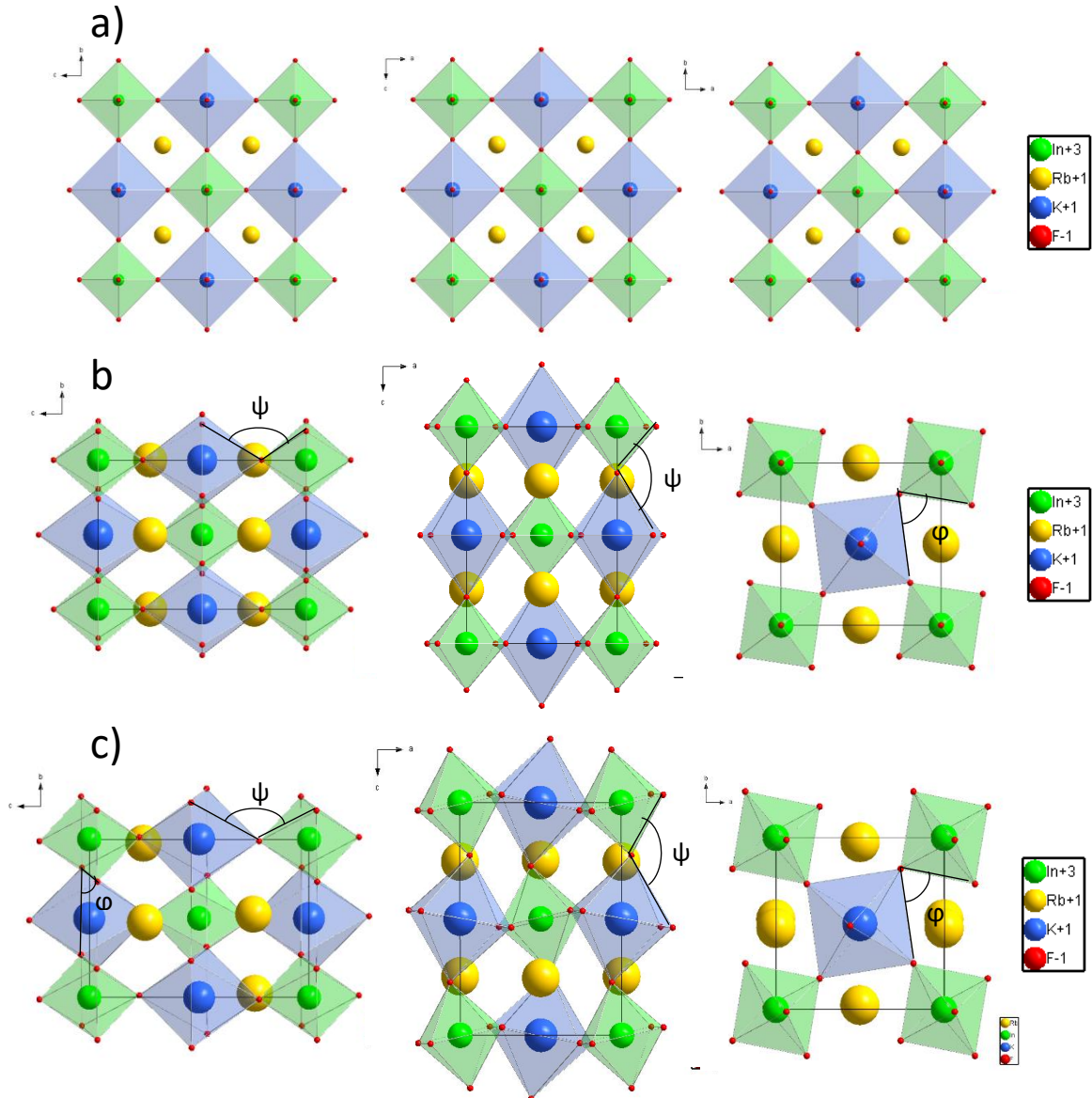
Par souci de simplification, les structures représentées dans cette section et les modélisations effectuées ont été faites avec des ions fluorure en position 24e (figure I-6).



**Figure I-6** : Représentation de  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  en symétrie cubique  $\text{Fm-3m}$  idéale en 3D (a) et dans le plan  $x\text{Oy}$  (b) pour des ions fluorure positionnés en 24e.

---

Le composé elpasolite  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  est référencé comme changeant de symétrie cristalline avec un abaissement de température. L'identification des différents polymorphes de l'elpasolite découlent des études à basse température de L. Cornu [1] et d'Aleksandrov *et al.* [22] effectuées sur des monocristaux non-dopés de  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ . Ces travaux montrent que l'elpasolite  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  en possède trois représentés figure I-7 :  $\text{Fm-3m}$  /  $\text{I4/m}$  et  $\text{P2}_1/\text{c}$ . Les deux transitions de phase avec l'abaissement de la température correspondent au passage du groupe d'espace  $\text{Fm-3m}$  à  $\text{I4/m}$  puis de  $\text{I4/m}$  à  $\text{P2}_1/\text{C}$ . La première transition apparaît vers  $10^\circ\text{C}$  et s'accompagne d'une rotation des octaèdres selon l'axe  $c$  en antiphase avec la couche  $n+1$ . La symétrie cubique (figure I-7a) disparaît au profit d'une symétrie quadratique (figure I-7b) (groupe d'espace  $\text{I4/m}$ ). La seconde transition se produit vers  $-9^\circ\text{C}$ . En deçà de cette température, une rotation des octaèdres dans les trois directions de l'espace ainsi qu'une légère distorsion angulaire d'un des angles élémentaires ( $\beta = 89.88^\circ$ ) de la maille sont constatées. Ces deux changements provoquent la transition d'une maille quadratique à une maille monoclinique (figure I-7c) (groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{c}$ ).

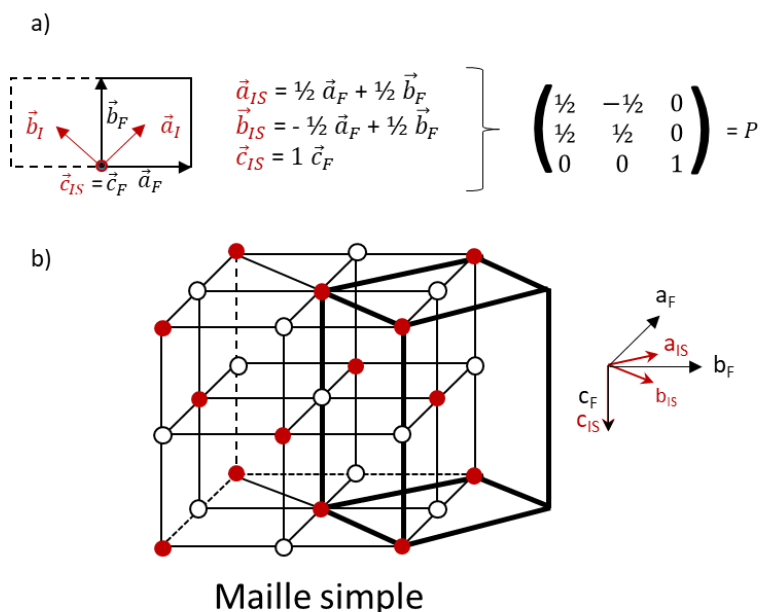


**Figure I-7 :** Représentation de la première couche d'atomes n des différentes variétés allotropiques de la structure elpasolite ; (a) cubique (Fm-3m), (b) quadratique (I4/m) et (c) monoclinique (P2<sub>1</sub>/c) selon le plan YOZ, XOZ et XOY respectivement avec  $\psi$  et  $\phi$  les angles de rotations des octaèdres selon l'axe c et selon le plan ab.

Les changements de groupe à sous-groupe peuvent être décrits à partir d'une matrice de passage (notée P). Par exemple, la matrice P qui permet de passer de Fm-3m à I4/m se détermine à l'aide des relations entre les paramètres de maille telles que :

$$(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})_{I4/m} = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})_{Fm-3m} * P$$





**Figure I-8** : Représentation schématique 2D (a) et 3D (b) du passage Fm-3m à I4/m (trait épais) pour une maille simple (IS). Seuls les atomes en sites octaédriques (rouge : In et blanc : potassium) ont été représentés.

Les paramètres de la maille I4/m (maille simple « IS » figure I-8) valent alors  $\vec{a}_{IS} = \vec{b}_{IS} = \vec{a}_F * \sqrt{2}/2$  et  $\vec{c}_{IS} = \vec{c}_F$ . [17]. Dans certains cas, une maille I4/m double « ID » peut aussi être considérée, avec  $\vec{a}_{ID} = \vec{b}_{ID} = \vec{a}_F * \sqrt{2}$  et  $\vec{c}_{ID} = 2 \vec{c}_F$ .

Les deux autres phases  $K_2NaInF_6$  et  $K_3InF_6$ , décrites brièvement dans cette partie I.1, seront analysées plus précisément dans la partie suivante à l'aide de diverses techniques spectroscopiques. La littérature s'accorde à dire que le groupe d'espace dans lequel cristallise la phase elpasolite  $K_2NaInF_6$  est Fm-3m [22] tandis que celui de la cryolite  $K_3InF_6$  est sujet à controverse [24]–[26].

### I.5 Modélisation de la matrice $Rb_2KInF_6$ pure

Les différents polymorphes de  $Rb_2KInF_6$ , observés expérimentalement pour la phase cubique à température ambiante, pour la forme quadratique à 10°C et pour la phase monoclinique à -9°C ont été étudiés par modélisation quantique et calculs de structure électronique. Cette étude est présentée ci-après.

D'un point de vue général, les calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory « DFT ») présentés dans ce chapitre ont été effectués à partir du code Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP)<sup>5</sup>. En préambule de l'analyse de tout système dopé, il est

<sup>5</sup> P. E. Blöchl, « Projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 24, p. 17953-17979, 1994

important de définir les paramètres de calcul qui sont pertinents pour le système cristallin étudié. Bien que ces paramètres n'aient pas été explicitement détaillés dans cette partie pour des raisons de concision, il est possible de les consulter en annexe IV. Le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation ainsi que les paramètres de calculs DFT et la précision dans laquelle sont traités les systèmes sont ainsi décrits en annexe IV. L'ensemble des travaux présentés dans ce chapitre a été réalisé avec la fonctionnelle PBEsol. Cette dernière est adaptée pour des considérations essentiellement d'ordre structural et énergétique. Une étude approfondie de la structure électronique, qui sera réalisée ultérieurement, nécessitera des approches plus sophistiquées, parmi lesquelles l'option la plus simple sera de faire appel à des fonctionnelles hybrides. La procédure des calculs effectués au cours de cette thèse consiste à prendre appui sur des données structurales initiales issues d'études cristallographiques et à laisser relaxer conjointement les paramètres de maille et les ions. Cette étape de minimisation d'énergie est nécessaire afin d'obtenir les paramètres caractérisant la structure au plan global (paramètres de maille, angles) et à un niveau plus local (distances interatomiques, symétrie des polyèdres, angles de rotation entre les octaèdres) propres aux systèmes considérés dans le degré de précision relié spécifiquement au calcul mis en œuvre (dépendant des paramètres définis en annexe IV). Elle est ensuite suivie systématiquement d'un calcul plus précis, dénommé « Single Point Energy » (SPE), obtenu avec des critères de convergence plus drastiques en conservant la géométrie relaxée obtenue à l'étape précédente. Ce second calcul permet d'obtenir des grandeurs énergétiques précises.

Les études préliminaires réalisées sur des matériaux existants non dopés, dont la structure cristalline est parfaitement connue, servent de base pour déterminer si les conditions de calcul sont adaptées à l'étude des systèmes d'intérêt (en termes structuraux) et peuvent ainsi être ensuite appliquées aux systèmes dopés. Cela impose, pour ces phases pures, de considérer l'écart entre les grandeurs expérimentales et calculées via l'étude des erreurs relatives en particulier.

En tant qu'exemple de ce type de procédure, la section suivante présente l'analyse effectuée concernant les trois systèmes cristallins polymorphes du composé  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  [22], [23]. Bien que la modélisation de la phase cubique ( $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) soit la seule qui nous intéresse plus particulièrement pour la suite de l'étude de cette matrice dopée par le cérium, il était intéressant de visualiser la distinction d'erreurs relatives au sein de ces trois variétés allotropiques. Par ailleurs, il est intéressant de comparer

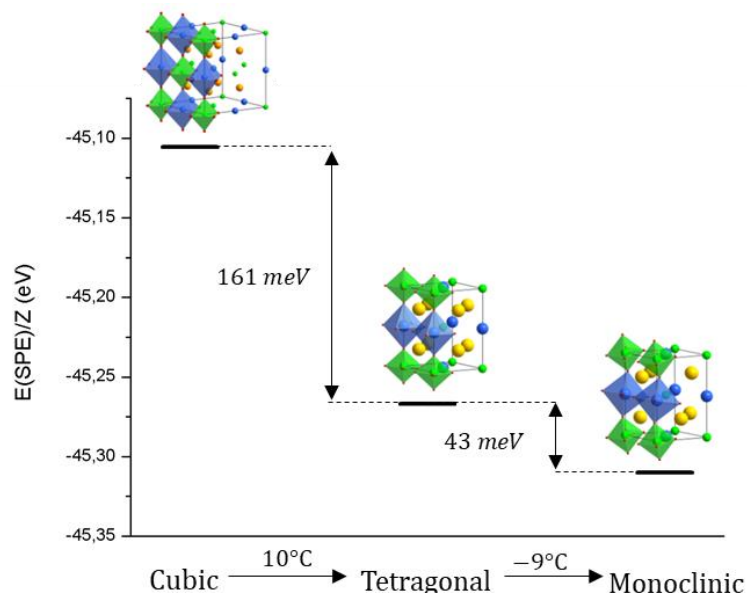
---

G. Kresse et D. Joubert, « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 3, p. 1758-1775, 1999

H. J. Monkhorst et J. D. Pack, « Special points for Brillouin-zone integrations », *Phys. Rev. B*, vol. 13, n° 12-15, p. 5188-5199, 1976

J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, p. 3865-3868, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

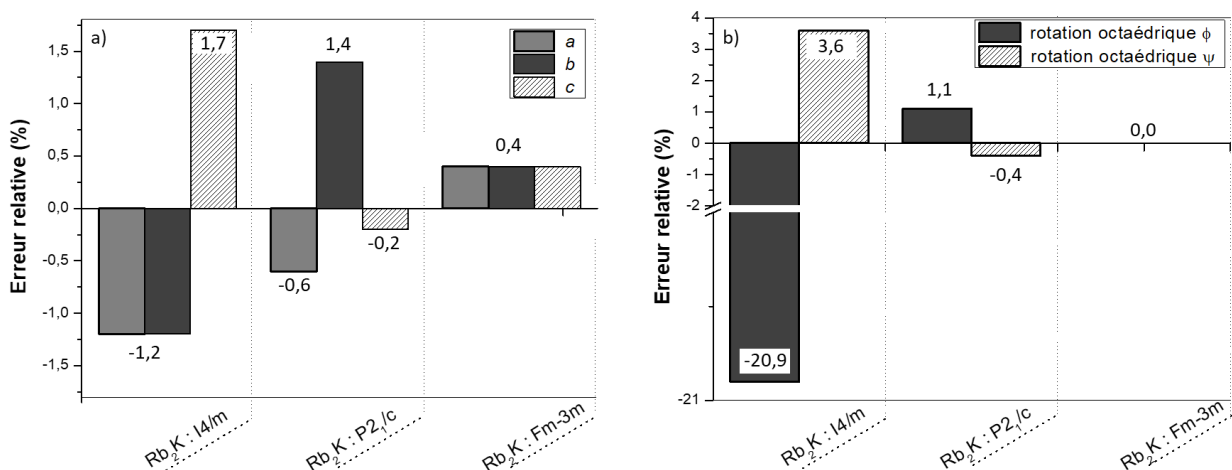
les valeurs de  $E/Z$  ( $E$  pour l'énergie totale et  $Z$  étant le nombre de groupements formulaires par maille) (figure I-9). Au plan énergétique, à partir de ces modélisations, il est possible de constater dans un premier temps que le classement en termes de stabilité relative suit celui des transitions de phase observées expérimentalement, la structure monoclinique étant de faible énergie. Un écart de  $\Delta E/Z$  égal à 43 meV avec la structure quadratique est en effet observé tandis qu'une différence de 161 meV est relevée pour cette dernière vis-à-vis de la structure cubique. Bien que ces calculs DFT soient effectués à 0K, et que cela ne permette pas de juger véritablement de leur stabilité relative, puisque ces dernières dépendent de la température, on peut constater que dans ce cas précis, le classement obtenu est cohérent avec la classification expérimentale issue de l'examen des transitions de phase. Parfois, les variations d'énergie libre sont suffisamment importantes pour reproduire correctement une relation énantiotrope dans laquelle le polymorphe thermodynamiquement préféré change en fonction de la température. Cependant, l'amplitude de l'enthalpie et les différences d'énergie libre entre deux polymorphes dépendent nécessairement de la température. La dépendance à la température des stabilités énergétiques relatives résulte à la fois des contributions des phonons à la fonction de partition vibrationnelle et de l'expansion thermique entraînée par ces derniers. Une étude plus complète pourra donc être envisagée ultérieurement à l'aide de calculs encore plus précis, mettant notamment en œuvre l'analyse de phonons ou bien faisant appel à une approche de dynamique moléculaire *ab initio* afin d'examiner de façon plus précise la stabilité relative de ces phases.



**Figure I-9 :** Stabilités relatives ( $E$  (énergie en eV) /  $Z$  (nombre de groupements formulaires par maille)) des polymorphes de  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  obtenus par calculs DFT présentés en parallèle de l'évolution des transitions de phase observées expérimentalement.

La forme cubique présente à température ambiante étant celle pour laquelle le dopage au cérium est mis en œuvre dans le cadre des travaux expérimentaux, il est important de sonder en particulier si le calcul est satisfaisant au plan structural sur cette phase. A ce titre, il peut être mentionné que l'expansion thermique n'est pas prise en compte dans ces calculs bien qu'elle soit faible entre 0K et 300K. De ce fait, les valeurs géométriques expérimentales à température ambiante peuvent être prises en compte pour estimer l'erreur relative (le calcul sera d'autant plus satisfaisant au plan structural que l'erreur relative sera faible). Un paramètre de maille relaxé trop éloigné de celui observé expérimentalement conduirait à des aspects structuraux globaux et locaux qui seraient mal pris en compte, amenant à une mauvaise interprétation des phénomènes de ce point de vue. D'autre part, l'énergie de cohésion (nécessairement liée à la structure) serait impactée impliquant une incidence sur les valeurs d'énergies de substitutions qui devront être prises en compte ultérieurement (section I.1.5) bien qu'une compensation d'erreur entre phase dopée et non dopée puisse l'amoinrir.

En réalité, à partir du traitement sélectionné (incluant la fonctionnelle PBEsol et les divers paramètres mentionnés en annexe IV), les structures obtenues par calcul DFT ont relaxé en préservant une géométrie relativement proche des phases expérimentales [22], [23] (figure I-10a) . L'erreur relative entre les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  calculés et expérimentaux est en effet inférieure à 2% quel que soit le système et plus spécifiquement pour la phase qui est ensuite étudiée plus en détail en lien avec le dopage du système (Fm-3m), on peut noter une erreur relative de seulement 0,4 % selon  $a$ ,  $b$  ou  $c$ , justifiant ainsi l'emploi de cette fonctionnelle dans ce cadre.



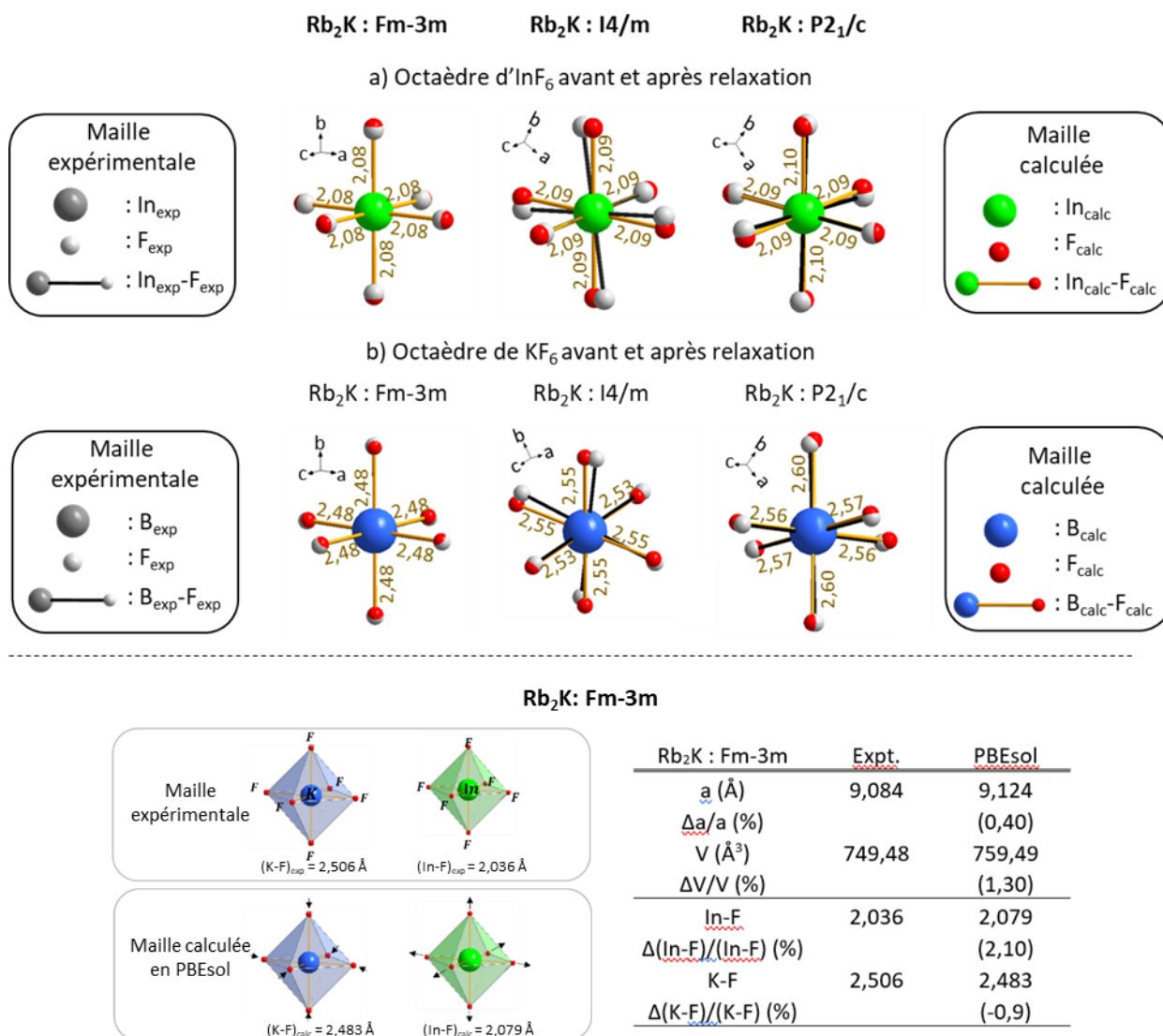
**Figure I-10** : Histogramme de l'erreur relative (%) des calculs DFT par rapport aux données expérimentales pour (a) les paramètres structuraux globaux (*i.e.* paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$ ) et (b) les paramètres structuraux locaux (angle de rotation entre les octaèdres  $\psi$  et  $\phi$ ).

---

La structure cubique relaxée est caractérisée par des paramètres de maille uniformément augmentés de 0,4% (figure I-10a). Cette très légère expansion de maille conduit à une faible augmentation des distances interatomiques au sein des octaèdres  $\text{InF}_6$  et  $\text{KF}_6$  (figure I-11).

Concernant la phase monoclinique, une légère diminution des paramètres  $a$  et  $c$  et un accroissement du paramètre  $b$  apparaît. Une très légère augmentation (0,1%) de l'angle  $\beta$  ( $\beta_{\text{exp}} = 89,88^\circ$  et  $\beta_{\text{calc}} = 89,97^\circ$ ) est par ailleurs observée. Les angles de rotation  $\varphi$  et  $\psi$  (cf figure I.7) entre les octaèdres  $\text{InF}_6$  et  $\text{KF}_6$  présentent quant à eux un léger accroissement d'1,1 % et une diminution de 0,4% respectivement. Ainsi, au vu de ces faibles erreurs relatives, le traitement en fonctionnelle PBEsol apparaît comme relativement satisfaisant pour ces deux polymorphes.

Par ce même traitement, la phase quadratique s'éloigne un peu plus des grandeurs expérimentales mais reste tout de même assez proche des paramètres de maille expérimentaux, la plus forte erreur relative étant égale à 1,7%. Une diminution d'1,2% des paramètres  $a$  et  $b$  et une augmentation d'environ 1,7% du paramètre  $c$  est en effet notée (figure I-10a). L'angle de rotation entre octaèdres selon l'axe  $c$  est augmenté comparativement à l'expérience à l'issue de la relaxation. Ces modifications entraînent une diminution d'environ -21% de l'angle entre les octaèdres  $\text{InF}_6$  et  $\text{KF}_6$  dans le plan  $(ab)$  :  $\varphi$  et une légère augmentation de 3,6% de cet angle  $\widehat{\text{In}-\text{F}-\text{K}}$  selon l'axe  $c$  :  $\psi$  (figure I-10b) car l'écart entre les différentes distances interatomiques dans chaque octaèdre est atténué (figure I-11). Au plan de la géométrie locale, on peut aussi noter que le tilting des octaèdres est mal retranscrit à l'issue de la relaxation.

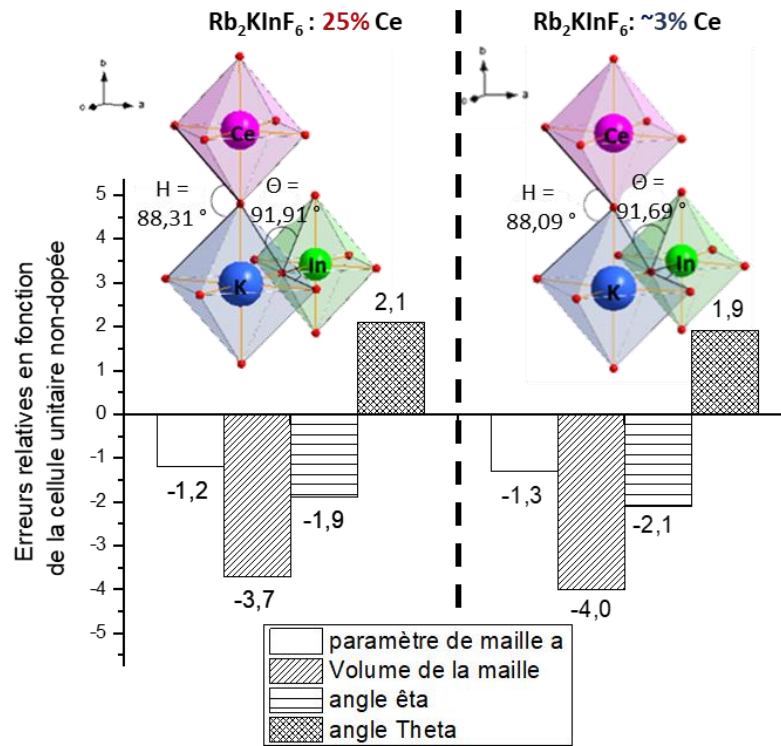


**Figure I-11** : Haut : représentation des octaèdres de type (a) InF<sub>6</sub> et (b) BF<sub>6</sub> avant (niveau de gris) et après (coloré) relaxation pour les trois polymorphes de Rb<sub>2</sub>KInF<sub>6</sub>. Les distances In-F et B-F de chaque octaèdre après relaxation sont représentées en marron. Bas : confrontation expérience-modélisation pour les polyèdres de la phase cubique Rb<sub>2</sub>KInF<sub>6</sub> non dopée.

## I.6. Modélisation de la matrice Rb<sub>2</sub>KInF<sub>6</sub> dopé au Ce<sup>3+</sup>

Une première investigation portant sur le dopage de Rb<sub>2</sub>KInF<sub>6</sub> par le cérium a été réalisée en prenant appui sur la maille unitaire (constituée de 40 atomes) accueillant le dopant pour former une matrice présentant un taux de dopage important (*i.e.* Rb<sub>2</sub>KIn<sub>0,75</sub>Ce<sub>0,25</sub>F<sub>6</sub>). Comme dans le cas de la matrice non dopée Rb<sub>2</sub>KInF<sub>6</sub> (*cf* annexe IV), une relaxation complète de la supercellule portant sur les paramètres de maille et les positions atomiques a été mise en œuvre. Dans cette matrice, les dopants sont distants d'environ 9 Å. La matrice fortement dopée s'accommode de la substitution sans engendrer de fortes perturbations structurales globales ou locales. On constate en effet une légère

compression de la cellule unitaire ( $\Delta(a)/a \sim -1\%$ ) (figure I-12, tableau I-2) ainsi qu'une légère distorsion angulaire locale des octaèdres.



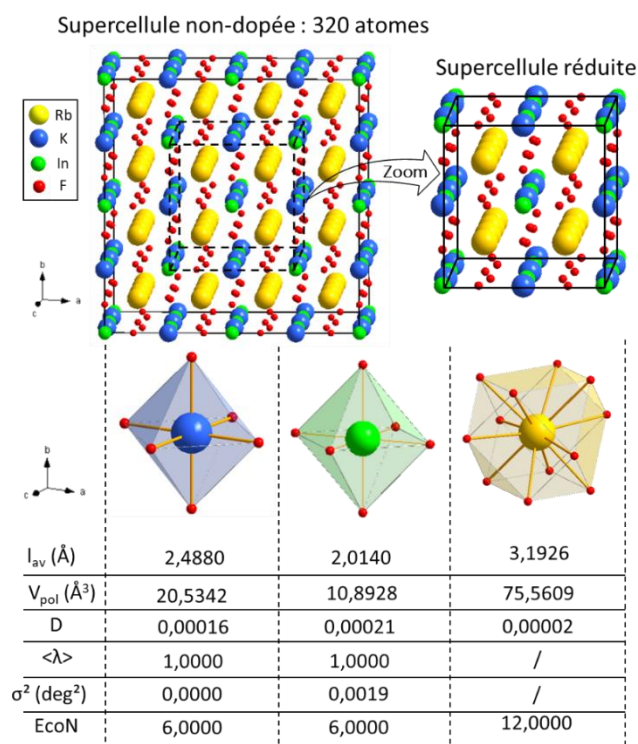
**Figure I-12 :** Représentation de l'environnement du Ce après relaxation et histogramme de l'écart entre les paramètres expérimentaux de la cellule non-dopée et ceux de la cellule dopée et relaxée pour un haut taux de dopage (à gauche) et un faible taux de dopage (à droite).

**Tableau I-2 :** Comparaison des paramètres structuraux globaux ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $V$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) et locaux (angle entre l'octaèdre de cérium et de potassium  $H$  et angle entre l'octaèdre de cérium et d'indium  $\Theta$ ) de la maille  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  non dopée et dopée par le Cérium, *i.e.*  $\text{Rb}_2\text{KIn}_{0,75}\text{Ce}_{0,25}\text{F}_6$ . Les nombres entre parenthèses (en %) représentent les erreurs relatives absolues pour chaque paramètre vis-à-vis de la même grandeur pour la supercellule non-dopée.

	Cellule unitaire non-dopée	Cellule unitaire dopée
<b>a (Å)</b>	9,1237	9,0102 (-1,24)
<b>b (Å)</b>	9,1237	9,0102 (-1,24)
<b>c (Å)</b>	9,1237	9,0102 (-1,24)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	90,000	90,000 (0,00)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	90,000	90,000 (0,00)
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	90,000	90,000 (0,00)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	759,49	731,49 (-3,69)
<b>H (°)</b>	90,000	88,310 (-1,88)
<b><math>\Theta</math> (°)</b>	90,000	91,910 (2,12)

Par ailleurs, l'angle entre le potassium et l'indium,  $H$  est égal à présent à  $88,31^\circ$  tandis que l'angle entre le Ce et le potassium,  $\Theta$  à  $91,91^\circ$  (contre  $90^\circ$  et  $90^\circ$ , respectivement dans la cellule unitaire non dopée). Cette matrice fortement dopée n'étant néanmoins pas réaliste au vu des faibles taux de dopage mis en œuvre au sein des travaux expérimentaux menés (et plus précisément au plan de l'examen des propriétés de photoluminescence), une deuxième investigation par calculs DFT a été réalisée en faisant appel à une supercellule correspondant à une maille de  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  dupliquée suivant ses trois axes (*i.e.* supercellule  $2 \times 2 \times 2$  et ne contenant qu'un seul ion cérium (figure I-13).



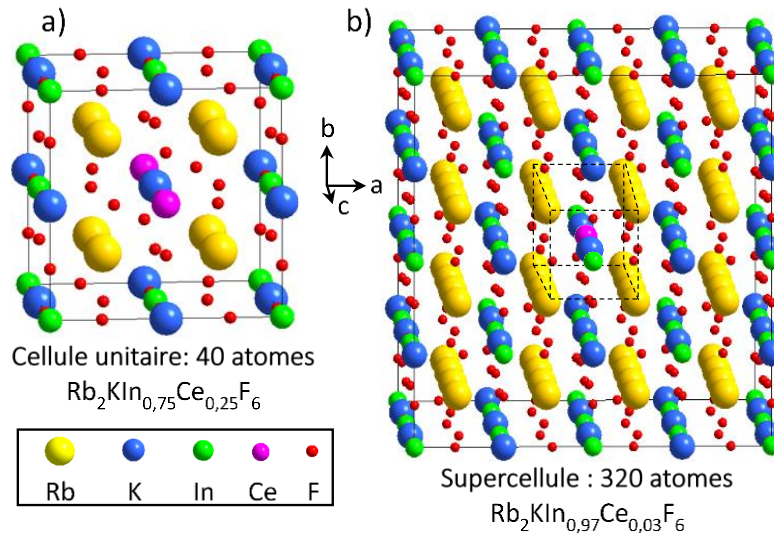


**Figure I-13** : Représentation de  $Rb_2KInF_6$  en 3D de la supercellule non-dopée et de ses polyèdres. Pour chaque polyèdre détermination du  $l_{av}$  (distance moyenne),  $V_{pol}$  (volume) et des quatre paramètres de distorsions D,  $\langle \lambda \rangle$ ,  $\sigma^2$  et EcoN.

Compte tenu de l'observation de différentes signatures spectroscopiques, cette investigation de modélisation vise à identifier la chimie des défauts associée à l'incorporation du cérium dans la matrice. Plus précisément, elle vise dans un premier temps à identifier les défauts ou associations de défauts ponctuels prédominants (de plus faible énergie de substitution). Une fois cette estimation réalisée, permettant de connaître les mécanismes spécifiques d'incorporation du cérium les plus favorables énergétiquement, une analyse structurale (*i.e.* examen de la géométrie globale / locale) est réalisée afin de cerner les incidences associées à la substitution cationique mise en œuvre. Les différents modes de dopage de cette supercellule (conduisant au taux de dopage de 3,1%) sont détaillés ci-après. Ces conditions permettent d'explorer une matrice dopée bien plus réaliste dont le désordre local (en particulier à proximité du Ce) et les interactions mises en œuvre se rapproche davantage de ce qui a été mis en œuvre dans le cadre des études spectroscopiques. En effet, la formule chimique générique faisant intervenir ce dopage (*i.e.*  $Rb_2KIn_{0,97}Ce_{0,03}F_6$ ) n'est pas très éloignée du taux de dopage expérimental égal à 2%.

Concernant les modes d'incorporation du cérium au sein de la supercellule, on peut dans un premier temps raisonnablement penser, étant donné que celui-ci peut exister au degré d'oxydation +III pour un rayon ionique de 1,01 Å en coordinence [VI], qu'il peut se substituer assez favorablement

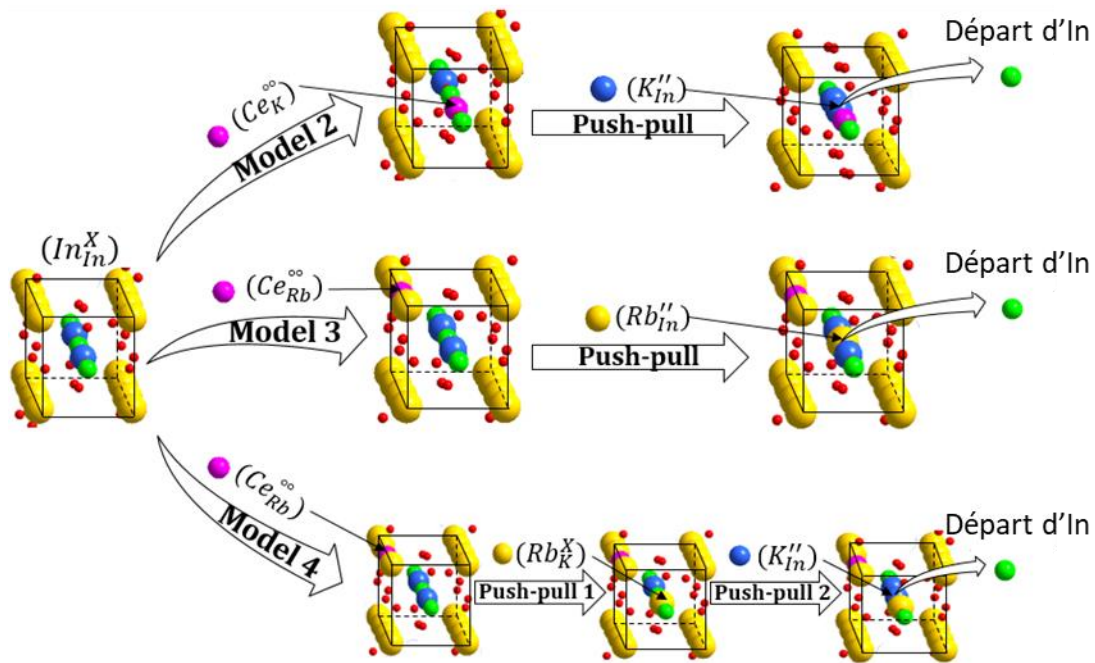
sur le site de l' $\text{In}^{3+}$  (dont le rayon ionique vaut  $0,80 \text{ \AA}$  en coordinence [VI]). Cela correspond ainsi au défaut ponctuel de substitution noté  $(\text{Ce}_{\text{In}}^{\text{X}})$ , (selon la notation de Kröger-Vink<sup>6</sup> adoptée dans cette section), placé au centre de la supercellule. La dénomination suivante a été adoptée pour ce mécanisme :  $m_1$  (figure I-14). Ce défaut est par ailleurs celui envisagé le plus classiquement dans la littérature concernant la substitution des elpasolites par des terres rares, sans que ne soient envisagés d'autres mécanismes d'incorporation du cérium dans ces matrices.



**Figure I-14** : Représentation schématique de la structure  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  dopée par le cérium en cellule unitaire (a) et (b) en supercellule  $2a \times 2b \times 2c$ , *i.e.*  $\text{Rb}_2\text{KIn}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{F}_6$ . Les pointillés désignent le cluster d'atomes représentés dans la Figure I-15 pour les modèles de type push-pull.

Alternativement, il est possible d'envisager des mécanismes d'incorporation du Cérium,  $\text{Ce}^{3+}$ , dans la matrice  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  indirects ou concertés de type « push-pull » au niveau des cations (*i.e.* permutations cationiques : échange de position de divers ions entre eux), (figure I-15).

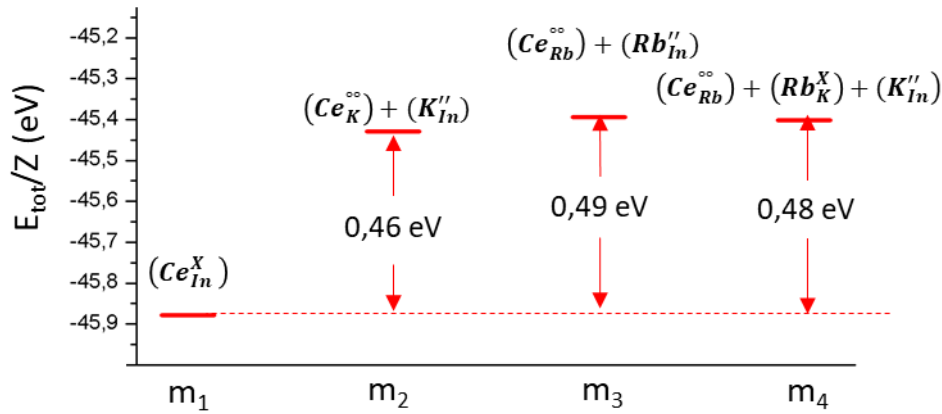
<sup>6</sup> Kröger, F. A.; Vink, H. J. (1956). Seitz, F.; Turnbull, D. (eds.). Solid State Physics. **3**. pp. 307–435



**Figure I-15 :** Mécanismes de substitution modèles de dopage de type « push-pull » dans la supercellule dopée  $Rb_2KIn_{0.97}Ce_{0.03}F_6$  (seule la fraction de la supercellule englobant les défauts ponctuels a été représentée).

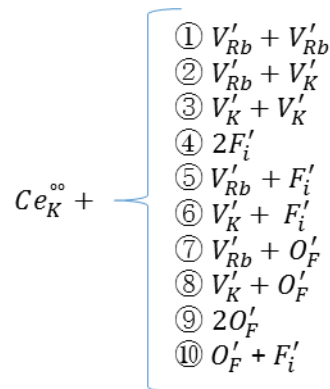
Cela correspond aux trois cas suivants, qui ont été étudiés : i) le potassium placé en substitution de l'indium et le cérium prenant conjointement la place du potassium  $(Ce_K^{oo}) + (K_{In}''')$  ; ii) le rubidium placé en substitution de l'indium et le cérium prenant conjointement la place du rubidium  $(Ce_{Rb}^{oo}) + (Rb_{In}''')$  ; et enfin iii) le potassium placé en substitution de l'indium, le rubidium placé parallèlement en substitution du potassium et le cérium prenant conjointement la place du rubidium  $(Ce_{Rb}^{oo}) + (Rb_K^X) + (K_{In}''')$ . Afin de les comparer entre eux ainsi qu'au premier cas envisagé ( $m_1$ ), ces mécanismes (notés respectivement :  $m_2$ ,  $m_3$ , et  $m_4$ ), ont également été relaxés de manière identique à l'optimisation de géométrie effectuée pour le mécanisme  $m_1$ .

Bien que cela ne préjuge pas de l'énergie nécessaire pour que la substitution de  $Ce^{3+}$  au sein de la matrice puisse se faire (*cf* discussion présentée dans la section suivante concernant l'évaluation de l'énergie de substitution), il est possible de constater sur la base de la figure I-16 que le phénomène d'insertion de  $Ce^{3+}$  semble plus favorable sur site de  $In^{3+}$  ( $Ce_{In}^X$ ) (cas du modèle  $m_1$ ), que lorsqu'il intervient à la suite du déplacement des ions  $K^+$  ou  $Rb^+$  sur le site de  $In^{3+}$ , laissant ainsi une place vacante pour le  $Ce^{3+}$  soit en substitution de  $K^+$  (cas  $m_2$  :  $(Ce_K^{oo}) + (K_{In}''')$ ) soit en substitution de  $Rb^+$  (cas  $m_3$   $(Ce_{Rb}^{oo}) + (Rb_{In}''')$  et  $m_4$   $(Ce_{Rb}^{oo}) + (Rb_K^X) + (K_{In}''')$ ).



**Figure I-16** : Classement énergétique ( $E$  (énergie en eV) /  $Z$  (nombre de groupements formulaires par maille)) des mécanismes de type push-pull ( $m_1$  à  $m_4$ ) pour la supercellule de  $Rb_2KInF_6$ .

Au-delà des premières considérations de ces modèles  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  et  $m_4$  qui impliquent uniquement le départ d'Indium et l'incorporation concomitante de Cérium, différents mécanismes supplémentaires intégrant des catégories distinctes de défauts ponctuels ont été considérés. Ils font référence dans un premier temps à des lacunes cationiques et/ou des insertions d'anions (en site interstitiel ou bien en substitution du fluor) accompagnant la substitution du K par le Ce, qui génère le défaut doublement chargé positivement :  $Ce_K^{oo}$  ; ces 10 mécanismes sont listés ci-après (leur numérotation étant également employée dans les figures associées) :



Les mécanismes numérotés  $\textcircled{1}$ ,  $\textcircled{2}$  et  $\textcircled{3}$  impliquent exclusivement des lacunes cationiques. Les modèles  $\textcircled{4}$ ,  $\textcircled{5}$  et  $\textcircled{6}$  impliquent des Fluor interstitiels combinés ou non à des lacunes cationiques alors que la dernière catégorie (mécanismes  $\textcircled{7}$  à  $\textcircled{10}$ ) met en œuvre des Oxygène en substitution du Fluor, seuls ou en compensation soit de lacunes cationiques ou soit de Fluor interstitiel. De manière similaire, des études ont été initiées concernant la substitution du Rb par le Ce, compensée par ces mêmes compensations de défauts. Dans cette dernière catégorie de défauts considérés, les

premiers résultats, obtenus à l'heure actuelle, ont concerné spécifiquement les cas numérotés ①, ④, ⑥, ⑧ et ⑩). Les calculs finalisés n'ayant pas encore atteint le stade des calculs précis de l'énergie de type « Single Point Energy, SPE), seules des analyses structurales peuvent être envisagés sur ces modèles à ce stade.

Contrairement aux premiers systèmes envisagés, présentant des défauts ponctuels de type « push-pull », il est impossible de comparer directement les énergies de ces diverses matrices dopées directement entre elles, dans la mesure où la formule chimique impliquée n'est pas la même d'un système à l'autre. Il faut, dans ce cas, utiliser le calcul de l'énergie de substitution. L'estimation de cette grandeur a été réalisée dans le même cadre que celui employé dans la littérature pour d'autres phases elpasolites<sup>7,8</sup>. Ainsi, l'énergie de substitution est définie selon l'équation générique indiquée ci-après (lorsque le réseau n'est pas chargé) :

$$E_{\text{subs}} = E_{\text{dopée}} + E_{\text{enl}} - E_{\text{pure}} - E_{\text{ins}}$$

dans laquelle  $E_{\text{subs}}$  désigne l'énergie de substitution,  $E_{\text{pure}}$  représente l'énergie de la matrice non-dopée, tandis que  $E_{\text{dopée}}$ ,  $E_{\text{ins}}$ , et  $E_{\text{enl}}$  correspondent respectivement à l'énergie de la matrice dopée comportant les défauts ponctuels, à l'énergie du ou des ion(s) inséré(s) dans le système cristallin dopé et enfin à l'énergie du ou des ion(s) qui sont retirés de la matrice, devenant extérieur(s) au système cristallin dopé. Sur la base de cette équation générique, le calcul de l'énergie de substitution pour les différents modèles envisagés est ainsi réalisé de la façon suivante :

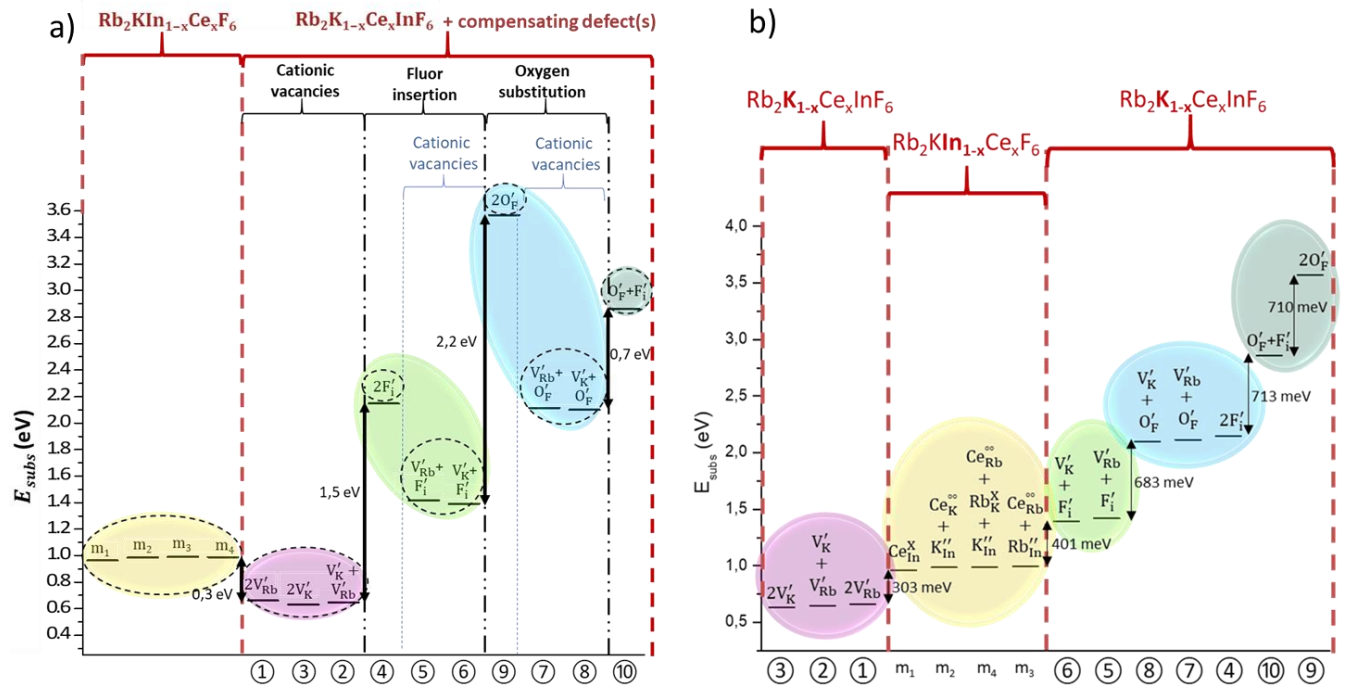
$$E_{\text{subs}} = E_{\text{enl}}^{K(I) \text{ ou } Rb(I)} - E_{\text{ins}}^{Ce(III)} - E_{\text{pure}} + \begin{cases} E_{\text{dopée}}^1 + 2E_{\text{enl}}^{Rb} \\ E_{\text{dopée}}^2 + E_{\text{enl}}^{Rb} + E_{\text{enl}}^K \\ E_{\text{dopée}}^3 + 2E_{\text{enl}}^K \\ E_{\text{dopée}}^4 - 2E_{\text{ins}}^F \\ E_{\text{dopée}}^5 - E_{\text{ins}}^F + E_{\text{enl}}^{Rb} \\ E_{\text{dopée}}^6 - E_{\text{ins}}^F + E_{\text{enl}}^K \\ E_{\text{dopée}}^7 + E_{\text{enl}}^{Rb} + E_{\text{enl}}^F - E_{\text{ins}}^O \\ E_{\text{dopée}}^8 + E_{\text{enl}}^K + E_{\text{enl}}^F - E_{\text{ins}}^O \\ E_{\text{dopée}}^9 + 2(E_{\text{enl}}^F - E_{\text{ins}}^O) \\ E_{\text{dopée}}^{10} - E_{\text{ins}}^O \end{cases}$$

Comme indiqué précédemment, il n'est pas encore possible à l'heure actuelle de comparer directement les défauts de compensation de ( $CE_{Rb}^{\circ\circ}$ ) à ceux correspondant à la compensation de  $CE_K^{\circ\circ}$ .

<sup>7</sup> D. Erbahar, Y. Emül, M. Açıkgöz, Chemical Physics 501 (2018) 93–100

<sup>8</sup> D. Erbahar, Y. Emül, M. Açıkgöz, Journal of Fluorine Chemistry 226 (2019) 109350].

De ce fait, seules les énergies de substitution associées aux modèles pour  $Ce_K^{\circ\circ}$  peuvent être comparées entre elles (figure I-17 a et b). L'ensemble des valeurs d'énergies de substitution, rassemblées dans le tableau I-3 et présentées de manière croissante au niveau de la figure I-17b indiquent que tous les processus de créations de défauts sont endothermiques (énergies positives).



**Figure I-17 :** Energies de substitution ( $E_{subst}$ ) estimées pour la matrice dopée  $Rb_2KIn_{0,97}Ce_{0,03}F_6$  classées par (a) catégorie de défauts (b) ordre croissant pour les mécanismes « push-pull »  $m_1, m_2, m_3$  et  $m_4$  (surlignés en jaune) et pour les défauts ponctuels de compensation du  $(Ce_K^{\circ\circ})$  (surlignés en magenta, vert, bleu et gris).

**Tableau I-3** : Classement par ordre croissant des énergies de substitution,  $E_{\text{subs}}$ , impliquées pour les différents mécanismes de dopage au cérium dans la matrice la matrice dopée  $\text{Rb}_2\text{KIn}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{F}_6$  ; la liste des énergies inclue les mécanismes « push-pull »  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  et  $m_4$  et les divers défauts ponctuels de compensation du ( $\text{Ce}_K^{\circ\circ}$ ).

Modèles	$E_{\text{subs}}$ (eV)
③	0,631
②	0,647
①	0,661
$m_1$	0,963
$m_2$	0,985
$m_4$	0,999
$m_3$	0,991
⑥	1,392
⑤	1,417
⑧	2,099
⑦	2,114
④	2,147
⑩	2,860
⑨	3,570

Au plan énergétique, on peut constater, en comparant l'ensemble des énergies de substitution ( $E_{\text{subs}}$ ) qui ont été estimées à l'heure actuelle, que plusieurs zones délimitées par des colorations distinctes peuvent être mises en évidence (figure I-17a). Les modèles  $m_1$  à  $m_4$  sont caractérisés par des valeurs qui sont de l'ordre de  $\sim 1$  eV (comprises entre 0,96 eV et 0,99 eV). Parmi ces modèles, très proches en énergie, le modèle de plus basse valeur correspond au modèle ne faisant pas intervenir d'échange de positionnement des cations mais simplement la substitution de l'indium par le cérium (bien que la différenciation avec les autres valeurs soit minime et potentiellement comprise dans la marge d'erreur des calculs DFT). Les modèles ①, ② et ③ reliés à la compensation du défaut  $\text{Ce}_K^{\circ\circ}$  par des lacunes cationiques chargées négativement (au plan de la charge effective) sont les plus probables, comparativement à tous les autres modèles étudiés globalement, avec une énergie de substitution de l'ordre de 0,6–0,7 eV, le modèle ③, impliquant  $[2V_K']$  ayant une valeur la plus faible mais à nouveau peu discriminable au sein de ces trois modèles (*i.e.*  $E_{\text{subs}} \sim 0,63, 0,65$  et  $0,66$  eV pour ③, ② et ①, respectivement). Ainsi, il est possible d'en conclure que pour la matrice  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  très faiblement dopée par le cérium, les modèles intégrant la substitution au niveau du potassium compensée soit par deux lacunes de potassium, soit par deux lacunes de rubidium ou bien par une lacune de chaque type (K/Rb) sont favorisés mais sont seulement très légèrement plus favorables (de 0,3 à 0,4 eV) que la substitution sur le site de l'indium (avec ou sans phénomène de push-pull). Ces divers phénomènes constituent les processus de dopage les plus probables. En revanche,

l'introduction de cérium sur le site du potassium, lorsqu'elle est compensée par deux ions fluorure en site interstitiel, ou bien par un ion fluor en site interstitiel et une lacune de rubidium ou de potassium (*i.e.* modèles ④, ⑤ et ⑥), est déjà plus coûteuse en énergie (avec des énergies de substitution comprises entre 1,4 et 2,1 eV), le phénomène correspondant à la plus haute valeur d'énergie de substitution étant le modèle 4 impliquant les deux ions fluorure en site interstitiel. Enfin, la compensation du défaut  $Ce_K^{\circ\circ}$  devient nettement moins probable que les défauts les plus stables qui peuvent se former (modèles ①, ② et ③) dans le cas des modèles ⑦, ⑧, ⑨, et ⑩. Ces combinaisons de défauts ponctuels compensatoires faisant intervenir un ion oxygène placé en substitution du fluor associé respectivement à une lacune en rubidium, une lacune en potassium, un autre oxygène en substitution du fluor et à un fluor placé en position interstitielle sont en effet caractérisées par des valeurs d'énergie de substitution comprises entre 2,10 et 3,57 eV (la plus forte valeur correspondant aux deux ions de l'oxygène prenant la place de deux ions fluorure). Cela démontre que ces mécanismes de compensation de  $Ce_K^{\circ\circ}$  par introduction d'oxygène sont les plus défavorables.

Au plan structural, les données de géométrie globale (paramètres de maille, angles, volume de la maille) peuvent être comparées à celles obtenues pour la supercellule correspondante non dopée. L'écart relatif entre la phase dopée et la supercellule non dopée relaxée fournit une indication sur la façon dont la maille évolue pour les différents modèles de dopage considérés et permet de constater si cet effet s'effectue en distordant de manière plus ou moins importante la matrice. Globalement, concernant les mécanismes  $m_1$  à  $m_4$  (tableau I-4), on peut noter que l'évolution des paramètres de maille s'élève au maximum à -0,05% et cette valeur – la plus élevée parmi ces 4 cas – est relevée pour le modèle  $m_1$ . Ce modèle subit une très faible compression de la maille avec un volume de la supercellule variant de -0,14% par rapport à la supercellule non dopée relaxée.



**Tableau I-4** : Paramètres structuraux globaux (*i.e.* paramètres de maille/volume et angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) dans le cas de la matrice dopée  $\text{Rb}_2\text{KIn}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{F}_6$  pour les modèles « push-pull », comparés aux données de la phase non dopée. Les nombres entre parenthèses (en %) représentent les erreurs relatives absolues pour chaque paramètre vis-à-vis de la même grandeur pour la supercellule non-dopée. La valeur nommée « MARE »<sup>9</sup> (en %) représente l'erreur relative absolue moyenne pour les 7 paramètres.

	non-dopé	centrée =m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	m <sub>3</sub>	m <sub>4</sub>
<b>a (Å)</b>	18,0102	18,0016	18,0126	18,0137	18,015
	/	-(0,05)	(0,01)	(0,02)	(0,03)
<b>b (Å)</b>	18,0102	18,0016	18,0126	18,0116	18,015
	/	-(0,05)	(0,01)	(0,01)	(0,03)
<b>c (Å)</b>	18,0102	18,0016	18,0152	18,0127	18,0154
	/	-(0,05)	(0,03)	(0,01)	(0,03)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	90,000	90,000	90,000	89,994	89,996
	/	(0,00)	(0,00)	-(0,01)	(0,00)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	90,000	90,000	90,000	89,997	90,004
	/	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	90,000	90,000	90,000	90,009	89,993
	/	(0,00)	(0,00)	(0,01)	-(0,01)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	5841,89	5833,54	5845,11	5844,31	5846,74
	/	-(0,14)	(0,06)	(0,04)	(0,08)
MARE	/	0,0409	0,0156	0,0145	0,0253

Les déformations structurales engendrées par la relaxation pour les autres mécanismes de « push-pull » (m<sub>2</sub>, m<sub>3</sub> et m<sub>4</sub>) ne sont que peu différentes, avec des valeurs qui oscillent entre  $\sim +0,01\%$  et  $+0,03\%$  en écart relatif sur les paramètres de maille vis-à-vis de la cellule correspondante non dopée. Cela conduit dans ce cas à une très légère expansion de la supercellule ( $\Delta V/V = 0,06$  ;  $0,04$  et  $0,08\%$ , respectivement). Alors que les angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  demeurent intacts (égaux à  $90^\circ$ ) pour m<sub>1</sub> et m<sub>2</sub>, une légère distorsion est engendrée dans le cas des modèles m<sub>3</sub> et m<sub>4</sub>, qui présentent un écart à la symétrie cubique (légère anisotropie au plan des paramètres de maille qui ne sont plus parfaitement identiques suivant les directions a, b et c et des angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  présentant une légère différenciation par rapport à  $90^\circ$ ).

<sup>9</sup> MARE =  $\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{p_i^{Calc} - p_i^{Exp}}{p_i^{Exp}} \right|$  avec  $p_i^{Calc}$  et  $p_i^{Exp}$  correspondant aux valeurs calculées et expérimentales des paramètres considérés.

Les modifications structurales globales des supercellules concernant les mécanismes ① à ④ de la substitution du K par le Ce (tableau I-5) affichent des écarts relatifs de paramètres de maille très similaires à ceux des modèles  $m_1$  à  $m_4$  (*i.e.* de l'ordre de -0,03% à +0,02% pour  $\Delta a/a$ ), suivant les trois directions de l'espace.

**Tableau I-5 :** Paramètres structuraux globaux (*i.e.* paramètres/volume de maille et angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) dans le cas de la matrice dopée  $\text{Rb}_2\text{KIn}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{F}_6$  pour les modèles de défauts ponctuels (1 à 5) impliquant  $\text{Ce}_K^{\circ\circ}$ , comparés aux données de la phase non dopée. Les nombres entre parenthèses (en %) représentent les erreurs relatives absolues pour chaque paramètre vis-à-vis de la même grandeur pour la supercellule non-dopée. La valeur nommée « MARE »<sup>7</sup> (en %) représente l'erreur relative absolue moyenne pour les 7 paramètres.

	non-dopé	①	②	③	④	⑤
<b>a (Å)</b>	18,0102	18,0063	18,0099	18,0052	18,013	18,103
	/	-(0,02)	(0,00)	-(0,03)	(0,02)	(0,51)
<b>b (Å)</b>	18,0102	18,0063	18,0061	18,0072	18,014	18,098
	/	-(0,02)	-(0,02)	-(0,02)	(0,02)	(0,49)
<b>c (Å)</b>	18,0102	18,0095	18,0061	18,0128	18,0055	18,052
	/	(0,00)	-(0,02)	(0,01)	-(0,03)	(0,23)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	90,000	90,000	89,999	90,000	90,000	89,997
	/	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	90,000	90,000	90,007	90,000	90,000	89,993
	/	(0,00)	(0,01)	(0,00)	(0,00)	-(0,01)
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	90,000	89,994	89,993	90,000	89,972	89,982
	/	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)	-(0,02)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	5841,89	5839,19	5839,15	5840,16	5842,54	5914,1
	/	-(0,05)	-(0,05)	-(0,03)	(0,01)	(1,24)
<b>MARE<sup>6</sup></b>	/	0,0134	0,0148	0,0126	0,0106	0,3569

En revanche, dans le modèle ⑤ (tableau I-5), la variation n'est plus uniforme et implique d'autres écarts relatifs vis-à-vis de la supercellule non dopée (0,51 ; -0,49 ; 0,23% suivant a, b et c respectivement).

Les modèles ⑥ à ⑧ (tableau I-6) présentent une variation à nouveau assez uniforme comme dans les cas ① à ④ (*i.e.* variation du paramètre de maille comprise entre -0,03 et +0,02%).

**Tableau I-6 :** Paramètres structuraux globaux (*i.e.* paramètres/volume de maille et angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) dans le cas de la matrice dopée  $\text{Rb}_2\text{KIn}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{F}_6$  pour les modèles de défauts ponctuels (6 à 10) impliquant  $Ce_{K}^{\circ\circ}$ , comparés aux données de la phase non dopée. Les nombres entre parenthèses (en %) représentent les erreurs relatives absolues pour chaque paramètre vis-à-vis de la même grandeur pour la supercellule non-dopée. La valeur nommée « MARE »<sup>7</sup> (en %) représente l'erreur relative absolue moyenne pour les 7 paramètres.

	non-dopé	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
<b>a (Å)</b>	18,0102	18,007	18,0049	18,0017	18,017	18,009
	/	-(0,02)	-(0,03)	-(0,05)	(0,04)	-(0,01)
<b>b (Å)</b>	18,0102	18,007	18,0089	18,0088	18,017	18,0159
	/	-(0,02)	-(0,01)	-(0,01)	(0,04)	(0,03)
<b>c (Å)</b>	18,0102	18,013	18,0089	18,0088	17,997	18,0158
	/	(0,02)	-(0,01)	-(0,01)	-(0,07)	(0,03)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	90,000	90,000	89,998	90,014	90,000	90,000
	/	(0,00)	(0,00)	(0,02)	(0,00)	(0,00)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	90,000	90,000	90,000	90,003	90,000	90,000
	/	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	90,000	89,989	89,999	89,997	90,000	89,974
	/	-(0,01)	(0,00)	(0,00)	(0,00)	-(0,03)
<b>v (Å<sup>3</sup>)</b>	5841,89	5840,6	5839,35	5838,27	5842,1	5845,23
	/	-(0,02)	-(0,04)	-(0,06)	(0,00)	(0,06)
<b>MARE<sup>6</sup></b>	/	0,0128	0,0131	0,0210	0,0222	0,0223

Pour les modèles ⑨ et ⑩ (tableau I-6) les variations sont légèrement plus anisotropes et plus particulièrement pour le modèle ⑨ (avec des valeurs +0,04% selon les directions a et b et de -0,07% selon c).

Pour les différents modèles qui ont pu être sondés pour  $Ce_{Rb}^{\circ\circ}$  (tableau I-7 page suivante), ces variations oscillent entre 0,04% et +0,07%.

**Tableau I-7** : Paramètres structuraux globaux (*i.e.* paramètres de maille/volume et angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) dans le cas de la matrice dopée  $\text{Rb}_2\text{KIn}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{F}_6$  pour les modèles de défauts ponctuels impliquant  $\text{Ce}_{\text{Rb}}^{\circ\circ}$ , comparés aux données de la phase non dopée. Les nombres entre parenthèses (en %) représentent les erreurs relatives absolues pour chaque paramètre vis-à-vis de la même grandeur pour la supercellule non-dopée. La valeur nommée « MARE »<sup>7</sup> (en %) représente l'erreur relative absolue moyenne pour les 7 paramètres.

	non-dopé	①	④	⑥	⑧	⑩
<b>a (Å)</b>	18,0102	18,003	18,0127	18,0148	18,01	18,015
	/	-(0,04)	(0,01)	(0,03)	(0,00)	(0,03)
<b>b (Å)</b>	18,0102	18,0025	18,0233	18,0148	18,0134	18,012
	/	-(0,04)	(0,07)	(0,03)	(0,02)	(0,01)
<b>c (Å)</b>	18,0102	18,0025	18,005	18,0044	18,011	18,01
	/	-(0,04)	-(0,03)	-(0,03)	(0,00)	(0,00)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	90,000	90,000	90,011	89,990	90,007	90,000
	/	(0,00)	(0,01)	-(0,01)	(0,01)	(0,00)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	90,000	90,000	89,998	90,010	89,994	89,991
	/	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)	(0,00)
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	90,000	90,000	89,979	89,979	89,997	89,999
	/	(0,00)	-(0,02)	-(0,02)	(0,00)	(0,00)
<b>v (Å<sup>3</sup>)</b>	5841,89	5841,55	5845,27	5843,02	5843,31	5844,1
	/	-(0,01)	(0,06)	(0,02)	(0,02)	(0,04)
MARE <sup>G</sup>	/	0,0192	0,0299	0,0195	0,0084	0,0110

Ainsi, globalement, hormis quelques petites distinctions qui ont été mentionnées, l'incidence au plan structural ne différencie pas très fortement les modèles entre eux. Cela indique, comme attendu, que le modèle faiblement dopé, proche du taux de dopage examiné expérimentalement, ne génère pas de changements structuraux majeurs au sein de la matrice dopée. Cependant, l'incidence la plus importante à examiner se situe au plan de la géométrie locale reliée à l'introduction d'un cation en substitution et des autres défauts ponctuels de compensation éventuellement présents. En effet, l'environnement chimique local de l'ion cérium et notamment le type de polyèdre, la nature des liaisons, le champ cristallin, la symétrie du site occupé par l'ion terre rare peuvent avoir des conséquences sur les signatures spectroscopiques (*i.e.* longueur d'onde d'émission).

Afin de distinguer les sites éventuellement irréguliers et de sonder de manière quantitative leur distorsion, différents indicateurs ont été utilisés. Ils incluent :

i) l'indice de distorsion de distance interatomique, D, défini par H.W. Baur [27], défini selon :

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|l_i - l_{moy}|}{l_{moy}}$$

où  $l_i$  est la distance de l'atome central au  $i^{\text{ème}}$  atome de coordination, et  $l_{moy}$  est la moyenne des longueurs de liaison.

ii) l'indice de distorsion d'angle de liaison,  $\sigma^2$ , ou la variance de l'angle de liaison [28], défini selon :

$$\sigma^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\phi_i - \phi_0)^2$$

où  $m$  est (nombre de faces dans le polyèdre) multiplié par  $3/2$  (*i.e.*, nombre d'angles de liaison),  $\phi_i$  est le  $i^{\text{ème}}$  angle de liaison, et  $\phi_0$  est l'angle de liaison idéal pour un polyèdre régulier (par exemple,  $90^\circ$  pour un octaèdre).

iii) l'élongation quadratique,  $\langle \lambda \rangle$ , qui suit la définition suivante [28]

$$\langle \lambda \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{l_i}{l_0} \right)^2$$

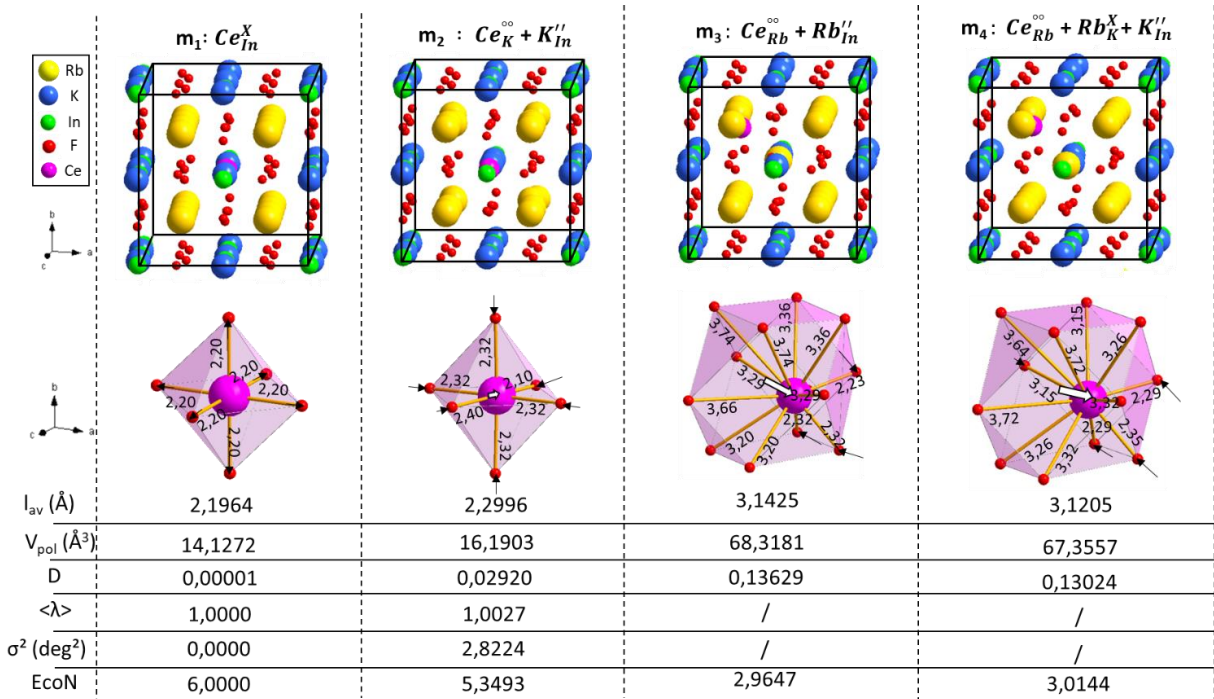
où  $l_0$  est la distance du centre au sommet d'un polyèdre régulier de même volume.  $\langle \lambda \rangle$  est sans dimension, donnant une mesure quantitative de la distorsion polyédrique indépendante de la taille effective du polyèdre.

iv) le calcul du nombre de coordination effectif, ECoNs (abréviation de l'anglais 'Effective Coordination Numbers'), [28] obtenu en prenant en compte les atomes environnants avec un schéma de pondération, pour lequel les atomes ne sont pas comptés comme des atomes entiers mais comme atomes fractionnaires avec des nombres compris entre 0 et 1. Ce nombre se rapproche de zéro lorsqu'une augmentation de la distance entre l'atome central et l'atome environnant se produit.

$$ECoN = \sum_i w_i \quad \text{avec } w_i = \exp \left[ 1 - \left( \frac{l_i}{l_{pond}} \right)^6 \right]; \quad l_{pond} = \frac{\sum_i l_i \exp [1 - (l_i/l_{min})^6]}{\sum_i \exp [1 - (l_i/l_{min})^6]}$$

où  $w_i$  est le  $i^{\text{ème}}$  poids de liaison,  $l_{pond}$  est la longueur de liaison moyenne pondérée et  $l_{min}$  est la plus petite longueur de liaison dans l'octaèdre de coordination.

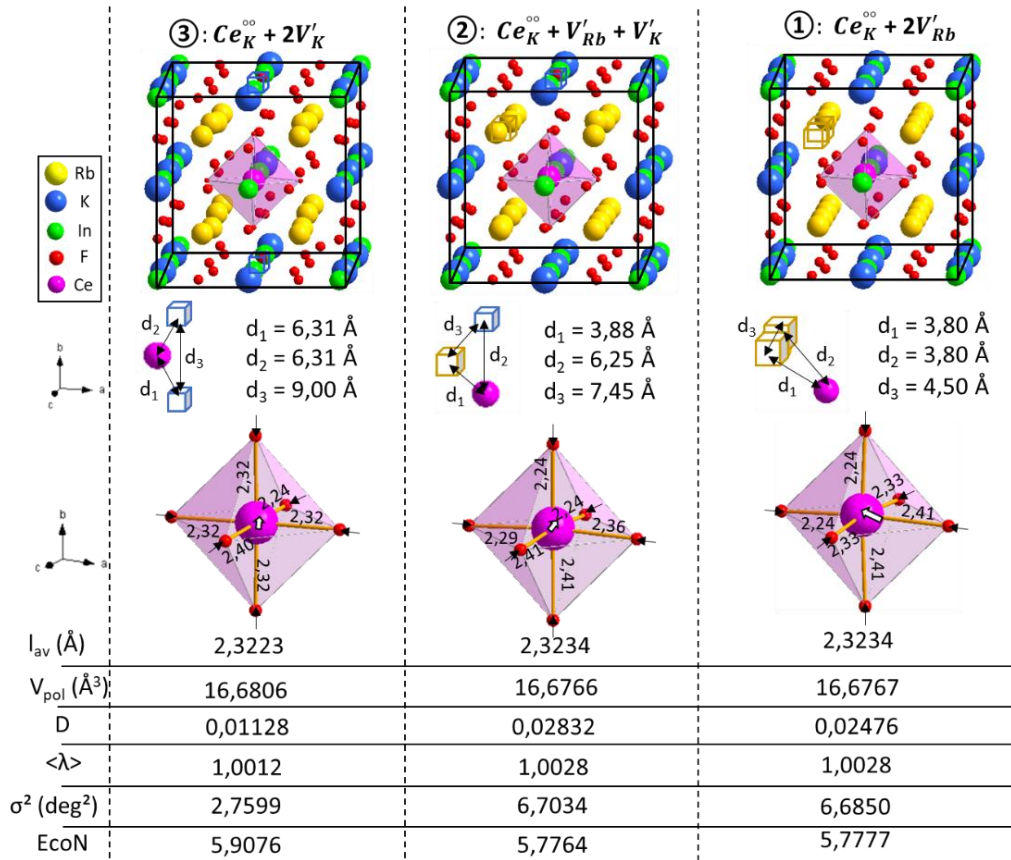
Au plan de la géométrie locale et concernant en particulier les effets de relaxation des atomes, la figure I-18 permet tout d'abord de constater qu'au sein des différents mécanismes de substitution selon  $m_1$  à  $m_4$ , pour le cas de  $m_1$ , l'ion  $Ce^{3+}$  placé directement en substitution de  $In^{3+}$  présente l'indice de distorsion des distances interatomiques (D) le plus faible (quasiment égal à 1), une distorsion angulaire inexistante ( $\sigma^2=1$ ) et une élongation quadratique,  $\langle\lambda\rangle$ , égale à 1 concernant l'octaèdre d'ions fluorure qui le caractérise. L'EcoN égal à 6 pour ce polyèdre traduit également la préservation prévisible de la parfaite symétrie octaédrique préservée après relaxation ionique pour ce mécanisme.



**Figure I-18 :** Représentation des polyèdres du dopant Cérium dans la matrice  $Rb_2KInF_6$  dopée pour les mécanismes push-pull  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  et  $m_4$  lorsque le Cérium se substitue au Potassium ; les distances interatomiques caractérisant le polyèdre sont indiquées. Pour chaque polyèdre, les grandeurs  $l_{av}$  (distance moyenne),  $V_{pol}$  (volume) et les paramètres de distorsions D,  $\langle\lambda\rangle$ ,  $\sigma^2$  et EcoN sont mentionnés.

Comparativement à la supercellule non dopée relaxée, pour laquelle l'octaèdre  $InF_6$  affiche une distance interatomique de 2,01 Å, l'ion cérium est maintenu dans un octaèdre régulier qui est caractérisé logiquement par une distance un peu accrue (égale à 2,20 Å), du fait de la plus grande valeur de rayon ionique de l'ion cérium. Le mécanisme  $m_2$  place l'ion cérium dans un octaèdre moins régulier, impliquant une distance Ce-F moyenne de 2,30 Å, caractérisé par un D de 0,029, un  $\sigma^2=2,82$  et  $\langle\lambda\rangle$  égale à 1,0027. Les mécanismes  $m_3$  et  $m_4$  conduisent à des environnements du Ce très différents de  $m_1$  et  $m_2$ , beaucoup plus volumineux, correspondant à des polyèdres impliquant 12 ions F, dont les distances Ce-F sont en moyenne égales à 3,14 Å et 3,12 Å. Néanmoins, en réalité, le nombre de coordination effectif 'EcoN' de ces polyèdres distordus ( $D \sim 0.13-0.14$ ) est égal à  $\sim 3$  dans les deux cas.

Concernant les modèles ③, ② et ① (figure I-19) – les plus favorables compte tenu de l'estimation de  $E_{\text{subs}}$  – on peut constater que dans ces trois configurations le Ce est disposé dans un site octaédrique de distance interatomique moyenne égale à 2,32 Å pour lequel  $E_{\text{CoN}}$  est égal à 5,91 (modèle ③) et 5,78 (modèles ① et ②).

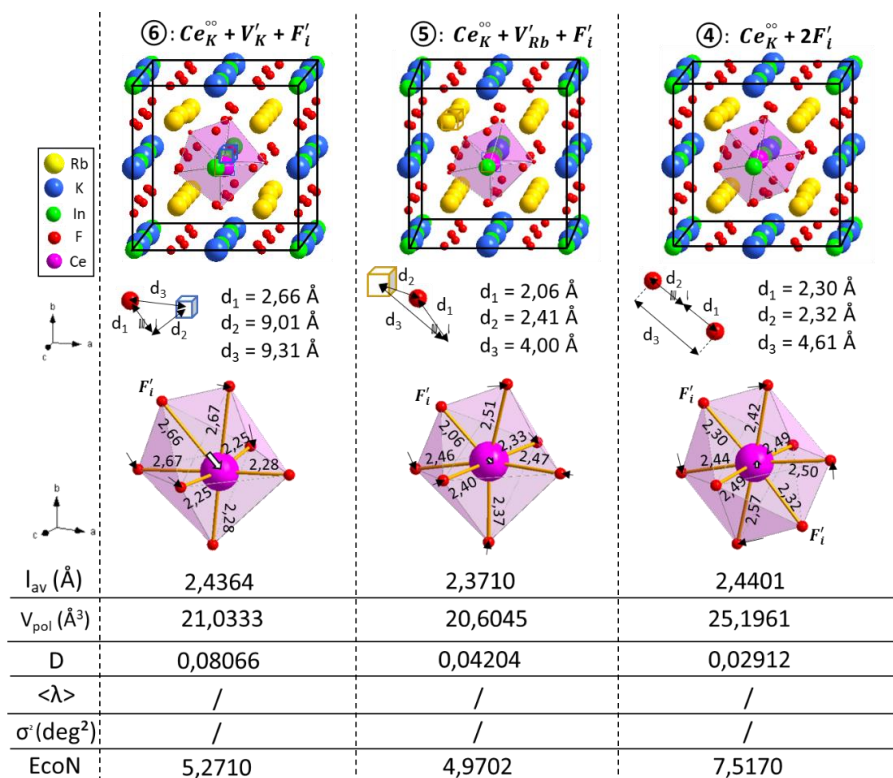


**Figure I-19 :** Représentation des polyèdres du dopant Cérium dans la matrice  $\text{Rb}_2\text{KlnF}_6$  dopée pour les mécanismes 1, 2 et 3 lorsque le Cérium se substitue au Potassium ; les distances interatomiques caractérisant le polyèdre sont indiquées. Pour chaque polyèdre, les grandeurs  $l_{\text{av}}$  (distance moyenne),  $V_{\text{pol}}$  (volume) et les paramètres de distorsions D,  $\langle \lambda \rangle$ ,  $\sigma^2$  et  $E_{\text{CoN}}$  sont mentionnés.

De ces trois modèles, celui (modèle ③) conduisant à une énergie de substitution très légèrement plus faible que celle des deux autres (modèles ① et ②), présente un D le plus faible (0,011 contre 0,028 et 0,025 pour ② et ① respectivement), une elongation quadratique,  $\langle \lambda \rangle$  la plus faible (1,0012 contre 1,0028 et 1,0028 pour ② et ① respectivement) et également la plus faible distorsion angulaire,  $\sigma^2$  (2,76 contre 6,70 et 6,69 pour ② et ① respectivement). Dans le cas du  $\text{Ce}_K^{\text{oo}}$  associé à deux lacunes de potassium (modèle ③), les interactions entre ces deux lacunes, défavorables au plan électrostatique (et donc déstabilisantes), sont minimisées grâce à une distance de 9,00 Å alors qu'elles sont plus faibles dans le cas des modèles ② impliquant une lacune en Rb et une en K (7,45 Å) et ①

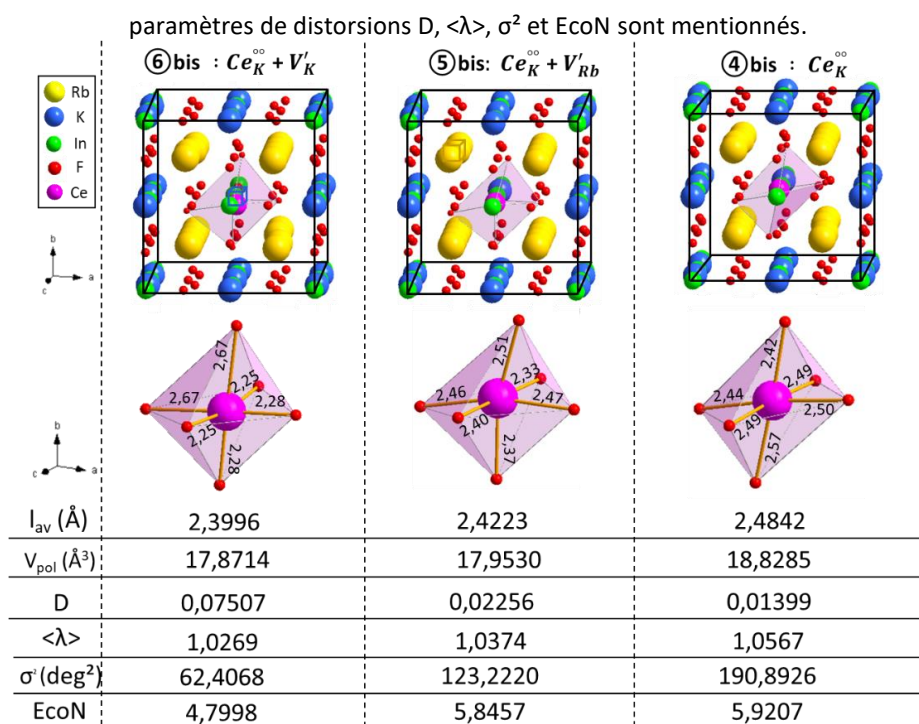
dans lequel deux lacunes en Rb sont espacées de 4,50 Å. Au plan des interactions électrostatiques favorables entre  $Ce_K^{\circ\circ}$  et  $V'_K$  et/ou  $V'_{Rb}$ , elles font intervenir des distances respectivement de 6,31/6,31 Å pour le cas du modèle ③ ; 3,88/6,25 Å et 3,80/3,80 Å pour les modèles ② et ①. Globalement, certaines compensations doivent ainsi se produire entre ces interactions plus ou moins déstabilisantes d'une part et les autres qui sont plus ou moins stabilisantes, la distance la plus courte impliquant, dans un cas comme dans l'autre, une plus forte interaction. Dans le cas présent, la différenciation au plan de ces interactions entre les cas ①, ② et ③ peut ne pas être très élevée, en lien avec cet effet de compensation. On peut noter par ailleurs, au plan stérique, que les volumes des polyèdres  $CeF_6$  obtenus dans le cas de ces trois modèles ①, ② et ③ est environ égal à 16,7 Å<sup>3</sup> alors qu'il est estimé à 14,1 et 16,2 Å<sup>3</sup> pour les modèles  $m_1$  et  $m_2$ .

Concernant les modèles ⑥, ⑤ et ④ (figure I-20 et I-21), les polyèdres contenant le Ce sont très distordus et très volumineux (le volume étant compris entre 20,6 et 25,2 Å<sup>3</sup> ; lorsque le Fluor interstitiel n'est pas pris en compte, celui-ci demeure bien plus élevé dans le cas des modèles les plus stables ①, ② et ③, ou  $m_1$  et  $m_2$  puisqu'il s'élève à 17,8 et 18,8 Å<sup>3</sup>).



**Figure I-20 :** Représentation des polyèdres du dopant Cérium dans la matrice  $Rb_2KInF_6$  dopée pour les mécanismes 4, 5 et 6 lorsque le Cérium se substitue au Potassium ; les distances interatomiques caractérisant le polyèdre sont indiquées. Pour chaque polyèdre, les grandeurs  $l_{av}$  (distance moyenne),  $V_{pol}$  (volume) et les

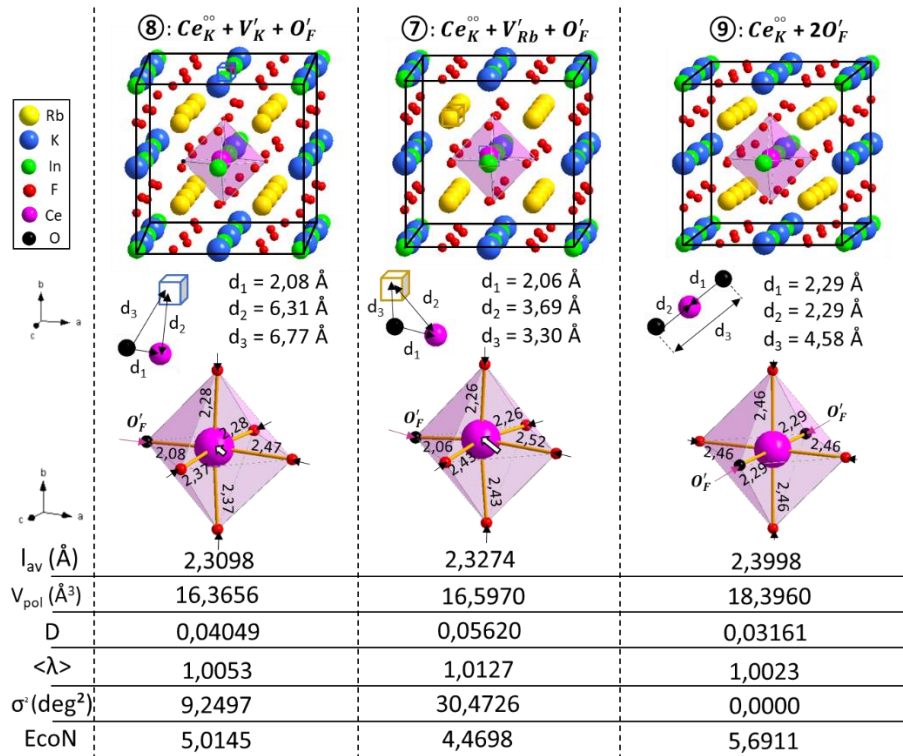




**Figure I-21** : Représentation des polyèdres du dopant Cérium dans la matrice  $Rb_2KInF_6$  dopée pour les mécanismes 4, 5 et 6 lorsque le Cérium se substitue au Potassium, sans tenir compte du ou des atomes de fluor placés en site interstitiel :  $F'$  ; les distances interatomiques caractérisant le polyèdre sont indiquées. Pour chaque polyèdre, les grandeurs  $I_{av}$  (distance moyenne),  $V_{pol}$  (volume) et les paramètres de distorsions  $D$ ,  $\langle \lambda \rangle$ ,  $\sigma^2$  et  $E_{CoN}$  sont mentionnés.

Lorsque – artificiellement – l'on n'inclue pas le fluor interstitiel dans le proche environnement de la terre rare (modèle ④bis, ⑤bis et ⑥bis), les indices de distorsions de distance ( $D$ ), d'angle ( $\sigma^2$ ), ( $\langle \lambda \rangle$ ) l'élongation quadratique sont respectivement égaux aux jeux de valeurs suivants : (0,075 ; 0,023 ; 0,014) ; (62,41 ; 123,22 ; 190,89) ; (1,0269 ; 1,0374 ; 1,0567). En prenant en compte le fluor interstitiel, les distances interatomiques moyennes sont égales à 2,44 ; 2,37 et 2,44 Å pour les modèles ⑥, ⑤ et ④ respectivement tandis que l' $E_{CoN}$  est égal à 5,27 ; 4,97 et 7,52.

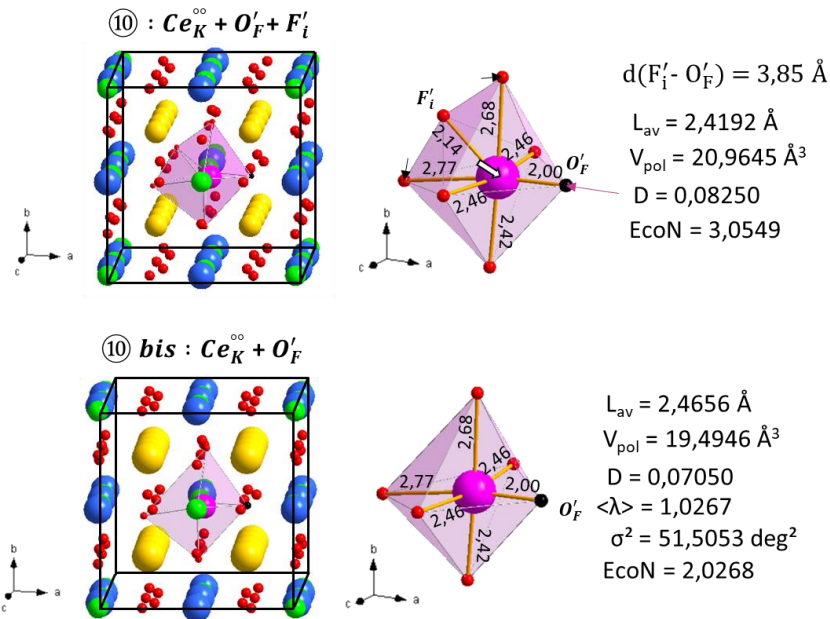
Concernant les modèles ⑦, ⑧ et ⑨ (figure I-22), les octaèdres comportant le Ce en substitution du K et impliquant un ou deux O en substitution du F, l'octaèdre résultant est caractérisé par une distance interatomique égale à 2,33 ; 2,31 et 2,40 Å.



**Figure I-22 :** Représentation des polyèdres du dopant Cérium dans la matrice  $Rb_2KInF_6$  dopée pour les mécanismes 7, 8 et 9 lorsque le Cérium se substitue au Potassium ; les distances interatomiques caractérisant le polyèdre sont indiquées. Pour chaque polyèdre, les grandeurs  $l_{av}$  (distance moyenne),  $V_{pol}$  (volume) et les paramètres de distorsions  $D$ ,  $\langle \lambda \rangle$ ,  $\sigma^2$  et  $EcoN$  sont mentionnés.

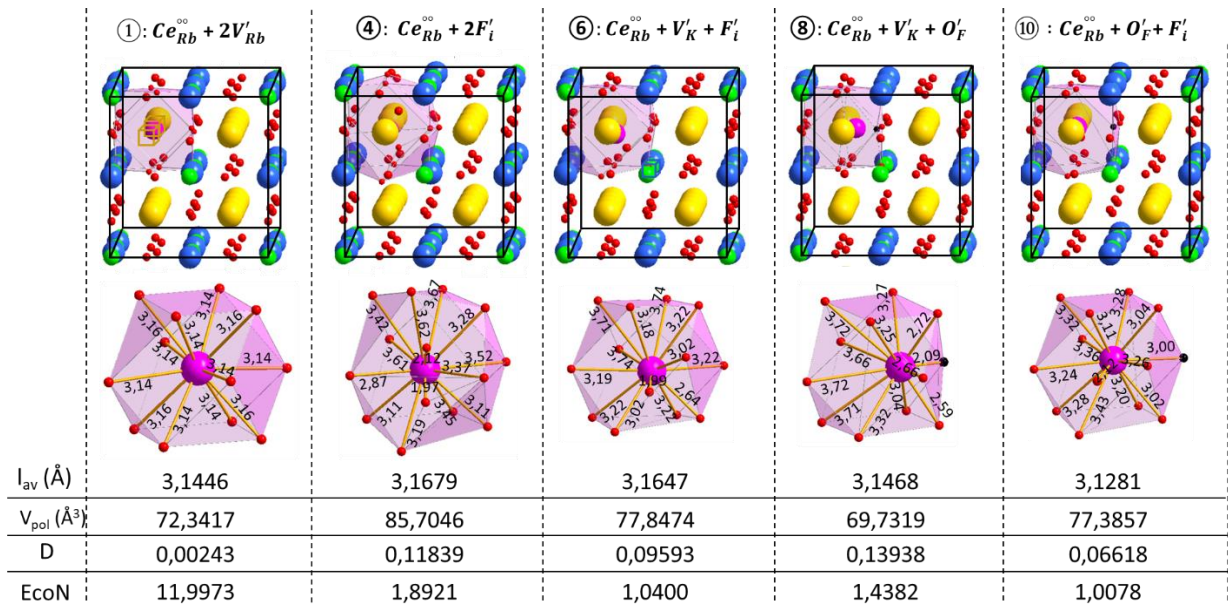
Ces octaèdres sont assez distordus avec une valeur de  $D$  égale respectivement à 0,056 ; 0,040 et 0,032. La distorsion est plus flagrante au plan angulaire, pour les modèles ⑧ et ⑦. Le moins distordu de ces trois catégories correspond au cas ⑨ mettant en œuvre deux O substituant des F, avec un  $\sigma^2$  nul contre des valeurs élevées pour les modèles ⑧ et ⑦ ( $\sigma^2 = 9,25$  ; 30,47, respectivement) et l'élongation quadratique la plus faible parmi les trois (1,0023 contre 1,0027 et 1,0153 pour les cas #7 et 8, respectivement). L'O substituant le F implique, dans toutes ces structures, des distances interatomiques Ce-O plus faibles que les distances Ce-F et force les F à s'éloigner de manière conséquente du centre de l'octaèdre. L'EcoN se rapproche également réellement de 6 uniquement dans le cas du modèle ⑨ (valeur égale à 5,69 contre 4,47 et 5,01 pour les modèles ⑧ et ⑦ respectivement).

Dans le cas du modèle ⑩ (figure I-23), sans prendre en compte le fluor interstitiel additionnel (⑩bis), l'octaèdre est caractérisé par une distance interatomique moyenne de 2,47 Å, un EcoN de 2,03 avec un  $\sigma^2$  égal à 51,51, un  $D$  égal à 0,071 et une valeur de  $\langle \lambda \rangle$  égale à 1,0267.



**Figure I-23 :** Représentation des polyèdres du dopant Cérium dans la matrice  $Rb_2KInF_6$  dopée pour le mécanisme 10 lorsque le Cérium se substitue au Potassium, avec (haut) et sans (bas) l'oxygène substituant le fluor ;  $O'_F$  ; les distances interatomiques caractérisant le polyèdre sont indiquées. Pour chaque polyèdre, les grandeurs  $l_{av}$  (distance moyenne),  $V_{pol}$  (volume) et les paramètres de distorsions  $D$ ,  $\langle \lambda \rangle$ ,  $\sigma^2$  et  $EcoN$  sont mentionnés.

Dans le cas des défauts ponctuels au sein desquels le Ce se place en substitution du Rb (figure I-24), des polyèdres bien plus volumineux que ceux mentionnés précédemment pour les modèles ① à ⑩ reliés à la substitution du K, impliquant cette fois-ci un nombre important d'anions voisins, sont observés, bien que l'EcoN soit proche de 12 uniquement dans le cas du modèle 1 (les autres modèles présentant une valeur d'EcoN comprise entre 1 et 1,9).



**Figure I-24 :** Représentation des polyèdres du dopant Cérium dans la matrice  $Rb_2KInF_6$  dopée pour les mécanismes 1, 4, 6, 8 et 10 lorsque le Cérium se substitue au Rubidium ; les distances interatomiques caractérisant le polyèdre sont indiquées. Pour chaque polyèdre, les grandeurs  $l_{av}$  (distance moyenne),  $V_{pol}$  (volume) et les paramètres de distorsions  $D$ ,  $\langle \lambda \rangle$ ,  $\sigma^2$  et  $EcoN$  sont mentionnés.

Dans les modèles 4, 6, 8 et 10, l'EcoN est en réalité assez faible, égal à 1,89 ; 1,04 ; 1,44 ; 1,01. Le seul cas parmi ces défauts pour lequel une faible distorsion intervient ( $D = 0,002$ ) est le modèle 1, caractérisé par ailleurs par une distance interatomique de 3,14 Å, proche de la valeur du polyèdre  $RbF_{12}$  observée dans la supercellule de  $Rb_2KInF_6$  non dopée (3,19 Å) ou pour les cas de « push-pull »  $m_3$  et  $m_4$ .

## Conclusions et perspectives sur le travail de modélisation préalable aux études expérimentales des composés de structure elpasolite

L'ensemble des structures décrites dans ce chapitre sont apparentées à la structure pérovskite et possèdent donc toutes un squelette périodique d'octaèdres liés par les sommets. Leur facteur de Goldschmidt montre que les phases  $Rb_2KInF_6$  et  $K_2NaInF_6$  semblent cristalliser dans une structure cubique  $Fm-3m$  tandis que  $K_3InF_6$  semble cristalliser dans une structure de plus basse symétrie.

La modélisation quantique à l'échelle atomique, basée sur des investigations de structure électronique réalisés à partir de calculs DFT, a tout d'abord été initiée sur des phases polymorphes pures de  $Rb_2KInF_6$ , permettant de déterminer un choix de fonctionnelle ainsi que des paramètres de calcul donnant lieu à un traitement structural relativement fidèle comparativement à l'expérience. Ce travail a également démontré que les énergies totales, bien qu'insuffisantes pour étudier les stabilités relatives sans faire appel à l'analyse de phonons, sont fidèles au classement attendu en suivant l'ordre

établi expérimentalement sur la base des transitions de phase entre les trois polymorphes  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$ . Cette première étude a permis d'asseoir la méthodologie qui a été ensuite utilisée pour examiner la matrice faiblement dopée au cérium correspondante. Grâce à un modèle de supercellule, un très faible taux de dopants, très proche de celui étudié expérimentalement, a pu être sondé. Il a été établi que les mécanismes les plus probables correspondent aux cas suivants :

- $\text{Ce}_K^{\circ\circ} + (2V'_{\text{cation}}(K \text{ ou } Rb))$  : mécanismes ①, ② et ③ :  $0,63 \text{ eV} < E_{\text{subs}} < 0,66 \text{ eV}$
- $\text{Ce}_{\text{In}}^x$  : mécanisme  $m_1$  et  $\text{Ce}_K^{\circ\circ}$  ou  $\text{Ce}_{\text{Rb}}^{\circ\circ}$  avec push – pull associé : mécanismes  $m_2, m_3$  et  $m_4$  :  $0,96 \text{ eV} < E_{\text{subs}} < 0,99 \text{ eV}$

Les mécanismes les moins probables sont classés de la façon suivante :

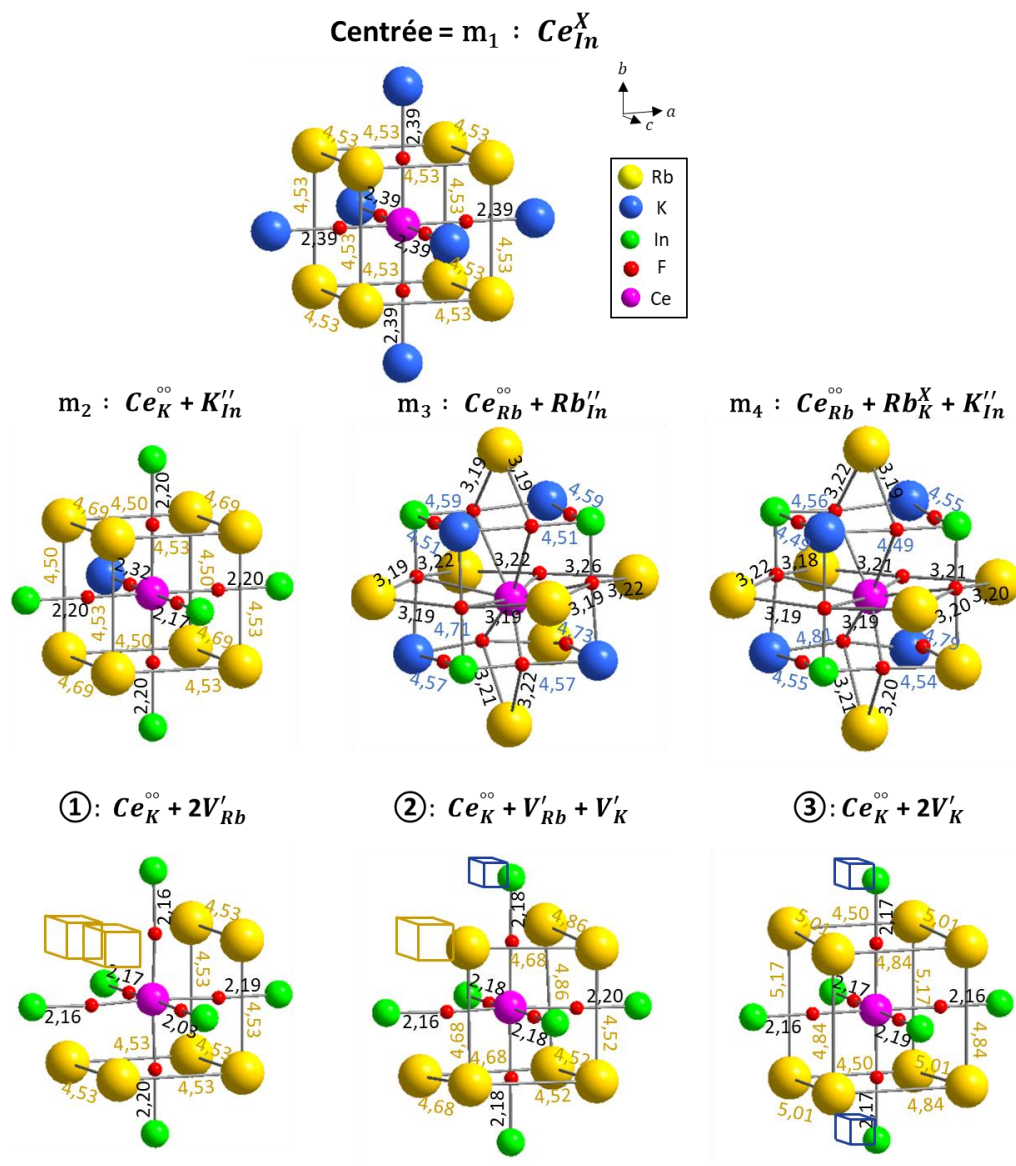
- $\text{Ce}_K^{\circ\circ} + (V'_{\text{cation}} + F'_i)$  : mécanismes ⑤ et ⑥ :  $1,39 \text{ eV} < E_{\text{subs}} < 1,42 \text{ eV}$
- $\text{Ce}_K^{\circ\circ} + (V'_{\text{cation}} + O'_F)$  ou  $(2F'_i)$  : mécanismes ④, ⑦ et ⑧ :  $2,09 \text{ eV} < E_{\text{subs}} < 2,15 \text{ eV}$
- $\text{Ce}_K^{\circ\circ} + (O'_F + F'_i)$  ou  $(+2O'_F)$  : mécanismes ⑨ et ⑩ :  $2,86 \text{ eV} < E_{\text{subs}} < 3,57 \text{ eV}$

Les différentes études focalisées dans la littérature sur des elpasolites dopées par des ions terres rares ou des éléments de transition se sont uniquement focalisées sur l'examen des propriétés induites par la simple substitution du cérium (isovalent) en site de l'indium ( $\text{Ce}_{\text{In}}^x$ ), sans envisager d'autres possibilités. Il a cependant été démontré grâce à l'examen d'un ensemble important de mécanismes que ceux pour lesquels la substitution sur le site du potassium ( $\text{Ce}_K^{\circ\circ}$ ) est accompagnée de deux lacunes de potassium ou de deux lacunes de rubidium ou alors d'une lacune de chaque sorte correspondent aux mécanismes les plus favorables parmi ceux sondés. Les autres modes de dopage plausibles (situés à environ  $\sim 0,30 \text{ eV}$  de plus que ceux identifiés comme les plus stables) incluent naturellement  $\text{Ce}_{\text{In}}^x$  ( $m_1$ ) et semblent être par ailleurs également des modèles « push-pull », impliquant plusieurs catégories de permutations cationiques ( $m_2, m_3, m_4$ ), pour des valeurs d'énergie de substitution assez proches de celle de  $m_1$ . Pour ces catégories de mécanismes les plus favorables, la plus faible énergie de substitution est obtenue pour celui qui est le plus proche d'une symétrie octaédrique parfaite (*i.e.* ③ au sein de {①, ② et ③} et  $m_1$  parmi { $m_1, m_2, m_3, m_4$ }). La longueur de liaison moyenne Ce-F est par ailleurs légèrement plus grande pour le modèle le plus favorable, ③ ( $\sim 2,3 \text{ \AA}$ ), comparativement à celle caractérisant  $m_1$  ( $\sim 2,2 \text{ \AA}$ ). En revanche, d'autres modèles de compensation du défaut ponctuel  $\text{Ce}_K^{\circ\circ}$  impliquant des ions fluorure en site interstitiel et/ou des ions oxygène en substitution, éventuellement accompagnés par des lacunes cationiques, conduisent à des énergies de substitution

plus élevées. De ce fait, l'insertion d'anions F et/ou la substitution de fluor par l'oxygène, qui accompagnerait la substitution du cérium sur le site du potassium, est très nettement moins probable et ne sera pas privilégiée dans cette matrice. C'est cet aspect qui prime comparativement à la nature des lacunes de rubidium ou de potassium éventuellement impliquées conjointement, dès lors que cet autre type de défaut ponctuel est présent. Il apparaît donc que la matrice  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  n'accueille pas favorablement ces types de défauts qui créent de toute évidence une gêne stérique locale et des répulsions ioniques (entre anions) et/ou de Born élevées (l'oxygène étant d'ailleurs relativement polarisable). Il est possible d'observer conjointement que les modèles conduisant à des énergies de substitution les plus élevées sont caractérisés par des environnements du cérium qui semblent assez défavorables. Comparativement au mécanisme ③ (le plus favorable impliquant  $(\text{Ce}_K^{\circ\circ})$ ), ainsi qu'aux mécanismes ① et ②: il existe en effet globalement une différenciation importante au plan de la structure locale obtenue après relaxation pour les mécanismes ④ à ⑩, impliquant une très grande perte de symétrie du polyèdre, des longueurs de liaison Ce-F très disparates ; un volume du polyèdre généralement accru (distance interatomique moyenne Ce-F plus grande), des indices de distorsion D bien plus élevés et également des valeurs d'EcoN plus éloignés de [6]. Par exemple, pour le modèle ④, l'EcoN est égal à  $\sim 7,5$  et le volume du polyèdre vaut  $\sim 25,2 \text{ \AA}^3$ . Concernant le modèle ⑨, ces valeurs sont respectivement égales à 5,7 et  $18,4 \text{ \AA}^3$ . Pour la matrice ⑩, cela correspond aux grandeurs suivantes, 3,05 et  $21,0 \text{ \AA}^3$ , respectivement. Ces grandeurs sont très distinctes des cas générant de faibles énergies de substitution, pour lesquels des environnements bien plus favorables pour le Cérium (bonne adéquation entre la taille du polyèdre d'accueil et l'espace dont a besoin le  $\text{Ce}^{3+}$ ) sont générés à l'issue de la relaxation.

Ces études visant à identifier les défauts ponctuels prédominants ainsi que la géométrie locale reliée seront suivies, ultérieurement, après ces premières investigations menées au cours de cette thèse, de calculs mettant en œuvre des fonctionnelles hybrides afin de fournir un examen approfondi de la structure électronique. Des premières indications sur les courbes de densités d'états seront ainsi obtenues en vue d'appréhender les niveaux des défauts situés au sein du gap, en lien avec les effets de luminescence. Au-delà des études structurales, des calculs TD-DFT en prenant appui sur les « clusters » issus des matrices dopées, identifiées comme étant les plus probables au vu de l'énergie de substitution, pourront être envisagés (figure I-25).





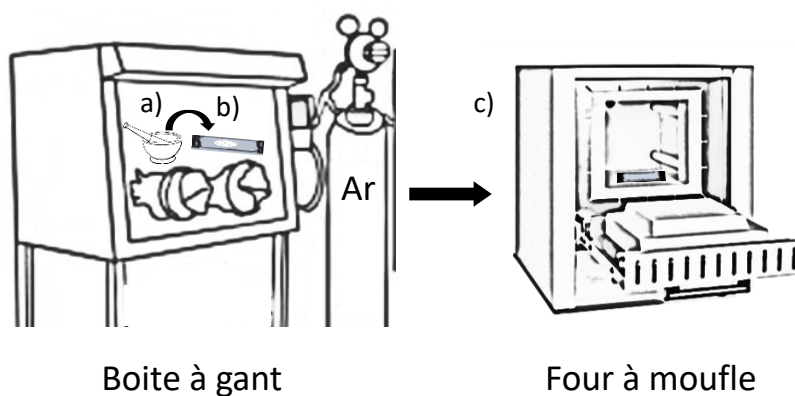
**Figure I-25** : Représentation du cluster de cations et d'anions autour du cérium pour les sept supercellules dopées les plus stables. Les cubes vides représentent en bleu les lacunes de potassium et en jaune les lacunes de rubidium.

## II. Etudes expérimentales sur les composés de structure elpasolite

### II.1. Synthèse et études structurales

#### II.1.1 Synthèse par voie solide : Tube scellé

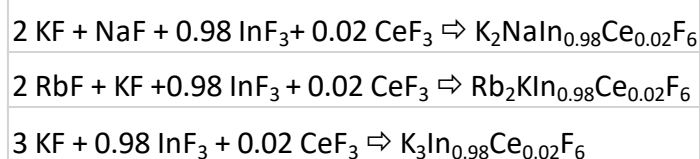
Les réactifs utilisés pour cette synthèse sont hygroscopiques, ils ont donc été préalablement traités à 110 °C pendant 3h sous vide afin d'éliminer toute trace d'eau puis placés en boîte à gants (BAG). Les réactifs sont ensuite pesés en proportions stœchiométriques et broyés dans un mortier en agate pendant une vingtaine de minutes (figure II-1a). Les poudres broyées sont blanches. Elles sont introduites dans un tube en platine pincé et scellé afin d'éviter toute entrée d'air (figure II-1b). Le tube, contenant l'atmosphère d'argon de la BAG, est ensuite placé dans un four à moufle (figure II-1c). Une rampe de 10°C/min jusqu'à 700°C est appliquée (durée du palier 12h).



**Figure II-1 :** Etape de synthèse des fluorure par voie solide.

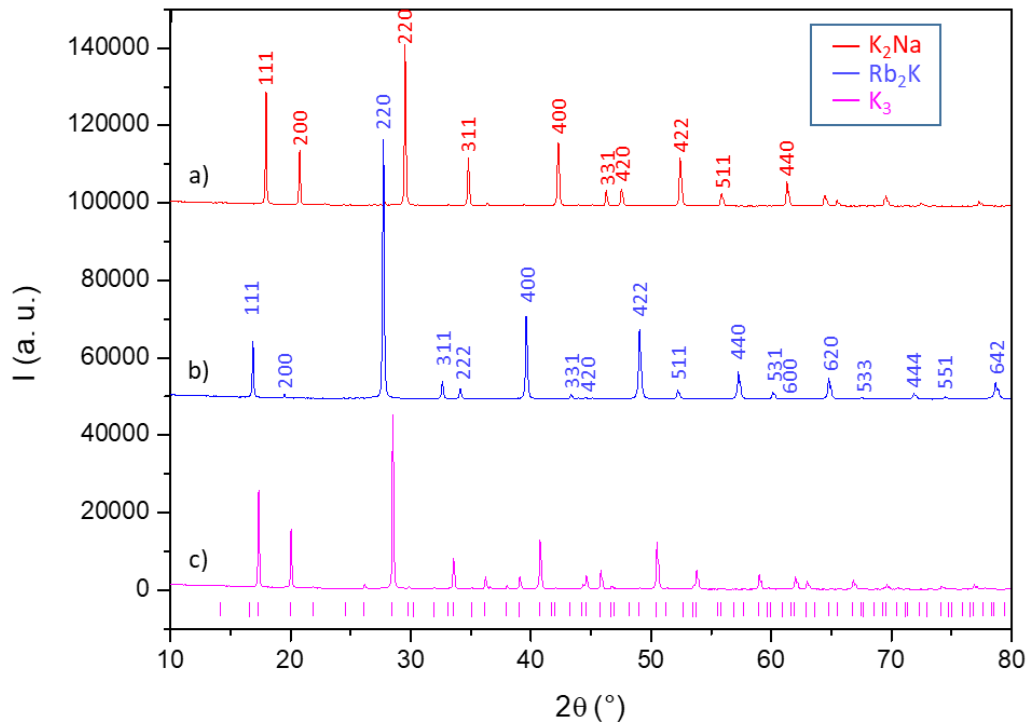
Le refroidissement est conditionné par l'inertie du four. Les réactions se déroulant lors du traitement thermique, pour les trois composés de structure elpasolite de l'étude ( $K_2NaIn_{0.98}Ce_{0.02}F_6$ ,  $Rb_2KIn_{0.98}Ce_{0.02}F_6$  et  $K_3In_{0.98}Ce_{0.02}F_6$ ) sont présentées dans le tableau II-1. Ces trois phases seront désignées respectivement par  $K_2Na$ ,  $Rb_2K$  et  $K_3$  dans le reste du manuscrit.

**Tableau II-1 :** Résumé des réactions chimiques mises en jeu pour la synthèse en tube scellé des trois composés elpasolites étudiés.





Les poudres obtenues après traitement restent blanches et présentent un diffractogramme révélant une bonne cristallinité. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX : cf annexe I.1) des phases obtenues, représentée figure II-2, sera traitée dans les prochaines sections.



**Figure II-2 :** Diffractogrammes des trois composés issus de la voie de synthèse en tube scellé : (a)  $K_2Na$ , (b)  $Rb_2K$  et (c)  $K_3$  (indexé avec la fiche n°01-072-1763).

On constate que les phases  $Rb_2K$  et  $K_2Na$  cristallisent toutes deux dans le groupe d'espace  $Fm-3m$ , tel que déjà attesté par la littérature (fiches n°00-048-1754 et 00-023-1361, respectivement pour le composé  $Rb_2KInF_6 : 2\%Ce$  et pour le composé  $K_2NaInF_6 : 2\%Ce$ ). Par ailleurs, le décalage des positions des pics vers les grands angles de la phase  $K_2Na$  par rapport à la phase  $Rb_2K$  montre déjà clairement que la maille de la première est plus petite que celle de la seconde. Le composé  $K_3$  semble coïncider avec la fiche n°01-072-1763 (groupe d'espace  $Fd-3$ ) mais l'attribution des pics n'est pas complète comme nous le démontrerons par la suite.

Certains de ces composés ont aussi été obtenus à l'aide d'une voie micro-ondes développée par la plateforme Fluomat. Elle a mené au brevet n° DI 12305-1(Fr) – CNRS. Numéro de dépôt en France : 19 14502.

II.1.2 Résolution structurale des phases elpasolites  $Ce^{3+}$ - $K_2NaInF_6$  et  $Ce^{3+}$ - $Rb_2KInF_6$ 

Pour rappel, dans la formulation  $A_2BB'F_6$ , les rayons des ions B ( $R(K^+) = 1.38 \text{ \AA}$  et  $R(Na^+) = 1.02 \text{ \AA}$ ) et B' ( $R(In^{3+}) = 0.8 \text{ \AA}$ ) en site octaédrique sont suffisamment élevés par rapport aux rayons des cations A en site cuboctaédrique ( $R(Rb^+) = 1.72 \text{ \AA}$  et  $R(K^+) = 1.64 \text{ \AA}$ ) pour que le facteur de Goldschmidt soit inférieur à 1 dans les trois phases étudiées :  $K_2Na$ ,  $Rb_2K$  et  $K_3$ . Ainsi, seul un chevronnage des octaèdres peut permettre de satisfaire à la valence de l'ensemble des cations. Dans ces deux mailles de type cubique, ce chevronnage se produit avec une probabilité identique selon les deux directions perpendiculaires à l'axe des chaînes octaèdres (cet axe caractérisant la chaîne d'octaèdres, ou axe In-K, étant un axe de symétrie 4). Cela se traduit par un positionnement des atomes de fluor en position de Wyckoff 96j, position décentrée de l'axe des chaînes d'octaèdres, avec un taux d'occupation d'un quart par rapport à la position 24e, position située sur l'axe des chaînes d'octaèdres. Les ions  $F^-$  se répartissent donc alternativement sur quatre sous-positions autour de la position 24e, ceci de manière statiquement équivalente. D'après Cornu et al. [1], le positionnement du fluor en 96j se distingue de la position 24e par un décentrage de l'axe In-K d'une distance qui est caractérisée par la coordonnée z du fluor. Une quantification directe des contraintes stériques de la maille, et donc indirectement du facteur de Goldschmidt, peut alors être réalisée en considérant la coordonnée  $z_F$ : amplitude de décalage de l'ion fluorure par rapport à l'axe In-K. Le tableau II-2 résume les affinements Rietveld effectués pour des ions fluorures en position 24e ou 96j sur des poudres de  $Rb_2K$  et  $K_2Na$  synthétisées par voie solide.

**Tableau II-2** : Positions atomiques, déplacements atomiques isotropes et facteurs de fiabilité, pour des affinements Rietveld des elpasolites  $Rb_2K$  et  $K_2Na$ .

Paramètres	Rb <sub>2</sub> K Fm-3m (aaa)		K <sub>2</sub> Na Fm-3m (aaa)	
	24e	96j	24e	96j
<b>a(A)</b>	9,0922(3)	9,0921(2)	8,5468(2)	8,5450(3)
<b>x<sub>F</sub></b>	0,2317(4)	0,2317(3)	0,2438(4)	0,2447(40)
<b>z<sub>F</sub></b>	0	0,0415(10)	0	0,0453(10)
<b>V(Z=1) (Å<sup>3</sup>)</b>	751,64 (3)	751,60(4)	624,33(3)	623,95(3)
<b>B<sub>iso</sub>(A) (Å<sup>2</sup>)</b>	2,704(49)	2,842(46)	1,736(65)	1,752(58)
<b>B<sub>iso</sub>(B) (Å<sup>2</sup>)</b>	1,280(100)	1,273(94)	1,329(130)	0,865(21)
<b>B<sub>iso</sub>(B') (Å<sup>2</sup>)</b>	0,888(37)	0,968(36)	0,388(40)	0,543(35)
<b>B<sub>iso</sub>(F) (Å<sup>2</sup>)</b>	7,205(127)	3,277(225)	4,845(102)	1,344(163)
<b>R<sub>p</sub></b>	11	10,8	14,1	13,4
<b>R<sub>wp</sub></b>	11,3	10,8	15,2	14,4
<b>Bragg R-Factor</b>	5,35	3,43	4,12	2,98
<b>Chi<sup>2</sup></b>	7,05	4,91	8,74	7,83
<b>Scorr</b>	3,5472	3,4352	2,9265	2,8446
Goldschmidt (t)	0,891	0,891	0,938	0,938

Les structures extraites des affinements Rietveld présentées tableau II-2, nous ont permis de déterminer les valences des cations composant ces phases. Pour rappel, dans une double pérovskite de type  $A_2BB'F_6$ , la valence théorique des cations A et B est +I tandis que la valence théorique du cation B' est +III. Les valences  $V_i$  (tableau II-3) sont évaluées par ailleurs à partir de la formule de Brown et Altermatt décrite partie A section II.1 [29]:

**Tableau II-3** : Distances cation-fluor, valences calculées et leur écart avec les valences théoriques pour les cations A, B et B' au sein des composés  $Rb_2K$  et  $K_2Na$ .

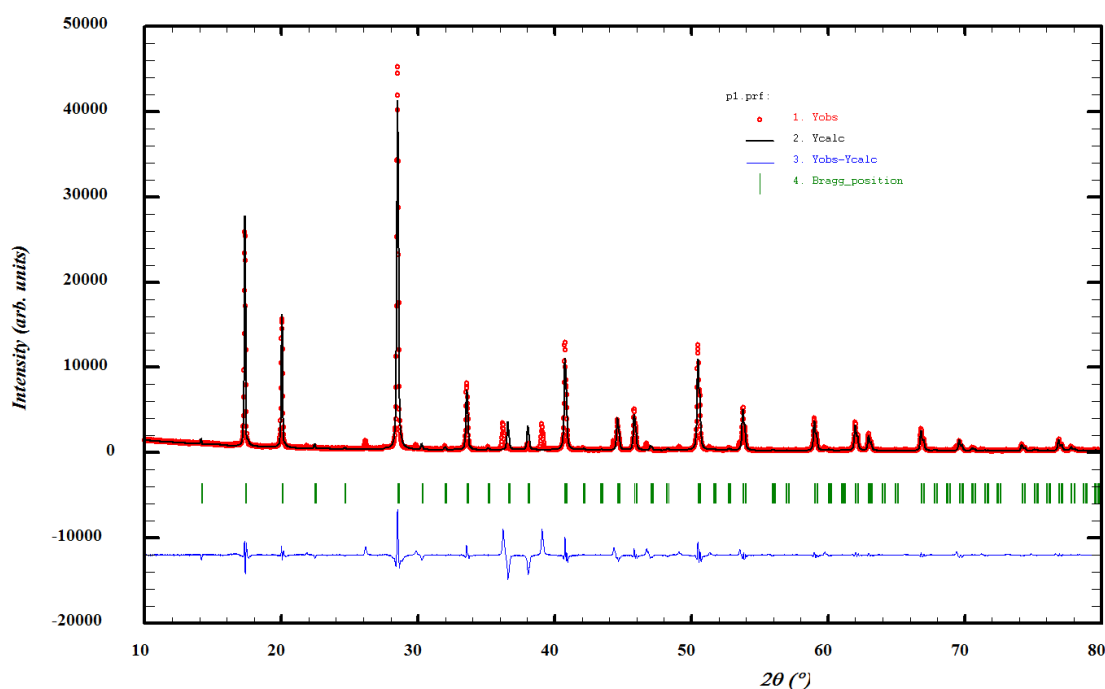
Paramètres	$Rb_2K$ Fm-3m (aaa)		$K_2Na$ Fm-3m (aaa)	
	24e	96j	24e	96j
$d_{exp}(A-F_1)$ (Å)	3,22	2,96	3,02	2,78
$d_{exp}(A-F_2)$ (Å)	3,22	3,50	3,02	3,29
$V_i(A)$	0,62	0,76	0,74	1,27
Ecart Val (%)	-38,4	-24,2	-25,8	27,4
$d_{exp}(B-F)$	2,44	2,47	2,19	2,21
$V_i(B)$	1,79	1,66	1,50	1,41
Ecart Val (%)	79,5	65,6	50,5	40,7
$d_{exp}(B'-F)$	2,11	2,14	2,08	2,12
$V_i(B'+3)$	2,56	2,34	2,73	2,47
Ecart Val (%)	-14,8	-22,0	-9,1	-17,8

Le positionnement du fluor en 96j par rapport au positionnement du fluor en 24e permet de diminuer les valeurs des facteurs de fiabilité des affinements pour les deux systèmes. On observe par ailleurs, avec ce positionnement en 96j, une diminution du facteur de déplacement isotrope  $B_{iso}$  de l'ion fluor et du cation B au regard de l'affinement avec le fluor en position 24e. La valence du cation A est alors mieux prise en compte et l'écart de valence n'est plus que de l'ordre de 25%. La coordonnée x de l'atome de fluor pour  $Rb_2K$  est  $x_F = 0,232$  et  $x_F = 0,244$  pour  $K_2Na$ . On constate que l'atome de fluor est plus proche de la position  $x = 0,25$  (point médian entre le cation B et le cation B') pour la phase  $K_2Na$  (écart de 2,4%) en comparaison à ce qui est observé dans  $Rb_2K$  (écart de 7,2%). Ceci correspond logiquement à un décentrage du fluor par rapport au point médian entre le cation B et le cation B' d'autant plus important que le rapport B/B' s'écarte de 1. Aussi, au vu des facteurs de Goldschmidt calculés pour ces deux compositions (tableau I-2), la coordonnée  $z_F$  qui devrait diminuer entre  $Rb_2K$  (0,0415) et  $K_2Na$  (0,0453) augmente légèrement. Cette dernière donnée nous amène à penser que les octaèdres de  $K_2Na$  devraient être moins distordus (en chevrons) que ceux de  $Rb_2K$ . Pourtant les coordonnées  $z_F$  dans les deux structures sont quasiment identiques. Ces écarts entre prédictions théoriques et valeurs expérimentales sur l'amplitude du chevronnage peuvent s'expliquer par les effets de dissymétrie des tailles d'octaèdre B et B', mais aussi par des effets au niveau du déplacement isotrope local par rapport à leur position moyenne des cations B et B' (avec possibilité d'une relaxation

des contraintes stériques par décentrage des ions par rapport au barycentre de l'octaèdre d'anions fluorure).

### II.1.3. Résolution structurale de la phase cryolite $Ce^{3+}$ - $K_3InF_6$

Rappelons que le composé matriciel  $K_3InF_6$  possède un facteur de Goldschmidt très inférieur à 1 ( $t = 0,868$ ) et donc une symétrie plus basse qu'une maille cubique en  $Fm-3m$ . Au regard de la figure II-2, une étude fine de résolution structurale a été menée. Avant de déterminer le groupe d'espace adéquat, le premier travail a été d'identifier la taille de la maille (cf annexe I.1.2). Pour cela, nous avons effectué un premier affinement de type Le Bail dans le groupe d'espace P1 (figure II-3) en se basant sur les paramètres de maille de départ d'une autre cryolite :  $(NH_4)_3AlF_6$  [30] ( $a = 8,9 \text{ \AA}$ ).



**Figure II-3 :** Affinement de type Le Bail de la phase  $K_3$  pour un groupe d'espace P1.

Le diffractogramme ci-dessus a été affiné pour les paramètres de maille suivant ;  $a = 8,8514(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,8468(19) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,8439(18) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90,05(1)^\circ$ ,  $\beta = 89,99(3)^\circ$  et  $\gamma = 89,99(3)^\circ$ . La valeur du  $\chi^2$  égale à 69,6 est trop élevée pour valider le groupe d'espace. De plus, de nombreuses raies de faibles intensités ne sont pas indexées. On constate en effet que les raies à  $21,7$  ;  $26,0$  ;  $29,7$  ;  $36,0$  ;  $38,9$  ;  $44,1$  ;  $46,5$  ;  $48,9$  ;  $51,1$  ;  $59,9^\circ$  etc ne sont pas identifiées comme faisant partie de cette maille simple. L'impossibilité d'indexer tous les pics en considérant pourtant un groupe d'espace sans aucun élément de symétrie ponctuel (c'est-à-dire associé au maximum de pics de diffractions possibles : P1) nous amène à supposer que la phase  $K_3$  doit cristalliser dans une sur-structure de la maille cubique simple, une maille double, au minimum.

Cette hypothèse a été développée par Bode et Voss dès 1957 [26]. Les auteurs proposèrent de considérer que la cryolite  $K_3$  cristallise dans un système cubique avec un groupe d'espace  $Fd-3$  et un paramètre de maille doublé de 17,71 Å. Un affinement DRX de type Rietveld (cf annexe I.1.2), en partant de cette hypothèse de la littérature, a ainsi été effectué sur la poudre polycristalline  $K_3$  (figure II-4).

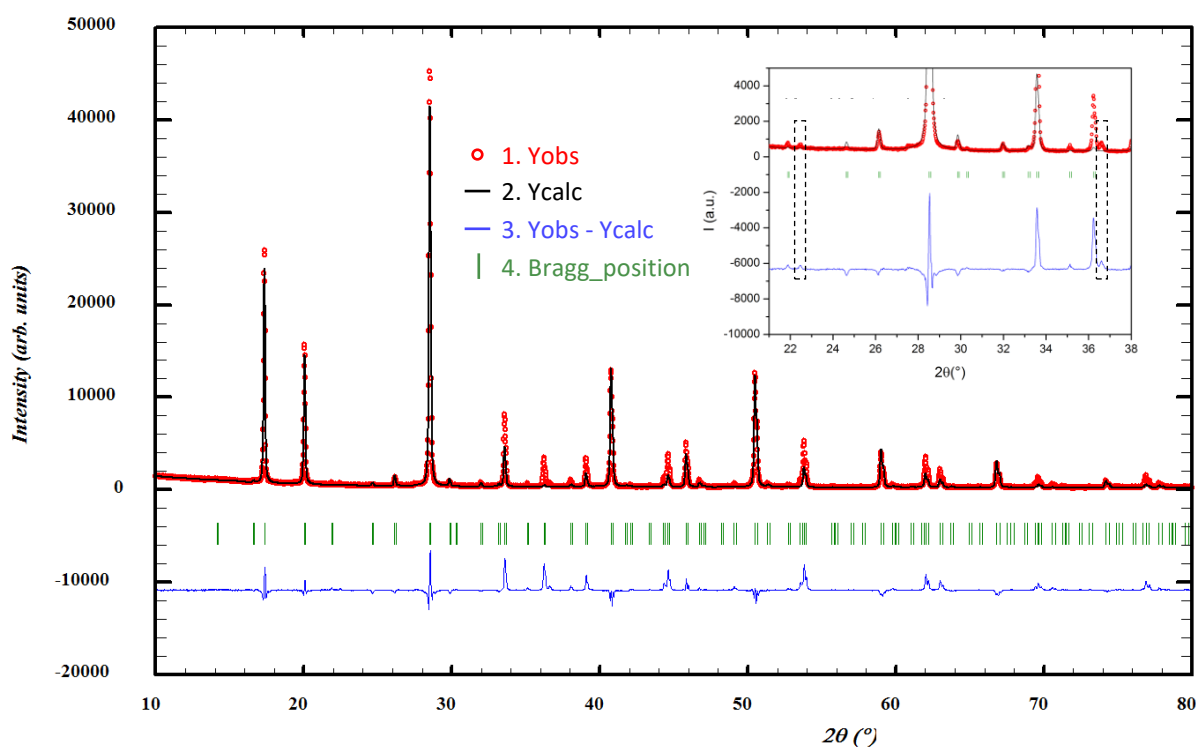


Figure II-4 : Affinement Rietveld de la phase  $K_3$  pour un groupe d'espace en  $Fd-3$ .

L'affinement (figure II-4) a convergé pour un paramètre de maille  $a = 17,6927(12)$  Å. Les positions atomiques affinées sont résumées tableau II-4 page suivante.

Tableau II-4 : Positions de Wyckoff des atomes affinées en maille  $Fd-3$ .

Atomes	Position de Wyckoff	$x(\Delta x)$	$y(\Delta y)$	$z(\Delta z)$
$In_1$ [6]	16d	0,0000	0,0000	0,0000
$In_2$ [6]	16d	0,0000	0,0000	0,0000
$K_1$ [6]	8c	0,1250	0,1250	0,1250
$K_2$ [6]	8c	0,6250	0,6250	0,6250
$K_3$ [12]	32e	0,2500	0,2500	0,2500
$K_4$ [12]	48f	0,3750	0,1250	0,1250
$F_1$	96g	0,1060(8)	0,0508(8)	0,9813(10)
$F_2$	96g	0,6140(7)	0,4917(9)	0,5026(9)

L'affinement possède un facteur de fiabilité de  $\chi^2 = 36,8$ . Ce facteur de fiabilité demeure élevé à cause d'une prise en compte insuffisante de certaines intensités et de la non indexation de deux pics de faible intensité (aux positions  $2\theta = 22,3^\circ$  et  $36,6^\circ$ ). Cette seconde hypothèse ne semble donc pas être la plus optimale. Nous sommes donc repartis de la théorie de Glazer et des relations de symétrie entre les groupes d'espace pour formuler une troisième hypothèse. Nous avons alors supposé que le composé  $K_3$  pouvait cristalliser à température ambiante dans une maille ayant pour groupe d'espace  $I4/m$  car c'est un sous-groupe isomorphe de  $Fm-3m$  et le groupe d'espace du polymorphe basse température de la phase  $Rb_2K$ . Au vu des résultats d'affinements précédents, nous avons conservé un paramètre  $c$  « doublé » par rapport aux mailles cubiques  $Fm-3m$  de référence.

Un affinement de type Rietveld a donc été effectué sur le diffractogramme expérimental obtenu à partir la phase  $K_3$  synthétisée par voie solide (figure II-5).

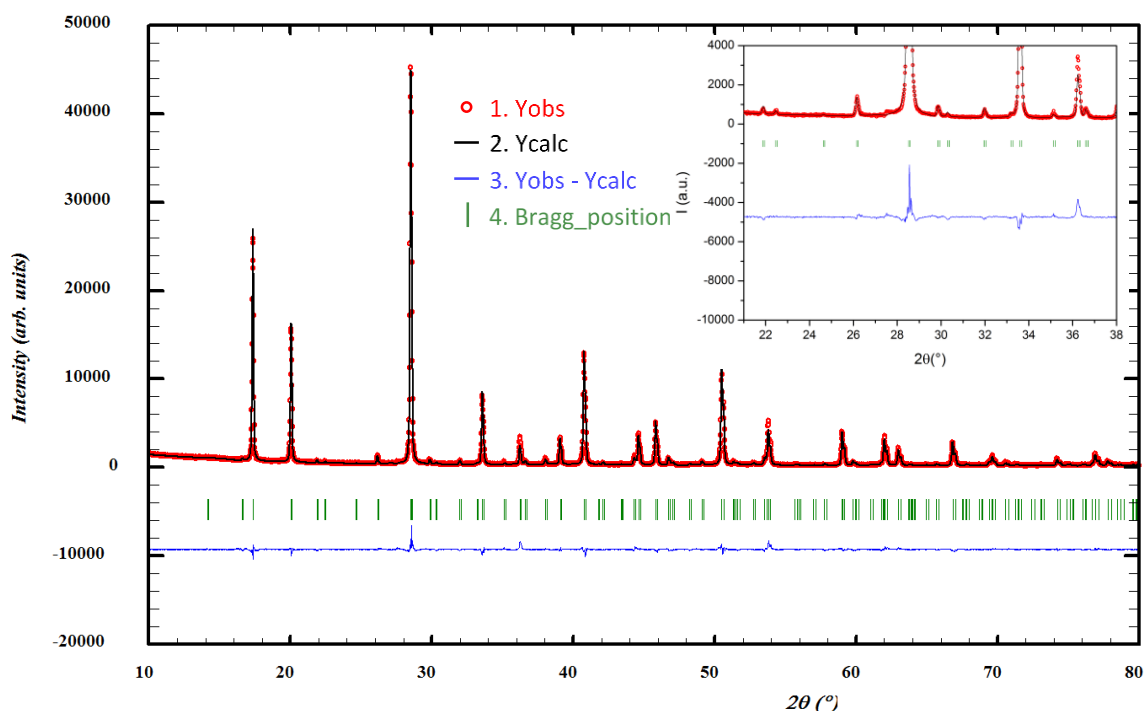


Figure II-5 : Affinement Rietveld de la phase  $K_3$  pour un groupe d'espace en  $I4/m$ .

On obtient un facteur de fiabilité satisfaisant ( $\chi^2 = 4,63$ ) pour une maille affinée avec  $a = 12,5095(3) \text{ \AA}$  et  $c = 17,6880(7) \text{ \AA}$ . Par ailleurs, les deux pics non indexés jusqu'ici ;  $2\theta = 22,3$  et  $36,6^\circ$  sont enfin pris en compte lors de cet affinement. Cette maille double  $I4/m$  (figure II-6) présente des positionnements atomiques complexes. Le tableau II-5 reprend ces différentes valeurs.

Tableau II-5 : Positions de Wyckoff des atomes affinées en maille double I4/m.

Atomes	Position de Wyckoff	x( $\Delta x$ )	y( $\Delta y$ )	z( $\Delta z$ )
In <sub>1</sub> [6]	2a	0,0000	0,0000	0,0000
In <sub>2</sub> [6]	2b	0,5000	0,5000	0,0000
In <sub>3</sub> [6]	4c	0,5000	0,0000	0,0000
In <sub>4</sub> [6]	8f	0,2500	0,2500	0,2500
K <sub>1</sub> [6]	4d	0,5000	0,0000	0,2500
K <sub>2</sub> [6]	4e	0,0000	0,0000	0,2780(45)
K <sub>3</sub> [6]	8h	0,7940(76)	0,2390(63)	0,0000
K <sub>4</sub> [12]	16i	0,2415(11)	0,0198(9)	0,1013(4)
K <sub>5</sub> [12]	16i	0,0107(11)	0,2514(11)	0,3624(76)
F <sub>1</sub>	4e	0,5000	0,5000	0,6139(325)
F <sub>2</sub>	4e	0,0000	0,0000	0,6164(34)
F <sub>3</sub>	8h	0,1465(43)	0,8896(30)	0,0000
F <sub>4</sub>	8h	0,6238(40)	0,8795(30)	0,0000
F <sub>5</sub>	8h	0,1240(28)	0,5740(33)	0,5000
F <sub>6</sub>	8h	0,5141(36)	0,3252(30)	0,0000
F <sub>7</sub>	8g	0,0000	0,5000	0,6166(29)
F <sub>8</sub>	16i	0,3044(24)	0,0866(25)	0,2331(12)
F <sub>9</sub>	16i	0,9202(20)	0,8089(24)	0,7745(14)
F <sub>10</sub>	16i	0,7356(30)	0,7143(21)	0,8610(20)

On décompte quatre positions pour les atomes d'Indium et trois positions pour les atomes de potassium. Les atomes de potassium de coordinence douze sont situés dans deux positions 16i différentes. Enfin, il existe dix positions pour les atomes de fluor, dont la plupart des coordonnées requièrent un travail d'affinement. La maille I4/m double obtenue après l'affinement est représentée en 2D figure II-6.

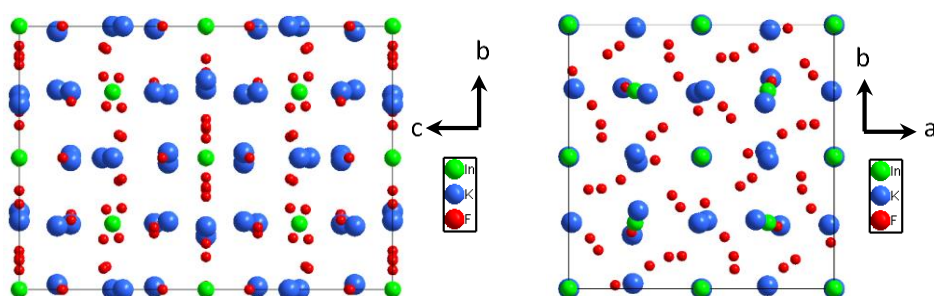


Figure II-6 : Représentation de la phase K<sub>3</sub> telle qu'affinée en I4/m « maille double » selon l'axe a (à gauche) et selon l'axe c (à droite).

Les octaèdres d'indium et de potassium constituant la maille I4/m double de K<sub>3</sub> sont schématisés sur la figure II-7, chaque octaèdre distinct (position de Wyckoff particulière) étant représenté par une coloration d'arêtes différente.

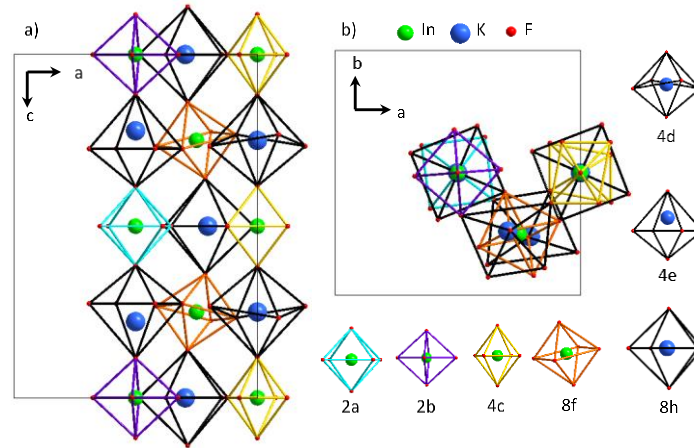


Figure II-7 : Représentations des chevrons dans la maille double 14/m de  $K_3$ .

On observe un chevronnage très complexe des octaèdres. Il existe en effet 3 types de colonnes (chaînes) de chevronnage le long de l'axe c et 3 couches successives d'atomes dans le plan (ab). Le long de l'axe c, les octaèdres de potassium et d'indium tournent globalement en antiphasse les uns par rapport aux autres, de même pour les octaèdres en voisinage direct au sein de chaque couche. De plus, on peut noter que les atomes de potassium en position 4e sont décentrés selon l'axe c par rapport au centre de gravité de l'octaèdre.

Une étude plus poussée de la situation géométrique des cations B et B' (ions  $K^+$  et  $In^{3+}$ , respectivement) a ensuite été réalisée.

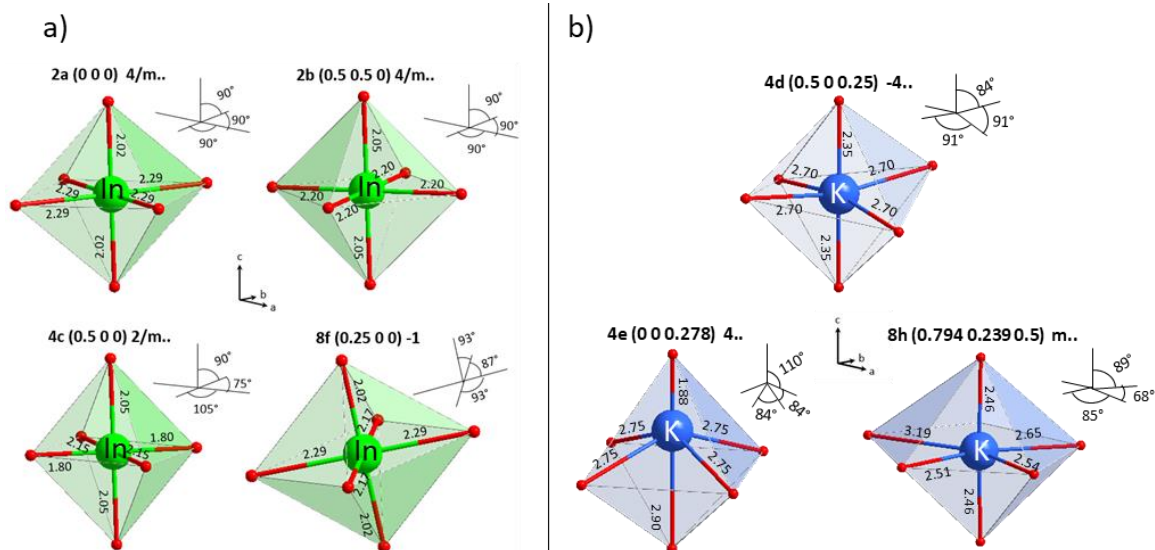


Figure II-8 : Représentation et positions associées (a) des indiums et (b) des potassiums en site octaédrique d'après la maille double  $K_3$  en 14/m.



Comme le montre la figure II-8, les octaèdres présents dans une phase de  $K_3$  cristallisant en  $I4/m$  présentent une forte dispersion de géométrie : au niveau des longueurs de liaison comme au niveau des angles entre liaisons. Le tableau II-6 résume les valences calculées  $V_i$  pour chaque position à partir des distances cation-fluor annotées figure II-9.

**Tableau II-6 :** Distances et valences calculées pour les atomes de potassiums et d'indium présents en  $I4/m$ .

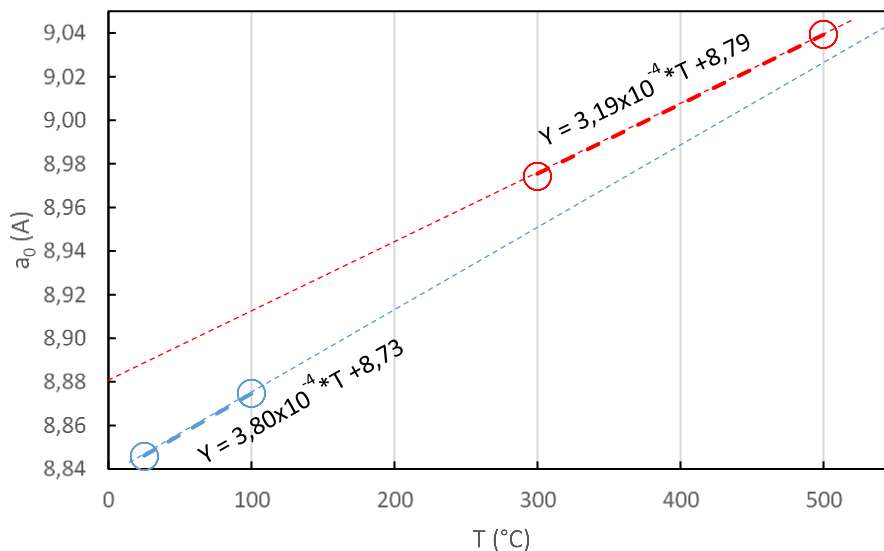
	$I4/m$	$r_1$	$r_2$	$r_3$	$r_4$	$r_5$	$r_6$	$V_i$	$V_{théo}$	Ecart en %
In	2a	2,29	2,29	2,29	2,29	2,02	2,02	2,1	3	-29
	2b	2,2	2,2	2,2	2,2	2,05	2,05	2,3	3	-23
	4c	1,8	1,8	2,15	2,15	2,05	2,05	3,7	3	24
	8f	2,17	2,17	2,29	2,29	2,02	2,02	2,3	3	-23
K	4d	2,7	2,7	2,7	2,7	2,35	2,35	1,4	1	35
	4e	2,75	2,75	2,75	2,75	1,88	2,9	2,0	1	100
	8h	2,46	2,65	2,54	2,46	2,51	3,19	1,2	1	25

Le tableau II-6 montre qu'il y a une surestimation de la valence des ions potassium de 35% pour la position 4d et de 25% pour la position 8h. Les atomes de potassium en positions 4e, très décentrés, subissent un fort stress oxydant (valence calculée +II au lieu de +I). Cette surestimation est compensée par la sous-estimation d'environ 25% des valences des ions d'indium pour les positions 2a, 2b et 8f. Même si l'indium en position 4c subit quant à lui un stress oxydant, nous retiendrons que d'une manière générale, les ions  $In^{3+}$  subissent un stress réducteur. Les résultats des affinements effectués dans cette section sont résumés tableau II-7 :

**Tableau II-7:** Affinements effectués sur la phase  $K_3$  synthétisée par voie solide.

	Lebail P1 (a b c)	Rietveld Fd-3 (2a 2a 2a)	Rietveld $I4/m$ « double »
<b>a (Å)</b>	a=8,8514(11)	2a=17,6927(12)	a√2=12,5095(3)
<b>b (Å)</b>	b=8,8468(19)	2a=17,6927(12)	a√2=12,5095(3)
<b>c (Å)</b>	c=8,8439(18)	2a=17,6927(12)	2a=17,6890(7)
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	Z=1//692,539(222)	Z=8//538,367(632)	Z=4//2769,876(347)
<b>equiv a<sub>F</sub> (moy)</b>	8,8474	8,8464	8,8455
<b>equiv V<sub>F</sub> (Z=1)</b>	695,54	692,30	692,01
<b>B<sub>iso</sub> C+ (Å<sup>2</sup>) †</b>	/	2,411(89)	0,829(36)
<b>B<sub>iso</sub> F (Å<sup>2</sup>) †</b>	/	0,978(13)	1,012(234)
<b>Scorr</b>	5,7389	5,456	3,2434
<b>Rp*</b>	25,3	26,2	10,1
<b>Rwp*</b>	41,6	31,2	11,2
<b>Rexp*</b>	5,3	5,14	5,22
<b>Bragg R-factor</b>	2,85	19,5	4,27
<b>Rf-factor</b>	2,77	22,2	4,62
<b>Chi<sup>2</sup>‡</b>	69,6	36,8	4,62

La poudre sondée jusqu'alors a ensuite été placée sous atmosphère neutre (He) dans un appareil de mesure de diffraction des rayons X afin d'étudier les éventuelles transitions structurales se produisant à haute température ( $2\theta = 20 - 55^\circ$ ) (cf annexe I.1.3). L'échantillon a ainsi été porté à 25, 100, 300 et 500 °C. Pour chaque température, le paramètre de maille moyen  $a_0$ , c'est-à-dire le paramètre ramené à celui de la cellule cubique Fm-3m, a été déterminé à l'aide d'affinements des diffractogrammes en température par la méthode Le Bail : pour Fm-3m ;  $a_0 = a$  et pour I4/m ;  $a_0 = [(c/2) + 2 \cdot (a/\sqrt{2})] / 3$ . Pour les deux premières températures (25°C et 100°C), le diffractogramme expérimental s'affine parfaitement avec le groupe d'espace I4/m, avec un facteur de fiabilité  $\chi^2 = 3,03$  et  $3,96$  et un paramètre  $a_0 = 8,846$  et  $8,875$  Å respectivement. A partir de 300°C, certaines raies ont disparu et certains rapports d'intensité de pic de diffraction ont été modifiés ; un changement de phase a donc lieu entre 100 et 300°C. Le diffractogramme s'affine en effet correctement, en considérant uniquement un groupe d'espace Fm-3m pour les diffractogrammes à 300°C et 500°C. Les affinements conduisent à un facteur de fiabilité  $\chi^2$  de  $4,49$  et  $4,23$  et un paramètre  $a_0 = 8,974$  Å et  $9,039$  Å, respectivement. L'évolution du paramètre de maille  $a_0$  en fonction de la température de mesure est représentée sur la figure II-9.



**Figure II-9 :** Paramètre de maille  $a_0$  du composé  $K_3$  en fonction de la température. Coefficients thermiques (TEC) extraits en considérant l'équation de type  $a_0 = \text{TEC} \cdot T + b$ .

La figure II-9 montre une rupture de pente entre 100 et 300°C. Deux coefficients d'expansion thermique (TEC en  $^\circ\text{C}^{-1}$ ) différents peuvent être extraits pour les fenêtres de température 25-100 °C et 300-500 °C, c'est-à-dire en fonction du groupe d'espace. Un  $\text{TEC}_{25-100}$  de  $3,80 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  et un  $\text{TEC}_{300-500}$  de  $3,19 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  sont extraits pour les groupes I4/m, et Fm-3m, respectivement.

Les affinements Le Bail réalisés ainsi que leur facteur de fiabilité aux différentes températures sont résumés tableau II-8 :

**Tableau II-8** : Résultats des affinements Le Bail réalisés à différentes températures sur la phase  $K_3$  synthétisée par voie solide.

	I4/m 25°C	I4/m 100°C	Fm-3m 300°C	Fm-3m 500°C
<b>a (Å)</b>	12,50861(29)	12,5506(47)	8,97423(37)	9,03925(34)
<b>c (Å)</b>	17,69444(64)	17,74911(74)	8,97423(37)	9,03925(34)
<b>Chi<sup>2</sup></b>	3,03	3,96	4,49	4,23
<b>a<sub>0</sub> (Å)</b>	8,846	8,875	8,974	9,039
<b>Scorr</b>	3,1583	3,1384	4,0851	4,2638
<b>Rp</b>	7,12	8,50	9,08	9,35
<b>Rwp</b>	8,96	10,4	10,7	10,9
<b>Rexp</b>	5,24	5,25	5,86	6,06
<b>Rf-factor</b>	0,899	1,04	0,537	0,507
<b>Bragg R-factor</b>	0,792	1,06	0,510	0,443

#### II.1.4. Spectroscopie Raman des trois composés étudiés

Des études par spectroscopie Raman ont été entreprises afin de confirmer l'attribution des groupes d'espace réalisée à partir des études de diffraction des rayons X. Ce travail a été réalisé en collaboration avec le professeur Vincent Rodriguez à l'ISM. Cette spectroscopie optique est particulièrement sensible aux vibrations des liaisons et permet de sonder l'environnement instantané de chaque ion, incluant les distorsions dynamiques à des échelles de temps courtes jusqu'à quelques dizaines de femtosecondes (fs). Les techniques de diffraction élastique moyennent au contraire, intrinsèquement dans le temps, les distorsions polyédriques. La spectroscopie de diffusion de la lumière inélastique Raman anti-Stokes apporte donc des informations complémentaires sur les polyèdres de coordination. Les vibrations entre 0 et 150  $\text{cm}^{-1}$  ont volontairement été négligées car un filtre (« edge » passe-haut pour collecter le signal Raman Stokes) positionné à 70  $\text{cm}^{-1}$  perturbe fortement le profil et les intensités des pics éventuellement présents dans cette plage d'énergie. Les échantillons des 3 phases ;  $K_2\text{Na}$ ,  $\text{Rb}_2\text{K}$  et  $K_3$  synthétisées par voie solide ont été analysés selon les conditions décrite annexe I.9.2 (figure II-10).

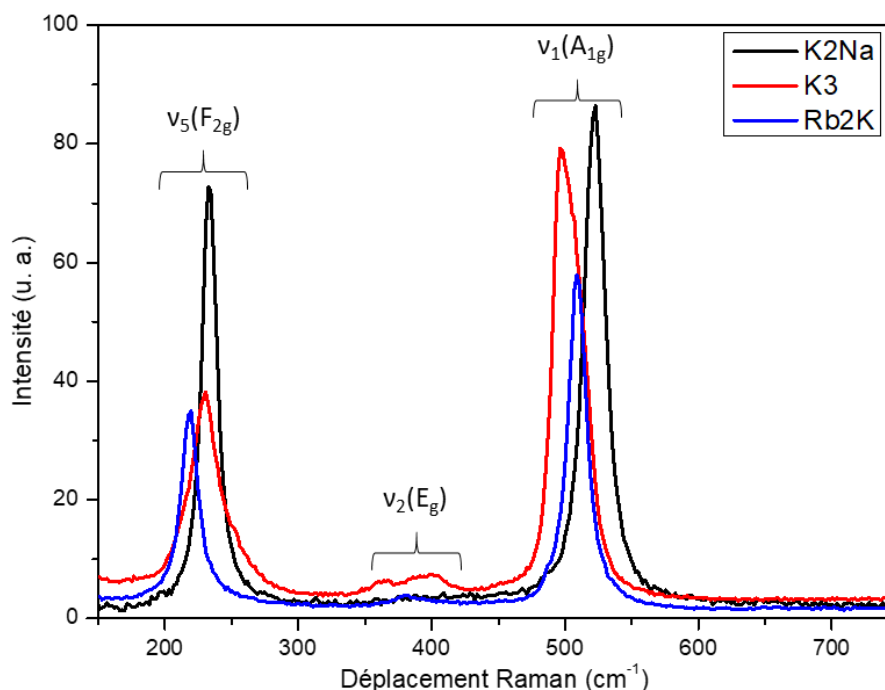


Figure II-10 : Spectre Raman de  $K_2Na$  (noir),  $Rb_2K$  (bleu) et  $K_3$  (rouge).

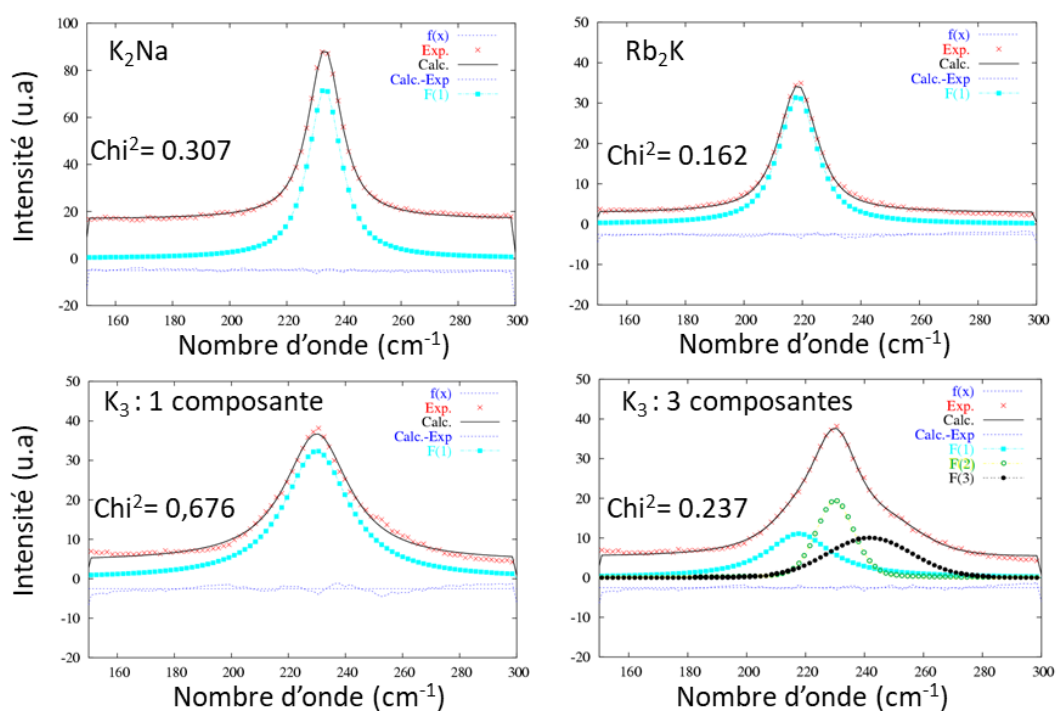
Pour rappel, les phases  $Rb_2K$  et  $K_2Na$  cristallisant dans le groupe d'espace  $Fm-3m$ , la structure cristalline présente une seule position de Wyckoff pour l'indium et le potassium. Les octaèdres  $InF_6$ , définis par les six liaisons covalentes In-F, sont parfaitement réguliers et possèdent un groupe ponctuel de symétrie  $O_h$  avec 3 modes internes de vibration autorisés en Raman :  $\nu_1(A_{1g})$ ,  $\nu_2(E_g)$  et  $\nu_5(F_{2g})$  [31]. Les cations  $K^+/Na^+$  occupent également des sites octaédriques et les entités  $KF_6/NaF_6$  peuvent être considérés d'un point de vue vibrationnel comme des perturbateurs des octaèdres  $InF_6$ , c'est-à-dire modifiant leurs constantes de forces. A l'opposé, pour la phase  $K_3$  cristallisant en maille double avec un groupe d'espace  $I4/m$ , les sites octaédriques présentent de fortes disparités dans leur géométrie d'après nos études par diffraction des Rayons-X. Nous allons pouvoir ainsi confronter les résultats Raman à cette hypothèse émise précédemment.

Sur la figure II-10, les deux modes de vibration les plus intenses vers  $220\text{ cm}^{-1}$  et vers  $510\text{ cm}^{-1}$  se retrouvent pour les 3 phases. Ils correspondent respectivement aux modes internes de cisaillement triplement dégénéré  $\nu_5(F_{2g})$  et de valence symétrique (mode de « respiration » non dégénéré)  $\nu_1(A_{1g})$  des octaèdres  $InF_6$ . Pour les phases  $Rb_2K$  et  $K_2Na$ , le mode de vibration de très faible intensité vers  $380\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence antisymétrique doublement dégénérée  $\nu_2(E_g)$ , où les quatre liaisons In-F du plan équatorial vibrent en phase alors que les deux liaisons axiales In-F sont en phase entre elles mais en antiphase avec le plan équatorial. Les spectres Raman des deux structures elpasolites semblent en accord avec notre hypothèse d'octaèdres réguliers de symétrie locale  $O_h$ . On

peut noter un léger décalage de la fréquence des modes  $\nu_1$  et  $\nu_5$  du composé  $\text{Rb}_2\text{K}$  compte tenu de l'augmentation de la distance B'-F (K-F vs Na-F) qui tend à infléchir la force de la liaison In-F. En revanche, on peut noter clairement sur la figure II-10 que le spectre Raman du composé  $\text{K}_3$  de structure cryolite diffère des deux autres : les deux modes intenses  $\nu_1(\text{A}_{1g})$  et  $\nu_5(\text{F}_{2g})$  ont des profils plus complexes tandis que le mode de valence antisymétrique  $\nu_2(\text{E}_g)$  présente aux moins deux bandes distinctes entre 350 et 420  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci tendrait à illustrer la présence de plusieurs types d'octaèdres  $\text{InF}_6$  ayant des environnements subtilement différents.

Afin de corroborer notre hypothèse selon laquelle les phases  $\text{Rb}_2\text{K}$  et  $\text{K}_2\text{Na}$  ne possèdent qu'un seul site d'octaèdre  $\text{InF}_6$  tandis que la phase  $\text{K}_3$  en possède plusieurs, nous avons fait des affinements de l'enveloppe de deux bandes expérimentales présentes pour chaque phase.

Nous nous sommes concentrés dans un premier temps sur le mode de cisaillement triplement dégénéré de  $\text{InF}_6$ ,  $\nu_5(\text{F}_{2g})$  vers 220  $\text{cm}^{-1}$  (figure II-11).

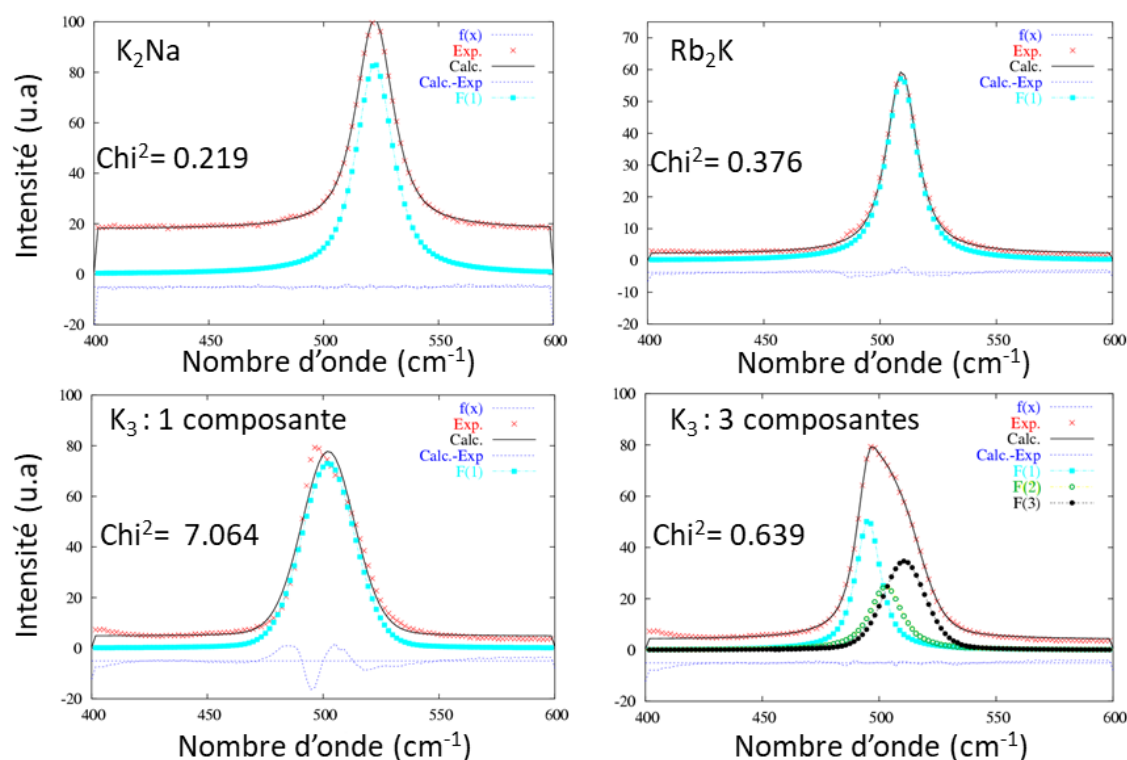


Paramètres d'affinement	$\text{K}_2\text{Na}$	$\text{Rb}_2\text{K}$	$\text{K}_3$	$\text{K}_3$		
		Avec une bande		Avec trois bandes		
$d(\text{In-F})_{\text{moy}}$ (Å)	2,121	2,140	2,128	2,128		
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	233	218	230	218	230	242
Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	14	16	27	26	15	33
Intensité (a.u.)	1,2	0,9	1,1	0,7	1,1	0,6
$\text{Chi}^2$	0,307	0,162	0,676	0,237		

**Figure II-11** : Affinements de l'enveloppe de la bande vibration attribuée au mode de cisaillement  $\nu_5(\text{F}_{2g})$  pour chaque dérivé pérovskite en considérant la sommation d'une ou trois Gaussiennes.

On observe figure II-11 que les signaux Raman des composés  $K_2Na$  et  $Rb_2K$ , identifiés comme ayant un seul type d'octaèdre régulier, s'affinent parfaitement en considérant que la bande de vibration provient d'une seule contribution Gaussienne ( $\chi^2 = 0,307$  et  $\chi^2 = 0,162$  respectivement). Le signal du composé  $K_3$ , de groupe d'espace préalablement indexé comme étant le groupe  $I4/m$  et conduisant à plusieurs types « d'octaèdres cationiques » (figure II-8a), s'ajuste mieux en considérant la bande comme résultant de la convolution de trois contributions gaussiennes. Dans ce cas, la valeur de  $\chi^2$  est égale à 0,237 alors qu'elle est convergée à 0,676 si l'on n'introduit qu'une seule contribution dans le modèle d'ajustement. Cette analyse Raman reflète donc bien la grande disparité de sites pour l'indium et de distances  $d_{In-F}$ .

Dans un second temps, nous nous sommes concentrés sur le mode de respiration (valence symétrique)  $\nu_1(A_{1g})$  vers  $510\text{ cm}^{-1}$  (figure II-12).



Paramètres d'affinement	$K_2Na$	$Rb_2K$	$K_3$	$K_3$		
		Avec une bande		Avec trois bandes		
$d(In-F)_{\text{moy}} (\text{Å})$	2,121	2,140	2,128			
Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	522	509	502	495	502	511
Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	19	16	27	13	16	21
Intensité (a.u.)	1,2	0,9	1,1	1,3	0,7	0,9
$\chi^2$	0,219	0,375	7,064	0,639		

Figure II-12 : Affinement de la vibration attribuée à In-F  $\nu_1(A_{1g})$  pour chaque dérivé pérovskite.

---

La figure II-12 révèle que l'énergie de vibration du mode non dégénéré  $\nu_1(A_{1g})$  dans  $K_2Na$  est supérieure à celle observée dans  $Rb_2K$ . On observe par ailleurs que les déplacements Raman des composés  $K_2Na$  et  $Rb_2K$  s'affinent parfaitement avec un modèle de vibration n'intégrant d'une seule composante gaussienne ( $\chi^2 = 0,219$  et  $\chi^2 = 0,376$  respectivement). Comme précédemment, le signal du composé  $K_3$ , au contraire, s'affine bien mieux en considérant une sommation de 3 bandes Gaussiennes dans le modèle d'ajustement. Le facteur de fiabilité  $\chi^2$  est en effet divisé par 11. Ces données montrent bien qu'il y a une forte dispersion de sites dans cette dernière phase, et ce à contrario des deux premières.

On observe par ailleurs que le mode  $\nu_5(F_{2g})$  vibrant vers  $210\text{ cm}^{-1}$  est un mode thermo-activé car la largeur des profils gaussiens le composant est supérieure à celle du mode  $\nu_1(A_{1g})$  vibrant aux alentours  $510\text{ cm}^{-1}$ .

Concernant la phase  $K_3$ , les positions de plus haute fréquence située à  $242\text{ cm}^{-1}$  et  $511\text{ cm}^{-1}$ , contre  $229\text{ cm}^{-1}$  et  $497\text{ cm}^{-1}$  [31] dans un octaèdre d' $\text{InF}_6^{3-}$  régulier, pourrait être le reflet de l'existence d'un site d'indium très contraint. Enfin la plus grande largeur de la contribution de haute énergie pourrait s'expliquer par la convolution de la vibration des sites 2a et 2b.

### Conclusions sur les différences structurales entre les trois phases elpasolites étudiées

Les phases  $K_2Na$ ,  $Rb_2K$  et  $K_3$  (compositions  $K_2Na\text{In}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{F}_6$ ,  $Rb_2K\text{In}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{F}_6$ ,  $K_3\text{In}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{F}_6$ ) ont pour point commun d'appartenir à la famille des doubles pérovskites,  $A_2BB'\text{F}_6$  (avec  $A=B$  pour  $K_3\text{InF}_6$ ). Leur composition est telle que les cations en site octaédrique sont trop volumineux par rapport au cation en site cuboctaédrique, ce qui entraîne pour chaque phase un facteur de Goldschmidt inférieur à 1. Une manière pour l'organisation cristalline de satisfaire à la valence de tous les ions est de proposer un chevronnage des sites octaédriques.

Les phases  $K_2Na$  et  $Rb_2K$  dont le facteur de Goldschmidt est le plus proche de 1 présentent donc théoriquement une structure cristalline proche d'une maille cubique idéale. Cette hypothèse s'est rapidement vérifiée après avoir analysé les affinements des diffractogrammes sur la base du groupe d'espace  $Fm-3m$ . De plus, les affinements structuraux de chacune de ces deux phases révèlent un faible chevronnage de leurs octaèdres cationiques. Ce chevronnage, aléatoire « à grande distance », permet de conserver les éléments de symétrie ponctuels du groupe d'espace  $Fm-3m$ . Il peut être semi-quantifié via le désordre atomique associé aux ions fluorure. Ce désordre se traduit par leur délocalisation autour de la position 24e ; en position 96j, la coordonnée  $z_F$  des anions donne alors

l'amplitude du désordre (ou chevronnage). L'amplitude du chevronnage est peu ou prou équivalente pour les deux phases  $K_2Na$  et  $Rb_2K$ .

La phase  $K_3$ , « cryolite », possède quant à elle un facteur de Goldschmidt bien en dessous de la limite basse de stabilité des réseaux de type pérovskite de système cristallin cubique. Cette particularité se traduit par une structure moins symétrique que la maille cubique  $Fm-3m$  et par un chevronnage très important. Ce chevronnage est tellement fort qu'un doublement du paramètre de maille est nécessaire pour décrire la structure dans son intégralité. Cela entraîne un passage d'une maille cubique à une maille quadratique de groupe d'espace  $I4/m$ , sous-groupe isomorphe du groupe d'espace  $Fm-3m$ . Cette attribution de groupe d'espace est confirmée par des mesures DRX à hautes températures. Ces dernières révèlent par ailleurs une transition de phase du système quadratique vers la phase cubique  $Fm-3m$  entre 100 et 300 °C.

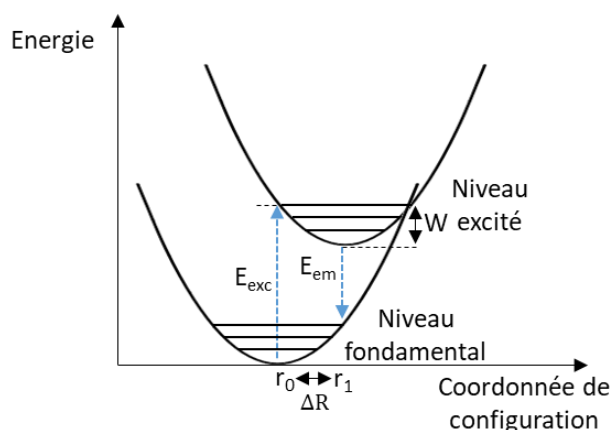
Une étude Raman a permis de confirmer les hypothèses avancées grâce aux affinements des diffractogrammes des poudres. En effet, la phase  $K_2Na$ , présente une bande de vibration unique de type gaussienne pour chaque octaèdre de  $NaF_6$  et  $InF_6$ . Cette bande est associée au mode interne de vibration  $\nu_5(F_{2g})$  pour une symétrie octaédrique  $Oh$ . Des résultats similaires ont été observés pour le composé  $Rb_2K$ . La phase  $K_3$  [24] montre en revanche clairement des modes de vibrations additionnels attribués aux modes internes  $\nu_1(A_{1g})$  et  $\nu_2(E_g)$  caractéristiques d'un environnement octaédrique plus irrégulier, ceci pour le potassium comme pour l'indium. De plus, les modes  $\nu_5(F_{2g})$  et  $\nu_1(A_{1g})$  des octaèdres cationiques apparaissent sous forme de bandes larges et asymétriques, reflétant l'existence de plusieurs composantes (trois contributions gaussiennes ont été introduites pour converger vers un affinement du signal). Cela valide le fait que la phase  $K_3$  comprend une grande disparité de sites et de distances cation-fluor, en parfaite cohérence avec l'indexation de sa structure cristalline dans le groupe d'espace  $I4/m$ .

## II.2 Etude de la photochromoluminescence

### II.2.1 Généralités sur la luminescence des ions $Ce^{3+}$ et $In^+$

Les matrices elpasolite et cryolite présentées dans cette section ont été dopées pour 2%<sub>mol</sub> d'ions cérium en substitution des ions indium. La luminescence des ions  $Ce^{3+}$  et  $In^+$  étudiées dans ce chapitre est provoquée par des transitions intra-atomiques entre deux orbitales de natures différentes représentées schématiquement figure II-13 (cf annexe III.) :

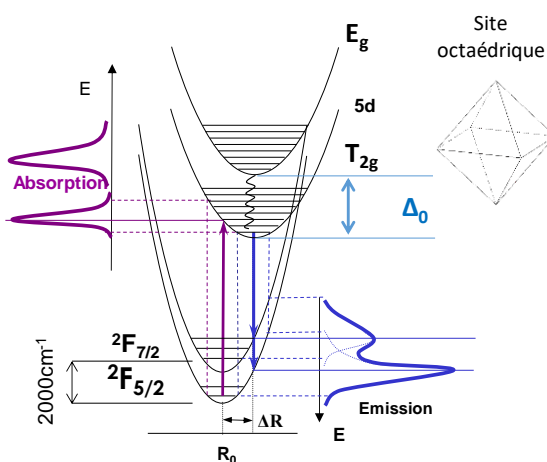




**Figure II-13 :** Diagramme des coordonnées de configuration ( $r$ ) des transitions mise en jeu pour l'indium et le cérium.  $r_0$  et  $r_1$  sont respectivement les coordonnées de configuration du niveau fondamental et excité. La lettre  $W$  désigne l'écart énergétique entre les niveaux vibrationnels.

Il s'agit de transitions intra-atomiques 4f-5d dans le cas de l'ion cérium et de transitions 5s-5p dans le cas de l'indium. Ces deux types de transition sont intenses car autorisées par la règle de Laporte [32], [33] avec une valeur  $\Delta l = +1$  ( $l$  étant le nombre quantique orbitaire). Les niveaux impliqués dans ces transitions sont affectés par deux types d'interaction : le champ cristallin (effet Jahn-Teller) d'un côté et le couplage spin-orbite de l'autre.

Le premier ion étudié ici est la terre rare de configuration  $4f^1$  : l'ion  $Ce^{3+}$ . Le champ cristallin, (effet prédominant) entraîne une levée de dégénérescence significative des orbitales 5d. Le couplage spin-orbite provoque, lui, une levée de dégénérescence du niveau 4f en deux niveaux  $^2F_{5/2}$  et  $^2F_{7/2}$  séparés d'environ  $2000\text{ cm}^{-1}$  en énergie [34]. Dans les matrices fluorées de type elpasolite, l'ion  $Ce^{3+}$  est situé au centre d'un octaèdre entouré de fluor (substitution sur le site de l'indium). Ses orbitales seront donc représentées figure II-14.



**Figure II-14 :** Exemple de dégénérescence des niveaux d'énergie 5d et 4f du  $Ce^{3+}$  dans un environnement octaédrique régulier.

Les positions des bandes d'excitation et d'émission d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  en site octaédrique dans différentes matrices elpasolite et cryolites fluorées ont été recensées et sont présentées dans le tableau II-9.

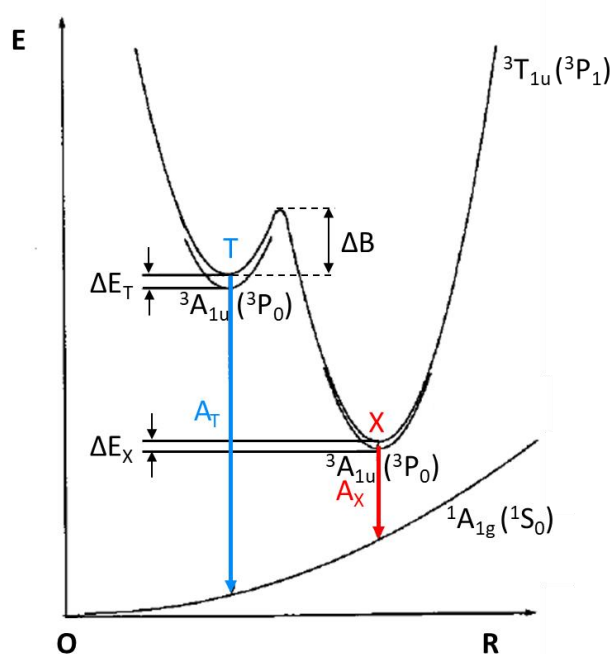
**Tableau II-9** : Caractéristiques d'émission pour des matrices elpasolite et cryolites dopées au cérium.

Matrices	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Décalage de Stokes (cm <sup>-1</sup> )	Références
<b>Phases elpasolite</b>				
$\text{Rb}_2\text{KInF}_6$	315 (31746 cm <sup>-1</sup> )	480 (20833 cm <sup>-1</sup> )	10714	[1]
$\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$	310 (32258 cm <sup>-1</sup> )	425 (23529 cm <sup>-1</sup> ), 460 (21739 cm <sup>-1</sup> )	8700	[35]
$\text{Rb}_2\text{NaYF}_6$	310 (32258 cm <sup>-1</sup> )	390 (25641 cm <sup>-1</sup> )	6600	[36]
	295 (33898 cm <sup>-1</sup> )	340 (29412 cm <sup>-1</sup> )	5000	
$\text{K}_2\text{NaYF}_6$	315 (31746 cm <sup>-1</sup> )	400 (25000 cm <sup>-1</sup> )	6750	[36]
	295 (33898 cm <sup>-1</sup> )	340 (29470 cm <sup>-1</sup> )	4430	
$\text{Rb}_2\text{NaScF}_6$	318 (31447 cm <sup>-1</sup> )	384 (26042 cm <sup>-1</sup> )	5400	[36]
$\text{K}_2\text{NaScF}_6$	270 (37037 cm <sup>-1</sup> )	289 (34602 cm <sup>-1</sup> ), 306 (32679 cm <sup>-1</sup> )	2450	[36]
	295 (33898 cm <sup>-1</sup> )	340 (29412 cm <sup>-1</sup> )	4486	
<b>Phase cryolite</b>				
$\text{K}_3\text{LuF}_6$	307 (32573 cm <sup>-1</sup> )	432 (23148 cm <sup>-1</sup> )	9425	[15]

Dans ces matrices fluorées, l'émission du cérium se situe entre 300 nm et 500 nm selon les matrices d'insertion. Les positions indiquées en excitation correspondent à une excitation électronique vers les orbitales  $5d(T_{2g})$  situées à plus basse énergie que les orbitales  $5d(E_g)$ . Les énergies d'excitation de ces dernières ne sont pas référencées. Les décalages de Stokes, définis comme la différence entre énergie d'excitation et d'émission entre deux niveaux, varient énormément, indiquant selon les cas, de fortes distorsions de l'environnement local autour des ions  $\text{Ce}^{3+}$  lors de l'irradiation UV (c'est-à-dire avec un décalage important des coordonnées de configuration des états fondamental et excité).

L'indium monovalent  $\text{In}^+$  est le deuxième ion étudié dans ce chapitre. C'est un cation à couche pleine de configuration électronique  $5s^2$  qui présente des transitions électroniques intra-atomiques de type  $5s^2 \leftrightarrow 5s^15p^1$ . Sous l'action du couplage spin-orbite, le niveau de configuration «  $s^2$  » donne un unique niveau fondamental  $^1S_0$  tandis que la configuration excitée «  $sp$  » se décline en 4 niveaux d'énergie croissante  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$  et  $^1P_1$ . Les absorptions liées aux transitions entre le niveau fondamental et les niveaux excités sont divisées en trois bandes nommées A ( $^1S_0$ - $^3P_1$ ), B ( $^1S_0$ - $^3P_2$ ) et C ( $^1S_0$ - $^1P_1$ )[37]. L'effet Jahn Teller est prépondérant face au couplage spin-orbite. Il est très dépendant de la nature du polyèdre de coordination autour de l'ion  $\text{In}^+$ . Il modifie ainsi de manière très importante

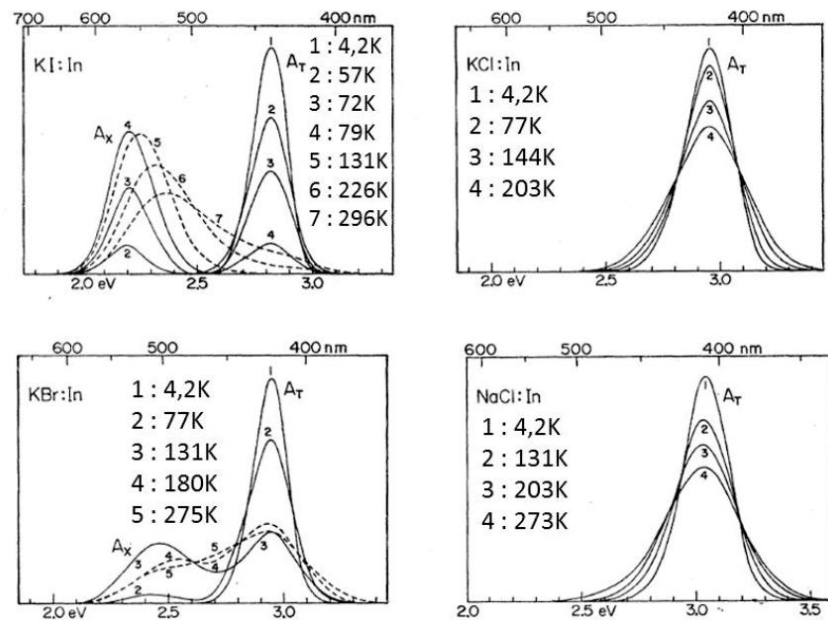
les réponses spectrales. En effet, lorsque cet ion est placé dans un environnement octaédrique, l'état fondamental est le niveau  $^1A_{1g}(^1S_0)$  et les états excités sont les suivants :  $^3A_{1u}(^3P_0)$ ,  $^3T_{1u}(^3P_1)$ ,  $^3T_{2u}$ ,  $^3E_u(^3P_2)$  et  $^1T_{1u}(^1P_1)$  [9], [11]–[14]. Des études sur le spectre d'absorption de l'ion  $In^{3+}$  dans des matrices d'halogénure d'alcalins (MX) montrent que la transition de basse énergie  $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1u}$  est responsable de la bande d'absorption de type A. Dans les halogénures d'alcalins dopés  $In^{3+}$  deux bandes d'émission sont observées après excitation dans la gamme d'énergie de la bande A. Elles sont appelées  $A_T$  (haute énergie) et  $A_x$  (basse énergie). Le passage d'un électron du niveau fondamental vers les niveaux excités entraîne le peuplement des niveaux  $A_T$  et  $A_x$  à partir desquels se fait la désexcitation radiative du système. Le diagramme énergétique (Adiabatic Potential Energy Surface : APES voir annexe III.2.2.) de l'ion  $In^{3+}$  dans le composé  $Rb_2K$  montre que le spectre d'émission est très dépendant de la température à laquelle les mesures de luminescence sont réalisées (figure II-15).



**Figure II-15** : Schéma de diagramme configurationnel montrant l'APES ( $^3T_{1u}$ ) et les processus d'émission de l'ion  $In^{3+}$  dans  $Rb_2K$ .

L'observation simultanée des deux émissions  $A_T$  et  $A_x$  n'est généralement faite qu'à très basse température. En effet la barrière énergétique  $\Delta B$  permettant le peuplement du niveau  $A_x$  à partir du niveau  $A_T$  est faible. L'augmentation progressive de la température permet d'apporter suffisamment d'énergie pour franchir cette barrière et dépeupler le niveau de plus forte énergie ( $A_T$ ) au profit de l'émission à plus basse énergie ( $A_x$ ). Seules des mesures à basse température permettent alors de mettre en évidence la bande de plus forte énergie. Les bandes d'émission caractéristiques de l'indium

monovalent en fonction de la matrice et de la température sont reportées figure II-16 pour les halogénures d'ions alcalins.



**Figure II-16** : Spectres d'émission de l'In monovalent dans des matrices d'halogénures d'alcalin pour différentes températures. Données extraites de l'article de A. Fukuda [37].

Les bandes d'absorption sont larges car le passage des orbitales *s* aux orbitales *p* s'accompagne d'importants changements de distances métal-ligand ( $\Delta R$  élevé). Les matrices KCl et NaCl présentent seulement la bande d'émission A<sub>T</sub>, apparaissant entre 410 et 420 nm, et diminuant en intensité avec l'augmentation de la température. Les phases KI et KBr montrent en revanche la bande A<sub>T</sub> et la bande A<sub>X</sub> à basse température. La bande A<sub>T</sub> est d'autant plus intense que la température est basse.

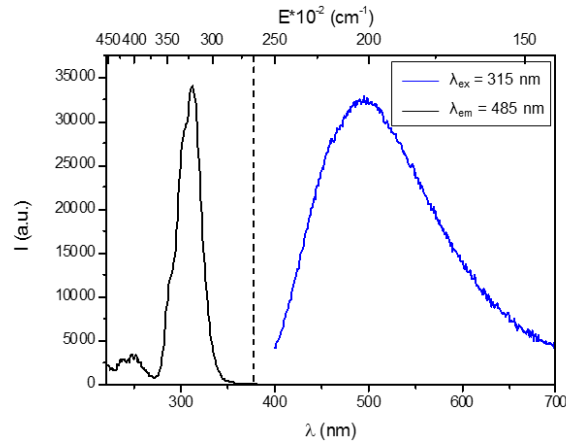
### II.2.2. Photochromoluminescence de la phase Ce<sup>3+</sup>-Rb<sub>2</sub>KInF<sub>6</sub> et -K<sub>2</sub>NaInF<sub>6</sub> (voie micro-ondes)

Tous les spectres présentés dans cette partie sont enregistrés à température ambiante (cf annexe I.7.) et issus de la caractérisation des poudres polycristallines synthétisées par voie micro-ondes et dopées avec 2% molaire de cérium. Cette voie de synthèse a été développée par la plateforme Fluomat et a mené au brevet n° DI 12305-1(Fr) – CNRS. Numéro de dépôt en France : 19 14502

La première phase étudiée est l'elpasolite Rb<sub>2</sub>K dopé Ce<sup>3+</sup> dont les spectres d'excitation et d'émission ont déjà été décrits par L. Cornu [42], [43] pour des monocristaux dont la croissance a été contrôlée à l'aide de la méthode Bridgman. Il était donc intéressant de voir si les synthèses de type micro-ondes donnaient des résultats comparables, validant ainsi une voie d'élaboration plus rapide et moins coûteuse que l'obtention par croissance cristalline.

(i). *Photoluminescence avant irradiation de Rb<sub>2</sub>K : t<sub>0</sub>*

Avant toute irradiation, la phase Rb<sub>2</sub>K dopé Ce<sup>3+</sup> obtenue présente la répartition spectrale illustrée sur la figure II-17 :



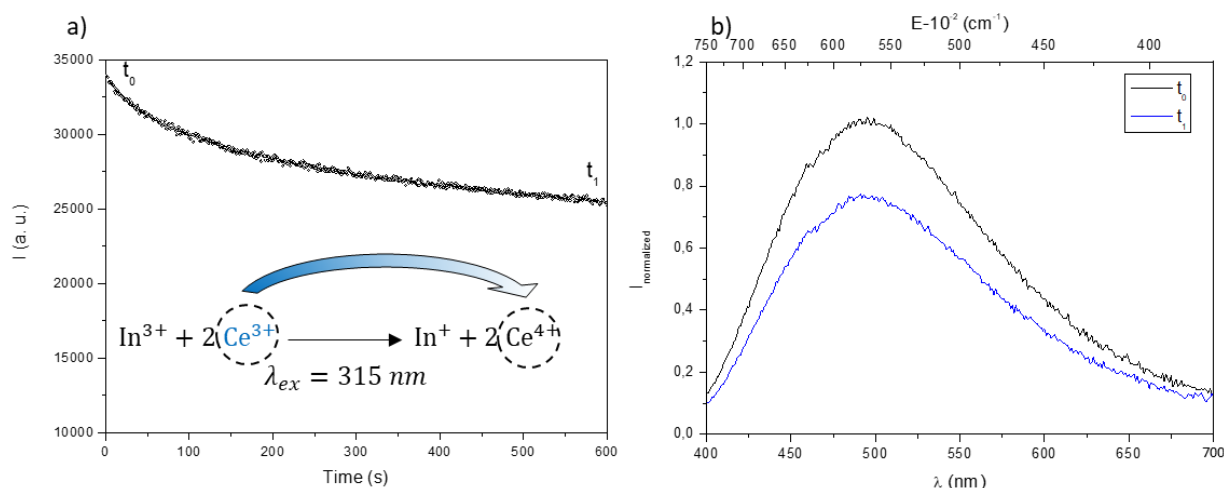
**Figure II-17** : Spectres d'excitation et d'émission des ions Ce<sup>3+</sup> à température ambiante pour la phase Rb<sub>2</sub>KIn<sub>0,98</sub>Ce<sub>0,02</sub>F<sub>6</sub>.

La figure ci-dessus montre qu'une excitation à 315 nm entraîne une large bande d'émission centrée à 485 nm. Cette émission est la convolution de deux contributions : une bande à 21212 cm<sup>-1</sup> et l'autre à 18315 cm<sup>-1</sup> correspondant respectivement aux transitions : 5d(T<sub>2g</sub>)→4f(<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>) et 5d(T<sub>2g</sub>)→4f(<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>). Ces deux bandes sont espacées de 2897 cm<sup>-1</sup>. Cet écart est un peu plus grand que la valeur théorique de 2000 cm<sup>-1</sup> attendue entre les deux niveaux 4f du cérium [34]. Le décalage de Stokes est égal à environ 10530 cm<sup>-1</sup>.

On retrouve la signature spectrale décrite dans le cas des monocristaux, validant ainsi la voie micro-ondes mise au point par Fluomat, dans le cadre du projet ANR Pride.

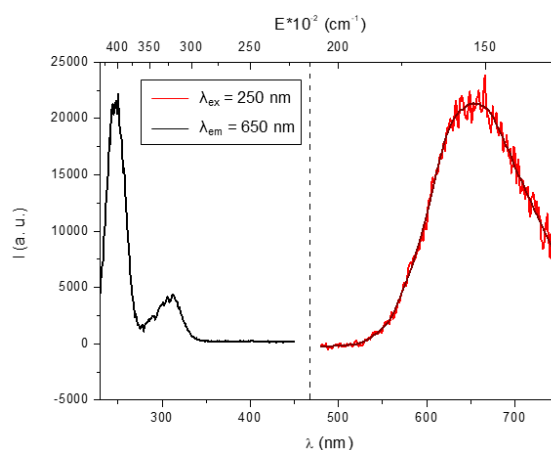
(ii). *Irradiation aller à 315 nm de Rb<sub>2</sub>K; t<sub>1</sub>*

L'irradiation du matériau à 315 nm provoque de façon concomitante, l'oxydation de l'ion Ce<sup>3+</sup> en Ce<sup>4+</sup> et la réduction de l'ion In<sup>3+</sup> en In<sup>+</sup> selon l'équation décrite figure II-18a. Le spectre de décroissance de la luminescence des ions Ce<sup>3+</sup> après dix minutes d'irradiation est illustré figure II-18a et les spectres d'émission, enregistrés dans les mêmes conditions, de l'ion Ce<sup>3+</sup> avant (t<sub>0</sub>) et après (t<sub>1</sub>) 10 minutes d'irradiation, sont représentés figure II-18b.



**Figure II-18** : (a) Cinétique de décroissance de l'émission à 480 nm attribuée aux ions  $\text{Ce}^{3+}$  en fonction du temps d'irradiation à 315 nm. (b) Spectres d'émission avant (noir =  $t_0$ ) et après (bleu =  $t_1$ ) 10 minutes d'irradiation du composé  $\text{Rb}_2\text{K}$ .

On observe que 10 minutes d'irradiation ( $t_1$ ) provoquent une perte de l'émission de l'ion terre rare d'environ 25%. Comme l'équation rédox figure II-18a le montre, la diminution de la concentration d'ion  $\text{Ce}^{3+}$  se fait au profit de l'apparition d'ions  $\text{In}^+$ . Ces derniers sont responsables d'une nouvelle bande d'émission à 650 nm visible pour une excitation vers 250 nm et identifiée comme étant l'émission  $A_x$  (figure II-19). Une contribution mineure correspondant à l'absorption des ions cérium (315 nm) est aussi visible sur le spectre d'excitation. En effet l'émission du cérium centrée à 485 nm, très large, n'est pas nulle à 650 nm.

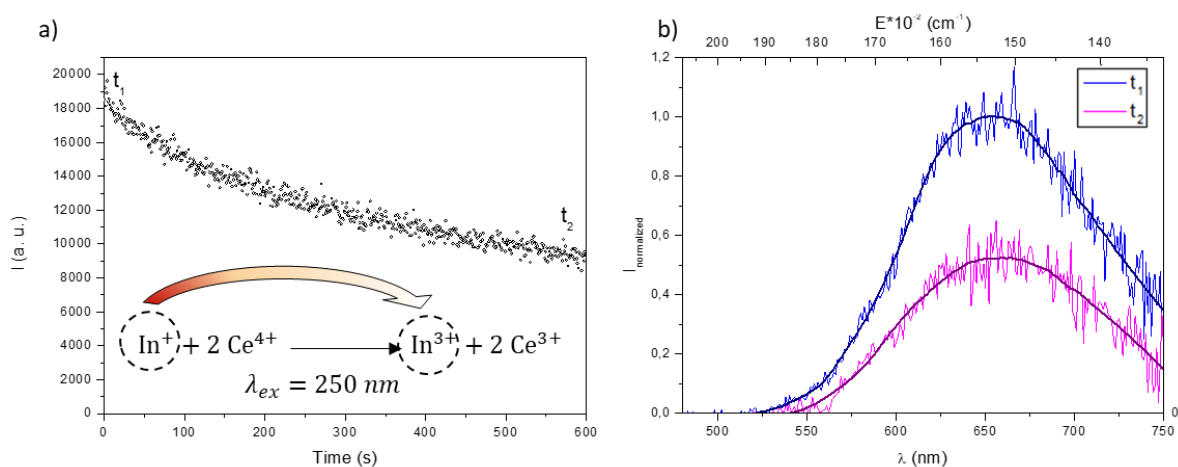


**Figure II-19** : Spectres d'excitation et d'émission des ions  $\text{In}^+$  du composé  $\text{Rb}_2\text{KIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{F}_6$ . Un lissage de la courbe d'émission est proposé.

Si les caractéristiques spectrales liées aux ions  $\text{In}^+$  sont identiques à celles enregistrées par L. Cornu sur monocristal, le signal observé est relativement plus faible. Cela semble indiquer que l'état de cristallisation du composé est un paramètre crucial à l'obtention d'une bonne efficacité optique.

(iii). Irradiation retour à 250 nm de  $\text{Rb}_2\text{K}$ :  $t_2$

Le phénomène de photochromoluminescence décrit précédemment est totalement réversible. Le retour à l'état initial peut en effet être déclenché à l'aide d'une irradiation à 250 nm, c'est-à-dire la longueur d'onde d'excitation de l'indium. Dans ce cas, la réduction de l'ion  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$  s'accompagne de l'oxydation de l'ion  $\text{In}^+$  en  $\text{In}^{3+}$  selon l'équation donnée figure II-20a.



**Figure II-20** : (a) Cinétique de décroissance de l'émission à 650 nm attribuée aux ions  $\text{In}^+$  en fonction du temps d'irradiation à 250 nm. (b) Spectre d'émission avant (bleu =  $t_1$ ) et après (magenta =  $t_2$ ) 10 minutes d'irradiation. Un lissage des courbes d'émission est proposé du composé  $\text{Rb}_2\text{K}$ .

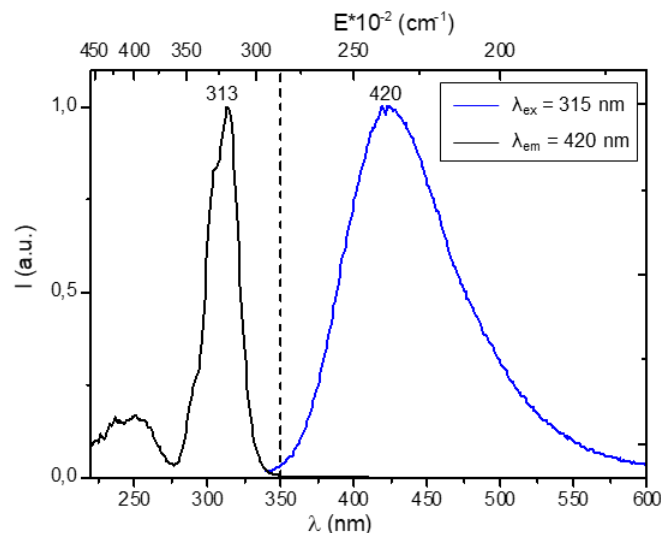
Dix minutes d'irradiation retour engendrent une perte de 50% entre les intensités maximales en début ( $t_1$ ) et fin d'irradiation ( $t_2$ ) de l'émission due aux  $\text{In}^+$ .

Les propriétés de photochromisme du composé  $\text{Rb}_2\text{K}$  dopé  $\text{Ce}^{3+}$ , observées dans la thèse de L. Cornu, sont donc conservées pour les composés issus des nouvelles voies de synthèse mises en œuvre.

Dans un deuxième temps, le composé  $\text{K}_2\text{NaInF}_6 : \text{Ce}^{3+}$  a pu aussi être obtenue par des voies micro-ondes. Les propriétés spectroscopiques sont décrites ci-dessous.

(i). Avant toute irradiation de  $K_2Na$  :  $t_0$

Avant toute irradiation, le matériau présente une large bande d'émission centrée sur 420 nm pour une excitation maximale à 313 nm imputée aux transitions  $5d \rightarrow 4f$  des ions  $Ce^{3+}$  (figure II-21).



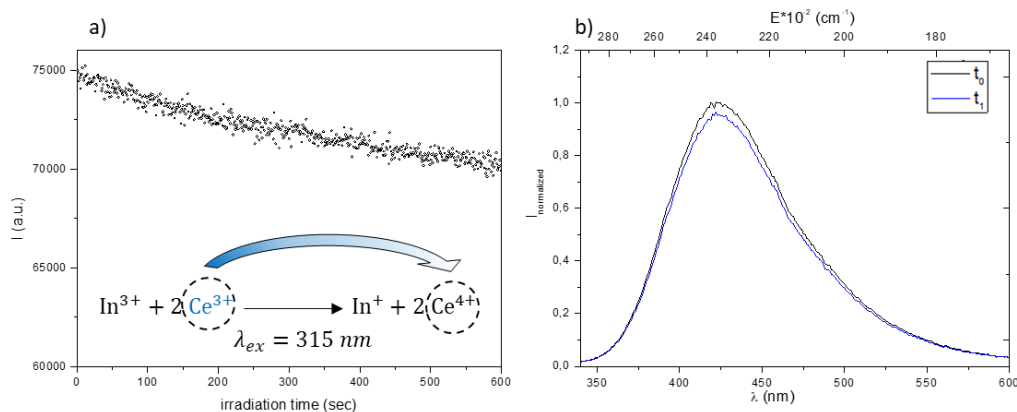
**Figure II-21** : Spectre d'excitation et d'émission des ions  $Ce^{3+}$  à température ambiante de la phase  $K_2NaIn_{0,98}Ce_{0,02}F_6$ .

Cette bande est, comme la phase  $Rb_2K$ , la convolution de deux contributions dont les intensités maximales sont à  $23891 \text{ cm}^{-1}$  et  $21467 \text{ cm}^{-1}$  et attribuées aux transitions  $5d(T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{5/2})$  et  $5d(T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{7/2})$ . L'écart énergétique de  $2424 \text{ cm}^{-1}$  séparant les deux bandes est proche de la valeur théorique de  $2000 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la dégénérescence des couches  $4f$  après le couplage spin-orbite [34]. Un décalage de Stokes égal à environ  $8060 \text{ cm}^{-1}$ , plus faible que pour la matrice  $Rb_2K$ , reflète dans ce cas une perturbation moins importante des ions  $Ce^{3+}$  lors de l'irradiation.

(ii). Irradiation aller à 315 nm de  $K_2Na$ :  $t_1$

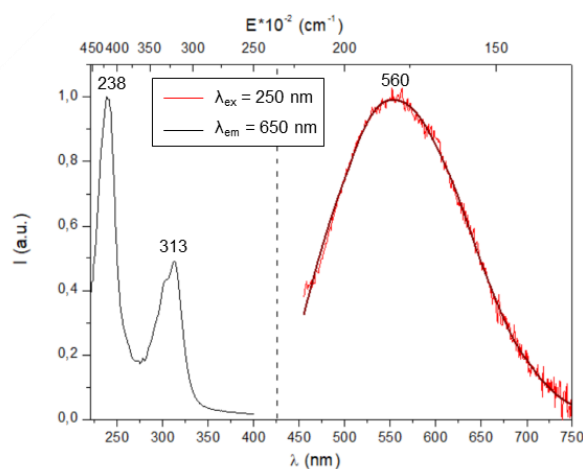
Une irradiation dans la bande d'excitation du cérium, c'est-à-dire vers 315 nm entraîne l'oxydo-réduction des espèces  $Ce^{3+}$  et  $In^{3+}$  en  $Ce^{4+}$  et  $In^+$  selon l'équation figure II-22a.





**Figure II-22 :** (a) Cinétique de décroissance de l'émission à 420 nm attribuée au Ce<sup>3+</sup> en fonction du temps d'irradiation à 315 nm. (b) Spectre d'émission avant (noir = t<sub>0</sub>) et après (bleu= t<sub>1</sub>) 10 minutes d'irradiation du composé K<sub>2</sub>Na.

La figure II-22 montre une perte de 5% de l'intensité de la bande du Ce<sup>3+</sup> après 10 minutes d'irradiation. Cette diminution est bien inférieure au 25% de perte enregistrés pour la phase Rb<sub>2</sub>K. Cette irradiation permet tout de même l'apparition d'une bande d'émission centrée sur 560 nm pour une excitation à 238 nm caractéristique de la transition <sup>1</sup>S<sub>0</sub>-<sup>3</sup>P<sub>1</sub> de l'In<sup>+</sup> (figure II-23). Le phénomène de photochromisme aller est donc toujours présent.



**Figure II-23 :** Spectres d'excitation et d'émission des ions In<sup>+</sup> à température ambiante de la phase K<sub>2</sub>NaIn<sub>0,98</sub>Ce<sub>0,02</sub>F<sub>6</sub>. Un lissage de la courbe d'émission est proposé.

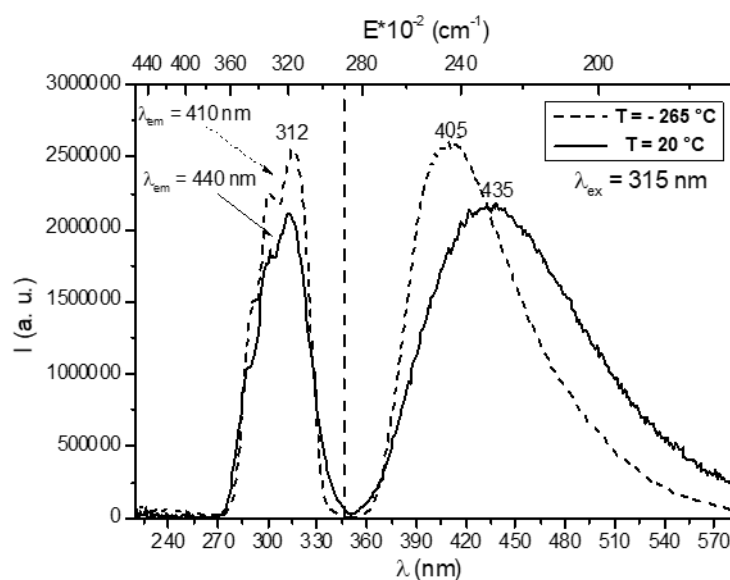
Le spectre d'excitation pour une émission à 650 nm enregistré est conforme à ce qui est attendu pour des ions In<sup>+</sup> avec, comme dans le cas de la matrice précédente, une contribution supplémentaire liée à l'excitation vers les bandes 5d(T<sub>2g</sub>) des ions cérium.

II.2.3. Photochromoluminescence de la phase  $\text{Ce}^{3+}\text{-K}_3\text{InF}_6$  (voie solide)

Les spectres présentés dans cette section sont issus d'échantillons de  $\text{K}_3\text{In}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}$  synthétisés par voie solide. Une étude complète des propriétés de photochromoluminescence de ce matériau (dont la symétrie cristalline a été réprécisée II.1.3) est proposée. Des mesures systématiques à la fois à température ambiante (20 °C : cf annexe I.7.1) et à basse température (-265 °C : cf annexe I.7.2) ont été effectuées pour vérifier la validité des attributions des bandes observées.

 (i). Photoluminescence avant toute irradiation de  $\text{K}_3$  :  $t_0$ 

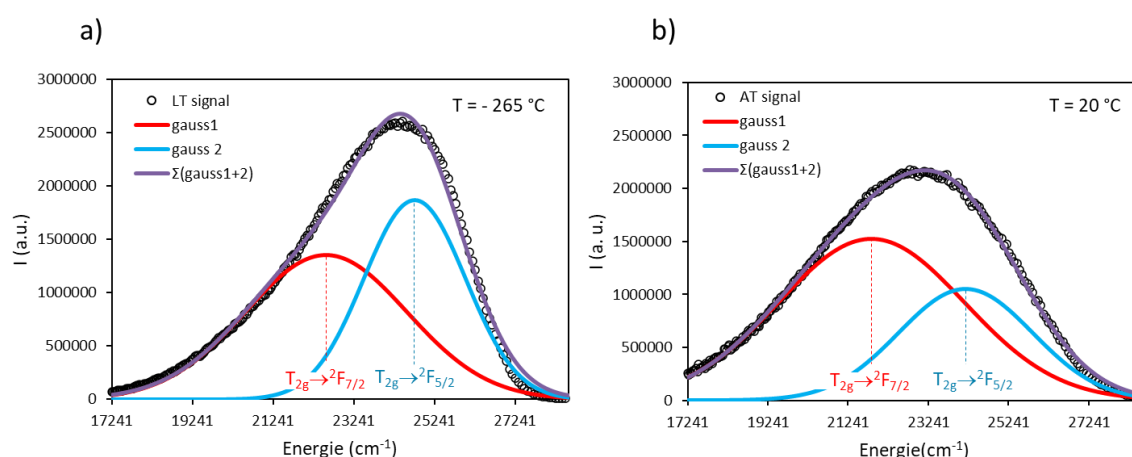
Comme au sein des composés précédents, la phase cryolite  $\text{K}_3$  possède des ions  $\text{Ce}^{3+}$  en sites octaédriques réguliers dont les spectres d'excitation et d'émission caractéristiques sont représentés figure II-24 :



**Figure II-24 :** Spectres d'émission et d'excitation des ions  $\text{Ce}^{3+}$  à température ambiante (trait plein) et basse température (pointillé) de la phase  $\text{K}_3\text{In}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{F}_6$ .

A température ambiante (20°C), on observe une large bande d'émission centrée sur 435 nm et attribuée au  $\text{Ce}^{3+}$  dans  $\text{K}_3$  pour une excitation maximale à 312 nm. Les mesures effectuées à basses températures (-265 °C) révèlent une faible extinction thermique de l'émission. En effet, une augmentation de l'intensité d'émission de seulement 12% est observée avec la diminution de la température de 20°C à -265°C. La réduction de la température entraîne, par ailleurs, à la fois un rétrécissement de la largeur de la bande d'émission du  $\text{Ce}^{3+}$  et un décalage de cette bande vers les hautes énergies. Pour ce composé, une dé-sommation de la bande d'émission en ses deux contributions, a été effectuée. L'écart énergétique entre les deux maxima d'émission, c'est-à-dire le

maximum d'énergie de l'enveloppe globale d'émission est de  $1402 \text{ cm}^{-1}$ , entre l'enregistrement à température ambiante et à basse température. L'écart entre les deux contributions, associées aux transitions  $5d(T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{5/2})$  et  $5d(T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{7/2})$  est égal à environ  $2350 \text{ cm}^{-1}$  à température ambiante,  $2200 \text{ cm}^{-1}$  à basse température (figure II-25) ; autrement dit, il est presque constant. C'est en fait un changement des intensités relatives des deux sous-contributions, avec augmentation de la sous-bande haute énergie avec la diminution de la température, qui est le phénomène le plus notable. En effet, on constate que la diminution de la température a non seulement un impact sur la position et la largeur des deux transitions  $5d \rightarrow 4f$  mais surtout sur le rapport d'intensité entre ces deux bandes. A basse température, et contrairement à ce qui est noté à température ambiante, la contribution  $5d(T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{5/2})$  devient plus intense que la  $5d(T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{7/2})$ . Ceci reflète à température ambiante, une plus forte réabsorption de la composante de haute énergie par celle de plus faible énergie.



**Figure II-25** : Déconvolutions de la bande associée à la transition  $5d \rightarrow 4f$  pour une mesure effectuée à  $T = -265 \text{ °C}$  (a) et  $T = 20 \text{ °C}$  (b) pour le composé  $K_3$ .

Le tableau II-10 résume les paramètres caractéristiques de cette bande d'émission en fonction de la température.

**Tableau II-10** : Résumé des déconvolutions représentées figure II-25 en termes de position, d'intensité et de largeur pour chaque température de mesure.

Température de mesure	Transition $5d(T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{5/2})$			Transition $5d(T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{7/2})$		
	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité ( $10^6 \text{ u.a.}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité ( $10^6 \text{ u.a.}$ )	Largeur ( $\text{cm}^{-1}$ )
-265 °C	24747	1,87	1261	22551	1,35	2003
20 °C	24165	1,00	1669	21818	1,52	2316

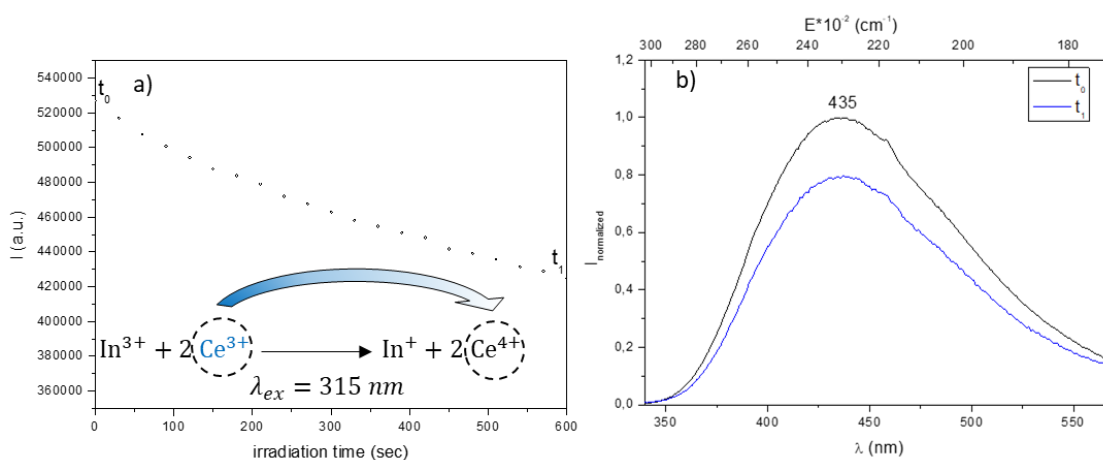
Associé à la réabsorption et à un rétrécissement de la bande lié à la diminution de température, le décalage vers les bleus de l'émission principale du cérium observé lors des mesures à basses températures, pourrait s'expliquer par un réarrangement des octaèdres d'indium avec la température. Des transitions structurales peuvent en effet être attendues en dessous de la température ambiante. Pour rappel, ce composé, contrairement aux structures de  $\text{Rb}_2\text{K}$  ou  $\text{K}_2\text{Na}$ , présente déjà une distorsion quadratique à température ambiante (groupe d'espace  $I4/m$ ). Des distorsions plus importantes (vers des systèmes cristallins de plus basses symétries) pourraient se produire. Ce changement structural aurait pour impact de modifier les distances Ce-F vers des arrangements plus anisotropes et ainsi provoquer une modification du champ cristallin s'exerçant sur les ions  $\text{Ce}^{3+}$ .

**Tableau II-11** : Résumé des caractéristiques de la bande du  $\text{Ce}^{3+}$  pour chaque température de mesure.

Température	$\lambda_{\text{ex}} \text{ max}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}} \text{ max}$ (nm)	$T_{2g} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (nm)	$T_{2g} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (nm)	Déplacement Stokes ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) ${}^2F_{5/2} \leftrightarrow {}^2F_{7/2}$
-265 °C	313 (31949 $\text{cm}^{-1}$ )	405 (24691 $\text{cm}^{-1}$ )	404 (24747 $\text{cm}^{-1}$ )	443 (22551 $\text{cm}^{-1}$ )	7360	2197
20 °C	313 (31949 $\text{cm}^{-1}$ )	435 (22989 $\text{cm}^{-1}$ )	414 (24165 $\text{cm}^{-1}$ )	458 (21818 $\text{cm}^{-1}$ )	9063	2347

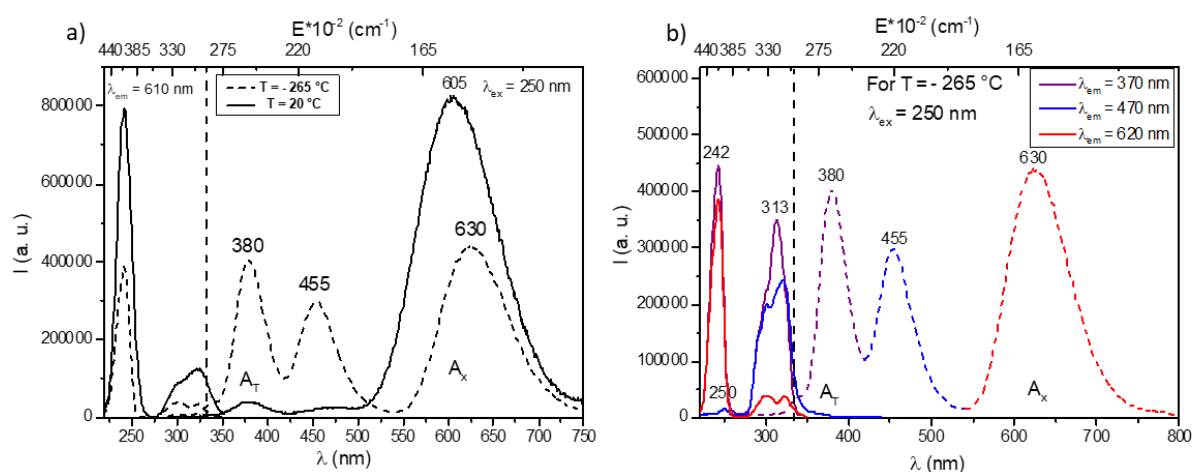
(ii). Irradiation aller à 315 nm de  $K_3$  :  $t_1$

Similairement à la phase  $\text{Rb}_2\text{K}$ , une irradiation à 315 nm déclenche le processus rédox entre les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{In}^{3+}$  décrit figure II-26a et entraînant une diminution de l'intensité de la bande à 435 nm car le  $\text{Ce}^{3+}$  s'oxyde progressivement pour se transformer en  $\text{Ce}^{4+}$ .



**Figure II-26** : (a) Cinétique de décroissance de l'émission attribuée au  $\text{Ce}^{3+}$  en fonction du temps d'irradiation pour une émission à 435 nm et une excitation à 315 nm. (b) Spectre d'émission avant ( $t_0$ ) et après ( $t_1$ ) 10 minutes d'irradiation pour le composé  $K_3$ .

La figure II-26 indique une perte de 20% de l'émission du cérium après 10 minutes d'irradiation. Une excitation à  $-265^{\circ}\text{C}$  fait apparaître l'existence de 3 bandes d'émission : une bande dans les UV centrée autour de 380 nm, une bande dans la gamme des longueurs d'onde bleues à 455 nm, et de nouveau une large bande d'émission dans les oranges à 630 nm (figure II-27a). Cette dernière est attribuée comme précédemment à la contribution  $A_x$  (transition  $^1\text{S}_0\text{-}^3\text{P}_1$ ). L'étude à température ambiante révèle pour une excitation à 250 nm une bande d'intensité significative ; la bande d'émission  $A_x$  des ions  $\text{In}^+$ , comme pour les études précédentes. On observe les deux autres bandes présentes à basse température mais à de très faibles intensités en comparaison avec celle de la bande  $A_x$ .



**Figure II-27 :** (a) Spectres d'émission et d'excitation des ions  $\text{In}^+$  à basse température (pointillé) et température ambiante (trait plein). (b) Spectre à basse température des différentes émissions pour une excitation à 250 nm (pointillés) et spectre d'excitation (trait plein) pour une émission à 370 nm (violet), 470 nm (bleu) et 620 nm (rouge) pour la phase  $\text{K}_3\text{In}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{F}_6$ .

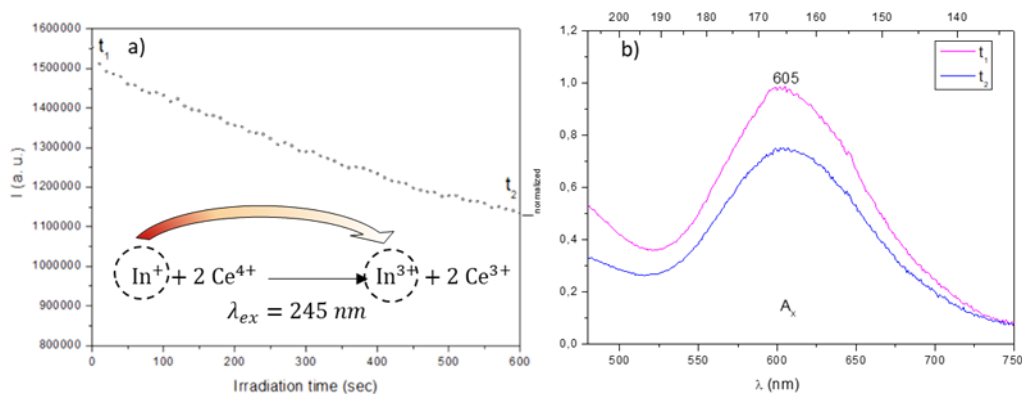
La basse température révèle clairement une contribution que l'on peut attribuer à l'émission  $A_T$  (à faible longueur d'onde) de  $\text{In}^+$  autour de 380 nm. Elle est déjà faiblement détectée à température ambiante. En effet, le fait qu'une même bande d'absorption (centrée à 242 nm) soit à l'origine des émissions à 380 nm et 630 nm nous indique que ces deux contributions sont issues d'un même centre émetteur. Les mesures effectuées à basse température (Figure II-27b) indiquent, comme dans le cas du composé  $\text{Rb}_2\text{K}$ , une extinction thermique significative de cette émission UV. Comparativement au composé  $\text{Rb}_2\text{K}$ , le fait de détecter à température ambiante la composante  $A_T$  indique que la barrière d'énergie ( $\Delta B$  sur la figure II-15) doit être profonde, pour stabiliser des électrons dans le puits de potentiel du niveau  $A_T$  et éviter ainsi son dépeuplement total au profit du niveau  $A_x$ . Pour cette phase, par rapport à la température ambiante, la bande  $A_x$  diminue de 55% lorsque la température est de l'ordre de 10K ( $-265^{\circ}\text{C}$ ) tandis que l'intensité de la bande  $A_T$  est environ multipliée par 9. De plus, la bande  $A_x$  est plus étroite et décalée de  $656 \text{ cm}^{-1}$  vers les basses énergies lorsque l'échantillon est à

basse température. Au contraire, la position et la largeur de la bande  $A_T$  ne semble pas être affectée par la température en accord avec les observations faites par Fukuda *et al.* [37].

La bande d'émission maximale pour  $\lambda_{em} = 455$  nm est associée à un autre centre luminescent avec une excitation maximale à 313 nm ; elle a donc été attribuée à des ions  $Ce^{3+}$  dont la localisation semble être très sensible à la température, son émission n'étant que très peu visible à température ambiante.

(iii). Irradiation retour à 245 nm de  $K_3$  :  $t_2$

Le retour à l'état initial peut être provoqué de la même manière qu'avec la phase  $Rb_2K$ , c'est-à-dire avec une irradiation lumineuse dont la longueur d'onde excite les centres  $In^+$  en sites octaédriques. Ainsi lorsque le matériau est irradié à 245 nm, le processus rédox illustré figure II-28a provoque la diminution progressive de l'intensité de la bande  $A_x$  avec le temps d'irradiation (figure II-28b).



**Figure II-28** : (a) Cinétique de décroissance de l'émission à 605 nm attribuée aux ions  $In^+$  en fonction du temps d'irradiation à 245 nm. (b) Spectre d'émission avant (bleu =  $t_1$ ) et après (magenta =  $t_2$ ) 10 minutes d'irradiation pour le composé  $K_3$ .

La Figure II-28 indique ainsi une perte de 30% de l'émission de l' $In^+$  ( $A_x$ ) après 10 minutes d'irradiation.

#### II.2.4. Etude comparative de la photochromoluminescence des 3 dérivés pérovskites étudiés

Les trois phases  $Rb_2K$ ,  $K_2Na$  et  $K_3$  dopées 2%<sub>mol</sub> Ce vont être comparées non seulement au niveau de leur spectre d'excitation et d'émission mais aussi en termes de cinétique de décroissance de leur luminescence. Cependant, la phase  $K_2Na$  n'ayant fait l'objet que d'irradiations de très courte durée, seules les caractéristiques en termes d'absorption et d'émission seront traitées. L'aire intégrée de chaque bande d'émission a été convertie en valeur CIE  $Y_{xy}$  (avec  $Y$  la luminance et  $x, y$  la chrominance, voir annexe II). Afin de s'affranchir de tout problème d'intensité/luminosité, tous les

spectres ont été normalisés en considérant que  $\lambda_{\max}$  (longueur d'onde pour laquelle l'intensité est maximale) correspondait à 100 %.

(i). Comparaison des répartitions spectrales avant toute irradiation

La figure II-29 et le tableau II-12 font apparaître les spectres d'excitation et d'émission attribués aux ions  $\text{Ce}^{3+}$  en site octaédrique (substitution sur le site de l'Indium) pour les trois matrices de type dérivé pérovskite. La bande d'émission a, tel qu'effectué pour la matrice  $\text{K}_3$ , été dé-sommée pour les matrices  $\text{Rb}_2\text{K}$  et  $\text{K}_2\text{Na}$  en deux sous-contributions associées aux deux séries de transition  $5d(T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{5/2})$  et  $5d(T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{7/2})$ .

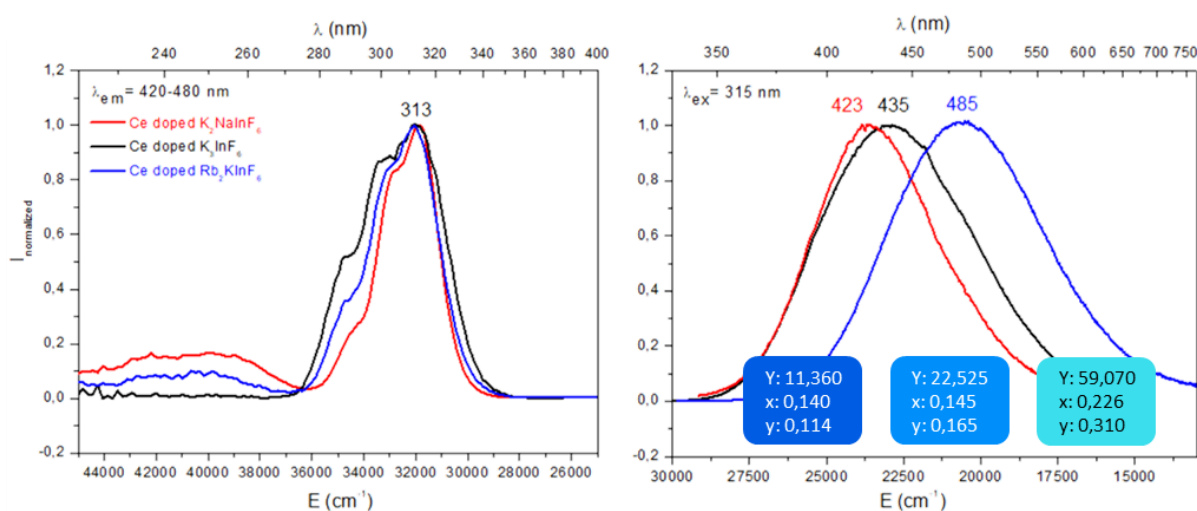


Figure II-29 : Spectres d'excitation et d'émission à température ambiante attribués aux ions  $[\text{Ce}^{3+}]_6$  pour les trois matrices fluorées dopées 2% Ce (bleu :  $\text{Rb}_2\text{K}$ , rouge :  $\text{K}_2\text{Na}$ , Noir :  $\text{K}_3$ ).

Tableau II-12 : Relevé des caractéristiques spectrales des matrices fluorées dopées par des ions  $\text{Ce}^{3+}$ .

Composés	$\lambda_{\text{ex}} \text{ max}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}} \text{ max}$ (nm)	$T_{2g} \rightarrow ^2F_{5/2}$ (nm)	$T_{2g} \rightarrow ^2F_{7/2}$ (nm)	Déplacement Stokes ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) $^2F_{5/2} \leftrightarrow ^2F_{7/2}$
$\text{K}_2\text{Na}$	313 (31949 $\text{cm}^{-1}$ )	423 (23641 $\text{cm}^{-1}$ )	419 (23891 $\text{cm}^{-1}$ )	466 (21467 $\text{cm}^{-1}$ )	8308	2424
$\text{K}_3$	313 (31949 $\text{cm}^{-1}$ )	435 (22989 $\text{cm}^{-1}$ )	414 (24165 $\text{cm}^{-1}$ )	458 (21818 $\text{cm}^{-1}$ )	9063	2347
$\text{Rb}_2\text{K}$	313 (31949 $\text{cm}^{-1}$ )	485 (20619 $\text{cm}^{-1}$ )	471 (21212 $\text{cm}^{-1}$ )	546 (18315 $\text{cm}^{-1}$ )	11330	2897

On constate tout d'abord que la longueur d'onde d'excitation maximale pour l'émission du  $\text{Ce}^{3+}$  est proche de 315 nm quelle que soit la matrice. Les effets d'éclatement par le champ cristallin des orbitales 5d des ions  $\text{Ce}^{3+}$  sont semblables dans chacune des matrices. Les positions de la bande

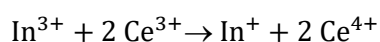
d'émission sont quant à elles fortement décalées vers les faibles énergies, lorsque les ions alcalins grossissent. Ceci est associé à des déplacements de Stokes ( $\Delta_{SS}$ ) croissants suivant l'ordre  $\Delta_{SS} K_2Na < \Delta_{SS} K_3 < \Delta_{SS} Rb_2K$ . Ces écarts d'énergie significatifs ne sont pas liés aux différentes distances In-F moyennes qui caractérisent le site d'accueil des ions  $Ce^{3+}$ . En effet, l'écart des distances moyennes entre les trois matrices est négligeable (écart type de 0,19 Å). Cependant, il suit les variations de volume des mailles élémentaires ( $V K_2Na < V K_3 < V Rb_2K$ ). Comme indiqué dans la partie description structurale, un volume plus important s'accompagne d'une augmentation du désordre des ions fluorure (augmentation des déplacements atomiques isotropes) : les données structurales sont reportées dans le tableau II-13. L'hypothèse formulée est donc que le déplacement de Stokes est directement corrélé à la capacité de distorsion de l'octaèdre d'accueil des ions  $Ce^{3+}$ . Ainsi, sous irradiation, l'excitation électronique intra-atomique au sein des orbitales des ions cérium, provoque une réorganisation énergétique et spatiale des octaèdres, probablement associée à un décentrage de l'ion  $Ce^{3+}$  d'autant plus facilité que le volume de la maille est important. Ainsi, l'écart des coordonnées de configuration entre niveau fondamental et niveau excité (et donc le déplacement de Stokes) semble donc augmenter avec le volume des mailles étudiées.

**Tableau II-13** : Extraits des affinements Rietveld effectués pour les trois phases double pérovskites.

Paramètres	<b>Rb<sub>2</sub>KInF<sub>6</sub> Fm-3m 96J</b>	<b>K<sub>3</sub>InF<sub>6</sub> I4/m</b>	<b>K<sub>2</sub>NaInF<sub>6</sub> Fm-3m 96J</b>
<b>a(A)</b>	9,0921(2)	8,8455(4)	8.5450(3)
<b>V(Z=1) (Å<sup>3</sup>)</b>	751,60(4)	692,01(8)	623.95(3)
<b>b<sub>iso</sub>(F) (Å<sup>2</sup>)</b>	3,277(225)	1,012(234)	1.344(163)

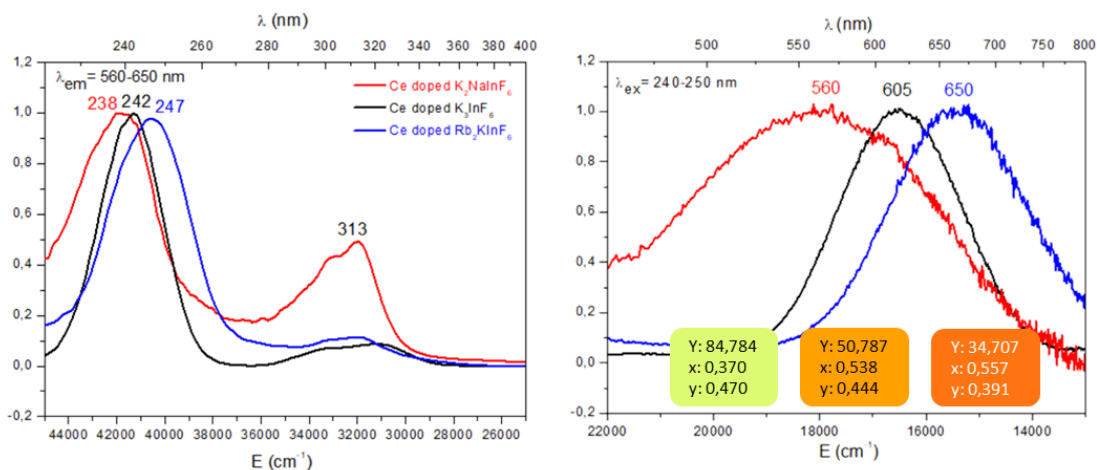
(ii). *Comparaison des répartitions spectrales après irradiation à 315 nm : t<sub>1</sub>*

Comme démontré précédemment, l'irradiation des échantillons à 315 nm provoque la réaction d'oxydo-réduction suivante :



Sous irradiation, une nouvelle émission associée à la contribution A<sub>x</sub> de l'ion In<sup>+</sup> apparaît donc à température ambiante (figure II-30) quel que soit le composé étudié.





**Figure II-30** : Spectres d'excitation et d'émission à température ambiante attribués aux ions  $[In^{3+}]_6$  pour les trois matrices fluorées dopées 2% Ce après irradiation de 10 minutes à 315 nm. (bleu :  $Rb_2K$ , rouge  $K_2Na$ , noir :  $K_3$ ).

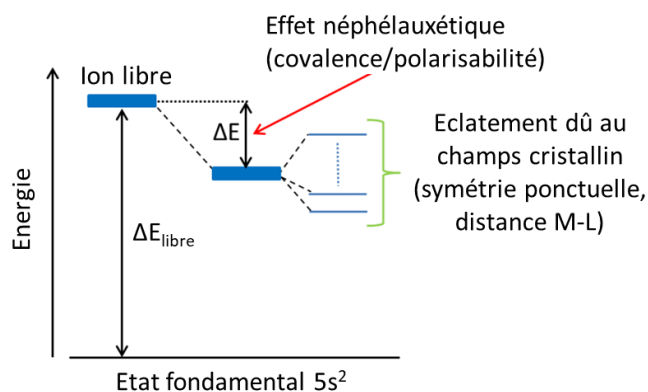
Les caractéristiques spectrales associées aux ions  $In^{3+}$  à température ambiante sont extraites des figures II-19, II-23 et II-27a de ce chapitre pour les phases  $Rb_2K$ ,  $K_2Na$  et  $K_3$  respectivement et résumées tableau II-14. Les données à basse température sont issues pour  $K_3$  de la figure II-27b de ce chapitre et pour  $Rb_2K$  de la figure II-27 de la thèse de L. Cornu [1] (p. 125) .

**Tableau II-14** : Relevé des caractéristiques spectrales associées aux ions  $In^{3+}$  au sein des matrices fluorées dopées par des ions  $Ce^{3+}$  après irradiation à basse température (B.T. =  $-265^{\circ}C$ ) et température ambiante (T.A. =  $20^{\circ}C$ ).

Composés	Excitations (nm)	Emissions (nm)				Ecart énergétique	
	(T.A.)	$A_T$ (T.A.)	$A_X$ (T.A.)	$A_T$ (B.T.)	$A_X$ (B.T.)	$\Delta(^3P_1(A_X)-^1S_0)$ ( $cm^{-1}$ ) TA	$\Delta(A_T-A_X)$ ( $cm^{-1}$ ) BT
$K_2Na$	238 (42017 $cm^{-1}$ )	/	560 (17587 $cm^{-1}$ )	/	/	24430	/
$K_3$	242 (41322 $cm^{-1}$ )	380	605 (16526 $cm^{-1}$ )	380 (26316 $cm^{-1}$ )	630 (15873 $cm^{-1}$ )	24800	10443
$Rb_2K$	247 (40485 $cm^{-1}$ )	/	650 (15385 $cm^{-1}$ )	400 (25000 $cm^{-1}$ )	660 (15152 $cm^{-1}$ )	25100	9848

Le tableau II-14 nous informe tout d'abord, que l'écart d'énergie entre les composantes  $A_X$  et  $A_T$ , qui a pu être enregistré par des mesures à basse température, est plus important pour le composé  $K_3$  que pour le composé  $Rb_2K$ . Un plus fort écart énergétique entre les deux niveaux émetteurs est cohérent avec l'observation à température ambiante de l'émission  $A_T$  issue de la bande de plus forte énergie. En faisant l'approximation que les forces d'oscillateur des niveaux excités des ions  $In^{3+}$  sont comparables dans les deux matrices, cela confirme l'existence d'une barrière énergétique  $\Delta B$  (figure II-15) plus importante donc plus profonde pour le composé  $K_3$ .

Le déplacement de Stokes a été calculé sur la base des données obtenues à basse température pour les composés  $\text{Rb}_2\text{K}$  et  $\text{K}_3$ . Une valeur de  $15000 \text{ cm}^{-1}$  est obtenue dans les 2 cas entre le niveau fondamental  $^1\text{S}_0$  et le niveau excité  $\text{A}_\tau$ . A température ambiante, on remarque que la différence d'énergie à partir du puits de potentiel  $\text{A}_x$  vers le niveau fondamental  $^1\text{S}_0$  ( $\Delta(^3\text{P}_1(\text{A}_x)-^1\text{S}_0)$ ) est à peu près constante (environ  $25000 \text{ cm}^{-1}$ ). Emissions et excitations se déplacent en énergie de manière quasiment parallèle. En revanche, nous pouvons commenter les positions relatives des réponses spectrales d'un composé à l'autre. En effet, on remarque qu'à température ambiante, les bandes d'excitation et d'émission des composés se décalent l'une et l'autre vers les faibles énergies lorsque les rayons ioniques des ions alcalins de la matrice diminuent (le volume des mailles unitaires diminuant). Le facteur majoritaire responsable de ces changements de positions est appelé « effet néphélauxétique ». Cet effet a été décrit pour la première fois en 1962 par Jørgensen, C.K. [17]. Il se traduit par le fait que la répulsion interélectronique pour un métal de transition est plus faible lorsqu'il est sous forme complexé que pour l'ion libre correspondant. Le complexe est constitué de liaisons métal-ligand dont les orbitales se chevauchent formant ainsi des orbitales moléculaires spatialement plus étendue et conduisant à la délocalisation du nuage électronique sur une plus grande zone. La répulsion entre électrons d'une même orbitale atomique décroît avec cette expansion orbitalaire, et contribue à une diminution de l'énergie des niveaux électroniques (figure II-31) [45], [46].



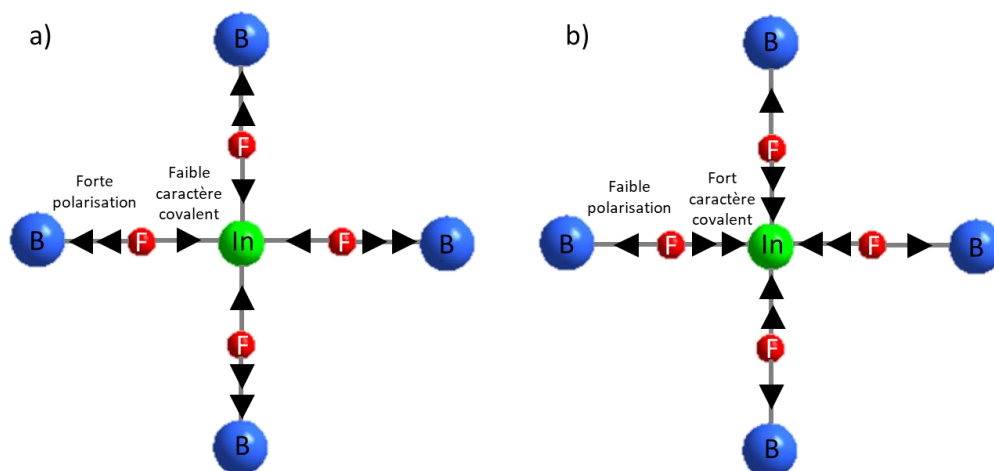
**Figure II-31** : Illustration de l'effet néphélauxétique sur un ion de configuration  $5s^2$  d'après la thèse de J. Olchowka [47].

Cet effet dépend de la covalence et de la polarisabilité des liaisons métal-ligand (M-L) et donc de la nature du cation et du ligand. En d'autres termes, l'énergie de la transition électronique (en excitation) diminue avec l'augmentation de la covalence. Par exemple, l'énergie de la transition électronique de l'état fondamental de  $^1\text{S}_0$  vers l'état excité  $^3\text{P}_1$  du cation  $\text{Bi}^{3+}$  vaut pour l'ion libre  $E_{\text{libre}} = 9,41 \text{ eV}$  soit  $\sim 75758 \text{ cm}^{-1}$ . Lorsque cet ion est situé dans un réseau cristallin de type  $\text{BiM}_2\text{PO}_6$  (avec M

= Mg, Zn et Cd), cette énergie de transition est abaissée amenant à un décalage des bandes d'excitation selon la nature de l'élément M constituant la liaison antagoniste à Bi-O [47]. La covalence de la liaison Bi-O augmente selon la séquence (Mg-O-Bi) < (Zn-O-Bi) < (Cd-O-Bi) ce qui va dans le sens décalage du maximum d'excitation suivant :

$$\lambda_{\text{ex}}(\text{BiMg}_2\text{PO}_6) = 37767 \text{ cm}^{-1} > \lambda_{\text{ex}}(\text{BiZn}_2\text{PO}_6) 36765 \text{ cm}^{-1} > \lambda_{\text{ex}}(\text{BiCd}_2\text{PO}_6) = 32680 \text{ cm}^{-1}.$$

Pour rappel, les matrices étudiées sont de type  $A_2\text{BInF}_6$  (avec  $A=B$  pour la cryolite  $\text{K}_3\text{InF}_6$ ) et possèdent toutes des ions fluorure liés à un cation d'indium. Il faut donc se pencher, similairement à l'exemple ci-dessus, du côté des cations de la liaison antagoniste à In-F pour comprendre ce décalage de bandes d'excitation et d'émission des ions indium. D'après les règles de Fajan [48], [49], le potentiel ionique (PI) s'évalue comme étant le rapport entre la charge du cation  $Z^+$  sur son rayon ionique  $r^+$  au carré :  $Z^+/(r^+)^2$ . Un PI proche de zéro indique que le cation formera une liaison très ionique avec l'anion tandis qu'un PI au-delà de 10 désigne un cation formant des liaisons essentiellement covalentes. Le cation  $\text{In}^{3+}$  a un potentiel ionique de 4,7 indiquant qu'il aura tendance à former une liaison plutôt covalente que ionique. Les cations monovalents composant les matrices étudiées possèdent un potentiel ionique croissant tel que :  $\text{Rb}(\text{PI} = 0,4) < \text{K}(\text{PI} = 0,5) < \text{Na}(\text{PI} = 1)$ . Ces potentiels très faibles indiquent que les liaisons formées avec ces cations monovalents seront majoritairement à caractère ionique. Les cations monovalents et l'indium trivalent partagent 6 ions fluorure ; la nature du cation antagoniste ( $B^+$ ) aura donc un impact important sur la covalence de la liaison In-F (figure II-32).



**Figure II-32** : Schéma 2D de l'influence de la polarisation des cations  $B^+$  sur la covalence de la liaison In-F pour les matrices elpasolite et cryolite (représentation autour du plan équatorial d'un octaèdre d'indium) avec les flèches représentant l'intensité de moment dipolaire.

Le caractère covalent de la liaison In-F augmentera ainsi selon la séquence  $\text{K}_2\text{Na} < \text{K}_3 < \text{Rb}_2\text{K}$ . Ainsi, plus cette liaison sera covalente, moins la polarisabilité sera forte et plus les niveaux

énergétiques des électrons impliqués dans les phénomènes de luminescence de l'indium seront abaissés par rapport à celui de l'ion libre. On obtient ainsi le classement énergétique suivant pour les maximum des bandes d'excitation de l'indium selon les matrices :  $\lambda_{\text{ex}}(\text{Rb}_2\text{K}) = 40485 \text{ cm}^{-1} < \lambda_{\text{ex}}(\text{K}_3) = 41322 \text{ cm}^{-1} < \lambda_{\text{ex}}(\text{K}_2\text{Na}) = 42017 \text{ cm}^{-1}$ . Le décalage vers les hautes énergies en excitation entraînerait donc naturellement un décalage des bandes d'émission dans le même sens. C'est effectivement ce qui est observé sur les bandes  $A_T$  à basse température et sur les bandes  $A_X$  à température ambiante.

(iii). *Etude cinétique de  $\text{K}_3\text{InF}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  dopé 2%<sub>mol</sub> de Ce*

Des irradiations longues activant les phénomènes d'oxydo-réduction « aller » ( $\lambda_{\text{irr}} = 315 \text{ nm}$  de  $t_0$  à  $t_1$ ) comme « retour » ( $\lambda_{\text{irr}} = 245\text{-}250 \text{ nm}$  de  $t_1$  à  $t_2$ ) ont été effectuées sur les phases  $\text{K}_3$  et  $\text{Rb}_2\text{K}$  dopées 2%<sub>mol</sub> en ions cérium, l'objectif étant de mieux comprendre les mécanismes à l'origine du processus d'oxydoréduction. Toutes les intensités ont été normalisées par 100 avec  $I_n = 100 * (I - I_{\text{min}})/(I_{\text{max}} - I_{\text{min}})$ , par souci de clarté. Le facteur de confiance  $R^2$  a été défini afin de quantifier l'adéquation entre la cinétique expérimentale et les lois de vitesse simulées<sup>10,11</sup>. Il s'exprime tel que :

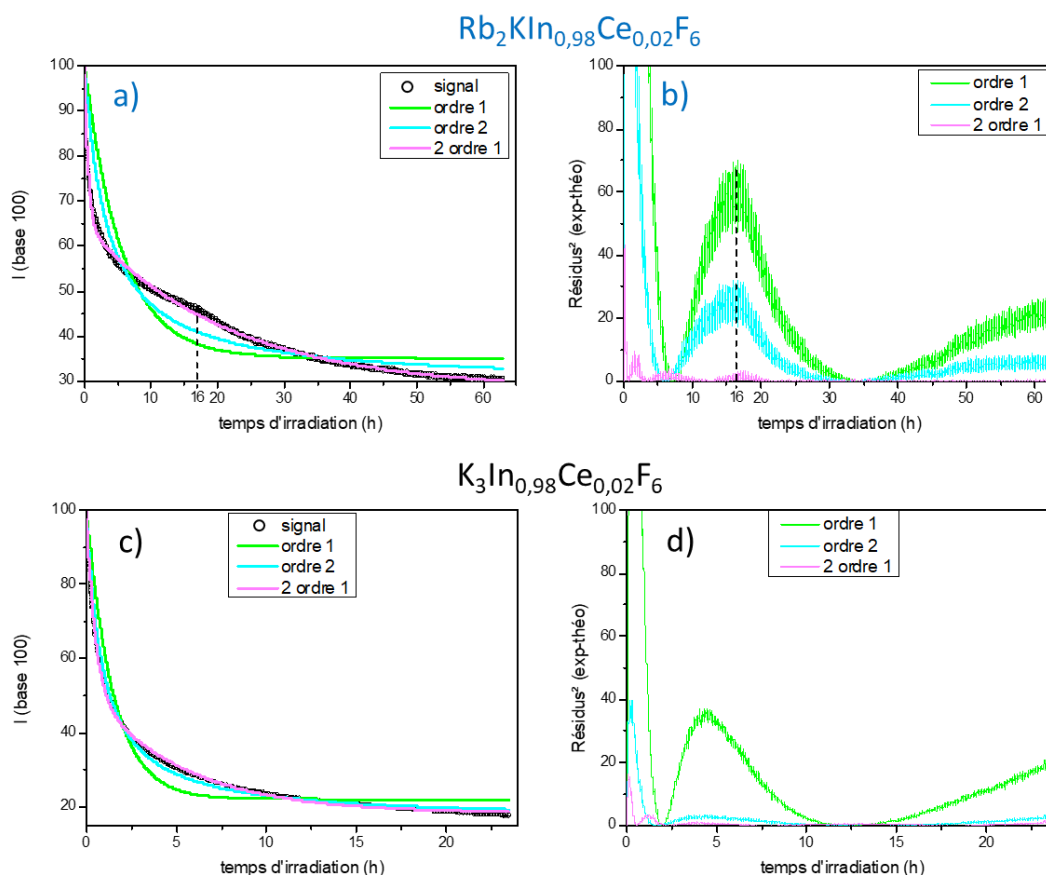
$$R^2 = 1 - \sqrt{\frac{\sum (x_{\text{signal}} - x_{\text{theo}})^2}{\sum x_{\text{theo}}^2}} * 100,$$

où  $x_{\text{signal}}$  désigne la valeur expérimentale et tandis que  $x_{\text{theo}}$  est la valeur simulée. Nous avons dans un premier temps analysé la décroissance de la luminescence de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  en fonction du temps d'irradiation. Cette cinétique a été enregistrée avec la même longueur d'onde d'irradiation pour les deux phases : 315 nm, mais avec une intensité d'émission enregistrée à 485 nm pour l'elpasolite  $\text{Rb}_2\text{K}$  et 435 nm pour la cryolite  $\text{K}_3$ . D'une part, la vitesse d'oxydation de l'espèce  $\text{Ce}^{3+}$  a été considérée comme égale à la vitesse de disparition des ions luminescents  $\text{Ce}^{3+}$ , en considérant que l'intensité d'émission est, pour les faibles taux de dopant étudiés, proportionnelle à la concentration du luminophore :  $V = -d[\text{Ce}^{3+}]/dt$  avec  $[\text{Ce}^{3+}]$  la concentration de l'espèce  $\text{Ce}^{3+}$  et  $t$  le temps d'irradiation. D'autre part, plusieurs modèles cinétiques répondant à la loi générale :  $V = k[\text{Ce}^{3+}]^\alpha$  avec  $\alpha$  l'ordre de la réaction et  $k$  la constante de vitesse, ont été testés, c'est-à-dire, les courbes de décroissance ont été simulées en considérant différents ordres réactionnels.

<sup>10</sup> [https://fr.wikiversity.org/wiki/Cin%C3%A9tique\\_chimique/Lois\\_de\\_vitesse\\_simples](https://fr.wikiversity.org/wiki/Cin%C3%A9tique_chimique/Lois_de_vitesse_simples)

<sup>11</sup> <https://www.techno-science.net/definition/3325.html>

Les affinements effectués sont représentés ici figure II-33. Les paramètres issus des différents affinements sont répertoriés dans le tableau II-15.



**Figure II-33** : Cinétiques de décroissance de la luminescence des ions  $\text{Ce}^{3+}$  en fonction du temps d'irradiation à puissance constante, pour la phase  $\text{Rb}_2\text{K}$  (a) et la phase  $\text{K}_3$  (c) ; carré du signal différence entre courbe expérimentale et courbe calculée (b) et (d) en considérant différents ordres réactionnels.

La première hypothèse a été de considérer une cinétique d'oxydation d'ordre 1 ne concernant qu'une fraction  $(100-A)$  des ions  $\text{Ce}^{3+}$ : la vitesse de réaction des ions impliqués dans la réaction d'oxydation sous excitation devient alors :

$$V = -d[\text{Ce}^{3+}]/dt = k_1[\text{Ce}^{3+}]^1 \text{ d'où } d[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{3+}] = -k_1 dt.$$

On obtient alors la loi cinétique « 1\*1 » :  $[\text{Ce}^{3+}]_t = [\text{Ce}^{3+}]_0 \exp(-k_1 t)$ , soit en base 100 :

$$(100-A)\exp(-k_1 t) + A,$$

Où  $A$  est le seuil d'intensité minimum, atteint aux temps longs, et  $k_1$  la constante de vitesse d'ordre 1 (en  $\text{s}^{-1}$ ). Ce modèle d'affinement donne lieu aux courbes vertes sur la figure II-34.

La deuxième hypothèse a été de voir la vitesse de réaction comme étant d'ordre 2, elle devient alors :

$$V = -d[\text{Ce}^{3+}]/dt = k_2[\text{Ce}^{3+}]^2 \text{ d'où } V = d[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{3+}]^2 = k_2 \cdot dt.$$

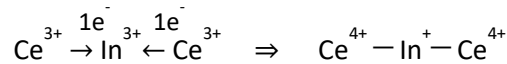
On obtient donc une loi « 1\*2 » :  $[\text{Ce}^{3+}]_t = [\text{Ce}^{3+}]_0 / (1+2k_2[\text{Ce}^{3+}]_0) \cdot t$ , soit en base 100 :

$$(100-A)/(1+2 \cdot (100-A)) \cdot k_2 t + A,$$

Où  $k_2$  est la constante de vitesse d'ordre 2 (en u.a.s<sup>-1</sup>).

Ces ajustements sont représentés par des courbes bleues sur la figure II-34.

Ces deux lois de vitesse ne correspondent pas tout à fait à la décroissance observée expérimentalement. On observe en effet qu'un fort résidu aux premières minutes d'irradiation ainsi qu'aux alentours de 4h pour K<sub>3</sub> et 16h pour Rb<sub>2</sub>K est présent. On sait que la réaction d'oxydoréduction implique deux ions cérium pour un ion indium. Or, la probabilité de voisinage directe de deux ions cérium autour d'un même ion indium, voisinage qui permettrait dans ce type de structures un recouvrement des orbitales atomiques impliquant donc l'oxydoréduction, peut se représenter comme :



La probabilité de trouver de tels « clusters » (c'est-à-dire deux voisins cérium autour d'un ion indium) peut se calculer à l'aide de la loi binomiale suivante :

$$\mathbb{P}(X = k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} \text{ et } \binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

Où  $p$  désigne le taux de substitution des ions indium par les ions cérium,  $k$ , le nombre d'ions cérium en premier voisinage, et  $n$ , le nombre total de cations (indium ou cérium) en premier voisinage. Ici, comme déjà proposé dans la thèse de L. Cornu [1], le nombre de premiers voisins  $n$  est égal à 6 : dans nos structures de type pérovskite ordonnée de formule générale  $A_2\text{BB}'\text{F}_6$ , chaque ion  $B'$  (site de l'indium et du cérium) est entouré de 6 premiers voisins  $B'$ . Or, autour d'un ion In, la probabilité de ne trouver aucun ion cérium est alors  $P(k=0) = 0,8859$ , la probabilité de ne trouver qu'un seul ion cérium est  $P(k=1) = 0,1084$ , et donc la probabilité de trouver au moins deux ions cérium en premier voisinage d'un ion indium est  $P(k>2) = 0,0057$ , soit environ 0,6%. On remarque, en considérant que seuls les premiers voisins participent à l'oxydo-réduction, que l'énorme majorité des ions cérium n'appartiendra donc pas à un cluster permettant l'oxydo-réduction : la très grande majorité des ions

cérium est isolée au sein du réseau elpasolite. Or, la fraction 100-A des ions concernés est très importante, cette interaction seule ne peut pas justifier l'amplitude de disparition de la luminescence des ions cérium. Nous avons donc envisagé un deuxième type d'interaction impliquant des déplacements électroniques sur de plus longues distances. Une hypothèse pourrait être que deux ions cérium, même très distants pourraient être impliqués dans la réduction d'un ion  $\text{In}^{3+}$  en ion  $\text{In}^+$ , même lointain, par transport de leurs électrons par sauts de polaron le long de chaînes In-F-In.

Quoiqu'il en soit, cette oxydoréduction par transport électronique sur de longues distances, soumise donc à des mécanismes diffusionnels, pourrait ainsi co-exister, avec une constante de vitesse plus faible, aux réactions impliquant des ions indium et cérium premiers voisins. L'hypothèse de deux réactions simultanées responsables de l'oxydation du cérium trivalent peut être formulée comme une loi de vitesse de deux ordres 1, appelée « 2\*1 » :  $V = k_1[A]^1 + k_2[A]^1$ , ce qui donne une loi de vitesse en base 100 :

$$(100-A-B)\exp(-k_1t) + B\exp(-k_2t) + A,$$

Où  $k_1$  et  $k_2$  sont les constantes de vitesse de la première et de la deuxième loi d'ordre 1. « 100-A-B » est la proportion d'ions impactés par la loi cinétique de constante de vitesse  $k_1$  et B la fraction d'ions concernés par la loi cinétique de constante de vitesse  $k_2$ . Enfin, A est le seuil d'intensité minimum, atteint aux temps longs. L'affinement correspondant est illustré par la courbe magenta sur la figure II-33.

**Tableau II-15** : Affinements de type loi de vitesse pour les deux phases associées au figure II-33.

Echantillons	Ordre de réaction	A	$k_1$	B	$k_2$	$R^2$
$\text{Rb}_2\text{KIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{F}_6$	1*1	35,18	4,97E-05	/	/	86,56
	1*2	29,27	/	/	5,83E-07	91,58
	<b>2*1</b>	<b>28,13</b>	<b>1,29E-05</b>	<b>35,30</b>	<b>5,07E-04</b>	<b>98,29</b>
$\text{K}_3\text{In}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{F}_6$	1*1	22,09	1,88E-04	/	/	86,23
	1*2	16,30	/	/	1,88E-06	95,23
	<b>2*1</b>	<b>18,34</b>	<b>5,32E-05</b>	<b>48,00</b>	<b>5,97E-04</b>	<b>97,51</b>

Le modèle le plus approprié (de facteur de confiance le plus élevé) pour décrire les données expérimentales est celui associant 2 ordre 1, ceci de manière très significative.

Au bout d'une heure d'irradiation, il y a 49% de perte d'intensité pour la phase  $\text{K}_3$  contre 32% pour la phase  $\text{Rb}_2\text{K}$ . En extrapolant les lois cinétiques calculées, la perte d'intensité maximale pour la

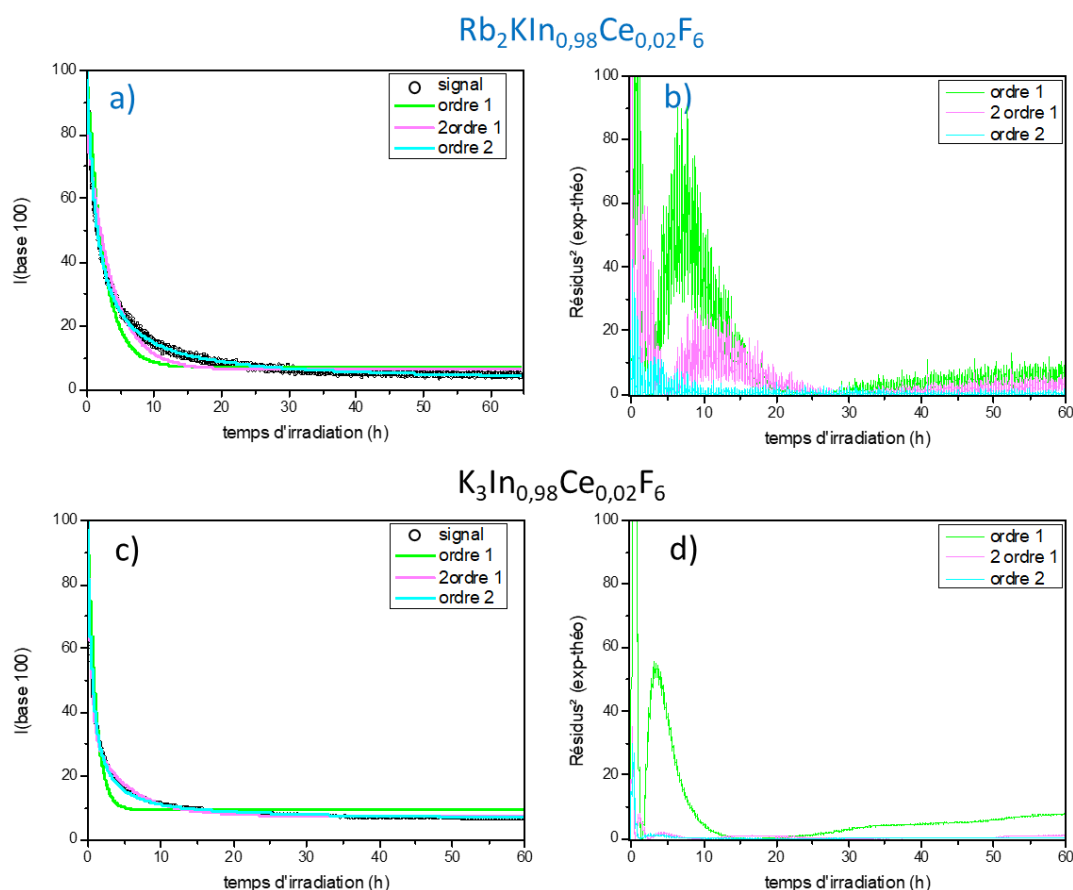
phase  $K_3$  est de 82% et est atteinte au bout de 50h contre une perte de 72% pour une irradiation de 150h pour la phase elpasolite  $Rb_2KInF_6$ .

Pour le dernier modèle 2\*1, nous pouvons voir que si la cinétique d'extinction de l'émission des ions  $Ce^{3+}$  est globalement plus rapide pour la phase  $K_3$  que pour la phase  $Rb_2K$ . Cela est dû très principalement aux constantes de vitesse  $k_1$  (réaction lente) ; les constantes  $k_2$  (réaction rapide) sont au contraire quasiment identiques. Cela vient appuyer nos hypothèses de coexistence de deux réactions, avec une réaction rapide entre premiers voisins limitée par transfert de charge (indépendant de la matrice) et la réaction lente limitée par des mécanismes de diffusion des électrons (dépendant de la nature chimique du composé).

Nous avons dans un second temps analysé la décroissance de la luminescence de l'ion  $In^+$  en fonction du temps d'irradiation. Concernant l'elpasolite  $Rb_2KInF_6$ , la cinétique a été enregistrée pour une irradiation à 250 nm et une émission centrée sur 650 nm. Pour l'échantillon de cryolite ( $K_3$ ) l'irradiation a été effectuée à 245 nm pour une émission à 610 nm.

De manière similaire au travail effectué sur l'ion  $Ce^{3+}$ , la cinétique de l'ion  $In^+$  a été considérée comme pouvant être régie par des lois de vitesse d'ordre un, deux ou combinant deux ordres un. Les résultats des différents affinements sont illustrés figure II-34 et résumés tableau II-16.



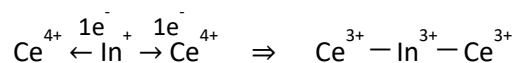


**Figure II-34** : Cinétiques de décroissance de la luminescence des ions  $\text{In}^+$  en fonction du temps d'irradiation pour la phase  $\text{Rb}_2\text{K}$  (a) et la phase  $\text{K}_3$  (c) et le carré du son résidu respectif (b) et (d).

**Tableau II-16** : Affinement de type loi de vitesse pour les deux phases associées à la figure II-34.

Echantillons	ordre	A	$k_1$	B	$k_2$	$R^2$
$\text{Rb}_2\text{KIn}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{F}_6$	1*1	7,27	1,15E-04	/	/	82,87
	<b>1*2</b>	<b>2,28</b>	/	/	<b>9,70E-07</b>	<b>96,01</b>
	2*1	6,52	7,61E-05	18,56	4,11E-01	88,79
$\text{K}_3\text{In}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{F}_6$	1*1	9,43	2,66E-04	/	/	77,32
	<b>1*2</b>	<b>5,80</b>	/	/	<b>2,52E-06</b>	<b>95,49</b>
	2*1	7,64	5,55E-05	65,52	6,38E-04	93,64

Le tableau II-16 ainsi que la figure II-35 nous informe que la cinétique d'ordre 2 est celle pour laquelle le facteur de fiabilité  $R^2$  est le plus élevé pour les deux phases. Cette loi de vitesse semble en accord avec le fait qu'un ion indium doit céder un électron à deux ions cériums (deux centre réducteurs) pour s'oxyder :



Les constantes de vitesse montrent que la diminution de la luminescence de l'indium se fait plus rapidement pour la phase  $K_3$  que la phase  $Rb_2K$  : pour le modèle  $1*2$ , la constante de vitesse est environ 2 fois plus élevée pour la phase  $K_3$  que pour la phase  $Rb_2K$ . La phase  $K_3$  a perdu 90 % de son intensité en 12h d'irradiation tandis qu'il faut 170 h pour que la phase elpasolite  $Rb_2K$  atteigne un même pourcentage de perte (en extrapolant).

### Conclusion sur les phénomènes de photochromoluminescence observés

Pour conclure, les propriétés de photochromoluminescence des matrices de structure elpasolite et cryolite ont été démontrées et ont été corrélées aux résultats de l'analyse structurale. Les trois phases présentées dans ce chapitre possèdent une bande d'émission correspondant aux ions cérium (état A). Elle se décale vers les basses énergies pour les matrices de volume de maille les plus élevés, en accord avec les variations potentielles d'extension volumique engendrées lors de l'irradiation et le désordre local reflété par les facteurs de déplacement isotrope des ions fluorure, ces deux paramètres favorisant une stabilisation relative de diagramme de configuration de l'ion excité. Cela se traduit, pour la luminescence des ions  $Ce^{3+}$ , par des variations de décalage de Stokes significatives, le plus fort décalage étant calculé pour le composé  $Rb_2K$ , le plus faible pour le composé  $K_2Na$ .

A température ambiante, les bandes d'excitations comme les bandes d'émission correspondant aux ions  $In^+$  se déplacent vers les basses énergies selon l'ordre  $K_2Na$ ,  $K_3$ ,  $Rb_2K$  (état B). Le décalage global des bandes d'excitation et d'émission résulte notamment de l'effet néphélauxétique applicable sur cette série de composés. Ces différentes phases présentent donc un spectre de teintes variées pour un même type d'émission. Elles possèdent des teintes bleu-violet à bleu cyan dans le cas de l'émission du cérium et vert-jaune à rouge-orangé pour l'émission de l'indium (figure II-35).

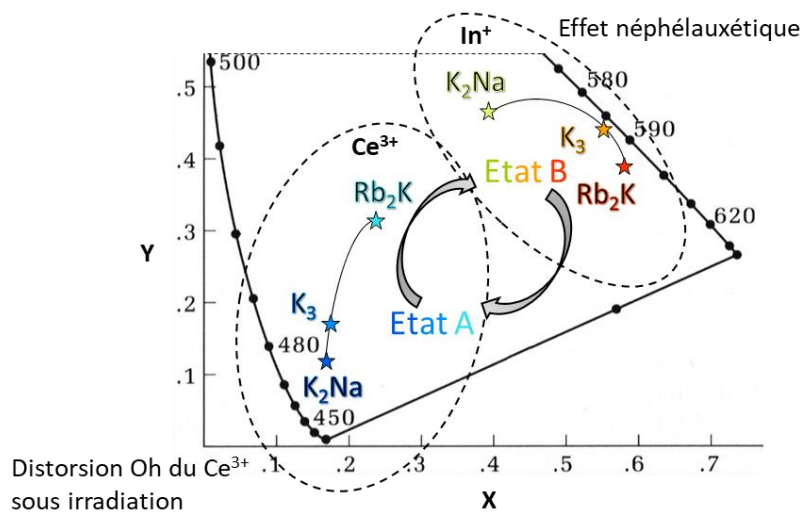


Figure II-35 : Diagramme CIE xy trichromatiques des émissions dues au  $Ce^{3+}$  et à  $In^+$ .

---

Ces matériaux présentent tous un phénomène de photo-chromo-luminescence provoqué par la possibilité, sous irradiation lumineuse, d'engendrer une réaction d'oxydo-réduction entre les cations indium et cérium. A l'aller, l'irradiation à une longueur d'onde correspondant à l'excitation des ions  $Ce^{3+}$  provoque leur oxydation graduelle et la réduction des ions  $In^{3+}$  en amorçant un transfert d'électrons des orbitales 5d du cérium trivalent vers les ions  $In^{3+}$  voisins. Au retour, l'irradiation à une longueur d'onde correspondant à l'excitation des ions  $In^+$  engendre la réaction rédox inverse et permet le transfert des électrons 5s de  $In^+$  vers les ions  $Ce^{4+}$  avoisinant. Ce phénomène est donc réversible.

Enfin, les cinétiques des réactions d'oxydo-réduction à l'origine du photochromisme ont été caractérisées pour les phases  $K_3$  et  $Rb_2K$ . Lors du phénomène d'oxydoréduction « aller » (oxydation du cérium et réduction de l'indium), ces phases montrent une décroissance de l'intensité d'émission du cérium assimilable à une loi de vitesse complexe, combinant des termes tous deux d'ordre 1. Ce modèle tient compte d'une première interaction Ce-In directe (transfert de charge entre premiers voisins permis par des recouvrements d'orbitales atomiques) puis d'une contribution résultante vraisemblablement liée à la diffusion des électrons transférés des ions  $Ce^{3+}$  vers les ions  $In^{3+}$  sur de plus grandes distances. La diminution progressive de la luminescence de l'indium, lors du phénomène d'oxydo-réduction « retour », est, quant-à-elle, associée à une loi de vitesse d'ordre 2 car chaque indium monovalent relargue séparément deux électrons vers deux centres réducteurs (ions  $Ce^{4+}$ ) distincts. Les cinétiques d'oxydo-réduction « aller » comme « retour » de chaque ion sont par ailleurs plus rapides pour la phase  $K_3$  que la phase  $Rb_2KInF_6$ . Ce dernier phénomène, relié à la nature chimique des composés, est à interpréter délicatement. L'accélération des cinétiques redox, « aller » comme « retour », montre que la vitesse de réaction n'est pas à interpréter au regard d'une stabilisation relative d'un état ( $Ce^{3+}$  et  $In^{3+}$ ) par rapport à l'autre ( $Ce^{4+}$  et  $In^+$ ). C'est l'interaction Ce-In, lors de l'irradiation, quel que soit le sens de circulation des électrons, qui est favorisée dans la phase  $K_3$  par rapport à  $Rb_2K$ . Ceci est en accord avec une plus grande « rigidité » (moindre élasticité) du composé  $K_3$  (volume de maille plus faible, liaisons plus covalentes et plus courtes) par rapport au composé  $Rb_2K$ .

### III. Etudes de composés fluorures/hydroxydes/oxydes calcium-étain dopés par des ions praséodyme ou cérium

#### Introduction

Deux voies de synthèse ont été utilisées dans cette partie. La première, qui concerne uniquement la synthèse des fluorures  $CaSnF_6$  dopés au cérium, est la voie solide en tube scellé

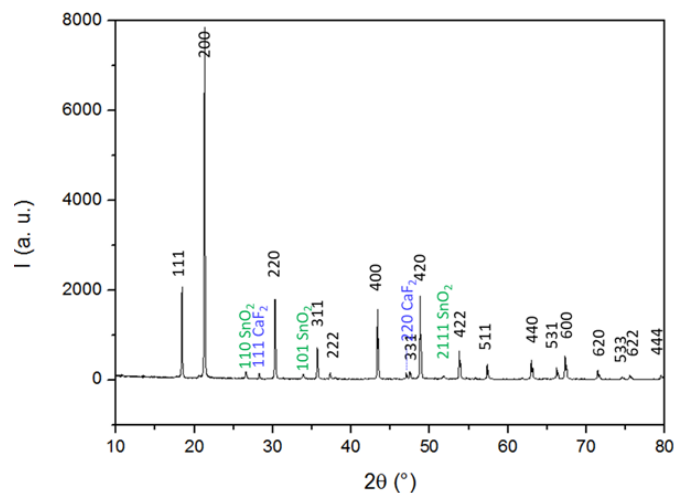
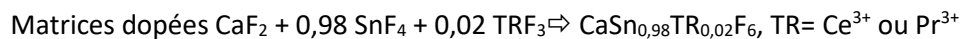
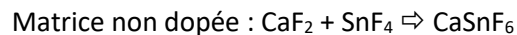
comparable à celle décrite précédemment pour les composés de type elpasolite. La seconde est une voie liquide en coprécipitation qui repose sur l'obtention d'un précipité  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ , suivie de traitements thermiques sous atmosphère contrôlée ( $\text{O}_2$ , HF) pour obtenir les fluorures et oxydes. Les composés ainsi synthétisés :  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ ,  $\text{CaSnO}_3$  et  $\text{CaSnF}_6$  dopés au cérium ou au praséodyme, représentent les matériaux étudiés dans cette partie.

Dans cette étude, deux ions terres rares, le praséodyme ou le cérium ont été introduits en tant que dopants (avec un taux de substitution des ions étain IV de 2% molaire). En effet, le praséodyme, comme le cérium, possède deux degrés d'oxydation stables qui pourraient conduire, sous irradiation, à un processus d'oxydo-réduction avec l'étain. Cette étude portera ainsi tout d'abord sur la description des voies des synthèses et des morphologies obtenues pour les matrices non-dopées puis décrira les effets du dopage sur les propriétés structurales, spectroscopiques et optiques de ces composés.

### III.1 Synthèses et caractérisation chimique des matrices non-dopées.

#### III.1.1 Synthèse en tube scellé de $\text{CaSnF}_6$ (TS).

De manière comparable à la synthèse en tube scellé des elpasolites, la pérovskite halogénée  $\text{CaSnF}_6$  est préparée par co-broyage des précurseurs fluorés en boîte à gant. Le broyat est ensuite mis dans un tube scellé qui subit un traitement thermique à  $800^\circ\text{C}$  pendant une nuit. La réaction de formation du fluorure est la suivante :

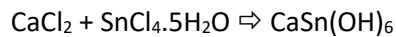


**Figure III-1** : Diffractogramme d'une poudre dopée à 2% de Ce issue de la voie de synthèse tube scellé avec indexation des phases  $\text{CaSnF}_6$  (n°01-076-1542),  $\text{SnO}_2$  (n°00-041-1445) et  $\text{CaF}_2$  (n°00-035-0816).

Le diffractogramme figure III-1 montre qu'une phase majoritaire de  $\text{CaSnF}_6$  est obtenue avec des impuretés très minoritaires de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{CaF}_2$ . Cette phase fluorée obtenue à partir d'une synthèse en voie solide sera désignée par la suite par l'acronyme « TS ». Les post-traitements thermiques effectués (durée ou température du palier) ne permettent pas d'améliorer l'élimination des deux phases secondaires. Ce cycle thermique n'a donc pas été modifié par la suite.

### III.1.2. Synthèse par coprécipitation de $\text{CaSnF}_6$ : Etude préliminaire

Cette méthode repose sur la participation simultanée de deux cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  lors de la précipitation et permet d'obtenir un sel mixte des deux métaux. Dans notre cas les cations métalliques sont issus de chlorure d'étain et de chlorure de calcium très soluble dans l'eau. Les sels  $\text{CaCl}_2$  (Sigma Aldrich, 96% anhydre) et  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 98%) sont mélangés en quantité iso-stœchiométrique avec un rapport  $\text{Ca}/\text{Sn} = 1$  dans 25 mL d'eau selon l'équation :



De l'ammoniaque ajoutée au goutte-à-goutte entraîne la précipitation de l'hydroxyde mixte. L'agent précipitant est ajouté jusqu'à atteindre un pH basique, dans la gamme de valeurs 10-13 correspondant à l'étroite zone de co-stabilité des espèces  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  comme le montre respectivement les diagrammes de Pourbaix Figures III-2a et III-2b.

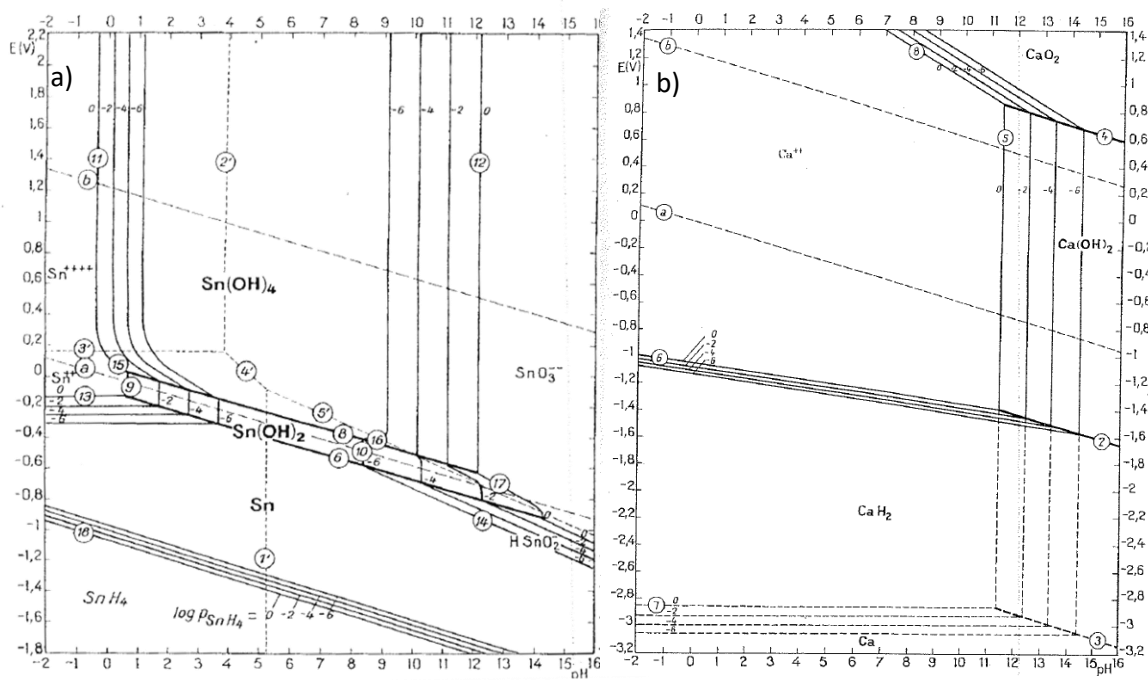
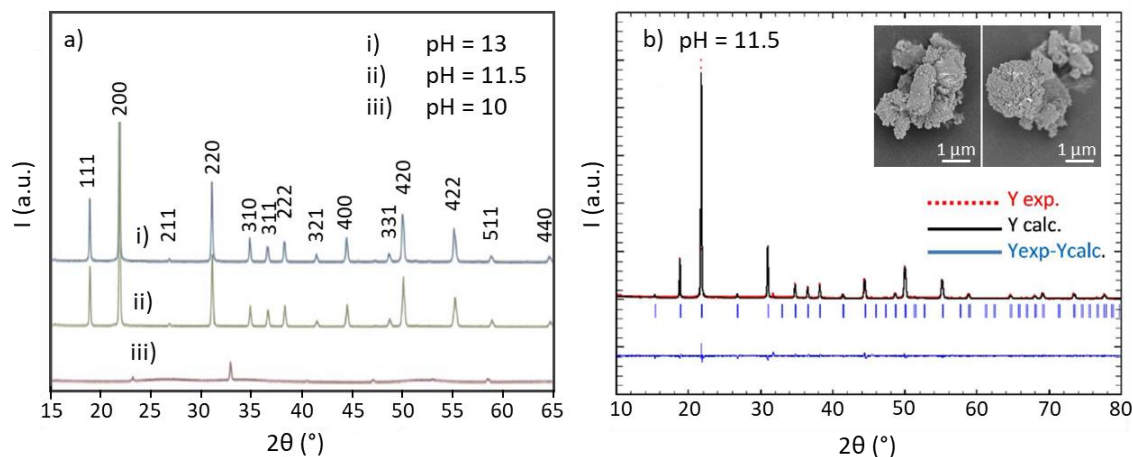


Figure III-2 : Diagrammes d'équilibre potentiel-pH à 25°C pour les systèmes ; étain-eau (a) et calcium-eau (b)

[50].

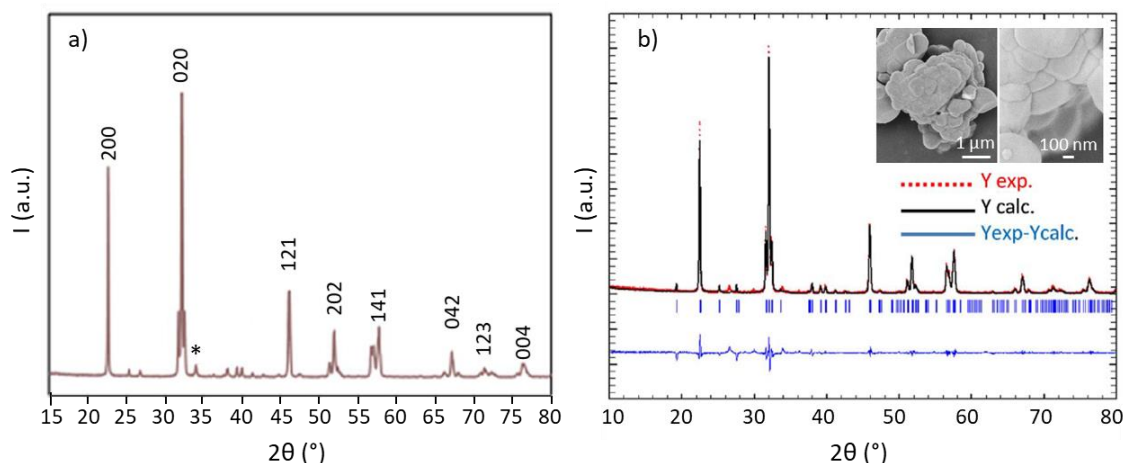
Les premiers résultats illustrés figure III-3 [7] montrent qu'un précipité est obtenu pour un pH proche de 10 tandis que le composé  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  (fiche n°00-009-0030) cristallise dans le groupe d'espace cubique Pn-3m à partir d'un pH égal à 11,5 (figure III-3a).



**Figure III-3 :** (a) Diffractogramme de composés  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  obtenus par coprécipitation de Ca-Sn pour un pH égale à 13 (i), 11,5 (ii) et 10 (iii). (b) Images MEB (cf annexe I.8.) et affinement de la poudre synthétisée à pH = 11,5 ; les lignes rouges et noires représentent les diffractogrammes expérimentaux et calculés et la ligne bleue représente la différence  $I(\theta) = I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}$  [7].

Le diffractogramme de l'hydroxyde brut obtenu par coprécipitation directe pour un pH = 11,5 a fait l'objet d'un affinement de type Le Bail (cf annexe I.1.2.), et sa morphologie a été analysée par microscopie à balayage (cf annexe I.8.). Il présente une taille de cristallites nanométrique, avec des agglomérats isotropes d'environ 1 μm de diamètre (encart figure III-3b). Le paramètre de maille de cet hydroxyde double de type  $\text{ReO}_3$  extrait de l'affinement, correspond aux valeurs de la littérature (notamment en se référant à la fiche n°00-009-0030) ; il est égal à 8,1598(1) Å (groupe d'espace Pn-3m).

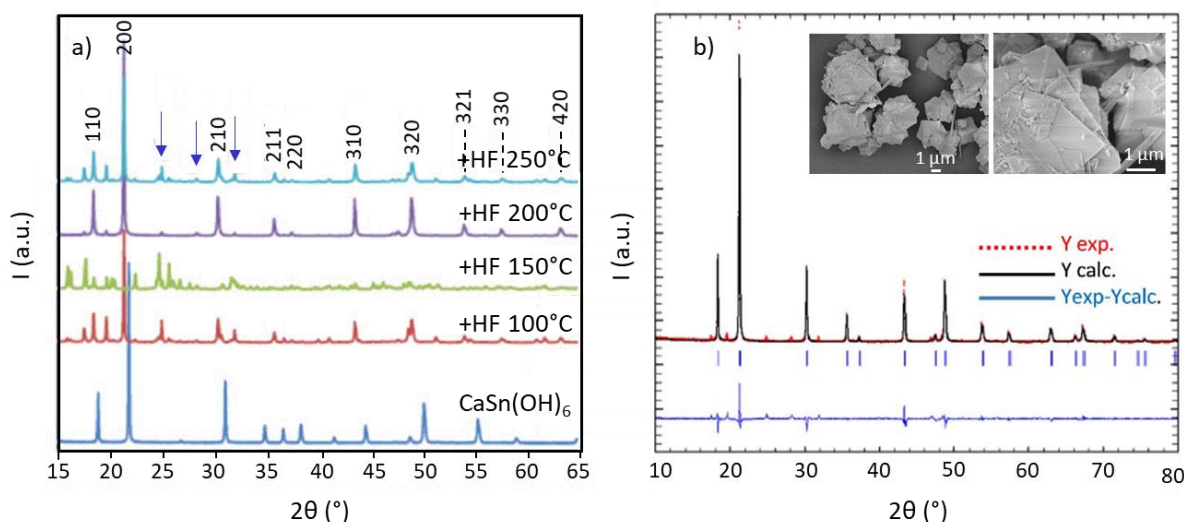
Un traitement de cet hydroxyde pendant une nuit à 1200°C sous air permet d'obtenir une phase majoritaire de  $\text{CaSnO}_3$  (n°00-031-0312) avec des traces de  $\text{SnO}_2$  (n°00-041-1445) (figure III-4).



**Figure III-4 :** (a) Diffractogramme d'un composé de  $\text{CaSnO}_3$ . (b) Images MEB (cf annexe I.8.) et affinement ; les lignes rouges et noires sont respectivement des spectres expérimentaux et calculés et la ligne bleue représente la différence  $I(\theta) = I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}$  [7].

L'oxyde  $\text{CaSnO}_3$  est constitué de larges cristallites présentant une assez grande distribution des tailles (entre 100 nm et 1  $\mu\text{m}$ ). Les cristallites sont fortement agrégées pour former des grains d'environ 3 à 5  $\mu\text{m}$  (encart figure III-4b). L'affinement Le Bail du diffractogramme conduit à une valeur des paramètres de maille pour cet oxyde pérovskite de symétrie orthorhombique  $a = 5,6520(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,8825(3) \text{ \AA}$  et  $c = 5,5162(2) \text{ \AA}$  cristallisant selon le groupe d'espace  $\text{Pbnm}$ .

La formation du fluorure  $\text{CaSnF}_6$  résulte du traitement de l'hydroxyde sous gaz HF. Il sera nommé CP dans la suite de l'étude. Plusieurs températures de palier ont été testées. En dessous de 150  $^\circ\text{C}$ , la phase  $\text{CaSnF}_6$  est bien obtenue mais avec de nombreuses autres impuretés tandis qu'après un traitement thermique à 200  $^\circ\text{C}$ , le composé  $\text{CaSnF}_6$  (n°01-076-1542) presque pur (figure III-5b) est obtenu, avec cependant des traces de  $\text{CaF}_2$ . Un traitement au-dessus de 250  $^\circ\text{C}$  conduit à la stabilisation de cette phase indésirable de fluorure de calcium [7]. L'affinement expérimental converge vers un paramètre de maille cubique égal à  $a = 8.341(1) \text{ \AA}$  (groupe d'espace  $\text{Fm-3m}$ ).

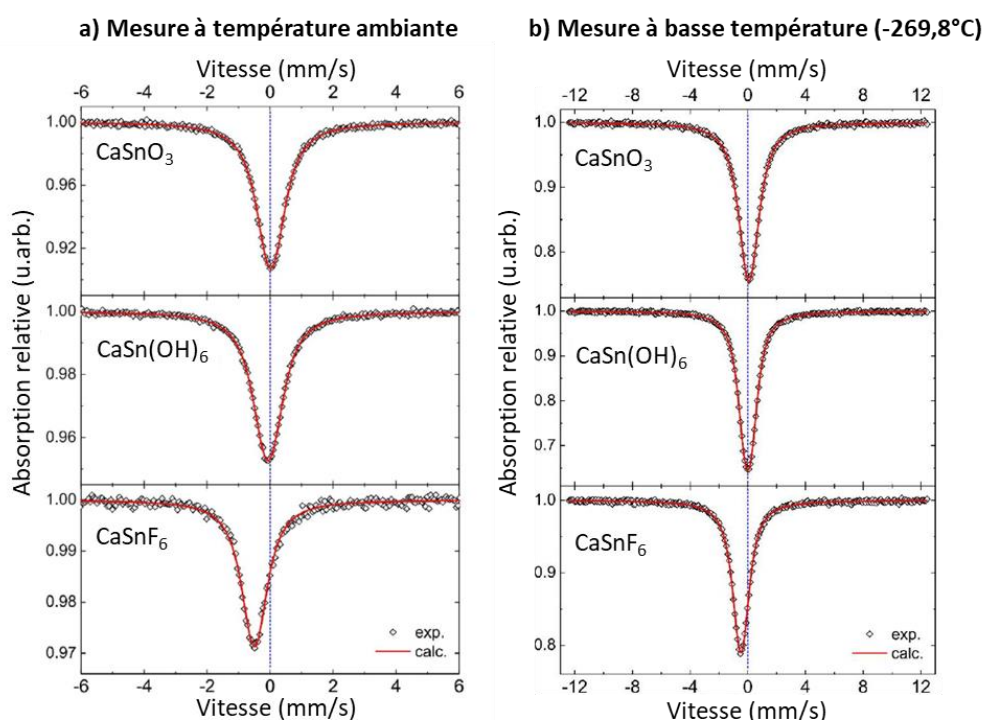


**Figure III-5 :** (a) Diffractogrammes des composés  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  traités sous HF à différentes températures, les flèches bleues désignent la phase  $\text{CaF}_2$  (b) Images MEB (cf annexe I.8.) et affinement de la poudre traitée à  $200^\circ\text{C}$  ; les lignes rouge et noire représentent respectivement les diffractogrammes expérimentaux et calculés et la ligne bleue représente la différence  $I(\theta) = I_{\text{exp}} - I_{\text{cal}}$  [7].

La morphologie de  $\text{CaSnF}_6$  peut être décrite comme constituée de cristallites micrométriques de polyèdres cubiques. Les quelques cristallites en forme d'aiguille présentes sur les images MEB ont été caractérisées comme étant des impuretés de  $\text{CaF}_2$  grâce à des analyses EDS (non présentées ici).

Les trois échantillons références  $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  et  $\text{CaSnF}_6$  synthétisés par coprécipitation directe ont été analysés à température ambiante par spectroscopie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  (figure III-6). Cette étude a été réalisée en collaboration avec le service collectif de spectroscopie de l'ICMCB (M. Duttine) (cf annexe I.3.).





**Figure III-6 :** Spectres Mössbauer du  $^{119}\text{Sn}$  à température ambiante expérimentales (cercles noirs) et calculés (lignes rouges) des composés  $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  et  $\text{CaSnF}_6$ . Synthèse par coprécipitation.

Les pics observés figure III-6 peuvent être considérés comme des doublets quadripolaires paramagnétiques avec de faibles valeurs de couplage quadripolaires ( $\Delta$ ). Les paramètres hyperfins calculés (en rouge figure III-6) sont rapportés tableau III-1.

**Tableau III-1 :** Paramètres hyperfins déterminés à partir des spectres Mössbauer  $^{119}\text{Sn}$  à température ambiante de l'oxyde, de l'hydroxyde et le fluorure mixtes de Ca-Sn ; déplacement chimique ( $\delta$ ), couplage quadripolaire ( $\Delta$ ) et largeur du profil de raie de type lorentzien ( $\Gamma$ ), nombre d'électrons de type s dans la couche de valence de l'étain ( $n_s$ ) et la différence d'électronégativité entre l'étain et son ligand ( $\Delta\chi$ ).

T = 20 °C	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$n_s$	$\Delta\chi$
$\text{CaSnO}_3$	-0,001(2)	0,30(2)	0,91	0,14	1,7
$\text{CaSn}(\text{OH})_6$	-0,083(2)	0,32(2)	0,94	0,11	1,8
$\text{CaSnF}_6$	-0,508(4)	0,22(4)	0,88	0,00	2,2

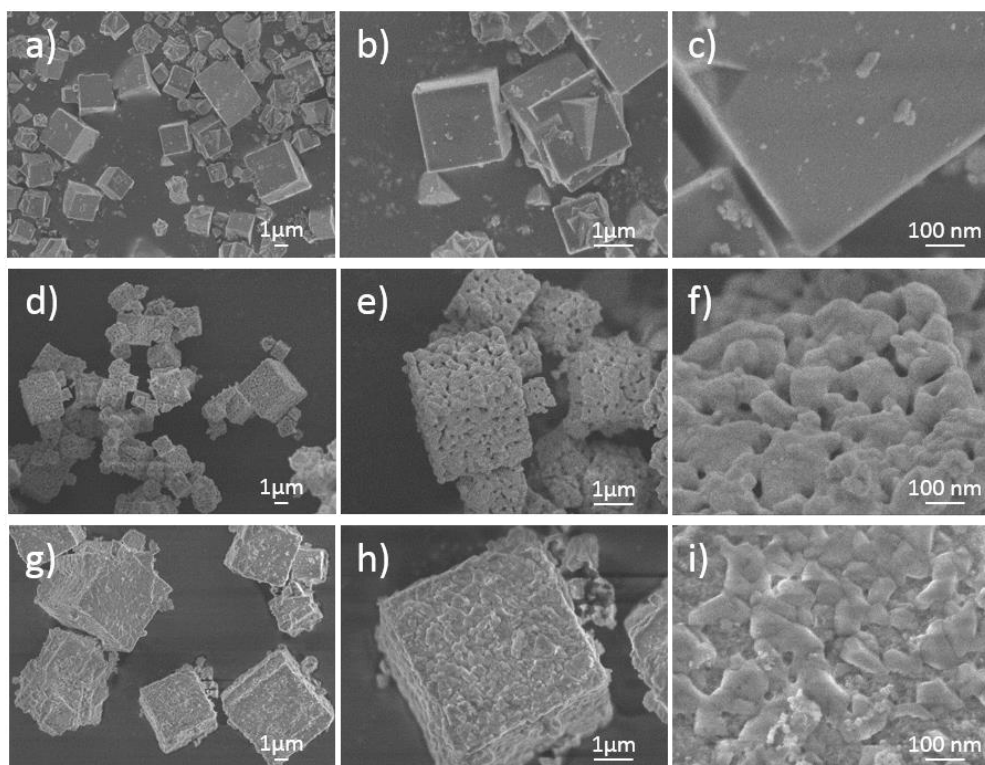
D'après Lees & Flinn [51] et Baggio & Sonnino [52], le déplacement chimique ( $\delta$ ) et le couplage quadripolaire ( $\Delta$ ) observés ici sont caractéristiques d'ions  $\text{Sn}^{4+}$  en coordinence six. Le déplacement chimique ( $\delta$ ) étant lié à la densité de charge du noyau d'étain, il est fonction du nombre d'électrons 5s et 5p (la contribution des électrons d est négligée). Les liaisons d'un étain tétravalent en site octaédrique peuvent être considérées comme des orbitales hybrides  $sp^3d^2$  avec un rapport des électrons 5s sur 5p de 1/3 [51].

Ensuite, d'après les valeurs des déplacements chimiques observées, nous pouvons estimer le nombre d'électrons de type s dans la couche de valence de l'étain ( $n_s$ ) et la différence d'électronégativité entre l'étain et ses ligands ( $\Delta\chi$ ) en utilisant les relations empiriques respectivement proposées par Lees & Flinn [51] et Baggio & Sonnino [52]. Ainsi, les différences observées dans les valeurs du déplacement chimique sont cohérentes avec une diminution de la densité d'électrons s autour du noyau d'étain ( $n_s$  diminue) en raison d'une augmentation du caractère ionique de la liaison Sn–X avec une électronégativité plus élevée pour le ligand ( $\Delta\chi$  augmente). De plus, étant donné que le couplage quadripolaire est principalement déterminé par des distorsions des charges électroniques autour de l'atome Sn, de légères variations du gradient du champ électrique et indirectement, de l'intensité du champ cristallin, peuvent se produire entre l'oxyde, l'hydroxyde et le fluorure de Ca-Sn. En effet, la plus faible valeur du couplage quadripolaire (et de la largeur de raie lorentzienne  $\Gamma$ ) a été observée pour le composé  $\text{CaSnF}_6$ , indiquant que le site octaédrique et l'environnement local de l'étain sont plus réguliers dans le fluorure que dans l'hydroxyde ou l'oxyde.

Enfin, en couplant les analyses à température ambiante avec des mesures à basse température (figure III-6b), aucune signature  $\text{Sn}^{2+}$  n'a été mise en évidence pour les trois échantillons analysés. Ces échantillons peuvent donc être tous considérés comme dépourvus d'ions  $\text{Sn}^{2+}$ .

### III.1.3 Amélioration de la morphologie pour la voie coprécipitation (CP).

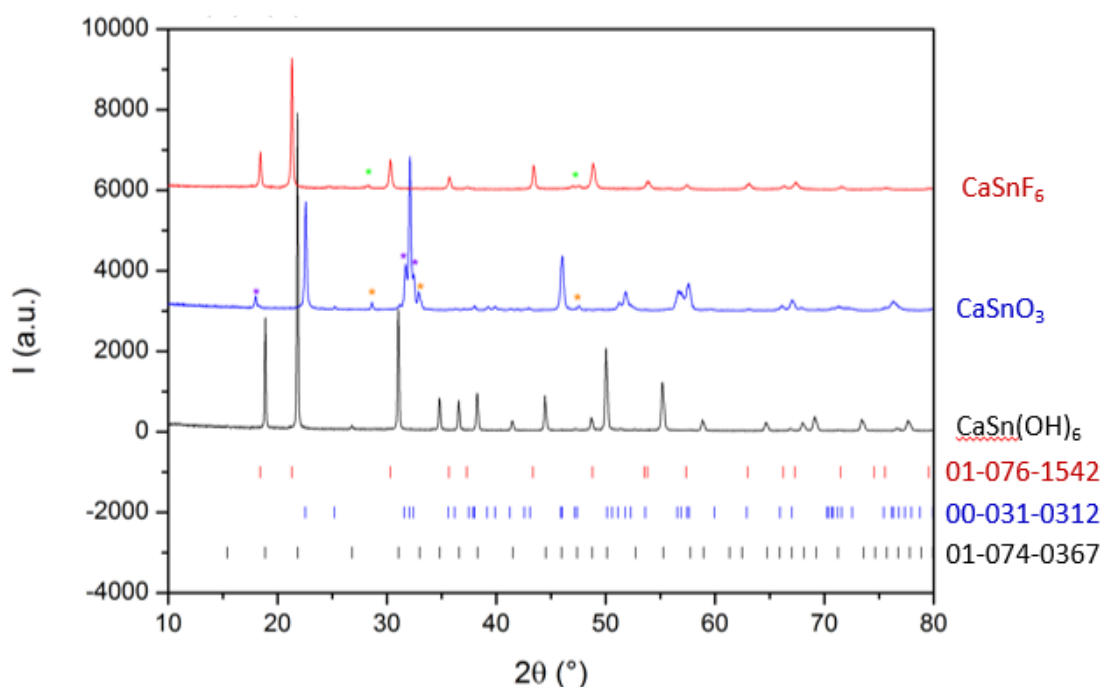
Afin d'agir sur la morphologie des poudres, le paramètre pH a été augmenté à 13 et la soude a été substituée à l'ammoniac afin d'amener plus rapidement la solution au pH adéquat. L'ajout de soude a été réalisé au goutte-à-goutte. Le mélange réactionnel a ensuite été porté à 55°C pendant 2h afin d'améliorer le mûrissement des particules et d'obtenir un meilleur contrôle de la morphologie. Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) (cf annexe I.8.) (figure III-7a, b et c) font apparaître un changement drastique de morphologie. En effet, les particules d'hydroxyde forment maintenant des cubes réguliers avec une surface d'aspect lisse d'environ un micromètre de côté. Le diffractogramme (figure III-8) montre clairement par ailleurs qu'une phase  $\text{CaSn(OH)}_6$  bien cristallisée est obtenue (pics fins et intenses).



**Figure III-7** : Clichés MEB-HR (cf annexe I.8.) pour une distance de travail de 3.5 mm, une tension électronique de 3kV et avec des grossissements de x5000 (a, d et g) x15000 (b, e et h) x50000 (c, f et i) des poudres  $\text{CaSn(OH)}_6$  (a, b et c),  $\text{CaSnO}_3$  (d, e et f) et  $\text{CaSnF}_6$  (g, h et i).

Pour obtenir l'oxyde, la poudre d'hydroxyde a été calcinée à 1000°C sous argon pendant 12 h. La formation de l'hydroxyde cristallisé étant avérée à l'issue du murissement, il a semblé plus approprié de réduire la température de traitement de 1200° à 1000°C. Une phase majoritaire de  $\text{CaSnO}_3$  indexée par la fiche n°00-031-0312 (diffractogramme bleu figure III-8) est bien obtenue. La calcination sous air a cependant mené à la stabilisation d'un phase minoritaire de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  (n°00-046-0112) et de traces d'une phase de type fluorine  $(\text{Ce,Sn})\text{O}_2$  (n°00-051-0231). Par rapport aux expériences précédentes, le changement observé au niveau de la nature des phases minoritaires est dû à l'agent précipitant qui n'est plus l'ammoniaque mais la soude. Notons que les cristallites cubiques de  $\text{CaSn(OH)}_6$  agissent comme « un modèle » pendant la germination-croissance de l'oxyde orthorhombique. En effet, la forme parallélépipédique est conservée avec le traitement thermique sous air, les cristallites d'hydroxydes laissant place à des agglomérats de  $\text{CaSnO}_3$  de forme et taille très proches des cristallites initiaux. Les micrographies laissent apparaître des agrégats cubiques avec un aspect fritté des cristallites constitutifs (figure III-7d, e et f). La formation de la phase  $\text{CaSnO}_3$  induit ainsi la création de porosité résultant du départ des groupements hydroxyde et surtout, d'une augmentation de la masse volumique entre la phase hydroxyde et la phase oxyde :  $\rho(\text{CaSn(OH)}_6) = 3,20 \text{ g.cm}^{-3}$  ;  $\rho(\text{CaSnO}_3) = 5,60 \text{ g.cm}^{-3}$ .

La formation du fluorure est issue du traitement de l'hydroxyde sous HF à 200°C pendant 1h. La morphologie cubique des cristallites de la forme hydroxyde est également maintenue au niveau des agrégats de fluorure. La croissance des cristallites sous HF conduit à des cubes polycristallins de  $\text{CaSnF}_6$  plus denses que pour l'oxyde  $\text{CaSnO}_3$  (peu de porosité surfacique). La masse volumique du fluorure étant à peu près similaire à celle de l'hydroxyde :  $\rho(\text{CaSnF}_6) = 3,12 \text{ g.cm}^{-3}$ , aucun retrait volumique créateur de porosité n'est associé à la transformation de phase de l'hydroxyde vers le fluorure. Cette phase fluorée obtenue à partir d'une synthèse en coprécipitation sera désormais désigné par « CP » dans la suite de ce manuscrit (figure III-7g, h et i).

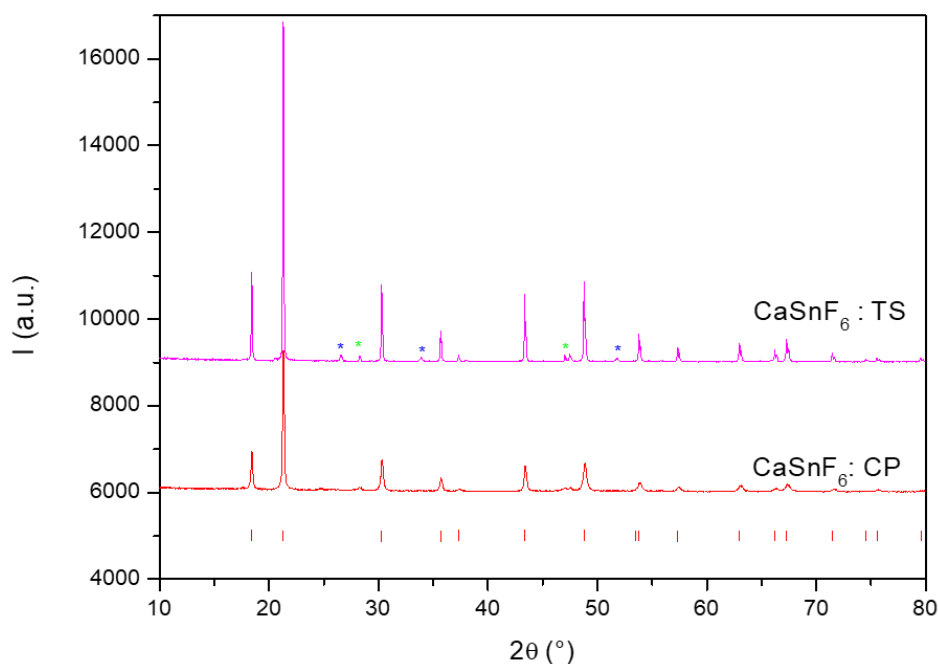


**Figure III-8 :** Diffractogrammes des poudres concentrées à 2% de Ce et issue de la voie de synthèse en coprécipitation avec en noir la phase  $\text{CaSn(OH)}_6$  indexé de même couleur avec la fiche n°01-074-0367. En bleu le diffractogramme de  $\text{CaSnO}_3$  indexée de même couleur avec la fiche n°00-031-0312 contenant des impuretés de  $\text{Ce}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{O}_{2-(1-x)}$  (étoiles oranges n° 00-051-0231) et  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  (étoiles violettes n°00-046-0112). En rouge le diffractogramme de  $\text{CaSnF}_6$  indexé de même couleur par la fiche n°01-076-1542 et contenant une phase minoritaire de  $\text{CaF}_2$  (étoiles vertes n°00-035-0816).

D'après la figure III-8, les trois composés cristallisent, comme attendu, respectivement selon les groupes d'espace  $\text{Pn-3m}$ ,  $\text{Pbnm}$  et  $\text{Fm-3m}$  pour  $\text{CaSn(OH)}_6$ ,  $\text{CaSnO}_3$  et  $\text{CaSnF}_6$ .

### III.1.4. Comparaison de la synthèse en tube scellé (TS) et de la voie coprécipitation (CP)

La figure III-9 montre que la phase de  $\text{CaSnF}_6$  obtenue à partir de la coprécipitation de  $\text{CaSn(OH)}_6$  (CP) contient moins d'impuretés que la phase fluorée produite par voie solide (TS). Néanmoins, la plus faible largeur des pics de diffraction pour la phase TS montre une meilleure cristallinité par rapport à la voie coprécipitation CP, conformément à ce qui est attendu pour un traitement thermique réalisé à plus haute température (CP :  $200^\circ\text{C}$  ; TS :  $800^\circ\text{C}$ )



**Figure III-9** : Diffractogrammes de  $\text{CaSnF}_6$  TS (magenta) et CP (rouge) indexé par la fiche n°01-076-1542 et contenant une phase minoritaire de  $\text{CaF}_2$  (étoiles vertes n°00-035-0816) et/ou de  $\text{SnO}_2$  (étoile bleues n°00-041-1445).

## III.2 Etude des trois matrices dopées $\text{Pr}^{3+/4+}$

### III.2.1. Dosage chimique des ions $\text{Pr}^{3+}$ par ICP

Cette étude a été menée en amont des études d'optimisation de la morphologie des poudres. Toutes les caractérisations reportées portent donc sur la voie décrite au paragraphe III-1.2.

Les résultats d'ICP (paramètres de mesures annexe I.2.) sur les hydroxydes synthétisés par coprécipitation directe rapportés tableau III-2, montrent clairement que l'élément dopant Pr a été introduit avec la concentration ciblée dans le précipité. Une mesure de référence a été effectuée sur l'hydroxyde non dopé pour comparaison. Ces mesures prouvent que l'élément praséodyme (sous forme d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  et/ou  $\text{Pr}^{4+}$ ) a sans aucun doute substitué partiellement des ions  $\text{Sn}^{4+}$ . Dans l'hypothèse

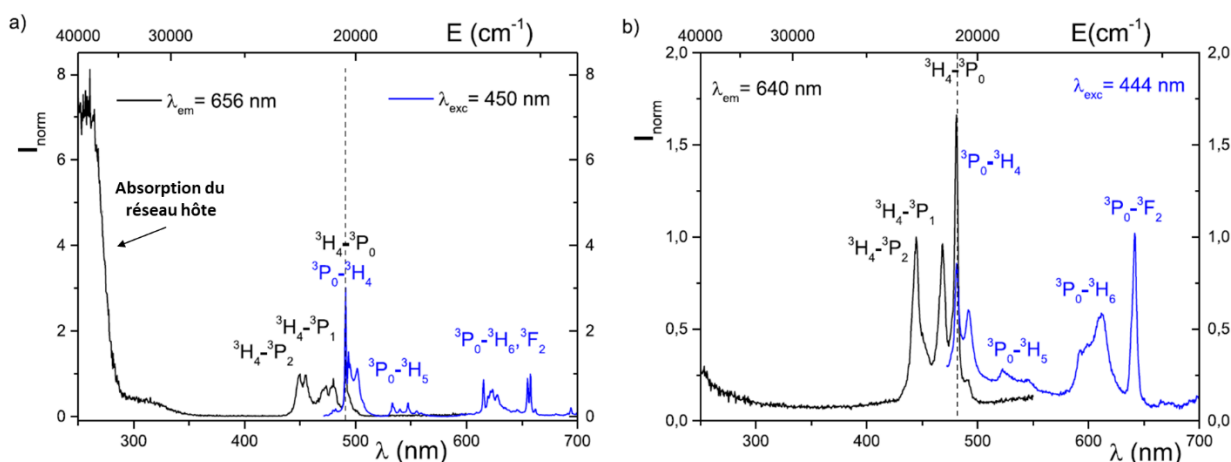
d'une présence d'ions  $\text{Pr}^{3+}$ , c'est-à-dire pour un dopage aliovalent, l'électroneutralité du composé peut être atteinte grâce notamment à des lacunes anioniques. Les structures de type  $\text{ReO}_3$  et pérovskite sont en effet connues pour accommoder des taux relativement importants de lacunes anioniques, ces composés lacunaires étant d'ailleurs très développés notamment comme membrane à conduction ionique dans les piles à combustible à électrolyte solide. Ce point sera développé par la suite. De plus, nous avons supposé que le rapport Sn/Pr reste inchangé dans l'oxyde et le fluorure issus de traitements thermiques de la poudre hydroxyde initiale.

**Tableau III-2** : Analyses par dosage ICP des différents dérivés pérovskites issues de la synthèse en coprécipitation directe.

Echantillon	Pr (mg/L)	Sn (mg/L)	Composition exp
$\text{CaSn}(\text{OH})_6$	0	123,7(1)	$\text{CaSn}(\text{OH})_x$
$\text{CaSn}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}(\text{OH})_6$	2,02(7)	110,3(1)	$\text{CaSn}_{0.981}\text{Pr}_{0.019}\text{O}_3$

### III.2.2. Caractérisation de la luminescence des composés $\text{Pr}^{3+}\cdot\text{CaSn}(\text{OH})_6$ , $-\text{CaSnO}_3$ et $-\text{CaSnF}_6$

Notons en premier lieu que les trois échantillons sont blancs et ne présentent donc aucun phénomène d'absorption dans le domaine visible. Aucune luminescence des ions  $\text{Pr}^{3+}$  n'a été détectée au sein du composé  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  même après traitement thermique dans des conditions réductrices. Ceci pourrait s'expliquer par une stabilisation des ions praséodyme au degré d'oxydation +IV malgré l'absence de coloration, cet ion ne présentant en effet aucune transition radiative. Une seconde explication serait le piégeage des électrons sur des défauts qui entreraient en compétition avec la recombinaison radiative 4f-4f des ions dopants. Cette hypothèse semble être la plus probable, la luminescence des ions  $\text{Pr}^{3+}$  au sein des composés  $\text{CaSnO}_3$  et  $\text{CaSnF}_6$  dopés Pr étant, elle, bien détectée (cf annexe I.7.). Cette dernière est illustrée sur la figure III-10.



**Figure III-10** : Spectres d'excitation et d'émission de  $\text{CaSnO}_3$  et  $\text{CaSnF}_6$  dopé  $\text{Pr}^{3+}$ .

Pour le produit obtenu après traitement sous air, nous avons considéré que malgré la présence de phases minoritaires au côté de la phase  $\text{CaSnO}_3$  dopée par des ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans le mélange pulvérulent étudié, la luminescence pouvait être raisonnablement attribuée à la phase pérovskite, très majoritaire. Concernant les produits obtenus après traitements sous HF, la phase  $\text{CaF}_2$  est détectée plus nettement sur les diffractogrammes aux côtés de la phase  $\text{CaSnF}_6$  (figure III-9). Cependant, nous avons également éliminé la possibilité que cette phase possède une contribution dans les propriétés optiques observées car la réponse de notre échantillon ne correspond clairement pas à la luminescence de  $\text{Pr}^{3+}$  dans le réseau hôte de fluorite  $\text{CaF}_2$ , un fort décalage des raies d'émission étant observé comparativement aux données reportées dans la littérature [53], [54].

Le profil d'émission des deux composés est constitué des désexcitations radiatives du niveau  $^3\text{P}_0$  sur les composantes de plus basse énergie. Ils se compose de quatre groupes de raies correspondant aux transitions intra-configurationnelles  $4f - 4f$  (c'est-à-dire les transitions  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ,  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$  et  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$  [55]) (figure III-10). Les niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  correspondants sont répertoriés tableau III-3 et comparés aux données de la littérature.

**Tableau III-3 : Niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans différentes matrices.**

Composition [coordinnence du $\text{Pr}^{3+}$ ]	Niveaux d'énergie et éclatement de certaines transitions en $\text{cm}^{-1}$ (longueurs d'onde en nm)								ref
	$^3\text{P}_2$	$^3\text{P}_1^*$	$^3\text{P}_0$	$^1\text{D}_2^*$	$^3\text{F}_2/$ $\Delta(^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2)$ ( $\Delta\lambda$ )	$^3\text{H}_6/$ $\Delta(^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6)$ ( $\Delta\lambda$ )	$^3\text{H}_5/$ $\Delta(^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5)$ ( $\Delta\lambda$ )	$^3\text{H}_4/$ $\Delta(^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4)$ ( $\Delta\lambda$ )	
<b><math>\text{CaSnO}_3</math></b> [6]	<b>21978</b> <b>(455,5)</b>	<b>20967</b> <b>(480,5)</b>	<b>20366</b> <b>(491)</b>	<b>16700</b> <b>(599)</b>	<b>5099/57</b> <b>(655-657,5)</b>	<b>4119/755</b> <b>(615,5-645,5)</b>	<b>1622/855</b> <b>(533,5-559)</b>	<b>0/681</b> <b>(491-508)</b>	[7]
$\text{CaSnO}_3$ [6]			20161 (496)			- (622,5)	- (530)	0/- (488)	[56]
Verre de Pb/Ge [-]	22222	21141	20576	16835				- (486)	[57]
Verre d'oxyde de Sb [-]	22436 (445,7)	21173 (472,3)	20606 (485,3)	16849 (593,5)	- (652)	- (607)	-	-	[58]
<b><math>\text{CaSnF}_6</math></b>	<b>22497</b> <b>(444,5)</b>	<b>21385</b> <b>(468,5)</b>	<b>20790</b> <b>(481)</b>	<b>16943</b> <b>(590)</b>	<b>5201</b> <b>(641,5)</b>	<b>3898/552</b> <b>(592-612)</b>	<b>1633/808</b> <b>(522-545)</b>	<b>0/445</b> <b>(481-491,5)</b>	[7]
LiF [6]	22580 (443)	21351 (468)	20886 (479)	16990 (588)					[59]
CsF [6]	24210 (413)	-	20833 (480)	17089 (585)					[59]
$\text{LiLuF}_4$ [8]	22576 (443) 22727 (440)	21377 (468) 21452 (466)	20817 (478,3)	16835 17126 17384	4917/447 (628-647)	4316/73 (606-612)	2282/151 (539-541)	0/81 (480-482)	[59]

\* Position énergétique déduite de la méthode semi-empirique des barycentres propose par Antic-Financev [60].

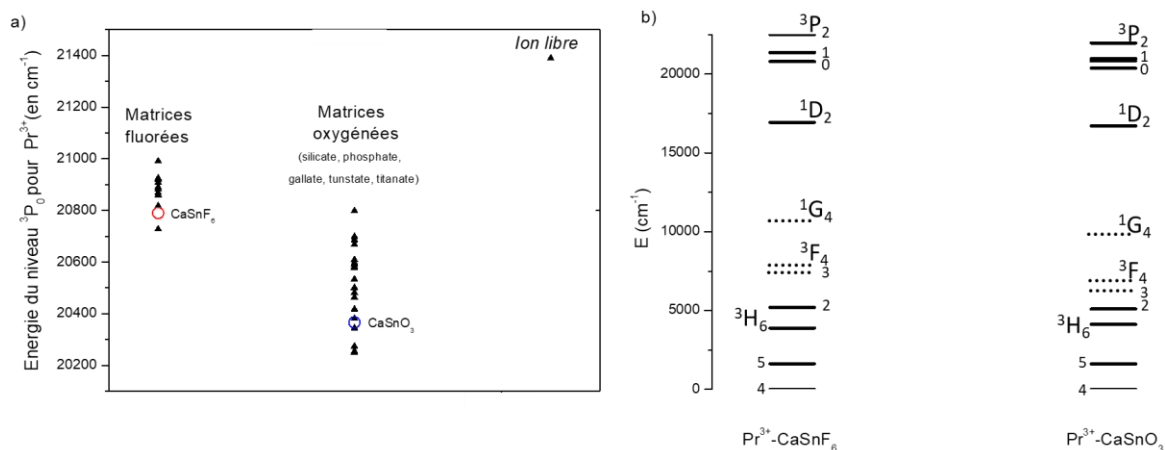
Le niveau d'énergie des niveaux  $^3\text{P}_1$  et  $^1\text{D}_2$  a été déterminé en utilisant la méthode semi-empirique décrite par Antic-Fidancev [60] et basée sur l'échelle néphélauxétique (expansion des nuages électroniques) des ions terres rares.

Aucune transition radiative n'a été observée à partir du niveau  $^1D_2$  pour ces deux matrices, comme annoncé par Andrius Stanulis et al. [56] et Bingfu Lei et al. [61] respectivement. La transition  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ , non détectée ici, devrait en effet apparaître à 600 nm dans la matrice oxyde (tableau III-3). Par ailleurs, le dépeuplement multiphonon non-radiatif du niveau  $^3P_0$  vers le niveau inférieur  $^1D_2$  est limité dans la matrice de fluorure en raison des faibles énergies des phonons du réseau. Ainsi, aucune désexcitation radiative n'est attendue pour ce niveau dans  $Pr^{3+}$ -CaSnF<sub>6</sub>. La contribution observée à 590 nm fait par conséquent partie des groupes de raies  $^3P_0$ - $^3H_6$ . Étonnamment, aucune émission du niveau  $^3P_1$  n'est cependant observée car la transition  $^3P_1 \rightarrow ^3H_{5,6}$  devrait être respectivement détectée à 520 nm et 598 nm pour  $Pr^{3+}$ -CaSnO<sub>3</sub> et à 506 nm et 572 nm dans  $Pr^{3+}$ -CaSnF<sub>6</sub>.

Les spectres d'excitation sont constitués des transitions  $4f-4f$  ;  $^3H_4 \rightarrow ^3P_j$  visibles sous forme de raies entre 400 et 500 nm. L'absorption de la phase CaSnO<sub>3</sub> est, comme indiqué par Goto et al. [62], détectée en dessous de 300 nm (figure III-10a). [62]. Cette bande caractéristique de l'absorption par le réseau (la transition  $4f-5d$  du praséodyme étant attendue à de plus fortes énergies) pourrait aussi être partiellement due à un transfert de charge métal-métal entre l'ion  $Pr^{3+}$  et l'ion  $Sn^{4+}$  comme observé par Weiyi Jia *et al.* [63] pour la phase CaTiO<sub>3</sub> co-dopé  $Bi^{3+}$  et  $Pr^{3+}$ .

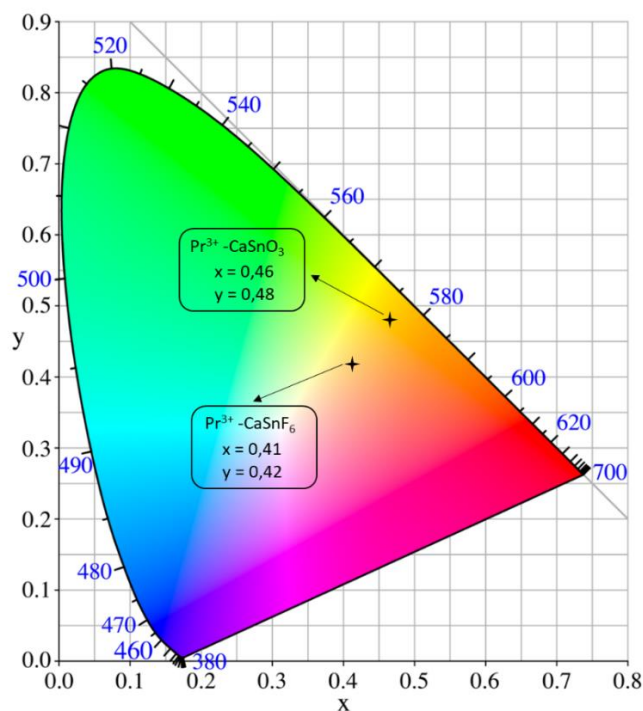
Un net décalage vers le rouge (faibles énergies) des émissions caractéristiques du praséodyme pour la phase CaSnO<sub>3</sub> est détecté en comparaison avec les lignes de la phase CaSnF<sub>6</sub>. Ce décalage reflète le caractère covalent accru de la liaison chimique dans l'oxyde (effet néphélauxétique fort) par rapport au fluorure (effet néphélauxétique très faible) (Fig. III-10). En effet, le barycentre des différents niveaux d'énergie excités, relativement au niveau fondamental  $^3H_4$  de l'ion  $Pr^{3+}$ , est significativement abaissé pour l'oxyde par rapport à la matrice du fluorure en raison de la sensibilité de l'ion terre rare à leur environnement anionique. Le niveau d'énergie  $^3P_0$  des matrices étudiées est indiqué sur la figure III-11 parmi plusieurs autres réseaux hôtes pour montrer clairement l'influence de l'effet néphélauxétique, différente dans les oxydes et les fluorures.





**Figure III-11 :** (a) Positions relatives du niveau d'énergie  $3P_0$  de l'ion  $Pr^{3+}$  dans diverses matrices fluorées et oxygénées. Chaque symbole est associé aux données extraites des références précédemment cités [56]–[59], [64]. (b) Niveaux d'énergie de l'ion  $Pr^{3+}$  dans la phase  $CaSnO_3$  et  $CaSnF_6$ . Les traits pleins ont été déduit d'après les données expérimentales de ce travail tandis que les traits en pointillés ont été positionné d'après la littérature pour une meilleure lecture .

L'effet néphélauxétique demeurant moins prononcé dans la phase  $Pr^{3+}$ - $CaSnF_6$ , il entraîne un décalage global vers le bleu de la couleur d'émission en comparaison à celle observée pour l'oxyde. Les coordonnées trichromatiques calculées (reporté figure III-12) sont égales à (0,46 ; 0,48) pour l'oxyde et (0,41 ; 0,42) et pour le composé fluoré.



**Figure III-12 :** Diagramme trichromatique montrant le positionnement de l'émission de l'ion  $Pr^{3+}$  pour les phases  $CaSnO_3$  et  $CaSnF_6$ .

Les échantillons présentent tous les deux une émission orange, mais avec une saturation plus grande pour l'oxyde que pour le fluorure.

Par ailleurs, les intensités d'émission peuvent être corrélées à la géométrie et à la rotation des octaèdres, ce qui conduit à des changements importants dans l'environnement local de la terre rare (en substitution des sites A de la pérovskite ;  $\text{Sn}^{4+}$ ). La distorsion des cages octaédriques autour de l'ion luminescent peut ainsi avoir une grande influence sur les probabilités de transition  $4f - 4f$  du  $\text{Pr}^{3+}$  (interdite par les règles de Laporte pour des sites centrosymétriques). Cette hypothèse est cohérente avec nos observations : une intensité d'émission plus élevée est observée pour la phase présentant les distorsions de réseau cristallin la plus importante, soit pour la phase  $\text{CaSnO}_3$  dopé  $\text{Pr}^{3+}$ . En effet, comme nous avons vu pour les structures elpasolites, la structure pérovskite présente des contraintes stériques : quantifiées par le facteur de Goldschmidt, à l'origine de distorsion quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique des sites octaédriques, ces contraintes sont absentes dans un réseau  $\text{ReO}_3$  double dans lequel cristallise  $\text{CaSnF}_6$ .

### III.2.3. Conclusions sur les propriétés physico-chimiques de composés $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{CaSnF}_6$

La voie par coprécipitation a permis de former les composés  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ ,  $\text{CaSnO}_3$  et  $\text{CaSnF}_6$  dopés par des ions  $\text{Pr}^{3+}$ . La nature du ligand et donc le champ cristallin induisent un décalage significatif de la répartition spectrale du praséodyme entre l'oxyde et le fluorure. Toutefois, les premiers tests de mesure des stabilités thermiques visant à détecter un phénomène d'oxydo-réduction sous irradiation n'ont montré que très peu de variations du signal radiatif associé à cet ion terre rare. L'étude de ces systèmes n'a donc pas été poursuivie dans l'optique de développer un composé photochromo-luminescent.

## III.3. Etude des trois phases dopées par $\text{Ce}^{3+}$

### III.3.1. Focus sur l'étude structurale de la phase $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{CaSnF}_6$

Les propriétés optiques étant souvent fortement dépendantes de la cristallinité, il a été choisi de comparer la voie type tube scellé (composé TS) et la voie par coprécipitation (composés CP) pour synthétiser les composés pérovskite d'étain dopés par des ions  $\text{Ce}^{3+}$ .

Dans une étude plus aboutie que précédemment sur les composés au praséodyme, des affinements de type Rietveld (cf annexe I.1.2.) sur le diffractogramme expérimental de  $\text{CaSnF}_6$  (CP) ont été effectués. Nous nous sommes intéressés ici au taux d'occupation de chaque ion ainsi qu'à un

possible taux d'inversion des métaux Ca et Sn. Tous les affinements ont été effectués en considérant que la phase  $\text{CaSnF}_6$  dopée au cérium cristallise selon une maille cubique Fm-3m. L'ensemble des affinements de type Rietveld dans cette section ont été effectués en affinant tous les paramètres de maille, pour un cation de calcium en position 4a (0 ; 0 ; 0) et atome d'étain en position 4b (0,5; 0,5; 0,5). La coordonnée  $x_F$  de l'ion fluorure positionnée en 24e ( $x_F$ ; 0; 0) a été affinée. Le déplacement isotrope ( $B_{\text{iso}}$ ) des ions a été calculé pour chaque position atomique. Les taux d'occupation (T.O) tels que reportés ont été définis comme étant égaux au taux d'occupation réel multiplié par le rapport entre la multiplicité de la position de l'atome et la multiplicité de la position générale du groupe d'espace (ici 192 pour Fm-3m). Notons que dans tous les affinements présentés, l'impact de la présence en faible quantité d'ions cérium en substitution présumée des ions  $\text{Sn}^{4+}$  n'a pas été pris en compte ; en effet, des affinements non présentés ici montrent que cet impact n'est pas significatif.

Le premier type d'affinement, noté ①, a été conduit en laissant le taux d'occupation de chaque ion fixe, et en considérant une structure  $\text{ReO}_3$  double parfaitement ordonnée (avec une occupation des sites 4a par le calcium et des sites 4b par l'étain). Le deuxième, noté ②, a été calculé de manière similaire mais cette fois-ci en laissant relaxer librement le taux d'occupation de chaque ion. Enfin le troisième type d'affinement, noté ③, introduit un taux d'inversion entre les métaux Ca et Sn (c'est-à-dire, par rapport au modèle ①, en considérant que des ions calcium peuvent prendre la place d'ions étain sur la position 4b, et inversement). Les paramètres obtenus après affinement sont résumés tableau III-4.

**Tableau III-4 :** Comparatif des trois types d'affinement Rietveld effectués sur une poudre de  $\text{CaSnF}_6$  synthétisée par coprécipitation (CP) et contenant une phase minoritaire de  $\text{CaF}_2$ .

Type d'affinement	a(Å)	$x_F$	$B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )	T.O.
①	8,33837(35)	0,26184(30)	Ca: 0,310(68) Sn: 0,626(32) F: 2,344(74)	0,02083 0,02083 0,12500
②	8,33862(34)	0,26445(35)	Ca: 1,084(94) Sn: 0,403(35) F: 2,946(122)	0,02235(47) 0,02075(43) 0,13340(282)
③	8,33861(34)	0,26457(34)	Ca (4a) : 1,222(101) Sn(4a) : 1,222(101) Ca(4b) : 0,330(34) Sn(4b) : 0,330(34) F : 3,040(122)	0,01987(8) 0,00096(8) 0,00096(8) 0,01987(8) 0,13509(106)
	<b>Rp</b>	<b>Chi<sup>2</sup></b>	<b>Bragg R factor CaSnF<sub>6</sub></b>	<b>Bragg R factor CaF<sub>2</sub></b>
①	11,9	5,25	4,32	1,38
②	11,3	4,84	4,43	1,27
③	11,4	4,86	4,46	1,16

Les distances interatomiques cation-anion au sein de chaque octaèdre permettent le calcul de la valence des ions sur la base de la formule de Brown et Altermatt [29]. Pour rappel, les valeurs de  $r_0'$  ont été prélevées dans les tables données par I. D. Brown [29] pour les liaisons Ca-F et Sn-F et sont respectivement égales à  $r_0'(\text{Ca}^{2+}) = 1.842 \text{ \AA}$  et  $r_0'(\text{Sn}^{4+}) = 1.843 \text{ \AA}$ . La valence calculée pour chaque cation ainsi que l'écart à la valence théorique sont données tableau III-5, et ce pour les deux premiers modèles pour lesquels ce calcul est possible car tous les sites ne sont alors occupés que par une seule espèce chimique.

**Tableau III-5 :** Distances cation-anion, valence et écart à la valence obtenus pour des affinements sur une poudre de  $\text{CaSnF}_6$  synthétisé par coprécipitation (CP).

	CaSnF <sub>6</sub> type ①	CaSnF <sub>6</sub> type ②
$d_i(\text{Ca-F}) (\text{Å})$	1,84	1,84
$d_{\text{exp}}(\text{Ca-F}) (\text{Å})$	2,18	2,21
$V_i$	2,39	2,25
$V_{\text{théo}}$	2	2
Ecart (%)	19,4	12,3
$d_i(\text{Sn-F}) (\text{Å})$	1,84	1,84
$d_{\text{exp}}(\text{Sn-F}) (\text{Å})$	1.99	1.96
$V_i$	4.07	4.33
$V_{\text{théo}}$	4	4
Ecart (%)	1.9	8.3

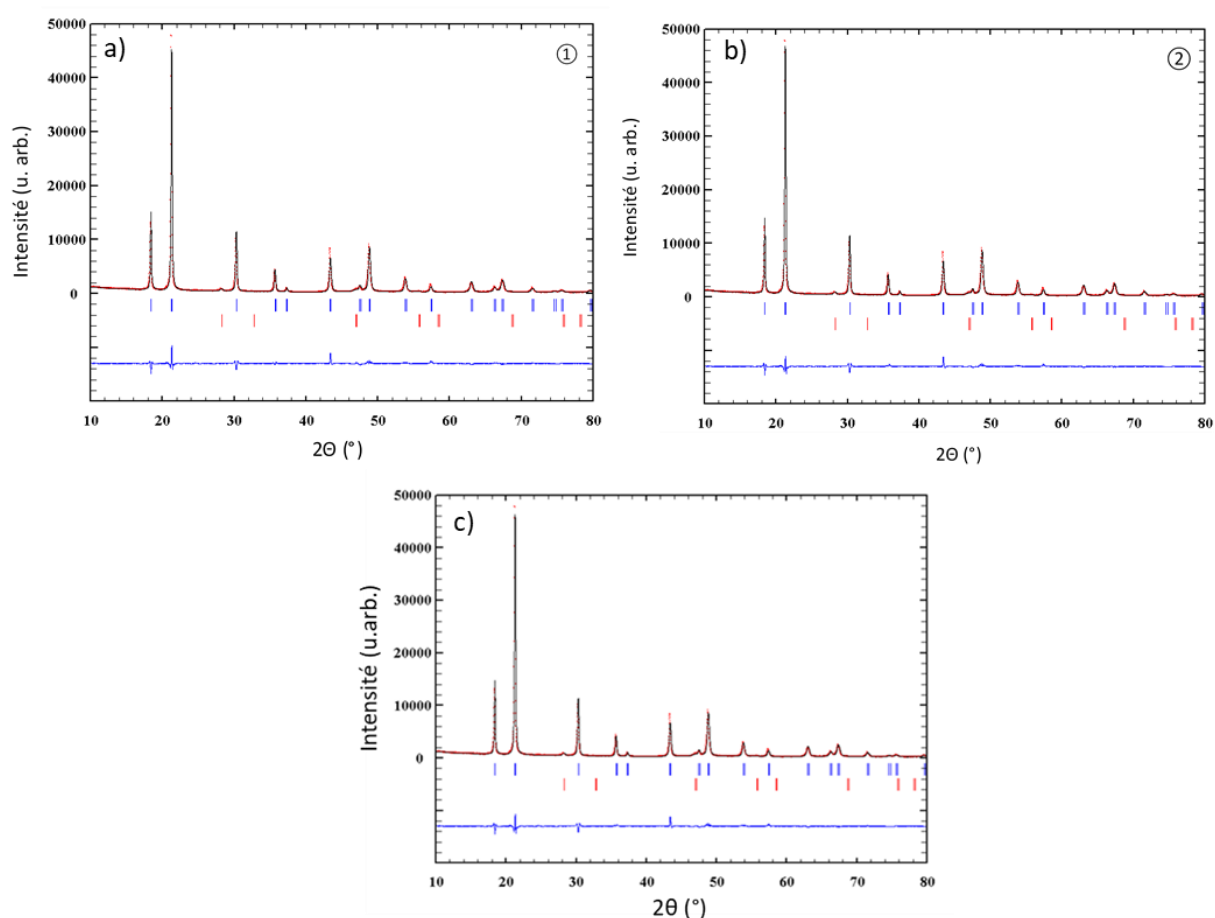
Ces deux tableaux montrent qu'un affinement de très bonne qualité est déjà obtenu avec le type ①. Les valeurs de fiabilité comme le  $\chi^2$  (5,25) et le R-Bragg des deux phases (4,32 pour  $\text{CaSnF}_6$  et 1,38 pour  $\text{CaF}_2$ ) ainsi que les coefficients de déplacement isotropes (0,310, 0,626 et 2,32 pour respectivement Ca, Sn et F) sont en effet peu élevées. Les valences déduites à partir des distances cation-anion au sein de l'octaèdre sont très proches de la valeur théorique pour l'étain (écart de seulement 1,9%) mais éloignées d'un peu moins de 20% pour le calcium.

L'affinement de type ② a été effectué afin de mettre en relief de possibles légères différences entre le taux d'occupation réel et le taux d'occupation théorique de chaque ion. Le tableau III-4 montre que le taux d'occupation calculé du calcium est ainsi légèrement plus élevé que celui de l'étain T.O (Ca) calculé = 0,02235 > T.O théorique pour Ca et Sn = 0,02083 > T.O(Sn) calculé = 0,2075. Le taux d'occupation du fluor est lui aussi légèrement plus élevé que la valeur théorique (0,1334 contre 0,1250). La valence calculée de l'étain se rapproche de la valence théorique (écart à 12,5%) tandis que celle de l'étain s'en éloigne par rapport à l'affinement précédent. Les facteurs de fiabilité sont diminués pour  $\chi^2$  (4,84) et le R-Bragg de  $\text{CaF}_2$  (1,27) mais le R-Bragg de  $\text{CaSnF}_6$  augmente légèrement (4,43).

Toutes ces données nous laissent penser soit à la présence de lacunes cationiques d'étain (site apparemment déficitaire en électrons par rapport à un modèle strict  $\text{ReO}_3$  double) soit à une possible inversion de certains cations qui briserait l'alternance des chaînes des octaèdres  $-(\text{CaX}_6-\text{SnX}_6)_n-$  (le peuplement des sites du calcium, atome léger, par des ions étains, atomes lourds, et inversement, pourrait aussi expliquer les déviations observées entre taux d'occupation calculés et taux d'occupation théoriques).

L'affinement ③ a donc été effectué pour répondre à cette hypothèse. L'affinement positionne ainsi environ 5% (0,00096/0,02083) des cations dans une position d'inversion de site. Cet affinement augmente légèrement le désordre local autour de chaque ion comme le montre l'augmentation du facteur  $B_{\text{iso}}$  associé à chaque position. Ce modèle, qui correspond à une localisation de 4,8% d'étain à la place du calcium et inversement (type ③), est celui qui conduit aux meilleurs facteurs de fiabilité :  $R_p = 11,4$ ,  $\text{Chi}^2 = 4,86$  et facteur R-Bragg de 4,46.

Les figures associées aux affinements ①, ② et ③ sont illustrées ci-dessous (figure III-13).



**Figure III-13** : Affinements Rietveld de type ①, ② et ③ de la poudre  $\text{CaSnF}_6$  ; les points rouges et la ligne noire représentent respectivement les diffractogrammes expérimentaux et calculés (somme de la contribution de la phase  $\text{CaSnF}_6$  en bleu et de la phase  $\text{CaF}_2$  en rouge). La ligne bleue représente la différence  $I(\theta) = I_{\text{exp}} - I_{\text{cal}}$ .

### III.3.2. Dosage chimique des ions $\text{Ce}^{3+/4+}$ par ICP

La substitution de l'étain par le cérium après l'étape de coprécipitation puis mûrissement (correspondant à la composition cible :  $\text{CaSn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}(\text{OH})_6$ ) a été vérifiée par titrage ICP (conditions de mesures reportées dans l'annexe I.2.). La proportion molaire de chaque élément a été normalisée pour obtenir une mole de calcium par unité formulaire. Le tableau III-6 indique que la teneur en cérium est conforme à la composition cible. La teneur en étain en revanche est légèrement inférieure à celle attendue. Cet excès relatif de calcium dans l'hydroxyde de départ est sans aucun doute la cause des impuretés riches en calcium sous forme de  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  en plus de  $\text{CaSnO}_3$  après le traitement sous air ou de  $\text{CaF}_2$  en plus de  $\text{CaSnF}_6$  après le traitement sous HF. La solubilité différente des sels de calcium et d'étain au cours du processus de coprécipitation explique que le rendement final d'incorporation du précipité final n'est pas le même pour les deux ions, même après la phase de mûrissement. Ainsi, bien que le réseau d'hydroxyde double puisse apparemment accepter un léger décalage entre les concentrations de calcium et d'étain (des composés hydroxydes parfaitement purs étant obtenus), la sous-stœchiométrie en étain entraîne la formation de phases secondaires riches en calcium pendant la préparation d'oxyde mixte et de fluorure mixte.

**Tableau III-6** : Analyses par dosage ICP des différents dérivés pérovskites issues des synthèses en coprécipitation et après mûrissement.

Echantillon	Ce (mg/L)	Sn (mg/L)	Ca (mg/L)	Composition exp
$\text{CaSn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}(\text{OH})_6$	10,8	342,0	130,0	$\text{CaSn}_{0.889}\text{Ce}_{0.024}(\text{OH})_x$
$\text{CaSn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_3$	10,1	318,5	119,0	$\text{CaSn}_{0.903}\text{Ce}_{0.024}\text{O}_x$
$\text{CaSn}_{0.98}\text{Ce}_{0.02}\text{F}_6$ (CP)	5,1	168,2	57,8	$\text{CaSn}_{0.983}\text{Ce}_{0.025}\text{F}_x$

### III.3.3. Dosage chimique des ions $\text{Ce}^{3+}$ par magnétisme

De façon à compléter les caractérisations précédentes, des études de magnétisme ont été réalisées pour évaluer l'évolution de la teneur en  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  dans nos matériaux. Il est intéressant d'évaluer la teneur en ion  $\text{Ce}^{3+}$  présente initialement dans le composé  $\text{CaSnF}_6$  dopés  $\text{Ce}^{3+}$  (CP) en raison des deux états d'oxydation potentiels + III/+ IV du cérium et de sa substitution aux ions tétravalents  $\text{Sn}^{4+}$ .

Des mesures magnétiques ont ainsi été effectuées sur l'échantillon CP. Les analyses magnétiques sont une puissante technique pour étudier ce matériau (cf annexe I.10.) ; en effet, les ions  $\text{Ce}^{3+}$  sont les seules espèces paramagnétiques, les ions  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{F}^-$  ayant tous un comportement diamagnétique. Par conséquent, des mesures magnétiques peuvent être utilisées pour quantifier le rapport de concentration  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  dans le composé étudié. Les courbes de magnétisation

en fonction du rapport du champ magnétique appliqué (H) sur la température de mesure de (T) ont été enregistrées sur un échantillon non irradié et irradié pendant 20h. L'ion  $Ce^{3+}$  est une terre de configuration électronique  $[Xe] 4f^1$  avec  $S = \frac{1}{2}$ ,  $L = 3$  donc  $J = |L-S| = 5/2$ . Le paramètre de Landé « g » du  $Ce^{3+}$  peut être extrait en considérant le couplage L-S selon l'équation :

$$g(Ce^{3+}) = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = 6/7 = 0.857$$

Un premier ajustement a été effectué en affinant uniquement la quantité brute de cérium trivalent pour une mole de  $CaSn_{1-x}Ce_xF_6$  :  $x(Ce^{3+})$ . Un deuxième ajustement a été effectué en affinant la valeur  $x(Ce^{3+})$  et en ajoutant la contribution magnétique de l'électron piégé sur une lacune de fluor. La courbe d'aimantation pour le premier ajustement peut être décrite par l'équation suivante :

$$m = 13.957 * x(Ce^{3+}) * g(Ce^{3+}) * \left[ \frac{1.2}{\tanh(2.016 * g(Ce^{3+}) * H/T)} - \frac{0.2}{\tanh(0.336 * g(Ce^{3+}) * H/T)} \right]$$

Pour le deuxième ajustement, l'aimantation suit l'équation :

$$m = 13.957 * x(Ce^{3+}) * g(Ce^{3+}) * \left[ \frac{1.2}{\tanh(2.016 * g(Ce^{3+}) * H/T)} - \frac{0.2}{\tanh(0.336 * g(Ce^{3+}) * H/T)} \right] \\ + 13.957 * x(e^-) * g(e^-) * \left[ \frac{1.2}{\tanh(2.016 * g(e^-) * H/T)} - \frac{0.2}{\tanh(0.336 * g(e^-) * H/T)} \right]$$

Avec m l'aimantation en  $J.T^{-1}mol^{-1}$

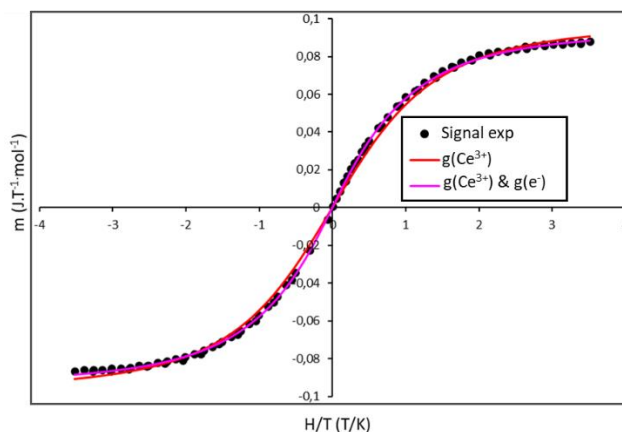
H le champ appliqué en Tesla et T la température de travail en Kelvin

$x(Ce^{3+})$  la quantité de cérium trivalent pour 1 mol de  $CaSn_{1-x}Ce_xF_6$

$g(Ce^{3+})$  le facteur de Landé du cerium

$x(e^-)$  la quantité d'électrons piégés pour 1 mol de  $CaSn_{1-x}Ce_xF_6$

$g(e^-)$  le facteur de Landé du défaut électronique isolé (sur lacune de fluor)



**Figure III-14:** Courbe d'aimantation en fonction du champ normalisé par la température de mesure (~2 K) pour une poudre de  $\text{CaSnF}_6$  obtenue par coprécipitation.

**Tableau III-7 :** Résultats des affinements sur les courbes d'aimantation d'après la loi de Brillouin. Seuls les taux de cérium et d'électrons piégés ont été libérés pour la modélisation des courbes d'aimantation.

Paramètres	Résultats de l'affinement
$g(\text{Ce}^{3+})_f$	0.857
$x(\text{Ce}^{3+})$	<b>0.008080</b>
$R^2$	0.9634
$g(\text{Ce}^{3+})_f$	0.857
$x(\text{Ce}^{3+})$	<b>0.006265</b>
$g(e^-)$	2.0023
$x(e^-)$	<b>0.000645</b>
$R^2$	0.9884

D'après la figure III-14 et le tableau III-7, la concentration extraite de  $\text{Ce}^{3+}$  (valeur  $x$  telle que la composition chimique décrite par l'expression :  $\text{CaSn}_{1-x-y}\text{Ce}^{3+}_x\text{Ce}^{4+}_y\text{F}_6$ ) dans l'échantillon CP est comprise entre 0,0062 et 0,0086. Cela montre clairement que les ions  $\text{Ce}^{3+}$  sont en quantité légèrement minoritaire par rapport aux ions  $\text{Ce}^{4+}$ , le rapport  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  étant calculé entre 0,3 et 0,45. Par conséquent, la présence de cérium trivalent en quantité significative est démontrée, prouvant que des défauts locaux (cations surnuméraires au sein de sites interstitiels ou, plus sûrement, des lacunes cationiques) devraient être présents en raison de la compensation de la charge. Deuxièmement, la qualité de l'ajustement de la courbe d'aimantation à l'aide du premier modèle est mauvaise, le paramètre  $R^2$  étant loin de l'unité (environ 0,96). En revanche, en considérant une contribution magnétique supplémentaire associée aux électrons piégés sur les lacunes du sous-réseau anionique, une amélioration significative du facteur de corrélation est observée :  $R^2$  pour l'échantillon est maintenant d'environ 0,99. Les électrons isolés seraient 10 fois moins nombreux que les ions  $\text{Ce}^{3+}$ . Enfin, il faut noter qu'aucune différence significative n'a été notée entre des échantillons non-irradiés



---

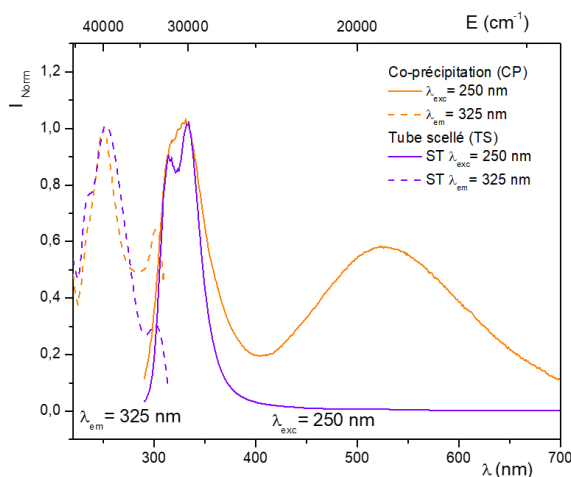
et irradiés, les incertitudes de mesure recouvrant les variations potentielles des teneurs avant et après irradiation en ions  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ .

Les caractérisations magnétiques semblent donc montrer la présence locale d'électrons piégés au sein de défauts, a priori anioniques, ceux-ci étant nécessaires à la conservation de l'électroneutralité après substitution aliovalente des ions  $\text{Sn}^{4+}$  par une part d'ions  $\text{Ce}^{3+}$ . Ainsi, cette étude nous oriente vers la présence de lacunes de fluor compensant le dopage aliovalent par des ions  $\text{Ce}^{3+}$ .

#### III.3.4. Caractérisation de la luminescence des composés $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ , $\text{CaSnO}_3$ and $\text{CaSnF}_6$ dopés $\text{Ce}^{3+}$

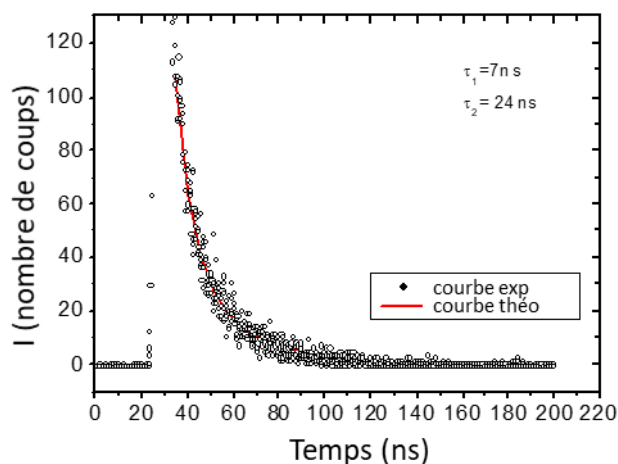
La luminescence de l'ion cérium trivalent pour les phases  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  et  $\text{CaSnO}_3$  n'a pas pu être détectée même après des traitements thermiques réducteurs. Cette absence de réponse radiative dans les composés hydroxyde et oxyde peut tout d'abord s'expliquer par le fait que les ions cérium se stabilise à l'état d'oxydation + IV (hypothèse déjà évoquée pour les ions  $\text{Pr}^{3+}$ ). Ensuite, un processus de photo-ionisation pourrait entraîner la promotion de l'électron dans la bande de conduction de ces matrices tout en évitant la recombinaison radiative sur les orbitales 5d du cérium, comme cela est observé dans l'oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Ce}^{3+}$  [65]. Enfin, les vibrations énergétiques des groupes hydroxyles et/ou des défauts de surface sont suffisamment fortes pour favoriser une désexcitation non radiative totale vers l'état fondamental (explication formulée pour l'hydroxyde dopé  $\text{Pr}^{3+}$ ). Cependant, l'absence totale d'émission de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans l'oxyde est surprenante car les auteurs Borisevitch *et al.* [66] rapportent une émission UV de cet ion dans le réseau hôte  $\text{CaSnO}_3$  ce qui semble écarter la possibilité d'avoir un processus d'extinction par photo-ionisation. Nous pouvons en déduire que le traitement thermique employé, de même que les recuits sous atmosphère réductrice testés (non illustrés ici) ne permettent pas la stabilisation des ions  $\text{Ce}^{3+}$ .

En revanche, le fluorure  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{CaSnF}_6$  (CP) présente une émission. Elle est illustrée sur la figure III-15 :



**Figure III-15** : Spectres d'excitation et d'émission normalisés d'échantillons  $\text{CaSnF}_6$  dopés par des ions  $\text{Ce}^{3+}$ : échantillon de la voie de coprécipitation CP (courbes noires); échantillon ST de synthèse en tube scellé (courbes rouges).

L'émission principale du composé synthétisé par coprécipitation (CP) présente deux contributions convoluées. Elles sont maximales à 315 et 335 nm et séparées d'environ  $18950 \text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes UV sont dues à la désexcitation radiative de l'état excité  $T_{2g}$  des ions cérium trivalents jusqu'aux niveaux  ${}^2F_{7/2}$  et  ${}^2F_{5/2}$ . La bande d'excitation correspondante se situe à 250 nm pour un décalage de Stokes égal à environ  $7470 \text{ cm}^{-1}$ . La bande  $E_g$  du site octaédrique n'a pas pu être détectée car elle est attendue à une énergie plus élevée que la plage accessible par l'équipement utilisé (cf annexe I.7). Des mesures de durée de vie ont été effectuées afin de vérifier la nature des transitions régissant l'émission dans ce matériau (figure III-16).



**Figure III-16** : Courbe de déclin de l'émission à 325nm pour une excitation à 250 nm du composé  $\text{CaSnF}_6 : \text{Ce}$  (CP).

---

Deux temps de décroissance ( $\tau_1$  et  $\tau_2$ ) ont été extraits de cette courbe de déclin de l'émission à 325 nm pour une excitation à 325 nm. Cette décroissance répond donc à une fonction complexe associant deux cinétiques. La courbe simulée répond à l'équation :

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$$

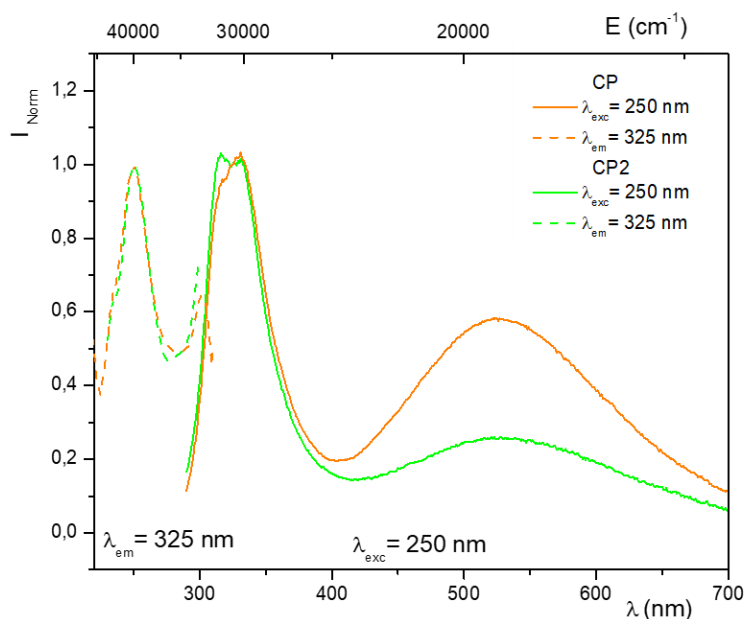
Cependant, le signal global étant faible du fait de la puissance de la lampe flash D<sub>2</sub>, seul l'ordre de grandeur de ces valeurs est à prendre en compte. Ainsi, des valeurs de  $\tau_1 = 7$  ns et  $\tau_2 = 24$  ns ont été obtenues. Ces deux valeurs sont cohérentes avec une transition autorisée par les règles de Laporte 5d-4f de cérium trivalent et conformes avec les ordres de grandeur des ions cérium reportés dans la littérature (fourchette variant de quelques nanoseconde à quelques centaines de 100ns) mais montrent que pour ces longueurs d'onde spécifiques, un autre mécanisme de désexcitation que celui associé à la luminescence du cérium en site octaédrique régulier doit être pris en compte pour expliquer l'existence de deux durées de vie. Cela pourrait refléter la contribution d'ions cérium au sein de sites fautés stabilisés en raison du dopage aliovalent.

En plus de la bande d'émission dans l'UV, une autre bande d'émission est détectée dans le domaine visible (centrée sur 525 nm). Or, en considérant la composition chimique, seule la présence de défauts ponctuels tels que des lacunes de fluor ou d'ions Sn<sup>2+</sup> pourrait être à l'origine d'une luminescence. Même si peu probable à l'issue de la synthèse sous HF (effet oxydant), la potentielle existence d'espèce Sn<sup>2+</sup> a donc été considérée car les ions Ce<sup>4+</sup> et Sn<sup>4+</sup> ne sont pas optiquement actifs. La luminescence de Sn<sup>2+</sup> a été rapportée dans différentes matrices. Elle se présente sous forme de larges bandes localisées dans le domaine du visible, comparables avec ce qui est observé dans la matrice CaSnF<sub>6</sub>. Dans la littérature, l'émission de cet ion de type ns<sup>2</sup> a été observée en 1974 dans des verres de phosphate, de borate et de germanate par Reisfeld et al. [67] pour une excitation à 250 nm. L'émission se compose de larges bandes allant de 380 nm à environ 650 nm. Dans ces réseaux hôtes, les trois composantes radiatives ont été attribuées aux composantes x, y et z de l'état excité <sup>3</sup>P<sub>1</sub> se relaxant à l'état fondamental <sup>1</sup>S<sub>0</sub>. Des émissions d'ions Sn<sup>2+</sup> isolés ou sous forme de dimères apparaissant à 522 et 581 nm respectivement ont été détectées dans des matrices de CaSe [68]. Cependant, une forte extinction thermique est signalée et la bande d'émission n'est presque pas détectée à température ambiante. Dans la phase K<sub>2</sub>ZnIn dopée par des ions étain, l'émission de Sn<sup>2+</sup> est également divisée en deux bandes, mais celles-ci sont décalées vers le rouge par rapport au cas de la matrice CaSe et ont lieu à environ 615 nm et 660 nm [69]. Cette structure en doublet de l'émission est attribuée à l'existence d'une lacune (qui compense la charge) à proximité de l'activateur. De nombreux articles rapportent la luminescence de Sn<sup>2+</sup> dans les luminophores binaires d'halogénures

d'alcalins tels que KCl[70]–[72], KBr[37], [73]–[75] et KI[76]–[80]. Dans la phase NaCl dopée  $\text{Sn}^{2+}$ , l'émission des ions  $\text{Sn}^{2+}$  sous forme de défauts ponctuels  $\text{Sn}^{2+} + \text{V}_{\text{Na}}$  a été détectée à environ 500 nm [81]. Récemment, la luminescence d'une double pérovskite dopée par du cérium de formule  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  a été publiée [82]. Compte tenu des études antérieures basées sur  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  dopé au  $\text{Bi}^{3+}$ , les auteurs écartent l'origine de l'émission comme étant due à la transition radiative 5d-4f du  $\text{Ce}^{3+}$  [83]. Ils en concluent que l'introduction d'un ion terre rare augmente la stabilisation de défauts ponctuels locaux tels que des paires formées d'une lacune anionique et d'un ion du réseau telles que  $[\text{Ce}^{3+} + \text{V}_{\text{Cl}}]$  et/ou  $[\text{Sn}^{2+}_{\text{Sn}^{4+}} + \text{V}_{\text{Cl}}]$ . Ces défauts ponctuels sont a priori à l'origine de la contribution radiative observée. L'émission correspondante est visible à 455 nm sous une longueur d'onde d'excitation de 350 nm.

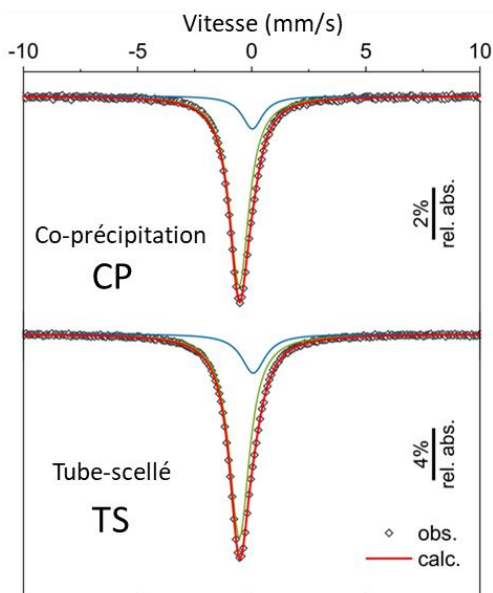
Pour comprendre et attribuer la nature de la bande visible à 525 nm du composé  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{CaSnF}_6$ , les propriétés optiques du composé hydroxyde issu de la voie coprecipitation (CP) sont comparées à celles du composé préparé en tube scellé (TS) possédant une taille de cristallite significativement plus élevée (la largeur à mi-hauteur du signal XRD est clairement plus étroite pour le composé TS). Les deux répartitions spectrales sont superposées sur la figure III-15. Le signal du composé TS présente seulement la contribution UV (courbe violette de la figure III-15) qui est clairement associée à la présence d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  dans ce composé, superposable à ce qui est observé sur le composé CP. Différents paramètres doivent donc être pris en compte. D'une part, la stabilisation ionique de l'ion  $\text{Sn}^{2+}$  devrait être favorisée par un traitement thermique élevé. Par conséquent, l'observation de la bande d'émission dans le visible pour le composé préparé sous HF à basse température (CP) et l'absence d'une telle bande dans le composé traité thermiquement à haute température (composé TS) n'est pas en bon accord avec une attribution d'ions  $\text{Sn}^{2+}$  avec des défauts. En revanche, la variation drastique de la cristallinité entre les composés CP et TS devrait avoir un impact sur la distribution spatiale des défauts  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{V}_{\text{F}}^{\circ}$ . Pour le composé TS, ces défauts structuraux pourraient migrer vers les surfaces cristallines en raison du traitement élevé qui induit la croissance des cristallites. L'émission potentielle résultante pourrait alors être éteinte (désactivée).

Pour renforcer notre interprétation, le composé CP a été soumis à un deuxième traitement HF (CP2). Il en résulte une diminution de la bande d'émission à 525 nm (figure III-17). Une telle observation permet définitivement de rejeter l'attribution de cette bande par  $\text{Sn}^{2+}$  car une augmentation du temps de traitement sous une même atmosphère HF a un effet réducteur et ne peut ainsi pas provoquer la disparition des espèces  $\text{Sn}^{2+}$ .



**Figure III-17** : Spectres d'excitation et d'émission de  $\text{CaSnF}_6$  synthésés à partir de la voie coprécipitation et traité 1h à 200°C sous HF pour CP et 2h à 200°C sous HF pour CP2.

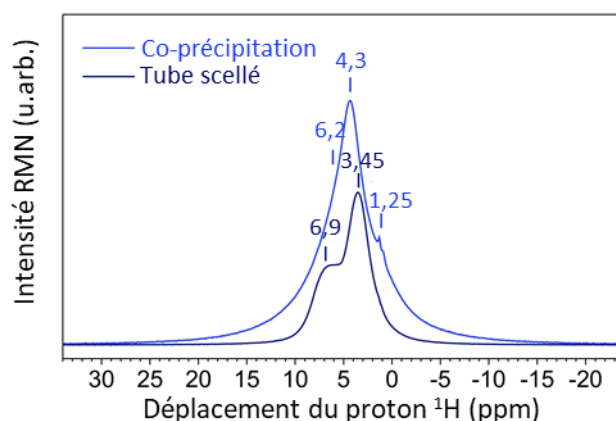
La présence potentielle d'étain II a été contrôlée par spectroscopie Mössbauer. Les spectres Mössbauer  $^{119}\text{Sn}$  (cf annexe I.3.) des échantillons CP et TS sont principalement composés d'un singulet avec un déplacement chimique négatif  $\delta = -0,55(1)$  mm/s (largeur du profil de raie lorentzien  $\Gamma = 1,05(2)$  mm/s) caractéristique d'ion  $\text{Sn}^{4+}$  dans un composé fluorure [7] (figure III-18).



**Figure III-18** : Spectre Mössbauer à température ambiante de l'isotope  $^{119}\text{Sn}$  pour des échantillons de  $\text{CaSnF}_6$  dopés au Ce obtenus par voie de coprécipitation (CP) et synthèse en tube scellé (TS).

Les valeurs attendues du déplacement chimique et du couplage quadripolaire pour l'ion  $\text{Sn}^{2+}$  sont de 3 mm/s et 1,5 mm/s [84]. En prenant en compte la limite de détection de la technique (environ 0,5 %mol) et la différence du facteur Lamb-Mössbauer ( $f$ ) entre  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$ , aucun signal dû à l'étain divalent n'a été détecté à température ambiante. L'autre composante observée pour  $\delta = 0,05(5)$  mm/s et  $\Gamma = 1,10(5)$  mm/s pourrait être associée à un ion  $\text{Sn}^{4+}$  au sein d'une phase amorphe de  $\text{SnO}_2$  présente en tant qu'impureté.

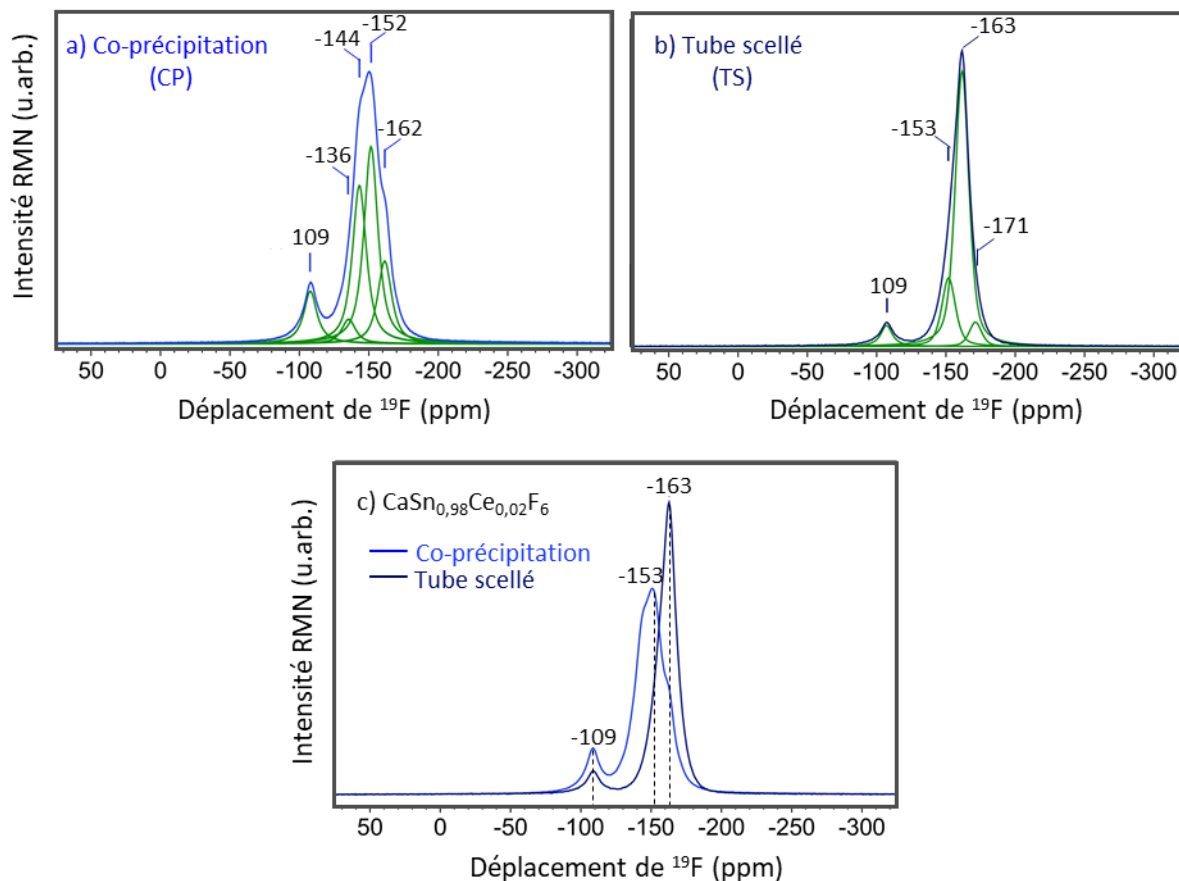
De plus, les conditions du traitement thermique de la poudre brute après la coprécipitation pourraient avoir un impact sur la présence de groupes hydroxyles dans le composé car la taille du groupe  $\text{OH}^-$  est proche de celle de  $\text{F}^-$  (aucun décalage significatif n'a été détecté par diffraction des rayons X). Des expériences RMN de  $^1\text{H}$  ont ensuite été effectuées sur des échantillons CP et TS dont les conditions de mesures sont résumées annexe I.5. L'échantillon TS est théoriquement considéré sans aucun groupe hydroxyle au niveau des sites de l'ion fluorure. Les spectres RMN (figure III-19) présentent plusieurs signaux de l'atome  $^1\text{H}$  se chevauchant.



**Figure III-19** : Spectre MAS-RMN de  $^1\text{H}$  (vitesse de rotation : 30 kHz) d'échantillons de  $\text{CaSnF}_6$  dopés Ce préparés par coprécipitation (CP) et par synthèse en tube scellé (TS).

Les signaux observés figure III-19 peuvent être associés à des protons impliqués dans de faibles liaisons hydrogène (déplacement chimique isotrope: +1,25 ppm), à de l'eau chimiquement absorbée ou physiquement adsorbée (déplacements chimiques isotropes allant de +3 à +5 ppm) ou des groupes hydroxyles se substituant à l'ion fluorure (signal large centré à + 6-7 ppm) [85]. Néanmoins, la largeur des signaux observés (principalement en raison de fortes interactions homo- et/ou hétéro-dipolaires) rend cette discrimination hasardeuse, en particulier pour l'échantillon CP. Quelle que soit la voie de synthèse, le signal RMN du proton est détecté. Par ailleurs l'échantillon CP ne présente pas une concentration significativement plus élevée de groupes  $\text{OH}^-$  en substitution des anions  $\text{F}^-$  par rapport à l'échantillon TS. Cela exclut une relation directe entre la présence de groupes

hydroxyles et la contribution visible de l'émission. En complément, une étude de RMN du fluor  $^{19}\text{F}$  a été menée. Une différence significative dans l'environnement local du fluor entre les échantillons CP et TS a ainsi été mise en évidence (figure III-20).



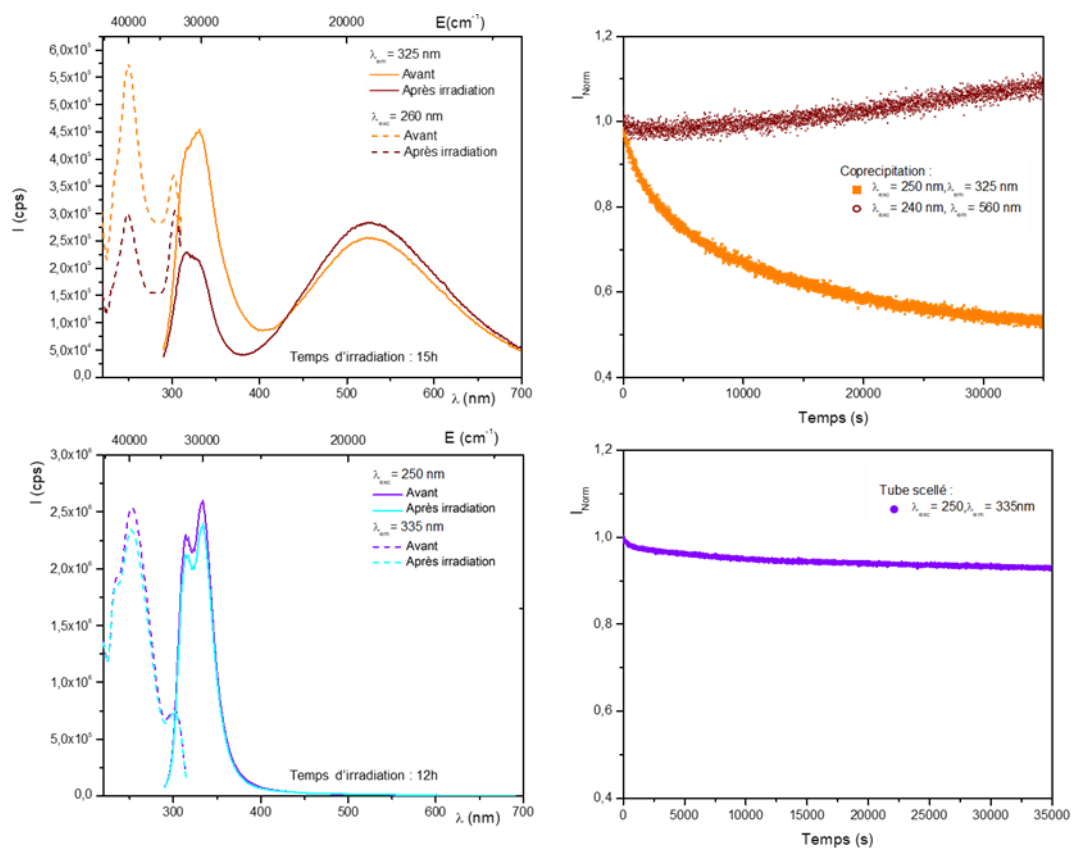
**Figure III-20** : Spectres RMN de  $^{19}\text{F}$  d'échantillons  $\text{CaSnF}_6$  dopés Ce préparés par voie de coprécipitation (a) et synthèse en tube scellé (b). Comparaison des deux échantillons (c).

Les déplacements chimiques isotropes des raies observées se situent dans la gamme des signaux RMN du  $^{19}\text{F}$  rapportés pour divers fluorures de type elpasolite [86], [87]. Le spectre RMN du composé TS présente un signal principal à -163 ppm associé à des octaèdres de  $\text{MF}_6$  réguliers. Il possède aussi une faible seconde raie de faible intensité à -109 ppm qui pourrait être due à des anions fluorure possédant un environnement perturbé, par exemple en voisinage avec un défaut paramagnétique  $\text{Ce}^{3+} - \text{V}_\text{F}$ . En effet, la nature et la distribution des cations et des défauts environnants ainsi qu'une légère déviation de la symétrie cubique peuvent fortement influencer le déplacement chimique du  $^{19}\text{F}$ . Ceci est clairement illustré par les multiples raies observées pour l'échantillon CP, provoquant à la fois un élargissement de la raie principale et un déplacement vers des valeurs moins négatives (-153 pm).

Par conséquent, nous pouvons définitivement considérer que l'émission visible à 525 nm n'est ni due à la présence de  $\text{Sn}^{2+}$  stabilisé, ni dû à des groupements  $\text{OH}^-$  résiduels. Elle semble liée à un couplage entre l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  et un défaut local ponctuel comme des lacunes  $V_F$ , en accord avec la proposition de Zhang *et al.* [82]. De plus, l'importance de cette contribution des défauts est fortement liée à la cristallinité du composé car elle est fortement modifiée par le traitement thermique. Cette paire de défauts émissive à cœur pourrait, grâce aux traitements thermiques migrer vers la surface, ce qui neutraliserait l'émission visible enregistrée.

### III.3.5 Propriétés photochromiques des échantillons $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{CaSnF}_6$ (CP et TS).

Afin de vérifier si la matrice de fluorure d'étain possède des propriétés redox équivalentes à celles rapportées dans le composé  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  dopé Ce, la stabilité en intensité et sous irradiation UV des deux bandes d'émission a été vérifiée. Les résultats obtenus sur l'échantillon CP et TS sont illustrés sur la figure III-21.

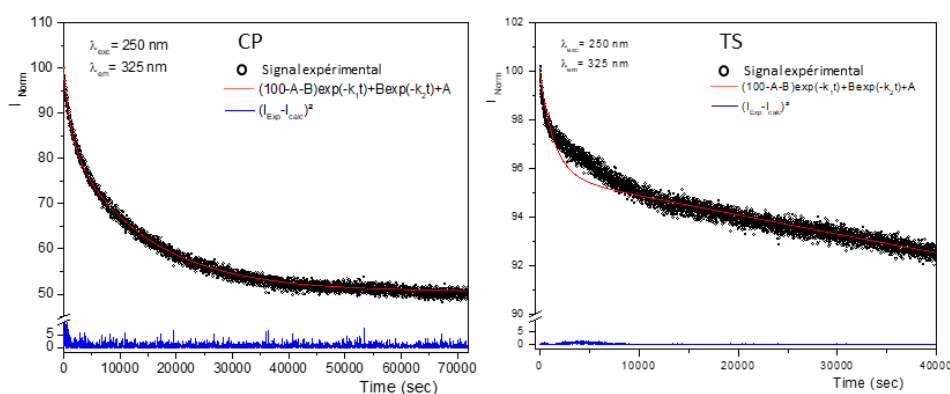


**Figure III-21 :** Spectres d'excitation et d'émission de la phase  $\text{CaSnF}_6:\text{Ce}$  avant et après 15h d'irradiation pour l'échantillon synthétisé par copréciipitation CP (a), avant et après 12h d'irradiation pour l'échantillon synthétisé en tube scellé TS (c) et, évolution en fonction du temps d'irradiation de la bande d'émission située à 325 et 560 nm pour les deux échantillons, respectivement (b et d).



Sous irradiation à 250 nm, une diminution de l'intensité de l'émission UV du Ce<sup>3+</sup> est observée pour les deux types d'échantillon, avec cependant une évolution en intensité nettement plus significative pour le composé CP que pour le composé TS. La figure III-21c montre que l'intensité de la bande du cérium est environ divisée par un facteur 2 pour l'échantillon CP après 15 heures d'irradiation alors que la figure III-21d montre une perte d'intensité de seulement 8% concernant l'échantillon TS après 12 heures d'irradiation. Un ajustement de la courbe représentant l'évolution de l'intensité de la bande d'émission UV pour les échantillons CP et TS (figure III-22 et tableau III-8) a été obtenu en utilisant l'équation associée à des vitesses de décroissance (stabilité temporelle) suivante :

$$(100-A-B)\exp(-k_1t)+B\exp(-k_2t)+A$$



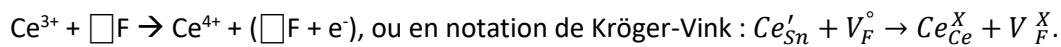
**Figure III-22 :** Courbes de cinétique de l'intensité de la bande UV pour l'échantillon CP et TS ( $\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{em} = 325 \text{ nm}$ ).

**Tableau III-8 :** Affinements de type loi de vitesse pour Ce<sup>3+</sup>-CaSnF<sub>6</sub> associées à la figure III-22.

Echantillons CaSn <sub>0,98</sub> Ce <sub>0,02</sub> F <sub>6</sub>	A	k <sub>1</sub>	B	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
CP	50,87	4,86E-05	17,39	4,81E-04	98,83
TS	55,79	1,46E-06	39,87	6,98E-04	99,64

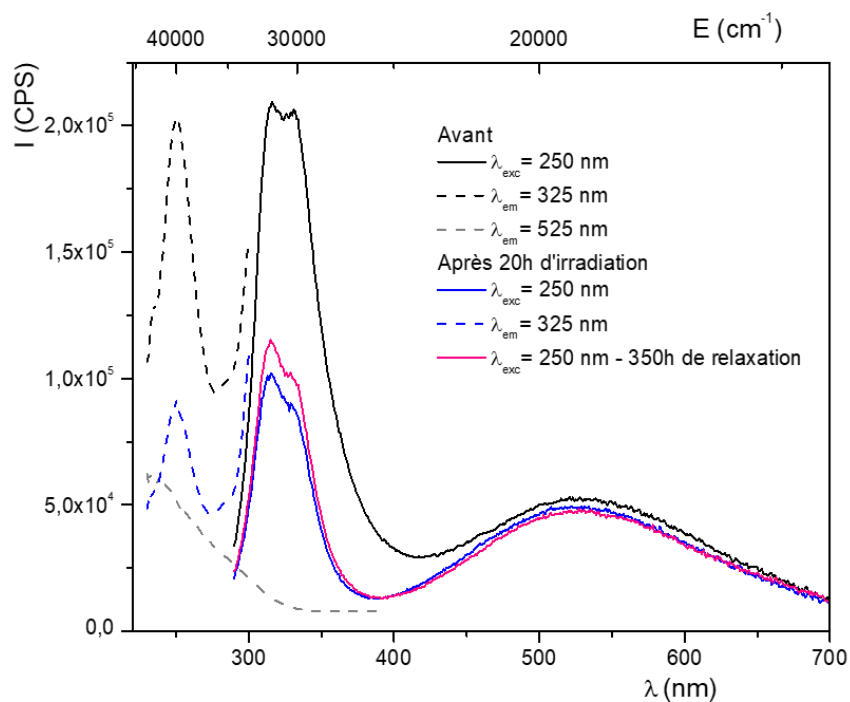
Si ce modèle s'applique bien au composé CP, l'ajustement effectué sur le composé TS n'est pas satisfaisant. Notons cependant que le plateau de stabilisation n'a pas été atteint. La nécessité d'introduire deux contributions dans la cinétique de décroissance de l'intensité d'émission du Ce<sup>3+</sup> reflète le fait que deux mécanismes différents interviennent dans l'instabilité du cérium trivalent sous irradiation UV comme par exemple une recombinaison des défauts surfaciques et une recombinaison des défauts dans le volume du matériau. De manière concomitante à cette décroissance, une augmentation de l'intensité de la bande d'émission liée au défaut (dans la plage visible vers 525 nm)

est clairement détectée pour l'échantillon CP (augmentation du signal égale à environ 10%). La dynamique observée est probablement due à une réorganisation spatiale de ces défauts ( $Ce^{3+}$  et  $V_F$ ) à l'intérieur du réseau cristallographique. Par ailleurs, aucun changement n'est observé concernant la distribution spectrale quel que soit l'échantillon. L'irradiation ne fait que provoquer le renforcement de la contribution du défaut préexistant, et écarte donc définitivement une réaction d'oxydo-réduction entre les ions  $Sn^{4+}$  et  $Ce^{3+}$ , par analogie avec ce qui a été précédemment vu dans les systèmes elpasolites, comme étant à l'origine du photochromisme. L'apparition d'étain II n'est pas ici détectée sous irradiation. On peut donc penser que la diminution de la luminescence sous irradiation UV du  $Ce^{3+}$  est concomitante à l'augmentation de la bande d'émission visible (associée à des paires de défauts  $Ce^{3+} - V_F$ ), montre que soit l'irradiation provoque la formation d'une paire de défauts grâce à la migration du défaut cationique et du défaut anionique, permettant leur appariement, soit l'excitation sous irradiation des ions  $Ce^{3+}$  permet le transfert puis le piégeage d'un électron sur une lacune cationique initialement non chargée, mais déjà voisine de l'ion cérium trivalent. Raisonnablement, nous pouvons privilégier la seconde hypothèse pour laquelle la réaction « photochromoluminescente » sous irradiation (à 250 nm) impliquant un ion cérium trivalent et une lacune de fluor voisine peut s'écrire :



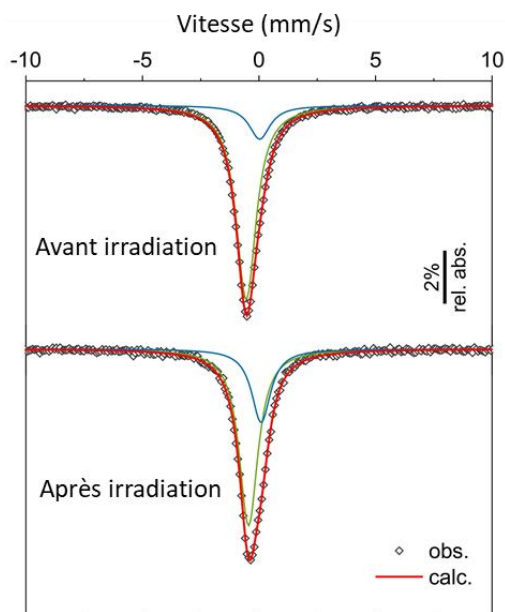
Les mesures effectuées sur le composé CP2 (voie coprécipitation traitée thermiquement 2 fois sous HF) montre un comportement un peu différent. La perte du signal associée aux ions  $Ce^{3+}$  reste notable mais la bande de défaut semble stable (Figure III-17), ce qui semble confirmer, en considérant que les traitements thermiques sous HF permettent de ségréger les paires de défauts à la surface du composé, que c'est la réorganisation des défauts à cœur qui est à l'origine de l'émission dans la gamme du visible. La stabilité temporelle du cérium dans la zone irradiée a de plus été vérifiée après stockage dans un environnement non éclairé à température ambiante pour ce même échantillon CP2. Après 350h de relaxation, l'intensité de la bande d'émission associée aux ions  $Ce^{3+}$  isolés ré-augmente uniquement d'environ 13% par rapport au niveau atteint juste après irradiation (figure III-23, courbe rose). Ceci indique une très faible réversibilité du processus photo-induit, de cinétique par ailleurs très lente, conduisant à une extinction partielle des émissions attribuées à l'ion cérium. On peut faire l'hypothèse que la barrière énergétique entre le défaut émissif dans la gamme du visible et le niveau du cérium trivalent isolé n'est pas suffisamment profonde pour fixer de manière totale l'appariement des défauts cationiques et anioniques ; le système relaxe donc naturellement avec le temps.

Pour fixer définitivement les idées, la diminution de la luminescence du cérium isolé au profit de l'augmentation d'une émission du défaut met en évidence un processus compétitif entre la recombinaison radiative 5d-4f des ions  $Ce^{3+}$  et le piégeage de l'électron excité dans un autre niveau d'énergie pour les composés issus de la coprécipitation, très certainement sur une lacune de fluor en voisinage des ions  $Ce^{3+}$ .



**Figure III-23 :** Luminescence du composé  $Ce^{3+}$ - $CaSnF_6$  après 2 traitements thermiques sous HF (composé CP2) : courbes noires : avant irradiation ; courbes bleues : après 20h d'irradiation à 325 m ; courbes roses : après 350h de relaxation dans le noir.

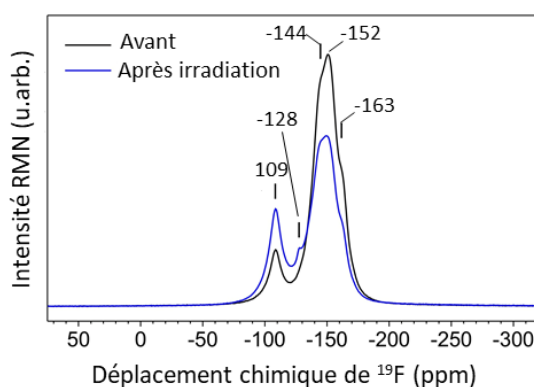
Une étude complémentaire a été menée par spectroscopie Mössbauer sur l'échantillon CP. Les spectres Mössbauer  $^{119}Sn$  (cf annexe I.3.) de l'échantillon CP sont proposés avant et après irradiation figure III-24.



**Figure III-24** : Spectres Mössbauer à température ambiante de l'isotope  $^{119}\text{Sn}$  pour l'échantillon CP avant (haut) et après (bas) irradiation.

Les résultats confirment l'absence de stabilisation de l'ion  $\text{Sn}^{2+}$ , avant et après irradiation, mais une légère augmentation du déplacement chimique de l'ion  $\text{Sn}^{4+}$  ( $F_6$ ) est observée (passage de  $-0,55$  mm/s à  $-0,45$  mm/s) ce qui peut refléter une modification de la densité électronique autour du noyau. Surtout, la contribution minoritaire double quasiment lors de l'irradiation, actant définitivement que cette contribution est associée à des ions  $\text{Sn}^{4+}$  de la phase  $\text{Ce}^{3+}\text{-CaSnF}_6$  et non d'une impureté amorphe. Cette observation est parfaitement cohérente avec le piégeage d'électrons sur des lacunes de fluor provoqué par l'irradiation, chaque ion étain IV étant au sein d'une sphère de coordination octaédrique de six anions fluors.

Les signaux RMN  $^{19}\text{F}$  (cf annexe I.5.) de l'échantillon CP avant et après irradiation sont illustrés sur la figure III-25 :



**Figure III-25** : Spectre RMN du  $^{19}\text{F}$  de l'échantillon CP avant et après irradiation.

---

Une baisse significative de l'enveloppe centrée autour de -150 ppm, parallèlement à une augmentation des signaux aux moins faibles déplacements chimiques à -109 et -128 ppm montrent l'influence du processus d'irradiation sur les anions fluors. Le signal à -109 ppm est presque multiplié par deux, ce qui semble confirmer la mobilité, la modification des défauts (transfert électronique des ions  $\text{Ce}^{3+}$  vers les lacunes de fluor et/ou appariement des défauts anioniques et cationiques) lors de l'irradiation.

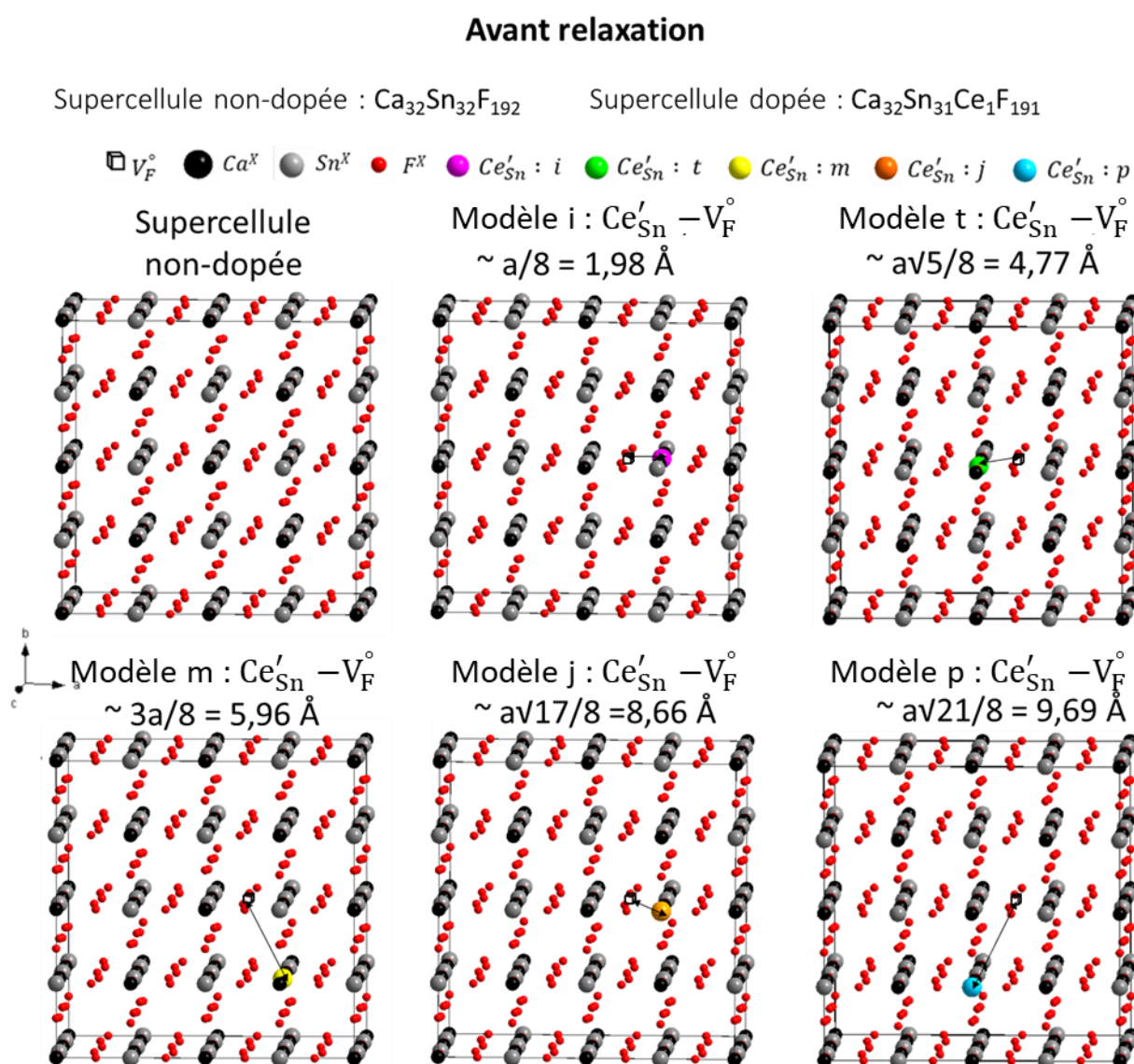
### III.3.6 Modélisation de la matrice $\text{CaSnF}_6$ dopée par le cérium

Dans l'objectif de sonder la chimie de défauts concernant la matrice  $\text{CaSnF}_6$  dopée par le cérium, des premiers calculs basés sur le même type d'approches de mécanique quantique que celles employées pour modéliser le dopage de  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  ont été entrepris. Le même taux de dopage que celui envisagé pour  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  dopé a été mis en œuvre (~3%). Les paramètres des calculs DFT sont résumés annexe IV.

Dans le cas de ce matériau, si l'on envisage en premier lieu que la substitution peut avoir lieu au niveau du site de l'Étain et que le dopant considéré est au degré d'oxydation +III, impliquant de ce fait le défaut ( $\text{Ce}'_{\text{Sn}}$ ), cela implique qu'une lacune de Fluor ( $\text{V}_\text{F}^\circ$ ) doit vraisemblablement accompagner ce phénomène, compte tenu du fait que l'Étain est au degré d'oxydation +IV. Cela permet en effet de maintenir l'électroneutralité du réseau. Le dopage ainsi mis en œuvre peut dans ce cas être considéré comme aliovalent alors que ce n'était pas le cas lorsque le cérium était considéré en tant que substituant de l'Indium (puisqu'alors le dopant et le cation de la matrice hôte substituée étaient caractérisés par la même valeur de degré d'oxydation). La valeur du rayon ionique de Sn(+IV) dans un site octaédrique est de 0,55 Å alors que celle concernant le Ce(+III) est égal à 1,01 Å. Il existe ainsi une plus grande différenciation entre le rayon ionique de l'ion dopant et celui de l'ion qui est substitué, comparativement au cas du matériau  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  lorsque le cérium est placé en substitution de l'Indium (*i.e.* rayon ionique de In(+III) = 0,80 Å). Il s'agit d'ailleurs d'un rapport quasiment égal à 2 entre les deux tailles de cations. Cela indique d'ores et déjà que le cérium placé dans ce site cationique va devoir accroître les distances cation-Fluor grâce à la relaxation ionique.

En préambule de l'examen de la matrice dopée, la supercellule 2x2x2 non dopée de  $\text{CaSnF}_6$  a été considérée ; elle conserve une symétrie parfaitement cubique dont le paramètre de maille relaxé est égal à 16,8661 Å (figure III-26, tableau III-9). Les octaèdres  $\text{SnF}_6$  de ce réseau pur sont, comme attendu, parfaitement symétriques et caractérisés par une distance Sn-F de 1,98 Å. Le volume du polyèdre dans cette matrice non dopée est égal à 10,4 Å<sup>3</sup> (figure III-27). Concernant la matrice dopée, la procédure adoptée est basée dans un premier temps sur l'introduction d'une lacune  $\text{V}_\text{F}^\circ$  proche du

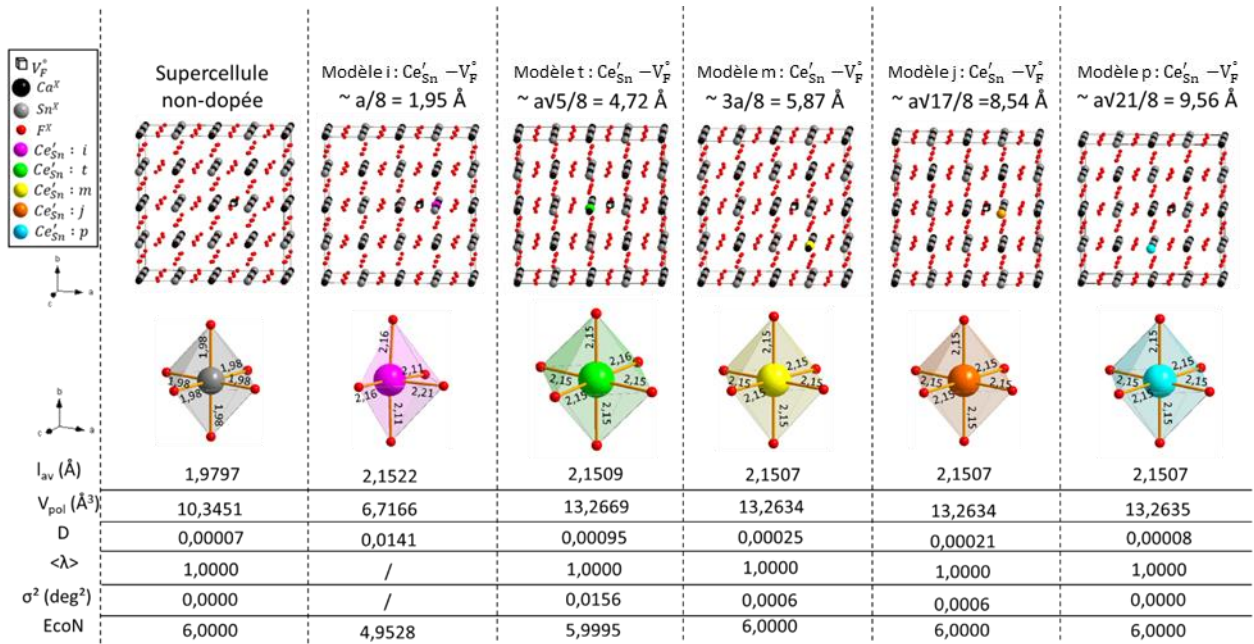
centre de la supercellule (0,63263 ; 0,5 ; 0,5) et d'une substitution cationique conjointe réalisée sur le site d'un ion Sn(+IV) situé en premier voisin de cette lacune de Fluor (au niveau de la position (0,75 0,5 0,5)). Cela correspond au modèle i ; il implique une distance  $Ce'_{Sn} - V_F^\circ$  initiale avant relaxation égale à 1,98 Å (le polyèdre relaxé associé est représenté en magenta dans la Figure III. 27). Les autres modèles pris en compte (Figures III. 26 et Figure III. 27) sont dénommés t (polyèdre représenté en vert ; position du  $Ce'_{Sn}$  en (0,5 0,5 0,75)), m (polyèdre représenté en jaune ;  $Ce'_{Sn}$  en (0,75 0,25 0,25)), j (polyèdre représenté en orange ;  $Ce'_{Sn}$  en (0,75 0,5 1)) et p (polyèdre représenté en bleu ;  $Ce'_{Sn}$  en (0,5 0,25 1)). Les distances  $Ce'_{Sn} - V_F^\circ$  initiales sont respectivement égales à 4,77 Å ; 5,96 Å ; 8,66 Å et 9,69 Å pour les modèles t, m, j et p.



**Figure III-26** : Représentation de la supercellule 2x2x2 de la phase  $CaSnF_6$  non-dopée et des 5 modèles dopés correspondants avant relaxation (une flèche désigne la distance  $Ce'_{Sn} - V_F^\circ$ ).

**Tableau III-9** : Paramètres de maille globaux pour les différentes supercellules de CaSnF<sub>6</sub> dopées par le cérium (modèles i, t, m, j et p). Les nombres entre parenthèses (en %) représentent la variation de ces paramètres par rapport aux grandeurs expérimentales correspondantes. La grandeur MARE (en %) représente l'erreur relative absolue moyenne. Mare<sup>G</sup> représente le MARE total pour les 7 paramètres.

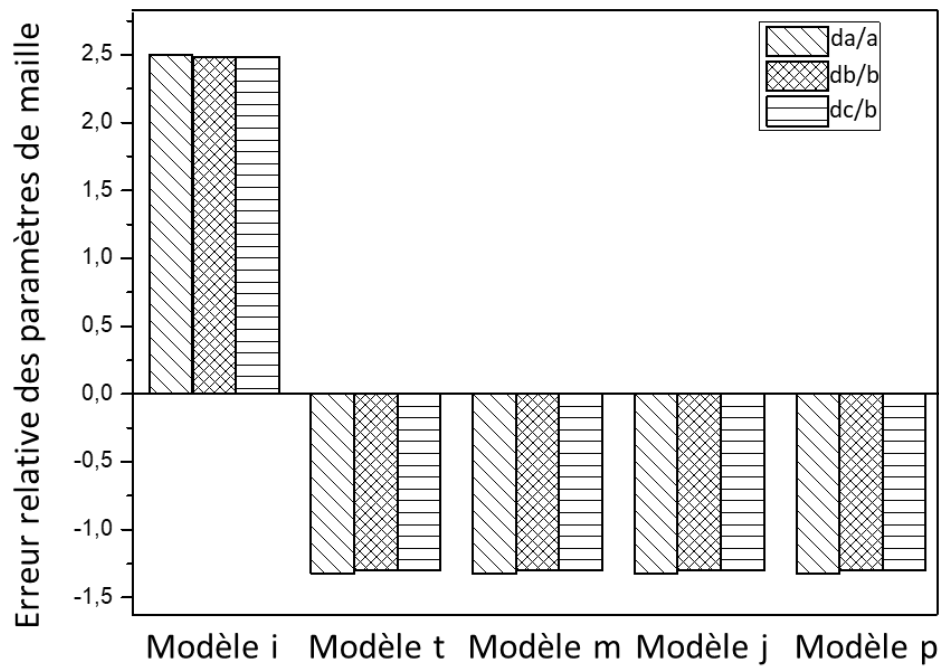
	non-dopé	modèle i	modèle t	modèle m	modèle j	modèle p
<b>a (Å)</b>	16,8661	17,2881 (2,50)	16,6435 (-1,32)	16,6426 (-1,33)	16,6425 (-1,33)	16,6427 (-1,32)
<b>b (Å)</b>	16,8661	17,2854 (2,49)	16,6466 (-1,30)	16,6467 (-1,30)	16,6468 (-1,30)	16,6466 (-1,30)
<b>c (Å)</b>	16,8661	17,2854 (2,49)	16,6467 (-1,30)	16,6467 (-1,30)	16,6469 (-1,30)	16,6468 (-1,30)
<b>α (°)</b>	90	89,9897 (-0,01)	90 (0,00)	90,0003 (0,00)	90 (0,00)	90 (0,00)
<b>β (°)</b>	90	90,0005 (0,00)	90,0002 (0,00)	89,9995 (0,00)	90 (0,00)	90 (0,00)
<b>γ (°)</b>	90	90,0004 (0,00)	90 (0,00)	90,0005 (0,00)	90 (0,00)	89,9999 (0,00)
<b>v (Å<sup>3</sup>)</b>	4797,84	5165,41 (7,66)	4612,1 (-3,87)	4611,86 (-3,88)	4611,94 (-3,87)	4611,92 (-3,88)
<b>MARE<sup>G</sup></b>		2,16	1,11	1,11	1,11	1,11



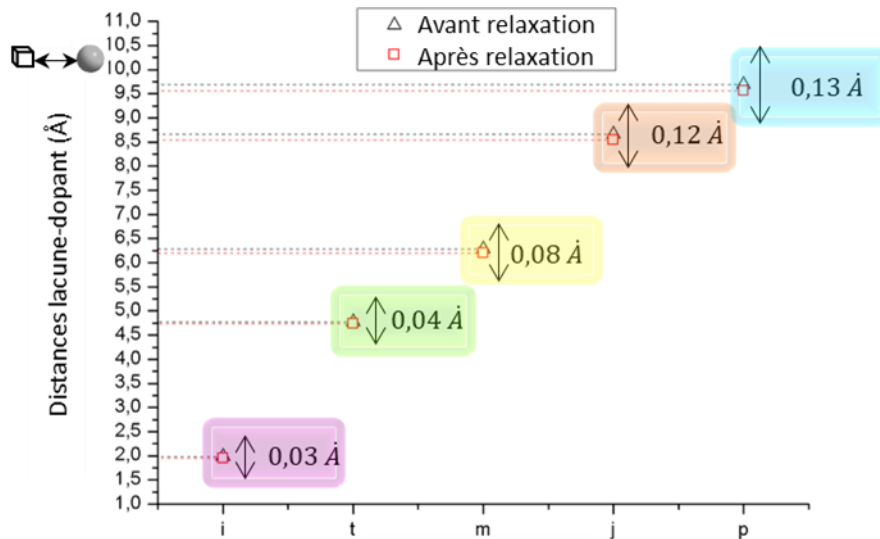
**Figure III-27 :** Représentation du polyèdre  $\text{SnF}_6$  pour la maille non dopée et du polyèdre  $\text{CeF}_6$  au sein de la supercellule  $\text{CaSnF}_6$  dopée par le cérium concernant les modèles i, t, m, j et p dans le cas des mécanismes i, t, m, j, et p. Indications associées à ces polyèdres détaillant leur volume ( $V_{\text{pol}}$ ), leur distance interatomique moyenne ( $l_{\text{av}}$ ) et leurs paramètres de distorsion associés ( $ID$ ,  $\langle \lambda \rangle$ ,  $\sigma^2$ ,  $E_{\text{coN}}$ ).

Les différents mécanismes envisagés conduisent à des effets de relaxation atomique différentes (figure III-28). En particulier, on peut constater que contrairement au cas du modèle i, caractérisé par une légère expansion (écart relatif de  $\sim + 2,5 \%$  du paramètre de maille vis-à-vis de la supercellule non dopée), les autres cas de dopage envisagés présentent une faible compression (*i.e.* écart relatif de  $\sim - 1,3 \%$  vis-à-vis de la supercellule non dopée). Par ailleurs, au plan local, on peut observer que les variations de distance lacune-dopant apportées par la relaxation sont d'autant plus importantes que la distance lacune-dopant est importante (figure III-29).





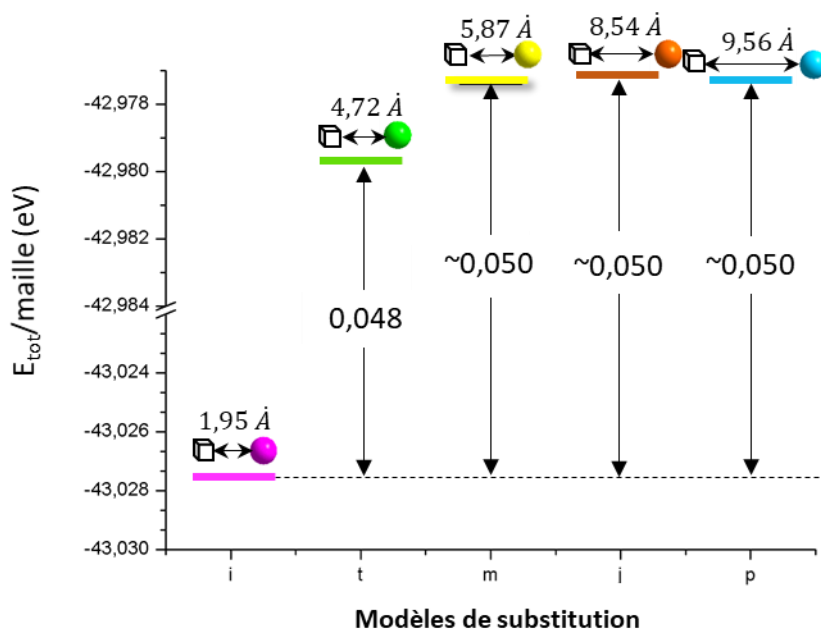
**Figure III-28** : Histogramme de l'écart relatif des paramètres de maille entre le modèle non-dopé et les modèles dopés pour la supercellule  $\text{CaSnF}_6$  dopée par le cérium concernant les modèles i, t, m, j et p.



**Figure III-29** : Représentation de la distance lacune-dopant avant (triangle noir) et après (carré rouge) relaxation pour la supercellule  $\text{CaSnF}_6$  dopée par le cérium concernant les modèles i, t, m, j et p.

Après relaxation de l'ensemble des positions atomiques, le classement énergétique des différents modèles a été estimé à l'issue des calculs de relaxation ionique, les calculs plus précis de type « Single Point Energy » n'étant pas encore finalisés. Ce classement est représenté au niveau de la figure III-30.

L'ensemble des modèles considérés pour l'heure impliquant chacun une lacune de Fluor ainsi qu'un ion cérium placé en substitution de l'Etain, leur énergie relative peut être directement comparée afin de connaître le modèle le plus stable des différents positionnements possibles de la lacune étant donné qu'ils sont tous caractérisés par la même formule chimique. Bien que la comparaison ne puisse être réalisée pour l'heure sur les calculs réellement considérés comme finaux (correspondant à des calculs de type SPE plus précis), le modèle le plus stable d'après la première comparaison réalisée semble être le modèle i. Lorsque les résultats des calculs SPE seront obtenus, il sera par ailleurs possible de comparer les énergies de substitution étant donné que ces grandeurs sont estimées après estimation des calculs SPE des supercellules dopées et non dopées.



**Figure III-30** : Classement énergétique (E/Z) des différents modèles de dopage de  $\text{CaSnF}_6$  par le cérium dans le cas de l'hypothèse de  $(\text{Ce}'_{\text{Sn}})$  compensé par  $(\text{V}^{\circ}_{\text{F}})$ ; la distance lacune-dopant  $\text{Ce}'_{\text{Sn}} - \text{V}^{\circ}_{\text{F}}$  impliquée après relaxation est indiquée dans chaque cas.

On peut noter à partir de la figure III-30 que le modèle le plus stable correspond au modèle i impliquant la plus grande proximité entre la lacune de Fluor et l'ion dopant (*i.e.* distance  $\text{Ce}'_{\text{Sn}} - \text{V}^{\circ}_{\text{F}}$  la plus faible parmi l'ensemble des mécanismes sondés). On observe par la suite le classement suivant : t, m, p, j ; t étant moins stable de 479 meV (en E/p.f.u.) alors que les trois autres modèles sont approximativement dégénérés avec une valeur plus élevée, qui est approximativement supérieure d'environ 500 meV comparativement au cas du modèle i. A l'issue de la relaxation, la distance  $\text{Ce}'_{\text{Sn}} - \text{V}^{\circ}_{\text{F}}$  a évolué vers la valeur de 1,95 Å (impliquant de ce fait un rapprochement de 0,03 Å au cours de la relaxation, par rapport à la valeur initiale de 1,98 Å). Concernant les autres modèles, les distances lacune-dopant relaxées correspondent à : 4,72 Å (t) ; 5,87

Å (m) ; 8,54 Å (j) et 9,56 Å (p). Au plan de la structure locale, le polyèdre CeF<sub>5</sub> (modèle i) est de taille plus faible que celle du polyèdre initial (6,7 Å<sup>3</sup>) tandis que tous les octaèdres CeF<sub>6</sub> des autres modèles subissent une expansion (10,3 Å<sup>3</sup>). En considérant la valeur moyenne des distances interatomiques, on constate en réalité que la coordinence [V] maintient une grandeur qui est très légèrement supérieure (de 0,001 Å, *i.e.* 2,152 Å) à la moyenne des autres modèles impliquant des octaèdres CeF<sub>6</sub> (2,151 Å). Ainsi, dans le cas du modèle i, l'ion cérium qui a besoin d'un environnement plus volumineux pour l'accueillir dans un polyèdre est stabilisé au plan de l'interaction Ce'<sub>Sn</sub> – V<sup>o</sup><sub>F</sub> tout en préservant des distances interatomiques favorables sur les cinq autres distances comparativement à ce qui a été observé dans les polyèdres CeF<sub>6</sub>. En revanche, dans les autres modèles, bien que la relaxation amène à des distances appropriées (2,151 Å) grâce à la nette expansion du volume de l'octaèdre, plaçant l'ion cérium dans un environnement favorable au plan stérique, la distance entre Ce'<sub>Sn</sub> et V<sup>o</sup><sub>F</sub> est plus élevée et l'interaction électrostatique, stabilisante, entre ces deux défauts chargés est ainsi moins importante.

L'intérêt de l'étude de l'incidence de la distance lacune-dopant sur l'énergie totale et de l'évolution conjointe de la géométrie locale est de permettre, dans une certaine mesure, de conforter certaines observations ou hypothèses expérimentales. Notamment, la présence d'ion cérium sous forme de valence mixte conduit à penser que le Ce (+III) introduit à proximité de la lacune anionique pourrait avoir tendance à s'oxyder au degré d'oxydation (+IV) et à transférer un électron sur la lacune créant un centre coloré (ou centre F, de type V<sup>x</sup><sub>F</sub>). Cette possibilité pourrait valider la supposée origine du photochromisme dans ce composé CaSnF<sub>6</sub>, qui pourrait impliquer le transfert d'un électron des orbitales 5d de l'ion cérium vers la lacune anionique adjacente. Cet aspect devra être considéré ultérieurement par des approches spécifiques. Notamment, cela pourra impliquer un formalisme qui combine la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la théorie des perturbations dans l'approximation G<sub>0</sub>W<sub>0</sub>, l'interaction électron-trou pouvant être prise en compte en résolvant l'équation de Bethe-Salpeter (BSE).

De manière plus globale, d'autres modèles seront à considérer afin d'apporter un éclairage plus global sur la chimie des défauts résultant du faible dopage de CaSnF<sub>6</sub> par l'ion cérium. Cela inclut notamment l'étude des ions Ce<sup>4+</sup> se substituant au Sn<sup>4+</sup>, créant un défaut de charge formelle nulle, Ce<sup>x</sup><sub>Sn</sub>. En coordinence [VI], Ce<sup>4+</sup> est caractérisé par un rayon ionique égal à : 0,87 Å. En comparaison avec le cas de Ce(+III) pour lequel le rayon ionique est égal à 1,01 Å, il est ainsi assez facilement envisageable que l'ion cérium au degré d'oxydation +IV arrive à réaliser directement des substitutions cationiques dans la matrice CaSnF<sub>6</sub>. Ce modèle doit être testé en particulier car des études expérimentales (ICP et magnétiques) ont montré qu'environ 1/3 des ions cérium sont au degré d'oxydation +III, et 2/3 au degré d'oxydation +IV. Il sera intéressant de comparer les énergies de

substitution de ce cas et du cas examiné dans la section précédente. En outre, compte tenu de certaines études expérimentales concernant des phases de la même famille impliquant une insertion de fluor, il sera également important d'examiner les défauts présents dans des matrices de type  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}(+\text{III})_x\text{SnF}_{6+x}$  ou bien  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}(+\text{IV})_x\text{SnF}_{6+2x}$  [88].

### Conclusions sur les propriétés physico-chimiques de composés $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{CaSnF}_6$

L'optimisation des synthèses issues d'une voie de coprécipitation suivie de traitements thermiques a permis de stabiliser les composés  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ ,  $\text{CaSnO}_3$  et  $\text{CaSnF}_6$  avec des taux de pureté satisfaisants. Des études structurales avancées sur le composé fluorure ont cependant mis en évidence un désordre lié au taux d'occupation des sites cationiques, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  occupant respectivement, de façon minoritaire, les sites des ions tétravalent et divalent.

Les études ICP et magnétiques permettent de montrer qu'un taux très proche du taux cible d'ions cérium en substitution de l'étain (2%) est bien obtenu, avec environ 1/3 des ions cérium au degré d'oxydation III, et 2/3 au degré d'oxydation +IV. La présence d'une réponse magnétique qui pourrait être associée à des électrons célibataires isolés oriente déjà, à ce stade, vers la présence de lacunes de fluor (consécutives au dopage aliovalent) qui piègeraient ces électrons surnuméraires.

Les différentes caractérisations conduites sur les trois composés dopés par des ions cérium ont démontré que seul le composé fluoré présentait des propriétés de luminescence. La réponse d'ion cérium trivalent se traduit par une bande dans l'ultraviolet liée à la désexcitation radiative des niveaux  $T_{2g}$  vers les niveaux  ${}^2F_{5/2}$  et  ${}^2F_{7/2}$ . En revanche, une bande d'émission d'intensité non négligeable et fonction des traitements chimiques apparaît dans le domaine du visible. Après avoir écarté une contribution d'ions  $\text{Sn}^{2+}$  (observation du comportement optique, spectroscopie Mössbauer), l'origine de cette bande semble être liée à l'existence de défauts de surface et à cœur, associés à un couplage d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  et d'une lacune de fluor. Nettement visible sur les composés obtenus après une seule fluoration à 200°C (composé CP), cette composante serait peu à peu neutralisée par des traitements thermiques successifs, sans doute par un effet de migration de ces défauts vers la surface des cristaux de fluorure.

Le caractère photochrome du matériau est démontré par les études de cinétique effectuées sur le composé CP avec une diminution de 50 % de l'émission après une période d'irradiation sous UV (250 nm) de 15h. Cependant, l'origine de cette forte sensibilité à l'irradiation UV n'est en rien comparable avec ce qui a été observé pour les composés de type elpasolite. Une oxydo-réduction entre

---

les ions  $Ce^{3+}$  et  $Sn^{4+}$  conduisant à une stabilisation des ions  $Ce^{4+}$  et  $Sn^{2+}$  est totalement écartée à la fois par le fait qu'aucune nouvelle bande d'émission d'ions  $Sn^{2+}$  n'est observée mais aussi par le caractère métastable du processus : le système relaxe en effet lorsqu'il est placé dans le noir. En complément de ces observations, les spectroscopies Mössbauer de l'étain IV et RMN du  $F^{19}$  réalisées sur les échantillons CP avant et après irradiation montrent clairement que l'interaction matière-rayonnement active des défauts, des désordres locaux autour des environnements des cations  $Sn^{4+}$  et des anions  $F^-$ . Ceci est compatible avec une mobilité et un piégeage d'électrons sur les lacunes de fluor inhérentes à la présence significative d'ion cérium (dosage magnétique) trivalent dans les composés fluorés. Nous pouvons donc conclure que le photochromisme observé repose sur la réorganisation locale des électrons au sein de paires de défauts cationiques et anioniques, avec très probablement à la source du photochromisme le transfert d'un électron des orbitales 5d d'ion cérium trivalent vers une lacune anionique. Cette hypothèse est confortée par les premiers résultats apportés par l'approche de modélisation, le système le plus fortement stabilisé étant celui pour lequel la proximité entre les ions  $Ce^{3+}$  et les lacunes anioniques est la plus grande. Par conséquent, lors de l'irradiation UV, le transfert électronique à l'origine du photochromisme est d'autant plus facilité que les appariements des défauts sont nombreux au sein du composé  $CaSnF_6$  dopés par des ions  $Ce^{3+}$ .

## Référence chapitre 2

- [1] L. Cornu, « Matériaux X-Chromo-Luminescent de type Spinelle et elpasolite : relation structure-propriétés » thèse de doctorat en chimie, sous la direction de Véronique Jubera et Manuel Gaudon, Université de Bordeaux, 2015.
- [2] J. P. Chaminade, A. Garcia, T. Gaewdang, M. Pouchard, J. Grannec, et B. Jacquier, « Reversible photoionization process in luminescent  $Ce^{3+}$  doped elpasolite-type fluoroindates », *Radiat. Eff. Defects Solids*, vol. 135, n° 1-4, p. 137-141, 1995, doi: 10.1080/10420159508229823.
- [3] M. A. Buñuel, B. Moine, B. Jacquier, A. Garcia, et J. P. Chaminade, « Luminescence of  $In^{3+}$  in  $Ce^{3+}$  and  $Tb^{3+}$ -doped elpasolite-type fluoroindates », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 9, p. 5045-5053, 1999, doi: 10.1063/1.371477.
- [4] M. Johnsson et P. Lemmens, « Crystallography and Chemistry of Perovskites », in *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, H. Kronmüller et S. Parkin, Éd. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, p.411, 2007.
- [5] H.-R. Wenk et A. G. Bulach, « Minerals: their constitution and origin. » Cambridge Univ. Press, 2004.
- [6] Y. Mao, H. Zhou, et S. S. Wong, « Synthesis, Properties, and Applications of Perovskite-Phase Metal Oxide Nanostructures », *Mater. Matters*, vol. 50, p. 1-8, 2010.
- [7] M. Gaudon, G. Salek, M. Kande, I. Andron, C. Frayret, E. Durand, N. Penin, M. Duttine, A. Wattiaux, V. Jubera «  $CaSn(OH)_6$  hydroxides,  $CaSnO_3$  oxides and  $CaSnF_6$  fluorides: Synthesis and structural

- filiation. Cationic environment impact on Pr<sup>3+</sup> doped compounds luminescence », *J. Solid State Chem.*, vol. 265, p. 291-298, 2018, doi: 10.1016/j.jssc.2018.06.017.
- [8] C. Frondel, « New data on elpasolite and hagemannite », *Am. Mineral.*, vol. 32, p. 84-87, 1948.
- [9] D. Babel, R. Haegele, G. Pausewang, et F. Wall, « Ueber kubische und hexagonale elpasolithe A<sub>1/2</sub>B<sup>IV</sup>M<sup>III</sup>F<sub>6</sub> », *Mater. Res. Bull.*, vol. 8, n° 12, p. 1371-1382, 1973, doi: 10.1016/0025-5408(73)90021-4.
- [10] R. D. Shannon et C. T. Prewitt, « Effective ionic radii in oxides and fluorides », *Acta Crystallogr. B*, vol. 25, n° 5, p. 925-946, 1969, doi: 10.1107/S0567740869003220.
- [11] P. Mesnard, « Luminescence de Ce<sup>3+</sup> et Pr<sup>3+</sup> dans les fluorures denses en vue de la réalisation de cristaux scintillateurs à déclin rapide », thèse de doctorat en chimie, sous la direction de C. Fouassier, université de Bordeaux, 1997
- [12] P. Gravereau *et al.*, « Two Examples of Unusual Cases of X-Ray Rietveld Refinements: The Hygroscopic Fluoride Rb<sub>2</sub>KYF<sub>6</sub> and the Intermetallic UM<sub>2</sub>Sn(M=Co, Rh) », *Mater. Sci. Forum*, vol. 166-169, p. 671-676, 1994, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.166-169.671.
- [13] X. Yi *et al.*, « K<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup> red phosphor: room-temperature synthesis and electronic/vibronic structures », *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, n° 8, p. 2069-2076, 2018, doi: 10.1039/C7TC05784A.
- [14] V. I. Zinenko et N. G. Zamkova, « Theory of an Fm-3m→I4/m structural phase transition in an Rb<sub>2</sub>KScF<sub>6</sub> crystal », *J. Exp. Theor. Phys.*, vol. 91, n° 2, p. 314-323, 2000, doi: 10.1134/1.1311990.
- [15] D. Yang, L. Liao, Q. Guo, L. Mei, et H. Liu, « Crystal structure and luminescence properties of a novel cryolite-type K<sub>3</sub>LuF<sub>6</sub>:Ce<sup>3+</sup> phosphor », *J. Solid State Chem.*, vol. 277, p. 32-36, 2019, doi: 10.1016/j.jssc.2019.05.022.
- [16] A. M. Glazer, « The classification of tilted octahedra in perovskites », *Acta Crystallogr. B*, vol. 28, n° 11, p. 3384-3392, 1972, doi: 10.1107/S0567740872007976.
- [17] P. M. Woodward, « Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations », *Acta Crystallogr. B*, vol. 53, n° 1, p. 32-43, 1997, doi: 10.1107/S0108768196010713.
- [18] O. Bock et U. Müller, « Symmetrieverwandtschaften bei Varianten des Perowskit-Typs », *Acta Crystallogr. B*, vol. 58, n° 4, p. 594-606, 2002, doi: 10.1107/S0108768102001490.
- [19] C. J. Howard, B. J. Kennedy, et P. M. Woodward, « Ordered double perovskites ± a group-theoretical analysis », vol. 59, p. 463-471, 2003, doi : 10.1107/S0108768103010073
- [20] L. Landau, « The theory of phase transition », *Nature*, p. 840-841, 1936.
- [21] H. W. Mayer, D. Reinen, et G. Heger, « Struktur und Bindung in Uebergangsmetall-Fluoriden MII MeIV F<sub>6</sub>. Neutronenbeugungs-Strukturuntersuchungen an CaSnF<sub>6</sub>, FeZrF<sub>6</sub>, und CrZrF<sub>6</sub> », *J. Solid State Chem.*, vol. 50, p. 213-224, 1983, doi: 10.1016/0022-4596(83)90190-1.
- [22] K. S. Aleksandrov, S. V. Misyul, M. S. Molokeev, et V. N. Voronov, « Structures of distorted phases and critical and noncritical atomic displacements of elpasolite Rb<sub>2</sub>KInF<sub>6</sub> during phase transitions », *Phys. Solid State*, vol. 51, n° 12, p. 2505-2512, 2009, doi: 10.1134/S1063783409120130.
- [23] L. Cornu *et al.*, « Discussion on the Structure Stability and the Luminescence Switch under Irradiation of a Ce-Doped Elpasolite Compound », *Chem. - Eur. J.*, vol. 21, n° 13, p. 5242-5251, 2015, doi: 10.1002/chem.201405784.
- [24] S. K. Saroj, P. Rawat, M. Gupta, G. Vijaya Prakash, et R. Nagarajan, « Double Perovskite K<sub>3</sub>InF<sub>6</sub> as an Upconversion Phosphor and Its Structural Transformation Through Rubidium Substitution: Double Perovskite K<sub>3</sub>InF<sub>6</sub> as an Upconversion Phosphor and Its Structural Transformation Through Rubidium Substitution », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, n° 44, p. 4826-4833, 2018, doi: 10.1002/ejic.201801123.

- 
- [25] J. Réau, « Phase transitions and ionic transport in  $K_3InF_6$  », *Solid State Ion.*, vol. 127, n° 3-4, p. 301-308, 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(99)00302-1.
- [26] H. Bode et E. Voss, « Strukturen der Hexafluorometallate(III) », *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 290, n° 1-2, p. 1-16, 1957, doi: 10.1002/zaac.19572900102.
- [27] W. H. Baur, « The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group », *Acta Crystallogr. B*, vol. 30, n° 5, p. 1195-1215, 1974, doi: 10.1107/S0567740874004560.
- [28] K. Robinson, G. V. Gibbs, et P. H. Ribbe, « Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra », *Science*, vol. 172, n° 3983, p. 567-570, 1971, doi: 10.1126/science.172.3983.567.
- [29] I. D. Brown et D. Altermatt, « Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database », *Acta Crystallogr. B*, vol. 41, n° 4, p. 244-247, 1985, doi: 10.1107/S0108768185002063.
- [30] A. A. Udovenko et N. M. Laptash, « Dynamic orientational disorder in crystals of fluoroelpasolites, structural refinement of  $(NH_4)_3AlF_6$ ,  $(NH_4)_3TiOF_5$  and  $Rb_2KTiOF_5$  », *Acta Crystallogr. B*, vol. 67, n° 6, p. 447-454, 2011, doi: 10.1107/S0108768111044867.
- [31] K. Nakamoto, « Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds », *Handb. Vib. Spectrosc.*, USA: John Wiley & Sons, Inc, 6<sup>th</sup> edition, 2009, doi : 10.1002/9780470405840.
- [32] O. Laporte, « Die Struktur des Eisenspektrums », *Z. Für Phys.*, vol. 23, n° 1, p. 135-175, 1924, doi: 10.1007/BF01327582.
- [33] R. R. Lewis, « Parity conservation in atoms: Testing Laporte's rule », *Hyperfine Interact.*, vol. 4, n° 1-2, p. 3-24, 1978, doi: 10.1007/BF01021797.
- [34] W. M. Yen, S. Shionoya, et H. Yamamoto, « Phosphor handbook », 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2007.
- [35] S. Mroczkowski, « Preparation of  $Rb_2NaYF_6 : Ce^{3+}$  and  $Cs_2NaYF_6 : Ce^{3+}$ - A prospect for tunable lasers in the blue-green wavelength », vol. 110, p. 259-265, 1985, doi : 10.1016/0022-5088(85)90332-7.
- [36] B. F. Aull et H. P. Jenssen, « Impact of ion-host interactions on the  $5d$ -to- $4f$  spectra of lanthanide rare-earth-metal ions. II. The Ce-doped elpasolites », *Phys. Rev. B*, vol. 34, n° 10, p. 6647-6655, 1986, doi: 10.1103/PhysRevB.34.6647.
- [37] A. Fukuda, « Jahn-Teller Effect on the Structure of the Emission Produced by Excitation in the A Band of KI: TI-Type Phosphors. Two Kinds of Minima on the  $\Gamma_4^-(^3T_{1u})$  Adiabatic Potential-Energy Surface », *Phys. Rev. B*, vol. 1, n° 10, p. 4161-4178, 1970, doi: 10.1103/PhysRevB.1.4161.
- [38] D. Klick et H. G. Drickamer, « High-pressure studies of Jahn-Teller-split luminescence in alkali halides doped with  $In^+$  and  $Tl^+$  », *Phys. Rev. B*, vol. 17, n° 3, p. 952-963, 1978, doi: 10.1103/PhysRevB.17.952.
- [39] A. Fukuda, « Magnetic Field Effect on the Triplet Relaxed Excited States Responsible for the  $A_T$  and  $A_X$  Emission bands of  $Ga^+$  and  $In^+$  Centers in Alkali Halides », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 40, n° 3, 1976, doi: 10.1143/JPSJ.40.776.
- [40] A. I. Popov et I. Plavina, « Photostimulated emission of KBr-In previously exposed to UV- or X-radiation », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 101, p. 252-254, 1995.
- [41] V. S. Sivasankar, K. Schmitt, et P. W. M. Jacobs, « Luminescence and decay times of  $CsI : In^+$  », *J. Lumin.*, vol. 33, n° 4, p. 409-426, 1985, doi: 10.1016/0022-2313(85)90110-3.
- [42] L. Cornu *et al.*, « Discussion on the Structure Stability and the Luminescence Switch under Irradiation of a Ce-Doped Elpasolite Compound », *Chem. - Eur. J.*, vol. 21, n° 13, p. 5242-5251, 2015, doi: 10.1002/chem.201405784.

- [43] L. Cornu, M. Gaudon, O. Toulemonde, P. Veber, et V. Jubera, « Optical contrast and cycling of bistable luminescence properties in  $\text{Rb}_2\text{KIn}_{(1-x)}\text{Ce}_x\text{F}_6$  compounds », *Dalton Trans*, vol. 45, n° 8, p. 3380-3387, 2016, doi: 10.1039/C5DT04772B.
- [44] Chr. K. Jørgensen, « Absorption spectra of transition group complexes of sulphur-containing ligands », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 24, n° 12, p. 1571-1585, 1962, doi: 10.1016/0022-1902(62)80011-6.
- [45] Chr. K. Jørgensen, « Spectroscopy of Transition-Group Complexes », in *Advances in Chemical Physics*, I. Prigogine, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007, p. 33-146.
- [46] A. L. Tchougréeff et R. Dronskowski, « Nephelauxetic effect revisited », *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 109, n° 11, p. 2606-2621, 2009, doi: 10.1002/qua.21989.
- [47] J. Olchowka, « Structural versus optical properties in selected Bismuth based oxo-salts and compounds », thèse de doctorat en chimie, sous la direction de O. Mentré et C. Wickleder, Université de Lille 1 et Universität-Gesamthochschule, 2015.
- [48] V. K. Fajans, « Struktur und Deformation der Elektronenfüllen in ihrer Bedeutung für die chemischen und optischen Eigenschaften anorganischer Verbindungen. », *Nat.-Wiss.*, vol. 10, p. 165-172, 1923, doi: 10.1007/BF01552365.
- [49] K. Fajans et G. Joos, « Molrefraktion von Ionen und Molekülen im Lichte der Atomstruktur 9. », *Z. Für Phys.*, vol. 23, n° 1, p. 1-46, 1924, doi: 10.1007/BF01327574.
- [50] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier Villars. Paris, 1963.
- [51] J. K. Lees et P. A. Flinn, « Mössbauer Effect in Tin Compounds: Interpretation of Isomer Shifts and Determination of the Nuclear Radius Change in  $^{119}\text{Sn}$  », *J. Chem. Phys.*, vol. 48, n° 2, p. 882-889, 1968, doi: 10.1063/1.1668729.
- [52] E. M. Baggio et T. Sonnino, « Isomer Shift and Electronegativity in Compounds of Tin and Group-VI Elements », *J. Chem. Phys.*, vol. 52, n° 7, p. 3786, 1970, doi: 10.1063/1.1673558.
- [53] H. Yu *et al.*, « Enhanced photoluminescence and initial red laser operation in Pr:  $\text{CaF}_2$  crystal via co-doping  $\text{Gd}^{3+}$  ions », *Mater. Lett.*, vol. 206, p. 140-142, 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.07.019.
- [54] I. A. Boiaryntseva et A. V. Gektin, « The influence of praseodymium concentration on the luminescence properties of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$  ( $0.002 \leq x \leq 0.35$ ) », *Opt. Spectrosc.*, vol. 113, n° 2, p. 162-164, 2012, doi: 10.1134/S0030400X12080036.
- [55] W. T. Carnall, P. R. Fields, et K. Rajnak, « Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , and  $\text{Tm}^{3+}$  », *J. Chem. Phys.*, vol. 49, n° 10, p. 4424-4442, 1968, doi: 10.1063/1.1669893.
- [56] A. Stanulis, A. Katelnikovas, M. Van Bael, A. Hardy, A. Kareiva, et T. Justel, « Photoluminescence of  $\text{Pr}^{3+}$ -doped calcium and strontium stannates », *J. Lumin.*, vol. 172, p. 323-330, 2016, doi: 10.1016/j.jlumin.2015.11.021.
- [57] D. K. Mohanty et V. K. Rai, « Photoluminescence Studies of  $\text{Pr}^{3+}$  Doped Lead Germanate Glass », *J. Fluoresc.*, vol. 21, n° 4, p. 1455-1460, 2011, doi: 10.1007/s10895-010-0830-y.
- [58] T. Som et B. Karmakar, « Nephelauxetic effect of low phonon antimony oxide glass in absorption and photoluminescence of rare-earth ions », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 79, n° 5, p. 1766-1782, 2011, doi: 10.1016/j.saa.2011.05.054.
- [59] A. A. Khokhryakov, A. O. Vershinin, A. S. Paivin, et A. A. Lizin, « Electronic spectra of praseodymium trifluoride solutions in molten alkali metal fluorides », *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 60, n° 12, p. 1573-1577, 2015, doi: 10.1134/S0036023615120128.



- 
- [60] E. Antic-Fidancev, « Simple way to test the validity of  $^{2S+1}L_J$  barycenters of rare earth ions (e.g  $4f^2$ ,  $4f^3$  and  $4f^6$  configurations) », *J. Alloys Compounds*, vol. 300-301, p. 2-10, 2000, doi: 10.1016/S0925-8388(99)00695-7.
- [61] B. Lei, B. Li, H. Zhang, L. Zhang, Y. Cong, et W. Li, « Synthesis and Luminescence Properties of Cube-Structured  $\text{CaSnO}_3/\text{RE}^{3+}$  (RE = Pr, Tb) Long-Lasting Phosphors », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 7, p. H623-H630, 2007, doi: 10.1149/1.2734775.
- [62] K. Goto, Y. Nakachi, et K. Ueda, « Photoluminescence properties of Pr doped and Tb–Mg codoped  $\text{CaSnO}_3$  with perovskite structure », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 17, p. 5885-5889, 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.10.060.
- [63] W. Jia, A. Pérez-Andújar, et I. Rivera, « Energy Transfer Between  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  in Doped  $\text{CaTiO}_3$  », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, n° 7, p. H161, 2003, doi: 10.1149/1.1576775.
- [64] P. A. Tanner et Y. Y. Yeung, « Nephelauxetic Effects in the Electronic Spectra of  $\text{Pr}^{3+}$  », *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, n° 41, p. 10726-10735, 2013, doi: 10.1021/jp408625s.
- [65] G. Blasse, W. Schipper, et J. J. Hamelink, « On the quenching of the luminescence of the trivalent cerium ion », *Inorganica Chim. Acta*, vol. 189, n° 1, p. 77-80, 1991, doi: 10.1016/S0020-1693(00)80392-8.
- [66] A. Borisevitch, A. Dosovitski, A. Fedorov, M. Korzhik, et O. Missevitch, « Scintillation of Some Germanates and Stannates Doped With  $\text{Ce}^{3+}$  », *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 56, n° 4, p. 2271-2274, 2009, doi: 10.1109/TNS.2009.2024416.
- [67] R. Reisfeld et L. Boehm, « Luminescence and Nonradiative Relaxation of  $\text{PbZ}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , and  $\text{Bi}^{3+}$  in Oxide Glasses », *J. Solid State Chem.*, vol. 15, p. 140-150, 1974, doi: 10.1016/0022-4596(75)90237-6.
- [68] S. Asano et N. Yamashita, « Luminescence du centre dimère des ions  $\text{Sn}^{2+}$  dans le phosphore  $\text{CaSe}$  », *Phys. Status Solidi B*, vol. 94, n° 2, p. 577-582, 1979, doi: 10.1002/pssb.2220940229.
- [69] M. S. Pidzyrailo, V. V. Vistovsky, et O. T. Antonyak, « Impurity luminescence of  $\text{K}_2\text{ZnI}_4:\text{Sn}$  crystals », *Opt. Commun.*, vol. 199, n° 1-4, p. 149-153, 2001, doi: 10.1016/S0030-4018(01)01592-9.
- [70] J. Nara et S. Adachi, « Optical properties of  $\text{KCl}:\text{Sn}^{2+}$  phosphors synthesized from aqueous  $\text{KCl}/\text{SnCl}_2$  solutions », *J. Appl. Phys.*, vol. 110, n° 11, p. 1-8, 2011, doi: 10.1063/1.3664916.
- [71] V. Hizhnyakov, S. Zazubovich, et T. Soovik, « Kinetics and Temperature Dependences of Polarized Emission of Anisotropic Tin Centres in Alkali Halides », *Phys. Status Solidi B*, vol. 66, n° 2, p. 727-738, 1974, doi: 10.1002/pssb.2220660238.
- [72] Zh. Egemberdiev, V. Seeman, S. Zazubovich, et N. Jaanson, « Polarized luminescence and EPR study of  $\text{Sn}^+$  centres in  $\text{KCl}:\text{SnCl}_2$  crystals », *Phys. Status Solidi B*, vol. 92, n° 1, p. 335-345, 1979, doi: 10.1002/pssb.2220920139.
- [73] R. Aceves, U. Caldiño G, J. Rubio O, et E. Camarillo, « Nonradiative energy transfer  $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$  in monocrystalline  $\text{KBr}$  », *J. Lumin.*, vol. 65, n° 3, p. 113-119, 1995, doi: 10.1016/0022-2313(95)00069-3.
- [74] T. Tsuboi et P. Silfsten, « Time-resolved spectroscopy of the luminescence in  $\text{KBr}:\text{Sn}^{2+}$  crystals », *Phys. Rev. B*, vol. 43, n° 2, p. 1777-1780, 1991, doi: 10.1103/PhysRevB.43.1777.
- [75] A. Scacco et P. W. M. Jacobs, « Emission spectra of  $\text{KBr}:\text{Sn}^{2+}$  », *J. Lumin.*, vol. 26, p. 393-409, 1982.
- [76] D. Simkin, J. P. Martin, L. S. Dang, et Y. Kamishina, « Determination of excited state symmetry and g-value from the magnetic field dependence of the radiative decay time:  $\text{KI}:\text{In}^+$  and  $\text{KI}:\text{Sn}^{2+}$  », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 65, p. 569-573, 1979, doi: 10.1016/0009-2614(79)80293-6.

- [77] L. S. Dang, P. W. M. Jacobs, et D. J. Simkin, « Polarisation of the luminescence from  $\text{KI:Sn}^{2+}$  », *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 18, n° 18, p. 3567-3579, 1985, doi: 10.1088/0022-3719/18/18/021.
- [78] P. W. M. Jacobs, Y. Kamishina, L. L. Coatsworth, et M. J. Stillman, « Luminescence of  $\text{KI:Sn}^{2+}$  », *J. Lumin.*, vol. 18-19, p. 619-622, 1979, doi: 10.1016/0022-2313(79)90205-9.
- [79] J. De Kinder, E. Goovaerts, et D. Schoemaker, « Observation of absorption and subsequent luminescence from the relaxed excited state of  $\text{Sn}^{2+}$  in KI », *Solid State Commun.*, vol. 66, n° 11, p. 1145-1148, 1988, doi: 10.1016/0038-1098(88)91121-0.
- [80] Y. Kamishina, V. S. Sivasankar, et P. W. M. Jacobs, « Optical absorption spectrum of  $\text{KI:Sn}^{2+}$  : Experimental results », *J. Chem. Phys.*, vol. 76, n° 10, p. 4677-4680, 1982, doi: 10.1063/1.442782.
- [81] M. Kondo et S. Adachi, « Optical Properties of  $\text{NaCl:Sn}^{2+}$  Phosphor Synthesized from Aqueous  $\text{NaCl/SnCl}_2/\text{HCl}$  Solution », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, n° 1, p. R9-R15, 2013, doi: 10.1149/2.029301jss.
- [82] J. Li *et al.*, « Antimony doped  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  with bright and stable emission », *Front. Optoelectron.*, vol. 12, n° 4, p. 352-364, 2019, doi: 10.1007/s12200-019-0907-4.
- [83] Z. Tan *et al.*, « Highly Efficient Blue-Emitting Bi-Doped  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  Perovskite Variant: Photoluminescence Induced by Impurity Doping », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, n° 29, p. 1801131, 2018, doi: 10.1002/adfm.201801131.
- [84] G. Dénès et A. Muntasar, « Bonding in the Doubly Disordered  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Cl}_{1+y}\text{F}_{1-y}$  Solid Solution », *Hyperfine Interact.*, vol. 153, n° 1-4, p. 91-119, 2004, doi: 10.1023/B:HYPE.0000024716.20800.7a.
- [85] J. P. Yesinowski, H. Eckert, et G. R. Rossman, « Characterization of Hydrous Species in Minerals by 1367 High-speed  $^1\text{H}$  MAS-NMR », *J Am Chem Soc*, vol. 110, p. 1367-1375, 1988, doi: 10.1021/ja00213a007.
- [86] M. Ahrens, G. Scholz, et E. Kemnitz, « An empirical model to calculate  $^{19}\text{F}$  isotropic chemical shifts in alkali-hexafluoroaluminates », *J. Fluor. Chem.*, vol. 130, n° 4, p. 383-388, 2009, doi: 10.1016/j.jfluchem.2009.01.001.
- [87] H. Faget-Guengard et J. M. Bobe, « NMR study of atomic motions of fluorine in the elpasolite-type compounds  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  and  $\text{Ti}_2\text{KInF}_6$  », *J. Alloys Compd.*, p. 5, 1996.
- [88] S. J. Baxter, B. R. Hester, B. R. Wright, et A. P. Wilkinson, « Controlling the Negative Thermal Expansion and Response to Pressure in  $\text{ReO}_3$ -type Fluorides by the Deliberate Introduction of Excess Fluoride:  $\text{Mg}_{1-x}\text{Zr}_{1+x}\text{F}_{6+2x}$ ,  $x = 0.15, 0.30, 0.40, \text{ and } 0.50$  », *Chem. Mater.*, vol. 31, n° 9, p. 3440-3448, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b00592.



## Chapitre 3 : Absorption rédox photo-induite dans le système ZnO/MoO<sub>3</sub>

### Introduction

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au mélange de poudres ZnO et MoO<sub>3</sub> car nous avons découvert que ce système composite à hétérojonction présente un photochromisme exceptionnel dont l'intensité de coloration est corrélée à la puissance de la source d'excitation UV. En effet, un mélange fortuit dans un simple mortier agate d'une poudre ZnO commerciale et d'une poudre de MoO<sub>3</sub> commerciale a provoqué un changement de couleur (bleuissement) intense en quelques minutes sous irradiation solaire et un auto-blanchiment en quelques heures dans l'obscurité.

Nous avons ainsi, dans un premier temps, effectué une étude préliminaire visant à définir le mécanisme régissant le photochromisme de ce système et à fixer les paramètres de mesures et d'irradiation pour la suite de l'étude.

Dans un deuxième temps, les poudres commerciales fournies par Alfa Aesar de ZnO (CAS-1314-13-2, D03Y023) et de MoO<sub>3</sub> (CAS-1313-27-5, E01S050) ont été étudiées en termes de morphologie, de couleur de corps et de propriétés électroniques. La même étude a été effectuée sur des mélanges après le co-broyage de ces deux oxydes. L'impact des paramètres préliminaires tels que le ratio massique entre ces deux oxydes, le mode de broyage et l'état de surface de chaque oxyde a été caractérisé. Le mélange commercial résultant de la combinaison optimale des paramètres préliminaires a été nommé « mélange de référence ». Ces paramètres ont systématiquement été appliqués dans la suite de l'étude. Le mélange de référence a enfin été caractérisé en termes d'efficacité de coloration, de cinétique photochromique et de réversibilité.

Dans un dernier et troisième temps, des oxydes de zinc et de molybdène ont été synthétisés au laboratoire à l'aide du procédé polyol décrit plus loin. L'impact de divers paramètres de synthèse et traitements thermiques a été étudié une nouvelle fois pour chaque oxyde séparément. Ensuite, différentes associations d'oxydes de synthèse et/ou d'oxyde commerciaux ont été envisagés. Elles ont systématiquement été comparées au mélange de référence. Les oxydes de zinc synthétisés dans notre laboratoire présentent des morphologies et une densité électronique préexistantes à l'intérieur de leurs bandes de conduction différentes en comparaison des échantillons commerciaux. Nous avons ainsi étudié dans une première partie l'impact de la variation de la quantité d'oxygène (synthèse d'oxydes sous-stœchiométriques en oxygène) et de l'introduction d'ions dopants aliovalent sur le photochromisme aller et retour de mélanges constitués de différents oxydes de zinc broyés avec une

---

poudre d'oxyde de molybdène commercial. L'efficacité d'auto-blanchiment (possibilité de revenir aux propriétés optiques du matériau initial sans aucune détérioration, et plus ou moins rapidement) et la cinétique des phénomènes de photochromisme de ces mélanges ont aussi été discutées. La synthèse polyol permet de faire varier la taille et la couleur de corps de l'oxyde de molybdène. Ainsi, dans une seconde partie, nous avons défini l'impact de l'oxyde de molybdène sur le photochromisme aller du matériau. Pour ce faire, deux broyages différents ont été envisagés et caractérisés en termes de profondeur et de cinétique de bleuissement. Le premier broyage est celui rassemblant un ZnO commercial avec un MoO<sub>3</sub> de couleur claire possédant des cristallites plus petites que la poudre commerciale. Le second broyage est constitué du ZnO qui s'était avéré le plus efficace lorsqu'il était associé au MoO<sub>3</sub> commercial, avec un MoO<sub>3</sub> déjà coloré avant toute irradiation et dont les cristallites ont la taille la plus réduite.

## I. Etude préliminaire :

### I.1. Bref état de l'art sur le photochromisme des oxydes de métaux de transition.

Comme mentionné (chapitre 1 II.5.1.b), les semi-conducteurs à large bande interdite [1] tels que MoO<sub>3</sub> [2–4], WO<sub>3</sub> [5–13], TiO<sub>2</sub> [14–17], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [18], ou Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [18], [19] présentent seuls, un photochromisme reposant sur la photoréductibilité sous irradiation UV de l'élément métallique. Le photochromisme de l'oxyde WO<sub>3</sub> a été découvert par Deb *et al.* [20]. Il est le candidat le plus largement étudié parmi les matériaux photochromiques inorganiques. Il présente en effet la meilleure efficacité photochromique : il offre le plus large contraste optique entre les états blanchis et colorés. Deux revues récentes de Jiang *et al.* [11] et Yao *et al.* [9] ont annoncé les différentes avancées réalisées sur les matériaux photochromiques à base de WO<sub>3</sub>. Ces travaux montrent une forte limitation du photochromisme des oxydes de métaux de transition. En effet, il existe une mauvaise réversibilité, la récupération de l'état blanchi n'étant accessible que par des traitements oxydants (thermiques ou chimiques).

En outre, l'efficacité photochromique des oxydes inorganiques peut être augmentée en utilisant différentes stratégies, notamment par une combinaison de ces composés avec d'autres matériaux organiques ou inorganiques. Ces combinaisons mènent à la création d'interfaces solide-solide décrites comme des barrières de Schottky, qui aident à la déplétion des charges (c'est-à-dire à la séparation spatiale des trous de la bande de valence et des électrons de la bande de conduction créés par irradiation) et favorisent ainsi les réactions photo-redox. Dans ce type de matériaux, il a été

observé à travers de nombreuses études réalisées par Yao *et al.* [21–24] que le MoO<sub>3</sub> utilisé seul présente un contraste photochromique peu satisfaisant.

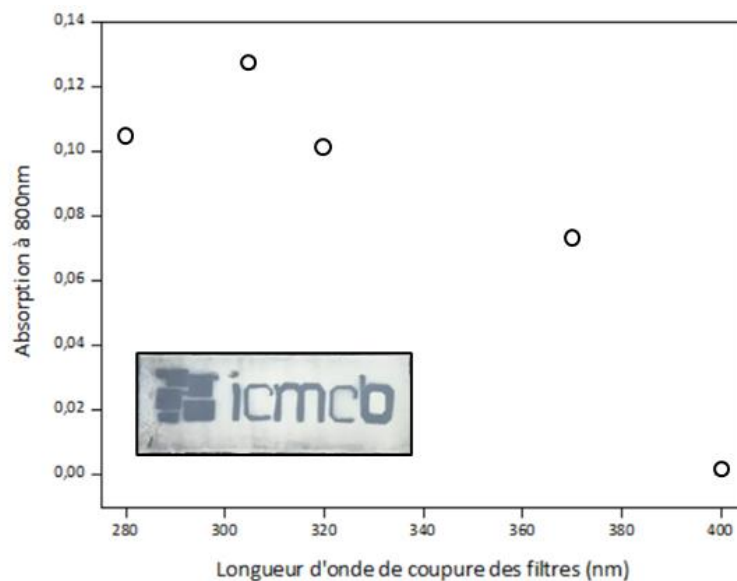
Néanmoins, sa combinaison avec des nanoparticules d'or ou de platine conduit à une amélioration drastique du photochromisme grâce à la formation de barrières de Schottky. Cet effet est particulièrement mis en évidence en termes de contraste de transmittance solaire entre les états blanchis et colorés pour des films composites en couches minces. L'amélioration du photochromisme pour des échantillons en couches minces de MoO<sub>3</sub>/Au ou de MoO<sub>3</sub>/Pt s'explique par la capture des paires électron-trou par les métaux Au et Pt induisant une durée de vie de séparation plus longue. Ce phénomène présente de fortes analogies avec l'effet d'amélioration photocatalytique lorsque ces métaux nobles sont déposés sur des surfaces semi-conductrices inorganiques [25–27] (cf chapitre 1 II.5.1.i).

En parallèle, Quevedo-Lopez *et al.* [28] ont montré que sous exposition UV, la génération de centres colorés dans des films en couches minces de MoO<sub>3</sub> est plus efficace lorsque ces couches sont recouvertes d'un substrat amorphe de CdS. Ce phénomène est attribuable à la formation d'une barrière Schottky à l'interface des deux semi-conducteurs inorganiques. La combinaison de WO<sub>3</sub> et CdS conduit de manière similaire à une activité photochromique accrue, comme le montrent Zhao *et al.* [29]. Une amélioration du photochromisme de MoO<sub>3</sub> ou de WO<sub>3</sub> grâce à leur combinaison avec un semi-conducteur de type oxyde a été récemment explorée. Ces études proposent la formation de divers poudres/films composites comprenant par exemple : MoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>[30–32], ZnO-WO<sub>3</sub>[33], TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>[34–36], TiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>[37], [38], etc. D'autres articles proposent des particules cristallines-amorphes WO<sub>3</sub>-WO<sub>3-x</sub> [39] dans lesquelles il existe une source abondante de protons et de nombreuses lacunes d'oxygène situées au niveau des homo-jonctions entre les particules stœchiométriques et sous-stœchiométriques en oxygène.

Dans le prolongement de ces travaux, nous allons examiner dans cette thèse le photochromisme exceptionnel issu d'une poudre composite à hétérojonction de ZnO/MoO<sub>3</sub>. Par ailleurs, la possibilité de neutraliser l'effet du photochromisme ou de régler le comportement réversible à l'aide de traitement avec des gaz oxydants a conduit à réinterpréter le mécanisme redox initialement proposé dans les années 60 par Deb *et al.* [20]. Les auteurs y décrivent un photochromisme non réversible de WO<sub>3</sub> ou de MoO<sub>3</sub> à cause de la formation de bronzes de tungstène ou de molybdène. Notre objectif est de rediscuter le mécanisme à l'origine du photochromisme sur la base d'un mélange ZnO/MoO<sub>3</sub>.

## I.2. Optimisation et calibration de l'irradiation

Après avoir constaté que le mélange des poudres ZnO et MoO<sub>3</sub> bleussait au soleil, nous avons voulu déterminer la plage de longueurs d'onde qui provoquait le plus fort photochromisme. Des irradiations polychromatiques de longueurs d'onde supérieures à une longueur d'onde de coupure ont été réalisées grâce à des filtres passe-bandes hauts (masquant les énergies supérieures à l'énergie de coupure). La figure I-1, représentant l'absorption à 800 nm atteinte au bout de 10 minutes sous irradiation à différentes longueurs d'onde dans les mêmes conditions d'intensité d'exposition, montre qu'un photochromisme efficace nécessite une irradiation légèrement au-dessus de l'énergie de la bande interdite du matériau (~3,3 eV soit ~380 nm). En-deçà, c'est-à-dire en irradiant avec une lumière contenant seulement la partie visible du spectre, aucun bleuissement n'apparaît. Au-delà, c'est-à-dire en irradiant avec une lumière de longueur d'onde supérieure au gap, l'intensité de coloration atteinte varie peu. A partir de cette analyse et au vu du matériel mis à disposition (lampe UV VL-8.LC de 8 W), nous avons fixé la longueur d'onde d'irradiation à 365 nm pour le restant des études.



**Figure I-1** : Absorption à 800 nm après 10 minutes d'irradiation selon la longueur d'onde de coupure du filtre placé au niveau de la source d'excitation. Encart : couche épaisse de ZnO/MoO<sub>3</sub> irradiée pendant 5h à travers un cache pour former le logo ICMCB.

L'encart de la figure I-1 montre par ailleurs qu'il est possible de dessiner n'importe quel motif photochromique grâce à l'utilisation d'un cache et d'une irradiation UV prolongée. Cet encart permet aussi de fixer les idées quant à l'intensité des bleuissements atteints.

Toutes les poudres à irradier ont été placées dans un porte échantillon pour réflexion diffuse cylindrique (dont la vitre est un cercle de 1,8 cm de diamètre). L'échantillon est positionné à 10 cm sous une lampe UV VL-8.LC de 8 W (figure I-2).

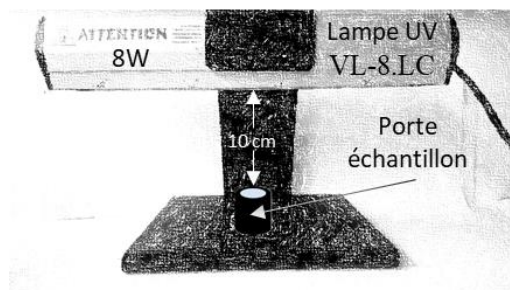


Figure I-2 : Représentation schématique du montage d'irradiation.

Les poudres ont ainsi été exposées à une irradiation UV de faible puissance. En effet, après une mesure à l'aide d'un spectroradiomètre positionné à la place de l'échantillon, nous avons constaté qu'une puissance par unité de surface égale à 5,6 W/m<sup>2</sup> était envoyée sur la surface de l'échantillon. L'irradiance solaire totale moyenne sur une journée (ISTMJ en kW.hr.m<sup>-2</sup>.day<sup>-1</sup>) en 2018 pour Almería en Espagne et Londres en Angleterre<sup>12</sup> a été convertie en intensité d'irradiation (en W.h/m<sup>2</sup>) afin de servir de référence (figure I-3). Nous avons considéré que la portion d'UV (300 < hv < 400nm) représente environ 5% de l'aire totale intégrée du spectre d'irradiance solaire.

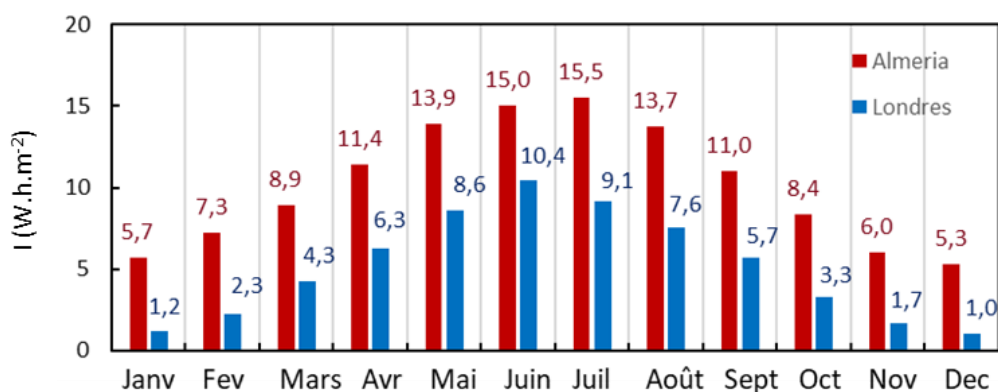


Figure I-3 : Densité surfacique de puissance ou irradiance UV reçue selon la ville et le mois.

D'après la figure I-3, on constate qu'une heure d'irradiation sous cette lampe pour une distance de travail de 10 cm revient à recevoir en moyenne une heure d'UV à Londres en Septembre

<sup>12</sup> <https://www.pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/average-solar-radiation>



---

ou à Alméria en Janvier. Notre irradiance UV est donc relativement faible et correspond à l'irradiance reçue en zone tempérée.

### I.3. Paramètres d'enregistrement de l'absorption du matériau.

Pour chaque échantillon, la réflexion diffuse (%R) en fonction du temps d'irradiation UV sur une plage de longueurs d'onde de 400 à 2500 nm a été enregistrée (cf annexe I.6.). Elle peut être transformée en spectre d'absorption de type Kubelka-Munk selon l'équation :

$$K/S = \frac{(1 - [\%R/100])^2}{(2 * \%R/100)}$$

Ces spectres, en transformées K/S, possèdent une intensité d'absorption proportionnelle à la concentration en chromophore (ici les ions Mo<sup>5+</sup> créés). De tels spectres permettent donc de suivre l'avancement de la photo-réduction et seront donc utilisés plus tard pour les analyses cinétiques. L'ensemble des courbes d'évolution de l'absorption au cours du temps pouvait être ajusté par une courbe sigmoïde selon l'équation :

$$\sum_{2500 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} K/S = A_1 + \frac{(A_2 - A_1)}{(1 + \exp [(t_0 - t) / k])}$$

Avec  $\sum_{2500 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} K/S$ , l'intégrale de la courbe K/S sur la plage de longueur d'onde 400-2500 nm, t et k en minutes représentent respectivement le temps et la pente du point d'inflexion. A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> correspondent aux valeurs asymptotiques de début et de fin de la courbe sigmoïde.

Des diagrammes de Tauc [40], [41] ont été par la suite tracés afin d'extraire précisément l'énergie de la bande interdite des différents oxydes ZnO et MoO<sub>3</sub> à partir des mesures optiques. Ils montrent la quantité hv en abscisse en fonction de la quantité  $(\alpha hv)^{1/r}$  en ordonnée, où α est le coefficient d'absorption du matériau (ici pris comme le rapport K/S). La valeur de l'exposant r indique la nature de la transition. Nous avons considéré être en présence de transitions directes autorisées, c'est à dire celles pour lesquelles r = ½ (r=2 pour des transitions indirectes).

Le tracé résultant possède un régime linéaire distinct qui indique le début de l'absorption. Ainsi, l'extrapolation de ce régime linéaire et son interception avec l'axe des abscisses (absorption nulle) donne l'énergie de la bande interdite optique du matériau.

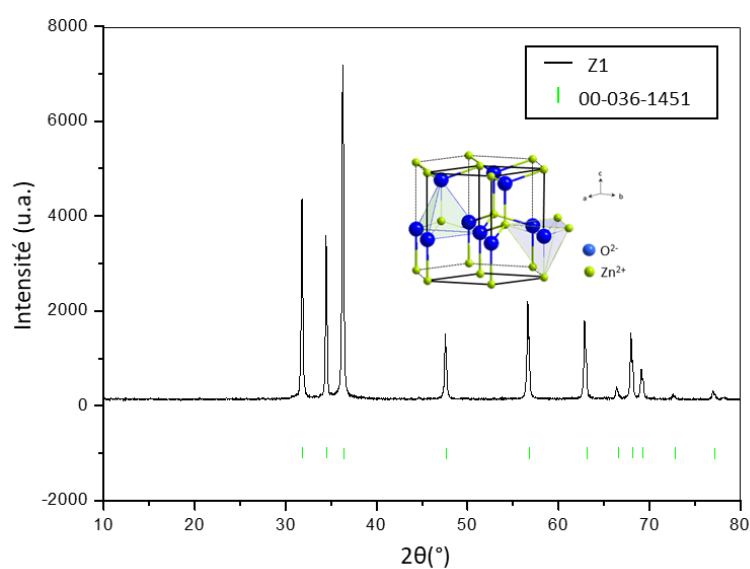
## II. Photochromisme des poudres commerciales ZnO/MoO<sub>3</sub> (Z1/M1)

Comme annoncé précédemment, les poudres commerciales d'oxyde de molybdène (M1) et de zinc (Z1) proviennent du fournisseur Alfa Aesar : CAS-1314-13-2, D03Y023 et CAS-1313-27-5, E01S050.

### II.1. Caractéristique du ZnO commercial (Z1)

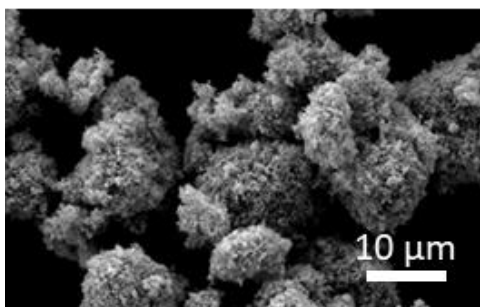
#### II.1.1. Morphologie et caractéristique structurale

A température ambiante, le ZnO cristallise dans la structure hexagonale wurtzite (groupe d'espace P<sub>6</sub>3mc) comme le montre la figure II-1. Les atomes de zinc et d'oxygène sont tous deux en coordination tétraédrique ; les polyèdres formés partagent des sommets communs [42], [43].



**Figure II-1** : Diffractogramme de la poudre d'oxyde de zinc Z1, indexation avec la fiche n° 00-036-1451 et représentation Structure Wurtzite P<sub>6</sub>3mc en encart.

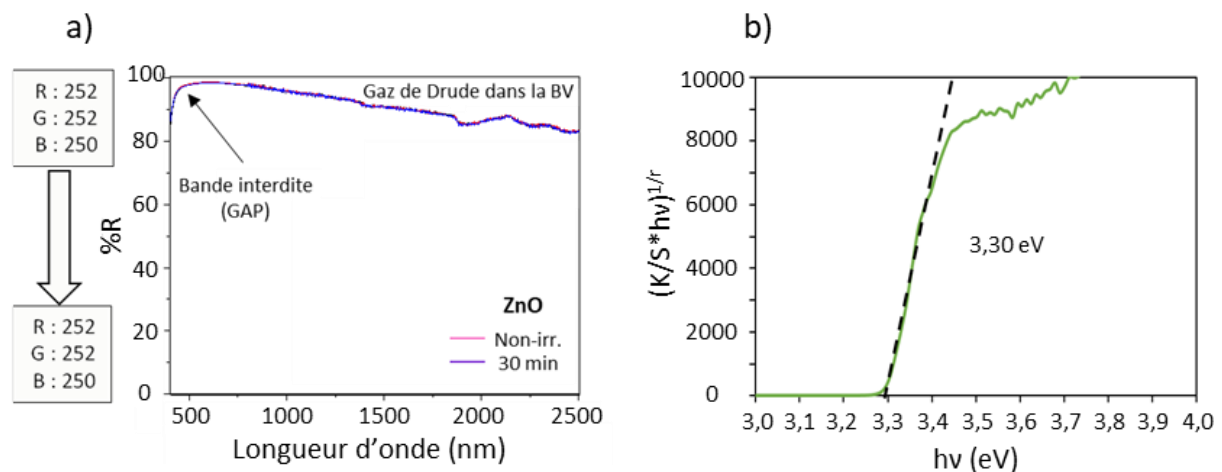
La poudre de ZnO présente des cristallites submicroniques qui s'agglomèrent pour former des amas d'une dizaine de micromètres comme le montre le cliché MEB figure II-2 page suivante.



**Figure II-2** : Images MEB (cf annexe I.8.) et DRX de l'oxyde ZnO commercial (Z1).

## II.1.2. Propriétés optiques

La poudre commerciale de ZnO est blanche. Cela se vérifie rapidement par le spectre de réflexion diffuse qui ne montre aucune absorption dans le domaine de longueurs d'onde visible (figure II-3a). On distingue en première approximation que la position de la bande interdite de cet oxyde est située juste en dessous de 400 nm ce qui lui confère la propriété d'être un semi-conducteur à large bande interdite aux propriétés anti-UV [44], [45]. La diminution de la réflexion diffuse aux faibles énergies (proche infrarouge) est due à l'absorption des électrons intrinsèquement présents (type n) dans la bande de conduction, formant un gaz électronique, appelé gaz de Drude [46]. Ce gaz électronique produit une absorption partielle des rayonnements de trop basse énergie, la longueur d'onde des rayonnements absorbés ainsi que l'intensité d'absorption de ces rayonnements étant corrélées à la concentration de porteurs de charges (électrons libres).



**Figure II-3 :** (a) Spectre de réflexion diffuse et coloration d'un oxyde de zinc (Z1) à l'état initial (courbe rose) et après 30 minutes d'irradiation (courbe bleue). (b) Diagramme de Tauc de Z1.

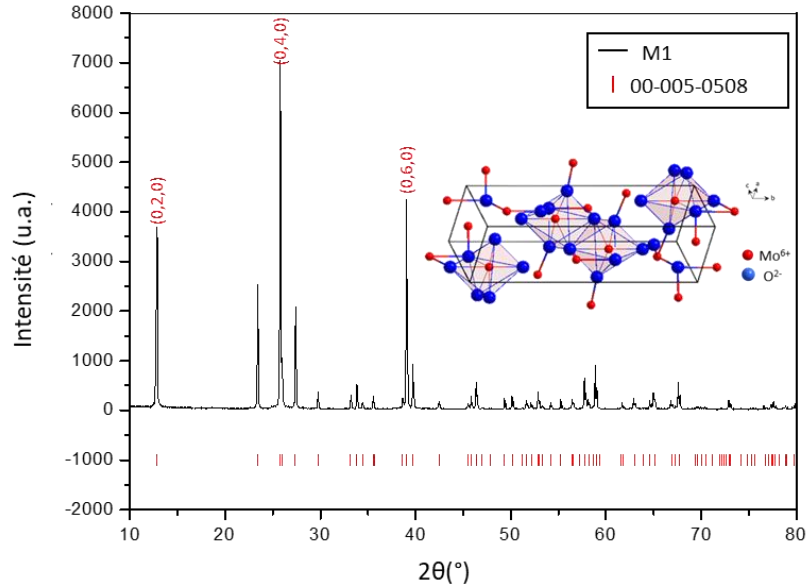
La parfaite superposition des spectres obtenus avant ou après 30 minutes d'irradiation démontre un photochromisme inexistant pour l'oxyde de zinc commercial. Le diagramme de Tauc (figure II-3b) indique une valeur de la bande interdite égale à 3,3 eV conformément aux valeurs reportées dans la littérature [47], [48].

## II.2. Caractéristique du MoO<sub>3</sub> commercial (M1)

### II.2.1. Morphologie et caractéristique structurale

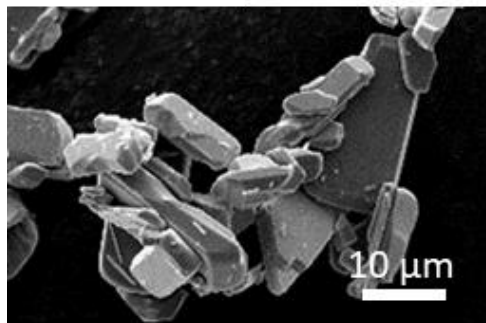
Le diffractogramme sur poudre de MoO<sub>3</sub> révèle que le matériau cristallise en maille orthorhombique (indexé selon la fiche n°00-05-0508). Il est constitué de doubles couches d'octaèdres

MoO<sub>6</sub> partageant des arêtes communes [49]. L'oxyde MoO<sub>3</sub> est ainsi décrit comme une structure lamellaire constituée de doubles couches de molybdène entourées d'ions oxygène, les doubles couches d'octaèdres n'étant reliées entre elles que par des interactions faibles (Van-der-Waals).



**Figure II-4 :** Diffractogramme de la poudre M1, indexation avec la fiche n° 00-005-0508 et représentation de la structure orthorhombique (Pbnm) du trioxyde de Molybdène en encart.

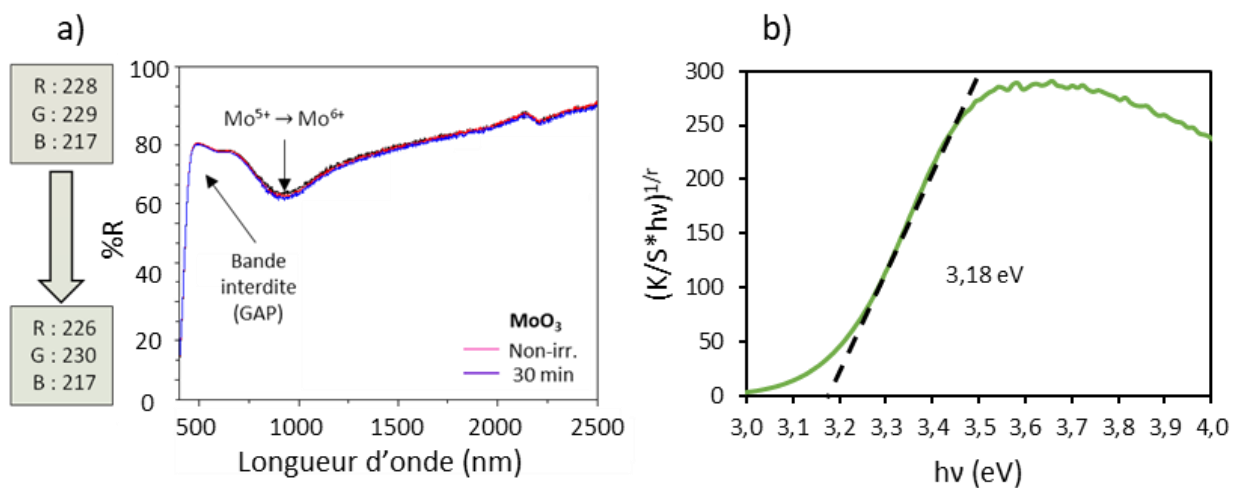
On constate figure II-4 une nette orientation préférentielle selon le plan (0k0) : les pics de cette famille de plans réticulaires sont d'intensité exaltée, laissant penser à une anisotropie de forme du matériau selon cet axe. Le cliché MEB figure II-5 confirme cette hypothèse. La poudre est effectivement constituée de larges plaquettes longues d'une dizaine de micromètres et épaisse de quelques micromètres seulement.



**Figure II-5 :** Images MEB (cf annexe I.8.) et DRX de l'oxyde MoO<sub>3</sub> commercial (M1).

## II.2.2. Propriétés optiques

Cette poudre commerciale est initialement légèrement colorée, de par la présence d'une légère bande d'intervallence  $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ . Il existe donc une faible concentration initiale d'ions  $\text{Mo}^{5+}$  au sein de l'oxyde commercial et celui-ci n'est donc pas parfaitement stœchiométrique en oxygène. Le gap se situe aux alentours de la frontière UV-visible, il est très proche de celui de l'oxyde de zinc. Les mesures de réflexion diffuse avant et après 30 minutes d'irradiation montrent que cet oxyde possède une faible réponse photochromique.



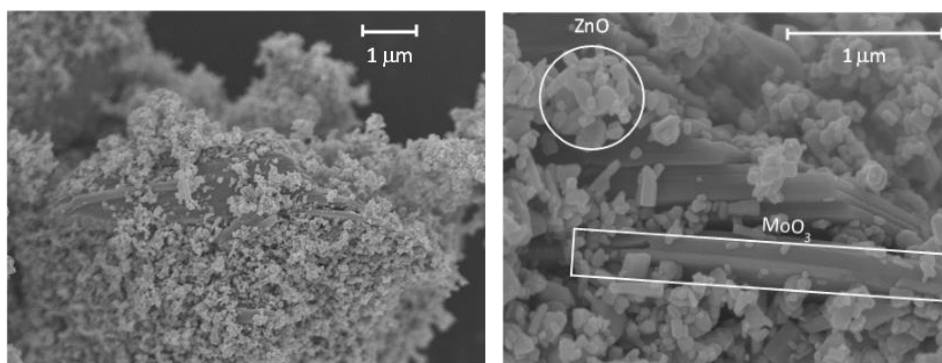
**Figure II-6 :** (a) Spectre de réflexion diffuse et coloration d'un oxyde de molybdène à l'état initial (courbe rose) et après 30 minutes d'irradiation (courbe bleue). (b) Diagramme de Tauc de M1.

Le diagramme de Tauc figure II-6b indique une bande interdite égale à 3,18 eV en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature [50].

## II.3. Propriétés du mélange commercial ZnO/MoO<sub>3</sub> (Z1/M1)

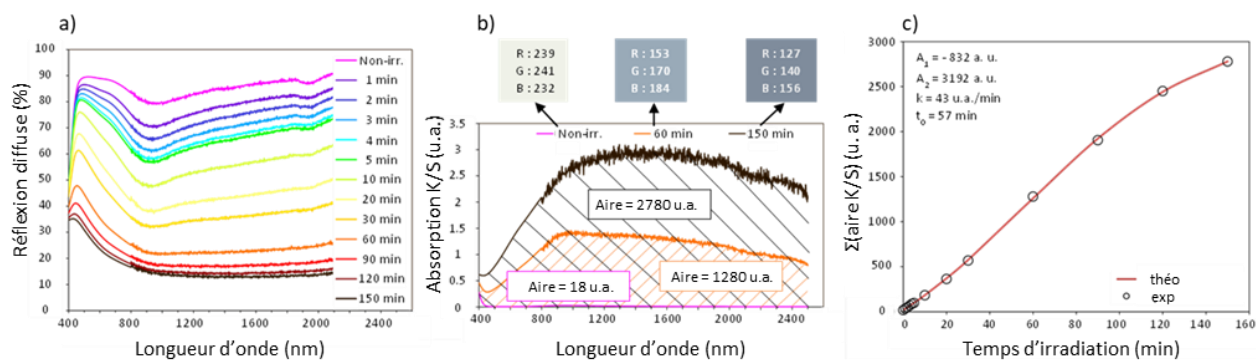
### II.3.1. Photochromisme aller (bleuissement sous irradiation)

Lorsque ces deux oxydes sont co-broyés dans un mortier agate, nous observons que des particules de ZnO, de quelques dizaines de nanomètre, viennent parsemer la surface des plaquettes de MoO<sub>3</sub> amenant à de nombreuses interfaces solide/solide (figure II-7).



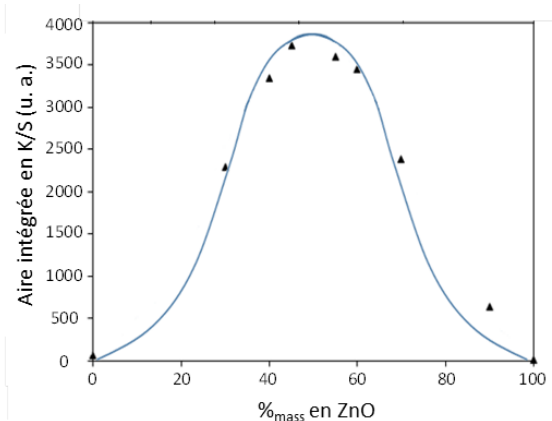
**Figure II-7 :** Images MEB (cf annexe I.8.) du mélange ZnO/ MoO<sub>3</sub> à différentes échelles.

Le mélange de poudres initialement crème se colore rapidement pour atteindre un bleu peu saturé en seulement 60 minutes d'irradiation (figure II-8). La cinétique associée à cette absorption peut être ajustée en considérant une sigmoïde (courbe en S) (voir section I.3.). Dans ces conditions, le temps caractéristique d'inflexion ( $t_0$ ) est proche de l'heure.



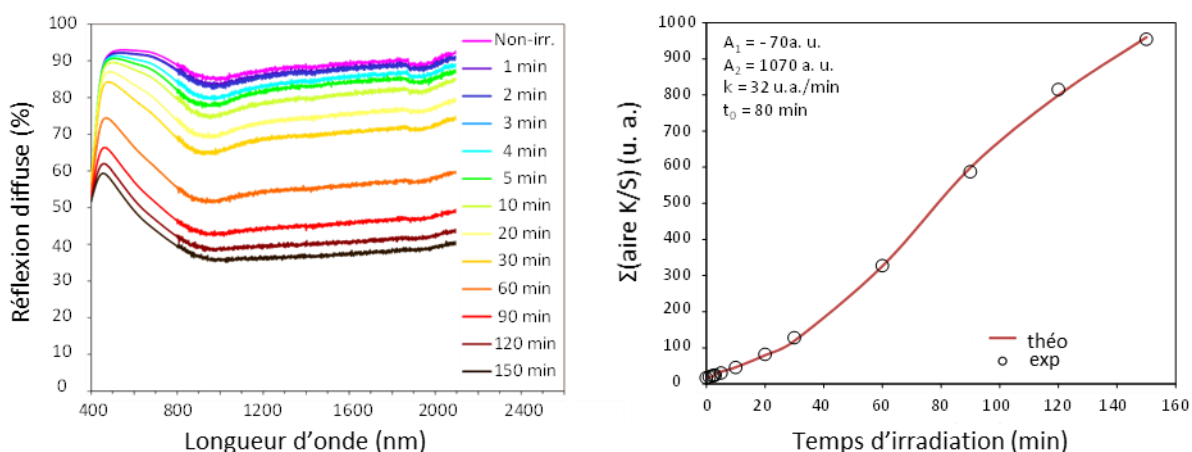
**Figure II-8 :** (a) Evolution des spectres de réflexion diffuse du mélange en fonction du temps d'irradiation UV, (b) Absorption de type Kubelka-Munk (K/S) pour trois temps d'irradiation caractéristiques et ses couleurs associées et (c) évolution de l'aire intégrée de l'absorption K/S totale entre 400 et 2500 nm en fonction du temps d'irradiation.

Une étude de l'absorption atteinte après 3 heures d'irradiation a été effectuée pour des mélanges comportant plusieurs pourcentages massiques des deux poudres. Le rapport massique entre les poudres ZnO et MoO<sub>3</sub> a un impact drastique sur l'efficacité photochromique. Le rapport optimal, associé aux variations photochromiques les plus importantes, est d'environ 50% massique en ZnO comme le montre la figure II-9. Pour le reste de l'étude, le taux de massique ZnO/MoO<sub>3</sub> a par conséquent été fixé à 50%.



**Figure II-9 :** Aire intégrée de l'absorption (entre 400 et 2500 nm) atteinte après 3 heures d'irradiation (seuil de saturation de l'effet photochromique) en fonction du pourcentage massique de ZnO dans le mélange ZnO/MoO<sub>3</sub>.

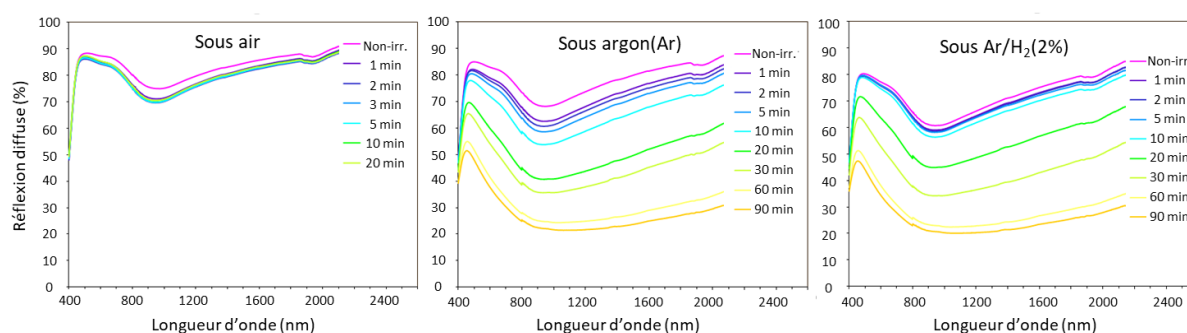
Des essais ont par ailleurs été effectués afin d'automatiser le broyage. Les poudres ont été placées dans un broyeur planétaire pendant 15 minutes. De manière surprenante, l'efficacité photochromique est détériorée avec cette méthode par rapport au mélange préparé par broyage manuel dans un mortier d'agate (figure II-10). En effet, un niveau d'absorption nécessitant 30 minutes d'irradiation pour la poudre broyée manuellement est atteint en 150 minutes d'irradiation pour la poudre issue du broyeur planétaire. Le temps caractéristique d'inflexion de cette dernière est par ailleurs plus long ( $t_0 = 80$  minutes) que celui de la poudre broyée manuellement ( $t_0 = 57$  minutes). Les prochains mélanges montrés dans ce chapitre seront donc ceux issus d'un broyage manuel.



**Figure II-10 :** Evolution des spectres de réflexion diffuse du mélange préparé avec un broyeur planétaire en fonction du temps d'irradiation UV et évolution de l'absorbance K/S totale (entre 400-2500 nm) en fonction du temps d'irradiation.

D'après les paramètres discutés précédemment, le mélange de poudres présentant un photochromisme optimal est celui pour lequel 50%<sub>mass</sub> de ZnO et 50%<sub>mass</sub> de MoO<sub>3</sub> sont broyés manuellement. Il sera nommé par la suite mélange de référence (ou Z1/M1).

Par la suite, le photochromisme aller, a été testé après avoir pré-traité l'oxyde de zinc commercial sous différentes atmosphères (air, argon et argon-hydrogène) pendant 180 min. à 400°C en conservant le taux massique de 50%. Des changements drastiques sont observés en fonction de l'atmosphère de pré-traitement choisie. En effet, un pré-traitement sous air éteint quasi-complètement le comportement photochromique tandis que ceux sous argon ou argon-hydrogène l'améliorent légèrement.



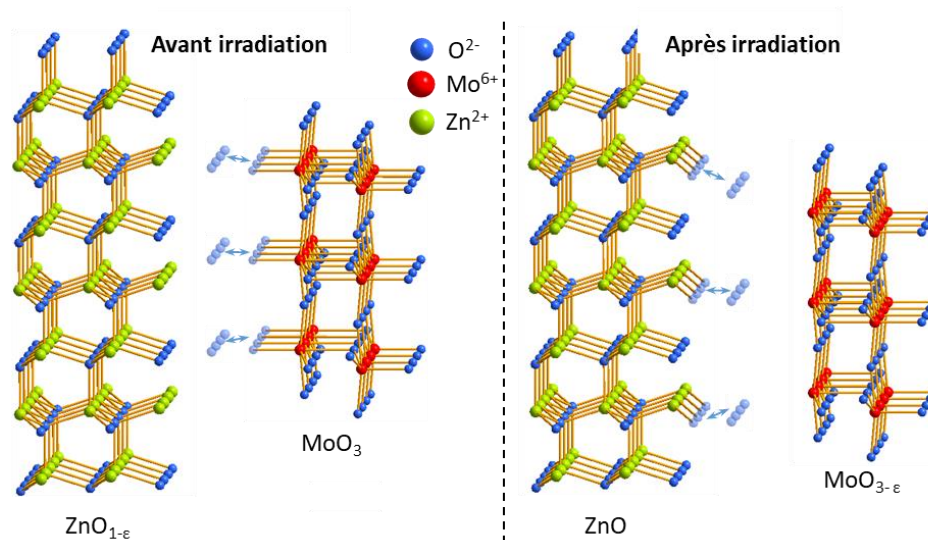
**Figure II-11** : Evolution des spectres de réflexion diffuse en fonction du temps d'irradiation UV, après un prétraitement à l'air, à l'Ar ou à l'Ar/H<sub>2</sub> de la composition de référence (50%<sub>mass</sub> ZnO/50%<sub>mass</sub> MoO<sub>3</sub>).

Sachant que, pour de tels prétraitements courts et à relativement basse température, aucun changement n'est visible sur le diffractogramme, seule une modification chimique à la surface de ces oxydes doit être envisagée. Une surface de ZnO pauvre en oxygène semble ainsi être un élément clé pour obtenir une barrière Schottky efficace à l'interface ZnO/MoO<sub>3</sub>.

L'oxyde MoO<sub>3</sub> commercial utilisé dans ce travail étant de couleur jaune-verte très pâle, il ne contient pas une quantité significative d'ions Mo<sup>5+</sup> comme évoqué précédemment. Pour maintenir un degré d'oxydation du molybdène à +VI pour MoO<sub>3</sub> avec une stœchiométrie Mo:O strictement égale à 1:3, la surface doit être purement anionique. Néanmoins, la création de lacunes d'oxygène à la surface, qui peut être compensée par la création d'ions Mo<sup>5+</sup>, semble être nécessaire pour activer le photochromisme de la barrière Schottky. Cependant, dans le mélange de poudres de référence, l'oxyde dont la surface présente une carence significative en oxygène est celle de ZnO, en bon accord avec les propriétés intrinsèques de type n de cet oxyde. Il peut s'écrire Zn<sub>1+ε</sub>O ou ZnO<sub>1-ε</sub> avec ségrégation de la lacune anionique à la surface, comme le montrent des travaux menés à l'ICMCB [51], [52]. Cette surface, naturellement pauvre en oxygène, joue un rôle crucial en tant que réducteur dans



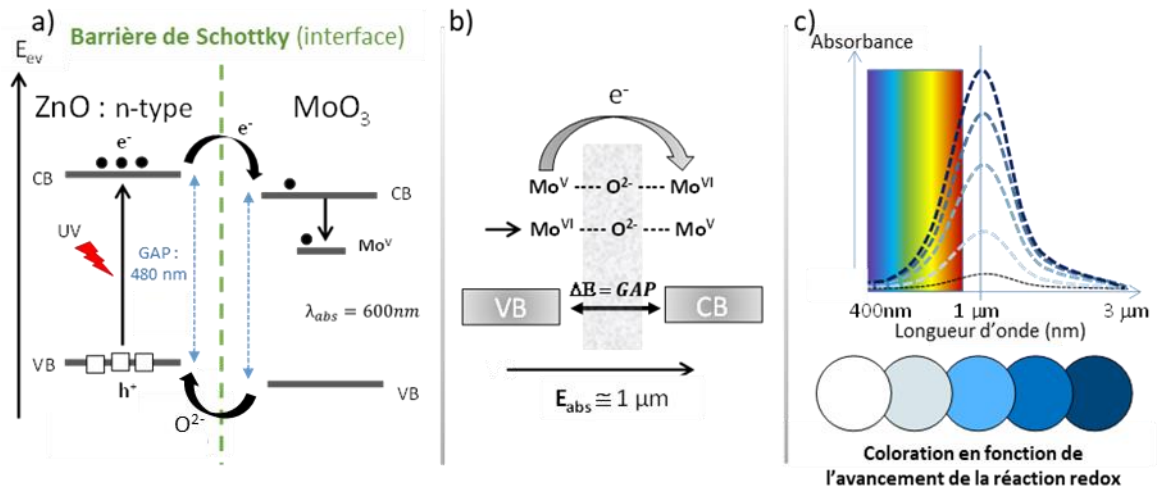
le processus photochromique. Le pré-traitement sous air tue sans aucun doute l'effet photochromique en raison d'une pré-oxydation de la surface d'oxyde de ZnO. Ce résultat indique que le ZnO agit non seulement comme donneur d'électrons après la création de l'exciton grâce à l'irradiation aux rayons UV, mais également comme récepteur d'anions oxygène provenant de l'oxyde de molybdène afin de « boucler » l'équation redox se produisant au niveau de la barrière de Schottky :  $\text{ZnO}_{1-\varepsilon} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{ZnO} + \text{MoO}_{3-\varepsilon}$  (figure II-12).



**Figure II-12 :** Représentation des échanges d'oxygène à l'interface ZnO/MoO<sub>3</sub> (les deux structures cristallines sont tracées avec le même facteur d'échelle).

La capacité des surfaces de MoO<sub>3</sub>, de par leur structure lamellaire, à céder facilement des anions oxygène amène cet oxyde à agir comme une source d'oxygène et permet d'expliquer le bon fonctionnement du mécanisme de photo-redox à l'interface ZnO/MoO<sub>3</sub>. De plus, le bon accord spatial entre les distances oxygène-oxygène au niveau des surfaces de MoO<sub>3</sub> (espèces oxydantes locales) et la distance zinc-zinc au niveau des surfaces de ZnO (espèces réductrices locales) (figure II-12) pourrait permettre l'échange d'oxygène entre ces deux solides. Toutes ces raisons pourraient expliquer l'effet photochromique exceptionnel des interfaces ZnO/MoO<sub>3</sub>.

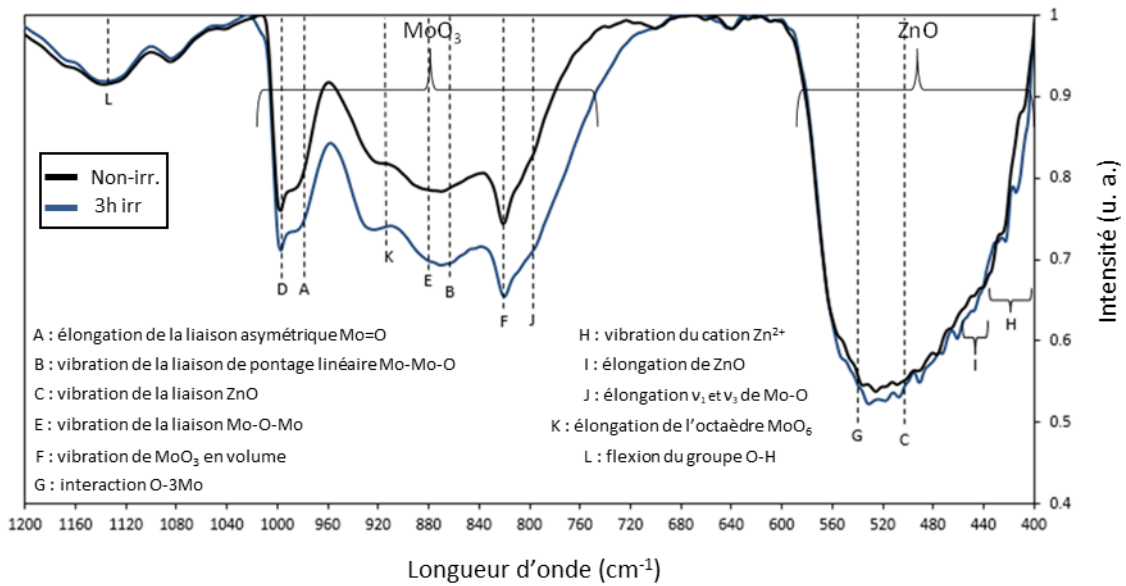
Nous proposons donc que le mécanisme à l'origine du photochromisme est une réaction d'oxydoréduction aux interfaces ZnO/MoO<sub>3</sub> auto-alimentée grâce à l'échange opposé d'anions d'oxygène et d'électrons, au travers de l'interface oxyde/oxyde formée. La figure II-13 illustre schématiquement le mécanisme photochromique proposé aux interfaces solide/solide de ZnO/MoO<sub>3</sub>.



**Figure II-13 :** (a) Schéma de bandes des oxydes ZnO et MoO<sub>3</sub> et barrière de Schottky. Dans un premier temps se produit un transfert d'électrons de la bande de conduction de ZnO à celle de MoO<sub>3</sub> (un mécanisme de recombinaison, à ce stade non démontré, des trous de la bande de valence doit être opérant). (b) Puis, a lieu un transfert de charge d'intervalence dans MoO<sub>3</sub> (où les ponts-oxo sont représentés, par analogie, par un espace interdit et donc une bande d'énergie à « sauter »). (c) Enfin, la coloration du système obtenue en fonction de la densité de transfert de charge (avancement de la réaction photo-redox) est représentée.

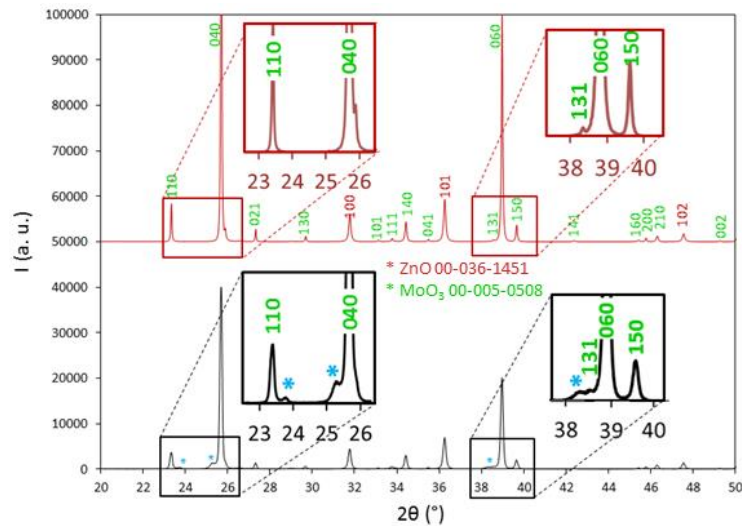
Le mécanisme illustré figure II-13 se compose des étapes suivantes : (a) les deux oxydes ayant une énergie de bande interdite similaire ( $E_g$  d'environ 3,2 à 3,3 eV), la combinaison des deux oxydes permet la formation d'une barrière de Schottky. Celle-ci autorise l'injection d'électrons (due à la formation de paires d'excitons sous irradiation UV d'énergie de rayonnement supérieure au gap de l'oxyde) de la bande de conduction (BC) du ZnO vers la BC du MoO<sub>3</sub>. Les électrons injectés dans ce dernier provoquent la réduction des ions Mo<sup>6+</sup> en Mo<sup>5+</sup>. Ensuite (b), au sein de l'oxyde de molybdène réduit par le transfert électronique BC(ZnO) → BC(MoO<sub>3</sub>), un transfert de charge intervalent (IVCT) a lieu entre les ions Mo<sup>6+</sup> et Mo<sup>5+</sup> consécutifs le long des ponts-oxo. Enfin (c), l'IVCT se traduit par une coloration bleu-foncée associée à une bande d'absorption située à la frontière entre les domaines infrarouge et visible (vers 1 μm, longueur d'onde correspondant à l'énergie de franchissement du pont oxo) avec une intensité, du moins pour les quantités de Mo<sup>5+</sup> demeurant très minoritaires par rapport aux quantités d'ions Mo<sup>6+</sup>, proportionnelles à la densité Mo<sup>5+</sup>.

Cette proposition d'un mécanisme photo-redox se produisant sans l'intervention de molécules d'eau [53], *a contrario* de l'article de Deb *et al.* [20], est fortement renforcée par les études infrarouges avant et après irradiation dont les conditions de mesures sont décrites annexe I.9.1. Les spectres infrarouges figure II-14 montrent en effet que l'intensité de la bande de vibration de flexion (L : bending) du groupe O-H n'augmente pas avec l'irradiation indiquant que la concentration d'eau chimisorbée en surface de nos oxydes ne varie pas ou peu.



**Figure II-14 :** Spectres infrarouges du mélange de référence ZnO/MoO<sub>3</sub> avant et après 3 heures d'irradiation UV. Indexation d'après les références [54–57].

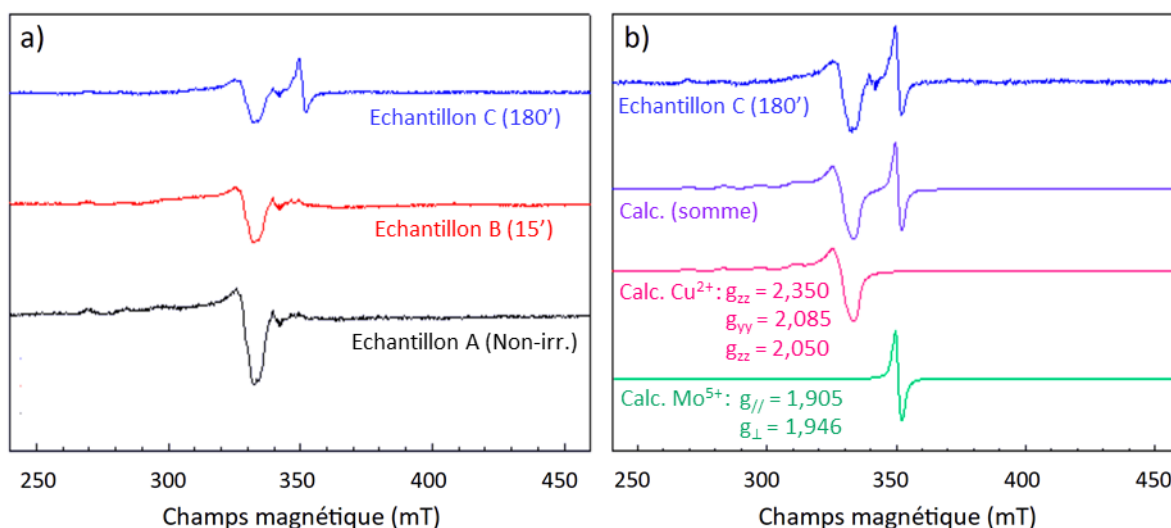
Notons par ailleurs qu'une irradiation prolongée (20 heures) conduit à l'apparition de nouveaux pics de diffraction, voisins des principaux pics de la phase MoO<sub>3</sub> présent à l'état initial (figure II-15).



**Figure II-15 :** Diffractogramme du mélange ZnO/MoO<sub>3</sub> avant (état initial en rouge) et après (en noir) 12 heures d'irradiation UV.

Cet effet peut être associé à une nette modification des longueurs de liaisons de certaines cristallites de MoO<sub>3</sub>. Ce changement local devrait très probablement concerner les cristallites de MoO<sub>3</sub> en contact direct avec l'oxyde de ZnO. Ces nouveaux pics de diffraction sont certainement une conséquence de la réduction d'une partie importante des ions Mo<sup>6+</sup> en cations Mo<sup>5+</sup>, associée à une

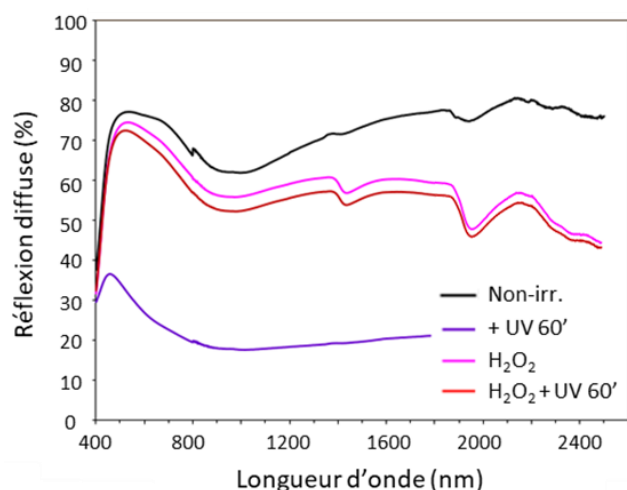
perte des oxygènes de surface, après une irradiation UV prolongée. Les spectres de résonance paramagnétique électronique (RPE), réalisé en collaboration avec le service collectif spectroscopique de l'ICMCB (cf annexe I.4.) et reportés figure II-16, confirment cette hypothèse. Des mesures effectuées sur le mélange de poudres de référence non irradié et irradié pendant 15 puis 180 min indiquent clairement la détection d'un nouveau signal correspondant aux espèces Mo<sup>5+</sup> induit par l'irradiation.



**Figure II-16 :** (a) Spectres RPE du mélange de référence ZnO/MoO<sub>3</sub> avant (noir), après 15 minutes (rouge) et 180 minutes (bleu) d'irradiation. (b) Affinement du signal expérimental de l'échantillon C.

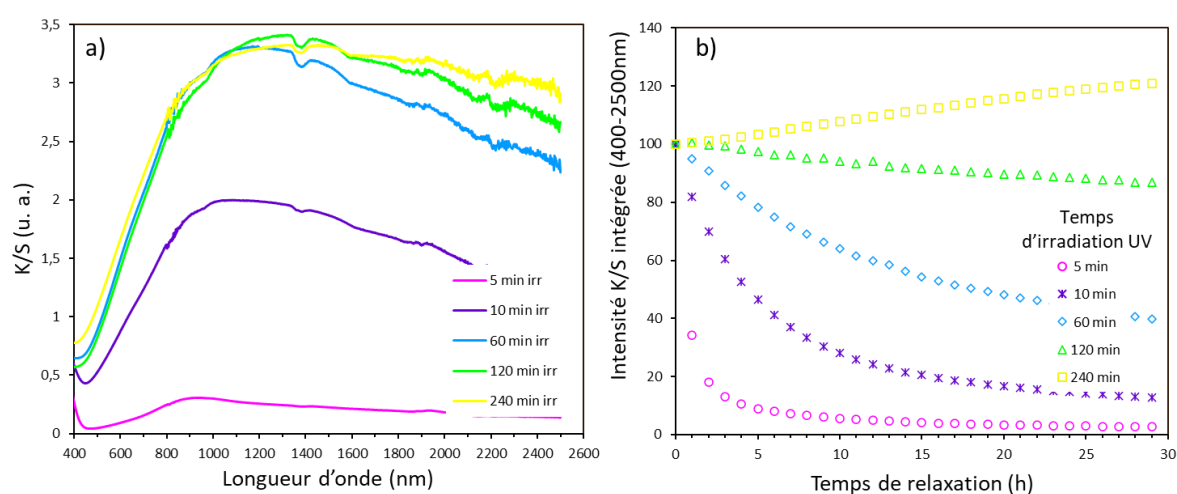
### II.3.2. Photochromisme retour

Le blanchiment de poudres photochromiques a été reporté dans la littérature. Plusieurs solutions ont été envisagées. La combinaison ou non des composés MoO<sub>3</sub> ou WO<sub>3</sub> avec des nanoparticules métalliques ou un autre oxyde métallique montre une mauvaise réversibilité sans aide supplémentaire. Plusieurs paramètres ont été testés pour accélérer le taux de blanchiment, comme l'ajout d'oxydants tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, etc...[12], [52], [58], [59]. Cependant, cet ajout entraîne souvent un blanchiment irréversible et limite le champ d'applications. C'est aussi le cas pour les poudres testées dans le cadre de cette étude ; l'ajout de peroxyde d'hydrogène provoque en effet un blanchiment presque immédiat, mais l'activité photochromique du cycle suivant est quasiment éteinte (figure II-17). Cet effet de désactivation de l'effet photochrome provient sans aucun doute de la saturation des surfaces du ZnO en anions O<sup>2-</sup>, d'une manière similaire à un prétraitement sous air.



**Figure II-17 :** Spectres de réflexion diffuse du mélange de référence Z1/M1, avant (noir) et après un premier cycle de 60 minutes d'irradiation UV (violet). Ce dernier a ensuite subi un blanchiment forcé avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (rose) et un 2e cycle de 60 min d'irradiation (rouge).

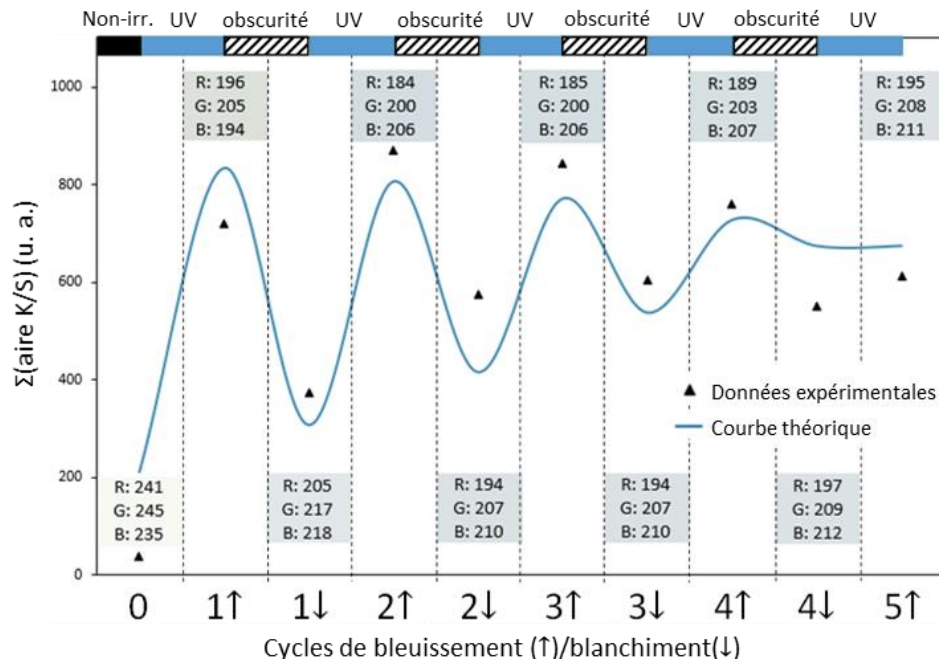
On peut noter qu'un phénomène d'auto-blanchiment rapide (blanchiment dans l'obscurité et sans aucun stimulus externe) a été récemment rapporté pour le photochromisme de WO<sub>3</sub> [39], ce terme « d'auto-blanchiment rapide » étant utilisé pour illustrer un procédé d'auto-blanchiment long de 8 heures. La figure II-18 montre qu'un processus d'auto-blanchiment est aussi observé sur le mélange de référence Z1/M1. L'échantillon étudié a été irradié durant différents temps (t) (à partir de 5 minutes jusqu'à 4h, c'est-à-dire pour un temps permettant la saturation du taux de coloration) (figure II-18a). Des spectres de réflexion diffuse en fonction du temps de relaxation (entre t et t+30h) ont été enregistrés, la décroissance de l'intensité d'absorption (intégrée entre 400 et 2500 nm) a été reportée sur la figure II-18b pour les échantillons pré-irradiés pendant 5, 10, 60, 120 et 240 minutes.



**Figure II-18 :** (a) Absorption Kubelka-Munk K/S de mélange de poudre de référence ZnO/MoO<sub>3</sub> après différents temps d'irradiation et (b) leurs propriétés d'auto-blanchiment normalisées avec l'évolution de l'absorbance totale K/S (entre 400 et 2500 nm) en fonction du temps de relaxation (dans l'obscurité).

Après 5 minutes d'irradiation conduisant à une faible intensité de coloration, le processus de blanchiment est rapide et efficace à près de 100% ; un état après blanchiment proche de l'état initial est récupéré après 8 heures dans l'obscurité. Après 10 minutes d'irradiation, le processus de blanchiment est déjà détérioré, la vitesse de récupération ralentit et l'efficacité ne s'élève plus que de 85%. Le seuil asymptotique de la courbe de décroissance de la coloration en fonction du temps de relaxation est en effet de 15%. Cette détérioration de la réversibilité du photochromisme est fortement renforcée après 1 heure d'irradiation ; le taux de blanchiment est diminué à environ 50%, le temps de blanchiment étant très long. En effet, la moitié du chemin retour vers l'état initial n'est atteinte qu'après quelques jours dans l'obscurité. Enfin et surtout, après 4 heures d'irradiation, le processus de blanchiment est définitivement « éteint » même dans l'obscurité. On remarque de manière surprenante que la coloration du mélange ZnO/MoO<sub>3</sub> se renforce même encore un peu avec la conservation du mélange dans le noir. Ce phénomène pourrait être assimilé à un effet photochromique « négatif » dans le sens où le matériau préalablement exposé aux UV s'obscurcit plus intensément lorsqu'il est dans un environnement non lumineux.

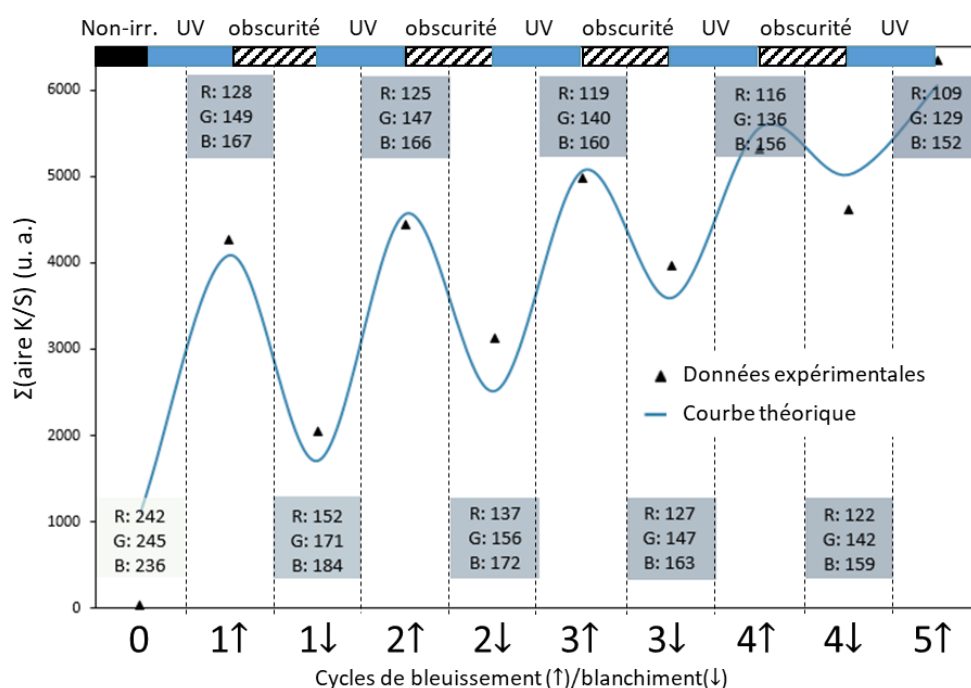
Après avoir caractérisé toutes ces cinétiques retour, un test de cyclage impliquant 10 minutes d'irradiation suivie de 11h50 d'obscurité (cycle complet de 12 heures), s'est avéré correspondre à un bon compromis. Ce cycle a été répété plusieurs fois sur le mélange de poudres de référence (figure II-19).



**Figure II-19 :** Test de cyclage du photochromisme sur la poudre de référence Z1/M1 pour 10 minutes d'irradiation et 11h50 de relaxation dans le noir.

On remarque que l'absorption moyenne (zone intégrée du spectre K/S entre 400 et 2500 nm) est toujours constante par rapport au nombre de cycles, tandis que le contraste optique entre les états colorés et blanchis (qui peut être défini par la somme pondérée des écarts entre les paramètres colorimétriques R, G et B entre état coloré et décoloré) est progressivement amorti et tend à zéro après 5 cycles. En outre, le 1<sup>er</sup> cycle montre qu'une initiation du phénomène photochromique est nécessaire (l'état coloré atteint est moins profond que ceux des autres cycles). La perte de la réponse photochromique en fonction du nombre de cycles est due à la fois à la diminution des taux de coloration et de blanchiment. Cela conduit, après quelques cycles, à l'établissement d'une coloration intermédiaire stable entre l'état initial et l'état coloré du 1er cycle. Cette observation, liée à un phénomène de fatigue, a déjà été reportée sur des composés organiques photochromiques (diaryléthènes [60]) dans lesquels les états incolores (cycle ouvert) et colorés (cycle fermé) sont soumis à une interconversion à différentes longueurs d'onde.

Un deuxième test de cyclage a été réalisé pour 1 heure d'irradiation suivie de seulement 11h de relaxation dans le noir (figure II-20).



**Figure II-20 :** Test de cyclage du photochromisme sur la poudre de référence Z1/M1 pour 1h d'irradiation et 11h de relaxation dans le noir.

On observe sur la figure II-20 que, cette fois, le taux de coloration est supérieur au taux de blanchiment à chaque cycle. Cela entraîne, outre l'amortissement de l'effet photochromique, une tendance à atteindre progressivement des états toujours plus colorés à chaque cycle. Ici, la fatigue du



cycle photochromique peut être expliquée par les temps de coloration et décoloration mal ajustés à la cinétique trop rapide du demi-cycle de coloration comparativement à la cinétique très lente du demi-cycle de blanchiment.

Ces expériences montrent qu'en terme applicatif, de nouvelles améliorations doivent être apportées afin d'obtenir un matériau photochromique capable de maintenir un contraste optique robuste entre les états blanchis et colorés, à chaque cycle, et ce au cours de nombreux cycles. La fatigue pourrait provenir d'une combinaison de plusieurs facteurs provenant des propriétés de l'oxyde de zinc. Le premier facteur est la saturation en oxygène des surfaces de ZnO apportée par les surfaces de MoO<sub>3</sub>. Ensuite, le second facteur est la stabilité trop élevée de certains de ces oxygènes conduisant à des anions liés par covalence aux surfaces de ZnO. Ces deux premiers facteurs montrent que des temps très longs sont nécessaires pour complètement restaurer les surfaces de ZnO des anions surnuméraires acquis au cours du processus d'oxydo-réduction photochromique. Par ailleurs, l'oxyde de molybdène peut aussi être pointé comme responsable de la fatigue observée. En effet, l'abandon d'anions oxygène (O<sup>2-</sup>) par le MoO<sub>3</sub> pour compenser les trous (h<sup>+</sup>) surnuméraires dans la bande de valence du ZnO pourrait être définitivement stabilisé par la diffusion des lacunes anioniques dans le volume de MoO<sub>3</sub> conduisant à une reconfiguration microstructurale. Cette hypothèse est corroborée par l'apparition d'une nouvelle phase de composition et paramètres de maille proches de celles de MoO<sub>3</sub> sur le diffractogramme figure II-15 du mélange de poudres obtenu après un temps d'irradiation très long. Toutes ces hypothèses sont compatibles avec l'évolution des cycles photochromiques observés et avec le mécanisme redox schématisé décrit précédemment ; sous irradiation, l'oxyde MoO<sub>3</sub> (oxydant) apporte des ions O<sup>2-</sup> à la surface de ZnO (réducteur) en raison du transfert de charge d'électrons entre les deux BC. Sans stimulus (obscurité), les anions oxygènes manquants à la surface de MoO<sub>3</sub> sont alors remplacés par deux types d'oxygène. Les premiers sont les atomes d'oxygène provenant de la surface de ZnO qui avaient été auparavant transférés depuis MoO<sub>3</sub> dans le demi-cycle de coloration ce qui assure la réversibilité de l'effet photochromique (auto-blanchiment). Les seconds sont les atomes d'oxygène provenant du cœur de l'oxyde de molybdène par diffusion du volume vers la surface de MoO<sub>3</sub>. Ce second trajet d'oxygène stabilise définitivement la réduction de l'oxyde MoO<sub>3</sub> et une coloration bleue rémanente apparaît. De plus, en remplissant le récepteur anionique (la surface des oxydes de molybdène après irradiation), ce mécanisme empêche ainsi le retour de certains anions d'oxygène précédemment transférés à la surface de ZnO ; ce phénomène bloque de nouveaux échanges d'oxygène entre ZnO et MoO<sub>3</sub>, et donc le blanchiment. La réorganisation des lacunes d'oxygène ainsi que leur diffusion de la surface vers le volume de MoO<sub>3</sub> pourraient par ailleurs expliquer l'effet photochromique négatif observé après une irradiation prolongée. En effet, une déségrégation des cations Mo<sup>5+</sup> de surface, par réorganisation des lacunes anioniques au sein de l'oxyde



---

de molybdène qui se prolongerait au-delà de l'irradiation, peut tendre à favoriser la probabilité du transfert d'intervallence  $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{5+}$ .

## Conclusion sur le photochromisme du mélange de référence

En conclusion, il a été démontré que le mélange de poudre ZnO/MoO<sub>3</sub> (Z1/M1) présente un photochromisme très important, même avec une irradiation UV de faible puissance, en raison de la création d'une « barrière Schottky » aux interfaces solide/solide par broyage. Les pré-recuits sous différentes atmosphères de la poudre de ZnO montrent que cet oxyde possède une surface déficitaire en oxygène qui peut agir comme un réducteur efficace du composé MoO<sub>3</sub>. Ce système ZnO/MoO<sub>3</sub> montre une efficacité de coloration exceptionnelle en termes d'intensité, au regard des études sur des matériaux inorganiques similaires dans la littérature. Il montre également une bonne réversibilité, tout du moins, une capacité à la réversibilité encourageante ; un blanchiment sans stimulus chimique (simplement par placement de l'échantillon après coloration sous UV dans l'obscurité) est observé et ouvre une percée potentielle dans l'utilisation de matériaux photochromiques inorganiques. Les tests de cyclage nous ont permis de réaliser qu'il fallait limiter les échanges d'oxygène nécessaires pour achever le cycle de la réaction d'oxydoréduction à l'interface Schottky entre ces deux oxydes. Ils ont aussi révélé qu'il fallait que le système n'atteigne pas une intensité de coloration trop élevée afin d'éviter la diffusion de lacunes d'oxygènes dans le volume de MoO<sub>3</sub> et/ou la saturation définitive des surfaces de ZnO en oxygène. Les prochaines études se concentreront ainsi sur la modification de paramètres permettant de régler ce photochromisme en termes d'intensité, de cyclabilité et de vitesse de coloration/décoloration. Pour cela, il s'avère d'emblée très intéressant de faire varier les morphologies des oxydes de ZnO et de MoO<sub>3</sub> mis en contact par broyage manuel.

La suite de l'étude propose donc de modifier/contrôler, à l'aide de voies de synthèse de chimie douce la chimie de surface des oxydes. La quantité initiale d'électrons de la bande de conduction du ZnO pourrait aussi être modifiée en dopant celui-ci avec des cations M<sup>3+</sup>. Toutes ces modifications devraient permettre d'altérer les énergies des bandes interdites des deux oxydes, les possibilités d'échanges électrons/anions, et donc d'agir sur le mécanisme de photo-redox à l'origine du photochromisme.

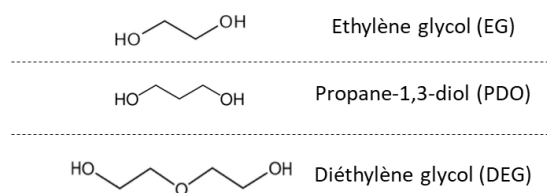
### III. Amélioration du photochromisme du système ZnO/MoO<sub>3</sub>

#### III.1 Synthèses en voie liquide : la voie polyol

De nombreuses méthodes de synthèse comme le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), par pyrolyse, ou par déposition de couche atomique (ALD) peuvent être utilisées pour synthétiser ces deux oxydes. Toutefois, ces méthodes présentent toutes l'inconvénient d'être coûteuses en énergie car elles nécessitent généralement des températures au-dessus de 450 °C et des installations sophistiquées. Elles utilisent souvent par ailleurs des gaz précurseurs corrosifs. Les méthodes de synthèses « chimiques » ou « en solution » ont l'avantage d'être moins coûteuses et plus simples à réaliser. Elles permettent d'obtenir une grande variété de morphologies conséquence des nombreux paramètres sur lesquels l'élaborateur peut jouer. Les méthodes telles que la voie « sol-gel », la voie hydrothermale ou solvothermale et la précipitation contrôlée en font partie. Dans ce chapitre, nous avons choisi d'utiliser la voie polyol car cette voie de synthèse de chimie douce permet d'obtenir des particules fines et monodisperses en taille, critère essentiel pour multiplier les surfaces de contact entre ZnO et MoO<sub>3</sub>. Elle a aussi tendance à réduire les métaux ce qui nous permettra dans une certaine mesure de contrôler le taux d'oxygène présent dans nos poudres [61].

La méthode polyol a été développée dans les années 80 [62]. Elle consiste à mettre en suspension, dans un polyol liquide, un précurseur du métal considéré. Le chauffage à des températures modérées provoque dans un premier temps la solubilisation complète du précurseur ; puis, dans un second temps, avec l'augmentation de la température du milieu, une réaction de précipitation des cations en solution donne lieu à la formation de métaux, oxyde ou hydroxyde via les étapes de nucléation et croissance telles que décrites par le modèle de Lamer [63], [64]. La précipitation est provoquée par l'abaissement de la constante diélectrique du solvant (permittivité), de haut point d'ébullition, grâce au chauffage sous reflux.

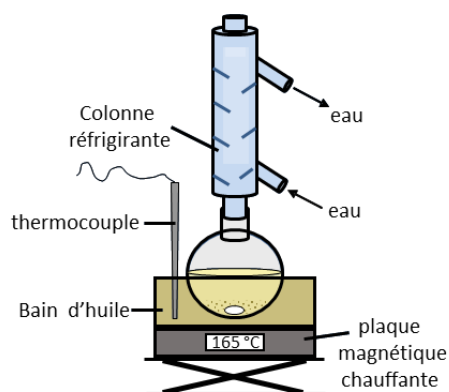
En effet, l'intérêt de ce procédé réside dans l'utilisation d'un polyol dont la permittivité électrique élevée lui confère la capacité d'être un bon solvant polaire susceptible de dissoudre la plupart des sels ioniques des métaux de transitions. Un polyol est un composé organique de formule chimique générale C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>O<sub>n</sub> qui possède plusieurs fonctions alcool. La structure en « pinces de crabe » et la présence d'au moins deux fonctions alcool en position α induit un effet chélate qui favorise la complexation des métaux lors de la croissance de la nanoparticule (figure III-1).



**Figure III-1 :** Exemple de formule semi-développée de quelques polyols.

En outre, leur température d'ébullition, élevée en comparaison à celle de l'eau, leur permet d'activer les réactions de synthèse dans un plus large domaine de température, par modulation ample de la permittivité. Le diéthylèneglycol (DEG) a été choisi pour la synthèse des deux oxydes car il a démontré, par le passé, son efficacité pour la synthèse de fines particules d'oxydes, notamment d'oxyde de zinc [52].

Le contrôle de la quantité d'eau dans le milieu réactionnel, c'est-à-dire le rapport du nombre de moles d'eau sur celui du cation métallique  $h = n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{M}^{m+})$ , permet d'orienter la réaction vers l'hydrolyse forcée afin de former des oxydes de métaux de transition [65]. L'obtention de ces derniers passe ainsi par l'introduction de 0,1 M de précurseur, acheté auprès de Sigma Aldrich, dans 100 mL de DEG. Les réactifs : ammonium (+VI) heptamolybdate tétrahydraté  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , CAS : 12054-85-2) et acétate de zinc (+II) dihydraté  $(\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , CAS : 5970-45-6) ont été utilisés pour produire respectivement l'oxyde de molybdène et de zinc. Pour la préparation de ZnO dopé par des ions  $\text{Al}^{3+}$ , de l'hydroxyde d'acétate d'aluminium (+III)  $(\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2)$ , CAS : 142-03-0) a été ajouté à la solution de zinc en proportion stœchiométrique afin d'atteindre la composition cible  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ . Les suspensions obtenues ont été placées sous agitation continue et chauffées par reflux. Dès lors que le système atteint  $165^\circ\text{C}$ , une heure de maturation à cette température est mise en place. A la fin de la réaction, un précipité solide est obtenu (figure III-2). Puis, ces précipités sont lavés et centrifugés plusieurs fois avec de l'éthanol pour éliminer toute trace de solvant. Enfin, ils sont séchés dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$ .



**Figure III-2 :** Montage de la voie polyol utilisé pour la synthèse de ZnO et de MoO<sub>3</sub>.

### III.2. Stratégie de l'étude

La variation des morphologies des oxydes ZnO et MoO<sub>3</sub> ainsi qu'un meilleur contrôle de leur chimie de surface à l'aide de synthèse en voie polyol et/ou le dopage de ZnO par le cation Al<sup>3+</sup> (injection de plus d'électrons dans la bande de conduction ZnO) devraient favoriser le mécanisme photochromique redox. Nous pouvons décrire au moins 3 paramètres ayant un impact direct sur ce mécanisme : (i) l'apparition d'électrons libres, en particulier dans l'oxyde ZnO qui est le donneur d'électrons, (ii) la taille de la zone d'interface (barrière de Schottky) entre les deux oxydes de MoO<sub>3</sub> et de ZnO en contact, (iii) la chimie de surface des deux oxydes. Nous avons montré en effet que la surface de ZnO doit être déficitaire en oxygène pour fonctionner comme un accepteur d'anions oxygènes efficace ; *a contrario*, l'oxyde de molybdène doit présenter des oxygènes labiles à sa surface. L'irradiance UV a été fixée comme décrite précédemment (figure III-2). Les autres paramètres listés sont corrélés. A titre d'exemple, en changeant la voie de synthèse, la morphologie des oxydes métalliques est modifiée et donc les zones de contact entre les deux oxydes sont fortement impactées. Mais, la chimie de surface est elle aussi affectée car la voie polyol a tendance à avoir un comportement réducteur qui entraîne la formation de surfaces déficitaires en oxygène dans les oxydes de métaux de transitions [13], [66], [67]. De plus, les défauts de surface (oxygènes manquants) agissent comme des défauts intrinsèques de type n et sont associés à l'apparition d'électrons libres surnuméraires dans la bande de conduction modifiant l'énergie de la bande interdite de l'oxyde considéré.

Ainsi, de manière à observer clairement l'impact de chacun des leviers décrits ci-dessus, les propriétés des deux oxydes issus de la voie polyol ont tout d'abord été caractérisées séparément. Les mélanges de ZnO/MoO<sub>3</sub> voie polyol ont par la suite été comparés au mélange de référence (oxyde commerciaux Z1 et M1).

### III.3. Caractéristiques des ZnO de synthèse (Z2, Z3 et Z4)

Trois échantillons de ZnO, issus du procédé polyol, ont été produits. Des noms abrégés leur ont été attribués afin de faciliter la lecture des données. L'échantillon non dopé et non recuit a été appelé Z2. Les deux autres composés (Z3 et Z4), sont tous deux dopés à l'aluminium avec une composition cible ZnO<sub>0.98</sub>Al<sub>0.02</sub>O. Leur différence réside dans le prétraitement thermique qu'ils ont subi. Le composé Z3 a été recuit à 500 °C sous air afin de s'assurer de l'élimination de tout résidu organique puis à 450 °C sous argon pour favoriser une surface déficitaire en oxygène tandis que Z4 n'a subi aucun prétraitement. Pour résumer, les oxydes ZnO comparés répondent aux combinaisons possibles sur les jeux de paramètre recuits/non-recuits et dopés/non-dopés ; l'échantillon non-dopé/recuit n'ayant

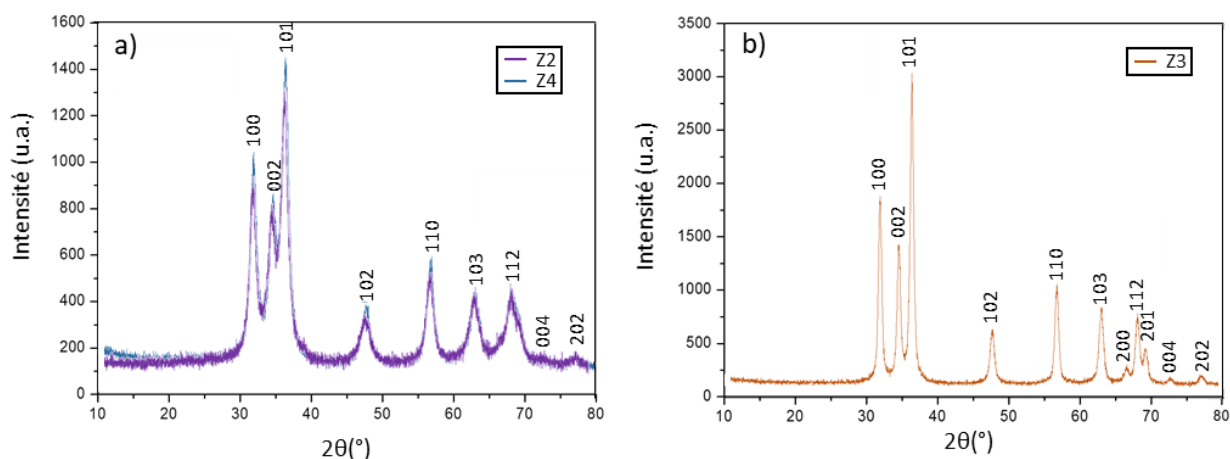
cependant pas été étudié (tableau III-1). Ces produits de synthèse seront systématiquement comparés à la poudre commerciale Z1 (CAS-1313-27-5, E01S050) décrite précédemment section II.1.

**Tableau III-1** : Résumé des conditions de synthèse des échantillons Z1, Z2, Z3 et Z4.

Nom	Synthèse	Dopage	Traitement thermique
Z1	Non, commercial	Non	Non
Z2	Oui, polyol	Non	Non
Z3	Oui, polyol	Oui, 2% Al	Oui sous air puis sous argon
Z4	Oui, polyol	Oui, 2% Al	Non

### III.3.1 Morphologie et caractéristique structurale

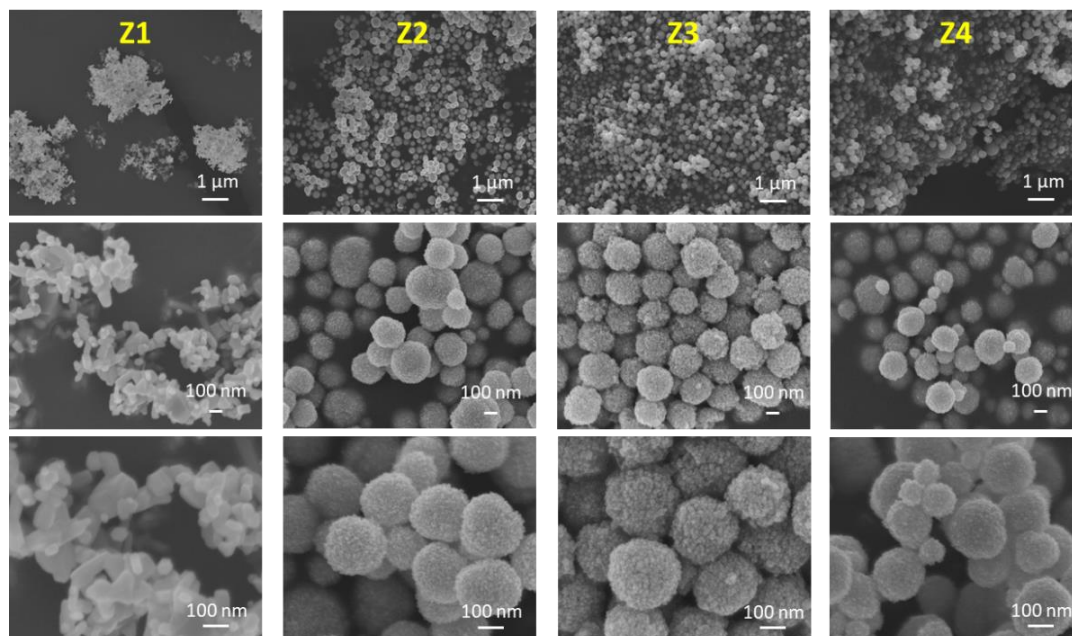
Les échantillons non dopés comme dopés présentent un diffractogramme dont tous les pics peuvent être indexés dans le système Würtzite. La substitution de 2% de zinc par de l'aluminium ne produit pas de décalage significatif (en position  $2\theta$ ) ni de changement d'intensité notable des différents pics de diffraction. On observe seulement une réduction des largeurs de pic entre les échantillons non-recuits et recuits associée à l'augmentation de la taille des cristallites, comme illustré sur la figure III-3.



**Figure III-3** : Diffractogrammes sur poudre des échantillons (a) Z2, Z4 et (b) Z3.

La taille moyenne des cristallites a été approximativement estimée à partir des données récoltées sur les diffractogrammes des différents échantillons à l'aide de la loi de Scherrer [68], [69]. Elles mesurent environ 100 nm pour la poudre commerciale Z1, 7-8 nm pour les échantillons Z2 et Z4 (échantillons non recuits issus du procédé polyol) et 25 nm pour l'échantillon Z3 (échantillon recuit issu du procédé polyol).

Les morphologies de ces quatre échantillons sont illustrées par des images MEB (figure III-4). Pour faciliter la comparaison, la morphologie de la poudre Z1 illustrée figure II-2 (p. 183) est reportée à plusieurs échelles.



**Figure III-4 :** Images MEB (cf annexe I.8.) des échantillons Z1, Z2, Z3 et Z4.

La poudre commerciale Z1 est constituée de cristallites sub-micrométriques, de formes relativement isotropes. Elle possède cependant une large distribution granulométrique, avec des tailles de cristallites allant de 20 nm à 200 nm environ. Les échantillons Z2, Z3 et Z4 présentent tous une morphologie très similaire. Les particules de ZnO sont en effet constituées d'agrégats sphériques de cristallites de 10-20 nm. Le diamètre moyen est d'environ 200 nm avec une distribution de taille assez étroite.

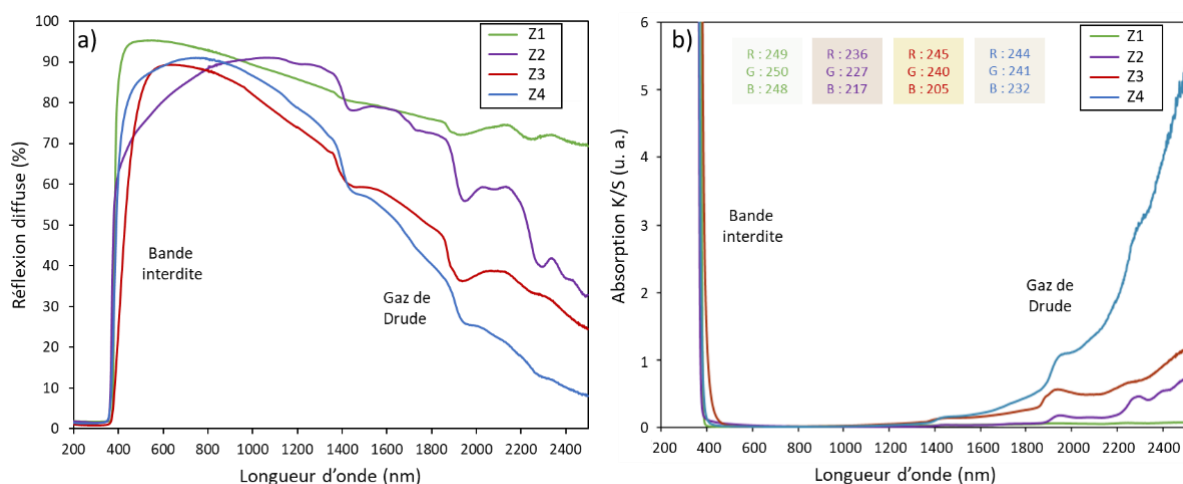
Les micrographies à fort grossissement révèlent que les agrégats sphériques possèdent une surface plus rugueuse pour l'échantillon recuit (Z3) que pour l'échantillon non recuit (Z2 et Z4). Ceci indique qu'un effet de frittage a commencé à se produire durant les différents traitements thermiques ; les agrégats sphériques sont ainsi partiellement densifiés par ces étapes de post-recuit après élimination totale du diéthylène glycol.

### III.3.2 Propriétés optiques

Les spectres de réflexion diffuse (R) et d'absorption de type Kubelka-Munk ( $K/S = (1-R)^2 / 2R$ ) des 4 échantillons étudiés montrent l'intérêt de la voie de synthèse polyol (figure III-2). En effet, chaque

composé présente une absorption UV quasi totale (au niveau de la bande interdite de ZnO), et moins de 20% d'absorption dans la gamme visible 400-800 nm. Par ailleurs, aucun centre d'absorption n'apparaît dans le domaine du visible. Les composés sont donc initialement de couleur pâle.

Au contraire, dans la région proche infrarouge 800-2500 nm, l'efficacité d'absorption varie considérablement entre les différents échantillons comme évoqué pour le composé commercial (p.X). Cette région est connue pour être liée aux phénomènes liés au « gaz électronique » au sein de la structure et donc à la concentration en porteurs de charge (concentration d'électrons libres à l'intérieur de la bande de conduction de l'oxyde ZnO comme évoqué précédemment). L'absorption infrarouge observée sur les échantillons Z2, Z3 et Z4 est significative comparativement à Z1. L'échantillon Z2 (non-dopé et non-recuit) montre une absorption K/S d'environ 0,6 à 2500 nm. La synthèse en voie polyol semble ainsi conduire à la préparation de semi-conducteur de ZnO de type n intrinsèque avec des surfaces déficitaires en oxygène, ce sous-stœchiométrie en oxygène étant compensée par des porteurs de charge libres. L'échantillon Z4 (dopé et non-recuit) possède une forte absorption d'environ K/S = 5 à 2500 nm. Le dopage avec l'ion  $Al^{3+}$  permet donc bien de créer des électrons libres surnuméraires dans la bande de conduction de ZnO, lui conférant la propriété d'être un semi-conducteur extrinsèque de type n. Enfin, l'échantillon Z3 (dopé et recuit) est pourvu d'une absorption intermédiaire d'environ K/S proche de l'unité à 2500 nm. Cela signifie que le pré-traitement sous air comme vu sur Z1 (figure II-11) doit réduire considérablement la carence en oxygène des surfaces de ZnO et par conséquent annihile partiellement l'effet produit par les électrons libres. Cet échantillon possède cependant une concentration en porteurs de charge toujours plus élevée que l'échantillon non dopé et non recuit : Z2.



**Figure III-5 :** (a) Spectres de réflexion diffuse et (b) d'absorption K/S pour les échantillons Z1, Z2, Z3 et Z4 (coloration RVB associées).

La figure III-5b révèle par ailleurs les colorations de chaque type d'échantillon. Les échantillons qui n'ont subi aucun recuit comme Z2 et Z4 ont une légère coloration beige. La poudre ayant été traité thermiquement, Z3 affiche une couleur jaune plus prononcée que tous les autres échantillons. Un prétraitement sous air des échantillons s'est avéré nécessaire car le traitement seul sous argon mène à des poudres marron-grises, peu exploitables pour les propriétés photochromiques recherchées (figure III-6).

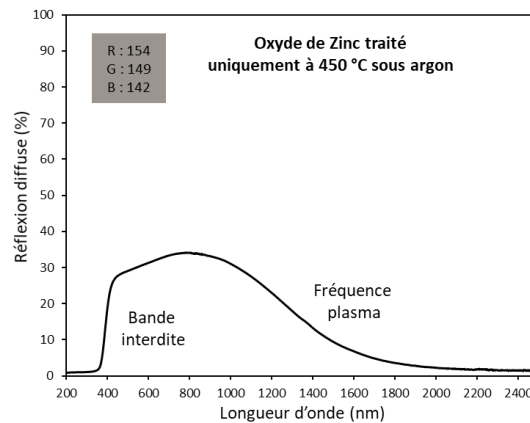


Figure III-6 : Spectre de réflexion diffuse d'un oxyde de zinc traité uniquement à 450°C sous argon et coloration RVB associée.

La bande interdite de chaque échantillon a ensuite été extraite à l'aide des diagrammes de Tauc représentés figure III-7 :

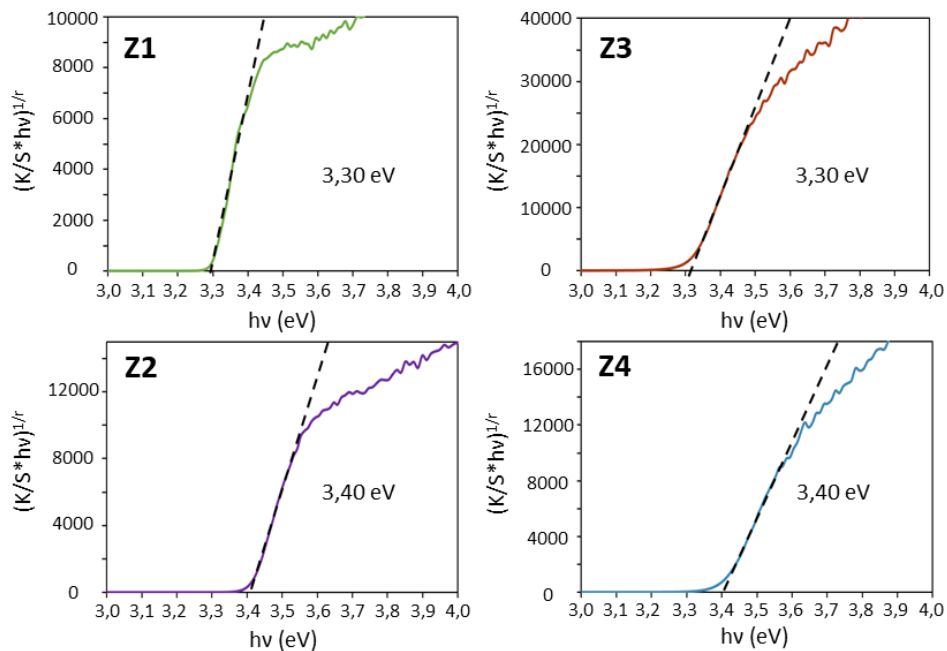


Figure III-7 : Diagrammes de Tauc des échantillons Z1, Z2, Z3 et Z4.



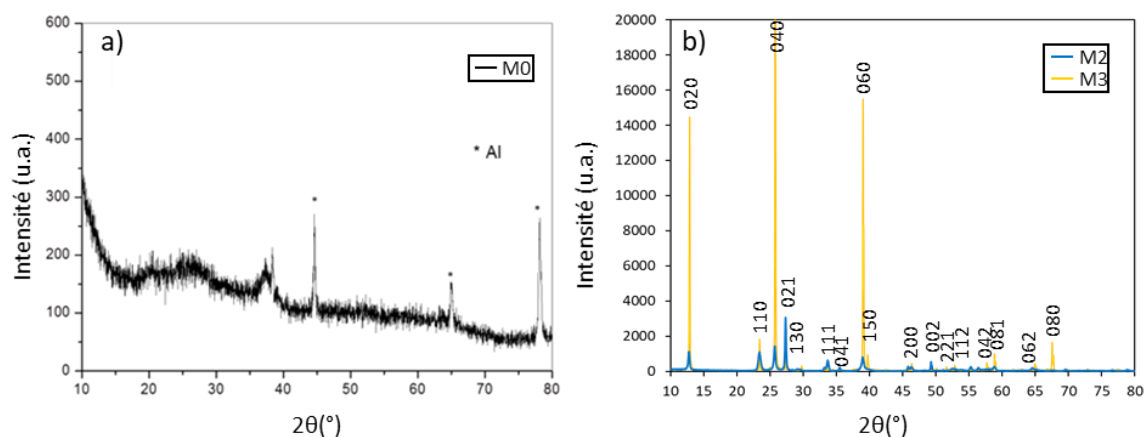
Pour rappel, la valeur standard de la bande interdite de ZnO cristallisant en structure würtzite est donnée dans la littérature [47], [48] comme étant environ égal à 3,3 eV. Il n'y a pas de corrélation stricte observée entre l'efficacité d'absorption dans le proche infrarouge et l'énergie de la bande interdite en comparant les quatre oxydes de zinc. La taille des cristallites semble par contre jouer un rôle crucial dans la valeur de cette énergie de gap. En effet, les deux échantillons avec de « larges » cristallites (Z1 et Z3) ont une bande interdite d'environ 3,3 eV tandis que ceux avec la plus petite taille de cristallites (Z2 et Z4) ont une bande interdite d'environ 3,4 eV. Ainsi, un décalage de la position de cette bande (décalage vers les bleus) n'est observé que pour les deux matériaux nanométriques (issus du procédé polyol et sans aucun traitement thermique). L'impact du dopage par l'aluminium sur la bande interdite n'est de plus pas visible ici, Z2 et Z4 ayant les mêmes valeurs.

### III.4. Caractéristiques des MoO<sub>3</sub> de synthèse (M2 et M3)

Trois échantillons de MoO<sub>3</sub> seront utilisés dans cette étude ; la poudre commerciale (M1) et les deux échantillons préparés par voie polyol, respectivement recuits pendant une heure sous air à 400 °C (M2) et 600 °C (M3).

#### III.4.1. Morphologie et caractéristique structurale

Les échantillons synthétisés en laboratoire (M2 et M3) ont dû être traités sous air car la poudre en sortie de synthèse (M0) est amorphe (figure III-8a). Un recuit provoque la cristallisation du précipité obtenu, tout comme la poudre commerciale M1, dans une maille orthorhombique.



**Figure III-8 :** Diffractogrammes des poudres MoO<sub>3</sub> en sortie de synthèses (a) et (b) après un traitement thermique sous air à 400°C (M2) ou à 600°C (M3).

Il est intéressant de noter qu'une orientation préférentielle pour l'échantillon M3 apparaît d'après le diffractogramme figure III-8b. En effet, l'intensité des pics (0k0) est exacerbée, prouvant ainsi la forme en plaquettes des oxydes MoO<sub>3</sub>. Cette forme plaquettaire des oxydes MoO<sub>3</sub> est donc retrouvée aussi bien pour l'oxyde commercial (figure III-5) que pour les oxydes préparés par voie polyol (figure III-9) : elle est intrinsèquement liée à la structure cristallographique anisotrope du composé. En effet, comme décrit précédemment, la poudre commerciale M1 est constituée de cristallites sur-micrométriques en forme de plaquette anisotrope. Les échantillons M2 et M3 présentent également une forme plaquettaire avec à peu près le même rapport de taille : rapport épaisseur/surface, mais avec ces deux dimensions environ divisées par dix (figure III-9) pour la poudre M3, et par presque cinquante pour la poudre M2.

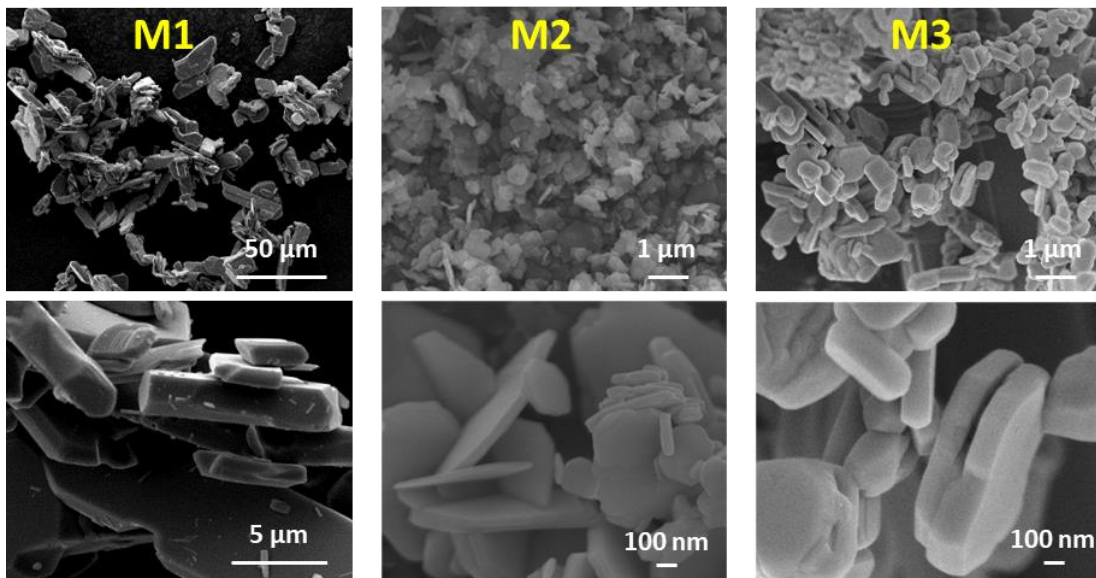
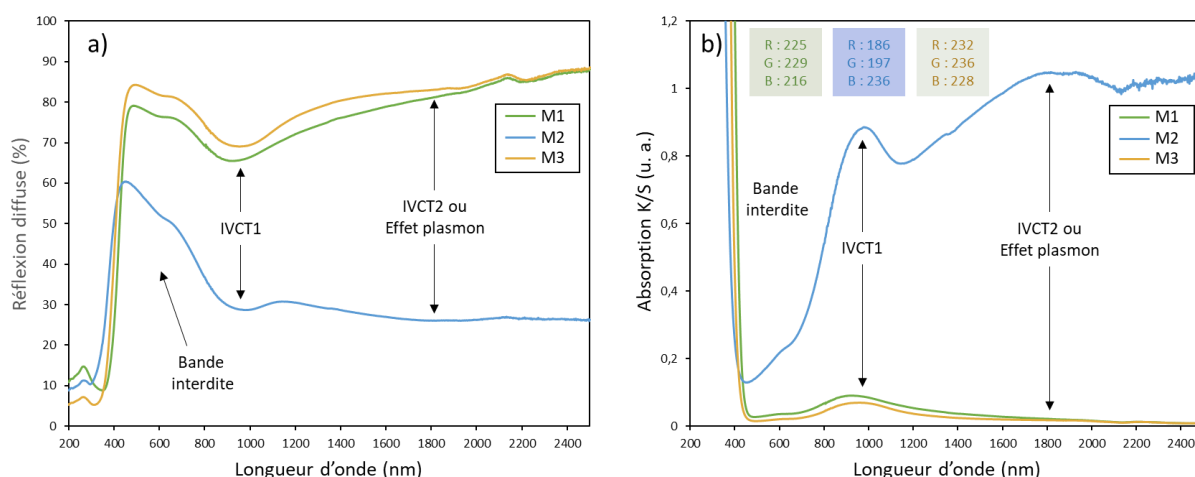


Figure III-9 : Images MEB (cf annexe I.8.) des échantillons M1, M2 et M3.

L'échantillon M2, qui a été préparé en utilisant une température de recuit de 400°C, est constitué de plaquettes d'environ 50 nm d'épaisseur et d'une surface inférieure au micromètre carré. L'échantillon M3, obtenu en utilisant un traitement à 600°C, est constitué quant à lui de plaquettes d'épaisseur d'environ 100-200 nm d'épaisseur avec des surfaces de l'ordre du μm<sup>2</sup>. Ainsi, ces trois échantillons d'oxyde de molybdène possèdent des formes de cristallites identiques mais des tailles caractéristiques très différentes parfaitement adéquate pour étudier l'impact sur le photochromisme du système ZnO/MoO<sub>3</sub>.

### III.4.2. Propriétés optiques

Similairement au travail effectué sur ZnO, les spectres de réflexion diffuse (figure III-10a) et d'absorption en K/S (figure III-10b) ainsi que les diagrammes de Tauc (figure III-11) des trois échantillons de MoO<sub>3</sub> ont été tracés.



**Figure III-10 :** (a) Spectres de réflexion diffuse et (b) d'absorption K/S pour les échantillons M1, M2 et M3 (coloration RVB associées) avec IVCT pour transfert de charge intervalent.

La figure III-10 révèle que l'oxyde de molybdène présente une absorption UV quasi totale quelle que soit sa morphologie. Les échantillons M1 et M3 présentent une coloration jaune pâle tandis que l'échantillon M2 affiche une couleur bleue. Cette coloration est due à la présence d'ions Mo<sup>5+</sup> et est sans aucun doute liée au transfert d'intervalence (IVCT) entre des cations voisins Mo<sup>5+</sup> et Mo<sup>6+</sup>. Le précipité brut obtenu dans le solvant polyol étant bleu et amorphe, on peut raisonnablement proposer que l'origine d'un fort taux de Mo<sup>5+</sup> dans l'échantillon M2 résulte du procédé de synthèse. Le fait qu'il soit effectué à basse température permet le maintien d'un rapport surface/volume élevé. En effet, les ions Mo<sup>5+</sup> sont apparemment stabilisés grâce au « départ » des anions d'oxygène de surface sous l'action réductrice du solvant polyol. La concentration en Mo<sup>5+</sup> et le rapport surface/volume dans les oxydes de MoO<sub>3</sub> semblent donc être corrélés.

Les diagrammes de Tauc représentés figure III-11 montrent que la position de la bande interdite semble être liée à la taille des particules, comme cela a déjà été démontré pour l'oxyde de zinc, variant de 3,18 eV pour l'échantillon (M1) à 3,55 eV pour l'échantillon (M2) et 3,40 eV pour M3. Ces valeurs sont en accord avec celles proposées par la littérature [50]. La composition chimique et la taille des cristallites étant vraisemblablement liées au taux d'oxygène, il est difficile de conclure sur la nature du paramètre principal régissant réellement l'énergie de la bande interdite.

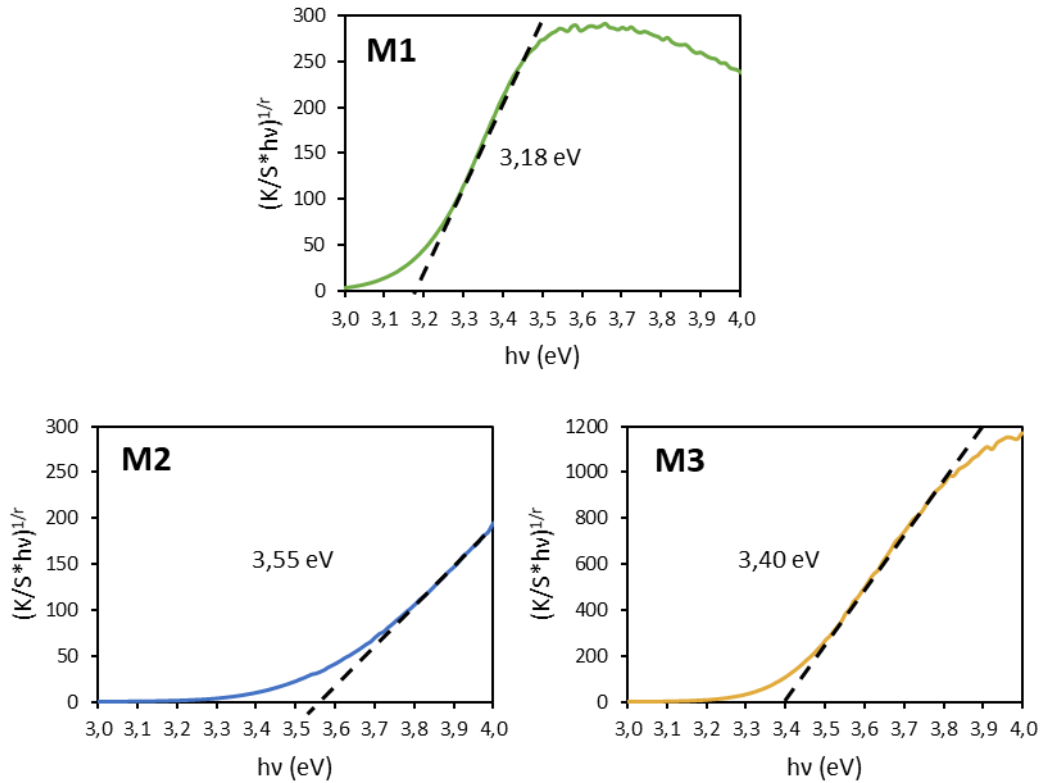


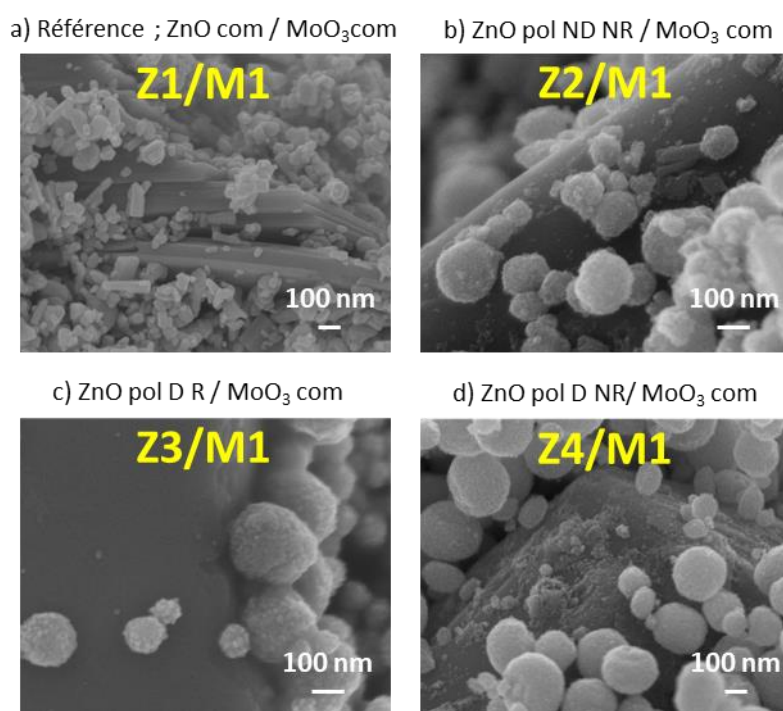
Figure III-11 : Diagrammes de Tauc des échantillons M1, M2 et M3.

### III.5. Propriétés des combinaisons des différents oxydes commerciaux et/ou de synthèse

Nous avons choisi de présenter six combinaisons des différents oxydes de zinc et de molybdène étudiés précédemment afin de décrire leur impact sur le photochromisme du système ZnO/MoO<sub>3</sub>. Nous nous sommes tout d'abord focalisés sur l'impact de la morphologie et des propriétés électroniques de ZnO en mélangeant les quatre différents oxydes de zinc (Z1, Z2, Z3 et Z4) broyés avec le MoO<sub>3</sub> commercial (M1). Comme pour le mélange de références de poudres Z1/M1, les combinaisons suivantes ont été broyées manuellement avec un taux massique de 50% ; Z2/M1, Z3/M1 et Z4/M1. La variation des propriétés photochromiques aller (coloration sous UV) de ces quatre combinaisons de matériau sera, dans un premier temps, caractérisée. Dans un second temps, le photochromisme retour (c'est-à-dire l'auto-blanchiment) de l'échantillon Z4/M1 sera comparé au mélange commercial Z1/M1 car le premier présente, comme on le démontrera par la suite, le photochromisme le plus performant. Enfin le système Z1/M3 sera comparé au système Z1/M1 afin de vérifier l'impact de la morphologie MoO<sub>3</sub> sur le photochromisme aller. L'échantillon Z4/M2 sera aussi présenté, plus en détails, car il représente une combinaison quasi-optimale.

### III.5.1. Impact du choix de l'oxyde de Zinc sur le photochromisme aller

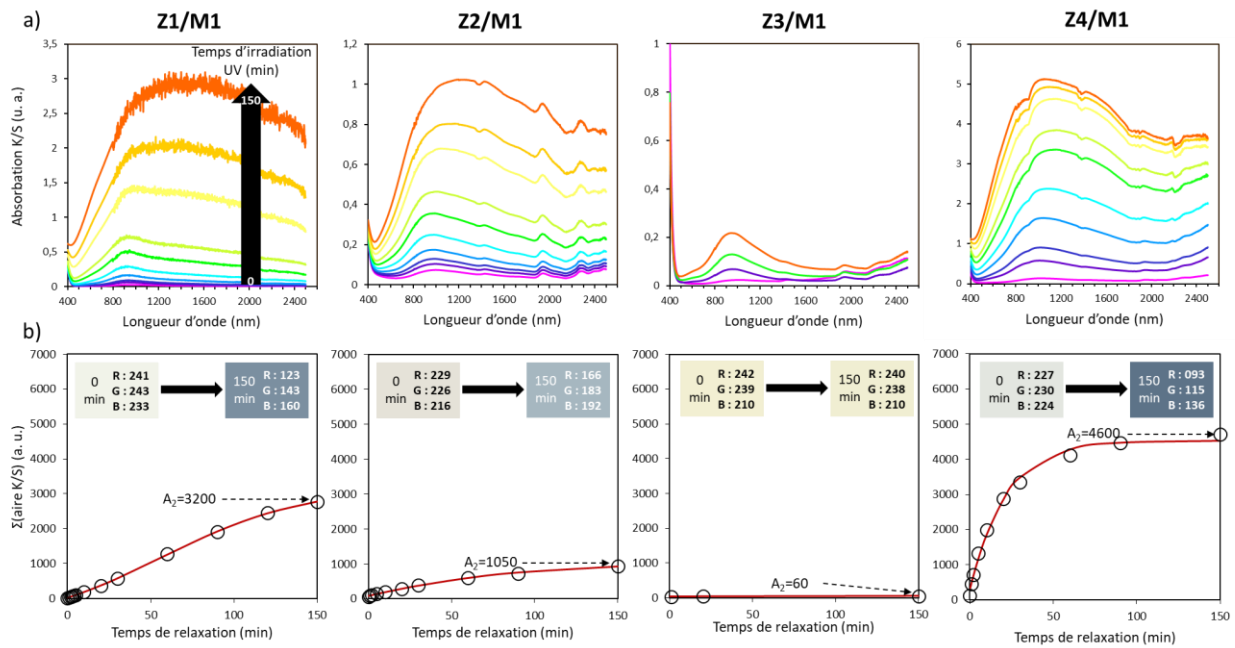
On constate à l'aide des clichés MEB figure III-12, que les cristallites de la poudre commerciale Z1 collent et se dispersent très bien aux niveaux des surfaces de MoO<sub>3</sub> (M1) grâce au simple co-broyage manuel (figure III-12a). En revanche, les oxydes de ZnO issus de la voie polyol présentent des sphères polycristallines partiellement rompues et les aires d'interface créées avec les grains de MoO<sub>3</sub> sont assez faibles. De ce point de vue, la pire situation est observée pour le mélange Z3/M1 dans lequel les sphères polycristallines ZnO semblent avoir conservé leur intégrité lors du broyage (figure III-12c). Ainsi, le traitement thermique de l'oxyde ZnO (échantillon Z3) semble renforcer la cohésion mécanique des agrégats sphériques, sûrement à cause du frittage partiel associé à une densification intra-granulaire. Cela agit au détriment de la création de grandes surfaces de contact nécessaires pour la création de barrières de Schottky efficaces. On remarque au contraire que les agrégats sphériques Z2 et Z4 sont plus détruits lors du co-broyage avec l'échantillon M1 (figure III-12b et d).



**Figure III-12 :** Images MEB (cf annexe I.8.) de différents mélanges ZnO/MoO<sub>3</sub> à différentes échelles. Le terme « pol » signifie que l'échantillon est issu d'une synthèse polyol, « R » pour recuit, « NR » pour non-recuit, « D » pour dopé avec 2% Al et « ND » pour non dopé.

L'efficacité de coloration des quatre premiers échantillons, combinant l'échantillon M1 avec les quatre oxydes de zinc (Z1, Z2, Z3 et Z4), a été étudiée à travers la mesure de l'évolution de la réflexion diffuse des mélanges en fonction du temps d'irradiation UV. Les spectres de réflexion diffuse

ont ensuite été convertis en spectres d'absorbance de type Kubelka-Munk (K/S), comme précédemment. Ils sont reportés sur la figure III-13a.



**Figure III-13** : Panorama des performances photochromiques en fonction du temps d'irradiation des quatre premières combinaisons ; Z<sub>x</sub>/M<sub>1</sub> avec 1 ≤ x ≤ 4 en termes (a) d'absorption K/S et (b) de cinétique de type sigmoïde avec couleurs RGB associées à chaque échantillon après 0 et 150 minutes d'irradiation.

De manière générale, la figure III-13b montre que les rendements de coloration de ces combinaisons de mélanges demeurent bien supérieurs aux autres systèmes proposés dans la littérature. En effet, une couleur bleue assez profonde est déjà obtenue après quelques minutes d'irradiation pour les plus performantes d'entre-elles. Les échantillons sont classés ci-après par ordre croissant d'efficacité photochromique tel que : Z3/M1 < Z2/M1 < Z1/M1 < Z4/M1. Cette classification va de pair avec l'augmentation du paramètre A<sub>2</sub> des évolutions sigmoïdes (équation p.182). Ce paramètre varie en unité K/S comme suit : 60 < 1050 < 3200 < 4600. Cette étude illustre déjà la grande variation du comportement photochromique des quatre différentes combinaisons.

En termes de vitesses de coloration, aucune différence significative n'est observée d'un échantillon à l'autre, la valeur asymptotique maximale est atteinte pour un temps d'irradiation autour de 2 ou 3 heures (120-180 min) à chaque fois.

La grande disparité d'efficacité photochromique entre les 4 premières combinaisons de matériaux montre qu'on peut aisément agir sur le photochromisme ayant lieu au niveau des barrières Schottky de ZnO/MoO<sub>3</sub>. Si le procédé de synthèse polyol de ZnO n'est pas associé à un dopage (Z2), il

---

ne représente aucun avantage photochromique en comparaison avec la poudre de ZnO commerciale. Ce résultat est en bon accord avec les observations MEB qui montrent de faibles zones d'interface entre les ZnO issus de la synthèse polyol et le MoO<sub>3</sub> commercial. Pour le système Z2/M1, ce « défaut » prime certainement sur des sous-stœchiométries en oxygène plus prononcées de l'oxyde de zinc que dans le système Z1/M1.

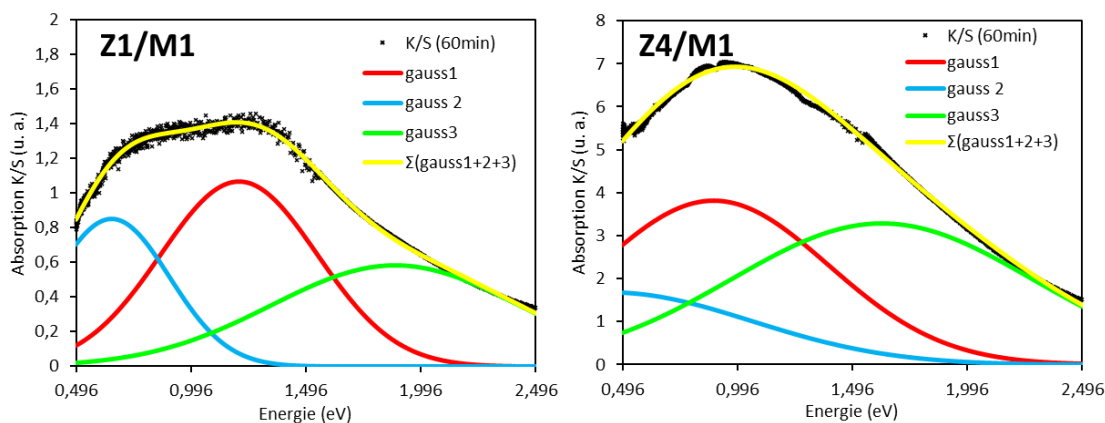
Malgré une morphologie obtenue par le procédé polyol peu optimale, le dopage du ZnO (combinaison Z4/M1) améliore grandement la performance photochromique du matériau en comparaison avec le mélange des deux poudres commerciales (Z1 /M1). Les électrons surnuméraires dans la bande de conduction ZnO, créés par la substitution de dopants aliovalents, sont donc d'une importance primordiale. C'est la preuve formelle que le processus photochromique découle bien de l'injection d'électrons libres de ZnO vers le composé MoO<sub>3</sub>.

Néanmoins, le traitement thermique des sphères de ZnO dopées Al issues de la voie polyol, détruit la possibilité de coloration même s'il a précédemment été démontré que la concentration en porteurs de charge était encore élevée (très mauvaise performance du système Z3/M1). Cet effet délétère du prétraitement thermique sur les propriétés photochromes est probablement provoqué par deux effets conjointement négatifs. Il provoque la densification des sphères polycristallines de ZnO, empêchant la possibilité de créer des zones de contact suffisantes entre les oxydes de ZnO et de MoO<sub>3</sub>. De plus, avec ce recuit, la diminution des lacunes d'oxygène de surface associées à la légère diminution de la concentration en porteurs de charges pourrait provoquer un blocage du transfert des anions d'oxygène de surface de MoO<sub>3</sub> vers celle de ZnO.

Par ailleurs, la forme de la bande d'absorption (transfert d'intervallence au sein de l'oxyde de molybdène) est modifiée par l'utilisation d'échantillons de composition chimique et/ou de morphologie différentes. Une comparaison des enveloppes des bandes d'absorption, obtenues après 60 minutes d'irradiation sur les matériaux Z1/M1 et Z4/M1 est présentée à la figure III-14. La bande d'absorption a été ajustée comme étant la somme de trois contributions gaussiennes afin d'obtenir un facteur de fiabilité satisfaisant selon la relation suivante pour chaque gaussienne :

$$y = A \times \exp \left[ -\frac{1}{2} \times \left[ \frac{(x - x_c)}{w} \right]^2 \right]$$

Avec « y » l'absorbance (coefficient K/S), « A » l'amplitude de la courbe gaussienne en unité d'absorbance, « x » l'énergie en eV, « x<sub>c</sub> » la position centrale de la courbe gaussienne en eV, « w » la largeur de la courbe gaussienne, elle aussi en eV.



**Figure III-14** : Comparaison des paramètres d'enveloppe du spectre d'absorbance après une irradiation de 60 min pour les mélanges Z1/M1 et Z4/M1.

La figure III-14 montre que pour les deux mélanges étudiés, la simulation en considérant trois courbes gaussiennes partiellement convoluées permet d'obtenir une enveloppe simulée proche de l'enveloppe expérimentale. Les positions, largeurs et intensités de ces 3 courbes gaussiennes sont résumées tableau III-2.

**Tableau III-2** : Paramètres constituant l'enveloppe de la bande d'intervallence après 60 min d'irradiation pour les mélanges Z1/M1 et Z4/M1.

<b>Z1/M1</b>	<b>Gauss 1</b>	<b>Gauss 2</b>	<b>Gauss 3</b>
Intensité K/S (u.a.)	1.07	0.85	0.585
Largeur (w) (eV)	0.34	0.25	0.54
Position ( $x_c$ ) (eV)	1.20	0.25	1.88
<b>Z4/M1</b>	<b>Gauss 1</b>	<b>Gauss 2</b>	<b>Gauss 3</b>
Intensité K/S (u.a.)	3.81	1.67	≈3.3
Largeur (w) (eV)	0.50	0.61	≈0.7
Position ( $x_c$ ) (eV)	0.89	0.44	≈1.6

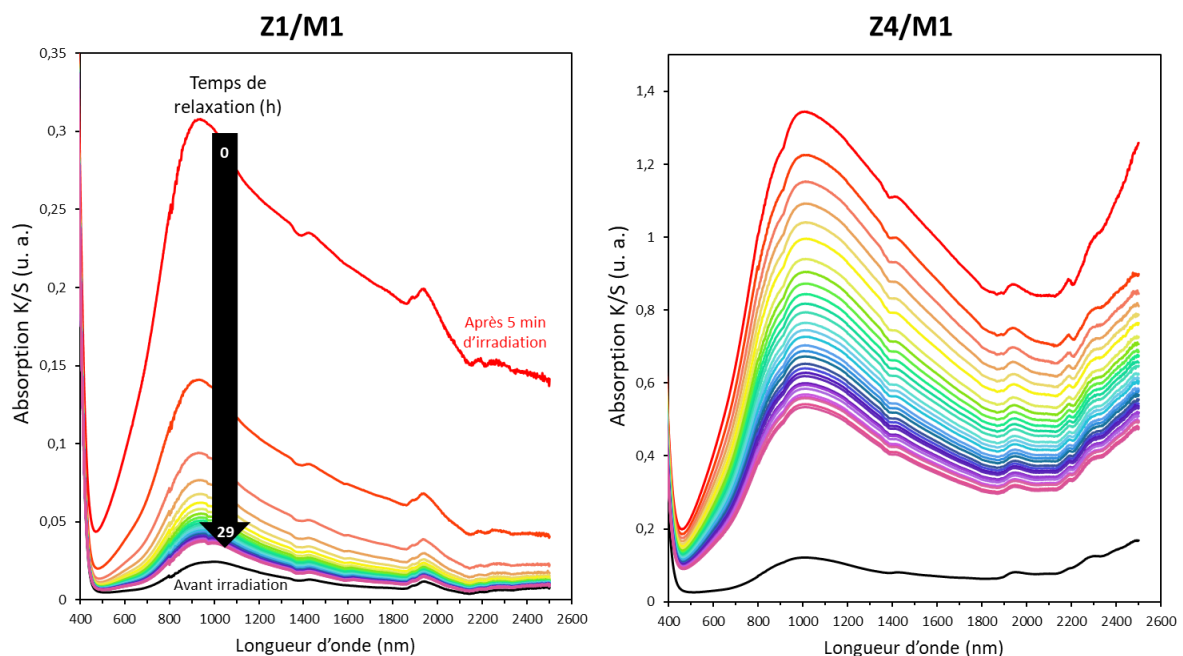
Le tableau III-2 affiche que la fonction gaussienne principale (Gauss 1) est centrée autour de 0,9 eV pour le système Z4/M1 alors qu'elle est centrée sur 1,2 eV pour le système Z1/M1. Ce pic principal est entouré de deux signaux satellites (Gauss 2 et 3), situés respectivement à une énergie plus faible, ( $\sim 0,2-0,5$  eV) et à une énergie plus élevée ( $\sim 1,6-1,9$  eV). La considération de 3 fonctions gaussiennes a été faite sur la base de l'étude de Bourdin *et al.* [70] portant sur le photochromisme des nanoparticules  $WO_3$  dans laquelle l'enveloppe d'absorption liée à une intervalence  $W^{5+}/W^{6+}$  est de forme assez similaire. D'après cette étude, l'absorption peut provenir à la fois de transferts d'intervallence, mais aussi de la formation d'un gaz électronique (bande plasmonique associée à la



théorie de Drude [46] évoqué précédemment) dans l'oxyde de MoO<sub>3</sub> lorsque la concentration en porteurs de charges est suffisamment élevée. Ici, l'apparition de la composante de haute énergie (bande située vers 1,6-1,9 eV), pourrait potentiellement être attribuée à un effet plasmonique lié à l'apparition d'électrons libres dans la bande de conduction de MoO<sub>3</sub>. Il n'est donc pas étonnant que l'intensité de cette bande soit significativement plus importante (6 fois plus) pour le système Z4/M1 que pour le système Z1/M1. En effet, pour le système Z4/M1 le photochromisme très important, associé à la création d'une très forte réduction de l'oxyde MoO<sub>3</sub>, peut conduire à la création à la fois d'ions Mo<sup>5+</sup> et à une stabilisation d'électrons surnuméraires délocalisés dans la BC de l'oxyde.

### III.5.2. Impact du choix de l'oxyde de Zinc sur le photochromisme retour

Comme pour l'étude précédente, ces propriétés ont été étudiées sur le système Z1/M1, utilisé comme échantillon « référence », et le système Z4/M1. A la suite de nos études sur le mélange Z1/M1, nous avons démontré que la profondeur de coloration atteinte lors de l'irradiation impactait fortement les cinétiques et amplitudes de blanchiment. Pour comparer les deux systèmes, le blanchiment a ainsi été enregistré sur des mélanges ayant été soumis à différents temps d'irradiation aller (5 min, 20 min et 1 heure). L'efficacité du blanchiment est représentée en traçant l'évolution de l'absorption K/S (après normalisation sur l'absorption initial) en fonction du temps de relaxation, tel que présenté en exemple pour les systèmes pré-irradiés 5 minutes (figure III-15).

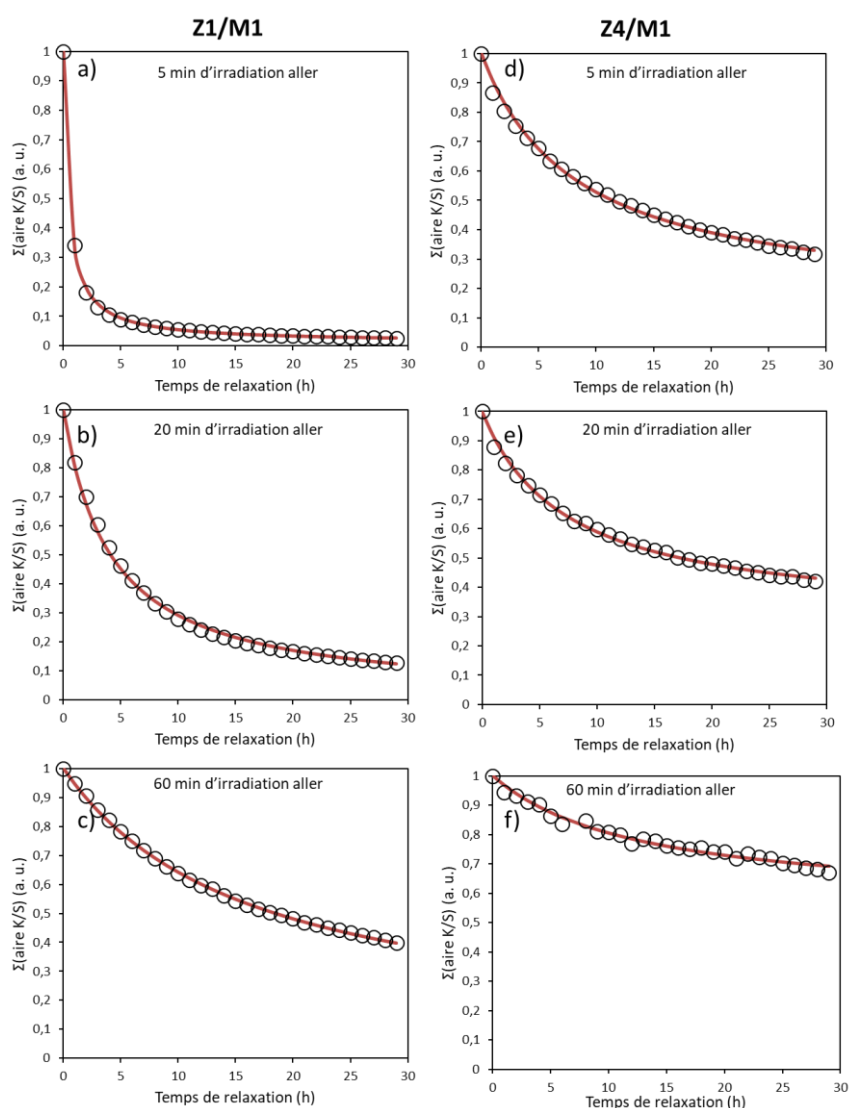


**Figure III-15 :** Spectres d'absorption K/S enregistrés lors de l'auto-blanchiment dans l'obscurité des mélanges Z1/M1 et Z4/M1 pré-irradiés pendant 5 minutes.

Pour ces deux combinaisons, nous avons mesuré la cinétique d'auto-blanchiment (figure III-16) après différents temps d'irradiation aller et l'avons ajustée par une équation de désintégration du deuxième ordre telle que :

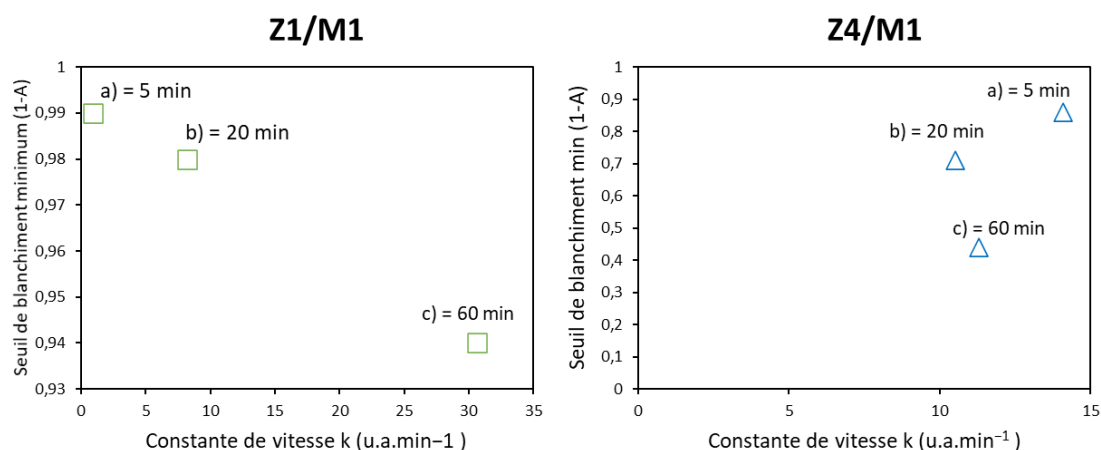
$$\sum_{2500\text{ nm}}^{400\text{ nm}} K/S = \frac{1-A}{1+2*(1-A)*\frac{t}{k}}$$

Où A représente la fraction du matériau concernée par l'auto-blanchiment. En d'autres termes 1-A est le seuil asymptotique observé après un long temps de relaxation. Le paramètre k caractérise la vitesse de la décroissance, il est égal ici à un temps de vie de la coloration.



**Figure III-16 :** Auto-blanchiment (évolution de l'intensité d'absorption au cours du temps) dans l'obscurité du mélange Z1/M1 après 5 min (a), 20 min (b) et 1 heure (c) d'irradiation, et du mélange Z4/M1, après 5 min (d), 20 min (e) et 1 heure (f) d'irradiation.

Plutôt que de reporter l'ensemble des valeurs de palier A et des temps de vie, extraits des ajustements des deux mélanges Zx/M1, nous avons choisi de représenter des graphes corrélatifs entre la valeur 1-A et le temps de vie k, pour les deux systèmes après différents temps d'irradiation, sur la figure III-17.



**Figure III-17 :** Paramètres de la cinétique d'auto-blanchiment du mélange Z1/M1 après 5 min (a), 20 min (b) et 1 heure (c) d'irradiation, et du mélange Z4/M1, après 5 min (d), 20 min (e) et 1 heure (f) d'irradiation respectivement.

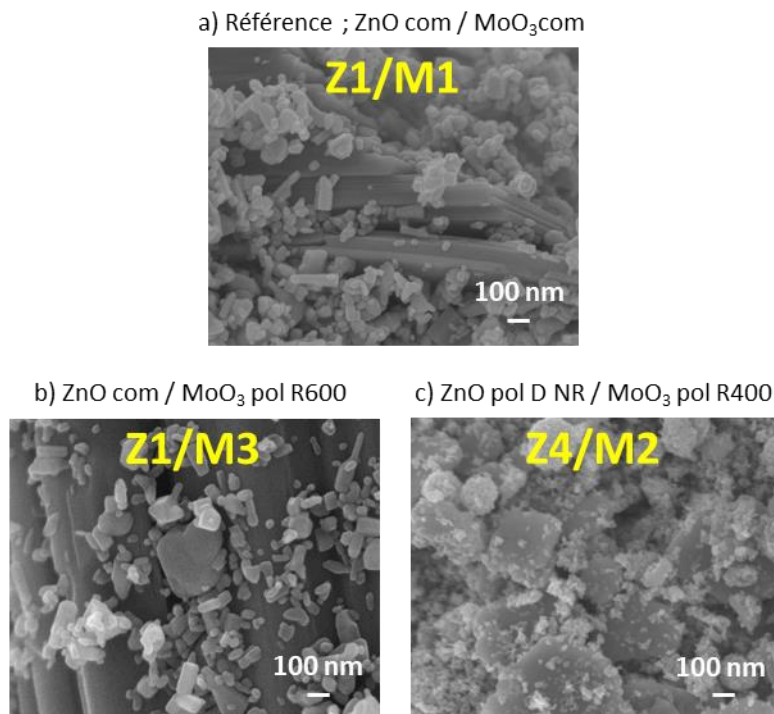
D'après la figure III-17, le paramètre 1-A, c'est-à-dire la portion du mélange concernée par un auto-blanchiment, diminue avec le temps de pré-irradiation pour les deux mélanges. Cela conforte les hypothèses faites précédemment : une coloration trop profonde générée par l'irradiation aller affecte la réversibilité du processus photochromique, une trop longue irradiation produisant l'apparition et la stabilisation définitive d'espèces Mo<sup>5+</sup> (piégées dans le volume lors de la réorganisation structurale).

Par ailleurs, on a constaté précédemment d'après la figure III-13 que 5 minutes d'irradiation aller du mélange Z4/M1 correspondent à une absorption (aller) un peu plus élevée que 60 minutes d'irradiation du mélange Z1/M1. Cette ressemblance de comportement entre ces deux mélanges se retrouve aussi au retour car l'efficacité A et la vitesse k d'auto-blanchiment sont alors similaires. Néanmoins, dans le cas du mélange Z1/M1, l'efficacité d'auto-blanchiment (1-A) et la vitesse d'auto-blanchiment (k) évoluent de manière monotone (plus 1-A diminue et plus k augmente) tandis que pour le mélange Z4/M2 aucune corrélation logique n'apparaît.

### III.5.3. Impact de l'oxyde de Molybdène sur le photochromisme aller

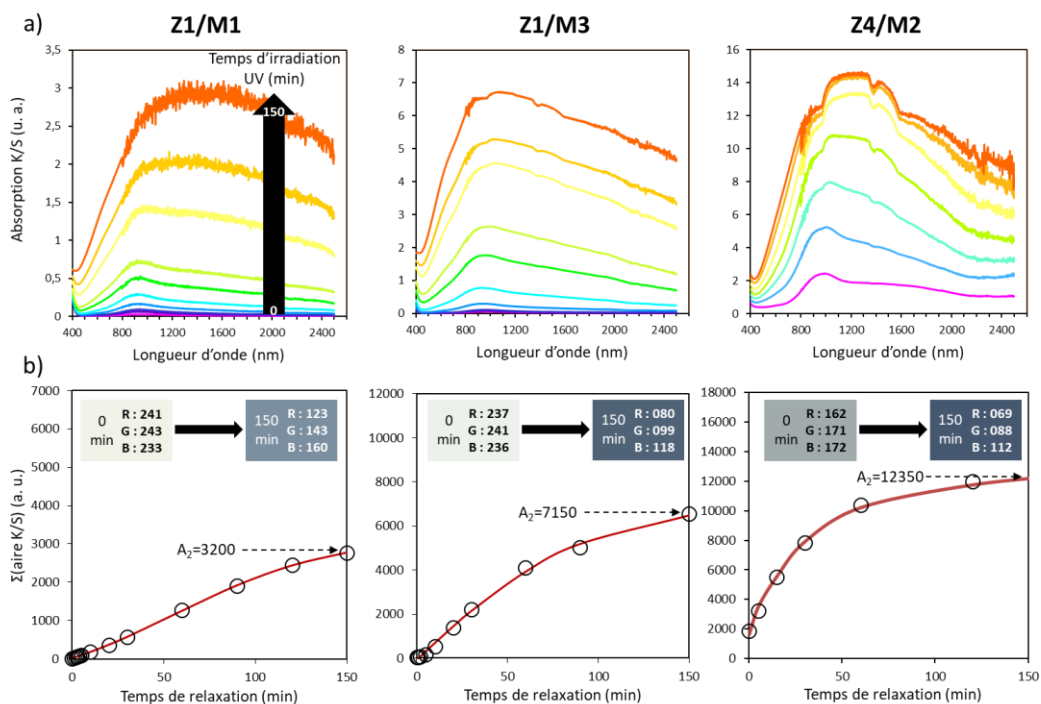
Finalement, les combinaisons Z1/M3 et Z4/M2 ont été analysées pour étudier respectivement l'impact de la morphologie d'un MoO<sub>3</sub> de dimension réduite avec un ZnO commercial et l'impact de la combinaison du plus petit MoO<sub>3</sub> avec le ZnO possédant le plus d'électrons surnuméraire.

La figure III-18 montre que l'utilisation de plaquettes submicroniques de MoO<sub>3</sub> (pour l'échantillon M2 en particulier ; figure III-18c et dans une plus faible mesure pour l'échantillon M3 ; figure III-18b) semble agir en faveur de la création de grandes zones d'interface ZnO/MoO<sub>3</sub>. En plus d'offrir une surface d'accès plus importante au dépôt de cristallites de ZnO, la taille réduite des plaquettes de MoO<sub>3</sub> semble faciliter la coupure et la brisure des agrégats de ZnO.



**Figure III-18** : Images MEB (cf annexe I.8.) de différents mélanges ZnO/MoO<sub>3</sub> à différentes échelles. Le terme « pol » signifie que l'échantillon est issu d'une synthèse polyol, R400 et R600 signifie que l'échantillon a été traité respectivement à 400°C et 600°C sous air.

L'évolution des spectres d'absorption K/S au cours du temps d'irradiation ainsi que la cinétique de coloration sont reportées sur la figure III-19.



**Figure III-19** : Panorama des performances photochromiques en fonction du temps d'irradiation des combinaisons ; Z1/M3 et Z4/M2 comparées au mélange commercial Z1/M1 en termes (a) d'absorption K/S et (b) de cinétique de type sigmoïde avec illustration des couleurs RGB associés à chaque échantillon après 0 et 150 minutes d'irradiation.

En termes de vitesses de coloration, aucune différence significative n'est observée au regard des études précédentes : le seuil maximal de coloration est toujours atteint pour un temps d'irradiation d'environ 2 à 3 heures. Néanmoins, on constate que la vitesse de coloration du mélange Z1/M3 est un peu inférieure à celle du mélange Z4/M2. Les rendements de coloration atteints avec ces deux mélanges sont les plus élevés parmi ceux étudiés, avec le palier de coloration atteint pour des temps d'irradiation longs (paramètre A<sub>2</sub>) égaux à 7150 et 12350 pour les mélanges Z1/M3 et Z4/M1, respectivement.

La comparaison des matériaux Z1/M1 et Z1/M3 montre que l'utilisation d'un oxyde de MoO<sub>3</sub> de dimension réduite (préparé à partir du procédé polyol) permet d'augmenter le photochromisme aller du matériau, dans de très grandes proportions. En particulier, la combinaison du ZnO le plus performant (Z4) avec le MoO<sub>3</sub> de morphologie la plus fine (M2) conduit à un bleuissement très profond car de grandes zones d'interface sont créés (l'échantillon Z4/M2 a une absorbance presque deux fois plus élevée que le deuxième meilleur mélange : Z1/M3). Le contraste de coloration de Z4/M2 est cependant plus faible que Z1/M3 car ce mélange possédait déjà une coloration bleue avant toute irradiation causée par la présence initiale d'ions Mo<sup>5+</sup> au sein de cet oxyde de molybdène nanométrique. Il est clair qu'un mélange idéal pour optimiser les contrastes optiques entre les

échantillons avant et après irradiation devra comprendre un oxyde de molybdène qui combine le caractère nanométrique de l'oxyde M2 tout en conservant une coloration proche de l'oxyde M3. Avec cet objectif, une pré-oxydation chimique des oxydes M2 (par de l'eau oxygénée ou un autre oxydant moins agressif) a été envisagée pour une étude postérieure à cette thèse.

### Conclusion sur l'amélioration du photochromisme de ZnO/MoO<sub>3</sub>

Pour conclure, cette étude nous informe que la synthèse polyol permet d'obtenir des oxydes dont la taille des cristallites est réduite de quelques ordres de grandeurs par rapport aux poudres commerciales. Les traitements thermiques ont un impact différent selon la nature de l'oxyde issu du procédé polyol. Un traitement thermique des oxydes de zinc synthétisés par voie polyol est très désavantageux. En effet, lorsque l'échantillon est seulement traité sous argon, la surface est déficitaire en oxygène mais la poudre a une couleur trop foncée pour être testée avec un oxyde molybdène en vue de l'obtention d'un mélange photochrome. Un traitement sous air de l'oxyde de zinc permet quant à lui d'obtenir des oxydes de zinc jaune clair mais dont les surfaces sont de nouveau saturées en anions oxygène, et malgré des post-traitements sous argon le caractère réducteur des oxydes de zinc semble alors être définitivement perdu. Le traitement thermique sous air d'un oxyde de molybdène sortant d'une synthèse polyol présente en revanche l'avantage de pouvoir contrôler la coloration et la croissance des cristallites de cet oxyde selon la température du traitement. Un traitement à 400°C permet d'obtenir une poudre bleue avec des plaquettes de quelques nanomètres peu épaisses tandis qu'un traitement à 600°C permet d'obtenir une poudre claire avec des plaquettes larges d'un peu moins d'un micromètre mais épaisses de quelques centaines de nanomètres.

En combinant par broyage différents ZnO avec un oxyde MoO<sub>3</sub> commercial, on a constaté que l'utilisation d'un ZnO possédant des surfaces déficientes en oxygène et des électrons surnuméraires dans sa bande de conduction (grâce à des traitements réducteurs et/ou un dopage aliovalent) permet d'augmenter le comportement photochromique « aller » (phénomène de coloration par irradiation sous UV). Nous avons à nouveau relevé que la profondeur de coloration atteinte a un impact sur la possibilité du matériau à présenter un photochromisme demeurant complètement réversible. Plus l'irradiation est longue et plus la cinétique de blanchiment (photochromisme « retour ») est lente. Par ailleurs, en fin de blanchiment, nous avons mis en évidence une coloration bleue rémanente d'autant plus intense que la coloration atteinte lors de l'irradiation était profonde, ceci certainement à cause de la création d'espèces Mo<sup>5+</sup> stabilisés de manière irréversible dans le réseau cristallin (en volume) de l'oxyde MoO<sub>3</sub>.

---

Enfin, l'utilisation d'un oxyde de molybdène de taille réduite (synthétisé par voie polyol) permet de casser plus facilement les sphères de cristallites de ZnO agglomérées. Il augmente grandement les zones d'interfaces entre les deux oxydes du mélange, dont le rôle comme barrière de Schottky est essentiel au mécanisme redox photoinduit, et donc la profondeur du bleuissement aller. La combinaison idéale à tester dans de futurs travaux semblerait être le mélange d'un ZnO de petite taille dont la surface est déficitaire en oxygène et dopé de manière aliovalente avec de fines plaquettes de MoO<sub>3</sub> préalablement traitées par un oxydant doux pour pré-saturer ses surfaces en oxygène et éviter la présence d'ions Mo<sup>5+</sup> à l'état initial.

### Références chapitre 3 :

- [1] C. Sol et R. J. D. Tilley, « Ultraviolet laser irradiation induced chemical reactions of some metal oxides », *J. Mater. Chem.*, vol. 11, n° 3, p. 815-820, 2001, doi: 10.1039/b006787n.
- [2] T. H. Fleisch et G. J. Mains, « An XPS study of the UV reduction and photochromism of MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> », *J. Chem. Phys.*, vol. 76, n° 2, p. 780-786, 1982, doi: 10.1063/1.443047.
- [3] T. He et J. Yao, « Photochromism of molybdenum oxide », *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 4, n° 2, p. 125-143, 2003, doi: 10.1016/S1389-5567(03)00025-X.
- [4] M. Ranjbar, F. Delalat, et H. Salamati, « Molybdenum oxide nanosheets prepared by an anodizing-exfoliation process and observation of photochromic properties », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, p. 1752-1759, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.225.
- [5] A. I. Gavriluk, « Photochromism in WO<sub>3</sub> thin film », *Electrochimica*, n° 44, p. 3027-3037, 1999.
- [6] A. I. Gavriluk, « A dramatic increase of photochromic sensitivity in the case of hydrogen photochromism in WO<sub>3</sub> », *Tech. Phys. Lett.*, vol. 39, n° 10, p. 928-931, 2013, doi: 10.1134/S1063785013100180.
- [7] B. Hui *et al.*, « Photoresponsive and wetting performances of sheet-like nanostructures of tungsten trioxide thin films grown on wood surfaces », *RSC Adv*, vol. 5, n° 90, p. 73566-73574, 2015, doi: 10.1039/C5RA10479C.
- [8] C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. Elsevier, 1995.
- [9] T. He et J. Yao, « Photochromic materials based on tungsten oxide », *J. Mater. Chem.*, vol. 17, n° 43, p. 4547-4557, 2007, doi: 10.1039/b709380b.
- [10] J. Wei, X. Jiao, T. Wang, et D. Chen, « Electrospun Photochromic Hybrid Membranes for Flexible Rewritable Media », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 43, p. 29713-29720, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b10620.
- [11] S. Wang, W. Fan, Z. Liu, A. Yu, et X. Jiang, « Advances on tungsten oxide based photochromic materials: strategies to improve their photochromic properties », *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, n° 2, p. 191-212, 2018, doi: 10.1039/C7TC04189F.
- [12] J. Wei, X. Jiao, T. Wang, et D. Chen, « The fast and reversible intrinsic photochromic response of hydrated tungsten oxide nanosheets », *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, n° 29, p. 7597-7603, 2015, doi: 10.1039/C5TC01350J.
- [13] Bourdin *et al.*, « Nanoparticles (NPs) of WO<sub>3-x</sub> Compounds by Polyol Route with Enhanced Photochromic Properties », *Nanomaterials*, vol. 9, n° 11, p. 1555-1572, 2019, doi: 10.3390/nano9111555.

- [14] Y. Ohko *et al.*, « Multicolour photochromism of TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles », *Nat. Mater.*, vol. 2, n° 1, p. 29-31, 2003, doi: 10.1038/nmat796.
- [15] D. M. Tobaldi, R. C. Pullar, A. F. Gualtieri, M. P. Seabra, et J. A. Labrincha, « Phase composition, crystal structure and microstructure of silver and tungsten doped TiO<sub>2</sub> nanopowders with tuneable photochromic behaviour », *Acta Mater.*, vol. 61, n° 15, p. 5571-5585, 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2013.05.041.
- [16] F. K. McTaggart et J. Bear, « Phototropic effects in oxides. I. Titanium dioxide », *J. Appl. Chem.*, vol. 5, n° 12, p. 643-653, 2007, doi: 10.1002/jctb.5010051203.
- [17] V. N. Kuznetsov *et al.*, « Visible–NIR Light Absorption of Titania Thermochemically Fabricated from Titanium and its Alloys; UV- and Visible-Light-Induced Photochromism of Yellow Titania », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 48, p. 25852-25864, 2013, doi: 10.1021/jp4089029.
- [18] Y. Wang, L. Pan, Y. Li, et A. I. Gavrilyuk, « Hydrogen photochromism in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layers prepared by the sol–gel technology », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, p. 384-391, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.06.167.
- [19] C. Nico, T. Monteiro, et M. P. F. Graça, « Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 80, p. 1-37, 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.02.001.
- [20] S. K. Deb et J. A. Chopoorian, « Optical Properties and Color-Center Formation in Thin Films of Molybdenum Trioxide », *J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 13, p. 4818-4825, 1966, doi: 10.1063/1.1708145.
- [21] J. N. Yao et B. H. Loo, « Improved visible-light photochromism in Au/MoO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> thin films », *Solid State Commun.*, vol. 105, n° 7, p. 479-480, 1998.
- [22] J. N. Yao, Yang Y. A, et Loo B. H., « Enhancement of Photochromism and Eelectrochromism in MoO<sub>3</sub>/Au et MoO<sub>3</sub>/Pt thin Films », *J. Phys. Chem.*, p. 1856-1860, 1998.
- [23] T. He, Y. Ma, Y. Cao, W. Yang, et J. Yao, « Improved photochromism of WO<sub>3</sub> thin films by addition of Au nanoparticles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, n° 9, p. 1637-1639, 2002, doi: 10.1039/b108531j.
- [24] T. He *et al.*, « Enhancement Effect of Gold Nanoparticles on the UV-Light Photochromism of Molybdenum Trioxide Thin Films », *Langmuir*, vol. 17, n° 26, p. 8024-8027, 2001, doi: 10.1021/la010671q.
- [25] A. Mills et S. Le Hunte, « An overview of semiconductor photocatalysis », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 108, n° 1, p. 1-35, 1997, doi: 10.1016/S1010-6030(97)00118-4.
- [26] M. A. Fox et M. T. Dulay, « Heterogeneous photocatalysis », *Chem. Rev.*, p. 341-357, 1993.
- [27] L. Linsebigler, G. Lu, et J. T. Yates, « Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results », *Chem. Rev.*, vol. 95, n° 3, p. 735-758, 2014, doi : 10.1021/cr00035a013.
- [28] M. A. Quevedo-Lopez, R. Ramirez-Bon, R. A. Orozco-Teran, O. Mendoza-Gonzalez, et O. Zelaya-Angel, « Effect of a CdS interlayer in thermochromism and photochromism of MoO<sub>3</sub> thin films », *Thin Solid Films*, vol. 343, p. 202–205, 1999.
- [29] Z.-G. Zhao, Z.-F. Liu, et M. Miyauchi, « Tailored Remote Photochromic Coloration of in situ Synthesized CdS Quantum Dot Loaded WO<sub>3</sub> Films », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, n° 23, p. 4162-4167, 2010, doi: 10.1002/adfm.201001198.
- [30] B. W. Faughnan et R. S. Crandall, « Optical properties of mixed-oxide WO<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> electrochromic films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 31, n° 12, p. 834-836, 1977, doi: 10.1063/1.89566.
- [31] J. N. Yao, B. H. Loo, K. Hashimoto, et A. Fujishima, « Photochromic Characteristics of Mixed WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> Thin Films in Alcohol Vapors », *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 95, n° 5, p. 554-556, 1991, doi: 10.1002/bbpc.19910950502.



- 
- [32] H. M. F. Ahmed et N. S. Begum, « Synthesis and characterization of MoO<sub>3</sub> –WO<sub>3</sub> composite thin films by liquid phase deposition technique: Investigation of its photochromic properties », *Bull. Mater. Sci.*, vol. 36, n° 1, p. 45-49, 2013, doi: 10.1007/s12034-013-0422-y.
- [33] Y. Liu *et al.*, « ZnO nanoparticle-functionalized WO<sub>3</sub> plates with enhanced photoelectrochemical properties », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 58, p. 46928-46934, 2015, doi: 10.1039/C5RA03918E.
- [34] T. He, Y. Ma, Y. Cao, H. Liu, W. Yang, et J. Yao, « Comparison between the effects of TiO<sub>2</sub> synthesized by photoassisted and conventional sol–gel methods on the photochromism of WO<sub>3</sub> colloids », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 279, n° 1, p. 117-123, 2004, doi: 10.1016/j.jcis.2004.06.053.
- [35] Y.-Y. Song, Z.-D. Gao, J.-H. Wang, X.-H. Xia, et R. Lynch, « Multistage Coloring Electrochromic Device Based on TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Modified with WO<sub>3</sub> Nanoparticles », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, n° 10, p. 1941-1946, 2011, doi: 10.1002/adfm.201002258.
- [36] R. G. Palgrave et I. P. Parkin, « Aerosol assisted chemical vapour deposition of photochromic tungsten oxide and doped tungsten oxide thin films », *J. Mater. Chem.*, vol. 14, n° 19, p. 2864-2867, 2004, doi: 10.1039/b406337f.
- [37] J. Wang, G.-J. Zhang, W.-S. Yang, et J. N. Yao, « Study on the visible light photochromism of molybdenum oxide-titania composite films », *Acta Chim. Sin.*, vol. 63, n° 21, p. 1951-1956, 2005.
- [38] S. H. Elder *et al.*, « The Discovery and Study of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-(MoO<sub>3</sub>) Core–Shell Materials », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, n° 21, p. 5138-5146, 2000, doi: 10.1021/ja992768t.
- [39] N. Li, X. Cao, T. Chang, S. Long, et P. Jin, « Selective photochromism in a self-coated WO<sub>3</sub> /WO<sub>3-x</sub> homojunction: enhanced solar modulation efficiency, high luminous transmittance and fast self-bleaching rate », *Nanotechnology*, vol. 30, n° 25, p. 255703-255723, 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab0778.
- [40] J. Tauc, R. Grigorovici, et A. Vancu, « Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium », *Phys. Status Solidi B*, vol. 15, n° 2, p. 627-637, 1966, doi: 10.1002/pssb.19660150224.
- [41] J. Tauc, « Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si », *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, n° 1, p. 37-46, 1968, doi: 10.1016/0025-5408(68)90023-8.
- [42] H. Schulz et K. H. Thiemann, « Structure parameters and polarity of the wurtzite type compounds Si<sub>2</sub>–2H and ZnO », *Solid State Commun.*, vol. 32, n° 9, p. 783-785, 1979, doi: 10.1016/0038-1098(79)90754-3.
- [43] D. Klimm, « Growth of bulk ZnO », *Ref. Module Mater. Sci. Mater. Eng.*, p. 1-18, 2016, doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.00792-x.
- [44] Q. Niu, Y.-J. Liu, D.-J. Song, Y.-J. Gao, C.-L. Dai, et H.-W. Yang, « Research of anti-ultraviolet nano-film structure based on the FDTD method », *Optik*, vol. 127, n° 2, p. 539-543, 2016, doi: 10.1016/j.ijleo.2015.10.042.
- [45] M. Murariu *et al.*, « High-Performance Polylactide/ZnO Nanocomposites Designed for Films and Fibers with Special End-Use Properties », *Biomacromolecules*, vol. 12, n° 5, p. 1762-1771, 2011, doi: 10.1021/bm2001445.
- [46] P. Drude, « Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte », *Ann. Phys.*, vol. 308, n° 11, p. 369-402, 1900, doi: 10.1002/andp.19003081102.
- [47] V. Srikant et D. R. Clarke, « On the optical band gap of zinc oxide », *J. Appl. Phys.*, vol. 83, n° 10, p. 5447-5451, 1998, doi: 10.1063/1.367375.

- [48] M. Gaudon, O. Toulemonde, et A. Demourgues, « Green Coloration of Co-Doped ZnO Explained from Structural Refinement and Bond Considerations », *Inorg. Chem.*, vol. 46, n° 26, p. 10996-11002, 2007, doi: 10.1021/ic701157j.
- [49] H. Bräkken, « Die Kristallstrukturen der Trioxyde von Chrom, Molybdän und Wolfram », *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 78, n° 1, p.484-488, 1931, doi: 10.1524/zkri.1931.78.1.484.
- [50] Y. Chen, C. Lu, L. Xu, Y. Ma, W. Hou, et J.-J. Zhu, « Single-crystalline orthorhombic molybdenum oxide nanobelts: synthesis and photocatalytic properties », *CrystEngComm*, vol. 12, n° 11, p. 3740-3747, 2010, doi: 10.1039/c000744g.
- [51] H. Serier, M. Gaudon, et M. Ménétrier, « Al-doped ZnO powdered materials: Al solubility limit and IR absorption properties », *Solid State Sci.*, vol. 11, n° 7, p. 1192-1197, 2009, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.03.007.
- [52] I. Trenque, S. Mornet, A. Villesuzanne, et M. Gaudon, « Discussion on the structural anisotropy of würtzite-type compounds », *Solid State Sci.*, vol. 21, p. 81-84, 2013, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2013.04.013.
- [53] T. He et J.-N. Yao, « Photochromism in transition-metal oxides », *Res Chem Intermed*, vol. 30, n° 4-5, p. 459-488, 2004.
- [54] D. Biswas, R. K. N. Ningthemcha, A. S. Das, et L. S. Singh, « Structural characterization and electrical conductivity analysis of MoO<sub>3</sub>-SeO<sub>2</sub>-ZnO semiconducting glass nanocomposites », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 515, p. 21-33, 2019, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.002.
- [55] O. Sachuk, N. Kopachevska, L. Kuznetsova, V. Zazhigalov, et V. Starchevskyy, « Influence of ultrasonic treatment on properties of ZnO-MoO<sub>3</sub> oxide system », *Chem. Chem. Technol.*, vol. 11, n° 2, p. 152-157, 2017, doi: 10.23939/chcht11.02.152.
- [56] Institute for sorption and problems of endoecology of NAS of Ukraine 13, General Naumov St., 03164 Kyiv, Ukraine *et al.*, « Influence of ultrasonic treatment on properties of ZnO-MoO<sub>3</sub> oxide system », *Chem. Chem. Technol.*, vol. 11, n° 2, p. 152-157, 2017, doi: 10.23939/chcht11.02.152.
- [57] C. Li, Q. Xin, K.-L. Wang, et X. Guo, « FT-IR Emission Spectroscopy Studies of Molybdenum Oxide and Supported Molybdena on Alumina, Silica, Zirconia, and Titania », *Appl. Spectrosc.*, vol. 45, n° 5, p. 874-882, 1991, doi: 10.1366/0003702914336651.
- [58] R. Zhang, « The Syntheses, NMR and Photochromic Properties of Modified Dimehtyldihydropyrenes », p. 1-304, 1993.
- [59] M. Wang et K. J. Koski, « Reversible Chemochromic MoO<sub>3</sub> Nanoribbons through Zerovalent Metal Intercalation », *ACS Nano*, vol. 9, n° 3, p. 3226-3233, mars 2015, doi: 10.1021/acsnano.5b00336.
- [60] P. Bamfield et M. G. Hutchings, « Contents », in *Chromic Phenomena*, 2<sup>e</sup> éd., Cambridge: Royal Society of Chemistry, p. 9-20, 2010.
- [61] F. Fiévet et R. Brayner, « The Polyol Process », in *Nanomaterials: A Danger or a Promise?*, R. Brayner, F. Fiévet, et T. Coradin, Éd. London: Springer London, p. 1-25, 2013.
- [62] F. Fievet, J. P. Lagier, et M. Figlarz, « Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process », *MRS Bull.*, p. 29-34, 1989, doi: 10.1557/S0883769400060930.
- [63] V. K. LaMer et R. H. Dinegar, « Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, n° 11, p. 4847-4854, 1950, doi: 10.1021/ja01167a001.
- [64] V. K. LaMer, « Nucleation in phase transition », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 44, n° 6, p.1270-1277, 1952, doi: 10.1021/ie50510a027.

- 
- [65] M. Hosni, « Optimisation du procédé polyol pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc : mise à l'échelle du procédé et applications photovoltaïques », thèse de doctorat en science de l'ingénieur, sous la co-direction de S. Farhat, N. Jouini et A. Mgaidi , université Paris XIII et université de Tunis el Manar, 2014.
- [66] I. Trenque, S. Mornet, E. Duguet, et M. Gaudon, « Establishment of the correlation law between electron density, infrared absorption and doping concentration in Ga<sup>3+</sup>-doped ZnO », *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, n° 3, p. 1155-1159, 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.12.016.
- [67] I. Trenque, S. Mornet, E. Duguet, et M. Gaudon, « New Insights into Crystallite Size and Cell Parameters Correlation for ZnO Nanoparticles Obtained from Polyol-Mediated Synthesis », *Inorg. Chem.*, vol. 52, n° 21, p. 12811-12817, 2013, doi: 10.1021/ic402152f.
- [68] P. Scherrer, « Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen », *Nachrichten Von Ges. Wiss.*, vol. 2, p. 98-100, 1918.
- [69] A. L. Patterson, « The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination », *Phys. Rev.*, vol. 56, n° 10, p. 978-982, 1939, doi: 10.1103/PhysRev.56.978.
- [70] M. Bourdin, I. Mjejri, A. Rougier, C. Labrugère, T. Cardinal, et M. Gaudon, « Nano-particles (NPs) of WO<sub>3</sub>-type compounds bu polyol route with enhanced electrochromic properties », *J. Alloys Compd.*, vol. 823, p. 153690-153720, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153690.

## Conclusion Générale

Les matériaux photochromiques ou photochromoluminescents voient respectivement leur couleur de corps ou leur émission varier suite à une irradiation électromagnétique spécifique. Ils représentent une famille de composés émergents capables de répondre aux besoins d'une nouvelle génération d'objets intelligents. Ils offrent en effet un grand panel applicatif allant d'un changement de coloration directement intégré dans l'objet de consommation « grand public », en passant par des applications plus technologiques (barrières thermiques et protection anti-UV) jusqu'aux applications de niche comme la photocommutation et le stockage optique de données. Les matériaux de type organique dominent le marché et la littérature car ils proposent une grande variété de mécanismes et de coloration possibles. Ils présentent néanmoins le net désavantage d'atteindre rapidement une fatigue du cycle de coloration/décoloration et une mauvaise stabilité aux stimuli externes comme les UV ou la température. Les composés inorganiques photochromiques, en proportion minoritaire, montrent en revanche globalement une meilleure résistance à la fatigue et à la détérioration de leur coloration. Le changement de coloration repose, dans ce cas, sur des transferts électroniques (changements de degré d'oxydation cationique) qui font intervenir plus généralement des défauts. Ces derniers peuvent être stabilisés suite aux conditions de synthèse, résulter de l'introduction de dopants/d'impuretés ou être activés après irradiation.

L'étude présentée porte sur des matériaux inorganiques et aborde le photochromisme à la fois sur des aspects de variations d'émission et d'absorption de photons qui se traduisent par des changements de colorimétrie significatifs, dans les deux cas. Les systèmes fluorures et oxydes  $\text{MoO}_3$  étudiés dans cette thèse possèdent des structures basées sur des enchaînements d'octaèdres cationiques. Les fluorures de dérivés de la structure pérovskite présentent une alternance périodique d'octaèdres  $\text{BF}_6$  et  $\text{B}'\text{F}_6$  liés par les sommets. Les oxydes  $\text{MoO}_3$  sont composés d'une structure lamellaire constituée de doubles couches d'octaèdres  $\text{MoO}_6$  partageant des arêtes communes. Dans les deux cas, les édifices cristallins acceptent une modification des valences cationiques induite sous irradiation.

Dans un premier temps, les matrices  $\text{K}_2\text{NaNF}_6$  et  $\text{K}_3\text{InF}_6$  ont été étudiées de façon à vérifier si la modification de composition permettait de conserver le photochromisme observé lors de travaux antérieurs sur la phase  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  (L. Cornu et T. Gaewdang). Les analyses structurales DRX et Raman des phases doubles pérovskite ont montré que leur empilement structural présentait un léger chevronnage des octaèdres cationiques nécessaire au respect de l'ensemble des valences ioniques. Au sein de la phase  $\text{K}_2\text{NaNF}_6$ , ce chevronnage aléatoire « à grande distance » permet de conserver les

---

éléments de symétrie ponctuels du groupe d'espace Fm-3m, avec un désordre atomique associé aux ions fluorures « semi-quantifié ». Pour la phase cryolite  $K_3InF_6$ , la trop forte incompatibilité stérique entre les cations en sites octaédriques (site [6]) et ceux occupant les sites dodécaédriques (site [12]) se traduit par une diminution de la symétrie de la maille. Une étude structurale détaillée a mis en évidence que la phase  $K_3InF_6$  cristallise selon une maille quadratique de groupe d'espace I4/m et non selon une maille cubique de groupe d'espace Fd-3 comme proposé dans la littérature [1]. Des études de diffraction des rayons X in situ en température ont montré que la transition structurale vers la variété allotropique de plus haute symétrie (maille cubique, groupe d'espace Fm-3m) avait lieu entre 100 et 300°C. L'attribution proposée est renforcée par des mesures de spectroscopie Raman révélant l'apparition de nombreux modes de vibrations caractéristiques du positionnement des ions indium dans différentes positions de Wyckoff.

Le composé  $Rb_2KIn_{1-x}Ce_xF_6$  présente une photochromoluminescence exceptionnelle liée à l'oxydo-réduction réversible sous irradiation du couple d'ions  $Ce^{3+} / In^{3+}$ . L'hypothèse avancée par Cornu *et al.* pour expliquer ce processus est le recouvrement directionnel des orbitales 5d du cérium avec les orbitales de l'indium.

Compte tenu des différentes signatures spectroscopiques observées par le passé dans ce matériau (mettant en œuvre par exemple au moins quatre bandes pour le spectre d'émission UV du composé dopé au taux de 5%), il apparaît que divers types d'environnements semblent être occupés par l'ion cérium. En vue de proposer quelques indications sur ce plan, une modélisation par calculs DFT a été initiée. En se basant sur une approche s'appuyant sur une « supercellule » de la maille non dopée - qui permet d'examiner un faible taux de dopage - des premiers éclairages ont été apportés au niveau de la chimie des défauts susceptibles d'être présents dans ce matériau. L'information obtenue se situe tant au plan énergétique (via l'estimation des énergies de substitution) qu'au niveau structural. Le seul site parfaitement symétrique du  $Ce^{3+}$  (octaèdre  $CeF_6$  parfait) est obtenu lorsque celui-ci se place en substitution de l' $In^{3+}$ , créant le défaut ponctuel de charge effective nulle, ( $Ce_{In}^X$ ), impliquant alors des distances Ce-F de l'ordre de 2,2 Å et un volume du polyèdre égal à 14,2 Å<sup>3</sup>. Néanmoins, l'ion cérium peut potentiellement occuper d'autres sites cationiques (celui du potassium ou celui du rubidium, soit par mécanismes de type « push-pull » mettant en œuvre des permutations cationiques, soit via des défauts de compensation de charge). Au vu des données d'ores et déjà collectées (qui pourront être complétées ultérieurement notamment par l'examen de l'énergie de substitution pour les défauts impliquant  $Ce_{Rb}^{\circ\circ}$ ), il semblerait que l'ion cérium puisse également se trouver dans des sites moins symétriques. Notamment, trois cas de compensation de  $Ce_K^{\circ\circ}$  par deux lacunes de  $V'_K$  et/ou  $V'_{Rb}$ , se révèlent favorables au plan de leur énergie de substitution, impliquant des octaèdres  $CeF_6$  légèrement distordus. Ces derniers caractérisés par des distances Ce-F de l'ordre de 2,3 Å et un volume du polyèdre

égal à  $16,7 \text{ \AA}^3$  sont plausibles (le moins distordu des trois, impliquant deux lacunes de  $V'_K$ , étant constitué d'une énergie de substitution légèrement plus faible que celle des deux autres). Il apparaît par ailleurs que le phénomène de « push-pull » cationique soit également probable. En revanche, la compensation du  $Ce_K^{\circ\circ}$  par des ions fluorures interstitiels ou éventuellement des oxygènes en substitution des ions fluorures du réseau (selon les conditions de synthèse) paraît beaucoup plus défavorisée sur le plan énergétique. Ainsi, cette modélisation tend à confirmer la potentielle localisation multi-site de l'ion cérium observée par L. Cornu *et al.*, qui va de pair avec la possibilité d'observer plusieurs signatures spectrales issues des désexcitations radiatives des ions  $Ce^{3+}$  au sein du composé  $Rb_2KInF_6$ .

Les composés  $Rb_2KIn_{1-x}Ce_xF_6$ ,  $K_2NaIn_{1-x}Ce_xF_6$  et  $K_3In_{1-x}Ce_xF_6$  ont été synthétisés par différentes voies : tube scellé ou voie micro-ondes/Fluomat. Ces phases, dopées avec un taux d'ion cérium constant (2% substitution molaire) montrent toutes un photochromisme efficace et bistable. Avant toute irradiation, elles présentent sous excitation UV, une émission bleu-verte associée au cérium trivalent. Le changement de composition entraîne un décalage de cette émission vers les basses énergies pour les matrices de volume de maille les plus élevés. Les effets d'une irradiation s'accompagnant d'une extension volumique du nuage électronique des ions cérium sont alors d'autant plus significatifs et impactent de façon notable le décalage de Stokes. On note aussi, en parallèle, un effet de désordre local plus prononcé traduit par des facteurs de déplacement isotrope des ions fluorures plus élevé pour les mailles les plus volumineuses. Le plus fort décalage est calculé pour le composé  $Rb_2KIn_{1-x}Ce_xF_6$ , le plus faible pour le composé  $K_2NaIn_{1-x}Ce_xF_6$ .

L'irradiation des matériaux à 315 nm (absorption par les ions cérium) provoque une décroissance de l'intensité d'émission de la terre rare. Celle-ci est assimilable pour les phases  $Rb_2KInF_6$  et  $K_3InF_6$  à une loi de vitesse complexe combinant deux termes d'ordre 1. Cette combinaison reflète une première interaction Ce-In directe (transfert de charge entre premiers voisins permis par des recouvrements d'orbitales atomiques comme annoncé par L. Cornu *et al.*) puis d'une contribution liée à la diffusion des électrons transférés des ions  $Ce^{3+}$  vers les ions  $In^{3+}$  sur de plus grandes distances. De manière concomitante à la diminution de l'intensité d'émission du cérium trivalent apparaît l'émission d'un autre centre émetteur : l' $In^+$ . Cette émission rouge-orangée est mise en évidence par une excitation entre 240 et 250 nm. La bande associée se déplace elle aussi vers les basses énergies selon l'ordre  $K_2NaInF_6$ ,  $K_3InF_6$ ,  $Rb_2KInF_6$ . Le décalage global des bandes d'excitation et d'émission résulte, dans ce cas, de l'effet néphélauxétique : l'ion antagoniste à la liaison In-F modifie la covalence de cette dernière et a pour effet un abaissement global des niveaux d'énergie impliqués dans la désexcitation radiative.

---

Une seconde irradiation du matériau dans la bande d'absorption des ions  $\text{In}^+$  entraîne la ré-oxydation des ions  $\text{In}^+$  en  $\text{In}^{3+}$ . La cinétique de décroissance associée est assimilable, cette fois-ci, à une loi de vitesse d'ordre 2 car chaque indium monovalent « relargue » séparément deux électrons vers deux centres réducteurs distincts (ions  $\text{Ce}^{4+}$ ). Le mécanisme d'oxydo-réduction entre les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{In}^{3+}$  a donc été observé dans les trois matrices. Les propriétés de photochromoluminescence décrites tout au long du chapitre 2 n'ont, à notre connaissance, nul équivalent dans la littérature.

Les trois phases de type double pérovskite permettent par ailleurs d'atteindre un spectre de teintes large pour un même type d'émission avec des teintes bleu-violet à cyan dans le cas de l'émission du cérium et vert-jaune à rouge-orangé pour l'émission de l'indium. Ce large spectre de teintes est prometteur pour envisager d'intégrer ces matériaux dans des systèmes de détection UV sur différentes gammes de longueurs d'onde ou pour des applications à haute valeur ajoutée comme la photo-commutation ou le stockage optique pérenne et réinscriptible de données.

Nous nous sommes donc concentrés dans un deuxième temps sur une matrice construite sur la base d'octaèdres cationiques pouvant intégrer un cation possédant plusieurs degrés d'oxydation, degrés d'oxydation, mais ne comportant pas d'indium (élément identifié comme « critique » suite aux différents tests effectués). Ainsi, des phases de type double  $\text{ReO}_3$  mixte calcium-étain, parente de la structure pérovskite, ont été sélectionnées. Les composés  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ ,  $\text{CaSnO}_3$  et  $\text{CaSnF}_6$  de symétrie respective  $\text{Pn-3m}$ ,  $\text{Pbnm}$  et  $\text{Fm-3m}$  ont ainsi été synthétisés à partir d'une voie coprécipitation puis traités thermiquement à  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  sous air pour l'oxyde et à  $200\text{ }^\circ\text{C}$  sous HF pour le fluorure. Le praséodyme comme le cérium possèdent deux degrés d'oxydation stables qui pourraient conduire, sous irradiation, à un processus d'oxydo-réduction avec l'étain. Ces deux éléments terres rares ont tous deux été introduits en tant qu'ions dopants en substitution des cations  $\text{Sn}^{4+}$  à un taux de 2% molaire. Un désordre lié au taux d'occupation des sites cationiques a tout d'abord été révélé par DRX, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  occupant respectivement de façon minoritaire les sites des ions tétravalent et divalent pour le fluorure  $\text{CaSnF}_6$ . Dans les deux cas, la nature de l'ion dopant influe peu sur la maille cristalline.

Lorsque les composés sont dopés par des ions praséodyme, la nature du ligand et donc le champ cristallin induit un décalage significatif de la répartition spectrale de l'ion terre rare entre l'oxyde et le fluorure, l'hydroxyde ne présentant quant à lui pas d'émission. Cependant, le signal variant faiblement sous irradiation, cette terre rare n'a pas été retenue pour de plus amples recherches de propriétés photochromoluminescentes.

Lorsque les trois matrices sont dopées avec des ions cérium, seul le composé fluoré présente des propriétés luminescentes, les raisons avancées pour une absence de luminescence dans les

matrices oxygénées étant une stabilisation au degré IV du cérium. Dans le fluorure, une bande UV caractéristique de la désexcitation radiative des niveaux  $T_{2g}$  vers les niveaux  ${}^2F_{5/2}$  et  ${}^2F_{7/2}$  du cérium est détectée. L'intensité de cette émission décroît de près de 50% lorsque le composé  $\text{CaSnF}_6$  dopé par des ions  $\text{Ce}^{3+}$  subit une période d'irradiation de 15h à 250nm. Le mécanisme d'oxydo-réduction attendu entre les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  conduisant à une stabilisation des ions  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  a rapidement été écarté. Aucune modification de la répartition spectrale n'apparaît après irradiation contrairement à ce qui serait observé en cas de présence de centres  $\text{Sn}^{2+}$ . De plus, le processus est métastable et non bistable car le système relaxe lorsqu'il est longuement placé dans le noir. Les études magnétiques montrent qu'environ un tiers des ions cérium sont au degré d'oxydation III, les deux tiers restants étant au degré d'oxydation +IV. La présence d'une réponse magnétique qui pourrait être associée à des électrons célibataires isolés oriente la compréhension du système vers l'existence de lacunes de fluor consécutives au dopage aliovalent et qui piègeraient après irradiation l'électron « surnuméraire » des ions  $\text{Ce}^{3+}$  voisinant ces lacunes. En parallèle, les caractérisations Mössbauer de l'étain IV et les études de spectroscopies Raman et RMN du  $\text{F}^{19}$  effectuées sur le composé irradié montrent une activation de défauts révélant des désordres locaux autour des environnements des cations  $\text{Sn}^{4+}$  et des anions  $\text{F}^-$ . La modélisation par calculs DFT, au stade actuel d'avancement, conforte l'hypothèse de l'existence potentielle de défauts ponctuels à proximité des centres cationiques luminescents. En effet, les premiers calculs DFT effectués au niveau de la matrice  $\text{CaSnF}_6$  dopée par le cérium visent à évaluer le classement énergétique des différentes matrices dans le cas de l'hypothèse de  $(\text{Ce}'_{\text{Sn}})$  compensé par  $(\text{V}'_{\text{F}})$ . Les résultats préliminaires obtenus tendent à prouver que la distance lacune-dopant  $\text{Ce}'_{\text{Sn}} - \text{V}'_{\text{F}}$  la plus faible est la plus probable (lorsque cette dernière se trouve directement au sein de l'octaèdre). Il peut dès lors être envisagé que ce modèle de positionnement des lacunes énergétiquement le plus stable, impliquant une distance lacune-dopant inférieure à 2 Å, facilite le transfert d'électrons vers les lacunes anioniques lors de l'irradiation.

En complément, il a été observé que la réponse optique du composé  $\text{CaSnF}_6$  dopé par des ions  $\text{Ce}^{3+}$  dépend fortement de la voie de synthèse. En effet, la bande d'émission visible attribuée aux électrons piégés sur les composés obtenus par la voie de coprécipitation présente une intensité qui diminue de deux tiers après un second traitement thermique sous HF et n'est pas détectée lorsque la synthèse est conduite en tube scellé. Les traitements à plus haute température (800°C) éviteraient dans ce cas la stabilisation des centres à l'origine de cette contribution visible. La disparition de la contribution visible se fait au détriment de l'amplitude des performances photochromiques du matériau qui diminue alors drastiquement. Cela conforte l'hypothèse émise quant à la contribution de centres fautés au phénomène de photochromisme observé sur le composé  $\text{CaSnF}_6$  dopés par des ions  $\text{Ce}^{3+}$ .



---

Les propriétés de photochromisme liées à un changement des propriétés d'absorption sont illustrées au travers du couplage de deux semi-conducteurs : ZnO et MoO<sub>3</sub>. Excités par un rayonnement UV, l'oxyde de zinc ne montre aucune coloration tandis que l'oxyde de molybdène bleuit très légèrement. Le blanchiment de ce dernier (réversibilité du processus de coloration) est lent et souvent activé par des traitements oxydants (thermiques ou chimiques). La littérature récente mentionne l'intérêt de coupler deux oxydes semi-conducteurs afin de créer des interfaces solide-solide qui permettent des transferts électroniques entre ceux-ci. Une première étape a été de regarder le comportement de mélanges de ces matériaux tels que disponibles dans le commerce.

Le mélange de ZnO et MoO<sub>3</sub> commerciaux présente des propriétés exceptionnelles induites dès les faibles taux d'irradiation UV, en raison de la création d'une barrière de Schottky à l'interface entre les deux semi-conducteurs. Leur broyage manuel permet en effet d'obtenir une efficacité de coloration et un contraste entre l'état blanchi et coloré significatifs en termes de vitesse et d'intensité comparativement à d'autres systèmes similaires. Les pré-traitements thermiques sous différentes atmosphères mettent en évidence le rôle primordial du taux d'oxygène initialement présent dans la wurtzite ZnO. En effet une surface déficitaire en ions O<sup>2-</sup> agit comme un élément réducteur capable de réduire les ions Mo<sup>6+</sup> en ions Mo<sup>5+</sup>. Le caractère cationique de la surface de l'oxyde de zinc et le caractère anionique des oxydes de molybdène est aussi sans doute un élément clef à la constitution par un simple cobroyage d'interfaces de Schottky actives. De plus, l'invariance des quantités de liaisons O-H entre les échantillons ZnO-MoO<sub>3</sub> commerciaux et irradiés a confirmé que la réduction du molybdène ne provenait pas de la protonation de l'oxyde MoO<sub>3</sub>. L'électron circule en effet de la bande de conduction de l'oxyde de zinc vers la bande de conduction du molybdène *via* la barrière de Schottky formée par la mise en contact des deux semi-conducteurs. Cet apport d'électrons de l'oxyde de zinc vers l'oxyde de molybdène est probablement compensé par le transfert d'oxygène du MoO<sub>3</sub> vers la surface de ZnO puisque l'oxyde MoO<sub>3</sub> présente en surface des oxygènes terminaux labiles et qu'un prétraitement oxydant des oxydes de zinc supprime le phénomène photochrome. La coloration de nos matériaux composites en un bleu profond est immédiate et réversible lorsque le composé pré-irradié est stocké à l'abri de la lumière. Le cyclage des mélanges indique qu'une trop forte stabilisation d'ions Mo<sup>5+</sup> nuit à la réversibilité du processus.

Une étude plus poussée a ensuite été menée de façon à jouer sur différents paramètres pouvant influencer sur les interfaces solide-solides mais aussi sur les valeurs des bandes interdites à l'origine de la coloration du mélange de poudres. La modification et le contrôle de surface des oxydes ont été menés au travers d'une voie de synthèse dite « douce » : la voie polyol. Ce type de synthèse a permis d'obtenir des oxydes dont la taille des cristallites est réduite à quelques dizaines de nanomètres

et dont la morphologie du wurtzite ZnO est sphérique. Cette morphologie est cependant défavorable à de grandes surfaces de contact entre les deux matériaux et affecte les performances photochromiques du système ZnO/MoO<sub>3</sub>. De plus, le traitement thermique des poudres d'oxyde de zinc, nécessaire à l'élimination totale des solvants organiques de synthèse, limite les bénéfices de la voie de synthèse basse température utilisée. Aussi, un traitement thermique oxydant de l'oxyde de molybdène s'avère nécessaire car celui-ci se trouve à l'état amorphe à l'issue de la synthèse, déjà partiellement réduit et donc de couleur de départ déjà bleue claire. Une poudre MoO<sub>3</sub> quasi-blanche contenant de larges plaquettes d'un peu moins d'un micromètre mais épaisses de quelques centaines de nanomètres est produite après recuit à 600°C. Cet oxyde de molybdène de taille réduite permet de casser plus facilement les sphères de cristallites de ZnO agglomérées et augmente grandement les zones d'interfaces entre les deux oxydes du mélange, améliorant ainsi les propriétés de photochromisme aller.

Des dopages du ZnO par des ions Al<sup>3+</sup> ont aussi été réalisés de façon à faire varier la concentration de porteurs disponibles au sein de la bande de conduction du ZnO ; l'apport de nombreux électrons surnuméraires dans la bande de conduction de ZnO augmente de manière importante la cinétique aller de bleuissement (validant définitivement des transferts électroniques inter-granulaires au travers l'interface de type Schottky comme étant à l'origine du photochromisme dans ces mélanges composites). Un mélange de ZnO constitué de grains de petites tailles couplés à des surfaces déficitaires en oxygène et dopé de manière aliovalente avec de fines plaquettes de MoO<sub>3</sub> préalablement traitées par un oxydant doux semble être le système idéal pour optimiser des effets de photochromisme réversibles de ces systèmes.

Les tests de cyclage menés sur les mélanges de poudres issues des synthèses polyols ont révélé qu'une excitation trop précoce au regard du blanchiment affectait l'amplitude du contraste optique. De même que pour le mélange de poudres commerciales, plus la coloration obtenue sous irradiation est profonde et plus le retour à l'état initial est lent en raison de la cinétique de diffusion de lacunes d'oxygènes dans le volume de MoO<sub>3</sub> et/ou de la saturation définitive des surfaces de ZnO en oxygène. Par ailleurs, une coloration bleue rémanente due à des ions Mo<sup>5+</sup> présent dans le volume apparaît ; elle est liée à la création d'une nouvelle phase dont les pics par diffraction sont proches de ceux de l'oxyde de molybdène et probablement associée à un oxyde de molybdène sous-stœchiométrique en oxygène.

---

Quels que soient les systèmes étudiés, les degrés d'oxydation des cations et leur stabilité restent au cœur des phénomènes de photochromisme. Lorsque l'édifice structural le permet, ils résultent de transferts de charge menant à la formation de phénomènes d'oxydo-réduction d'ions tels que le molybdène (système ZnO/MoO<sub>3</sub>) ou de couples d'ions tels que les ions cérium et indium (pérovskite double). Dans le cas des systèmes de structure type ReO<sub>3</sub> (matrice CaSnF<sub>6</sub>), le dopage aliovalent induit la présence de défauts ponctuels qui, couplés aux centres cationiques, peuvent se convertir en centres actifs sous irradiation. Les mécanismes de compétition entre capture des électrons et recombinaison sur les centres émetteurs affectent alors les intensités des émissions observées.

Autrement dit, même si les trois systèmes étudiés (ZnO/MoO<sub>3</sub>, pérovskites doubles, phases de type ReO<sub>3</sub>) dans cette étude paraissent assez fortement différents, nous pouvons dégager un dessin général commun, utile pour les futures études :

- (i) Les systèmes photochromes inorganiques étudiés restent basés sur l'oxydo-réduction d'éléments cationiques (voire de lacunes anioniques).
- (ii) Dans tous les cas, les électrons transférés d'un élément vers un autre sont les électrons excités lors de l'irradiation. Assez trivialement, cette excitation s'accompagne d'une capacité de délocalisation spatiale de ces électrons.
- (iii) Un élément réductible est alors susceptible d'accueillir ces électrons.
- (iv) Les réseaux cristallins doivent être capables de « respirer » suffisamment pour acclimater les édifices aux changements de degré d'oxydation des éléments engagés dans le photochromisme.
- (v) L'état atteint après oxydo-réduction doit constituer un minimum énergétique secondaire séparé par une barrière d'énergie assez nette de l'état initial.

Ce vaste cahier des charges montre qu'il est encore assez difficile, *ab initio*, de concevoir les systèmes qui présenteront les caractéristiques photochromes les plus exaltées. Sa meilleure compréhension permet en revanche de continuer à optimiser, voir développer les systèmes existants.

### Référence conclusion générale :

- [1] S. K. Saroj, P. Rawat, M. Gupta, G. Vijaya Prakash, et R. Nagarajan, « Double Perovskite K<sub>3</sub>InF<sub>6</sub> as an Upconversion Phosphor and Its Structural Transformation Through Rubidium Substitution: Double Perovskite K<sub>3</sub>InF<sub>6</sub> as an Upconversion Phosphor and Its Structural Transformation Through Rubidium Substitution », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, n° 44, p. 4826-4833, 2018, doi: 10.1002/ejic.201801123.

## Annexe I : Techniques expérimentales

### I.1. Analyses par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse fondée sur la diffusion élastique de rayons X par un solide, qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée (c'est-à-dire cristalline). Lorsque le rayonnement X rencontre un cristal, il est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la Loi de Bragg, qui dépend de la longueur d'onde des rayons X et de la distance entre des plans d'atomes ordonnés sur le réseau cristallin. Il est possible de remonter aux dimensions de la maille et aux symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés. De nombreuses informations structurales comme la densité électronique, la position moyenne et la nature des atomes ou encore l'agitation thermique présente dans le cristal peuvent être extraites.

#### I.1.1 Compteur routine

Les diffractogrammes de routine sont réalisés sur un diffractomètre PANalytical X'pert MDP-PRO à géométrie Bragg-Brentano  $\theta$ - $\theta$ . Cet appareil est équipé d'un monochromateur arrière en graphite, d'un spinner et d'un passeur d'échantillons de 3x15 positions. Le rayonnement X est obtenu à partir d'une source de cuivre ( $K\alpha$  moyen = 1,5418 Å). La tension de travail est réglée à 45 kV et l'intensité à 40 mA. La collection des données est réalisée pour des angles de diffraction  $2\theta$  allant de 8 à 80 ° et des temps d'acquisition de 30 min. Les échantillons sont préparés de la manière suivante : le matériau pulvérulent est placé sur un porte échantillon en aluminium puis tassé à l'aide d'une lame de verre. Cette méthodologie permet d'assurer une bonne tenue mécanique de la poudre et une bonne reproductibilité des résultats.

#### I.1.2 Compteur lent

Pour les caractérisations structurales (affinement Le Bail et Rietveld), les données sont récoltées à l'aide d'un dispositif similaire à celui utilisé pour les analyses de routine. Un monochromateur avant de type germanium est toutefois ajouté afin d'obtenir un rayonnement monochromatique ( $K\alpha = 1.5406$ ). Dans ce cas, la préparation de l'échantillon est plus minutieuse. La répartition de la poudre se fait en effet à l'aide d'une lame de rasoir et non par compactage avec une lame de verre afin d'éviter l'orientation préférentielle de grains à la surface.

L'acquisition de diffractogramme sur de longs temps de comptage permet de réaliser l'affinement de profil par la méthode Le Bail et des positions atomiques par la méthode Rietveld. La

---

méthode Le Bail permet d'obtenir la fonction de profil moyenne des pics de diffraction ainsi que les paramètres de maille. Pour cela, il est nécessaire de connaître en amont le groupe d'espace, ainsi qu'une estimation des paramètres de maille du matériau étudié. Le profil des pics de diffraction est affiné à l'aide d'une fonction de type Pseudo-Voigt (PV) qui est une combinaison linéaire d'une fonction Gaussienne (G) et d'une fonction Lorentzienne (L) :  $PV = nL + (1-n)G$ .

L'utilisation de la fonction n°5 du programme FULLPROF permet d'affiner les profils de raies suivant des considérations isotropes. La position des raies de diffraction ainsi que leur largeur à mi-hauteur (FWHM) sont dépendantes de la taille des cristallites, de l'angle de diffraction et de l'appareillage (loi de Caglioti ;  $FWHM = [U \cdot \tan^2(\theta) + V \cdot \tan(\theta) + W]^{1/2}$ ). Les paramètres affinés sont : le paramètre de maille, le paramètre de forme Pseudo-Voigt (shape), la dépendance de la largeur des pics en fonction de l'angle de diffraction (u,v,w), l'asymétrie des pics (Asy 1 et Asy 2) inhérente à l'enregistrement sur une poudre cristalline, et la position de la surface de l'échantillon (zéro).

L'affinement par la méthode Rietveld permet de déterminer les positions atomiques (et leur taux d'occupation) et les coefficients de déplacement isotrope (noté  $B_{iso}$ ) en affinant le paramètre d'échelle (K) et l'intensité des profils de raies d'après la loi de Friedel ( $I_{hkl} \propto K \cdot |F_{hkl}|^2$  avec  $|F_{hkl}|^2$  le module au carré du facteur de structure). Il est toutefois nécessaire de connaître en amont les positions atomiques approximatives pour ce type d'affinement.

### I.1.3 Mesure à haute température

Les mesures à haute température effectuées sur la phase  $K_3InF_6$  reprennent l'appareillage et les paramètres des compteurs de routine à la différence d'une tension (40 kV) et d'une intensité (50 mA) de travail un peu plus élevé. L'échantillon est par ailleurs placé ici dans une chambre Anton-Paar HTK16 sous hélium.

## I.2 Analyse chimique par ICP

L'analyse chimique par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy) est une méthode d'analyse chimique très sensible qui permet de doser simultanément et en quelques minutes la quasi-totalité des éléments existants. La solution contenant les éléments à titrer est portée dans une chambre de nébulisation. Les très fines gouttelettes obtenues sont ensuite amenées dans une chambre où un plasma à 8000 K ionise tous les éléments présents. Lors du retour à l'état fondamental, les éléments ionisés émettent des photons à des longueurs d'onde caractéristiques.

L'intensité des émissions de l'échantillon est alors comparée à celle obtenue avec des étalons permettant ainsi de calculer la concentration de chaque élément.

Les analyses chimiques ont été réalisées sur un ICP-OES, spectromètre optique par couplage à plasma inductif, Agilent 5110 VDV, à détecteur CDD simultané. Les échantillons sont préparés par digestion acide par micro-ondes, avec un mélange d'eau régale inversé, acide nitrique + acide chlorhydrique (3/1 vol.).

### I.3 Analyse chimique par spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique très sensible qui se base sur l'absorption et la réémission résonnante de rayons gamma par les noyaux atomiques d'un solide. Cela signifie qu'un photon gamma émis par un noyau peut être absorbé de façon résonante par un échantillon contenant le même isotope. Elle permet de remonter à la structure hyperfine des niveaux d'énergie du noyau atomique qui peuvent être perturbés par de nombreux facteurs comme l'environnement chimique, électrique et magnétique de l'atome, son état d'oxydation, la nature des ligands entourant l'atome sondé, etc.

Les mesures Mössbauer de l'isotope  $^{119}\text{Sn}$  ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un spectromètre de type Halder à accélération constante. Cet appareil de mesure fonctionne en géométrie de transmission avec une source de  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  à température ambiante (activité : 370 MBq ; matrice :  $\text{CaSnO}_3$ ). La masse d'échantillon analysée a été ajustée afin que les absorbeurs minces préparés contiennent moins de  $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  de Sn (abondance naturelle du  $^{119}\text{Sn} = 8,59\%$ ). L'affinement des paramètres hyperfins Mössbauer (déplacement chimique  $\delta$ , éclatement quadrupolaire  $\Delta$ , largeur de raie Lorentzienne  $\Gamma$  et aire relative) a été réalisé à l'aide d'un programme « maison » et du logiciel WinNormos® (Wissenschaftliche Elektronik GmbH). Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au composé de référence  $\text{CaSnO}_3$  à température ambiante.

### I.4 Analyse chimique par résonance paramagnétique électronique (RPE)

Cette technique a été découverte dans les années quarante de manière indépendante et concomitante par le physicien soviétique Yevgeny Zavoisky et le physicien britannique Brebis Bleaney. Elle repose sur la capacité des électrons non appariés d'absorber puis de réémettre l'énergie d'un rayonnement électromagnétique lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. En effet, sous

---

l'action d'un champ magnétique extérieur, une levée de dégénérescence des états d'énergie de spin s'opère ; les niveaux d'énergie d'un spin  $S$  donnent naissance à  $2S+1$  niveaux distincts (effet Zeeman). Pour une espèce possédant un électron célibataire comme le molybdène pentavalent ou le cérium trivalent ( $S = \frac{1}{2}$ ), la présence d'un champ magnétique extérieur se traduira par l'émergence de deux états ( $m_s$  prenant les valeurs  $-\frac{1}{2}$  et  $+\frac{1}{2}$ ). Une transition entre les deux états est possible si la condition de résonance est respectée, c'est-à-dire si l'énergie d'absorption de l'onde électromagnétique est égale à la différence d'énergie entre ces deux niveaux selon l'équation :

$$E = h\nu = g * \mu * H,$$

avec  $g$  le facteur de Landé,  $\mu$  le magnéton de Bohr et  $H$  le champ magnétique extérieur appliqué. Le signal principal obtenu est ainsi lié à l'interaction entre le spin électronique et le champ magnétique externe. Notons qu'il existe de nombreux facteurs externes pouvant modifier la valeur du facteur de Landé. Les trois principaux sont des interactions entre le spin électronique et un spin nucléaire (non-nul) d'un noyau, une distorsion de l'environnement autour de l'électron paramagnétique ou encore une interaction ferromagnétique.

Les analyses RPE ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Bruker ESP300E équipé d'une cavité rectangulaire  $TE_{104}$  et d'un cryostat hélium liquide Oxford ESR-900 permettant de réaliser des expériences à très basses températures (jusqu'à 4 K). La fréquence de modulation en champ magnétique a été fixée à 100 kHz et son amplitude optimisée en fonction de la largeur (pic-à-pic) des signaux détectés tandis que la fréquence des micro-ondes est de 9,54 GHz (bande X) pour une puissance de quelques mW (entre 1 et 10 mW). Le spectromètre a été calibré à l'aide d'un échantillon de référence DPPH ( $g = 2,0036$ ). Les spectres de poudre présentés sont normalisés par rapport à la masse de l'échantillon (entre 50 et 150 mg par tube) et aux autres paramètres spectroscopiques pouvant influencer l'intensité des signaux observés (nombre de scans, gain du détecteur, etc.). Pour finir, les logiciels WinEPR et WinSimfonia ont été utilisés pour analyser les spectres RPE et simuler les signaux détectés.

## I.5 Analyse chimique par résonance magnétique nucléaire du fluor (RMN)

La résonance magnétique nucléaire repose sur un principe très proche de celui de la spectroscopie RPE. La différence est qu'en RMN le signal dépend cette fois du moment magnétique nucléaire (spin nucléaire des atomes) et cette spectroscopie n'est donc pas limitée à l'étude des

éléments paramagnétiques. Dans cette étude, nos expériences se sont limitées à la spectroscopie RMN du fluor.

Les expériences de RMN du  $^{19}\text{F}$  ont été réalisées en rotation à l'angle magique (fréquence de rotation : 30 kHz) avec une sonde solide MAS DVT 2.5 mm installée sur un spectromètre Bruker Avance III 100WB (2,3 Tesla ; fréquence de Larmor du  $^{19}\text{F}$  : 94 MHz). Une séquence d'échos de Hahn ( $\pi/2 - \pi$ ), synchronisée à un tour de rotor (33,33  $\mu\text{s}$ ), a été utilisée avec une durée de pulse  $\pi/2$  de 1,8  $\mu\text{s}$  et un délai de recyclage optimisé (quelques secondes à quelques dizaines de secondes suivant les échantillons) afin que l'intensité de tous les signaux observés soit maximale. L'échelle de déplacement chimique a été calibrée en utilisant une référence secondaire de trifluorotoluène ( $\delta = -63.9$  ppm).

## I.6 Mesure de réflexion diffuse

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique atteint un objet, certaines longueurs d'onde sont absorbées (A) ou transmises (T) tandis que d'autres sont réfléchies (R) par l'objet. Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation :

$$A + R + T = 1$$

Les échantillons analysés dans cette thèse sont sous forme de poudres polycristallines opaques, la contribution du coefficient de transmission a donc été considérée comme nulle. Il existe deux types de réflexion de la lumière : spéculaire ou diffuse. La réflexion est dite spéculaire lorsque le rayon incident donne naissance à un rayon réfléchi unique. Ce type de réflexion ne peut avoir lieu qu'avec des matériaux pour lesquels la lumière est uniquement réfléchie par la surface (ne provenant pas du volume de l'objet) ce qui n'est pas le cas de nos matériaux. La réflexion peut être décrite comme diffuse lorsque la lumière incidente est réfléchie dans un grand nombre de directions. Ce type de réflexion est prépondérante pour nos échantillons pulvérulents. La mesure de cette dernière permet ainsi de remonter facilement à l'absorption du matériau. Ce type d'analyse a par ailleurs l'avantage de ne nécessiter ni préparation ni prélèvement, préservant ainsi l'intégrité de l'objet analysé.

Les matériaux sondés ont, pour certains, subi une irradiation UV avant mesure des propriétés de réflexion diffuse. Celle-ci a été effectuée pour une longueur d'onde monochromatique de 365 nm par une lampe UV en mercure (Vilbert Lourmat 8.LC). L'échantillon est placé à 10 cm de tubes d'une puissance de 8 W.



---

Les échantillons à analyser par réflexion diffuse ont été placés à l'extrémité d'une sphère d'intégration (résolution spectrale : 1 nm et longueur de bande : 2 nm) d'un spectrophotomètre Cary 5000. Les mesures ont été effectuées à température ambiante sur une plage de longueurs d'onde allant de 200 à 2500 nm. La ligne de base des spectres a été corrigée à l'aide d'un échantillon blanc de référence : le halon. La surface analysée est de l'ordre du centimètre carré. Les paramètres colorimétriques de l'espace RGB ont été déterminés à partir des spectres de réflexion diffuse obtenus en utilisant un traitement mathématique en deux étapes. La première étape consiste à extraire les valeurs des coordonnées trichromatiques xyz (sur la plage visible  $380 < \lambda < 780$  nm) grâce à l'intégration du produit des fonctions  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  ou  $z(\lambda)$  avec le spectre de réflexion diffuse, tel que par exemple pour la coordonnée chromatique X :  $X = \int x(\lambda) * R(\lambda) * d\lambda$ . La deuxième étape réside dans la conversion de ces valeurs XYZ dans l'espace RGB à l'aide de la matrice de passage décrite dans l'annexe « Chromaticité ».

## I.7 Mesure de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence repose sur l'étude de la lumière émise par un matériau après avoir été au préalable excité par un rayonnement électromagnétique (de longueur d'onde typiquement située dans le domaine UV dans les cas étudiés). L'analyse de la fréquence des photons absorbés (spectres d'excitation) et émis (spectres d'émission) par le matériau d'étude permet d'accéder aux différentes transitions radiatives entre les niveaux électroniques.

### I.7.1 Mesure à température ambiante :

Les propriétés photoluminescentes ont été analysées à l'aide d'un spectrofluorimètre SPEX Fluorolog-2. Le montage est constitué d'une lampe xénon d'une puissance de 450 W comme source d'excitation. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont sélectionnées lors du passage du faisceau dans les monochromateurs d'une distance focale de 22 cm en configuration Czerny-Turner. Le signal émis est détecté et amplifié par un photomultiplicateur Hamamatsu R928 refroidi par échange thermique Peltier avec un circuit d'eau. Les spectres d'excitation sont corrigés grâce à la détection de la réponse en émission de la lampe à l'aide d'une référence (Rhodamine Beta) et d'un photomultiplicateur positionné entre le monochromateur d'excitation et l'échantillon. Les spectres d'émission des composés sont systématiquement corrigés en fonction de la transmission des monochromateurs et de la réponse du photomultiplicateur (refroidi par échange thermique Peltier avec un circuit d'eau). L'échantillon pulvérulent est placé dans un porte échantillon disposant d'une encoche dans laquelle la poudre est placée puis recouverte d'une lame de quartz.

### I.7.2 Mesure à basse température :

Ces mesures reprennent le montage précédent en y ajoutant un cryostat à double chambre dans le compartiment échantillon. La chambre externe est mise sous vide poussé ( $10^{-7}$  Pa) tandis que la chambre interne, dans laquelle est le porte échantillon, est sous flux d'hélium gazeux. Cet hélium est apporté dans la chambre par capillarité depuis la réserve d'hélium liquide, le capillaire est enroulé autour du système de chauffage du porte échantillon afin de contrôler la température au sein de la chambre. La circulation de l'hélium est assurée par un système de pompage et permet d'atteindre des températures de mesure entre 4,5 K et 10 K. Un thermocouple permet le contrôle de la température de l'échantillon.

### I.7.3 Mesure de durée de vie

Les mesures de temps de décroissance ont été effectuées avec un spectrofluoromètre Edinburgh FL900CDT connecté à une lampe à hydrogène.

## I.8 Photographie à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet de reconstruire une image de la surface d'un échantillon grâce à l'analyse des particules émises par celui-ci après avoir été irradié par un faisceau d'électrons. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La morphologie (forme, taille et réarrangement spécial) des échantillons a été observée à l'aide d'un microscope de type JEOL JSM-6700F ou Quanta 3D FEG fonctionnant avec une tension d'accélération de 5 kV et possédant une résolution spatiale des particules d'environ 1 nm. Quelques mg de l'échantillon sont sondés à chaque fois. L'échantillon est placé à une distance de travail entre 3 et 4 mm de la sonde d'électrons.

## I.9 Spectroscopie infrarouge et Raman

Ces deux spectroscopies reposent sur la mesure de niveaux d'énergie discrets correspondant à des vibrations ou rotations au sein d'une molécule ou d'un cristal. Les règles de sélection pour les deux techniques sont différentes et dépendent de la symétrie moléculaire. Les modes actifs en infra-rouge

---

sont associés à des modifications de dipôle permanent tandis que ceux actifs en Raman sont associés à des modifications de dipôle induit.

### I.9.1 Conditions de mesure infrarouge

Les spectres ont été enregistrés sur une plage de longueur d'onde allant de 400 à 1200  $\text{cm}^{-1}$  en utilisant un spectromètre BRUKER Equinox 55 FTIR avec une résolution spectrale de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Une petite quantité de l'échantillon à analyser ( $\sim 3\%_{\text{mass}}$ ) a été broyée au préalable dans du KBr anhydre (de qualité spectroscopie) et placée sur un support cronical.

### I.9.2 Conditions de mesure Raman

Les échantillons ont été analysés en spectroscopie Raman (Modèle Xplora, Horiba) à l'aide d'un faisceau laser monochromatique de longueur d'onde de 532 nm sur une plage de déplacement Raman s'étendant entre 150 et 750  $\text{cm}^{-1}$ , avec un réseau de 2400 traits par millimètre blasé à 532 nm.

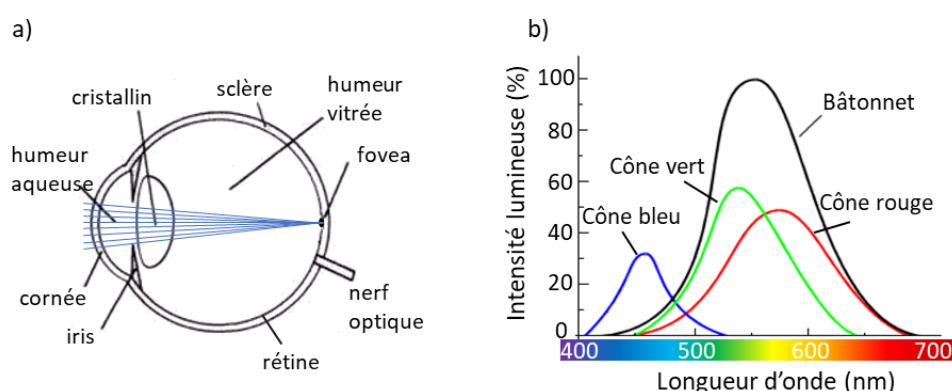
## I.10 Mesure de magnétisme

Cette méthode reposant sur l'étude des propriétés magnétiques macroscopiques d'un composé consiste à mesurer sa réponse magnétique (son aimantation) lorsqu'il est soumis à un champ magnétique dans des conditions données de température et de pression. Dans notre cas, les mesures ont été réalisées en flux statique (DC), et la modification du flux magnétique se fait par déplacement de l'échantillon entre les bobines de capture. Le flux magnétique traversant une boucle supraconductrice est alors quantifié.

Les mesures de magnétisme ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à détecteur SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS-5S de l'ICMCB. L'appareil permet de réaliser des mesures pour des températures comprises entre 2K et 400K. Les échantillons sont préparés de la manière suivante : une centaine de milligrammes de poudre est placée dans une gélule pharmaceutique. Cette dernière est ensuite insérée dans une paille plastique fixée à la tige de mesure de l'appareil, puis introduite dans l'enceinte de mesure. Une procédure de centrage est systématiquement réalisée avant le lancement du cycle de mesure. Celui-ci consiste à réaliser l'acquisition du signal magnétique en fonction de variation de champ de 0 à 5 Tesla, et cela pour une température constante (mesures à 2, 3, 5 et 100 K, dans notre étude).

## Annexe II : Compléments sur la chromaticité

La perception de la couleur chez l'humain se fait à l'aide de la rétine qui est une mince membrane tapissée de cellules sensibles à la lumière située au fond de l'œil. La région la plus sensible à la lumière, car située dans le prolongement de l'axe visuel de l'œil et contenant le plus de cellules photosensibles, est appelée la fovéa. Cette zone de la rétine possède une sensibilité maximum aux alentours de 555 nm (figure 1a). Il existe deux types de cellules photosensibles : les bâtonnets, qui donnent la vision en faible luminosité, et les cônes pour la vision colorée. On dénombre trois types de cônes sensibles exclusivement aux couleurs bleue, ou verte ou rouge (figure 1b).



**Figure 1 :** (Gauche) Représentation schématique de l'œil. (Droite) Sensibilité spectrale d'un œil normal à une lumière blanche concentrée sur le fovea.

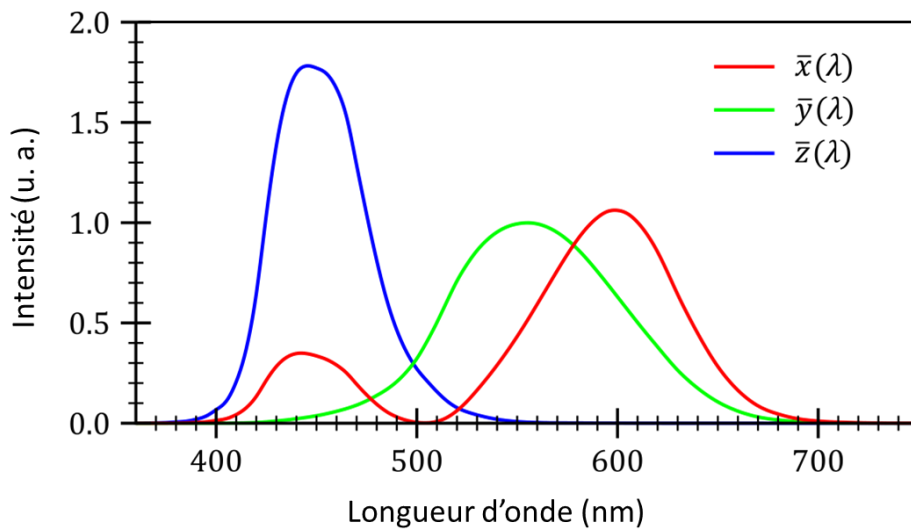
De manière générale, le cerveau traite les signaux envoyés par les cônes et les bâtonnets pour former une image colorée de notre environnement. Toutes les couleurs perçues peuvent être précisément décrites par trois paramètres. Le premier paramètre est appelé teinte. Il correspond à la longueur d'onde (ou à la fréquence) de la radiation. Ce terme permet de désigner le nom de la couleur comme « vert » ou « violet » par exemple. Ensuite, le second paramètre se nomme saturation ou chromaticité et désigne la quantité de lumière blanche mélangée à la teinte. Il permet généralement de décrire les couleurs pâles dites délavées. Enfin, le troisième paramètre porte les noms de clarté ou valeur et est associé à l'intensité de la couleur, c'est-à-dire le nombre de photons atteignant la rétine.

La commission internationale de l'éclairage, dite CIE, a défini en 1931 l'espace XYZ dans lequel chaque couleur est associée à deux coordonnées trichromatiques  $x$  et  $y$ . Les conventions suivantes permettent de les calculer :

L'énergie  $E$  (en watt) d'un composé est définie par l'intégrale entre 380 et 700 nm du flux lumineux en fonction de la longueur d'onde ( $E(\lambda)$  ou flux spectral) telle que :

$$E = \int_{380}^{700} E(\lambda) d\lambda$$

La réponse spectrale de l'œil est représentée par les trois fonctions de mélange  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  et  $\bar{z}$ . Elles représentent la réponse chromatique d'un observateur normalisé et par conséquent l'intensité des stimuli que les cônes réceptifs au rouge, vert et bleu envoient au cerveau. Ainsi,  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  et  $\bar{z}(\lambda)$  sont les réponses spectrales de l'œil humain pour la couleur rouge, verte et bleue respectivement (figure 2).



**Figure 2** : Fonction colorimétriques de l'observateur CIE 1931 de référence  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  et  $\bar{z}(\lambda)$ .

Les intégrales  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sont les coordonnées trichromatiques caractérisant la couleur du flux lumineux de répartition spectrale  $E(\lambda)$  avec :

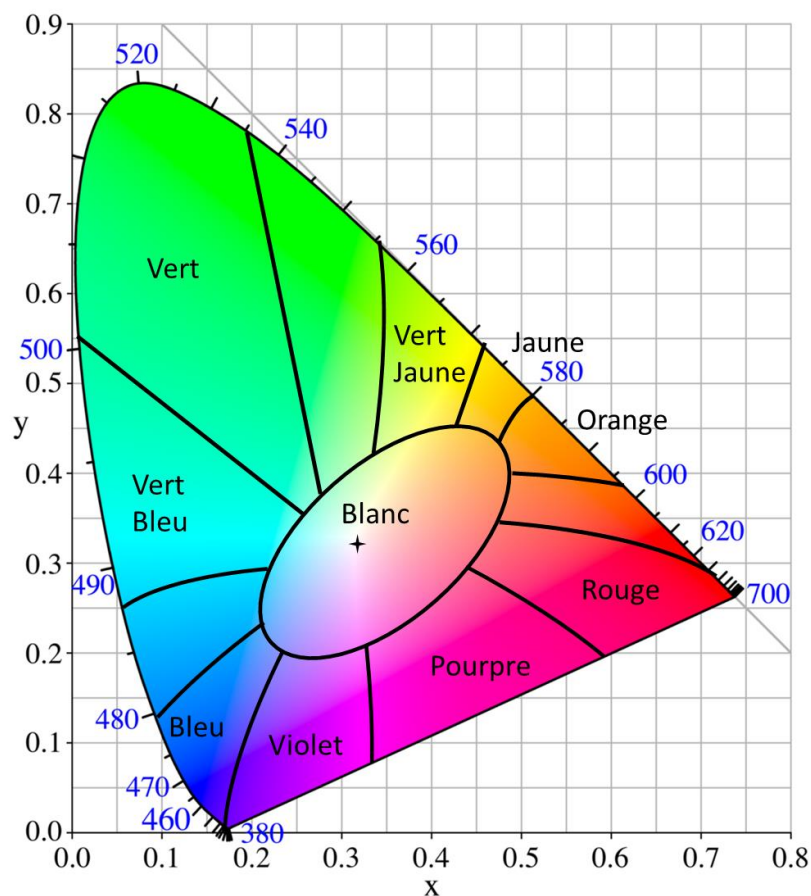
$$X = \int_{380}^{700} E(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \qquad Y = \int_{380}^{700} E(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \qquad Z = \int_{380}^{700} E(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda.$$

Ainsi, les coordonnées trichromatiques  $x$ ,  $y$  et  $z$  se calculent respectivement à l'aide du rapport de  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  sur la somme de ces trois intégrales. Comme  $x + y + z = 1$ , deux coordonnées seront nécessaires et suffisantes pour définir une couleur (généralement  $x$  et  $y$ ).

$$x = X/(X + Y + Z) \qquad y = Y/(X + Y + Z) \qquad z = Z/(X + Y + Z).$$

On adopte une représentation du plan sous la forme d'un fer à cheval dans lequel  $x$  et  $y$  sont des axes de coordonnées rectangulaires. La représentation ainsi obtenue est appelée diagramme de

chromaticité CIE (x,y) et est délimité par une courbe (borne extérieure) représentant les couleurs monochromatiques (figure 3).



**Figure 3** : Diagramme de chromaticité CIE (x,y).

Dans ce type de diagramme, le blanc se situe au point de coordonnées  $x=0,33$  et  $y=0,33$ . Le taux de saturation d'un composé (dont le point se situerait à l'intérieur de ce diagramme) est défini par le rapport entre la distance séparant ce point au point blanc et la distance blanc-bord du diagramme (les trois points considérés étant alors alignés). Le point figurant sur le bord du diagramme correspond à la couleur saturée dominante du composé étudié.

Il existe un autre espace, plus facile d'utilisation que l'espace XYZ mais qui présente l'inconvénient de recourir à des composantes négatives pour caractériser les couleurs très saturées appelé l'espace CIE RGB. Il fut défini dans les années 20 par J. Guild et W. D. Wright. Il utilise la combinaison de trois couleurs primaires possédant toutes trois des longueurs d'onde bien définies très proches des trois types de cônes de la rétine (avec  $\lambda(R) = 700 \text{ nm}$ ,  $\lambda(G) = 546,1 \text{ nm}$  et  $\lambda(B) = 435,8 \text{ nm}$ ). Ces trois composantes prennent une valeur entre 0 et 255 qui permet de reproduire quasiment toutes

les couleurs visibles par l'œil humain. L'espace CIE RGB peut se déduire de l'espace CIE XYZ à l'aide un changement de repère dans l'espace à trois dimensions pour lequel la matrice M est une matrice de passage.

$$\begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \text{ avec } M = \begin{pmatrix} 0,41847 & -0,15866 & -0,08284 \\ -0,09117 & 0,25243 & 0,01571 \\ 0,00921 & -0,00255 & 0,17860 \end{pmatrix}$$

La sensation visuelle d'un stimulus de couleur peut se décomposer en deux parties supposées indépendantes, la chromaticité et la luminance dans l'espace CIE RGB. La luminance est une grandeur correspondant à la sensation visuelle de luminosité d'une surface. En d'autres termes, c'est la puissance de la lumière visible passant ou étant émise par un élément de surface dans une direction donnée, par unité de surface et par unité d'angle solide. La luminance d'une couleur {C} peut être obtenue à partir de ses composantes trichromatiques R, G, B, connaissant les luminances  $L_{\{R\}}$ ,  $L_{\{G\}}$ ,  $L_{\{B\}}$  des couleurs primaires. On obtient la formule suivante :

$$L_{\{C\}} = L_{\{R\}}R + L_{\{G\}}G + L_{\{B\}}B$$

Les coordonnées trichromatiques r, g, b, sont obtenues à partir des composantes trichromatiques R, G et B en se ramenant à une couleur de luminance donnée, de façon que la somme des coordonnées soit égale à 1. Elles indiquent les proportions de chaque couleur primaire :

$$r = R/(R + G + B) \quad g = G/(R + G + B) \quad b = B/(R + G + B) = 1 - r - g.$$

Une autre représentation très utilisée est l'espace Yxy. Il associe la luminance Y, indépendante de la teinte et de la saturation (correspondant à la sensation visuelle de luminosité d'une surface), à deux des coordonnées x et y qui définissent la chrominance (information sur la teinte), indépendamment de la luminance. Soient n couleurs {C<sub>i</sub>} caractérisées par leur luminance Y<sub>i</sub>, et leur coordonnées x<sub>i</sub> et y<sub>i</sub>. La couleur {M} obtenue par synthèse additive, représentée par le point M, est caractérisée par :

$$Y_M = \sum_{i=1}^n Y_i, \quad x_M = \sum_{i=1}^n x_i \frac{Y_i}{Y_i} / \sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{Y_i} \text{ et } xy_M = \sum_{i=1}^n Y_i / \sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{Y_i}$$

La matrice de passage d'un système de couleur Yxy vers un système de couleur CIE RGB s'écrit :

$$\begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} Y \\ x \\ y \end{pmatrix} \text{ avec } M = \begin{pmatrix} 1,000 & 0,000 & 1,140 \\ 1,000 & -0,396 & 0,581 \\ 1,000 & 2,029 & 0,000 \end{pmatrix}$$

## Annexe III : Compléments relatifs à la spectroscopie de luminescence.

### III.1-Règle de sélection et transitions autorisées

Il existe des règles de sélection gérant l'interdiction ou l'autorisation d'un transfert électronique c'est-à-dire le passage d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre. Ces règles s'appliquent aussi bien pour des phénomènes d'adsorption que d'émission. Pour rappel, l'état électronique est défini par quatre nombres quantiques. Le premier est le nombre quantique principal «  $n$  » qui est un entier définissant l'énergie de l'électron et par extension le niveau d'énergie et la couche électronique. Le deuxième est le nombre quantique secondaire (ou azimutal/orbitaire) «  $l$  ». C'est un entier compris entre 0 et  $n-1$  qui définit la géométrie de l'orbitale atomique et caractérise les sous-couches électroniques ( $s$  pour  $l = 0$ ,  $p$  pour  $l = 1$ ,  $d$  pour  $l = 2$ ,  $f$  pour  $l = 3$  etc). L'électron est ensuite caractérisé par le nombre quantique magnétique, «  $m$  ». C'est un entier entre  $-l$  et  $+l$  définissant l'orientation de l'orbitale atomique. Enfin, l'état électronique est en dernier spécifié par le nombre quantique de spin, «  $s$  ». C'est un demi-entier qui permet de quantifier le moment cinétique intrinsèque de l'électron. Il caractérise l'orientation de l'électron dans un champ magnétique.

Chaque état électronique est caractérisé par une fonction d'onde ( $\phi$ ). Il est nécessaire que l'intégrale de recouvrement des fonctions d'ondes électroniques ( $\Psi$ ) entre l'état final ( $\phi_f$ ) et initial ( $\phi_i$ ) soit non nulle (règle de Laporte) pour que la transition électronique entre deux états se produise. Cette intégrale se définit de la manière suivante :

$$\Psi = \int \phi_f^* \mu \phi_i d\tau.$$

avec  $\phi_i$  la fonction d'onde électronique du niveau fondamental initial et  $\phi_f^*$  la fonction d'onde électronique du niveau final. Les fonctions d'onde sont chacune le produit d'une fonction d'onde radiale, angulaire et de spin.  $\Psi$  ne dépendra que du produit des fonctions d'onde angulaire et de spin. Enfin, l'opérateur  $\mu$  est la somme des moments dipolaires magnétiques  $\mu_{DM}$  et électriques  $\mu_{DE}$ .

Lorsque  $\phi_i$  et  $\phi_f^*$  ont la même parité, c'est-à-dire  $\Delta l = 2n$ , la transition dipolaire est dite magnétique (ex : transition  $d - d$  ou  $f - f$ ). Au contraire, lorsque  $\phi_i$  et  $\phi_f^*$  sont de parité opposée, c'est-à-dire  $\Delta l = 2n + 1$ , la transition dipolaire est dite électrique (ex : transition  $s - p$  ou  $d - f$ ). En d'autres termes, pour une transition dipolaire électrique, il est nécessaire que les niveaux électroniques de départ et d'arrivée soient de parités différentes, l'opérateur  $\mu_{DE}$  étant impair. Ce qui



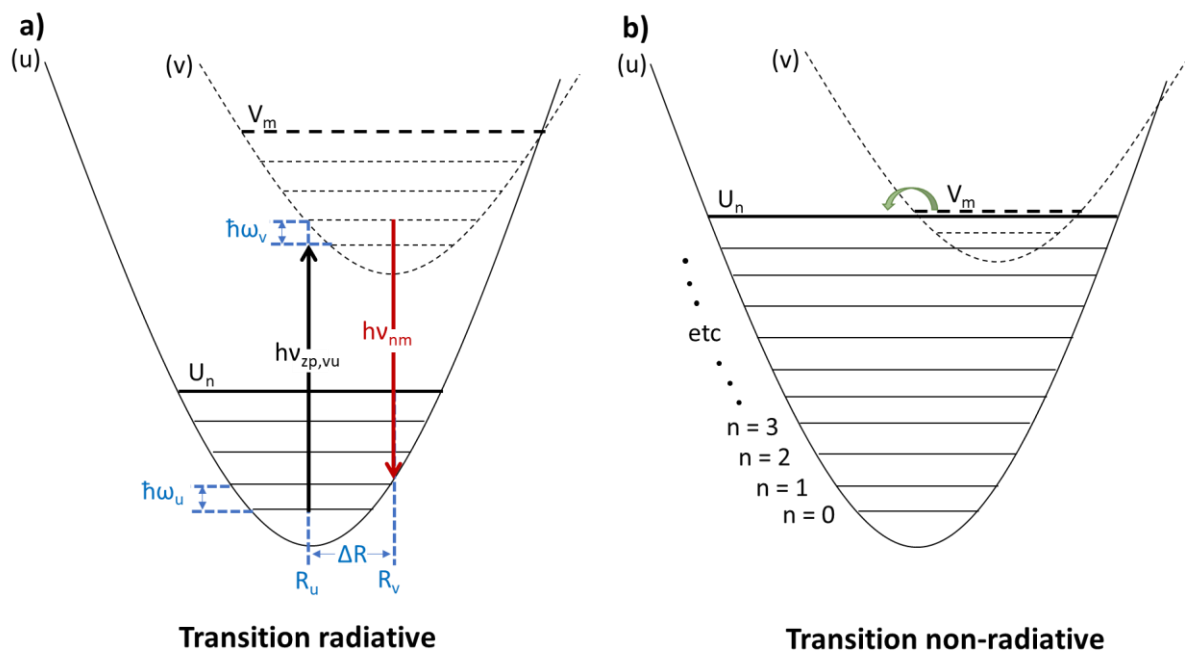
se traduit par  $\Delta l = \pm 1$ . Les transitions d-d ou f-f sont donc interdites et les transitions s-p ou d-f sont autorisées par cette règle. De plus, l'orthogonalité de la fonction d'onde de spin impose que les transitions aient lieu sans changement de spin  $\Delta S = 0$  (règle de spin).

### III.2. Représentation des états

En fonction de systèmes étudiés, de la configuration des états excités, deux types de modèles sont généralement proposés.

#### III.2.1 Description du modèle de Struck et Fonger

Les relaxations radiatives et non radiatives des états excités de divers centres émissifs sont représentées à travers le modèle à une coordonnée de configuration (figure 1) basé sur le modèle de l'oscillateur harmonique. Ce modèle prend en considération l'état fondamental « u » et l'état excité « v » ainsi que leur niveau vibrationnel associé « n » et « m » séparés par des énergies de phonons  $\hbar\omega_u$  et  $\hbar\omega_v$  et caractérisés par les fonctions d'ondes  $U_n$  et  $V_m$ . Ces deux états sont illustrés figure 1 par des paraboles décalées en abscisse de  $\Delta R$  et en ordonnée de  $h\nu_{zp,vu}$ . Ces deux paramètres sont appelés décalage de Franck-Condon et énergie zéro-phonon respectivement. Ils correspondent au décalage des coordonnées atomiques entre l'état fondamental ( $R_u$ ) et excité ( $R_v$ ) et à la différence d'énergie entre les niveaux  $n = 0$  et  $m = 0$ .

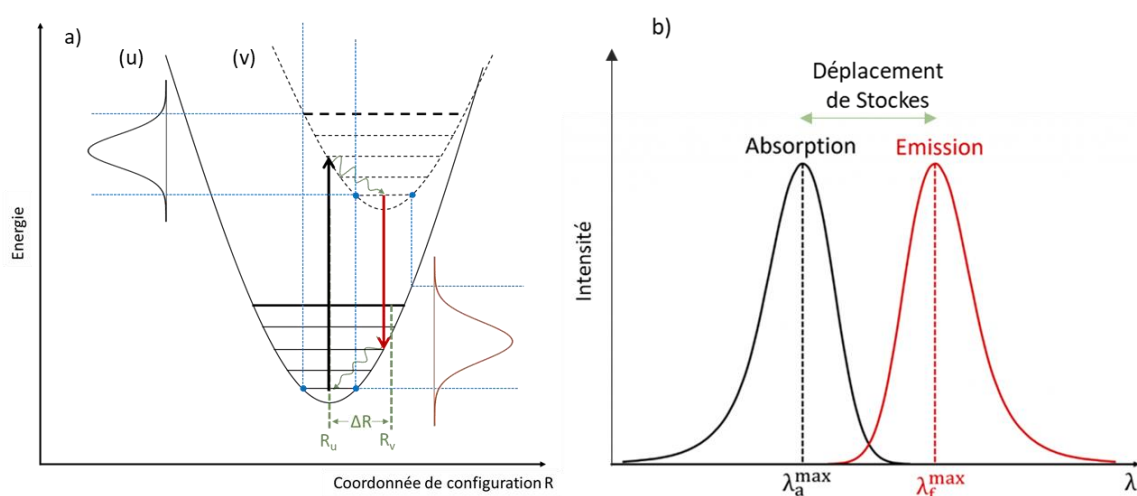


**Figure 1** : Représentation schématique d'une transition radiative (a) et non radiative (b) d'après le modèle de Struck et Fonger [1].

Le modèle ci-dessus se base sur le principe de Franck-Condon [2] qui considère qu'un saut d'électron se produit si et seulement si les fonctions d'onde  $\phi$  associées aux deux états de cette transition se recouvrent.

### Aspect des spectres et déplacement de Stokes

De manière générale, l'irradiation d'un centre métallique entraîne une distorsion de la liaison métal-ligand et décale la parabole de l'état excité par rapport à l'état fondamental. Cela a pour conséquence d'élargir les bandes d'absorption et d'émission comme le montre l'exemple figure 2 schématisant des transitions autorisées de type s-p ou f-d.



**Figure 2** : Diagramme de configuration à une coordonnée de configuration R avec  $\Delta R \neq 0$  (où R reflète la distorsion de la liaison métal ligand sous irradiation).

La coordonnée de configuration  $R_u$  de l'état fondamental (u) étant différente de la coordonnée  $R_v$  de l'état excité (v), les absorptions et les émissions de ce type de transition apparaîtront sous forme de bandes. On observe par ailleurs une différence d'énergie entre le photon exciteur et celui associé à l'émission radiative en raison des relaxations vibrationnelles non-radiatives (flèches vertes). Cet écart appelé déplacement de Stokes (illustré figure 2b), se traduit par une émission de longueurs d'onde plus grandes que celle de l'excitation, entre ces mêmes niveaux. Cet écart d'énergie est généralement exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  :

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_a^{\max} - \bar{\nu}_f^{\max} = \frac{1}{\lambda_a^{\max}} - \frac{1}{\lambda_f^{\max}}$$

---

### III.2.2. Surface d'énergie potentielle adiabatique (APES)

Une surface d'énergie potentielle (PES) est un outil conceptuel qui aide à l'analyse de la géométrie moléculaire et de la dynamique des réactions chimiques. Les points caractéristiques de cette surface peuvent être classés selon les premières et secondes dérivées de l'énergie en fonction de la position, qui sont respectivement le gradient et la courbure. Les points stationnaires (ou points avec un gradient nul) ont une signification physique : les minima d'énergie correspondent à des espèces chimiques physiquement stables et les points de selle correspondent à des états de transition.

Les potentiels sont utilisés comme énergies d'interaction dans l'équation de Schrödinger nucléaire, et sa solution nous fournit la dynamique vibrationnelle ou translationnelle en un seul état électronique.

### Références Annexe III

- [1] C. W. Struck et W. H. Fonger, « Unified model of the temperature quenching of narrow-line and broad-band emissions », *J. Lumin.*, vol. 10, n° 1, p. 1-30, 1975, doi: 10.1016/0022-2313(75)90029-0.
- [2] G. Blasse et B. C. Grabmaier, « Luminescent Materials » Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994.

## Annexe IV : Paramètres des calculs DFT

### IV.1. Présentation générale concernant les implémentations d'un calcul DFT

#### IV.1.1 Problème à plusieurs corps

La description d'un système quantique non-relativiste repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Cette équation dite à plusieurs corps peut s'écrire de la façon suivante :

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{R}, \vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

dans laquelle :

-  $\Psi$  est la fonction d'onde qui est fonction à la fois des coordonnées nucléaires  $\vec{R}$ , des coordonnées électroniques,  $\vec{r}$ , et du temps. Par souci de clarté, la composante de spin électronique n'est pas introduite dans la notation bien que la fonction d'onde dépende également des degrés de liberté des spins électroniques.

-  $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien du système. Il représente l'opérateur énergie totale du système et peut se décomposer de la façon suivante :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{R}, \vec{r}, t) \quad (2)$$

Dans cette équation, le premier terme représente l'énergie cinétique,  $\hat{T}$  tandis que le second est associé à l'énergie potentielle,  $\hat{V}$ .

Dans le cas d'un processus stationnaire, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (3)$$

Pour un système stationnaire comprenant N noyaux de masse  $M_n$  et de charge Z et M électrons de masse  $m_e$  et de spin s, l'hamiltonien peut alors se développer sous la forme suivante :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (4)$$

Chaque somme correspondant à un terme particulier, on peut écrire l'hamiltonien plus simplement comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (5)$$

avec :

- $\hat{T}_n$  l'énergie cinétique des noyaux
- $\hat{T}_e$  l'énergie cinétique des électrons
- $\hat{V}_{n-e}$  l'énergie attractive noyau-électron
- $\hat{V}_{e-e}$  l'énergie de répulsion entre électrons
- $\hat{V}_{n-n}$  l'énergie de répulsion entre noyaux

#### IV.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation appliquée dans le domaine de la chimie quantique afin de simplifier la problématique impliquée est celle de Born-Oppenheimer, mise en œuvre par M. Born et R. Oppenheimer (parfois dénommée approximation B-O).

Elle consiste à prendre appui sur le fait la masse des électrons est bien plus faible que celles des noyaux. Ainsi, les mouvements des électrons sont bien plus rapides comparativement à ceux du noyau, le noyau pouvant par conséquent être considéré comme quasiment immobile par rapport aux électrons. De ce fait, il est supposé que le nuage électronique est relaxé pour chacune des positions que prendra le noyau. Les coordonnées des noyaux deviennent ainsi des paramètres de l'équation de Schrödinger.

Cet effet autorise un découplage entre électron et noyau au niveau des fonctions d'onde solutions qui peuvent désormais s'exprimer de la façon suivante :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \phi(\vec{R})\Psi(\vec{r}) \quad (6)$$

Les conséquences de ce découplage entre fonctions électroniques et nucléaires sont multiples. D'une part, on peut considérer que le potentiel de répulsion entre noyaux,  $\hat{V}_{n-n}$ , est une constante. D'autre part, le terme d'énergie cinétique des noyaux,  $\hat{T}_n$ , est nul. Enfin, cela implique que la composante de corrélation dans l'énergie d'attraction noyau-électron est nulle, *i.e.*  $\hat{V}_{n-e}$  perd son caractère corrélé.

L'hamiltonien de l'équation (5) peut ainsi être séparé en deux termes, l'hamiltonien électronique,  $\hat{H}_{el}$  et un terme d'interaction électrostatique entre les noyaux :

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{n-n} \quad (7)$$

avec 
$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (8)$$

Les solutions à l'équation de Schrödinger sont désormais appelées « fonctions d'onde électroniques »,  $\Psi(\vec{r})$ , qui ne dépendent que des électrons. Leur spécificité réside dans le fait qu'elles sont solutions de l'équation mettant en œuvre une description du mouvement des électrons dans un champ fixe de noyaux :

$$\hat{H}_{el} \Psi(\vec{r}) = E_{el} \Psi(\vec{r}) \quad (9)$$

L'énergie totale du système,  $E$ , est la somme de l'énergie électronique  $E_{el}$  et de la valeur propre du potentiel d'énergie électrostatique d'interaction des noyaux,  $\hat{V}_{n-n}$ . Malgré l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer, il demeure difficile de trouver des solutions à l'équation de Schrödinger. L'introduction de différentes approximations supplémentaires s'avère nécessaire afin de rendre viable la résolution de cette équation pour les systèmes non hydrogénoïdes.

---

### IV.1.3 Principes fondamentaux de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie DFT prend appui sur le fait que l'énergie totale,  $E$ , d'un système à l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique,  $\rho(\vec{r})$ , c'est-à-dire :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (10)$$

Dans ce formalisme, l'utilisation du théorème de Kohn et Sham permet d'écrire l'équation de Schrödinger sous la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi(\vec{r}) \quad (11)$$

dans laquelle les orbitales  $\varphi_i(\vec{r})$  sont dites "orbitales de Kohn-Sham" et où :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_H[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (12)$$

dans laquelle  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  appelé aussi terme d'échange-corrélation. L'intérêt de l'approche de Kohn-Sham consiste à confiner l'ignorance initiale de  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  à un terme unique de faible amplitude :  $E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]$ .

L'ensemble formé par les deux équations décrites précédemment constitue les équations de Kohn-Sham du formalisme de la théorie DFT. Cela se rapporte ainsi comme dans le cadre de la théorie d'Hartree-Fock (H-F) à un problème de champ moyen (*i.e.* particules indépendantes évoluant dans un champ moyen créé par elles-mêmes), qui est ici exprimé par le biais de la densité de charge. L'Hamiltonien dépendant, par l'intermédiaire de cette densité de charge, des fonctions propres recherchées de façon non linéaire, on utilise également une procédure auto cohérente (itérative) comme dans la méthodologie H-F.

La théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte, dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de  $M$  électrons en interaction. Cependant, la résolution reste inapplicable à ce stade dans la mesure où le potentiel d'échange-corrélation demeure inconnu. Des approximations additionnelles sont ainsi nécessaires afin d'atteindre la connaissance de ce potentiel d'échange-corrélation.

La première fonctionnelle d'échange-corrélation du formalisme DFT porte la dénomination de « Local Density Approximation » (LDA). Il s'agit du modèle le plus simple dans lequel le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante. La fonctionnelle LDA traite ainsi la densité électronique **localement** comme un gaz d'électron **uniforme**. En considérant cette hypothèse, la fonctionnelle d'échange-corrélation peut s'écrire de la façon suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (13)$$

dans laquelle  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron.

Afin d'améliorer les performances de la fonctionnelle d'échange-corrélation et tendre vers un système plus réel que celui du formalisme LDA, une fonctionnelle considérant à la fois la densité électronique, mais également son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$  été introduite. Le gaz d'électron est donc considéré dans ce cadre comme étant localement **non-uniforme**. Ce nouveau formalisme de fonctionnelle porte le nom de « Generalized Gradient Approximation » (GGA).

La forme de la fonctionnelle est la suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (14)$$

où  $\int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron.

#### IV.1.4 Théorème de Bloch et ondes planes

L'étude de matériaux cristallins implique un usage optimal de la périodicité. Le théorème de Bloch est le moyen d'utiliser les fonctions d'ondes (localisées ou planes) dans un tel cadre. La notion de périodicité est liée à la nature cristalline des systèmes. Les fondements utiles pour mettre en œuvre le Théorème de Bloch dans ce cadre sont explicités ci-après.

La première hypothèse consiste à considérer un cristal parfait à 0 K. L'ordre périodique est alors régulier. Le potentiel d'un électron situé en  $\vec{r}$  sera alors le même que celui d'un électron situé en  $\vec{r} + \vec{l}$ , où  $\vec{l}$  est la périodicité (tridimensionnelle) de la maille. Cela se traduit par l'équation suivante :



$$V(\vec{r} + \vec{l}) = V(\vec{r}) \quad (15)$$

Cette identité est une condition nécessaire à l'énoncé du théorème de Bloch qui stipule que toute fonction d'onde mono-électronique d'un réseau périodique  $\phi_k^n(\vec{r})$  peut s'écrire comme le produit d'une onde plane  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  par une fonction  $\varphi_k^n(\vec{r})$  de même périodicité que le potentiel :

$$\phi_k^n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \varphi_k^n(\vec{r}) \quad (16)$$

où  $\varphi_k^n(\vec{r} + \vec{l}) = \varphi_k^n(\vec{r})$ ,  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin de l'espace réciproque et n est l'indice de bande.

Le développement de  $\phi_k^n(\vec{r})$  sur une base discrète d'ondes planes peut alors s'exprimer ainsi :

$$\phi_k^n(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} \quad (17)$$

avec  $\Omega$  le volume de la maille et  $\vec{K}$  un vecteur du réseau réciproque.

Toutefois la discrétisation en série de Fourier infinie de la fonction d'onde ne rend pas le procédé directement applicable. Il est nécessaire de trouver un moyen de tronquer la sommation de façon à obtenir une série finie. Cela devient réalisable en fixant un critère de minimisation du terme d'énergie cinétique se trouvant devant chaque terme d'onde plane. Ce terme est une énergie de coupure, communément nommée énergie de « cut-off » et notée  $E_{cut}$  :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{K}|^2 < E_{cut} \quad (18)$$

Cette énergie permet de définir un nombre fini d'ondes planes,  $N_{pw}$  définissant la base :

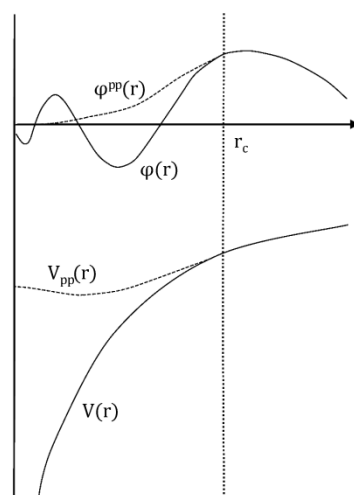
$$N_{pw} \approx N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (19)$$

où  $N_k$  est le nombre de vecteurs d'onde échantillonnant la zone de Brillouin.

Cette méthode, reliée à l'obtention d'une base « d'ondes planes » est notamment implémentée dans le code « Vienna Ab initia Simulation Package », « VASP » [1]-[4] et la valeur de  $E_{cut}$  permet de définir la complétude de la base. Ainsi, plus la valeur de  $E_{cut}$  sera élevée, plus il y aura d'onde planes dans la base, plus le calcul sera précis. En revanche, il sera également d'autant plus long.

#### IV.1.5. Pseudopotentiels et méthode « PAW »

Comme indiqué précédemment, le code de calcul DFT « VASP » [1]-[4] utilise des bases d'onde planes qui se combinent très bien avec un traitement des électrons par pseudopotentiels (PP) mis en œuvre dans ce code. En effet, le nombre d'ondes planes nécessaire pour trouver l'état fondamental d'un système peut rapidement devenir très élevé. Un PP est un potentiel qui considère le potentiel des électrons de cœur comme étant « gelés », mais qui décrit de manière explicite les électrons de valence. Les PP vont donc servir à alléger les bases en contrepartie d'une légère perte de précision. L'hypothèse d'utilisation est toutefois assez forte puisqu'elle requiert que les propriétés chimiques et physiques du système étudié reposent sur les électrons de valence. L'objectif du PP est donc de reproduire les interactions du « vrai » potentiel sur les électrons de valence tout en considérant les électrons de cœur avec un potentiel plus « doux » (**Figure 1**).



**Figure 1:** Potentiel de cœur et fonction d'onde en faisant appel à un traitement « tous électrons » ( $V(r)$  et  $\phi(r)$ ) et à un pseudopotentiel ( $V_{pp}(r)$  et  $\phi^{pp}(r)$ ).

L'utilisation de ce potentiel plus lisse se fait à partir d'une certaine distance  $r_c$  qui sépare les domaines de cœur et de valence. C'est le passage d'une fonction d'onde oscillante à une fonction d'onde non-oscillante qui engendre le gain de performance caractéristique de cette méthode, les

---

oscillations de la région de cœur demandant énormément d'ondes planes pour être suffisamment bien décrites. En revanche, les électrons de valence peuvent être décrits par une « vraie » fonction d'onde étant donné la forme simple (dépourvue d'oscillations) de la fonction d'onde au-delà de  $r_c$ . Cela implique qu'elle peut en effet être discrétisée en un nombre restreint d'ondes planes.

La méthode Projector Augmented Wave (PAW) [1], [2] de Blöch est celle utilisée dans le cadre de ces travaux réalisés avec le code VASP. Ce formalisme PAW allie les méthodes à base de pseudo-potentiels avec celles d'onde plane augmentée linéarisée (linear augmented plane wave - LAPW).

#### IV.1.6. Choix de la grille de points k

Le choix du maillage ou grille de points k est un paramètre important à considérer concernant la précision des calculs. Celle-ci doit permettre d'échantillonner toute la zone de Brillouin, étant donné que l'énergie minimale du système après convergence du calcul est obtenue par intégration sur cette même zone. Plus la grille de points k est précise, plus le temps de calcul est important. Plusieurs méthodes ont été développées pour générer cette grille. Celle employée au cours de ces études correspond à la méthode de Monkhorst et Pack [3]

## IV.2. Choix de la fonctionnelle et mise en œuvre des calculs DFT

La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)[4] utilise l'approximation « Generalized Gradient approximation, « GGA » . La fonctionnelle PBEsol [5] est construite de façon similaire à PBE mais elle en constitue une version construite pour rendre compte des propriétés d'équilibre telles que les paramètres de maille ou les longueurs de liaison pour une grande catégorie de solides.

La comparaison des résultats fournis par ces deux types de fonctionnelles a été effectuée uniquement sur les mailles non dopées.

Les données initiales de symétrie et de positions atomiques des cellules unitaires expérimentales non-dopées ont été extraites des bases de données ICSD<sup>13</sup> et COD<sup>14</sup> (tableau 1).

---

<sup>13</sup> <https://icsd-fiz-karlsruhe.de/inc.bib.cnrs.fr/search/basic.xhtml?jsessionid=3A8AF95E34E7AB1302A55CED333D9B96>

<sup>14</sup> <http://www.crystallography.net/cod/>

**Tableau 1** : Références associées aux positions cristallographiques utilisées.

Composés	Groupe d'espace	Base de données	n° d'identification	Référence
Rb <sub>2</sub> KInF <sub>6</sub>	Fm-3m	ICSD	193998	[6]
Rb <sub>2</sub> KInF <sub>6</sub>	I4/m	COD	1529483	[7]
Rb <sub>2</sub> KInF <sub>6</sub>	P21/c	COD	1529484	[7]
CaSnF <sub>6</sub>	Fm-3m	ICSD	35713	[8]

Les calculs DFT entrepris ont mis en œuvre deux étapes. Une première étape correspond à la relaxation ionique de la maille (tant au plan des paramètres de maille que des positions atomiques). Une fois la relaxation terminée, l'énergie totale a été déterminée à l'aide d'un calcul de type SPE (Single Point Energy). Ce calcul, tenant compte de la polarisation de spin (*i.e.* ISPIN = 2), s'appuie sur les positions atomiques de la cellule relaxée sans les faire varier et permet d'obtenir des valeurs d'énergies précises (en utilisant le mot-clé ISMEAR = -5). Les grilles de points k mises en œuvre sont explicitées dans le Tableau 2 pour les diverses phases considérées. Pour ces mailles non dopées une valeur de  $E_{cut}$  égale à 600 eV a été sélectionnée en optimisation de géométrie et en calcul « single point energy ». En optimisation de géométrie, le critère de convergence électronique ou condition d'arrêt des algorithmes de minimisation de l'énergie a été établi à  $10^{-6}$  eV et une valeur de 0,001 eV/Å pour les forces résiduelles agissant sur les atomes lors de la relaxation des positions atomiques (EDIFFG) a été sélectionnée.

**Tableau 2** : Grille de points k utilisée en fonction des paramètres de maille de chaque phase en cellule unitaire.

Composés	Groupe d'espace	Paramètres de maille			Points K		
		a <sub>exp</sub>	b <sub>exp</sub>	c <sub>exp</sub>	k <sub>x</sub>	k <sub>y</sub>	k <sub>z</sub>
Rb <sub>2</sub> KInF <sub>6</sub>	Fm-3m	9.0835(5)	9.0835(5)	9.0835(5)	10	10	10
Rb <sub>2</sub> KInF <sub>6</sub>	I4/m	6.42098(9)	6.4242098(9)	9.1006(3)	14	14	10
Rb <sub>2</sub> KInF <sub>6</sub>	P21/c	6.3958(2)	6.4164(2)	9.0637(2)	14	14	10
K <sub>2</sub> NaInF <sub>6</sub>	Fm-3m	8,570(3)	8,570(3)	8,570(3)	11	11	11
K <sub>3</sub> InF <sub>6</sub>	Fd-3	17,718(3)	17,718(3)	17,718(3)	2	2	2
K <sub>3</sub> InF <sub>6</sub>	I4/m	12,5095(3)*	12,5095(3)*	17,6885(7)*	3	3	2
CaSnF <sub>6</sub>	Fm-3m	8.341(1)	8.341(1)	8.341(1)	11	11	11

\*données issues de cette thèse

Les deux fonctionnelles citées ci-dessus ont été comparées pour le système  $\text{CaSnF}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{KInF}_6$  afin de déterminer la plus optimale pour nos composés. Cela correspond à identifier celle qui minimise le plus l'écart entre les paramètres globaux et locaux de la cellule relaxée et ceux de la maille expérimentale. En plus de ces écarts, l'erreur relative moyenne absolue appelée MARE a été examinée.

Elle a pour l'expression :

$$\text{MARE} = \frac{100}{n} \sum_i^n \left| \frac{p_i^{\text{Calc}} - p_i^{\text{exp}}}{p_i^{\text{exp}}} \right| \quad (20)$$

avec respectivement  $p_i^{\text{Calc}}$  et  $p_i^{\text{exp}}$ , les valeurs calculées et expérimentales du paramètre considéré. L'ensemble des résultats est représenté au niveau de la Figure 1 et montre que la fonctionnelle PBEsol offre un meilleur traitement des paramètres globaux et locaux pour les deux composés. On remarque en effet que le paramètre MARE de la fonctionnelle PBEsol est deux fois plus petit que celui de la fonctionnelle PBE pour les deux systèmes, avec des écarts de l'ordre du pourcent seulement en PBEsol.

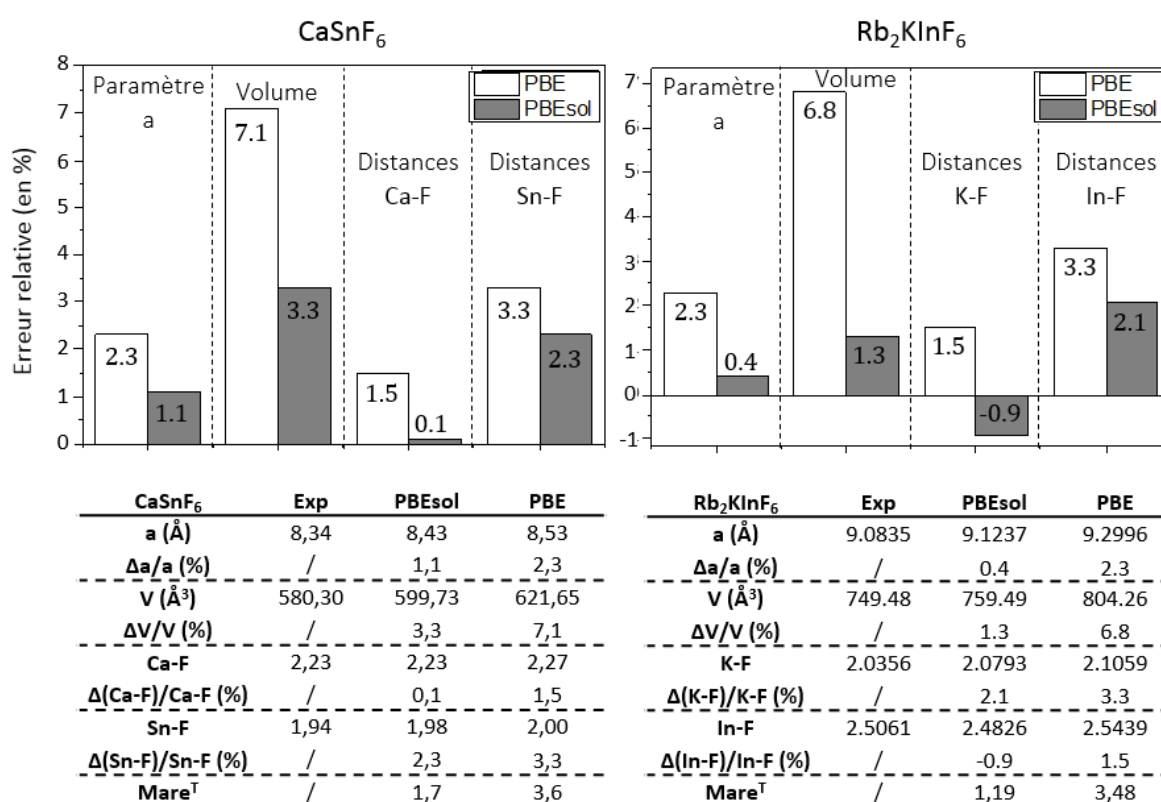


Figure 2 : Impact du choix de la fonctionnelle sur les paramètres globaux et locaux.

A la suite de cette première étude comparative avec la fonctionnelle PBE [4], la fonctionnelle révisée PBEsol [5] a ainsi été sélectionnée pour l'étude des « supercellules » dopées correspondantes. La construction des supercellules a été choisie afin de simuler des taux de dopage de l'ordre du pourcent, proche de ceux expérimentaux, à l'aide d'un doublement du paramètre de maille suivant les trois directions (2ax2bx2c).

**Tableau 3** : Grille de points k utilisée en fonction des paramètres de maille de chaque phase en supercellule, concernant l'optimisation de géométrie.

Composés	Groupe d'espace	Paramètres de maille de la supercellule			Points K		
		a	b	c	kx	ky	kz
Rb <sub>2</sub> KInF <sub>6</sub>	Fm-3m	18.17	18.17	18.17	2	2	2
CaSnF <sub>6</sub>	Fm-3m	16.68	16.68	16.68	2	2	2

Comme dans le cas des mailles non dopées, une valeur de  $E_{cut}$  égale à 600 eV a été sélectionnée en optimisation de géométrie et en calcul « single point energy ». En optimisation de géométrie, les grilles de points k sont égales à 2x2x2 pour les deux types de matrices et le critère de convergence électronique a été établi à  $10^{-3}$  eV tandis qu'une valeur de 0,01 eV/Å a été prise en compte pour les forces résiduelles agissant sur les atomes à l'issue de la relaxation des positions atomiques. L'énergie des supercellules dopées a ensuite été obtenue à partir de calculs « SPE » en augmentant la grille de points k à 4x4x4 et en portant le critère de convergence électronique à  $10^{-4}$  eV.

## Références Annexe IV

- [1] P. E. Blöchl, « Projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 24, p. 17953-17979, 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [2] G. Kresse et D. Joubert, « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 3, p. 1758-1775, 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [3] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, « Special points for Brillouin-zone integrations », *Phys. Rev. B*, vol. 13, n° 12-15, p. 5188-5199, 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, p. 3865-3868, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [5] J. P. Perdew *et al.*, « Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, n° 13, p. 136406, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.136406.

- 
- [6] L. Cornu *et al.*, « Discussion on the Structure Stability and the Luminescence Switch under Irradiation of a Ce-Doped Elpasolite Compound », *Chem. - Eur. J.*, vol. 21, n° 13, p. 5242-5251, mars 2015, doi: 10.1002/chem.201405784.
- [7] K. S. Aleksandrov, S. V. Misyul, M. S. Molokeev, et V. N. Voronov, « Structures of distorted phases and critical and noncritical atomic displacements of elpasolite Rb<sub>2</sub>KInF<sub>6</sub> during phase transitions », *Phys. Solid State*, vol. 51, n° 12, p. 2505-2512, déc. 2009, doi: 10.1134/S1063783409120130.
- [8] H. W. Mayer, D. Reinen, et G. Heger, « Struktur und Bindung in Uebergangsmetall-Fluoriden M<sup>II</sup>Me<sup>IV</sup>F<sub>6</sub>. Neutronenbeugungs-Strukturuntersuchungen an CaSnF<sub>6</sub>, FeZrF<sub>6</sub>, und CrZrF<sub>6</sub> », *J. Solid State Chem.*, vol. 50, p. 213-224, 1983, doi: 10.1016/0022-4596(83)90190-1.





---

« Odi panem quid meliora. Ça veut rien dire, mais je trouve que ça boucle bien. »

Kaamelott, le Roi Loth d'Orcanie