



**HAL**  
open science

# Synthèses par chimie douce de fluorures dopés terres rares pour applications optiques

Jessica Labeguerie-Egea

► **To cite this version:**

Jessica Labeguerie-Egea. Synthèses par chimie douce de fluorures dopés terres rares pour applications optiques. Engineering Sciences [physics]. Chimie ParisTech, 2007. English. NNT: . pastel-00003621

**HAL Id: pastel-00003621**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00003621>**

Submitted on 14 Apr 2008

**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 de doctorat De l'Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale de Physique et Chimie des Matériaux

Spécialité : Chimie Inorganique

## Synthèses par chimie douce de fluorures dopés terres rares pour applications optiques

Présentée par Jessica Labéguerie-Egée

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université Paris VI

Thèse soutenue le 18 décembre 2007,

Devant le jury composé de :

Mme Brigitte BOULARD	Maître de conférences	<i>Rapporteur</i>
M. Rachid MAHIOU	Directeur de recherche	<i>Rapporteur</i>
M. Thierry CARDINAL	Chargé de recherche	<i>Examineur</i>
M. Gilles PATRIARCHE	Chargé de recherche	<i>Examineur</i>
M. Christian BONHOMME	Professeur	<i>Examineur</i>
M. André-Jean ATTIAS	Professeur	<i>Président du jury</i>
M. Michel MORTIER	Chargé de recherche	<i>Directeur de thèse</i>
M. Patrick GREDIN	Maître de conférences	<i>Invité</i>

Préparée à l'Université Paris VI et à  
l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris





# Thèse de doctorat De l'Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale de Physique et Chimie des Matériaux

Spécialité : Chimie Inorganique

## Synthèses par chimie douce de fluorures dopés terres rares pour applications optiques

Présentée par Jessica Labéguerie-Egée

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université Paris VI

Thèse soutenue le 18 décembre 2007,

Devant le jury composé de :

Mme Brigitte BOULARD	Maître de conférences	<i>Rapporteur</i>
M. Rachid MAHIOU	Directeur de recherche	<i>Rapporteur</i>
M. Thierry CARDINAL	Chargé de recherche	<i>Examineur</i>
M. Gilles PATRIARCHE	Chargé de recherche	<i>Examineur</i>
M. Christian BONHOMME	Professeur	<i>Examineur</i>
M. André-Jean ATTIAS	Professeur	<i>Président du jury</i>
M. Michel MORTIER	Chargé de recherche	<i>Directeur de thèse</i>
M. Patrick GREDIN	Maître de conférences	<i>Invité</i>

Préparée à l'Université Paris VI et à  
l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris





## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier **Didier Gourier** et **Clément Sanchez** pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris sur les campus ENSCP et UPMC durant ces trois années.

Je remercie également **Patrick Gredin** qui m'a proposé un sujet de DEA extrêmement riche et intéressant débouchant sur ce sujet de thèse.

Mes remerciements sincères vont ensuite à mon directeur de thèse **Michel Mortier** qui a su me faire partager son goût pour la science au travers de nombreuses discussions très enrichissantes. Merci **Michel** pour ton soutien et les longues discussions scientifiques que nous avons partagé. Je me souviendrai longtemps des congrès en Sicile et à Bilbao auxquels j'ai pu assister et qui m'ont permis de rencontrer des personnes avec qui j'espère pouvoir collaborer prochainement...

Mener cette étude sur les fluorures m'a également permis de faire la rencontre d'une équipe formidable : **Philippe, Amina, Géraldine** et **Carine** et je les remercie pour leur bonne humeur de tous les instants ! Je souhaite à **Philippe** bon courage pour la dernière année riche, je l'espère, en céramiques transparentes ! **Géraldine**, je croise les doigts pour tes concours cette année et merci pour ton soutien, même à distance. **Amina**, une nouvelle vie a commencé pour toi, 2007 a été riche en émotions, félicitations pour ton poste et surtout pour Malik ! **Carine**, j'espère que tu trouveras le poste ou post-doc à l'étranger de tes rêves ...

Je remercie Madame **Brigitte Boulard**, maître de conférence au Mans (Laboratoire des Oxydes et Fluorures) et Monsieur **Rachid Mahiou**, directeur de recherche au CNRS à Clermont-Ferrand (Laboratoire des Matériaux Inorganiques) pour avoir rapporté avec beaucoup de minutie et de savoir-faire ma thèse. Je remercie les autres membres du jury, Messieurs **Thierry Cardinal, Gilles Patriarche, Christian Bonhomme** et **André-Jean Attias** pour avoir relu mon manuscrit.

Des collaborations ont permis de mettre en valeur les matériaux synthétisés, je tiens donc à remercier les chercheurs avec qui j'ai travaillé :

- **Gilles Patriarche** pour les milliers de photographies MET que l'on a faites ensemble. Merci **Gilles** pour m'avoir initiée à la microscopie électronique en transmission.

- **Lionel Aigouy** pour les images AFM et en champ proche optique. Bien que mes synthèses soient terminées, tes observations ne le sont pas et j'espère que cette collaboration sera prolifique.
- **Anne Pillonnet** pour avoir révélé la propagation de lumière dans mes films. Merci pour ton accueil chaleureux au LPCML à Lyon.
- **José Teixeira** pour m'avoir fait découvrir les grands instruments et son aide dans l'interprétation des résultats.
- **Jérôme Marrot** pour avoir résolu les structures sur monocristal et permis l'écriture d'un article.

Un grand merci à toute l'équipe du laboratoire pour leur aide et encouragement. En particulier à **Patrick Aschehoug**, qui est le seul à qui les lasers obéissent ... Merci pour m'avoir expliqué leur fonctionnement ! Merci également à **Patrick Gredin** et **Gilles Wallez** pour m'avoir initiée à la diffraction des rayons X, et **Gilles** pour m'avoir fait voyager par nos discussions, la prochaine fois ce sera mon tour ! **Fabienne**, je te remercie pour tes encouragements et tes très bons conseils sur les terres rares ! J'ai eu la chance d'enseigner au cours de mes trois années de thèse et je tiens à remercier mon tuteur **Amy** pour ses conseils en étudiants ! Merci **Isa** et **Jean-Baptiste** pour votre efficacité lors des démarches administratives. Un petit clin d'œil particulier à **Pascal** avec qui j'ai eu la chance de partager un bureau pendant un an ! Ce fut un vrai plaisir, merci !

Ce fut un très grand plaisir pour moi de travailler dans le laboratoire grâce à l'ambiance :

- **Arnaud** et **Ke**, bien que vous soyez très discrets, votre bonne humeur est toujours un réconfort ! Nous avons tous les trois terminé, bon courage pour la recherche du boulot !
- les prochains à y passer ... **Philippe**, **Hélène**, **Olivier**, **Florian**, **P-O.**, **Sébastien** et **Aurélie**, **Chaouki**, bon courage à vous tous et continuez les soirées ... !
- **Julien**, j'ai pu me détendre lors de nos nombreuses pauses cigarette, merci !

Le meilleur pour la fin, comme le veut le dicton ...

Je tiens à remercier *mes parents* pour leur soutien et leurs encouragements. Je regrette que, malgré tous mes efforts, la chimie soit toujours un mystère pour vous ☺

*Marilou*, merci beaucoup pour ton soutien et tes critiques toujours très constructives sur mes powerpoint !

*Seb*, merci du fond du cœur d'avoir toujours été à mes côtés durant ces trois années. Cette thèse est la fin d'une aventure pour moi, mais l'Australie et la Nouvelle-Zélande seront notre prochaine aventure !



## Sommaire

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : La chimie douce appliquée aux fluorures .....</b>	<b>5</b>
<b>I- La chimie sol-gel .....</b>	<b>7</b>
<i>I-1- Les oxydes : les débuts historiques de la chimie sol-gel .....</i>	7
<i>I-2- Les oxydes : le mécanisme de synthèse .....</i>	7
<i>I-3- La chimie du fluor et les sol-gel .....</i>	9
<b>II- Les micelles inverses et leurs applications .....</b>	<b>10</b>
<i>II-1- Processus de formation des micelles .....</i>	10
<i>II-2- Applications des micelles inverses .....</i>	13
II-2-a- <u>Synthèse de nanoparticules</u> .....	13
II-2-b- <u>Synthèse de matériaux mésoporeux</u> .....	15
<b>III- Les guides d'onde .....</b>	<b>16</b>
<i>III-1- Propagation de la lumière dans un guide d'onde : approche géométrique .....</i>	16
<i>III-2- Propagation de la lumière dans un guide d'onde : approche électromagnétique .....</i>	18
<i>III-3- Différents types de guides d'onde .....</i>	19
<b>IV- Introduction à la microscopie en champ proche et les applications thermiques .....</b>	<b>21</b>
<b>CHAPITRE II : La chimie sol-gel des fluorures : du sol au film mince</b>	<b>25</b>
<b>I- Méthodes de caractérisation et protocole de synthèse sol-gel .....</b>	<b>27</b>
<i>I-1- Méthodes de caractérisation .....</i>	27

I-1-a- <u>Diffraction des rayons X sur poudre</u> .....	27
I-1-b- <u>Détermination structurale à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal</u> .....	28
I-1-c- <u>ATD/TG</u> .....	29
I-1-d- <u>Infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR)</u> .....	30
I-1-e- <u>Microscopie à Force Atomique (AFM)</u> .....	31
I-1-f- <u>La technique des lignes noires (« M-lines »)</u> .....	33
I-1-g- <u>Microscopie électronique en transmission (MET)</u> .....	35
I-2- <i>Protocole de synthèse des sols</i> .....	40
<b>II- Premiers pas vers la détermination des intermédiaires réactionnels de formation des fluorures par voie sol-gel</b> .....	<b>41</b>
II-1- <i>Description de la structure cristalline de <math>K_2InC_{10}O_{10}H_6F_9</math></i> .....	43
II-2- <i>Description de la structure cristalline de <math>K_3InC_{12}O_{14}H_4F_{18}</math></i> .....	47
II-3- <i>Description de la structure cristalline de <math>K_3InC_{12}O_{12}F_{18}</math></i> .....	50
<b>III- Films minces : synthèse et caractérisations</b> .....	<b>57</b>
III-1- <i>Synthèse des films minces de fluorures de plomb co-dopés ytterbium-erbium</i> .....	57
III-2- <i>Caractérisation par DRX</i> .....	60
III-3- <i>Caractérisation de surface des films</i> .....	62
III-4- <i>Caractérisation optogéométrique des couches minces</i> .....	66
<b>CHAPITRE III : Des micelles inverses non-aqueuses pour la synthèse de nanoparticules de fluorures</b> .....	<b>71</b>
<b>I- Synthèse et caractérisation de nanoréacteurs non-aqueux pour la synthèse de nanoparticules fluorées optiquement actives</b> .....	<b>73</b>
I-1- <i>Synthèse des nanoréacteurs non-aqueux</i> .....	73
I-2- <i>Caractérisation des nanoréacteurs non-aqueux</i> .....	75

I-2-a- <u>Rappel sur la diffusion de neutrons aux petits angles (Small Angle Neutrons Scattering : SANS)</u> .....	75
I-2-b- <u>Caractérisation des nanoréacteurs non-aqueux par SANS</u> .....	76
<b>II- Synthèse et caractérisation de nanoparticules de PbF<sub>2</sub> et CaF<sub>2</sub> en fonction du taux d'isopropanol</b> .....	<b>86</b>
II-1- <i>Synthèse des nanoparticules</i> .....	86
II-2- <i>Caractérisation et étude des nanoparticules de PbF<sub>2</sub> et CaF<sub>2</sub> obtenues en fonction du taux d'isopropanol</i> .....	88
II-2-a- <u>CaF<sub>2</sub></u> .....	90
II-2-b- <u>PbF<sub>2</sub></u> .....	91
II-2-c- <u>Conclusion</u> .....	93
<b>III- Etude des nanoparticules de CaF<sub>2</sub> synthétisées à partir de « nitrates » et comparaison avec celles synthétisées à partir d' « acétates »</b> .....	<b>94</b>
III-1- <i>Taille et morphologie</i> .....	95
III-2- <i>Dopage</i> .....	98
<b>IV- Influence des terres rares sur les nanoparticules de CaF<sub>2</sub></b> .....	<b>100</b>
IV-1- <i>L'erbium</i> .....	101
IV-1-a- <u>Synthèse à partir de précurseurs « acétates »</u> .....	101
IV-1-b- <u>Synthèse à partir de précurseurs « nitrates »</u> .....	102
IV-2- <i>L'ytterbium</i> .....	104
IV-2-a- <u>Synthèse à partir de précurseurs « acétates »</u> .....	104
IV-2-b- <u>Synthèse à partir de précurseurs « nitrates »</u> .....	106
IV-3- <i>Conclusion</i> .....	107
<b>V- Influence de la matrice fluorée sur les nanoparticules</b> .....	<b>108</b>
V-1- <i>Influence des matrices CaF<sub>2</sub> et PbF<sub>2</sub> sur l'insertion des terres rares</i> .....	108

V-1-a- <u>L'erbium</u> .....	109
V-1-b- <u>L'ytterbium</u> .....	115
V-1-c- <u>Conclusion</u> .....	118
V-2- <i>Nanoparticules de PbF<sub>2</sub>: Yb-Er (10-3 %) et (20-10 %)</i> .....	119
V-3- <i>Comparaison mono-dopage et co-dopage ytterbium-erbium</i> .....	122
<b>CHAPITRE IV : Caractérisations spectroscopiques et optiques .....</b>	<b>127</b>
<b>I- Rappels sur les lanthanides .....</b>	<b>129</b>
I-1- <i>Les propriétés intrinsèques</i> .....	129
I-2- <i>Les transitions radiatives</i> .....	130
I-3- <i>Les transitions non-radiatives</i> .....	131
I-4- <i>Les transferts d'énergie</i> .....	131
I-5- <i>Techniques expérimentales</i> .....	133
I-5-a- <u>Fluorescence</u> .....	134
I-5-b- <u>Déclins de fluorescence</u> .....	134
<b>II- La spectroscopie de l'erbium dans les nanoparticules .....</b>	<b>134</b>
II-1- <i>Luminescence et temps de vie</i> .....	135
II-1-a- <u>Influence du précurseur cationique</u> .....	135
II-1-a-1- <b>Le niveau <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub></b> .....	<b>135</b>
II-1-a-2- <b>Le niveau <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub></b> .....	<b>138</b>
II-1-a-3- <b>Le niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub></b> .....	<b>140</b>
II-1-a-4- <b>Conclusion</b> .....	<b>142</b>
II-1-b- <u>Influence de la matrice fluorée</u> .....	142

<b>II-1-b-1-Les niveaux <math>^4S_{3/2}</math> et <math>^4F_{9/2}</math> .....</b>	<b>143</b>
<b>II-1-b-2-Le niveau <math>^4I_{13/2}</math> .....</b>	<b>144</b>
<b>II-1-c-Conclusion .....</b>	<b>145</b>
<b>II-2-Premiers tests d'imagerie en champ proche .....</b>	<b>146</b>
<b>II-2-a- <u>Luminescence des particules utilisées</u> .....</b>	<b>146</b>
<b>II-2-b- <u>Les tests d'imagerie en champ proche</u> .....</b>	<b>147</b>
<b>II-3-Conclusion .....</b>	<b>150</b>
<b>III- La spectroscopie de l'erbium dans les films .....</b>	<b>150</b>
<b>III-1- Luminescence et temps de vie .....</b>	<b>150</b>
<b>III-1-a- <u>Etude des films minces</u> .....</b>	<b>151</b>
<b>III-1-b- <u>Comparaison de la spectroscopie de l'erbium dans les films minces et les nanoparticules de <math>PbF_2 : Yb-Er</math> (20-10 %) recuites à 500 °C ..</u></b>	<b>152</b>
<b>III-2- Propagation de la lumière dans le film J12a .....</b>	<b>153</b>
<b>III-2-a- <u>La propagation de la lumière et les pertes</u> .....</b>	<b>153</b>
<b>III-2-b- <u>Propagation dans le film J12a</u> .....</b>	<b>154</b>
<b>III-3- Conclusion .....</b>	<b>156</b>
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>159</b>
<b>PERSPECTIVES .....</b>	<b>160</b>



# INTRODUCTION GENERALE



Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris –ENSCP et UPMC – UMR 7574 et CNRS.

Il a été consacré à la mise en œuvre de nouvelles synthèses par chimie douce de fluorures inorganiques dopés terres rares pour diverses applications optiques. Les synthèses développées sont une synthèse sol-gel et une synthèse de type « micelle inverse » non-aqueuse. La première a permis l'élaboration de films minces pour application guide d'onde et la seconde, la synthèse de nanoparticules servant de nanosonde thermique en imagerie en champ proche.

Cette thèse s'inscrit dans le double cadre des travaux de développement de nouveaux matériaux pour l'optique menés par Michel Mortier et des travaux de Patrick Gredin sur la cristalochimie des composés fluorés.

Les composés fluorés sont des matériaux extrêmement intéressants dans le domaine de l'optique du fait de leurs faibles fréquences de phonons qui confèrent aux ions de terres rares des temps de vie des états excités très longs. Ils permettent d'obtenir des émissions à des longueurs d'onde jusque dans l'infra-rouge moyen, inaccessibles à d'autres matériaux, tels les oxydes.

Depuis quelques années, des équipes internationales ont débuté des études sur des synthèses par voie liquide [1-4] ne nécessitant pas de post-fluoruration. Ces synthèses ont relancé les recherches sur de nouvelles utilisations des fluorures inorganiques. Les thématiques majeures sont la synthèse de nanoparticules et la synthèse sol-gel, toutes deux adaptées des synthèses existantes pour la fabrication d'oxydes ou de métaux.

Dans cette thèse, nous avons fait le pari de mettre au point des méthodes de synthèse originales ne faisant jamais intervenir d'eau pour l'obtention de films minces par voie sol-gel pour application guides d'onde et la synthèse de nanoparticules dopées par des ions terres rares. En effet, les applications optiques recherchées requièrent l'obtention de matériaux dopés terres rares exempts de groupements hydroxyles (pièges de luminescence).

Les matériaux pour amplification optique ont fait l'objet de nombreux travaux de M. Mortier : des verres fluorés pour lasers microsphériques [5], des vitrocéramiques fluorées [6] et dernièrement la thèse de G. Dantelle sur des vitrocéramiques oxyfluorées pour fibres optiques [7]. Nous avons voulu développer des guides plans avec un matériau fluoré

totale­ment cristallin. Il existe à l'heure actuelle des guides d'onde de fluorures cristallins, mais ceux-ci ont été synthétisés par des méthodes physiques, plus « lourdes ». Celles-ci sont de type dépôt par vaporisation chimique (CVD), dépôt par couches atomiques (ALD), implantation par faisceau d'ions [8-10]. La voie sol-gel ouvre les portes de la chimie douce aux guides d'onde fluorés. À l'heure actuelle, quelques équipes travaillent à la synthèse de films de fluorures par voie sol-gel [11-13], mais, aucune n'a encore publié de résultats de guides d'onde à partir de ces films à quelque longueur d'onde que ce soit.

Nous nous sommes intéressés aux nanoparticules pour différentes raisons. En effet, la synthèse de nanoparticules est devenue un sujet extrêmement porteur ces dernières années et les applications en découlant d'autant plus nombreuses. Cette partie de la thèse a permis de développer la synthèse de nanoparticules de fluorures au laboratoire dans un premier temps. M. Mortier et L. Aigouy travaillent depuis plusieurs années sur l'imagerie en champ proche à partir de verres de ZBYBAN synthétisés par M. Mortier usinés afin d'obtenir des tailles de l'ordre de 300 nm [14]. Nous avons donc envisagé de remplacer les verres habituellement utilisés par les nanoparticules de  $\text{PbF}_2$  :Yb-Er .

De plus, un thème en fort développement depuis les travaux de A. Ikesue en 1995 avec le YAG [15], est la fabrication de céramiques transparentes pour applications laser. Ces matériaux avaient vu le jour en 1962 avec une céramique transparente d'alumine avec Coble [16] mais n'avaient eu aucune suite à cause d'une transparence limitée. Les méthodes ont évolué depuis et les nanoparticules semblent plus appropriées à l'obtention de céramiques transparentes. Nous ne présenterons pas ce thème, mais il fait partie des nouvelles applications des nanoparticules fluorées développées au laboratoire. A ce jour, seules des céramiques transparentes de matériaux oxydes ont été synthétisées, mais la recherche sur la synthèse de nanoparticules fluorées permettra la fabrication de céramiques fluorées transparentes.

Comme nous l'avons précisé précédemment, nous avons choisi de réaliser nos synthèses dans un milieu non-aqueux. Les nanoparticules ont été synthétisées dans un milieu de type micellaire constitué de tétrahydrofurane comme solvant principal et solvant du surfactant, le polystyrène. Le solvant de cœur servant aux réactions est l'isopropanol que l'on retrouve des synthèses sol-gel. Ce système a été caractérisé par diffusion de neutrons aux petits angles.

Dans chacun des thèmes abordés dans cette thèse, les matériaux ont été dopés par de l'erbium. En effet, pour l'amplification optique, l'erbium est utilisé pour ses longueurs d'onde dans le

visible et particulièrement pour sa longueur d'onde d'émission dans l'infrarouge à 1.54  $\mu\text{m}$  (longueur d'onde utilisée pour les amplificateurs de télécommunications optique). Pour l'imagerie en champ proche et particulièrement la nanothermométrie, l'erbium est utilisé pour ses longueurs d'onde d'émission à 520 et 550 nm, sensibles à la température, mais aussi pour son aptitude à pouvoir émettre dans le visible après avoir été excité dans l'infrarouge (phénomène d'up-conversion).

Le manuscrit est divisé en quatre chapitres :

**Le premier chapitre** est dédié à la partie bibliographique de ce travail. Nous présentons la partie sol-gel, de façon historique tout d'abord. Nous décrivons ensuite les micelles inverses, leur mécanisme réactionnel ainsi que leurs applications : la synthèse de nanoparticules et de matériaux mésoporeux.

**Le deuxième chapitre** est consacré aux synthèses par voie sol-gel. Nous verrons tout d'abord les résultats obtenus sur les intermédiaires réactionnels que nous avons pu mettre en évidence via la synthèse de la solution permettant de fabriquer des films de  $\text{K}_3\text{InF}_6$ . Des intermédiaires réactionnels avaient déjà été mis en évidence pour d'autres matériaux ( $\text{SrAlF}_5$ ) par S. Fujihara *et al.* [17], mais ils n'avaient pas été caractérisés. Par la suite, nous caractériserons les propriétés topologiques et optogéométriques des films de  $\text{PbF}_2$  co-dopés ytterbium-erbium déposés par dip-coating sur des substrats de  $\text{CaF}_2$ .

**Le troisième chapitre** décrit les nanoréacteurs non-aqueux que nous avons mis au point dans ce travail grâce à des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles. Nous verrons par la suite que ces nanoréacteurs conviennent parfaitement à la synthèse de nanoparticules de fluorures cristallins ( $\text{CaF}_2$  et  $\text{PbF}_2$  purs ou dopés par des ions de terres rares). Nous étudierons la morphologie des particules synthétisées en fonction de différents paramètres : le pourcentage volumique d'isopropanol par rapport au THF, le type de précurseur cationique, la matrice fluorée et l'ion terre rare servant de dopant.

**Le quatrième chapitre** permet d'évaluer les caractéristiques spectroscopiques de l'erbium dans chacun des matériaux synthétisés. A la fin de ce chapitre, nous présentons les premiers résultats d'imagerie en champ proche obtenus à partir de nanoparticules fluorées cristallines

ainsi que les premiers tests de propagation de lumière dans un guide d'onde fluoré cristallin synthétisé par voie sol-gel.

- [1] AA. Rywak, JM. Burlitch, *Chem. Mater.*, 8 (1) **1996** 60-67
- [2] S. Fujihara, M. Tada, T. Kimura, *J. Ceramic Society of Japan*, 106 (1) **1998** 124-126
- [3] RN. Hua, CY. Zang, C. Sha, DM. Xie and CS. Shi, *Nanotechnology*, 14 (6) **2003** 588-591
- [4] RN. Hua, BF. Lei, DM. Xie and CS. Shi, *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese* 24 (10) **2003** 1756-1757
- [5] M. Mortier, P. Goldner, P. Féron, G.M. Stephan, H. Xu, Z. Cai, *J. of Non-Cryst. Solids*, 326-327 **2003** 505-509
- [6] M. Mortier, A. Monteville, G. Patriarche, G. Maze and F. Auzel, *Optical Materials*, 16 (1-2) **2001** 255-267
- [7] Géraldine Dantelle, thèse, octobre 2006, Université Paris 6
- [8] M. Vijayakumar, S. Selvasekarapandian, T. Gnanasekaran, S. Fujihara and S. Koji, *J. of Fluorine Chem.* 125 **2004** 1119-1125
- [9] T. Pilvi, K. Arstila, M. Leskelä and M. Ritala, *Chem. Mater.*, 19 (14) **2007** 3387-3392
- [10] V. Petit, P. Moretti, P. Camy, J.-L. Doualan and R. Moncorgé, *J. of Alloys and Compounds*, in press
- [11] P.Y. Jia *et al.*, *J. of Luminescence* 122-123 **2007** 134
- [12] Byung-Chul Hong, Katsuyasu Kawano, *Journal of Alloys and Compounds* 408-412 **2006** 838-841
- [13] Damien Boyer, Hayat Kharbache, Rachid Mahiou, *Optical Materials* 28 **2006** 53-57
- [14] L. Aigouy, Y. De Wilde and M. Mortier, *Applied Physics Letters*, 83 **2003** 147-149
- [15] A. Ikesue and I. Furusato, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1) **1995** 225-228
- [16] R.L. Coble, Patented 3,026,210 **1962**
- [17] S. Fujihara *et al.*, *J. of Fluorine Chemistry*, 105 **2000** 65-70

# CHAPITRE 1



Ce chapitre bibliographique est consacré à des rappels à la fois historiques, chimiques et applicatifs de chacun des deux types de synthèse mis en oeuvre dans ce travail : chimie sol-gel et micelles inverses.

Les deux premières parties sont dédiées à la chimie, tout d'abord à la chimie sol-gel puis à la chimie des micelles inverses ainsi que les matériaux que l'on peut faire à partir de ces micelles inverses : nanoparticules et matériaux mésoporeux.

Les troisième et quatrième parties seront consacrées aux applications physiques des matériaux synthétisés : tout d'abord, les guides d'onde. Un rappel succinct est donné des principes généraux du guidage optique. Et enfin, la dernière partie est consacrée à une brève introduction à l'imagerie en champ proche, application en cours de développement pour les particules de  $\text{PbF}_2$  co-dopées ytterbium-erbium.



## I – La chimie sol-gel

### *I-1-Les oxydes : les débuts historiques de la chimie sol-gel*

La méthode sol-gel est utilisée pour la réalisation de guides d'onde. En effet, l'obtention de sols ou de gels que l'on peut déposer aisément par dip-coating, spin-coating ou spray a ouvert de nombreuses portes à la chimie douce dans le domaine de l'optique utilisant des cristaux, verres et vitrocéramiques.

La première synthèse sol-gel fut celle de la silice en 1845 par le français J.J. Ebelmen, mais ce n'est qu'à la fin des années 1930 que le procédé sol-gel a réellement démarré dans l'industrie verrière [1]. Le procédé sol-gel s'est ensuite appliqué aux oxydes en général. Le procédé est relativement simple à mettre en oeuvre. En effet, il est basé sur deux principes chimiques : l'hydroxylation et la condensation de précurseurs organiques [2].

### *I-2-Les oxydes : le mécanisme de synthèse*

La chimie sol-gel est donc basée sur des réactions de polymérisation inorganique. Deux cas sont à différencier dans la chimie sol-gel, à savoir si le précurseur est une solution aqueuse d'un sel inorganique ou si c'est un alcoxyde dans un solvant organique. Dans les deux cas, le processus chimique est le même : une étape d'initiation, l'hydroxylation et une étape de propagation, la condensation.

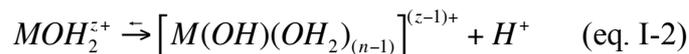
**L'hydroxylation** des précurseurs aboutit à la formation de liaisons M-OH produites par :

- modification du *pH* pour les solutions aqueuses en :

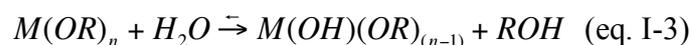
- protonant les oxo-anions (ex :  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ )



- ou déprotonant les aquo-cations (ex :  $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ )



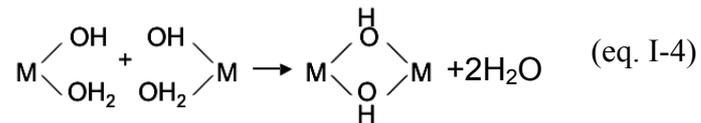
- hydrolyse par simple ajout d'eau dans le solvant organique pour les alcoxydes



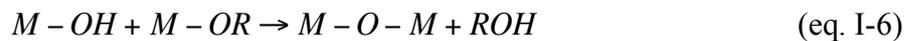
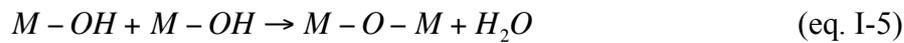
Les complexes hydroxylés sont donc formés pendant l'étape d'initiation, ils sont les précurseurs des produits de condensation.

**La condensation** est une réaction de polycondensation. Elle suit la réaction d'hydroxylation et mène au départ d'une molécule d'eau ou d'alcool suivant les réactifs mis en jeu. Deux types de réaction peuvent intervenir, mais dans les deux cas, le résultat principal est que les oxygènes deviennent des oxygènes pontants :

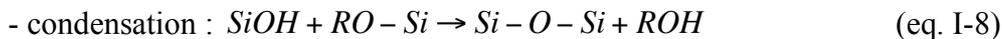
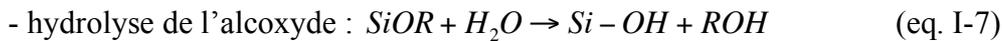
- une réaction d'olation



- une réaction d'oxolation



Par exemple, pour la silice, un des premiers matériaux synthétisé par cette méthode, la réaction se déroule de la façon suivante :



Cette étape est une étape de propagation. En effet, les particules sont formées mais elles peuvent continuer de croître suivant les conditions dans lesquelles elles sont placées. L'étape suivante est donc l'étape de terminaison ou de croissance qui permet d'aboutir à un gel ou jusqu'au solide si on le désire.

**La croissance** est la dernière étape du processus sol-gel et c'est elle qui permet de « façonner » les particules pour obtenir différentes formes.

Les sols peuvent être utilisés afin de fabriquer des films pouvant servir à différentes applications, majoritairement des mésoporeux pour les oxydes. Les gels solides forment des nanoparticules de différentes formes, tailles, structures selon la durée de maturation des gels, le pH de synthèse, ...

Ces réactions engendrent des espèces de plus en plus condensées conduisant à la synthèse de particules de silice colloïdales (dans le cas de précurseurs siliciques tels que le TEOS, TMOS, ...) puis de gels. C'est d'ici que vient le nom de procédé sol-gel. Le gel a permis la synthèse de verres comme l'avait fait Ebelmen au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle sans connaître exactement la chimie qu'il faisait ni tout ce que cette découverte allait entraîner comme renouveau dans la chimie du 20<sup>ème</sup> siècle. Bien que cette méthode de synthèse de verre ne soit pas la plus adéquate pour une production de masse de verre, elle a été le déclencheur d'une nouvelle chimie.

Cependant, la chimie du fluor étant assez peu répandue, l'association chimie sol-gel et fluor a mis de nombreuses années à être étudiée après l'apparition de la chimie sol-gel des oxydes. La première apparition de la chimie sol-gel du fluor a été calquée sur le processus de la chimie des oxydes : synthèse à base d'alcoxydes.

### *I-3-La chimie du fluor et les sol-gel*

Au début des années 90, des équipes travaillant sur la synthèse de verres fluorés ont débuté les recherches sur les synthèses sol-gel de fluorures.

La première méthode mise au point était une réaction directe de fluoration d'un alcoxyde dans le solvant  $\text{BrF}_3$  pour synthétiser le verre  $\text{ZrF}_4$  [3]. La seconde méthode consistait en une fluoration par HF gazeux après formation d'un gel d'alcoxyde sec [4-5]. D'autres gaz ont été utilisés comme gaz de post-fluoruration des gels d'alcoxydes :  $\text{NF}_3$  [6] ou  $\text{F}_2$  [7-8].

Il existe un autre type de méthode n'intégrant pas de précurseurs alcoxydes, très coûteux, dans la synthèse. De plus, comme les matériaux décrits par Boyer *et al.* [7], les composés abordés ne sont plus limités aux verres, des matériaux cristallins ont pu être synthétisés sous différentes formes : poudres ou films minces [9]. En effet, Boyer et ses collaborateurs décrivent la synthèse de  $\text{LiYF}_4:\text{Eu}$  cristallin obtenu par voie sol-gel à base d'alcoxydes métalliques.

La méthode que nous avons utilisée dans cette thèse pour synthétiser nos films est plus douce dans le sens où le solvant est un alcool, l'isopropanol, et le recuit des sols ou des gels se fait sous argon et non sous un gaz fluorant puisque l'agent fluorant, l'acide trifluoroacétique, est dans la solution. Les acétates sont des sels très solubles en milieu acide, il est donc aisé de les dissoudre afin d'obtenir une solution limpide dans l'acide trifluoroacétique.

Dans le domaine des fluorures et pour cette réaction en particulier (acétates, acide trifluoroacétique et isopropanol), les réactions menant à la formation des fluorures ne sont pas encore complètement connues. Des pistes décrivant des trifluoroacétates métalliques comme réactifs finaux ont été explorées [10] et montrent que ces trifluoroacétates se décomposeraient par chauffage pour former les fluorures. En effet, les courbes ATD/TG des gels précurseurs obtenus à partir de cette méthode montrent un départ brutal de composés organiques à une température proche de 300 °C. Rillings avait démontré que ce genre de courbes était la signature de trifluoroacétates [11]. De plus la perte de masse théorique correspond à celle observée par Fujihara [10].

## **II- Les micelles inverses et leurs applications**

### *II-1-Processus de formation des micelles*

Les micelles inverses ont pour la première fois été mises en évidence en 1943 par Hoar et Schulman [12]. Elles n'étaient pas encore nommées micelles mais microémulsions. Ils avaient synthétisé une combinaison d'eau, d'huile, de surfactant (le CTAB, bromure d'hexadécyltriméthylammonium dans les expériences de Schulman) et d'un co-surfactant (alcool). La phase « huile » est une longue chaîne hydrocarbonée et le surfactant une longue chaîne organique avec une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Cette particularité rend le surfactant soluble dans l'eau et dans les hydrocarbures. Cependant, en présence des deux à la fois, le surfactant ne s'oriente pas au hasard [13]. Le CTAB forme des agrégats sphériques dans lesquels les têtes polaires du surfactant s'orientent vers le centre. Le co-surfactant, servant à diminuer les répulsions électrostatiques entre les têtes chargées positivement, vient se positionner entre ces dernières. L'addition d'eau au système va espacer les têtes les unes des autres tout en conservant la forme sphérique. Ces explications sont schématisées sur la figure I-1.

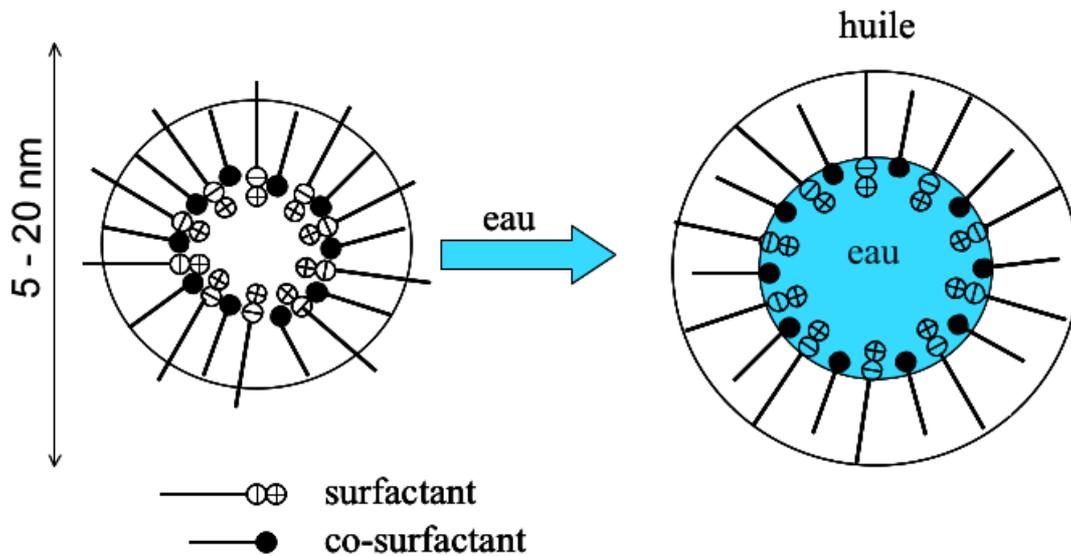


Figure I-1 : micelle inverse de CTAB.

Ces microémulsions se sont révélées être des systèmes thermodynamiquement stables contrairement aux macroémulsions qui par définition ne le sont pas. Cette stabilité a été démontrée par Friberg [14] et est due à l'orientation des molécules dans la microémulsion. La disposition des molécules minimise les tensions interfaciales entre les agrégats et rend donc la microémulsion stable.

La taille et la forme des micelles inverses dépendent de différents facteurs dont la nature du surfactant et le rapport molaire eau / surfactant. Selon Schulman, une micelle inverse est caractérisée par ce rapport,  $\omega_0$ .

$$\omega_0 = \frac{[H_2O]}{[\text{surfactant}]} \quad (\text{éq. I-10})$$

Des diagrammes de phases peuvent être établis pour chaque système micellaire, pour des solvant et surfactant donnés en fonction de la quantité d'eau introduite et de la température. Pour exemple, le diagramme de phase du copolymère triblocs de poly(oxyéthylène)-poly(oxypropylène)-poly(oxyéthylène)  $[(EO)_x(PO)_y(EO)_x]$  avec  $x/y = 0.31$  est présenté sur la figure I-2. Le nom abrégé de ce copolymère est P104. [15]

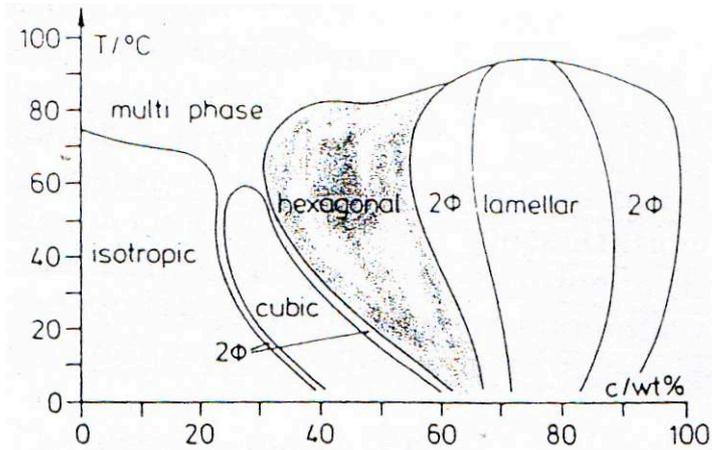


Figure I-2 : diagramme de phase du copolymère triblocs P104.

Selon la température mais surtout selon le rapport eau / surfactant, la forme des micelles change radicalement. En effet, pour une même température, en changeant de moins de 5 % le rapport  $\omega_0$ , les micelles passent d'une forme cubique à une forme hexagonale.

La stabilité des micelles inverses permet de les utiliser comme micro- ou nanoréacteurs, suivant la taille qu'on leur donne. En effet, leur petite taille les soumet au mouvement Brownien même à température ambiante. Cela provoque des chocs et la formation de dimères et l'expulsion de molécules de surfactant [16-17].

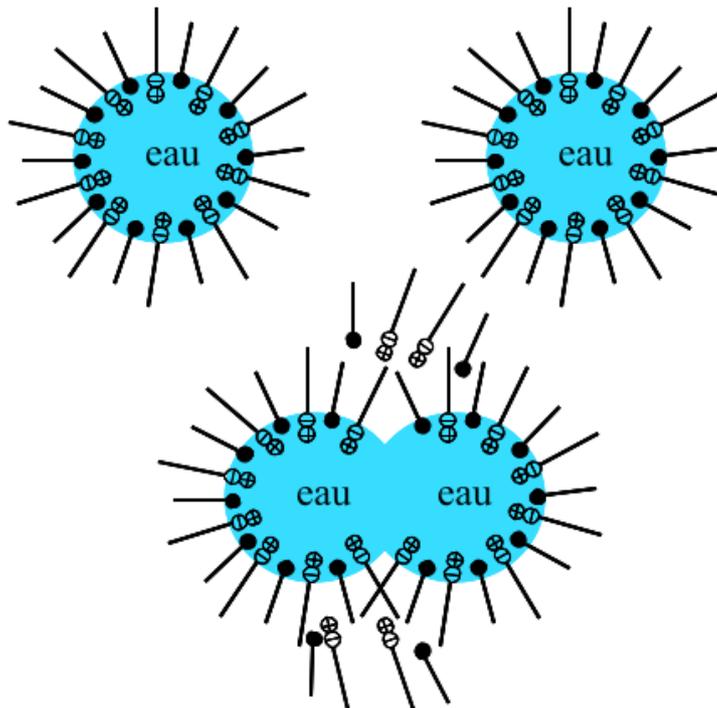


Figure I-3 : mouvement Brownien provoquant la formation de dimères et l'échange intermicellaire.

Il peut donc se produire un échange entre les deux parties du dimère pendant le temps qu'ils sont en contact. Ce temps est très court (environ 100 ns) avant que le dimère se sépare et que deux monomères se reforment, chacun pouvant contenir un peu de ce que l'autre contenait [18].

## *II-2-Applications des micelles inverses*

Les micelles ont différentes applications. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'aspect synthèse de nanoparticules. Cependant, il existe un autre aspect très important des applications des micelles : la synthèse de matériaux mésoporeux. Nous n'avons pas développé cette seconde application lors de ce travail, mais nous en présenterons brièvement le principe.

### II-2-a-Synthèse de nanoparticules

Etant donné qu'il peut se produire un échange intermicellaire (figure I-4), il paraît évident de penser à ces systèmes comme réacteurs chimiques. Les réactifs étant introduits dans des solutions différentes et mises en contact, ils réagiront naturellement par le mouvement Brownien. Les produits formés seront ensuite confinés dans des monomères micellaires de formes et tailles homogènes. Les produits formés auront donc également des tailles et formes homogènes, figure I-4.

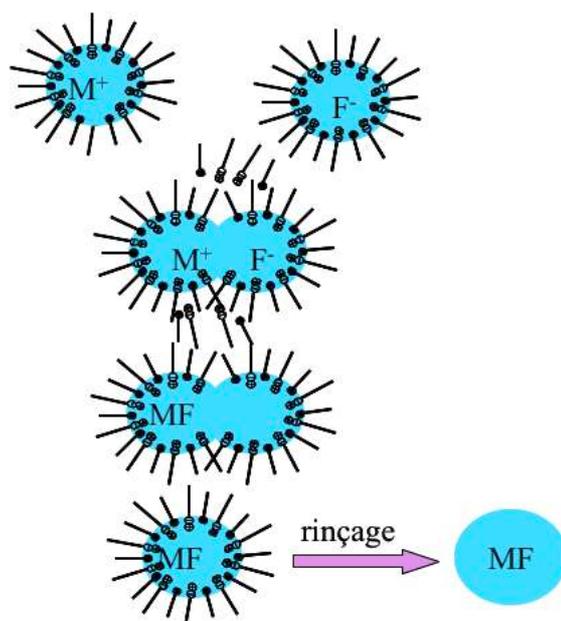


Figure I-4 : synthèse de nanoparticules (CaF<sub>2</sub>) par voie micellaire.

Ces systèmes micellaires inverses furent utilisés pour la première fois comme nanoréacteurs au début des années 1980 pour synthétiser des nanoparticules métalliques [19]. Depuis, toutes sortes de matériaux ont été synthétisées dans des micelles inverses : carbonates, oxydes, fluorures, ...[20-22].

Cependant, lorsque des ions utilisés comme réactifs dans les nanoréacteurs micellaires sont ajoutés, il y a modification du diagramme de phase des micelles inverses puisque la stabilité des micelles est modifiée. En effet, les tensions de surface vont être affectées par la ionicité accrue de l'eau formant leur cœur [23-24]. Lorsque le surfactant est chargé, comme le CTAB, les ions en solution dans l'eau vont interagir avec les têtes chargées du surfactant, cela va provoquer une contraction de la micelle sur elle-même, et son rayon diminue. Les micelles inverses constituées d'un surfactant ionique auront donc tendance à former des micelles inverses de tailles plus petites que leurs homologues non chargées en présence d'ions solubilisés dans la phase aqueuse [25]. Ce phénomène n'est pas aléatoire ; plus la concentration et la charge des ions en solution aqueuse augmentent, plus le rayon de la micelle diminue [26]. Les particules issues des micelles inverses à base de surfactants ioniques sont donc de tailles inférieures à celles synthétisées à partir de micelles inverses constituées d'un surfactant non-ionique, toutes choses étant équivalentes d'autre part.

Le phénomène n'est pas à sens unique, autant les ions en solution aqueuse influencent le diagramme de phase des micelles, autant l'interaction avec le surfactant modifie les propriétés physico-chimiques des ions solvatés [27-28]. Les micelles inverses jouent le rôle de nanoréacteurs et donc de cage de protection des nanoparticules qui se forment en leur centre lors de l'échange intermicellaire par mouvement Brownien (figure I-3). Cela permet de diminuer la floculation des particules et donc la formation d'agrégats. Les particules obtenues sont donc beaucoup moins agrégées après centrifugation, lavage et séchage que par synthèse par co-précipitation directe en milieu aqueux. Cependant, le mûrissement d'Ostwald [29-30], correspondant au fait que les plus petites particules sont « avalées » par les plus grosses lors du phénomène de croissance, ne peut être évité [31]. C'est pourquoi il existe une légère distribution de tailles. Le mûrissement d'Ostwald s'arrête lors de la centrifugation. La centrifugation stoppe donc toute évolution de croissance des particules. En dépit du mûrissement d'Ostwald, la distribution de taille est généralement limitée à quelques nanomètres.

## II-2-b-Synthèse de matériaux mésoporeux

Le principe est ici d'utiliser les micelles non pas comme nanoréacteurs mais comme « template » (gabarit). Ces synthèses requièrent l'utilisation de micelles s'organisant en réseau structuré, le CTAB par exemple à certaines concentrations. Une solution contenant le précurseur inorganique est alors ajoutée et va s'organiser autour de ce réseau micellaire. Par recuit, les composés organiques se décomposent et la forme donnée par le template micellaire va être conservée par le composé inorganique. Un réseau inorganique mésoporeux est alors formé. Les pores sont formés par le départ des micelles organiques et leur taille dépend de la taille des chaînes alcanes composant le surfactant.

Le réseau structuré organique peut être formé avant l'ajout du précurseur inorganique ou peut se former en même temps par ajout simultané des deux précurseurs (surfactant + template organique) [32-33].

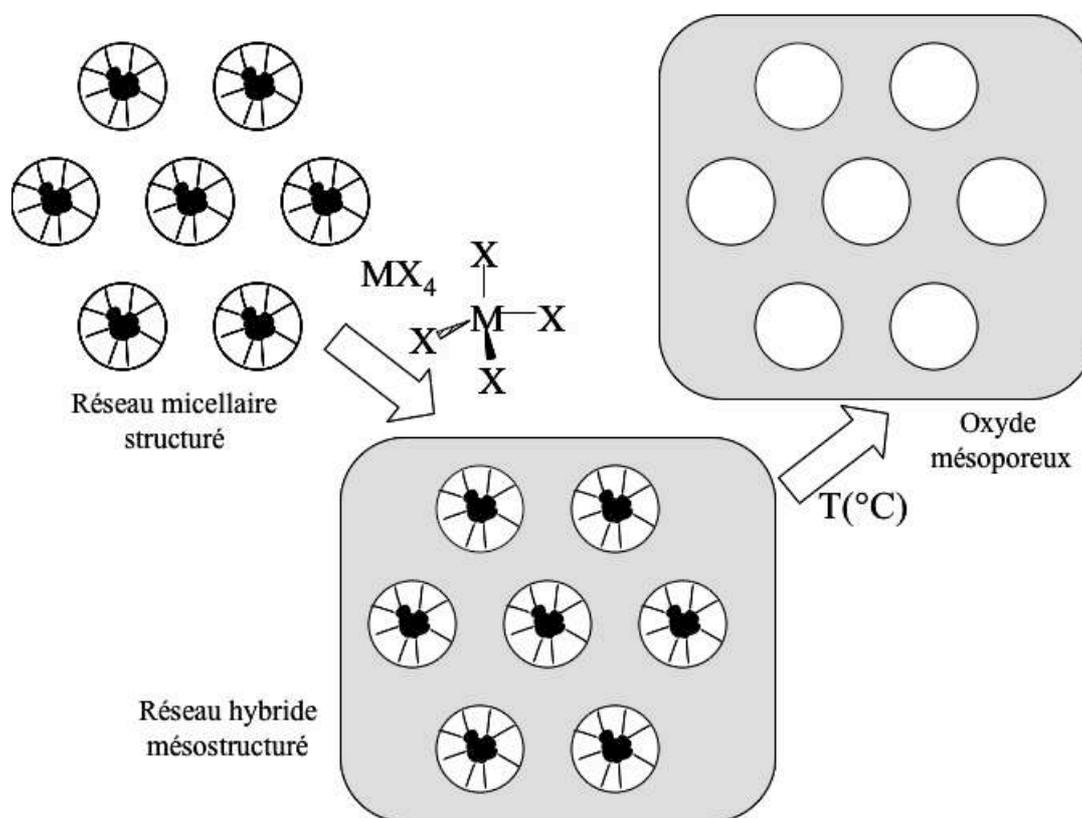


Figure I-5 : synthèse de matériaux mésoporeux à partir de micelles.

De très nombreux matériaux (oxydes particulièrement) sont synthétisés de cette manière et permettent des applications en catalyse, séparation chimique, senseurs biologiques et

chimiques par exemple. En effet, selon la taille des pores, des molécules pourront être piégées dans les pores du matériau et d'autres resteront dans le milieu initial. D'autre part, si les pores sont fonctionnalisés, des molécules bien précises seront captées par ces pores. Ces matériaux ont des débouchés très importants en médecine par exemple.

### **III- Les guides d'onde**

Les télécommunications ont joué un grand rôle dans le développement des nouveaux systèmes de guidage optique. En effet, il fallait trouver de nouveaux systèmes performants permettant de propager la lumière et de l'amplifier. Deux types de matériaux sont utilisés pour cela, les fibres optiques et les guides d'onde planaires. Les premier et dernier chapitres de cette thèse seront en partie consacrés à la synthèse et aux caractérisations morphologiques et optiques de guides d'ondes planaires fluorés.

Mais, tout d'abord, cette partie bibliographique sur les guides d'onde permettra de comprendre les mécanismes de réflexion de la lumière qui font qu'un matériau peut être un guide ainsi que les différents types de guide d'onde.

#### *III-1-Propagation de la lumière dans un guide d'onde : approche géométrique*

La lumière se propage en ligne droite dans un milieu diélectrique d'indice  $n$  en fonction de la longueur d'onde : cet indice s'écrit  $n(\lambda) = \frac{c}{v}$  où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide et  $v$  dans le milieu considéré. La lumière se propage de façon constante dans le milieu jusqu'à ce qu'elle rencontre une barrière correspondant à un autre milieu. Les phénomènes régissant la propagation de la lumière à l'interface de 2 milieux diélectriques sont la réfraction et la réflexion.

Un guide planaire (figure I-6) est composé d'un milieu guidant d'indice  $n_g$  déposé sur un substrat d'indice inférieur  $n_s$  et recouvert d'un superstrat d'indice  $n_{sp}$ . Les guides que nous allons étudier seront des guides non recouverts, le superstrat est donc de l'air,  $n_{sp} = 1$ .

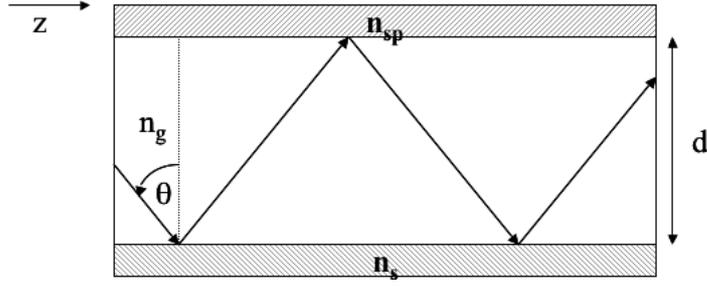


Figure I-6 : comportement de la lumière dans un guide d'onde planaire.

La lumière se propage donc dans le guide de façon linéaire par réflexion totale ou partielle sur les parois du substrat et du superstrat selon la loi de Snell-Descartes. La propagation est représentée par les flèches sur la figure I-6.

La loi de Snell-Descartes induit que les angles des faisceaux incident et réfléchi sont égaux. La réflexion totale n'est possible que si l'angle incident ou angle de propagation de l'onde est supérieurs aux angles  $\theta_{sp}$  et  $\theta_s$  vérifiant les relations I-11 et I-12:

$$\theta_{sp} = \arcsin\left(\frac{n_{sp}}{n_g}\right) \quad (\text{éq.I-11}) \quad \text{et} \quad \theta_s = \arcsin\left(\frac{n_s}{n_g}\right) \quad (\text{éq.I-12})$$

Il existe un nombre limité d'angles répondant à ces conditions. Les rayons incidents correspondant à cette règle sont appelés modes guidés. Les relations I-11 et I-12 impliquent que plus la différence d'indice entre le substrat et le matériau guidant sera grande, plus le nombre de modes guidés sera important.

Si l'on considère la lumière comme une onde plane, elle est caractérisée par un vecteur d'onde  $\vec{k}$  normal à la surface du guide dont l'expression est :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_g = k_0 n_g = \frac{\omega}{V_g} \quad (\text{éq.I-13})$$

avec  $\lambda, \lambda_0$  les longueurs d'onde dans le guide et dans le vide ;  $k, k_0$  les vecteurs d'onde dans le guide et dans le vide ;  $V_g$  la vitesse de propagation dans le guide et  $\omega$  la pulsation de propagation du signal.

La constante de propagation  $\beta_m$  est régie par l'équation :

$$\beta_m = \frac{\omega}{V_p} = k_0 n_g \sin\theta_m \quad (\text{éq.I-14})$$

avec  $V_p$  la vitesse de phase du mode guidé  $m$  et  $\theta_m$  l'angle de propagation du mode  $m$ . Il n'y a guidage que pour les angles  $\theta_m$  qui sont des valeurs discrètes de la constante de propagation  $\beta_m$ .

Lorsque l'on normalise la constante de propagation par le vecteur de propagation  $k_0$ , on a alors l'indice de réfraction effectif du mode  $m$  :

$$n_m = \frac{\beta_m}{k_0} = n_g \sin \theta_m \quad (\text{éq.I-15})$$

### *III-2-Propagation de la lumière dans un guide d'onde : approche électromagnétique*

L'approche électromagnétique de la propagation de la lumière dans un guide d'onde prend en compte les déphasages provoqués par les réflexions aux interfaces et la longueur d'onde d'émission.

La lumière, dans la théorie ondulatoire, est composée d'un vecteur champ magnétique  $\vec{H}$  et d'un vecteur champ électrique  $\vec{E}$  perpendiculaires entre eux et à la direction de propagation de la lumière ( $\vec{z}$  selon la figure I-6). Les équations de Maxwell peuvent alors s'appliquer s'il s'agit d'un milieu diélectrique isotrope sans perte. Ce cas est purement théorique car il n'existe pas de guides sans pertes.

$$\text{rot} \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (\text{éq. I-16}) \quad \text{et} \quad \text{div} \vec{E} = 0 \quad (\text{éq. I-17})$$

$$\text{rot} \vec{H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{éq. I-18}) \quad \text{et} \quad \text{div} \vec{H} = 0 \quad (\text{éq. I-19})$$

avec  $\mu_0$  la perméabilité du vide et  $\varepsilon$  la permittivité diélectrique du milieu.

Les solutions de ces équations sont des combinaisons linéaires de deux types de solutions :

- les modes Transverse Electrique (TE, pas de champ électrique longitudinal, solutions  $E_y, H_x$  et  $H_z$  ;  $E_x = E_z = H_y = 0$ ).
- les modes Transverse Magnétique (TM de polarisation orthogonale, i.e., les solutions non nulles sont  $E_x, E_z$  et  $H_y$ ). [34]

Les modes polarisés TE ou TM, solutions des équations de propagation de la lumière, sont les seuls faisceaux dont la polarisation est inchangée par réflexion dans un guide. Un mode guidé sera donc polarisé selon l'une ou l'autre de ces deux polarisations. Les équations de dispersion liées aux modes polarisés TE et TM sont données par les équations I-20 et I-21 [35].

-Pour le mode TE :

$$m = \frac{2d}{\lambda} \sqrt{(n_g^2 - n_m^2)} - \frac{1}{\pi} \arctan \sqrt{\left(\frac{n_m^2 - n_s^2}{n_g^2 - n_{sp}^2}\right)} - \frac{1}{\pi} \arctan \sqrt{\left(\frac{n_m^2 - n_{sp}^2}{n_g^2 - n_m^2}\right)} \quad (\text{éq. I-20})$$

-Pour le mode TM :

$$m = \frac{2d}{\lambda} \sqrt{(n_g^2 - n_m^2)} - \frac{1}{\pi} \arctan \left[ \frac{n_g^2}{n_s^2} \sqrt{\left(\frac{n_m^2 - n_s^2}{n_g^2 - n_{sp}^2}\right)} \right] - \frac{1}{\pi} \arctan \left[ \frac{n_g^2}{n_{sp}^2} \sqrt{\left(\frac{n_m^2 - n_{sp}^2}{n_g^2 - n_m^2}\right)} \right] \quad (\text{éq. I-21})$$

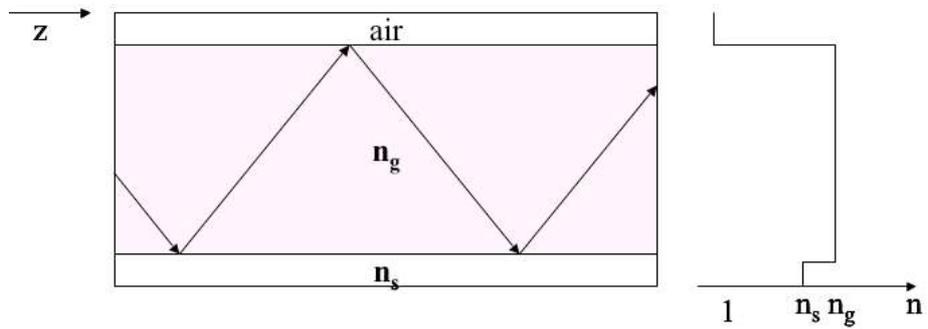
Pour une longueur d'onde d'émission donnée, ces équations permettent de calculer l'épaisseur d minimale du film nécessaire au guidage pour un mode m [36]. L'équation permettant d'obtenir directement cette valeur s'écrit :

$$d_m = \frac{m\pi + \arctan\left(\frac{\sqrt{n_s^2 - n_{sp}^2}}{\sqrt{n_g^2 - n_s^2}}\right)}{\frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_g^2 - n_s^2}} \quad (\text{éq. I-22})$$

### III-3-Différents types de guides d'ondes

Selon la méthode de fabrication du guide, nous pouvons rencontrer deux types de guide d'onde : des guides à saut d'indice ou des guides à gradient d'indice. Les guides à saut d'indice ont un indice de la couche guidante constant sur toute la surface du guide contrairement aux guides à gradient d'indice pour lesquels l'indice varie sur l'épaisseur de la couche guidante.

### Guides à saut d'indice



### Guides à gradient d'indice

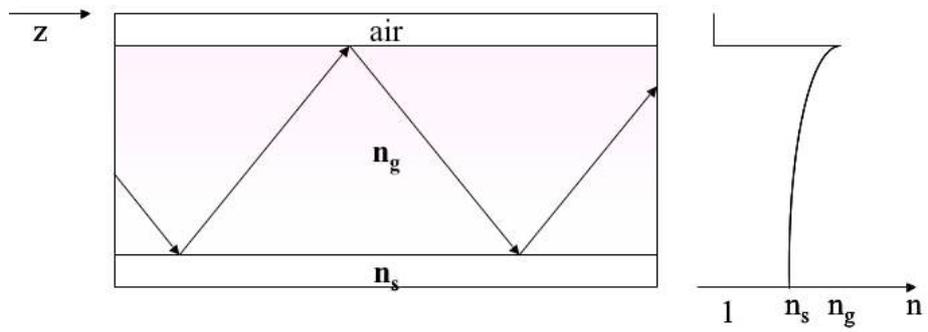


Figure I-7 : représentations schématiques de guides d'onde à saut d'indice (en haut) et à gradient d'indice (en bas).

Nous nous sommes intéressés à des guides d'onde à saut d'indice, car pour avoir des guides à gradient d'indice, il aurait fallu adapter le taux de dopage des films jusqu'à obtenir l'indice du substrat. Or cette étude est exploratoire et les guides à saut d'indice sont, pour débiter, plus aisés à fabriquer.

## IV- Introduction à la microscopie en champ proche et les applications thermiques

Lorsqu'un objet ou son détail est plus petit que la longueur d'onde de la lumière qui l'éclaire, la résolution de son image en microscopie optique classique est limitée à  $\lambda/2$  par la diffraction.

Un moyen de s'affranchir de ce problème est la microscopie optique en champ proche proposée pour la première fois par Synge en 1928. La première application à l'imagerie a été développée par Pohl en 1984 [37]. La méthode, maîtrisée depuis, consiste à placer le détecteur de lumière très proche de la surface afin d'en détecter les ondes évanescentes, produites lorsque l'objet est éclairé, et non les ondes propagées en champ lointain. Il faut que le détecteur soit très proche de la surface pour pouvoir détecter l'onde évanescente car celle-ci ne se propage que dans le plan de l'objet, pas dans l'espace. Le champ évanescent reflète fidèlement les dimensions de l'objet sans limitation par la diffraction.

Dans notre cas, une nanoparticule luminescente a été ajoutée au bout de la pointe d'un microscope à force atomique (AFM) afin de détecter l'onde évanescente. La nanoparticule, co-dopée ytterbium-erbium, est excitée par l'onde évanescente produite en surface de l'objet par une diode laser à 980 nm.

La figure I-8 représente le schéma de l'expérience d'imagerie optique en champ proche.

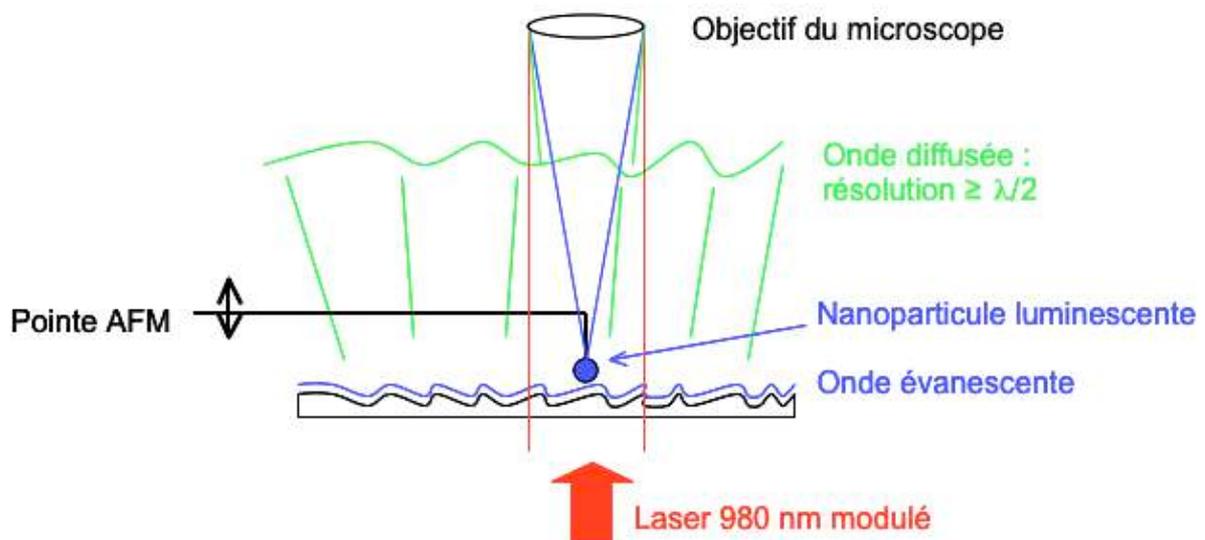


Figure I-8 : schéma d'image optique en champ proche.

Outre l'imagerie en champ proche, une autre application de la microscopie en champ proche est l'imagerie thermique. Cette méthode permet de mesurer la température à la surface de matériaux, traversés par un courant par exemple. À ce jour, plusieurs méthodes existent pour déterminer ces températures, mais chacune connaît ses limites. Une de ces méthodes consiste en un thermocouple situé à l'extrémité d'une pointe AFM. Dans ce cas, la température est obtenue par contrôle de la tension entre les deux métaux constituant le thermocouple. La limite de ces méthodes, en général, est la taille des éléments déposés en bout de la pointe AFM et leur importante capacité calorifique. En effet, les convections dans l'air ou par des transferts d'énergie radiatifs entre la surface et le senseur en bout de pointe peuvent provoquer des perturbations de mesure.

La méthode, mise au point par L. Aigouy et M. Mortier [38], consiste à utiliser comme senseur une petite particule fluorescente également placée à l'extrémité d'une pointe AFM. La mesure de la fluorescence de la particule permet d'établir directement une image de la température du matériau sondé. Les matériaux fluorés utilisés étaient jusqu'à présent des verres usinés de façon à les réduire jusqu'à une taille d'environ 300 nm.

La figure I-8 de l'imagerie optique en champ proche correspond à l'expérience de mesure thermique à cela près que l'objet observé est éclairé par le dessus et qu'il y a 2 détecteurs afin de pouvoir séparer deux longueurs d'onde d'émission (520 et 550 nm) de l'erbium contenu dans la nanoparticule.

- [1] Jacques Livage, Les procédés Sol-Gel, communication privée
- [2] Jean-Pierre Jolivet, De la solution à l'oxyde, InterEditions / CNRS Editions
- [3] P.J. Melling and M.A. Thomson, *J. Mater. Res.* 5 **1990** 1092
- [4] A.M. Mailhot, A. Elyamani and R.E. Riman, *J. Mater. Res.* 7 **1992** 1534
- [5] M. Dejneka, R.E. Riman and E. Snitzer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 **1993** 3147
- [6] A. Konishi, R. Kanno and Y. Kawamoto, *J. Alloys and Compounds* 232 **1996** 53-59
- [7] Damien Boyer, Hayat Kharbache, Rachid Mahiou, *Optical Materials* 28 **2006** 53-57
- [8] S. Fujihara, M. Tada et T. Kimura, *Thin solid films*, 304 **1997** 252.
- [9] P. Gredin, J. Labéguerie, A. Pierrard, M-J. Vaulay and A. de Kozak, *Solid State Sciences*, 6 **2004** 1221-1228.
- [10] S. Fujihara, S. Ono, Y. Kishiki, M. Tada and T. Kimura, *J. Fluorine Chem.*, 105 **2000** 65-70
- [11] K.W. Rillings, J.E. Roberts, *Thermochim. Acta.*, 10 **1974** 285
- [12] T.P. Hoar, J.H. Schulman, *Nature* 152 **1943** 102
- [13] J.H. Schulman, D.P. Riley, *J. Colloid Sci.* 3 **1948** 383
- [14] G. Gillberg, H. Lehtinen, S. Friberg, *J. Colloid Sci.* 33 **1970** 40
- [15] G. Wanka, H. Hoffmann and W. Ulbricht, *Macromolecules* 27 **1994** 4145-4159
- [16] J.H.R. Clarke, J.D. Nicholson, K.N. Regan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1 **1985**, 81, 1173
- [17] P.D. I. Fletcher, A.M. Howe, B.H. Robinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1 **1987**, 83, 985.
- [18] B.H. Robinson, C. Toprakcioglu, J.C. Dore, P.J. Chieux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1984**, 80, 13.
- [19] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, *Colloids Surf.* 5 **1982** 209
- [20] M.J. Arago, C. Pérez-Vicente, J.L. Tirado, *Electrochemistry Communications*, 9 **2007** 1744-1748
- [21] Tokeer Ahmad, Kandalam V. Ramanujachary, Samuel E. Lofland, Ashok K. Ganguli, *Solid State Sciences* 8 **2006** 425-430
- [22] R. Hua, C. Zuang, Chen, Shao, D. Xie, C. Shi, *Nanotechnology*, 14 **2003**, 588-591.
- [23] A.M. Howe, C. Toprakcioglu, J.C. Dore, B.H. Robinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1 **1986**, 82, 2411
- [24] M. Mangey, A.-M. Bellocq, *Langmuir* 15 **1999** 8602
- [25] B. Bedwell, E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.* 102 **1984** 88
- [26] S.G. Frank, Y.-H. Shaw, N.C. Li, *J. Phys. Chem.* 77 **1973** 238
- [27] V. Arcolego, M. Goffredi, V.T. Liveri, *J. Colloid Interface Sci.* 198 **1998** 216
- [28] J. Sunamoto, T. Hamada, *Bull. chem. Soc. Jpn.* 51 **1978** 3030.
- [29] J.A. Marquese, J. Ross, *J. Chem. Phys.* 79 **1983** 383
- [30] D.B. Dadyburjor, E. Ruckenstein, *J. Cryst. Growth* 40 **1977** 279
- [31] J. Soma, K.D. Papadopoulos, *J. Colloid Interface Sci.* 181 **1996** 225
- [32] Galo J. de A.A. Soler-Illia, Clément Sanchez, Bénédicte Lebeau and Joël Patarin, *Chem. Rev.*, 102 **2002** 4093-4138
- [33] Stephen E. Rankin, Barbara L. Knutson and Hans-Joachim Lehmler, NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference, Arlington, Virginia (USA) Dec 16-18, 2003 Grant # DMR-0210517.
- [34] Katsunari Okamoto, Fundamentals of Optical Waveguides, Academic Press, second edition, **2006**
- [35] Hervé Haquin, thèse juillet 2003, université de Rennes I
- [36] Pierre Jenouvrier, thèse octobre 2003, INPG
- [37] D.W. Pohl, W. Denk and M. Lanz, *Appl. Phys. Lett.* **44** (7), 1984, 651-655
- [38] L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier and B. Charlot *Appl. Phys. Lett.* 87 **2005** 184105



# CHAPITRE 2



Il existe, dans le cas des fluorures, plusieurs méthodes de synthèse par voie sol-gel : une méthode dérivée des oxydes demandant un recuit sous atmosphère fluorante et une méthode « in situ », l'agent fluorant étant présent dans la solution initiale. Dans le cas de la fluoration in situ, un recuit sous atmosphère neutre suffit. Deux méthodes sont à différencier pour cette voie de synthèse : la voie utilisant des oxydes comme précurseurs, décrite par P.Y. Jia [1] et celle mise en œuvre par S. Fujihara faisant intervenir des acétates [2-3].

Dans cette thèse, nous utiliserons la méthode de Fujihara car nous avons cherché de nouvelles méthodes de synthèse de fluorures par chimie douce dans lesquelles l'eau n'intervenait pas. Or, la technique de synthèse de  $\text{LiYF}_4$  de Jia consiste à dissoudre de l'hydroxyde de lithium et de l'oxyde d'yttrium dans de l'acide acétique. Le surplus d'acide et d'eau est éliminé et le produit restant est dissous dans de l'isopropanol, de l'éthanol, de l'acide trifluoroacétique et de l'eau. La méthode de Fujihara ne faisant réagir que des acétates avec de l'acide trifluoroacétique dans de l'isopropanol est donc plus appropriée pour nos objectifs de synthèse.

Nous allons tout d'abord présenter les techniques expérimentales utilisées afin de caractériser les films minces et leurs précurseurs ainsi que les nanoparticules synthétisées.



## I- Méthodes de caractérisation et protocole de synthèse des sol-gel

### I-1-Méthodes de caractérisation

#### I-1-a-Diffraction des rayons X sur poudre

La méthode de diffraction des rayons X sur poudre a été utilisée afin de vérifier la formation du fluorure souhaité et la pureté des poudres et films synthétisés. Cette méthode a, de plus, permis d'estimer les tailles moyennes des nanocritaux formés ainsi que le paramètre de maille.

Le diffractomètre utilisé est un diffractomètre Diffractis 581 Philips PW 1050/25 en configuration Bragg-Brentano. La source utilisée est une anti-cathode en cuivre ( $\lambda_{\text{Cu},\text{K}\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\text{Cu},\text{K}\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$ , filtrée par du Ni). Nous avons choisi d'utiliser l'anticathode en cuivre parmi celles disponibles au laboratoire (Cu, Fe et Co) car les atomes contenus dans les matériaux étudiés absorbent moins les radiations du cuivre que celles du fer et du cobalt. Les diffractogrammes présentent un meilleur rapport signal / bruit dans ces conditions. Les valeurs des sections efficaces d'absorption pour chaque atome en fonction des longueurs d'onde émises par les atomes de fer, cobalt et cuivre sont présentées dans le tableau II-1. [4]

	Sections efficaces d'absorption ( $10^{-24} \text{ cm}^2/\text{atome}$ )		
	$\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$	$\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$	$\text{Co}_{\text{K}\alpha}$
K	9637	17820	14410
In	46140	85620	69140
F	503	1008	793
Pb	79840	143700	117200
Yb	41570	75610	61460
Er	37300	67800	55120
Ca	11410	21230	17130

Tableau II-1 : sections efficaces d'absorption en fonction de l'anticathode utilisée.

La configuration de l'appareil est telle que le tube de rayons X est fixe tandis que l'échantillon se déplace d'un angle  $\theta$  pour une rotation d'un angle  $2\theta$  du détecteur.

Lorsqu'il s'agit de poudres, elles sont finement broyées et placées dans un support en laiton de façon à ce que la poudre et le support soient dans un même plan. Dans le cas de films minces, les films étant déposés sur un monocristal de  $\text{CaF}_2$  plan, ils sont directement placés dans la chambre de rayons X.

Les nanoparticules et films de  $\text{CaF}_2$  et  $\text{PbF}_2$  étudiés donnant des pics de diffraction dans la même gamme d'angles  $2\theta$ , tous les diffractogrammes ont été enregistrés dans les mêmes conditions angulaires : de  $20$  à  $60^\circ$  en  $2\theta$  avec un pas de  $2\theta = 0.02^\circ$ . Pour les poudres, les enregistrements ont été faits avec un temps/pas de 4 secondes, les films étant très minces et possédant peu de matière, les enregistrements devaient être plus longs : 30 s/pas.

En ce qui concerne les films de  $\text{K}_3\text{InF}_6$ , la plage angulaire utilisée est  $2\theta = 4 - 60^\circ$  avec un pas de  $2\theta = 0.02^\circ$  et un temps de comptage de 1.6 s/pas.

### I-1-b-Détermination structurale à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal

Les structures ont été déterminées par Jérôme Marrot de l'Institut Lavoisier de l'Université de Versailles-St-Quentin. Cette méthode de détermination structurale nécessite l'isolation d'un cristal de bonne qualité. En effet, leur taille ne doit pas être trop faible pour pouvoir diffracter, ni trop importante pour éviter de trop absorber. Ils sont sélectionnés par observation sous une loupe binoculaire à lumière polarisée, puis collés au bout d'une tige de verre pour être montés sur une tête goniométrique.

Les rayons X diffractés par le monocristal sont collectés à l'aide d'un diffractomètre à 3 cercles Bruker X8-APEX2 muni d'une caméra CCD (Charged Coupled Device) en guise de détecteur, figure II-1. L'anticathode utilisée est en molybdène, la longueur d'onde d'enregistrement est donc  $\lambda_{\text{Mo},\text{K}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ .

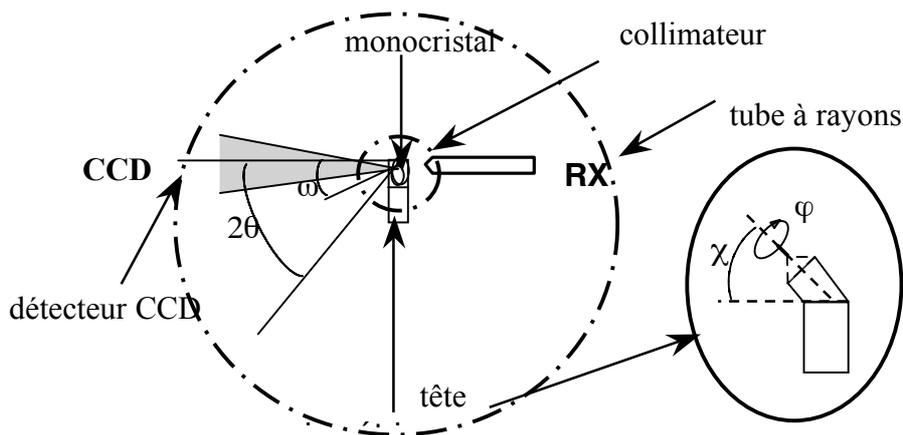


Figure II-1 : principe du diffractomètre 3 cercles ( $\chi = + 54.74^\circ$ ).

Au cours de l'enregistrement, l'espace réciproque est balayé plan par plan, autour de l'axe de rotation  $\omega$ , selon un plan angulaire ajusté en fonction de la dimension des tâches de réflexion. Le temps d'exposition par plan est choisi en fonction de la taille du cristal. Plus le cristal est de petite taille, plus le temps d'acquisition devra être important.

Un premier jeu de plans permet de déterminer rapidement une maille et une matrice d'orientation qui seront progressivement affinées par l'enregistrement de tous les autres jeux de plans.

La réduction des données est réalisée à l'aide du logiciel SAINT V7.03 permettant d'extraire l'intensité des différentes tâches de diffraction collectées. Ces intensités sont corrigées par le logiciel SADABS V2.10 prenant en compte les effets d'absorption de manière empirique en se basant sur la méthode de Blessing. Les structures cristallines sont finalement résolues par la méthode des moindres carrés grâce au programme SHELXTL V6.12 : les atomes les plus lourds sont placés les premiers, puis par l'alternance de cycles d'affinement et de calculs de cartes de Fourier-différence, les atomes les plus légers sont progressivement localisés. Les positions des atomes d'hydrogène sont généralement déterminées par respect de contraintes géométriques notamment par rapport aux atomes de carbone.

### I-1-c-ATD/TG

Le principe de l'analyse thermique différentielle repose sur la mesure simultanée des variations de température de deux systèmes, l'échantillon et la référence (alumine calcinée qui

ne subit aucune modification structurale ou thermique sur une très large gamme de température) soumis à un même flux thermique.

La moindre transformation ayant lieu au sein de l'échantillon (cristallisation, transition de phase, changement d'état) se traduit par l'apparition sur le diagramme  $\Delta T = f(T)$  de pics dont l'aire est proportionnelle à l'énergie mise en jeu, le sens des pics indiquant le caractère endo ou exothermique de la réaction.

L'analyse thermogravimétrique fournit la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température appliquée à l'échantillon ( $\Delta m = f(T)$ ).

La microbalance électronique est une balance à fléau articulé sur un ruban de torsion tendu entre deux ressorts.

L'appareil utilisé est un modèle TG-TDA 92 de SETARAM comprenant un contrôleur CS 92 et un ordinateur PC, il permet d'observer les variations de masse coïncidant avec les variations de température de l'échantillon.

Une canne en alumine est suspendue à la balance permettant ainsi de placer l'échantillon et la référence contenus dans des creusets en platine, au centre d'un four à résistance de graphite. Les différences de potentiel proportionnelles à la température entre l'échantillon et la référence sont obtenus à l'aide de thermocouples Pt/Pt-Rh 10 % placés au niveau des creusets.

Nous avons réalisé des expériences d'ATD/TG sur les précurseurs organométalliques de nos sols afin de déterminer les températures de formation des fluorures. Ces expériences ont également permis de vérifier que les résultats obtenus étaient comparables à ceux observés dans la littérature.

### I-1-d-Infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Cette technique analytique est une méthode vibrationnelle. Elle concerne le nombre et le type de liaisons, son domaine s'étend de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Elle est basée sur le principe que chaque molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend du type de la liaison et des atomes la constituant. Seules les vibrations faisant varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infra-rouge. Dans le proche infra-rouge, les absorptions ne sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules, mais aux vibrations harmoniques et de combinaison.

Entre 4000 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ , on retrouve les vibrations d'élongation ; entre 2000 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ , ce sont les vibrations de recourbement des liaisons. Enfin entre 1500 et 600  $\text{cm}^{-1}$ , il y a la région des rotations, chaque molécule peut tourner autour de ses axes d'inertie ; cette région est donc caractéristique d'une molécule.

La position de la bande d'absorption dépend de la masse des atomes (plus ils sont lourds, plus la fréquence est faible) et de la force de la liaison (plus la liaison est forte, plus il faut d'énergie pour la faire vibrer et donc plus la fréquence est grande).

L'intensité de la bande dépend de l'existence ou non de plusieurs groupes du même type, de la valeur du moment dipolaire du groupe fonctionnel et de la variation du moment dipolaire (plus il y a de groupes du même type, plus l'intensité sera forte).

Afin d'avoir une matrice transparente au rayonnement infra-rouge, le matériau étudié est dilué dans du KBr anhydre. La poudre à analyser est broyée avec du KBr puis une pastille est réalisée. C'est cette pastille qui est introduite dans le spectromètre.

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur un spectromètre infra-rouge Bio-Rad associé au logiciel Win-IR version 2.04.

### I-1-e-Microscopie à Force Atomique (AFM)

Les observations par AFM ont été réalisées au Laboratoire d'Optique Physique de l'ESPCI avec Lionel Aigouy. Les films étudiés dans ce chapitre seront observés par Microscopie à Force Atomique (AFM) afin d'avoir une caractérisation précise de la topographie et de la rugosité de la surface. Contrairement à la profilométrie (mesure mécanique de l'épaisseur d'un film grâce à un stylet balayant la surface avec une résolution de 10 nm), cette technique ne permet pas une détermination de l'épaisseur du film si le film est homogène et sans rainure allant jusqu'au substrat dans laquelle la pointe pourrait rentrer. Ces deux méthodes ainsi que l'ellipsométrie sont très complémentaires.

Le principe de l'AFM consiste à balayer la surface à étudier par une pointe métallique, par exemple, (la pointe peut, en effet, être semi-conductrice, voire isolante, il suffit qu'elle soit pointue) extrêmement fine et de détecter l'effet de l'interaction de cette pointe avec la surface.

Il existe différents modes de fonctionnement de l'AFM : le mode contact, le mode non-contact et le mode contact intermittent ou « tapping ». C'est ce dernier que nous avons utilisé afin de caractériser les couches minces de fluorures synthétisées au cours de cette thèse.

Dans le mode tapping, la pointe AFM touche la surface, puis remonte, avec une certaine amplitude d'oscillation. D'un point de vue très simplifié, lors du contact, elle est repoussée par des forces de répulsion qui existent entre les atomes de la pointe et de la surface. En pratique, le principe de fonctionnement est le suivant :

Un faisceau laser est envoyé sur la pointe, la traverse et est dirigé sur deux photodiodes qui constituent un détecteur différentiel. Le schéma II-2 représente le système pointe-laser-photodiodes.

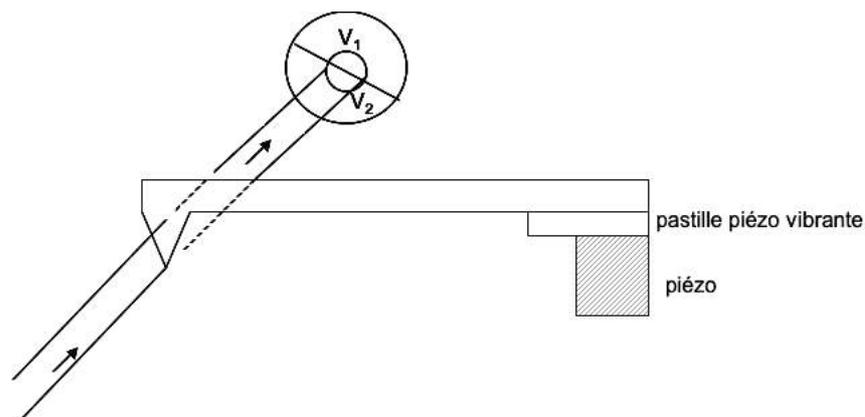


Figure II-2 : dispositif AFM contact intermittent.

Comme la pointe vibre avec une certaine amplitude, le signal sur chacune des deux photodiodes contient une petite partie modulée. Les composantes  $V_1$  et  $V_2$  des signaux sur les photodiodes s'écrivent simplement :

$$V_1 = V_0 + \alpha \sin \omega t \quad (\text{éq. II-1}) \quad \text{et} \quad V_2 = V_0 - \alpha \sin \omega t \quad (\text{éq. II-2})$$

La différence  $V_1 - V_2$  sera donc égale à :

$$V_1 - V_2 = 2\alpha \sin \omega t \quad (\text{éq. II-3})$$

La valeur  $2\alpha$  est l'amplitude d'oscillation à vide. En pratique,  $2\alpha$  est de l'ordre de 10 à 50 nm, et la fréquence d'oscillation est de l'ordre de 4 à 7 kHz. L'amplitude est mesurée avec un appareil à détection synchrone, dont la référence est la fréquence d'oscillation de la pointe.

Lorsque la pointe rentre en contact avec la surface de l'échantillon, l'amplitude commence à chuter. Ensuite, lorsque la pointe se déplace sur l'échantillon, elle va rencontrer des creux et des bosses. L'amplitude va alors avoir tendance à changer : elle va augmenter lorsque la pointe va rentrer dans un creux et elle va diminuer si la pointe rencontre une bosse.

En pratique, afin d'être sûrs de toujours rester en interaction avec la surface, on mesure la valeur  $2\alpha$  puis on rentre en contact avec la surface. Lorsque l'amplitude diminue un peu, par exemple lorsqu'elle passe de  $2\alpha$  à  $1,8\alpha$ , on fait un offset et on maintient l'amplitude à 0 :

$$|V_1 - V_2| = 2\alpha - 1,8\alpha \rightarrow 0$$

La suite de la mesure consiste à scanner la surface en maintenant cette valeur nulle. Ceci est possible par ajustement de la pointe par le piézo qui est fixé sous la pastille vibrante. Ce système est un système d'asservissement, PID (Proportionnal Integral Differential). Le PID envoie une tension vers le piézo qui en fonction de la valeur mesurée, le fait monter ou descendre pour maintenir l'amplitude  $V_1 - V_2 = 0$ .

On mesure finalement la tension qui a été envoyée au piézo durant le scan car cette tension est proportionnelle à la hauteur de la rugosité de surface.

### I-1-f- La technique des lignes noires (« M-lines »)

Les expériences de M-lines ont été réalisées au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'université Lyon 1 avec Anne Pillonnet.

Les paramètres optogéométriques des couches minces (l'indice de réfraction et l'épaisseur) peuvent être déterminés par spectroscopies des lignes noires ou m-lines spectroscopy [5]. Cette méthode permet une mesure locale de l'indice et de l'épaisseur. Elle présente l'avantage par rapport à d'autres techniques, telles que l'ellipsométrie, l'interférométrie ou la profilométrie d'être simple, efficace, non destructrice et relativement facile à mettre en œuvre. Cependant, il est nécessaire d'obtenir les films sous forme de guides d'onde optiques plans. C'est-à-dire que, premièrement, l'indice du film doit être supérieur à l'indice du substrat et du superstrat, deuxièmement, d'épaisseur suffisante pour permettre la propagation de modes

guidés (voir les équations de dispersion I-20 et I-21). Par ailleurs la qualité optique du film doit être « bonne », en particulier pour permettre l'injection du faisceau laser par couplage par prisme [6].

Le principe consiste à coupler un faisceau laser dans le guide que l'on veut caractériser par l'intermédiaire d'un prisme isocèle (pressé contre le guide) et de mesurer les angles d'incidence  $i_m$  sur la face d'entrée du prisme pour lesquels il y a propagation du mode  $m$  dans le guide.

La réflexion sur la face du prisme en contact avec le guide est donc « frustrée » puisque incomplète (il manque la partie de la lumière qui s'est propagée dans le guide). Il découle de cette propagation de la lumière dans le guide une ligne noire sur l'écran lors de l'observation de la lumière réfléchie. Un détecteur permet de mesurer la position angulaire  $i_m$  de ces raies noires et de calculer l'indice effectif  $n_{eff}$  à partir de la relation II-4.

$$n_{eff} = n_p \sin \left[ \alpha + \arcsin \left( \frac{\sin i_m}{n_p} \right) \right] \quad (\text{éq. II-4})$$

avec  $n_p$ , l'indice du prisme.

Les équations de dispersion permettent ensuite de déterminer l'épaisseur lorsque le guide supporte plusieurs modes pour un même état de polarisation du faisceau incident TE ou TM.

Le prisme doit avoir un indice de réfraction supérieur à celui du guide, il faut donc sélectionner un matériau à très haut indice. Le prisme doit également être le plus transparent possible aux longueurs d'onde d'utilisation (visible –IR) et suffisamment dur afin de résister aux pressions de couplage. Nous avons utilisé un prisme de LaSF.

Si le guide est monomode, seule la mesure de l'indice effectif est possible par les équations de dispersion. Deux solutions peuvent permettre de remonter aux paramètres optogéométriques : soit l'épaisseur du film est déterminée par une autre méthode par exemple la profilométrie, soit on suppose que l'indice du film en polarisation TE est équivalente à celle en polarisation TM, c'est-à-dire que le film ne présente pas d'anisotropie. Cette deuxième méthode permet alors de remonter à l'indice et à l'épaisseur du film. De plus en effectuant les mesures à des longueurs d'onde différentes on peut vérifier la validité de l'hypothèse, c'est-à-dire que l'épaisseur doit rester constante, quelle que soit la longueur d'onde. Ainsi une variation de l'épaisseur en fonction de la longueur d'onde s'explique soit par une anisotropie de l'échantillon, souvent observée dans le cas de film cristallisé, soit parce que le guide n'est pas

parfaitement à saut d'indice, c'est-à-dire qu'il y a une variation de l'indice en fonction de l'épaisseur.

Dans ce travail, pour les films les plus minces, l'épaisseur n'étant pas suffisante pour avoir un guide multi-mode, nous avons eu recours à ce type de calcul afin de déterminer les épaisseurs. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure II-3. Différentes sources lasers émettant de 405 nm à 1550 nm peuvent être injectées au système par l'intermédiaire d'une fibre optique. Dans notre travail, les sources utilisées sont un laser à 543.5 nm et un laser Ar accordable à 488 et 514.5 nm. Le faisceau laser est élargi puis focalisé sur un prisme isocèle. Pour ce faire, un disque diffusant rotatif dépolairise et homogénéise le faisceau. Un polariseur permet ensuite de sélectionner les modes TE et TM. Le prisme est monté sur une platine tournante équipée de translateurs xyz. La surface du guide à étudier est mise en contact avec la base du prisme. Le couplage est réalisé en appliquant une pression sur la face arrière de l'échantillon à l'aide d'une vis micrométrique. La platine tournante donne accès aux différents angles de synchronisme du guide. Les lignes noires sont visualisées en réflexion sur un écran en sortie du prisme. Les angles  $i_m$  sont déterminés en positionnant la ligne noire correspondant au mode  $m$  sur un réticule.

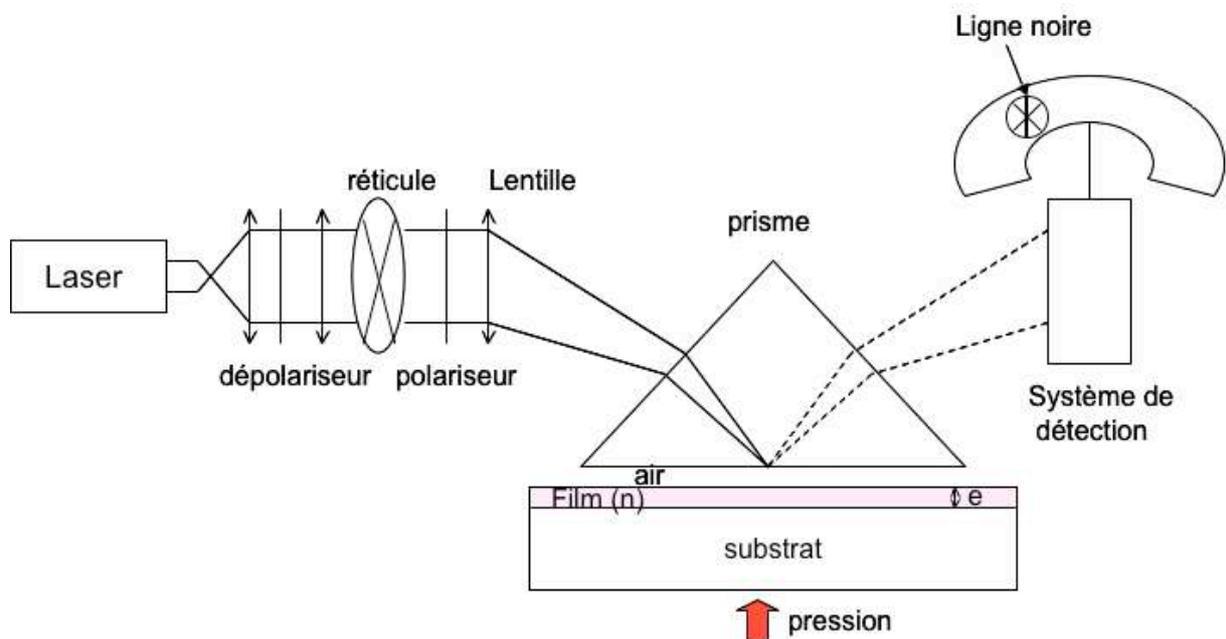


figure II-3 : dispositif expérimental des m-lignes.

### I-2-g- Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission permet d'observer des matériaux de taille nanométrique. Nous avons donc utilisé cette méthode afin de caractériser les nanoparticules

étudiées dans le chapitre III. Nous ne décrivons pas dans cette partie le fonctionnement d'un microscope électronique en transmission, mais nous intéresserons plutôt aux particularités nécessaires à l'étude de nanoparticules de fluorures dopées erbium et/ou ytterbium.

En effet, les fluorures posent des problèmes de radiolyse sous irradiation électronique, particulièrement pour des observations en haute résolution qui nécessitent l'emploi de doses importantes. Le microscope que nous avons utilisé avec Gilles Patriarche au Laboratoire de Photonique et Nanostructures de Marcoussis, est un Philips CM 20 « super-twin » équipé d'une caméra CCD Megaview de Soft Imaging System. La caméra CCD a la particularité de pouvoir travailler avec un faible niveau de lumière (en comparaison avec des plaques photos traditionnelles), ceci nous a permis de minimiser les radiations électroniques et donc de limiter la formation de défauts cristallins (par exemple des boucles de dislocation observées généralement suite à la condensation de défauts ponctuels créés par l'irradiation).

Les expériences ont été réalisées avec une tension d'accélération de 200 kV. Les mesures de microanalyses X (EDX) ont été réalisées à l'aide du système Inca d'Oxford Instruments. Nous avons utilisé trois modes d'observation :

- le mode d'imagerie en champ clair (les photographies présentées dans le chapitre III ont été observées dans ce mode) comprenant également les images en haute résolution.
- Le mode diffraction électronique en faisceau parallèle permettant d'obtenir des clichés de diffraction électronique des matériaux observés
- Le mode d'imagerie en champ sombre : on sélectionne à l'aide d'un diaphragme une portion du réseau réciproque correspondant dans le cas de nos nanoparticules à une fraction de l'anneau diffractée (111). Les images obtenues sont des fonds noirs et les particules « éclairées » sont celles qui se retrouvent orientées en condition de Bragg avec une tache de diffraction (111) passant dans le diaphragme. Ce mode permet de mettre en évidence la taille réelle des cristallites.

Afin de préparer nos échantillons, une petite quantité de la poudre à analyser (préalablement broyée dans un mortier en agate) est placée dans un bécher et dispersée dans de l'éthanol absolu. Le bécher contenant la poudre et l'éthanol est placé dans un bac à ultrasons afin de disperser les grains et de séparer d'éventuels agrégats. Bien que, par cette méthode la plupart des amas puissent être « désagrégés », il arrive que quelques très gros agglomérats subsistent et précipitent au fond du bécher. Compte tenu d'observations spécifiques sur des nanopoudres contenant parfois des agrégats, il est exclu qu'il y ait coexistence de plusieurs tailles de

grains (ces amas peuvent atteindre des tailles de plusieurs microns, on a montré qu'ils sont toujours formés d'agglomérations de nanoparticules). Après dispersion de la poudre dans l'éthanol aux ultrasons, une grille de cuivre recouverte d'une fine pellicule de carbone est plongée dans la solution. La grille est alors séchée, déposée sur le porte-échantillon du microscope, lui-même introduit dans le microscope. Les observations dans les différents modes décrits précédemment peuvent alors être effectuées.

La deuxième partie importante des mesures effectuées à partir du MET est l'EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) décrite ci-dessous.

Dans les calculs, les anions, dont le fluor, ne sont pas pris en compte. Son pourcentage est calculé en fonction de la stoechiométrie des autres éléments mesurés. Ce calcul tient donc compte de la valence de chacun des ions. De plus, il existe pour chaque élément plusieurs raies (K, L, M, ...) dépendant de l'état électronique à l'origine de l'électron émis. Le choix des raies est important car suivant les ions, certaines peuvent se superposer et fausser les calculs. Les raies les plus adaptées aux ions étudiés (Ca, Pb, Er et Yb) sont :

- Ca : raie K ( $K_{\alpha 1} = 3.69 \text{ keV}$ )
- Pb : raie M ( $M_{\alpha 1} = 2.36 \text{ keV}$ )
- Er : raie M ( $M_{\alpha 1} = 1.41 \text{ keV}$ )
- Yb : raie L ( $L_{\alpha 1} = 7.42 \text{ keV}$ )

La figure II-4 représente un spectre EDX obtenu pour les nanoparticules de  $\text{CaF}_2:\text{Yb-Er}$  (10-3 %) synthétisées à partir de précurseurs « nitrates » et le tableau II-3 présente les données servant au calcul de la composition de ce matériau.

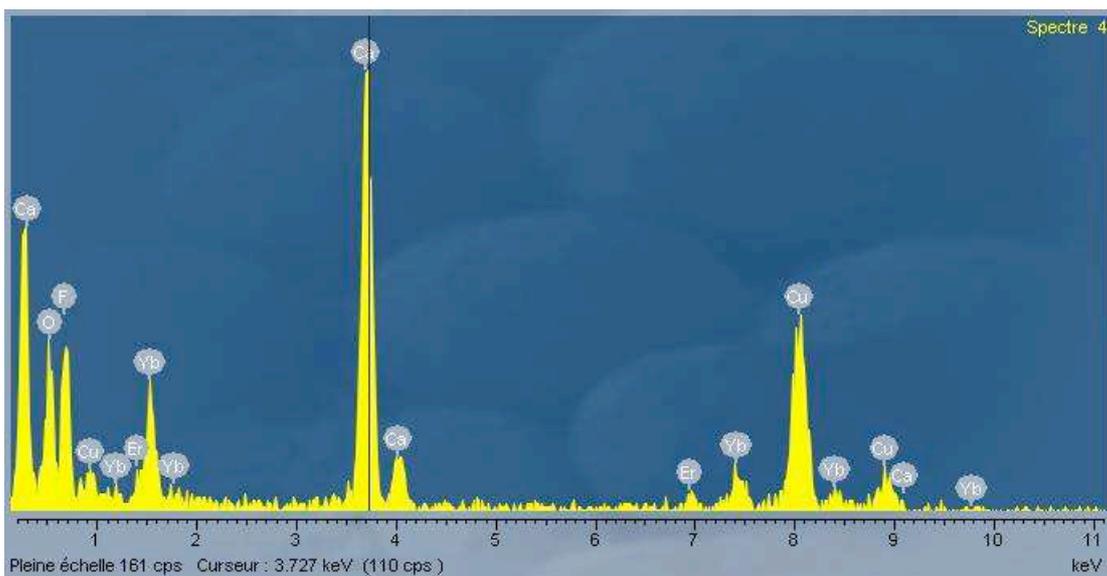


Figure II-4 : spectre EDX des nanoparticules de  $\text{CaF}_2:\text{Yb-Er}$  (10-3 %) synthétisées à partir de précurseurs « nitrates ».

élément	raie	K facteur	Correction d'absorption	% atom.	% composé	formule	Nb ions
Ca	K	0.935	0.9766	27.98	70.37	CaF <sub>2</sub>	3.29
Er	M	1.150	1.0015	0.59	4.24	ErF <sub>3</sub>	0.07
Yb	L	2.290	0.9733	3.43	25.39	YbF <sub>3</sub>	0.40
F		41.61	2.77	68.00			8

Tableau II-3 : type de données utilisées afin de calculer les proportions de chaque atome dans un matériau. La correction d'absorption est faite pour une épaisseur de 20 nm et une densité estimée à 2.8 g/cm<sup>3</sup>.

Le K facteur est le rapport d'intensité entre la raie d'émission de l'élément considéré et un élément standard (ici la raie K $\alpha$  du silicium). Cette valeur est extrapolée à épaisseur d'échantillon nulle (pas d'effet d'absorption). La plupart des K facteurs utilisés ont été obtenus expérimentalement par le constructeur (méthode dite des « témoins cachés »). Seul le K facteur de la raie M de l'erbium a été établi par nous-mêmes à partir d'échantillons témoins.

La correction d'absorption est une correction nécessaire et variable selon chaque échantillon car elle dépend de l'épaisseur, et de la densité de l'échantillon étudiée. Pour l'échantillon présenté dans le tableau II-3, l'épaisseur a été estimée par observation, à 20 nm et une densité estimée à 2.8 g/cm<sup>3</sup>.

Le mode de calcul est itératif. En effet, il n'y a pas exactement proportionnalité entre le rayonnement émis et le nombre d'atomes d'une espèce donnée dans l'échantillon, du fait des phénomènes d'absorption (plus important pour des photons de faible énergie). Un calcul itératif permet d'ajuster la composition en prenant en compte les effets de matrice (en corrigeant l'absorption).

D'autre part, à partir des photographies obtenues par microscopie électronique en transmission, nous avons pu établir pour chaque poudre synthétisée et observée par MET un histogramme de distribution de taille. Cela a été possible grâce au logiciel *Image SXM*. En effet, ce logiciel permet, après mesure et soustraction du fond de l'image correspondant au film de carbone, de calculer la taille de chaque particule. Ces mesures ne sont pas absolues car la base de départ du calcul réside sur une mesure à la règle de la taille de deux particules. Le procédé utilisé repose tout d'abord sur l'impression de la photographie MET puis la mesure

en cm de l'échelle donnée en nm. Nous choisissons ensuite parmi les particules présentes sur le cliché la particule qui nous semble être la plus petite et celle qui nous semble être la plus grosse. Ceci, afin d'établir les marges de calcul. Les tailles de ces particules sont mesurées en cm à la règle puis converties à partir de l'échelle en nm. C'est à partir de cette mesure manuelle des particules que provient la plus grosse erreur sur la mesure des particules. Cependant, l'autre méthode permettant d'établir des histogrammes de distribution de taille est la mesure à la règle de l'ensemble des particules, l'erreur est donc la même. Le logiciel fonctionne en mesure « pixels ». Il faut alors mesurer, à l'aide du logiciel, la taille des deux particules sélectionnées, en pixels. L'échelle est donc connue entre pixels et nm. A ce stade, nous faisons un seuil de l'image afin de ne conserver que les particules (pas le fond). Nous choisissons la gamme de tailles sur laquelle nous désirons que la mesure soit effectuée. C'est à ce moment-là que l'on décèle l'importance d'avoir choisi les deux particules de tailles extrêmes. Il faut cependant laisser une marge car il est tout à fait envisageable de faire une erreur et de manquer la particule la plus petite. Le logiciel effectue alors la mesure et nous donne un tableau contenant des diamètres de particules. Si une image MET ne contient pas assez de particules, il est nécessaire de répéter cette opération sur plusieurs images et même dans ce cas, il arrive que selon la façon dont la grille MET a été préparée, nous n'arrivions pas à avoir au final une statistique très représentative, comme le montre la figure II-5. Cet histogramme a été réalisé à partir de trois photographies MET d'un même échantillon et pourtant, le nombre de particules le représentant est très restreint.

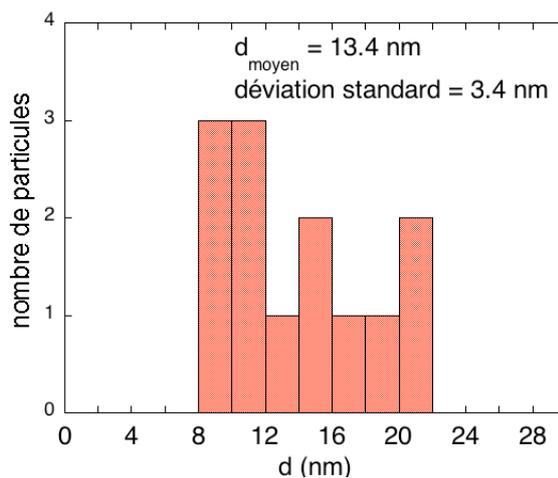


Figure II-5 : histogramme de distribution de taille obtenu à partir de plusieurs photographies MET.

## I-2- Protocole de synthèse des sols

La synthèse consiste à dissoudre les acétates des métaux désirés dans de l'isopropanol et de l'acide trifluoroacétique (TFA) servant d'agent fluorant. Les acétates sont ajoutés dans les proportions stoechiométriques régies par la formule du fluorure. Les solutions sont homogénéisées dans un réacteur clos en téflon à température ambiante pendant 30 minutes. Ces solutions sont stables plusieurs mois dans des flacons hermétiques à température ambiante.

Dans cette étude, les fluorures  $K_3InF_6$  et  $PbF_2$  co-dopés par des terres rares (TR), ytterbium-erbium, sont synthétisés. Les sels d'acétates étant plus ou moins solubles dans l'isopropanol et l'acide trifluoroacétique, les proportions d'acide trifluoroacétique ne sont pas les mêmes dans chaque cas. En effet, l'acétate de plomb est moins soluble que les acétates de terres rares, la quantité d'acide à ajouter est donc supérieure. De plus, les solutions de  $PbF_2$  dopées (ou non dopées) serviront à la synthèse des nanoparticules présentées au chapitre III.

Le tableau II-4 récapitule les quantités d'acétates et les volumes d'acide et d'alcool utilisés pour chaque composé et chaque dopage.

composé	$n_K$ mmol	$N_{In}$ mmol	$n_{Pb}$ mmol	$n_{Yb}$ mmol	$n_{Er}$ mmol	$V_{isopropanol}$ mL	$V_{TFA}$ mL
$K_3InF_6$	10	3.33				30	4
$PbF_2$			20			38	5.04
$PbF_2:Er$ (3%)			20		0.6	38	5.04
$PbF_2:Er$ (10%)			20		2	38	5.04
$PbF_2:Er$ (20%)			20		4	38	5.04
$PbF_2:Yb-Er$ (10-3%)			20	2	0.6	38	5.04
$PbF_2:Yb-Er$ (20-10%)			20	4	2	38	5.04

Tableau II-4 : tableau de synthèse des sols servant à fabriquer les films et les nanoparticules (chapitre III)

Les solutions ainsi obtenues sont déposées par dip-coating sur des monocristaux plans de  $CaF_2$  de planéité 1 lambda. Les faces sur lesquelles sont déposées les solutions sont les plans (220) ou (111) du cristal de  $CaF_2$ , selon la taille effectuée par le fournisseur. Les conditions ont été adaptées afin d'obtenir des films les moins rugueux et de la meilleure qualité optique possible (transparents). Nous désirons synthétiser des films capables de guider la lumière dans

l'infra-rouge (1.54  $\mu\text{m}$ ), or pour cela, compte tenu des différences d'indice de réfraction entre  $\text{CaF}_2$  ( $n \sim 1.45$ ) et  $\text{PbF}_2$  ( $n \sim 1.7$ ), les épaisseurs doivent être d'environ 1  $\mu\text{m}$ , selon l'équation I-22. Les films doivent être peu rugueux, non craquelés et denses. Le meilleur moyen d'obtenir ces caractéristiques est de faire des multi-dépôts de faible épaisseur afin de mieux contrôler tous ces paramètres.

Dans une première partie, nous nous sommes d'abord intéressés à comprendre quels sont les mécanismes de formation des fluorures par cette méthode.  $\text{K}_3\text{InF}_6$  a été synthétisé suivant les conditions décrites dans le tableau II-4. Cela a donné lieu à la formation en solution de monocristaux dont les caractéristiques cristallographiques sont décrites dans la partie II de ce chapitre. Celles-ci ainsi que les spectres FT-IR et les analyses thermogravimétriques différentielles ont permis de comprendre quelques aspects de cette synthèse sol-gel.

## **II- Premiers pas vers la détermination des intermédiaires réactionnels de formation des fluorures par voie sol-gel ...**

Nous avons cherché à synthétiser des films minces de  $\text{K}_3\text{InF}_6$ ,  $\text{NaGdF}_4$  et  $\text{PbF}_2$  afin de réaliser des guides d'onde. Les nombreux tests de dip-coating sur les sols des deux premiers composés se sont révélés infructueux quant à la réalisation de films minces homogènes et transparents. La synthèse des sols de «  $\text{K}_3\text{InF}_6$  » (tableau II-4) n'a cependant pas été veine.

En effet, elle a permis, après 4 jours dans un flacon fermé non-hermétique, la formation de monocristaux de quelques millimètres, de formule brute  $\text{K}_2\text{InC}_{10}\text{O}_{10}\text{H}_6\text{F}_9$ . Ces cristaux se sont totalement redissous au bout de quelques jours. Il y a donc eu une croissance cristalline en solution par évaporation de solvant. De plus, le sol a été totalement évaporé de façon rapide (flacon ouvert pendant quelques jours) et de façon lente (flacon non-hermétique fermé environ 1 mois). Ces évaporations ont également donné lieu à la formation de monocristaux. Les premiers sont de formule  $\text{K}_3\text{InC}_{12}\text{O}_{14}\text{H}_4\text{F}_{18}$  et les derniers de formule  $\text{K}_3\text{InC}_{12}\text{O}_{12}\text{F}_{18}$ . Ces cristaux ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal et leurs structures ont été résolues. Elles sont décrites dans la suite et les données pour chaque cristal sont résumées dans le tableau II-5.

Formules:	$K_2InC_{10}O_{10}H_6F_9$	$K_3InC_{12}O_{14}H_4F_{18}$	$K_3InC_{12}O_{12}F_{18}$
Masses molaires	650.17 g.mol <sup>-1</sup>	942.24 g.mol <sup>-1</sup>	910.24 g.mol <sup>-1</sup>
Temperature	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Longueur d'onde	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinic, P2 <sub>1</sub> /c (n° 14)	Triclinic, P-1 (n° 2)	Trigonal P-3 (n° 147)
Paramètres de maille	a = 9.4208(4) Å b = 16.6553(8) Å c = 14.4737(6) Å α = 90° β = 121.471(2)° γ = 90°	a = 7.6428(4) Å b = 7.8702(4) Å c = 12.4449(5) Å α = 71.932(2)° β = 76.816(2)° γ = 82.170(2)°	a = 10.0241(2) Å b = 10.0241(2) Å c = 7.3990(4) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
Volume	1936.96(15) Å <sup>3</sup>	691.16(6) Å <sup>3</sup>	643.83(4) Å <sup>3</sup>
Z ; densité calculée	4 ; 2.230 g.cm <sup>-3</sup>	1 ; 2.264 g.cm <sup>-3</sup>	1 ; 2.348 g.cm <sup>-3</sup>
Coefficient d'absorption	1.784 mm <sup>-1</sup>	1.490 mm <sup>-1</sup>	1.590 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1256	452	436
Taille du cristal	0.14 x 0.08 x 0.04 mm <sup>3</sup>	0.10 x 0.08 x 0.02 mm <sup>3</sup>	0.28 x 0.20 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Domaine angulaire	2.45 à 38.65°	1.76 à 30.51°	2.35 à 30.04°
Gamme des indices	-16 ≤ h ≤ 16 -29 ≤ k ≤ 29 -25 ≤ l ≤ 24	-10 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 10 -17 ≤ l ≤ 17	-14 ≤ h ≤ 14 -12 ≤ k ≤ 13 -10 ≤ l ≤ 10
Réflexions collectées/unique	95444 / 10955	11399 / 4197	15080 / 1269
Correction d'absorption	[R <sub>int</sub> = 0.0328]	Semi-empirique à partir d'équivalents [R <sub>int</sub> = 0.0342]	[R <sub>int</sub> = 0.0419]
Max. et min. de transmission	0.9321 et 0.7883	0.9708 et 0.8653	0.8572 et 0.6645
Méthode d'affinement		Matrice des moindres-carrés sur F <sup>2</sup>	
Données / contraintes / paramètres	10955 / 0 / 291	4197 / 0 / 223	1269 / 0 / 72
Qualité du fit sur F <sup>2</sup>	1.027	1.045	1.151
Facteur de confiance R [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0374 wR <sub>2</sub> = 0.0962	R <sub>1</sub> = 0.0361 wR <sub>2</sub> = 0.0837	R <sub>1</sub> = 0.0165 wR <sub>2</sub> = 0.0445
Indices R (toutes les données)	R <sub>1</sub> = 0.0472 wR <sub>2</sub> = 0.0996	R <sub>1</sub> = 0.0473 wR <sub>2</sub> = 0.0882	R <sub>1</sub> = 0.0169 wR <sub>2</sub> = 0.0448
Densité résiduelle dans la dernière carte de Fourier-différence (hauteur max et min)	3.06(*) et -1.53 e.A <sup>-3</sup>	1.10 et -1.04 e.A <sup>-3</sup>	0.58 et -0.59 e.A <sup>-3</sup>

(\*) à 0.58 Å de l'indium.

Tableau II-5 : données et caractéristiques d'affinement des cristaux  $K_2InC_{10}O_{10}H_6F_9$ ,  $K_3InC_{12}O_{14}H_4F_{18}$ , et  $K_3InC_{12}O_{12}F_{18}$

## II-1-Description de la structure cristalline de $K_2InC_{10}O_{10}H_6F_9$

La structure cristalline de ce fluorure est constituée d'un complexe anionique d'indium (III),  $[In(CH_3COO)_2(CF_3COO)_3]^{2-}$  et de deux cations  $K^+$  assurant l'électronéutralité du cristal. Dans ce complexe, l'indium est en coordination 7 et est toujours lié à des oxygènes provenant des 4 oxygènes des 2 acétates et de 3 oxygènes des 3 trifluoroacétates indépendants. Le tableau II-6 référence les valeurs des coordonnées et les déplacements isotropes des différents atomes de ce cristal.

Atomes	x ( $\times 10^4$ )	y ( $\times 10^4$ )	z ( $\times 10^4$ )	$U_{eq}$ ( $\text{\AA} \times 10^3$ )
In	2486(1)	3215(1)	4207(1)	17(1)
O(1)	2747(2)	3059(1)	5817(1)	22(1)
O(2)	4654(2)	3813(1)	5831(1)	28(1)
O(3)	2075(2)	3222(1)	2555(1)	23(1)
O(4)	3816(2)	4118(1)	3681(1)	21(1)
O(5)	4193(2)	2237(1)	4672(1)	25(1)
O(6)	798(2)	4207(1)	3819(1)	21(1)
O(7)	712(2)	2263(1)	3854(1)	23(1)
O(8)	6600(2)	2716(1)	4899(1)	23(1)
O(9)	-1158(2)	3650(1)	4080(2)	40(1)
O(10)	-431(2)	1747(1)	2165(1)	27(1)
C(1)	4097(2)	3459(1)	6342(2)	21(1)
C(2)	3119(2)	3788(1)	2764(2)	20(1)
C(3)	5723(2)	2219(1)	4991(2)	19(1)
C(4)	-569(2)	4184(1)	3807(2)	21(1)
C(5)	24(2)	1732(1)	3124(1)	17(1)
C(6)	5000(3)	3456(2)	7556(2)	31(1)
C(7)	3496(4)	4028(2)	1915(2)	32(1)
C(8)	6549(3)	1438(1)	5617(2)	26(1)
C(9)	-1562(2)	4970(1)	3381(2)	21(1)
C(10)	-234(3)	942(1)	3579(2)	24(1)
F(1)	5638(3)	804(1)	5186(2)	69(1)
F(2)	6809(4)	1509(2)	6619(2)	72(1)
F(3)	8029(2)	1309(1)	5764(2)	52(1)
F(4)	-2169(3)	5084(1)	2354(1)	52(1)
F(5)	-546(2)	5589(1)	3926(2)	42(1)
F(6)	-2767(2)	5005(1)	3598(2)	45(1)
F(7)	-818(2)	1075(1)	4237(1)	35(1)
F(8)	-1314(3)	452(1)	2795(1)	42(1)
F(9)	1194(3)	549(1)	4159(2)	46(1)
K(1)	9955(1)	2507(1)	5618(1)	18(1)
K(2)	7065(1)	4327(1)	5468(1)	22(1)

Tableau II-6 : positions atomiques et déplacements isotropes des atomes dans  $K_2InC_{10}O_{10}H_6F_9$ .

Le spectre FT-IR de la poudre obtenue par broyage des cristaux est présenté sur la figure II-6.

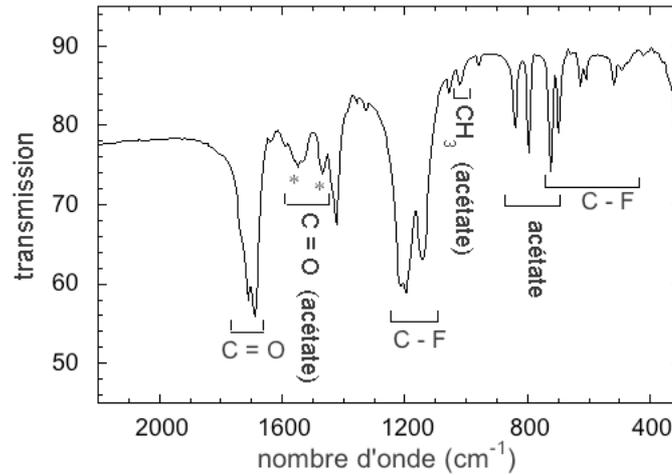


figure II-6 : spectre FT-IR de la poudre obtenue après broyage des monocristaux de formule  $K_2InC_{10}O_{10}H_6F_9$ .

Ce spectre IR permet d'observer la présence de groupements acétates, de liaisons C-F et C=O. De plus, d'après la règle de Nakamoto [5], la différence en nombre d'onde entre les bandes  $\nu_{asym}$  et  $\nu_{sym}$  du groupe carboxyle de l'acétate (matérialisées par des étoiles sur le spectre figure II-6) caractérise le type d'acétate.

Cette différence en nombre d'onde est comprise entre  $80$  et  $100\text{ cm}^{-1}$  dans  $K_2InC_{10}O_{10}H_6F_9$ . Ce qui, selon la règle de Nakamoto représentée tableau II-7, correspond à un acétate chélatant [5].

chélatant	ionique	pontant	monodentate
$70 < \Delta\nu < 120\text{cm}^{-1}$	$120 < \Delta\nu < 200\text{cm}^{-1}$		$200 < \Delta\nu < 500\text{cm}^{-1}$

tableau II-7 : règle de Nakamoto permettant de déterminer le type d'acétate en fonction de la différence de valeur entre les bandes  $\nu_{asym}$  et  $\nu_{sym}$  du groupe carboxyle de l'acétate.

Ces données sont confirmées par les données cristallographiques du tableau II-8 rassemblant les distances interatomiques. On peut en effet voir que les groupements acétates sont liés à l'atome d'indium par les 2 oxygènes avec des distances de liaisons de  $2.226$  et  $2.382\text{ \AA}$  pour le premier acétate et  $2.214$  et  $2.325\text{ \AA}$  pour le second. Les groupements trifluoroacétates sont

pour leur part monodentates avec des distances de liaison In-O de 2.136, 2.154 et 2.163 Å (In lié aux oxygènes O(5), O(6) et O(7)).

In	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)
O(1)	<b>2.226(2)</b>						
O(2)	56.44(5)	<b>2.382(2)</b>					
O(3)	172.84(6)	129.81(5)	<b>2.214(2)</b>				
O(4)	129.39(5)	73.88(5)	57.53(5)	<b>2.325(1)</b>			
O(5)	85.84(6)	83.75(6)	91.31(6)	98.68(6)	<b>2.136(2)</b>		
O(6)	91.49(6)	94.20(6)	91.42(6)	82.48(5)	177.24(6)	<b>2.154(2)</b>	
O(7)	79.10(6)	134.28(6)	94.04(6)	151.48(5)	82.92(6)	92.27(6)	<b>2.163(1)</b>

*Deux groupements acétates chélatants indépendants liés à l'atome d'indium:*

C(1)	O(1)	O(2)	C(6)	C(2)	O(3)	O(4)	C(7)
O(1)	<b>1.277(2)</b>			O(3)	<b>1.280(2)</b>		
O(2)	119.2(2)	<b>1.254(2)</b>		O(4)	118.9(2)	<b>1.259(2)</b>	
C(6)	118.4(2)	122.4(2)	<b>1.500(3)</b>	C(7)	119.0(2)	122.1(2)	<b>1.500(3)</b>

*Trois groupements trifluoroacétates indépendants liés à l'atome d'indium:*

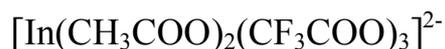
C(8)	F(1)	F(2)	F(3)	C(3)	O(5)	O(8)	C(8)
F(1)	<b>1.296(3)</b>			O(5)	<b>1.264(2)</b>		
F(2)	107.0(3)	<b>1.344(3)</b>		O(8)	130.6(2)	<b>1.224(2)</b>	
F(3)	108.9(2)	105.0(2)	<b>1.313(3)</b>	C(8)	111.3(2)	118.1(2)	<b>1.544(3)</b>

C(9)	F(4)	F(5)	F(6)	C(4)	O(6)	O(9)	C(9)
F(4)	<b>1.298(3)</b>			O(6)	<b>1.280(2)</b>		
F(5)	108.2(2)	<b>1.347(3)</b>		O(9)	130.1(2)	<b>1.218(3)</b>	
F(6)	110.2(2)	105.2(2)	<b>1.327(3)</b>	C(9)	112.1(2)	117.8(2)	<b>1.539(3)</b>

C(10)	F(7)	F(8)	F(9)	C(5)	O(7)	O(10)	C(10)
F(7)	<b>1.344(3)</b>			O(7)	<b>1.267(2)</b>		
F(8)	106.9(2)	<b>1.335(2)</b>		O(10)	131.0(2)	<b>1.221(2)</b>	
F(9)	106.7(2)	107.9(2)	<b>1.328(3)</b>	C(10)	111.4(2)	117.6(2)	<b>1.546(3)</b>

Tableau II-8 : distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) autour de l'atome d'indium pour les groupements acétates et trifluoroacétates dans le cristal  $K_2InC_{10}O_{10}H_6F_9$ .

Afin de mieux visualiser ces explications, la figure II-7 représente le complexe d'indium avec sa sphère de coordination d'acétates et de trifluoroacétates, dont on rappelle la formule :



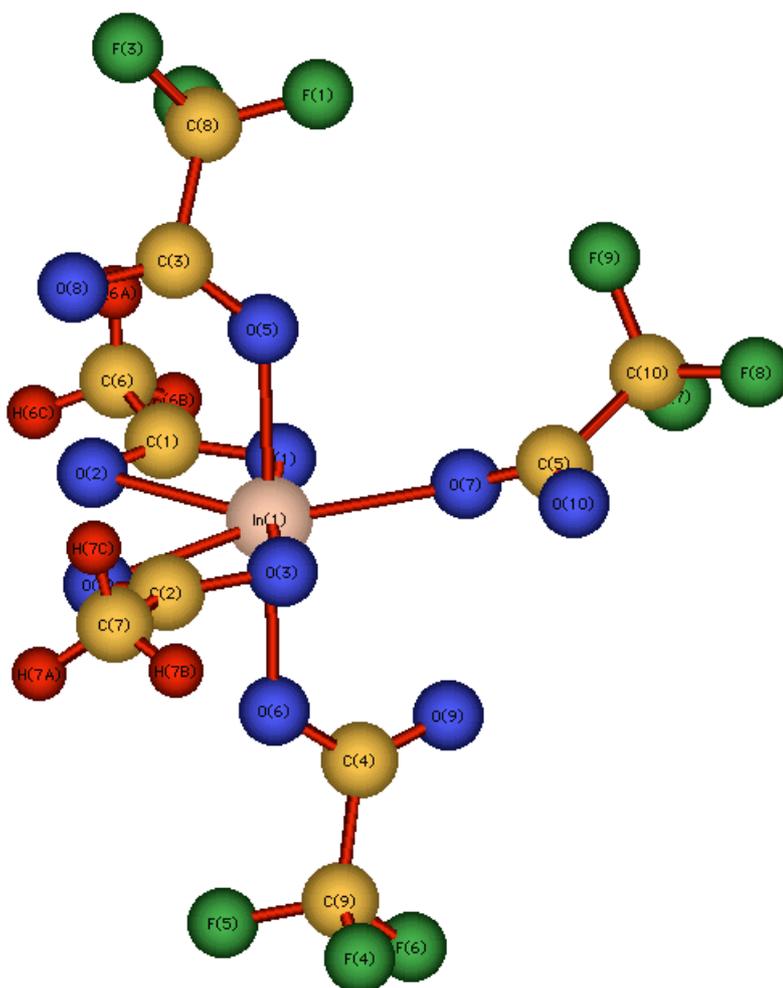


figure II-7 : représentation du complexe de l'indium dans le cristal  $K_2InC_{10}O_{10}H_6F_9$ .

Pour ce composé, la stoechiométrie 3 K / 1 In n'est pas respectée. Des ions  $K^+$  sont donc encore en solution. Au bout d'un certain temps, ces cristaux réagissent avec les ions  $K^+$  présents dans le sol et se resolubilisent. Ce composé est donc un intermédiaire réactionnel dans ce processus sol-gel. La coordination 7 est une coordination observée pour l'indium (III) dans des structures fluorées, par exemple  $Ba_5In_3F_{19}$  [6]. En effet, l'indium (III) est un cation de rayon ionique important (0.8 Å) pouvant supporter d'être entouré de nombreux ligands. Dans le cas du cristal que nous étudions dans cette partie, les ligands sont de taille importante. Leur encombrement stérique est non négligeable en comparaison de celui d'anions  $F^-$  de très petite taille. Il est donc envisageable que la coordination 7 dans le cas de groupements acétates ou trifluoroacétates soit moins favorable en terme de stabilité que la coordination 6.

## II-2-Description de la structure cristalline de $K_3InC_{12}O_{14}H_4F_{18}$

Pour ce cristal, compte tenu de la difficulté de localisation des atomes d'hydrogène dans la structure  $K_3InC_{12}O_{14}H_4F_{18}$ , deux solutions peuvent être proposées et discutées : la première (a)  $K_3[In(CF_3COO)_4(H_2O)_2][CF_3COO]_2$  et la seconde (b)  $K_3[In(CF_3COO)_4(OH)_2][CF_3COOH]_2$ . Les deux complexes d'indium (a)  $[In(CF_3COO)_4(H_2O)_2][CF_3COO]_2^-$  et (b)  $[In(CF_3COO)_4(OH)_2][CF_3COOH]_2^{3-}$  sont représentés sur la figure II-8. Il s'agit dans les 2 cas du même complexe à la position près des atomes d'hydrogène. Ils ne sont pas représentés sur la figure II-8 ; la molécule de base y est uniquement dessinée. Les positions affinées des atomes sont détaillées dans le tableau II-9.

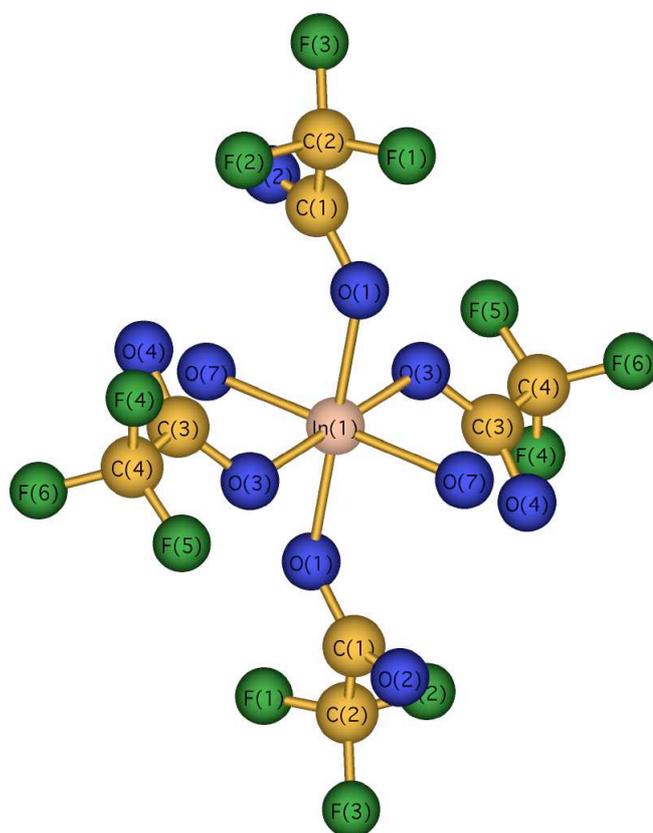


Figure II-8 : structure moléculaire du complexe anionique (a)  $[In(CF_3COO)_4(H_2O)_2][CF_3COO]_2^-$  ou (b)  $[In(CF_3COO)_4(OH)_2][CF_3COOH]_2^{3-}$

Atom	x (x10 <sup>4</sup> )	y (x10 <sup>4</sup> )	z (x10 <sup>4</sup> )	U <sub>eq</sub> (Åx10 <sup>3</sup> )
In	0	0	5000	8(1)
K(1)	4386(2)	1872(1)	2529(1)	14(1)
K(2)(*)	2078(3)	-4213(3)	4060(2)	44(1)
F(1)	1393(2)	4080(3)	6734(2)	22(1)
F(2)	3104(3)	1739(3)	7389(2)	27(1)
F(3)	4254(2)	4045(2)	6091(2)	20(1)
F(4)	9348(4)	2348(3)	767(2)	41(1)
F(5)	1541(3)	3290(5)	1096(2)	76(1)
F(6)	8978(5)	4761(3)	1195(2)	74(1)
F(7)	1057(3)	-1551(3)	1365(2)	35(1)
F(8)	3463(4)	-796(3)	1666(2)	37(1)
F(9)	3034(3)	-213(3)	-67(2)	31(1)
O(1)	989(3)	1871(3)	5612(2)	12(1)
O(2)	3970(3)	1834(3)	4850(2)	13(1)
O(3)	491(3)	1740(3)	3273(2)	12(1)
O(4)	7632(3)	1798(3)	3057(2)	16(1)
O(5)	3722(3)	-4436(3)	1869(2)	23(1)
O(6)	4438(3)	-3439(3)	-61(2)	20(1)
O(7)	2641(3)	-1278(3)	4451(2)	12(1)
C(1)	2628(4)	2182(3)	5513(2)	10(1)
C(2)	2845(4)	3055(4)	6430(2)	13(1)
C(3)	9204(4)	2141(4)	2711(2)	12(1)
C(4)	9785(4)	3169(4)	1429(2)	18(1)
C(5)	3742(4)	-3285(4)	942(2)	16(1)
C(6)	2814(4)	-1427(4)	962(3)	19(1)

(\*): ce site est à demi-occupé par le potassium.

Tableau II-9 : positions atomiques et déplacements isotropes des atomes du cristal K<sub>3</sub>InC<sub>12</sub>O<sub>14</sub>H<sub>4</sub>F<sub>18</sub>.

L'argument appuyant la première formulation est la présence de densité électronique résiduelle proche de l'atome O(7), connecté à l'atome d'indium (tableau II-10), pouvant correspondre à 2 atomes d'hydrogène. Les distances H-O (0.8 et 0.7 Å) et l'angle H-O-H (108.5 °) confirment les angle et distances d'une molécule d'eau. De plus, la distance In-O(7) est plutôt longue (2.190(2) Å) et correspond aux distances référencées dans la littérature pour des complexes d'indium (III) dont H<sub>2</sub>O est un des ligands [7-8]. Les complexes d'indium (III) comportant un ligand hydroxyle, In(OH)(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN) confèrent aux liaisons In-OH des distances beaucoup plus courtes, 2.056(5) Å pour ce complexe par exemple [9-10]. Cependant, des arguments sont également en faveur de la formulation (b). Le principal argument est la longueur des liaisons dans les groupements trifluoroacétates [CF<sub>3</sub>COO]<sup>-</sup> ou acide trifluoroacétique [CF<sub>3</sub>COOH] isolés. Dans un trifluoroacétate, il y a délocalisation de l'électron libre sur la double liaison C=O et la liaison simple C-O. Ces deux liaisons doivent donc avoir des distances C-O identiques. Or, une des deux liaisons est plus courte que l'autre (1.225(4) contre 1.276(3) Å). Cette différence de longueur de liaison et donc cette dissymétrie

de la molécule pourrait s'expliquer par un atome d'oxygène lié à un atome d'hydrogène. Dans ce cas, afin de respecter l'électronéutralité le complexe d'indium (III) serait lié à deux groupements hydroxyles.

In	2xO(1)	2xO(3)	2xO(7)
2xO(1)	<b>2.141(2)</b>		
2xO(3)	91.07(7)	<b>2.141(2)</b>	
2xO(7)	96.00(7)	83.80(7)	<b>2.190(2)</b>

*Deux groupements trifluoroacétates indépendants liés à l'atome d'indium:*

C(2)	F(1)	F(2)	F(3)	→	C(1)	O(1)	O(2)	C(2)
F(1)	<b>1.334(3)</b>				O(1)	<b>1.280(3)</b>		
F(2)	107.2(2)	<b>1.349(3)</b>			O(2)	129.4(2)	<b>1.219(3)</b>	
F(3)	107.8(2)	107.2(2)	<b>1.328(3)</b>		C(2)	111.8(2)	118.7(2)	<b>1.552(4)</b>

C(4)	F(4)	F(5)	F(6)	→	C(3)	O(3)	O(4)	C(4)
F(4)	<b>1.312(4)</b>				O(3)	<b>1.284(3)</b>		
F(5)	105.2(3)	<b>1.318(4)</b>			O(4)	128.6(2)	<b>1.217(3)</b>	
F(6)	106.8(3)	109.4(3)	<b>1.297(4)</b>		C(4)	113.9(2)	117.5(2)	<b>1.540(4)</b>

*Groupement trifluoroacétate isolé (a) ou molécule d'acide trifluoroacétique isolée (b):*

C(6)	F(7)	F(8)	F(9)	→	C(5)	O(5)	O(6)	C(6)
F(7)	<b>1.328(4)</b>				O(5)	<b>1.225(4)</b>		
F(8)	107.4(3)	<b>1.340(4)</b>			O(6)	127.5(3)	<b>1.276(3)</b>	
F(9)	107.8(3)	107.5(3)	<b>1.329(3)</b>		C(6)	117.5(3)	115.0(2)	<b>1.541(4)</b>

Tableau II-10 : distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) autour de l'atome d'indium pour les groupements trifluoroacétates dans le cristal  $K_3InC_{12}O_{14}H_4F_{18}$ .

On notera cependant que si la diffraction des rayons X est une méthode extrêmement fiable pour placer les atomes lourds, elle devient plus délicate pour les atomes légers. L'observation d'une faible densité électronique et son attribution à un atome d'hydrogène est donc parfois délicate. D'autre part, la diffraction des rayons X est une méthode d'investigation globale d'une structure cristalline dont la représentation est une moyenne de la position des atomes sur de nombreuses mailles. Dans notre cas, nous ne pouvons donc pas trancher entre une formulation ou une autre.

Pour autant, la moyenne calculée par les rayons X doit donner une image très proche de la réalité car il paraît très probable que les deux structures co-existent dans le même cristal.

Que ce soit l'une ou l'autre formulation (a) ou (b), l'indium (III) est en coordinence 6 qui lui est plus familière. Le complexe sera donc probablement plus stable. Sur la figure II-8, on peut voir que l'indium est entourés de 4 ligands trifluoroacétates monodentates et de deux

molécules d'eau (a) ou de deux groupements hydroxyles (b). La particularité de cette structure réside en la présence de deux groupements  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  (a) ou de deux molécules  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (b) isolés du complexe d'indium. Comme pour la structure précédente, les ions potassium assurent la neutralité du cristal.

Cependant, contrairement au cristal précédent, qui s'est redissous dans la solution car étant un intermédiaire réactionnel, les potassium sont en quantité stoechiométrique par rapport aux indium introduits en solutions. Toute la solution a été évaporée et a réagi pour former des cristaux stoechiométriques.

### *II-3-Description de la structure cristalline de $\text{K}_3\text{InC}_{12}\text{O}_{12}\text{F}_{18}$*

La structure de ce cristal obtenu par évaporation lente du sol (formation thermodynamique des cristaux) est beaucoup plus simple et stable. En effet,  $\text{K}_3\text{InC}_{12}\text{O}_{12}\text{F}_{18}$  est constitué de complexes d'indium isolés de formulation  $[\text{In}(\text{CF}_3\text{COO})_6]^{3-}$  (figure II-9) neutralisés par 3 cations potassium. Les positions atomiques de chacun des atomes sont données dans le tableau II-11.

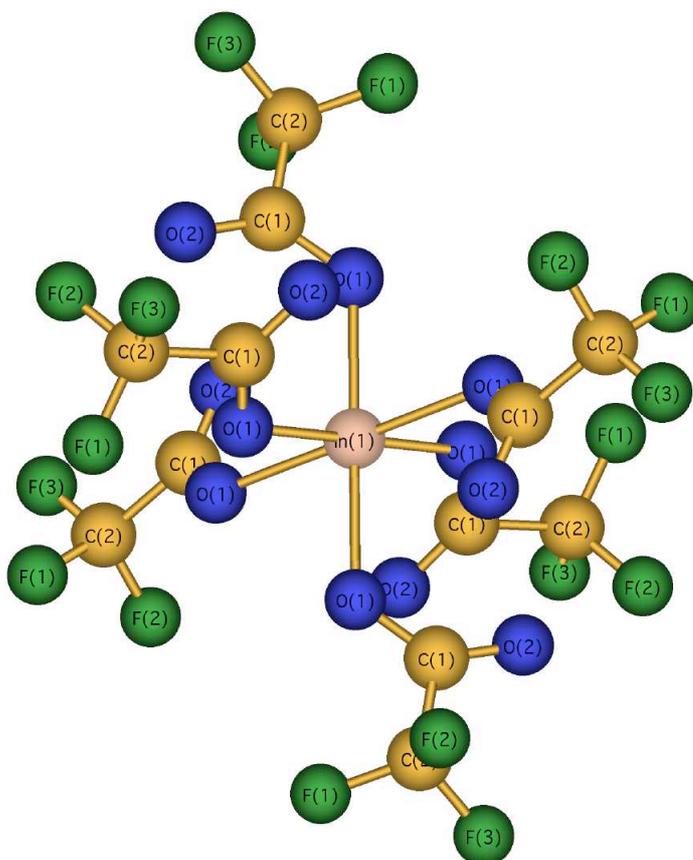


Figure II-9 : représentation du complexe d'indium dans le cristal  $\text{K}_3[\text{In}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$ .

Atom	x (x10 <sup>4</sup> )	y (x10 <sup>4</sup> )	z (x10 <sup>4</sup> )	U <sub>eq</sub> (Åx10 <sup>3</sup> )
In	0	0	0	8(1)
O(1)	1392(1)	1770(1)	1918(1)	13(1)
O(2)	2616(1)	3827(1)	80(1)	21(1)
C(1)	2390(1)	3142(1)	1510(2)	13(1)
C(2)	3489(1)	4013(1)	3098(2)	17(1)
F(1)	2799(1)	3588(1)	4706(1)	31(1)
F(2)	4661(1)	3722(1)	3126(1)	22(1)
F(3)	4105(1)	5532(1)	2949(1)	32(1)
K(1)	0	0	5000	17(1)
K(2)	6667	3333	793(1)	18(1)

Tableau II-11 : positions atomiques et déplacements isotropes des atomes du cristal K<sub>3</sub>InC<sub>12</sub>O<sub>12</sub>F<sub>18</sub>.

Cette structure est liée à la précédente par la perte des 2 molécules d'eau (a) ou des 2 groupements hydroxyles (b). Il s'ensuit la liaison à l'indium de 2 ligands trifluoroacétates issus des 2 groupements CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (a) ou de deux molécules CF<sub>3</sub>COOH (b) isolés. De cette façon, l'indium (III) est lié à 6 ligands trifluoroacétates monodentates et conserve donc une coordinence plus favorable, 6. De plus, les 6 ligands étant identiques, l'indium est dans un environnement octaédrique très stable, ce cristal sera donc plus stable que les précédents, ce qui est en accord avec leur formation thermodynamique. L'indium est en effet entouré de 6 atomes d'oxygène dont les distances inter-atomiques sont toutes égales et valent 2.153 Å avec des angles O-In-O de 180, 81.26 et 98.74 °. Le tableau II-12 donne les distances interatomiques et les angles de liaisons pour les groupements trifluoroacétates liés à l'indium.

C(2)	F(1)	F(2)	F(3)	→	C(1)	O(1)	O(2)	C(2)
F(1)	<b>1.334(2)</b>				O(1)	<b>1.268(1)</b>		
F(2)	106.6(1)	<b>1.345(1)</b>			O(2)	129.9(1)	<b>1.219(1)</b>	
F(3)	108.0(1)	107.1(1)	<b>1.331(2)</b>		C(2)	112.6(1)	117.5(1)	<b>1.547(2)</b>

Tableau II-12 : distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°) autour de l'atome d'indium pour le groupement trifluoroacétate dans le cristal K<sub>3</sub>InC<sub>12</sub>O<sub>12</sub>F<sub>18</sub>.

Le spectre FT-IR représenté sur la figure II-10 confirme la présence de groupements trifluoroacétates et l'absence des groupements acétates présents dans les autres structures. En effet, les bandes correspondant aux liaisons C-H de CH<sub>3</sub> vers 1100 cm<sup>-1</sup> et des liaisons C=O vers 1450 cm<sup>-1</sup> des acétates sont absentes.

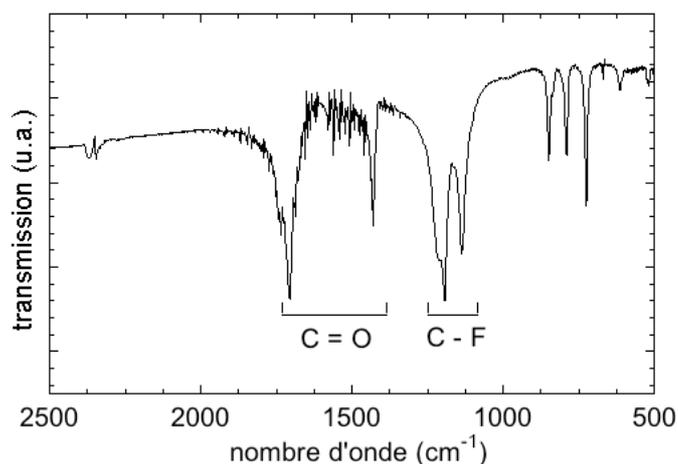
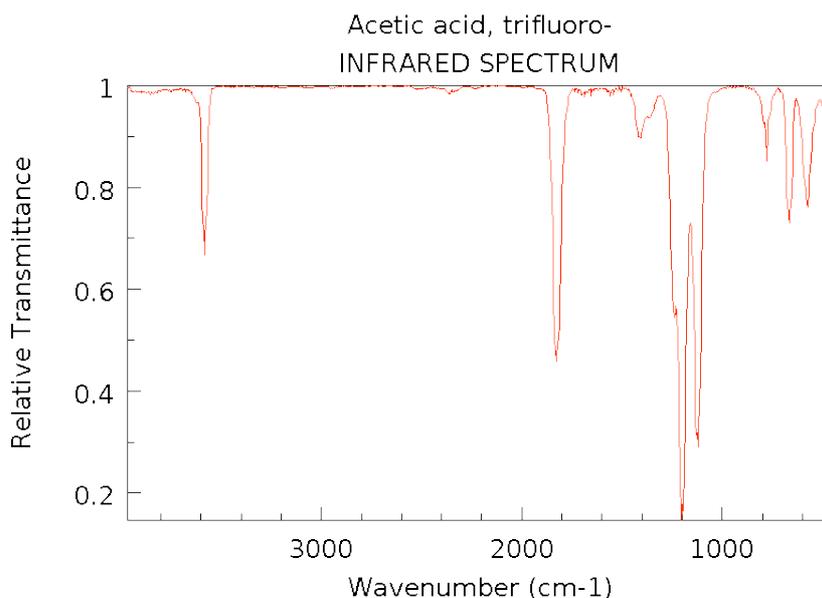


Figure II-10 : spectre FT-IR des cristaux broyés de  $K_3InC_{12}O_{12}F_{18}$ .

Ce spectre FT-IR est très proche de celui de l'acide trifluoroacétique référencé dans la base NIST (figure II-11) [11]. Il y a évidemment des différences d'énergies de vibration puisque dans le cas de notre cristal, le trifluoroacétate est lié à un atome d'indium tandis que pour la molécule d'acide trifluoroacétique, il est lié à un atome d'hydrogène. Les forces de liaison ne sont donc par conséquent pas les mêmes mais on retrouve bien les mêmes liaisons C=O et C-F à des positions proches. De plus, la molécule d'acide trifluoroacétique étant un acide, elle comporte une liaison O-H caractérisée par la bande vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  que l'on n'observe pas sur le spectre de notre cristal (le spectre de notre cristal a été coupé vers  $2000\text{ cm}^{-1}$  car il ne comportait aucune bande de vibration au-delà).



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Figure II-11 : spectre FT-IR de la molécule d'acide trifluoroacétique obtenu en phase gazeuse.

Nous avons donc mis en évidence la formation de différents composés organométalliques aboutissant au composé le plus stable de tous, un trifluoroacétate d'indium compensé en charge par 3 ions  $K^+$ .

Le premier est un composé très instable,  $K_2InC_{10}O_{10}H_6F_9$ . Il se forme en solution et ne comporte pas la stoechiométrie 1 In / 3 K attendue. Il se redissout assez rapidement en solution pour former deux autres types de cristaux.

Le second cristal étudié  $K_3InC_{12}O_{14}H_4F_{18}$  est typiquement cinétique puisqu'il se forme par évaporation totale et rapide de la solution. Cependant, la structure déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal ne nous a donné qu'une moyenne car les atomes d'hydrogène ont été difficiles à localiser exactement. Nous avons donc abouti à deux possibilités (présentées figure II-8) co-existant certainement dans le cristal réel.

La dernière structure, la plus stable, est un trifluoroacétate d'indium  $K_3[In(CF_3COO)_6]$  dans lequel les ions indium sont au centre d'octaèdres formés par des ligands trifluoroacétates. Ces cristaux ont été obtenus par une évaporation lente de la solution, la voie thermodynamique contrairement à la précédente, la voie cinétique. Cela se répercute sur la structure cristalline, beaucoup plus stable.

Nous pouvons admettre que ce dernier composé étant le plus stable puisque formé thermodynamiquement et aboutissant à une structure de type octaèdre pour le complexe d'indium est celui qui réagit en dernier lieu, pour former, par décomposition thermique,  $K_3InF_6$ .

Comme nous l'avons vu, la structure la plus stable est  $K_3[In(CF_3COO)_6]$ . Or, pour d'autres fluorures,  $PbF_2$  par exemple, les composés formés présentent sur les spectres FT-IR (figure II-12) des pics correspondant à des groupements acétates. Les complexes formés sont donc du même type que celui où l'indium (III) est coordiné à des ligands acétates, soit une des structures intermédiaires. Nous n'avons pas pu obtenir de cristaux de ces composés au plomb. Nous n'avons pas de données plus précises concernant le stade d'avancement du composé obtenu, c'est-à-dire le nombre de groupements acétates ayant été remplacés par des trifluoroacétates.

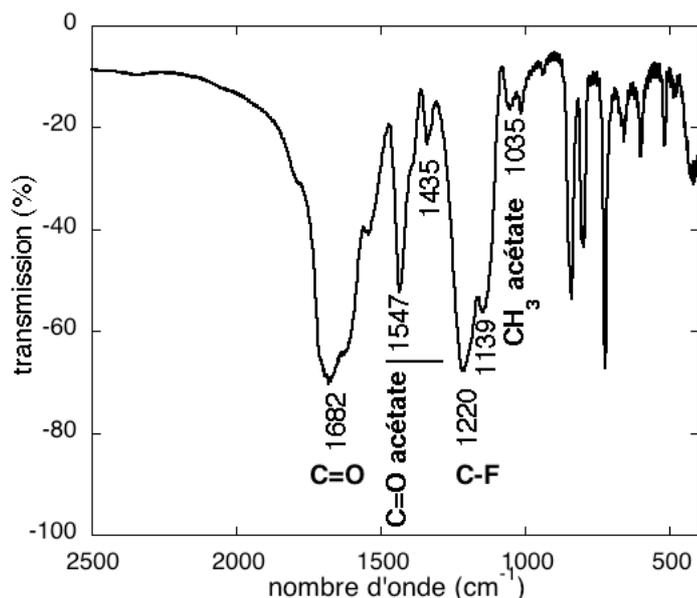


Figure II-12 : spectre FT-IR du précurseur de  $\text{PbF}_2$ .

Nous supposons qu'il y a une recombinaison de la structure type  $\text{K}_3[\text{In}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CF}_3\text{COO}]_2$  en un composé de type  $\text{K}_3[\text{In}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$  plus stable dans une solution contenant de l'acide trifluoroacétique, par chauffage et élimination des molécules d'eau.

Ce serait donc le trifluoroacétate métallique qui se décomposerait à plus haute température pour former le fluorure attendu. Le diagramme ATD/TG de la poudre de cristaux  $\text{K}_3[\text{In}(\text{CF}_3\text{COO})_6]$  broyés (figure II-13) a en effet montré qu'au-dessus de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (la température varie légèrement selon les fluorures), il y a décomposition des composés organiques en résidus gazeux ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , ...) et formation du fluorure. Ces résultats avaient déjà été observés pour d'autres fluorures ( $\text{SrAlF}_5$  et  $\text{BaMgF}_4$ ) sur les courbes ATD/TG. Les pertes de masse mesurées correspondaient parfaitement à celles calculées si les réactifs entrant réellement en jeu étaient les trifluoroacétates et non les acétates introduits [12].

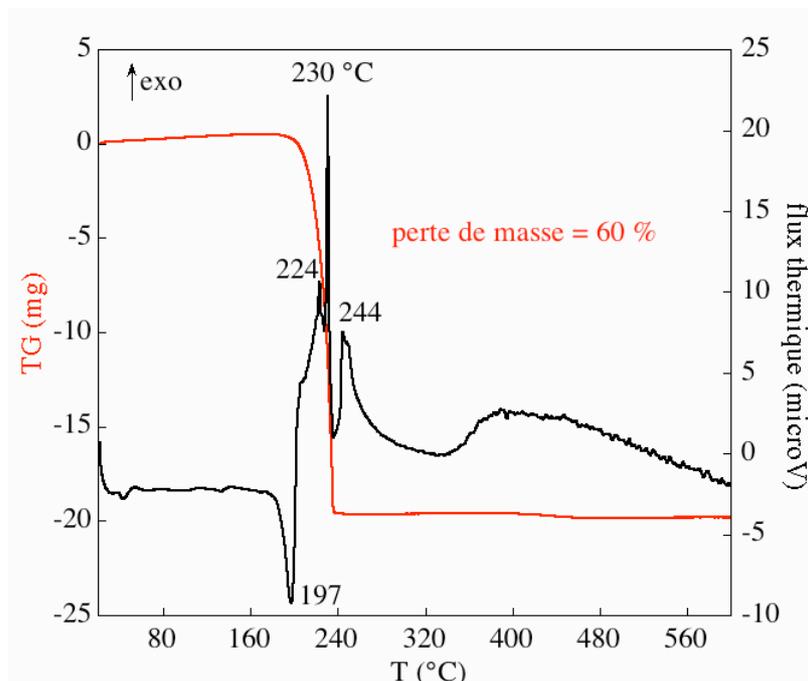


Figure II-13 : diagramme ATD/TG du précurseur final de  $K_3InF_6$ .

Le fait que dans tous les cas on parte d'un acétate d'indium pour avoir un cristal formé, soit à la fois de groupements acétates et trifluoroacétates, soit seulement de groupements trifluoroacétates, peut s'expliquer par des réactions acido-basiques. En effet, du fait de la plus grande électronégativité du fluor comparé à l'hydrogène, les  $pK_a$  dans l'eau des acides trifluoroacétiques ( $CF_3COOH/CF_3COO^-$ ) et acétiques ( $CH_3COOH/CH_3COO^-$ ) valent respectivement 0.3 et 4.8 [13]. Bien que ces valeurs soient modifiées dans l'isopropanol, les forces des acides l'un par rapport à l'autre doivent rester les mêmes. L'acide trifluoroacétique étant ajouté en excès dans la solution afin d'être sûr du bon déroulement de la synthèse, ceci privilégie la formation de groupements  $CF_3COO^-$  et de molécules d'acide acétique. Cette hypothèse peut expliquer l'échange de ligands autour de l'atome d'indium. La force du ligand trifluoroacétate n'étant pas plus importante que celle de l'acétate dans la série spectrochimique, les échanges ne sont pas excessivement rapides. Ceci peut expliquer le fait que l'on passe par différents intermédiaires plus ou moins stables ( $K_2InC_{10}O_{10}H_6F_9$  et  $K_3InC_{12}O_{14}H_4F_{18}$ ) avant que l'échange soit total :  $K_3InC_{12}O_{12}F_{18}$ .

Nous avons donc pu montrer par cette étude que lors de l'ajout de l'acide trifluoroacétique sur les acétates métalliques, il y a recombinaison des ligands. Un composé organométallique contenant des groupements acétates et trifluoroacétates se forme dans l'isopropanol. Par

chauffage, ce composé se modifie en perdant des molécules d'eau pour former un trifluoroacétate métallique. Par recuit à plus haute température ( $> 250\text{ °C}$ ), les groupements organiques se décomposent et le fluorure cristallin se forme. En effet, nous avons réalisé un film test à partir du sol de  $\text{K}_3\text{InF}_6$ . Le dépôt a été réalisé par spin-coating sur une lame de verre sans contrôle des paramètres de vitesse, humidité, ni température. Le film ainsi obtenu est soumis à des recuits successifs à des températures croissantes afin de suivre l'évolution de la cristallisation du fluorure. Le film obtenu après recuit est opaque donc a priori relativement épais. Il permet donc une caractérisation relativement aisée par diffraction des rayons X sur poudre. La figure II-14 représente l'évolution des diffractogrammes X de ce film en fonction de la température de recuit.

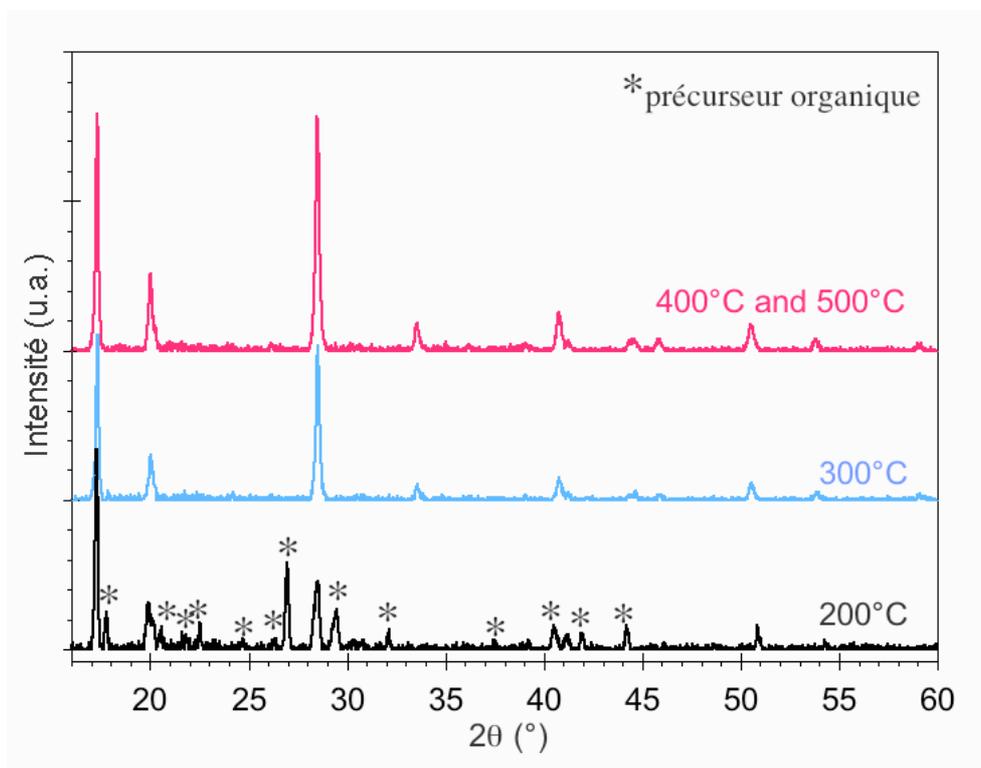


Figure II-14 : évolution des diffractogrammes X du film de  $\text{K}_3\text{InF}_6$  en fonction de la température de recuit.

Les diffractogrammes montrent la formation dès  $200\text{ °C}$  du fluorure  $\text{K}_3\text{InF}_6$ , mais également à cette température la présence de composés organiques en trop faible quantité pour être caractérisés. A partir de  $300\text{ °C}$ , seul le fluorure cristallin  $\text{K}_3\text{InF}_6$  subsiste. Sa maille a pu être déterminée et affinée. Dans ce cas, il cristallise dans le système cubique  $\text{Fd-3}$  avec un paramètre de maille  $a = 17.71\text{ Å}$ . Ce système n'est pas le seul connu pour ce composé. Il cristallise également dans le système tétragonal  $\text{I4/mmm}$  avec une maille  $a_o = b_o = 12.505\text{ Å}$ ,

$c_o = 17.685 \text{ \AA}$  [14]. Les paramètres de maille du dernier intermédiaire réactionnel  $K_3InC_{12}O_{12}F_{18}$ , sont  $a_i = b_i = 10.0241 \text{ \AA}$  et  $c_i = 7.3990 \text{ \AA}$  et il apparaît des relations simples avec ceux des deux formes de  $K_3InF_6$  :  $a = \sqrt{3}a_i$  et  $c \approx \sqrt{6}a_i$  et  $a_o \approx b_o \approx \frac{\sqrt{6}}{2}a_i$ ,  $c_o \approx c_i$ .

Par recuit, il y a organisation vers la structure la plus centrosymétrique, soit la structure cubique. Or, le procédé sol-gel est connu pour abaisser les températures de recuit. Nous formons donc dès  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  le composé cubique sans passer par la forme orthorombique. Il y aurait donc modification de la structure de cet intermédiaire réactionnel par modification des ligands liés à l'indium.

Après l'étude des mécanismes réactionnels sol-gel de  $K_3InF_6$  sur poudre et films, nous nous intéresserons essentiellement à la synthèse de films minces de fluorures pour applications optiques. La suite de ce chapitre sera donc consacrée à l'étude des films minces de fluorure de plomb co-dopés ytterbium-erbium (20-10 %) déposés sur des monocristaux de  $CaF_2$  : leur synthèse, leur méthode de dépôt ainsi que leur état de surface, leur épaisseur et leur indice de réfraction.

### **III- Films minces : synthèse et caractérisations**

La synthèse des films et leur caractérisation de surface et optogéométrique sont présentées dans cette partie.

#### *III-1-Synthèse des films minces de fluorures de plomb co-dopés ytterbium-erbium*

Les films de  $\beta\text{-PbF}_2\text{:Yb-Er}$  (20-10 %) sont préparés à partir du sol décrit en début de ce chapitre dans le tableau II-4 : les acétates des métaux désirés sont dissous en quantité stoechiométrique dans de l'isopropanol et de l'acide trifluoroacétique.

Des monocristaux de  $CaF_2$  de dimension (20 x 40 x 2 mm) sont trempés par « dip-coating » dans la solution à vitesse et humidité contrôlées. La température ne peut pas être contrôlée avec l'appareil utilisé bien qu'elle soit un paramètre important dans les expériences de « dip-coating », les manipulations ont donc été réalisées à des périodes où la température de la pièce était constante. Le schéma II-15 représente le principe de l'appareil de dip-coating utilisé au

cours de cette thèse. Outre ce dispositif représentant le substrat pincé et le flacon de solution, des capteurs d'humidité et de température étaient installés dans le chambre de dip-coating. Comme on peut le voir sur le schéma II-15, le substrat qui va recevoir la solution ( $\text{CaF}_2$  dans cette étude) est fixe. Le béccher contenant la solution est mobile et c'est par sa vitesse de descente que l'on va contrôler la vitesse de dépôt.

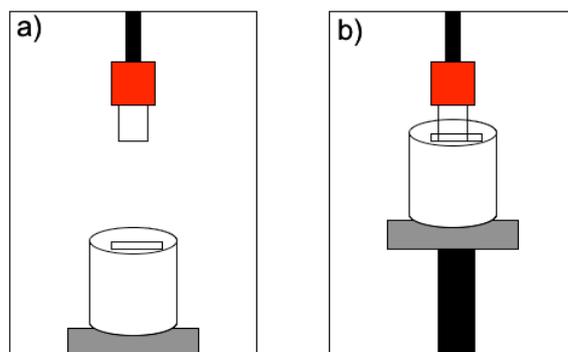


Figure II-15 : schéma de dip-coating, a) avant et après que le film ait été déposé ; b) pendant le dépôt du film.

Les conditions de température, humidité et vitesse de trempage sont résumées dans le tableau II-13.

Fluorure	Vitesse (mm/s)	Humidité (%)	Température (°C)
$\beta\text{-PbF}_2\text{:Yb-Er (20-10 \%)}$	2.6	15	20

Tableau II-13 : conditions de dip-coating pour  $\text{PbF}_2\text{:Yb-Er (20-10 \%)}$ .

A ce stade de l'expérience, les films n'ayant pas été recuits, ils sont constitués d'un composé organométallique. Nous souhaitons connaître la température minimale à laquelle nous devons recuire nos films afin d'obtenir un composé cristallisé et exempt de résidus organiques. Pour cela, nous procédons comme nous l'avons fait pour  $\text{K}_3\text{InF}_6$ . Une partie du sol de  $\text{PbF}_2$  a été évaporée, nous obtenons ainsi une poudre sèche organométallique, précurseur de  $\text{PbF}_2$ . Nous en réalisons une analyse ATD/TG afin d'observer la température de formation du fluorure de plomb. Le spectre ATD/TG est présenté sur la figure II-16.

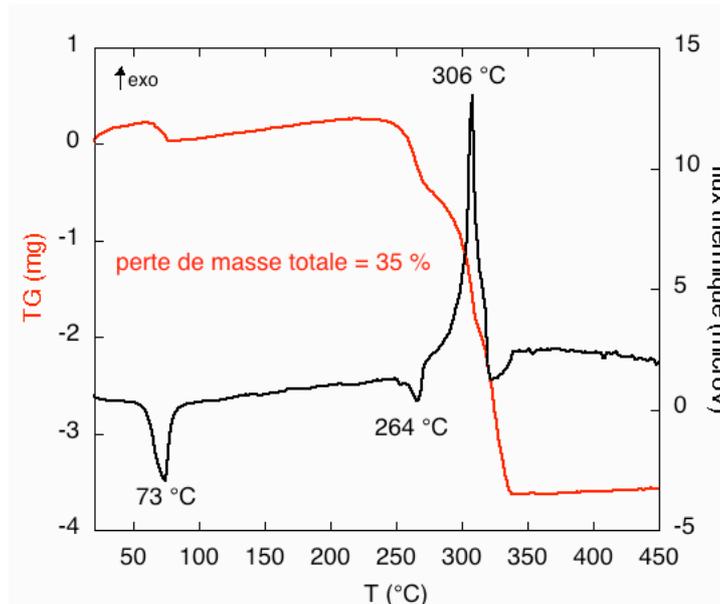


Figure II-16: diagramme ATD/TG du précurseur de  $PbF_2$ .

Ce thermogramme nous montre tout d'abord une légère perte de masse vers 75  $^{\circ}C$  pouvant correspondre à la perte de molécules d'eau et à la formation du trifluoroacétate métallique. La réaction de décomposition du trifluoroacétate de plomb en fluorure de plomb se produit vers 306  $^{\circ}C$ . Nous pouvons donc recuire nos films à partir de cette température pour avoir des films de bonne qualité cristalline.

Nous les soumettons à un chauffage sous argon afin d'éliminer les composés organiques et de former le fluorure. Les films sont recuits à 450  $^{\circ}C$  pendant 30 minutes avec une vitesse de montée de chauffe de 5  $^{\circ}C/min$ .

Dans un premier temps, nous n'avons fait qu'un dépôt monocouche afin d'étudier l'épaisseur et les caractéristiques d'un film mince. Nous avons ensuite réalisé des films multi-couches. La technique couramment utilisée pour faire des multi-dépôts est de faire un dépôt par dip-coating et de placer le film dans un four préchauffé à la température de recuit souhaitée en ne laissant le film que quelques secondes (voire quelques minutes) à cette température et de refaire un dépôt par-dessus, etc. Cette méthode est malheureusement inadaptée à nos expériences car les monocristaux de  $CaF_2$  sont trop fragiles pour subir des chocs thermiques de ce type. En effet, des fêlures dans le substrat sont apparues dès l'introduction des monocristaux dans le four à 450  $^{\circ}C$ . Afin de faire nos films multi-couches, nous procédons de la même façon que pour un film monocouche, un recuit avec une rampe de 5  $^{\circ}C/min$  est effectué entre chaque dépôt.

Le système que nous avons étudié dans sa totalité est  $\beta\text{-PbF}_2\text{:Yb-Er}$  (20-10 %). Cinq films ont été réalisés à partir de cette solution, de un à cinq dépôts par film. D'autres films à partir de sols différents (d'autres dopages de  $\text{PbF}_2$  par de l'erbium et / ou de l'ytterbium) ont été réalisés mais ne seront caractérisées que par diffraction des rayons X.

### III-2-Characterisation par DRX.

Les films peuvent croître de deux façons sur les substrats : par simple contact sur la surface ou par épitaxie. Dans le second cas, il faut qu'il y ait une concordance des mailles de chacun des deux matériaux concernés : le film et le substrat. Les deux composés sont de structure fluorine de paramètre  $a = 5.45 \text{ \AA}$  et  $5.95 \text{ \AA}$  pour  $\text{CaF}_2$  et  $\beta\text{-PbF}_2$  respectivement. La figure II-17 représente les mailles de  $\text{CaF}_2$  et  $\beta\text{-PbF}_2$  montrant que pour le rapport 10 / 11 et leurs multiples (10 mailles de  $\beta\text{-PbF}_2$  et 11 mailles de  $\text{CaF}_2$ ) elles coïncident. Ceci est matérialisé par le cercle sur la figure II-17. Le fait que les phases  $\text{CaF}_2$  et  $\beta\text{-PbF}_2$  soient commensurables, autorise la croissance du film par épitaxie.

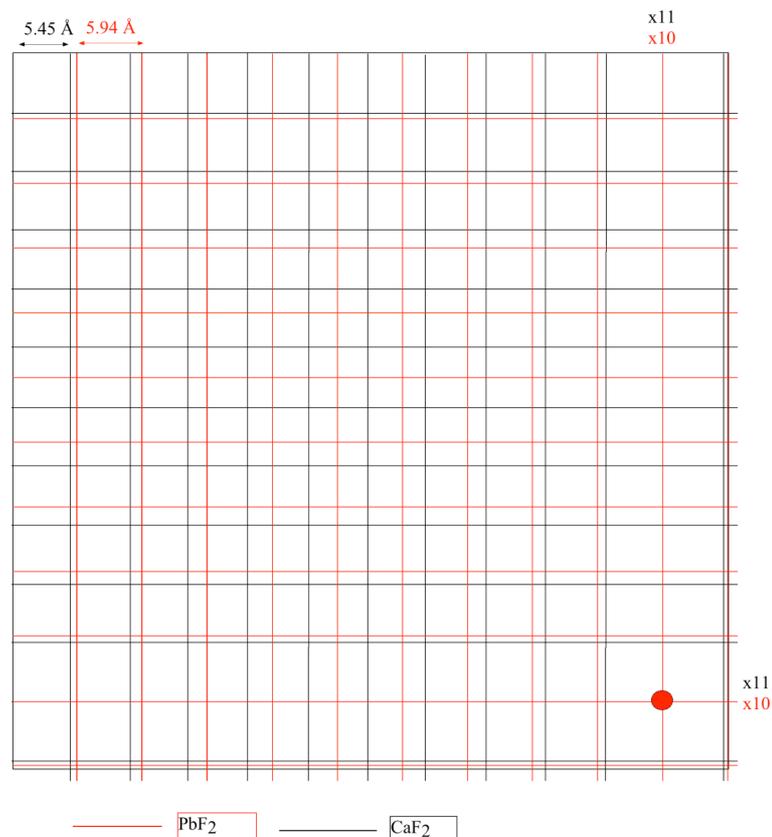


Figure II-17 : mailles de  $\text{CaF}_2$  et  $\beta\text{-PbF}_2$ .

Les diffractogrammes X de films déposés sur des monocristaux de  $\text{CaF}_2$  sont présentés figure II-18.

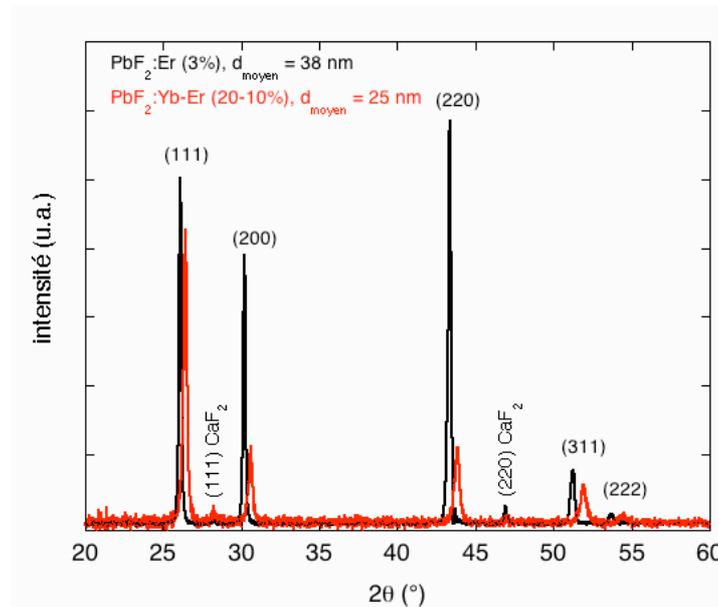


Figure II-18 : diffractogrammes X de films de  $\beta\text{-PbF}_2$  déposées sur des monocristaux de  $\text{CaF}_2$ .

Trois remarques peuvent être faites à propos de la figure II-18 :

- Tout d'abord, nous pouvons constater que seule la phase cubique  $\beta\text{-PbF}_2$  a été synthétisée, aucun pic de la phase orthorombique  $\alpha\text{-PbF}_2$  n'étant présent sur le diffractogramme.
- La seconde remarque est que les faces sur lesquelles ont été déposées les solutions sol-gel ne sont pas identiques. Le diffractogramme de  $\text{PbF}_2:\text{Er}$  (3 %) montre la présence de la raie (220) de  $\text{CaF}_2$  tandis que celui de  $\text{PbF}_2:\text{Yb-Er}$  (20-10 %) présente la raie (111) de  $\text{CaF}_2$ .
- Enfin, les films présentent une orientation préférentielle selon les plans de surface de  $\text{CaF}_2$ . Cependant, il ne s'agit pas d'épitaxie pure car, si cela avait été le cas, les diffractogrammes X des films auraient été ceux de monocristaux et il n'y aurait eu que le pic de Bragg correspondant aux plans de  $\text{CaF}_2$  respectifs sur lequel les films ont été déposés. Or ce n'est pas le cas, tous les pics de  $\text{PbF}_2$  sont présents mais avec une orientation préférentielle.

Le tableau II-14 regroupe les valeurs des intensités relatives des pics de Bragg théoriques (fiche JCPDS 89-5516) et dans le cas des orientations préférentielles observées sur les diffractogrammes figure II-18.

(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Intensités relatives théoriques	100	31	49	40	8
Intensités relatives dépôt sur (111) CaF <sub>2</sub>	100	27	34	20	4
Intensités relatives dépôt sur (220) CaF <sub>2</sub>	79	58	100	18	3

Tableau II-14 : intensités relatives des pics de Bragg de PbF<sub>2</sub> théoriques et dans le cas des films déposés sur deux faces de CaF<sub>2</sub>.

Les intensités relatives sont donc différentes de celles théoriques en fonction de la face de dépôt des films.

Dépôt sur la face (111) de CaF<sub>2</sub> : Les valeurs des intensités des pics (2kl) sont inférieures aux valeurs théoriques, la (311) également. Le pic (111) est donc nettement surexprimé par rapport à tous les autres.

Dépôt sur la face (220) de CaF<sub>2</sub> : Les valeurs des intensités relatives des (2hk), sauf la (222) un peu à part car son intensité est toujours très faible, sont supérieures aux valeurs attendues. Au contraire des intensités des (h11) dont les valeurs sont diminuées.

Les dépôts des films se font donc par épitaxie partielle mais les orientations préférentielles n'ont pas exactement le même comportement. En effet, pour le dépôt sur la face (111), seule la (111) est surexprimée et pas les (h11) tandis que pour le dépôt sur la face (220), toutes les (2hk) sont surexprimées.

### *III-3- Caractérisation de surface des films*

L'aspect de surface des films est un paramètre très important pour le guidage optique. En effet, les craquelures, les défauts de surface de type trou et la rugosité sont des obstacles à la propagation de la lumière dans un film.

Les films sont nommés J12a, J12b, J12c, J12d et J12e selon le tableau II-15.

film	J12a	J12b	J12c	J12d	J12e
Nb de dépôts	1	2	3	4	5

Tableau II-15 : dénomination des films minces de  $\text{PbF}_2:\text{Yb-Er}$  (20-10 %)

Tout d'abord, les films sont observés macroscopiquement. Les photographies de la figure II-19 présentent ces observations.

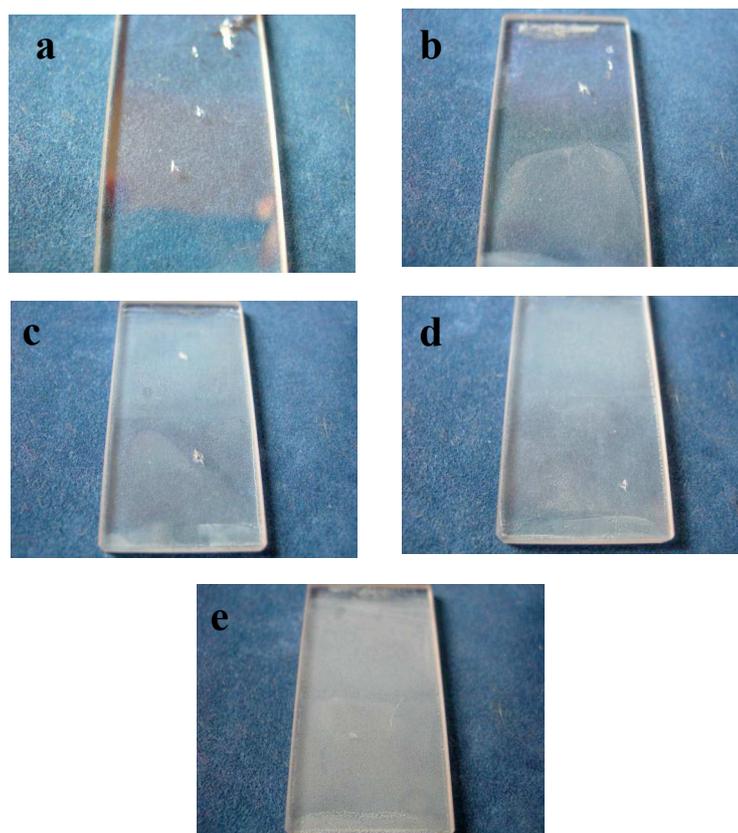


Figure II-19 : photographies des films J12a – J12e.

Ces photographies permettent de voir à l'œil la différence de rugosité et d'épaisseur entre chaque film. En effet, les films J12a et J12b sont transparents avec quelques effets d'irisation. Dès le troisième dépôt, soit le film J12c, les films deviennent de plus en plus opaques et des effets de surface sont visibles. Sur chaque film, on peut observer deux zones, celles-ci sont dues à la méthode de recuit. En effet, les films sont déposés dans une nacelle en platine dont la hauteur correspond à la moitié de la hauteur du film. Cette différence crée une marque sur le film. De plus, les deux parties du film ne sont pas recuites dans des conditions parfaitement similaires. Une partie est contenue dans la nacelle de platine et l'autre est dans le four directement. La figure II-20 représente le système film-nacelle de platine.

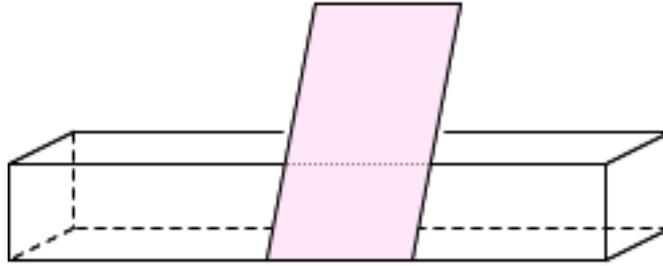
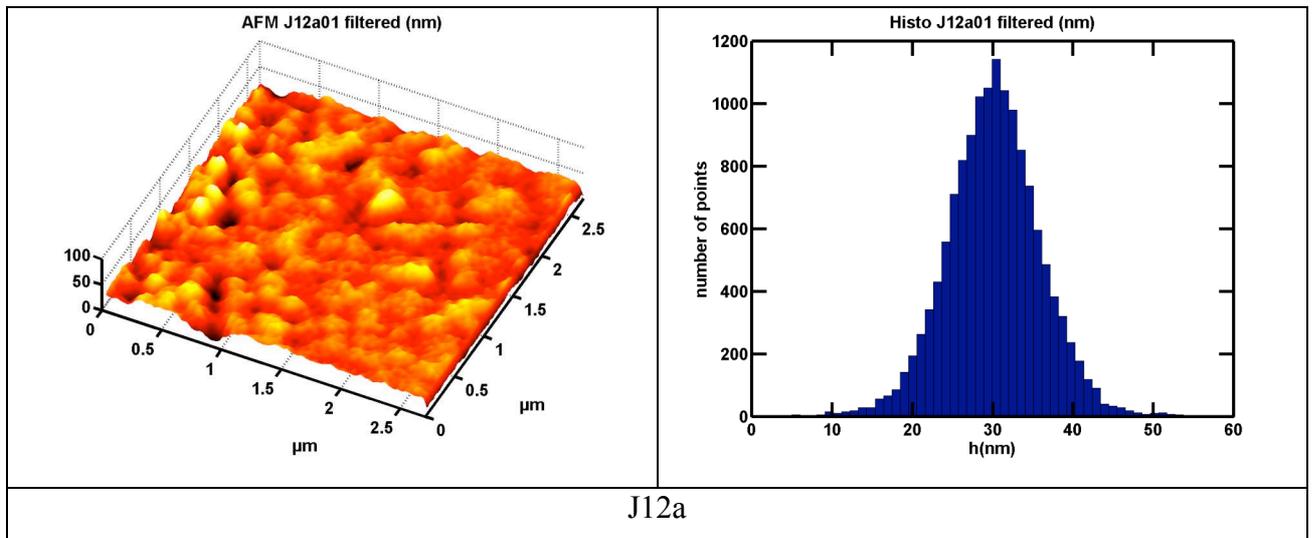


Figure II-20 : représentation d'un film déposé dans la nacelle de platine utilisée pour les recuits.

En disposant d'une nacelle en platine de hauteur plus importante permettant d'introduire le film dans toute sa longueur dans la nacelle, on pourrait éviter les marques et surtout les films « bi-zones ».

Afin de caractériser précisément la surface des films de  $\text{PbF}_2:\text{Yb-Er}$  (20-10 %), nous avons réalisé des observations par AFM.

Le film J12d n'a pu être observé, les résultats obtenus pour les quatre autres sont présentés sur la figure II-21.



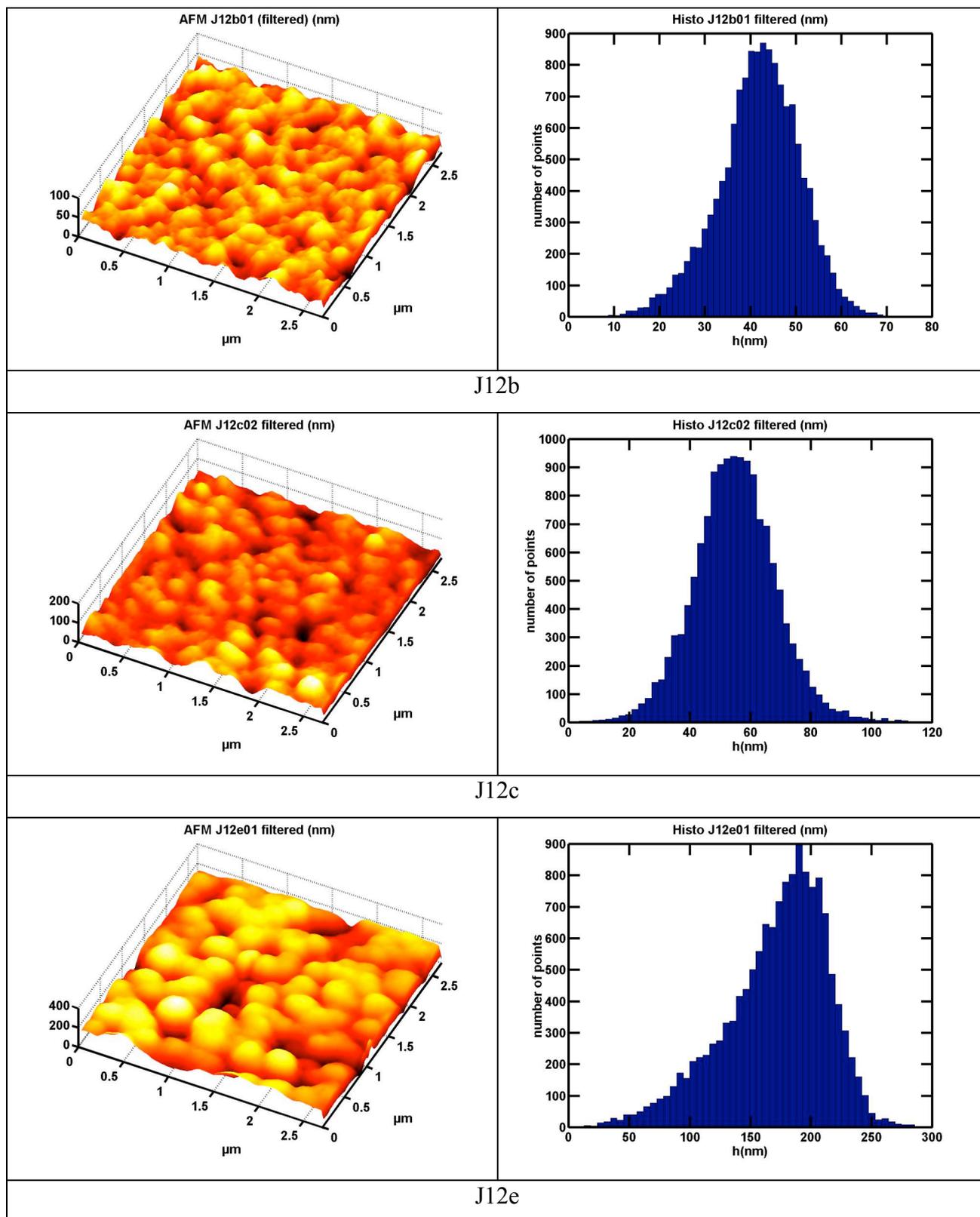


Figure II-21 : observations AFM des films J12a, J12b, J12c et J12e.

Les courbes d'AFM en 3D présentent une évolution de structure au fur et à mesure que le nombre de dépôts augmente. L'AFM de J12a est très plat tandis que celui de J12e présente des îlots de diamètre et hauteur relativement importants.

La rugosité se calcule d'après les histogrammes en mesurant leur largeur à mi-hauteur. Le tableau II-16 reprend les valeurs de la rugosité pour chaque film en fonction du nombre de dépôts. L'incertitude liée à la mesure est inférieure à 5 nm.

Film	J12a	J12b	J12c	J12e
Nb de dépôts	1	2	3	5
Rugosité (nm)	10	20	30	75

Tableau II-16 : rugosité des films en fonction du nombre de dépôts

Les deux zones du film J12c, dues au recuit, ont été observées. Les rugosités sont quasiment identiques, mais les épaisseurs sont visiblement différentes comme on peut le voir sur la figure II-19 d. Les zones se différencient par le fait que lorsque l'on se place à la limite des deux zones, un plateau est observé. Il y a donc sur ce film deux épaisseurs différentes mais chacune de même rugosité, celle présentée sur la figure II-21.

La rugosité augmente en fonction du nombre de dépôts. Elle atteint des valeurs très importantes (75 nm) pour 5 dépôts consécutifs.

Bien que les rugosités ne soient pas négligeables, les images d'AFM montrent une bonne homogénéité de la surface. Les films sont rugueux mais de manière homogène sur toute leur surface.

### *III-4-Caractérisation optogéométrique des couches minces*

La caractérisation optogéométrique des couches minces consiste à mesurer l'indice de réfraction ainsi que l'épaisseur des films. La méthode la plus adaptée à ces mesures est la méthode des m-lines décrite précédemment dans ce chapitre.

Les mesures n'ont pu être faites que sur les films J12a et J12b. En effet, aucun couplage de la lumière n'a pu être observé pour les films réalisés par plus de deux dépôts. La rugosité est un paramètre limitant du couplage optique : nous avons observé qu'une rugosité supérieure à 20 nm est trop importante pour permettre le couplage de la lumière avec le guide.

Les valeurs des angles d'incidence  $i_m$  pour chaque mode et chaque longueur d'onde sont présentées dans le tableau II-17.

film	J12a				J12b			
	TE	TM	n	e (nm)	TE	TM	n	e (nm)
$i_m^\circ (\lambda = 488 \text{ nm})$	-22.260	-28.198	1.75701	146.7	-11.456	-14.667	1.7631	284
$i_m^\circ (\lambda = 514.5 \text{ nm})$	-22.828	-28.641	1.74796	151.2	-11.991	-15.453	1.75704	287
$i_m^\circ (\lambda = 543.5 \text{ nm})$	-23.101	-28.838	1.7394	158.1	-12.546	-16.170	1.7484	295
$\bar{e}$ (nm)	<b><math>152 \pm 6 \text{ nm}</math></b>				<b><math>289 \pm 6 \text{ nm}</math></b>			

Tableau II-17 : épaisseurs et indice de réfraction des films J12a et J12b

L'épaisseur du film J12a (monocouche) est donc d'environ 150 nm. Cette épaisseur est quasiment doublée lorsque l'on fait un second dépôt.

L'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les deux films étudiés (J12a et J12b) est présentée sur la figure II-22.

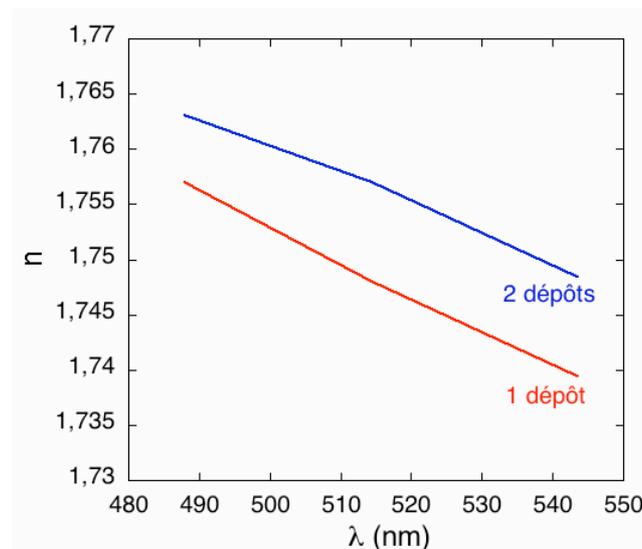


Figure II-22 : évolution des indices de réfraction des films J12a et J12b en fonction de la longueur d'onde

Le film le plus épais (J12b) est également celui possédant l'indice de réfraction le plus élevé. Or les indices de réfraction dépendent de la densité des films. Le second dépôt de solution sur le film J12b permet de combler la porosité issue du premier dépôt. Le film J12b est donc plus dense que le film J12a ne possédant qu'un dépôt. L'indice de réfraction du film J12b est donc logiquement plus élevé que celui du film J12a.

Des mesures d'ellipsométrie sur les films permettraient de déterminer s'ils sont constitués d'une unique couche ou si on observe une séparation entre chaque dépôt effectué. Ainsi, il serait possible d'évaluer s'il y a une évolution de l'indice de réfraction en fonction de la densité des couches constituant les films. Cependant, ces mesures n'ont pas encore pu être réalisées.

Quoi qu'il en soit, la rugosité est relativement importante par rapport à l'épaisseur du film, environ 1/15 de son épaisseur. Des images d'AFM ont été réalisées sur les monocristaux de  $\text{CaF}_2$  servant de substrat aux films. L'image AFM ainsi que l'histogramme d'un substrat sont présentés figure II-23.

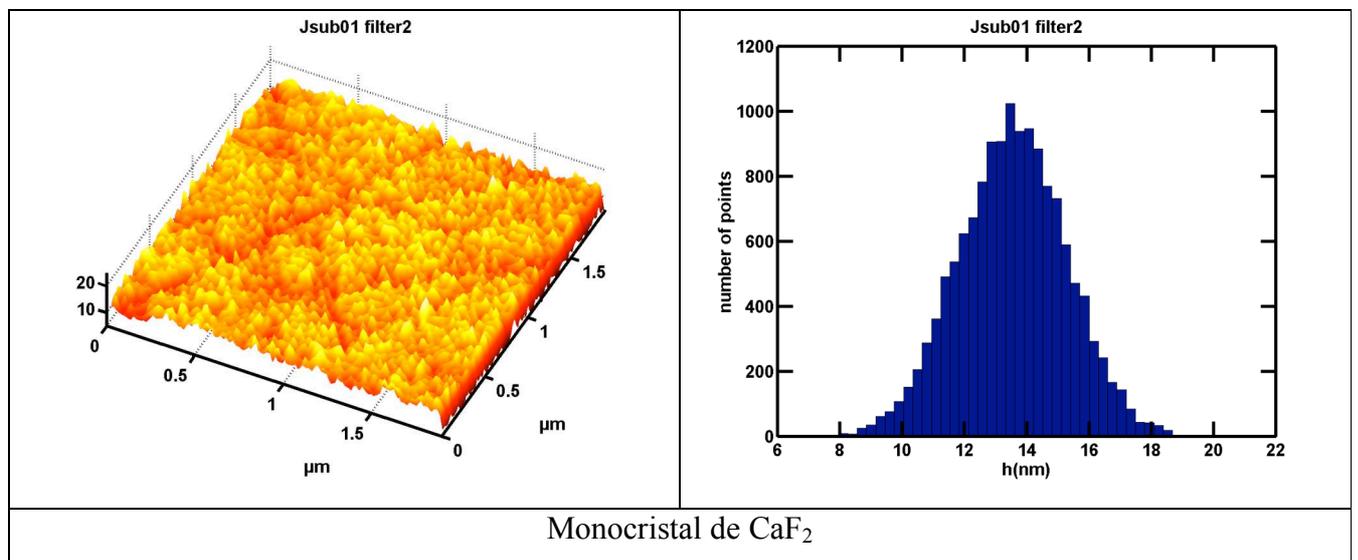


Figure II-23 : AFM d'un monocristal de  $\text{CaF}_2$  utilisé comme substrat de couche mince

On peut observer sur l'image 3D une certaine rugosité et des rayures sûrement dues au polissage des cristaux lors de leur usinage. L'histogramme présente une rugosité de 5 nm. Si les dépôts étaient effectués sur des faces de clivage du cristal de  $\text{CaF}_2$ , la rugosité du substrat serait *a priori* moindre et la qualité de surface des films meilleure.

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé des intermédiaires réactionnels de  $K_3InF_6$  grâce à des cristaux obtenus à partir de sols. Les trois intermédiaires caractérisés montrent une évolution des molécules précurseur d'acétates vers un trifluoroacétate. Les acétates sont progressivement remplacés par des ligands trifluoroacétates. La dernière molécule caractérisée est un trifluoroacétate d'indium qui, après recuit, conduit au fluorure  $K_3InF_6$ .

La suite de ce chapitre a été dédiée à l'élaboration et la caractérisation de films minces du fluorure  $PbF_2$ : Yb-Er (20-10 %). Ces films ont été obtenus par dip-coating et différentes épaisseurs ont été obtenues. Elles varient de 150 nm pour un dépôt (film transparent) à plusieurs centaines de nanomètres pour 5 dépôts successifs (film opaque).

- [1] P.Y. Jia *Journal of luminescence*, 122-123 **2007** 134-136
- [2] S. Fujihara, S. Ono, Y. Kishiki, M. Tada, T. Kimura, *J. Fluorine Chem.* 105 **2000** 65
- [3] S. Fujihara, Y. Kishiki, T. Kimura, *J. Alloys Compd.* 333 **2002** 76
- [4] *International tables for X-ray for crystallography*, vol. Iv, Kynoch press **1974**
- [5] R. Ulrich, R. Torge, *Appl. Optics*, 12 **1973** 2901-2908
- [6] C. Leluyer, Thèse 1996, Université Lyon 1
- [7] K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, fourth ed, Wiley, New-York, **1986**, p. 232
- [8] A. de Kozak, N. Dupont, P. Gredin, R. Riou, *Solid State Sciences*, 1 **1999** 409-419
- [9] D.G. Samsomenko, M.N. Sokolov, A.V. Virovets, N.V. Pervukhina and V.P. Fedin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001** 167-172
- [10] Z. Yi, C. Chen, S. Li, H. Meng, Y. Cui, Y. Yang and W. Pang, *Inorg. Chem. Commun.* 8 **2005** 166-169
- [11] R.M. Zakalukin, A.I. Boltalin, N.G. Furmanova and S.I. Troyanov, II National Crystal Chemical Conference, Chernogolovka, Russia, **May 2000**  
(<http://www.icp.ac.ru/conferences/old/NCCC/abstracts/Zakalyukin.html#English>)
- [12] S.Y. Mao, M.R. Li, Y.X. Huang, J.X. Mi, H.H. Chen, Z.B. Wei and J.T. Zhao, *J. Solid State Chem.* 165 **2002** 209-213
- [13] NIST chemistry WebBook, standard reference database, number 69, **March, 2003** release (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>)
- [14] S. Fujihara, S. Ono, Y. Kishiki, M. Tada and T. Kimura, *J. Fluorine Chem.* 105 **2000** 65-70.
- [15] E.P. Serjeant, B. Dempsey (Eds), *Ionization Constants of Organic Acids in Solution*, Pergamon Press, Oxford, UK, 1979 IUPAC Chemical Data Series No. 23
- [16] J.M. Réau, K. Aliouane, M. Hamadène, A. Guehria, M. El Omari, J. Grannec and J. Ravez, *Solid State Ionics*, 127 (3-4) **2000** 301-308.

# CHAPIRE 3



Ce chapitre est consacré à la synthèse et à la caractérisation de nanoréacteurs non-aqueux permettant la réalisation de nanoparticules de fluorures binaires ( $\text{CaF}_2$  et  $\text{PbF}_2$ ) purs ou dopés par des ions de terres rares (erbium et/ou ytterbium).

Nous avons choisi ces matériaux car la méthode de synthèse est nouvelle et il fallait la valider avec des matériaux simples, connus pour être des matrices aisément dopables par des terres rares.

Nous avons cherché à comparer la synthèse de ces deux matériaux dans les nanoréacteurs non-aqueux. Pour cela, nous avons comparé l'influence de chacune des deux terres rares Yb et Er sur les deux matrices fluorées  $\text{CaF}_2$  et  $\text{PbF}_2$ . Nous avons également étudié la capacité d'insertion des différentes terres rares dans chacune des deux matrices. Une partie de ce chapitre présente la synthèse de nanoparticules de fluorure de plomb co-dopées ytterbium-erbium de tailles adaptées à l'imagerie en champ proche sans qu'un usinage soit nécessaire pour réduire leur taille. De plus les particules utilisées permettent d'atteindre des tailles inférieures à celles obtenues par usinage ( $< 300$  nm).

Mais tout d'abord intéressons-nous aux nanoréacteurs qui ont permis d'obtenir les nanoparticules, sujet de cette étude.



## **I- Synthèse et caractérisation de nanoréacteurs non-aqueux pour la synthèse de nanoparticules fluorées optiquement actives.**

Dans un premier temps, l'étude ne porte que sur les nanoréacteurs non-aqueux. Une fois ce système étudié, les nanoparticules fluorées seront caractérisées. Rappelons tout d'abord pourquoi nous avons voulu développer un tel système non-aqueux pour la synthèse de nanoparticules fluorées dopées terres rares avec pour objectif des applications en luminescence.

De nombreuses études spectroscopiques ont montré que la présence de centres piègeurs de luminescence, tels que les groupements hydroxyles, induisaient une décroissance rapide de la durée de vie des états excités des terres rares. Afin de s'affranchir de la présence de tels centres, nous avons envisagé une synthèse dans des solvants non-aqueux.

### *I-1-Synthèse des nanoréacteurs non-aqueux.*

Nous nous sommes inspirés des synthèses micellaires inverses permettant d'obtenir des particules de taille nanométrique.

L'isopropanol est le solvant utilisé comme solvant de réaction : c'est dans ce solvant que se dérouleront les réactions de précipitation des fluorures.

Le polystyrène est le surfactant du système. Il n'a jamais été utilisé comme surfactant seul, uniquement dans des systèmes de type copolymères à blocs [1]. Cependant, ces copolymères n'ont à notre connaissance jamais été utilisés pour la synthèse de nanoparticules fluorées.

Le second solvant utilisé dans cette synthèse est le solvant permettant la dissolution du polystyrène, le tétrahydrofurane (THF). Le protocole de synthèse consiste premièrement à dissoudre 1.05 g de polystyrène dans 7.12 mL de THF puis après homogénéisation à ajouter 3.83 mL d'isopropanol. La solution est ensuite agitée 30 minutes. Ces proportions correspondent à un pourcentage volumique  $\% \frac{V_{\text{isopropanol}}}{V_{\text{THF}}} = 54 \%$ . Au-dessus de ce pourcentage,

le volume d'isopropanol ajouté induit une re-précipitation du polystyrène. La synthèse est résumée sur la figure III-1.

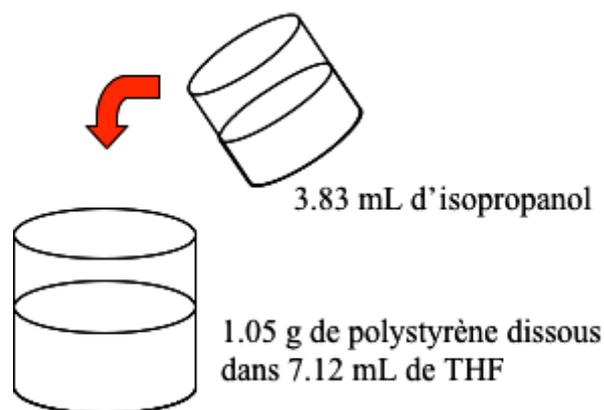


Figure III-1 : schéma de synthèse des nanoréacteurs non-aqueux

Le THF et l'isopropanol sont des solvants miscibles dans des conditions « normales ». C'est-à-dire que lorsque ces solvants sont introduits dans un bécher sans ajout d'autre réactif chimique, ils sont miscibles ; aucune séparation de phase n'est observable. Cependant, en présence de polystyrène, il y a séparation de phases. Cette séparation de phase n'est pas macroscopique, mais des expériences de diffusion de lumière ont pu mettre, dans un premier temps, en évidence la présence de nano-objets dans la solution à  $\% \frac{V_{\text{isopropanol}}}{V_{\text{THF}}} = 54\%$ . La dispersion en taille des nano-objets observés par diffusion de lumière est représentée figure III-2, leur diamètre moyen est de 13 nm. Mais leur nature ne peut être déterminée par ces expériences.

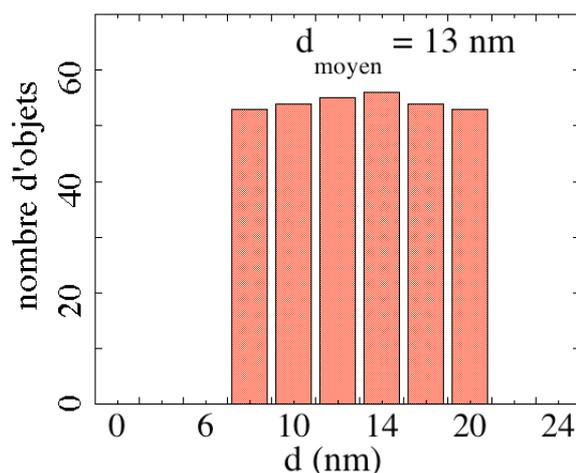


Figure III-2 : diffusion de lumière de la solution  $\% \frac{V_{\text{isopropanol}}}{V_{\text{THF}}} = 54 \%$ .

## *I-2-Caractérisation des nanoréacteurs non-aqueux.*

Par ce type de synthèse, soit des objets de type micellaire peuvent se former, soit une microémulsion, soit des monomères de styrènes peuvent se disperser dans un milieu homogène constitué d'un mélange des deux solvants cités précédemment. Dans le premier cas, des nano-gouttes d'isopropanol sont encapsulées dans des coquilles rigides de polystyrène dispersées dans du THF. Dans le second cas, des nano-gouttes d'isopropanol sont dispersées dans une solution homogène de polystyrène dissous dans du THF.

Afin d'apporter un début de réponse à cette question, des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) ont été réalisées sur des solutions à pourcentages volumiques isopropanol/THF variables : 10, 20, 30, 40 et 54%. Nous avons choisi la valeur 54 % car c'est le maximum de solubilité possible de l'isopropanol dans une solution de polystyrène et de THF. En effet, au-delà de cette valeur, le polystyrène se re-condense en « boulettes » blanches.

### I-2-a-Rappel sur la diffusion de neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering : SANS)

Ces expériences ont été réalisées avec l'aide de José Teixeira au Laboratoire Léon Brillouin au CEA de Saclay sur l'appareil PAXE. La longueur d'onde utilisée est de 6 Å, la distance au détecteur est  $D = 3.6$  m, la collimation à 5 m est, pour le diaphragme 1, de 7 mm et pour le 3 de 14 mm.

La diffusion de neutrons aux petits angles permet de caractériser des objets de types micellaires dont les tailles varient autour de 100 Å, ce qui correspond à ce que nous avons pu déterminer par diffusion de lumière.

La particularité de la technique « neutrons » est que les neutrons pénètrent la matière et interagissent avec le noyau atomique. Le paramètre déterminant de cette technique est la densité de longueur de diffusion,  $\rho$  ( $\text{cm}^{-2}$ ) :

$$\rho = \frac{\sum b_{coh}}{V_m} \quad (\text{éq. III-1})$$

avec  $V_m = \frac{M_w}{DN_A}$  ( $\text{cm}^3$ ),  $b_{coh}$  étant le coefficient de diffusion atomique (cm),  $D$  la densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),  $N_A$  le nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ ) et  $M_w$  la masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ ).

Lorsqu'une solution est étudiée par SANS, chaque densité de longueur de diffusion est calculée et placée sur une échelle. Ainsi, une molécule contrastera par rapport aux autres et l'on saura ce que l'on étudie exactement. Cependant, afin que la partie des objets que l'on veut observer soit la plus visible, on peut artificiellement augmenter le contraste. Les solvants sont généralement remplacés par leurs analogues deutérés puisque les coefficients de diffusion atomique de l'hydrogène et du deutérium sont très différents ( $b_{H,coh} = -0.3741 \cdot 10^{-12}$  cm,  $b_{D,coh} = 0.6671 \cdot 10^{-12}$  cm).

### I-2-b-Caractérisation des nanoréacteurs non-aqueux par SANS

Nous avons voulu observer la diffusion du polystyrène par rapport au THF et à l'isopropanol. Nous avons pour cela synthétisé des solutions à base de polystyrène « classique » et de solvants deutérés. Les densités de longueur de diffusion ainsi représentées sur une échelle (figure III-3) montrent que l'on a bien un contraste entre le polystyrène et les solvants.

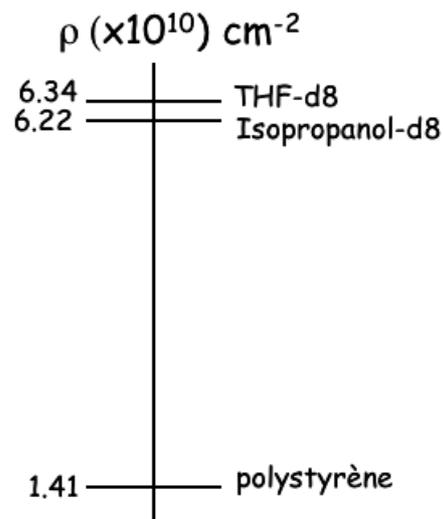


Figure III-3 : échelle des densités de longueur de diffusion

Après enregistrement des différents échantillons et soustraction du bruit et des défauts dus au détecteur, le premier renseignement que l'on obtient des données est le rayon de giration des objets,  $R_g$ . Si l'objet étudié est une sphère pleine, alors on pourra en déduire le rayon de l'objet :

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad (\text{éq. III-2})$$

Si l'objet étudié est une sphère vide dont l'épaisseur est faible devant le diamètre :  $R \sim R_g$ .

Pour cela, on utilise l'approximation de Guinier en traçant la courbe, issue de l'équation III-3 :

$$I(Q) = \frac{N_{mic}}{V_{éch}} V^2 K^2 P(Q) \quad (\text{éq. III-3})$$

avec  $P(Q)$  le facteur de forme,  $V$ , le volume de l'objet et  $K$  le contraste :  $K = \Delta\rho = \rho_0 - \rho$  ( $\text{cm}^{-2}$ ) avec  $\rho = \rho_{polystyrène}$  et  $\rho_0 = \% \rho_{THF} + \% \rho_{isopropanol}$ . Lorsque  $Q \rightarrow 0$ , l'équation III-3 s'écrit :

$$\lim_{Q \rightarrow 0} I(Q) = \frac{N_{mic}}{V_{éch}} V^2 K^2 \exp\left(-\frac{Q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (\text{éq. III-4})$$

Dans ce cas, lorsque l'on trace  $\ln(I) = f(Q^2)$ , on obtient la pente  $-\frac{R_g^2}{3}$  et ainsi le rayon de giration  $R_g$ .

La figure III-4 représente les rayons de giration calculés à partir du tracé des courbes  $\ln(I) = f(Q^2)$  pour les échantillons à volume croissant d'isopropanol d-8 et volume constant de THF-d8.

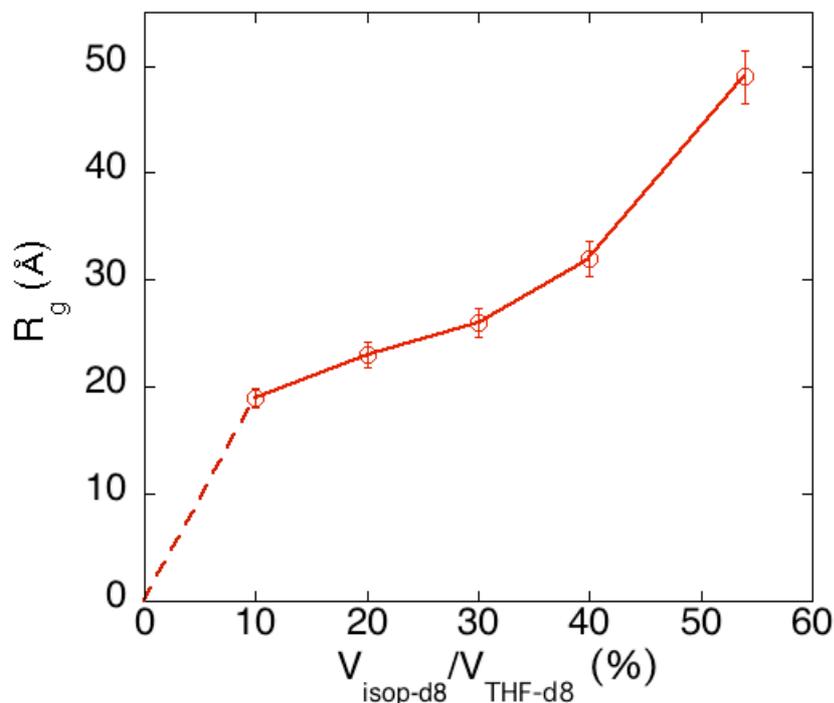


Figure III-4 : Rayons de giration des nanoréacteurs à différents taux d'isopropanol

Les rayons de giration ne sont pas linéaires en fonction du taux d'isopropanol ajouté. Nous pouvons observer une partie pseudo-linéaire pour des rapports  $\% \frac{V_{\text{isopropanol}}}{V_{\text{THF}}}$  variant de 10 à 40 %. Ceci peut être attribué au fait que pour des valeurs inférieures à 10 %, nous n'avons que la valeur 0 % pour laquelle les objets n'existent pas. Pour les valeurs supérieures à 40 %, il est probable que l'on arrive aux limites de dissolution de l'isopropanol dans le système THF / polystyrène. En effet, au-delà de 54 % d'isopropanol, on ne forme plus de solution homogène mais le polystyrène se re-condense dans l'isopropanol.

Le tracé des courbes  $\log I = f(\log(Q))$  permet de voir si les systèmes sont plutôt de type micellaire ou si les polymères sont dispersés dans les solvants de façon homogène. Le paramètre qui permet de choisir l'une ou l'autre hypothèse est la pente aux grands Q, figure III-5. Si cette pente est proche de -1, le système est de type « polymères en solution », si elle est de -4 alors ce sont des objets compacts bien définis plutôt sphériques. Il y a, bien entendu, des cas intermédiaires. Les pentes peuvent atteindre la valeur de -2 lorsque les objets sont de type coquille, c'est-à-dire des objets plutôt sphériques mais non compacts. Leur cœur serait constitué d'un liquide dont la densité de longueur de diffusion serait proche de celle du solvant extérieur. Toutes les valeurs de pentes de -2 à -4 sont possibles en fonction de la coquille et de sa rugosité de surface.

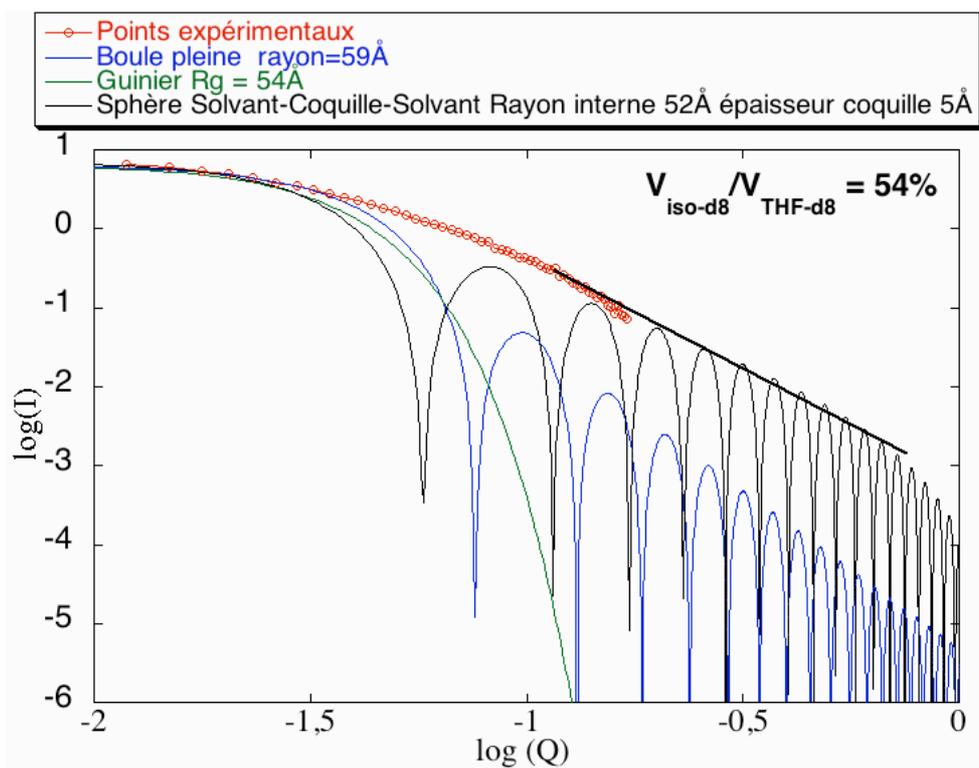


Figure III-5 : courbe  $\log(I)=f(\log(Q))$  pour le rapport isopropanol-d8 / THF-d8 = 54 %.

La courbe expérimentale sur la figure III-5 ne présente pas d'oscillations contrairement aux courbes théoriques représentées pour une boule pleine ou une coquille. Le fait que l'on n'observe pas ces oscillations expérimentalement n'est pas surprenant et n'invalide pas le modèle. D'une part, la résolution expérimentale de l'appareil ne permet pas d'observer ces oscillations dans un système. D'autre part, une dispersion en taille et en forme des objets diminuent également ces oscillations puisque leur position en  $\log(Q)$  dépend du rayon de l'objet. De plus, les surfaces des nanoréacteurs ne sont pas homogènes.

Les courbes de la figure III-5 permettent tout de même de démontrer qu'il s'agit de sphères solvant-coquille-solvant, c'est-à-dire probablement des micelles de polystyrène à cœur d'isopropanol. En effet, nous avons le choix entre une sphère pleine (courbe bleue) et une coquille (courbe noire). Les points expérimentaux s'ajustent correctement avec l'enveloppe de la courbe correspondant aux coquilles et sont très éloignés en valeur de la courbe de la boule pleine. Les points expérimentaux ne vont pas assez loin dans les grandes valeurs de  $Q$  pour obtenir des valeurs précises et être totalement sûrs de cette hypothèse, cependant les calculs effectués à partir de cette hypothèse convergent tous vers des résultats cohérents avec une coquille de polystyrène renfermant de l'isopropanol.

Quel que soit le pourcentage volumique d'isopropanol introduit par rapport au THF, la pente aux grandes valeurs du  $\log$  des vecteurs d'onde varie peu et reste toujours proche de -3. Le système reste donc *a priori* stable et est de type « coquille », comme le montre le tableau III-1.

% isop / THF	10 %	20 %	30 %	40 %	54 %
Pente $\log(I)=f(\log(Q))$	-2.9	-2.8	-2.9	-2.9	- 2.8

Tableau III-1 : valeurs des pentes des courbes  $\log(I)=f(\log(Q))$  en fonction du pourcentage volumique isopropanol-d8 / THF-d8.

Notre système est donc proche de coquilles sphériques d'épaisseur non négligeable devant le rayon et de surface probablement assez rugueuse. L'équation de Kradky-Porod (éq. III-5) permet de caractériser ce genre de systèmes.

$$I(Q) = \frac{I_0}{Q^2} \exp(-R_t^2 Q^2) \quad (\text{éq. III-5})$$

avec  $R_t^2 = \frac{\int_0^e (\rho_m(x) - \rho_s) x^2 dx}{\int_0^e (\rho_m(x) - \rho_s) dx}$ ,  $R_t$  le rayon de giration de la membrane (Å). Lorsque  $\Delta\rho$

est constant alors  $R_t^2 = \frac{1}{3} e^2$  avec  $e$  l'épaisseur de la membrane (Å).

Le diagramme de Kradky-Porod permet de déterminer l'épaisseur ( $e$ ) de la coquille de polystyrène des micelles en traçant la courbe  $\ln(IQ^2) = f(Q^2)$  et en calculant la pente sur la partie linéaire de la courbe.

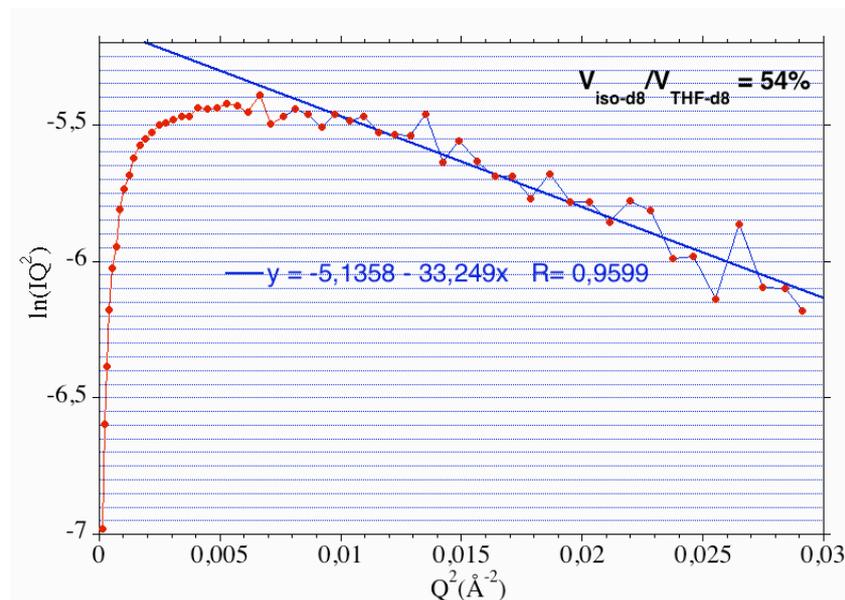


Figure III-6 : diagramme de Kradky-Porod pour le rapport isopropanol-d8 / THF-d8 = 54 %.

On observe une partie linéaire pour chaque autre rapport volumique : ce qui est cohérent pour tous les systèmes avec un modèle de type coquille de polystyrène renfermant un cœur d'isopropanol. Le tableau III-2 résume les épaisseurs des coquilles pour chaque système.

% isop / THF	10 %	20 %	30 %	40 %	54 %
$e$ (Å)	7	5	5	5	3

Tableau III-2 : valeurs des épaisseurs des coquilles en fonction du pourcentage volumique isopropanol-d8 / THF-d8.

L'épaisseur diminue très légèrement lorsque le volume d'isopropanol augmente.

Pour une coquille dont l'épaisseur n'est pas négligeable devant le rayon de giration (ce qui est le cas de notre système), il est possible de calculer le rayon interne  $R_{int}$  (Å) avec l'équation III-6 :

$$R_g^2 = \frac{3 \left[ (R_{int} + e)^5 - R_{int}^5 \right]}{5 \left[ (R_{int} + e)^3 - R_{int}^3 \right]} \quad (\text{éq.III-6})$$

Le tableau III-3 résume les valeurs des épaisseurs, des rayons internes et externes ainsi que les volumes internes et externes et donc le volume de la coquille.

Le rayon interne correspond au volume contenu au centre de la micelle et correspondant à l'isopropanol, c'est le lieu où les réactions de synthèse de particules se produisent. Le volume interne est le volume de ce cœur d'isopropanol.

Le rayon externe est la somme du rayon interne et de l'épaisseur de la micelle. Le volume externe est donc le volume calculé à partir du rayon externe : le volume total de la micelle.

Le volume de la coquille est le volume de la coque de polystyrène, soit :

$$V_{coquille} = V_{ext} - V_{int}$$

%	Rg (Å)	e (Å)	Rint (Å)	Rext (Å)	Vint (cm <sup>3</sup> )	Vext (cm <sup>3</sup> )	Vcoque (cm <sup>3</sup> )
10	19	7	15	22	1,41E-20	4,46E-20	3,04E-20
20	23	5	20	25	3,35E-20	6,54E-20	3,19E-20
30	26	5	24	29	5,79E-20	0,10E-20	4,42E-20
40	32	5	30	35	1,13E-19	0,17E-20	5,89E-20
54	49	3	48	51	4,49E-19	0,54E-20	9,05E-20

Tableau III-3 : rayons de giration, épaisseurs, rayons internes et externes et volumes internes, externes et de la coquille en fonction des volumes isopropanol-d8 / THF-d8.

Le premier résultat que l'on peut extraire de ce tableau est la valeur du rayon externe de la coquille pour le pourcentage volumique égal à 54 %. En effet, cette valeur est égale à 51 Å, soit un diamètre de 10.2 nm. Ce diamètre correspond à peu près au diamètre mesuré pour les nano-objets par diffusion de lumière, 13 nm (figure III-2). Nous avons donc une bonne corrélation entre les deux mesures.

Nous observons ensuite que les micelles vont en grossissant lorsque le volume d'isopropanol augmente. Le rayon interne augmente constamment, ce qui implique que le rayon externe aussi bien que l'épaisseur soient stables sur une certaine gamme de volumes. Les micelles sont représentées sur la figure III-7. Cependant, ce n'est qu'une représentation schématique,

les micelles ne sont pas parfaitement sphériques et les surfaces sont rugueuses comme nous allons le voir un peu plus loin avec la formule de Porod (éq.III-7).

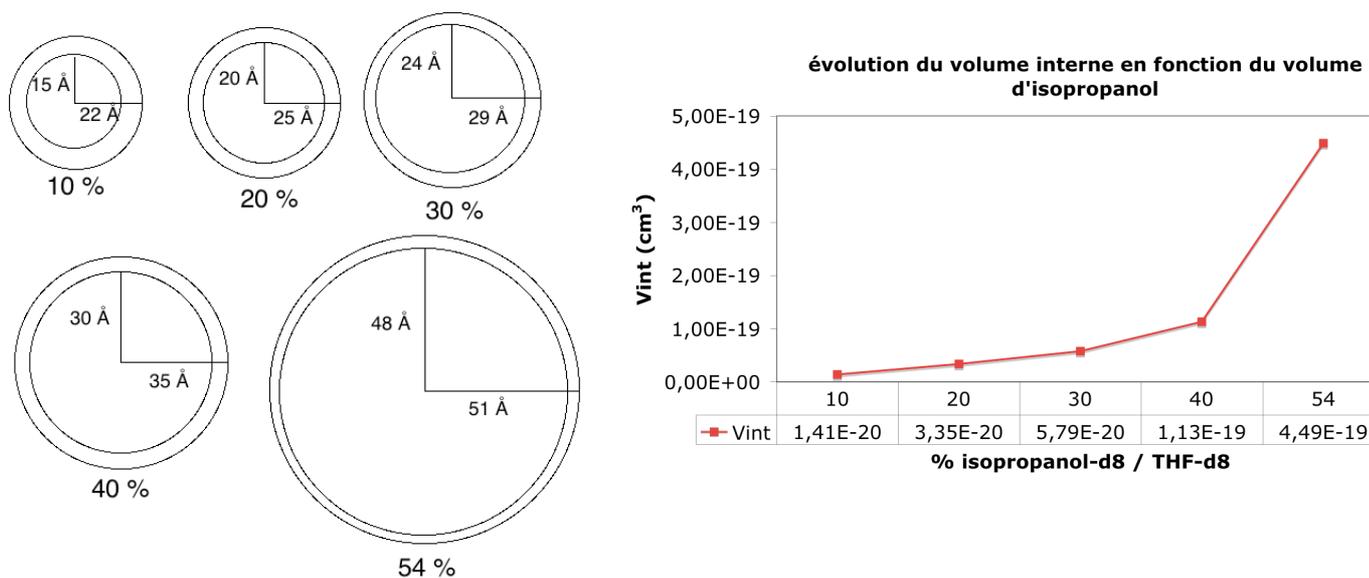


Figure III-7 : représentation des nanoréacteurs en tenant compte des rayons internes et externes et évolution des volumes internes en fonction du taux d'isopropanol.

La figure III-7 permet de visualiser les différences de rayon interne et d'épaisseur en fonction du volume d'isopropanol ainsi que l'évolution du volume interne en fonction du taux d'isopropanol. Jusqu'à 40 %, l'augmentation du volume interne est linéaire, au-delà, l'augmentation est brutale. Cela se voit parfaitement sur les schémas de la figure III-7. Pour le volume de 54 %, l'épaisseur de la coquille est plus fine et le volume interne est très important par rapport aux autres pourcentages volumiques.

D'autre part, la formule de Porod (éq.III-7) permet de calculer les surfaces totales (S/V) des nanoréacteurs. La surface totale correspond à la somme des surfaces de tous les nanoréacteurs contenus dans la solution.

$$I(Q) = 2\pi \frac{S}{V} K^2 Q^{-4} \quad (\text{éq.III-7})$$

La surface des micelles n'est pas homogène ni lisse, elle est rugueuse de type fractal. Un moyen de l'évaluer est d'encadrer la surface réelle par deux surfaces, une de valeur inférieure  $S_1$  et une de valeur supérieure  $S_2$ . La surface totale est ensuite calculée en faisant la moyenne sur les deux valeurs extrêmes des surfaces totales calculées par la formule de Porod (éq.III-7). De plus, les rayons internes et externes permettent de calculer les surfaces internes et externes

et en les sommant, on obtient la surface d'une micelle. Le rapport de la surface totale et de la surface d'une micelle donne le nombre de nanoréacteurs par unité de volume.

L'étude par l'équation de Porod utilise les courbes  $\log I = f(\log(Q))$  aux grands  $Q$  et pour chaque % volumique, les courbes expérimentales sont encadrées par deux droites coupant la courbe en  $\log Q = -0,7$  et  $-0,9$ . Le tableau III-4 présente les valeurs des intensités calculées pour les deux surfaces  $S_1$  et  $S_2$ , avec  $K = 4,873E+10 \text{ cm}^{-2}$ .

log Q	Q (Å <sup>-1</sup> )	Q (cm <sup>-1</sup> )	log I	I (cm <sup>-1</sup> )	S/V (cm <sup>-1</sup> )	Rint (cm)	Rext (cm)	S mic (cm <sup>2</sup> )	Nbe mic / V
10 %									
-0,7	0,19953	19952623	-1,16	0,06864	7,291E+05	1,5E-07	2,2E-07	8,91E-13	8,18E+17
-0,9	0,12589	12589254	-0,57	0,27064	4,556E+05	1,5E-07	2,2E-07	8,91E-13	5,11E+17
20 %									
-0,7	0,19953	19952623	-1,22	0,06072	6,449E+05	2,0E-07	2,5E-07	1,29E-12	5,00E+17
-0,9	0,12589	12589254	-0,64	0,22636	3,811E+05	2,0E-07	2,5E-07	1,29E-12	2,95E+17
30 %									
-0,7	0,19953	19952623	-1,31	0,04854	5,156E+05	2,4E-07	2,9E-07	1,78E-12	2,89E+17
-0,9	0,12589	12589254	-0,7	0,19934	3,356E+05	2,4E-07	2,9E-07	1,78E-12	1,88E+17
40 %									
-0,7	0,19953	19952623	-1,21	0,06111	6,491E+05	3,0E-07	3,5E-07	2,67E-12	2,43E+17
-0,9	0,12589	12589254	-0,64	0,23067	3,883E+05	3,0E-07	3,5E-07	2,67E-12	1,45E+17
54 %									
-0,7	0,19953	19952623	-1,29	0,05169	5,49E+05	4,8E-07	5,1E-07	6,16E-12	0,89E+17
-0,9	0,12589	12589254	-0,68	0,21004	3,536E+05	4,8E-07	5,1E-07	6,16E-12	0,57E+17

Tableau III-4 : valeurs des surfaces totales, surfaces de micelles et du nombre de micelles par unité de volume.

Nous avons recalculé les valeurs moyennes du nombre de micelles par unité de volume à partir du calcul des surfaces (tableau III-4) et les avons comparés aux valeurs obtenues à partir du nombre de molécules de polystyrène introduites en solution. Si les 2 valeurs sont en accord, cela implique que les calculs des surfaces sont cohérents et que l'hypothèse de coquilles à surfaces non homogènes est à nouveau confirmée. Les valeurs du nombre de micelles moyen par unité de volume obtenu à partir de la formule de Porod sont présentées dans le tableau III-5. La quantité de polystyrène ajouté dans les solutions est toujours la même quel que soit le volume d'isopropanol. Le calcul du nombre de chaînes de polystyrène par unité de volume est détaillé ci-dessous :

Dans une solution micellaire type, nous avons introduit 1.05 g de polystyrène dissous dans 7.12 mL de THF. Nous y avons ensuite versé 3.83 ML d'isopropanol pour le rapport volumique isopropanol / THF =54 %. Le volume total de solvant s'élève donc à 10.95 mL. La masse de polystyrène par cm<sup>3</sup> de solution est donc de 0.096 g.

La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est de 140 000 g.mol<sup>-1</sup>, le nombre de moles de polystyrène est donc  $n_{\text{polystyrène}} = 6,9.10^{-7}$  mol, soit  $6,9.10^{-7} \times 6,02.10^{23} = \mathbf{4.1E+17}$  **chaînes de polystyrène par cm<sup>3</sup> de solution.**

% isop / THF	10 %	20 %	30 %	40 %	54 %
Nb micelles / cm <sup>3</sup>	6,65E+17	3,98E+17	2,39E+17	1,94E+17	0,73E+17

Tableau III-5 : valeurs moyennes du nombre de micelles par unité de volume.

Tout d'abord, le tableau III-5 permet d'observer que plus le volume d'isopropanol augmente, plus le nombre de micelles par unité de volume diminue. Ce résultat est cohérent avec un accroissement de la taille des micelles. En effet, plus les micelles vont grossir, plus la quantité de polystyrène nécessaire à leur formation va être importante et donc plus leur nombre devra être réduit.

Les valeurs du tableau III-5 ne présentant que le nombre de micelles par unité de volume, elles ne sont pas directement comparables au nombre de chaînes de polystyrène par unité de volume calculé à partir des quantités introduites. Nous n'avons pas bénéficié du temps ni des équipements nécessaires permettant de savoir si tout le polystyrène introduit servait à la conception des micelles ou si une partie restait en solution dans le polystyrène. Cependant, les ordres de grandeur sont cohérents et cela permet de valider les calculs de surface effectués à partir de la formule de Porod.

Nous avons pu observer grâce aux courbes précédentes que le système étudié est proche d'un système micellaire sphérique et est stable en fonction du taux d'isopropanol introduit en fonction du taux de THF. Le paramètre sur lequel influence ce paramètre est le rayon de giration et donc le rayon de nos objets. En effet, le graphique III-7 et le tableau III-3 nous montrent l'évolution de ces rayons en fonction du pourcentage volumique isopropanol / THF. Plus ce rapport augmente, plus la taille des micelles augmente.

Cependant, les courbes suggèrent que le système n'est pas parfaitement sphérique du fait de l'absence d'oscillations. De plus, le THF étant un très bon solvant pour le polystyrène, il peut y avoir pénétration du THF dans la coque de polystyrène, ce qui influence la forme, mais, plus important, modifie la valeur du facteur de contraste du polystyrène.

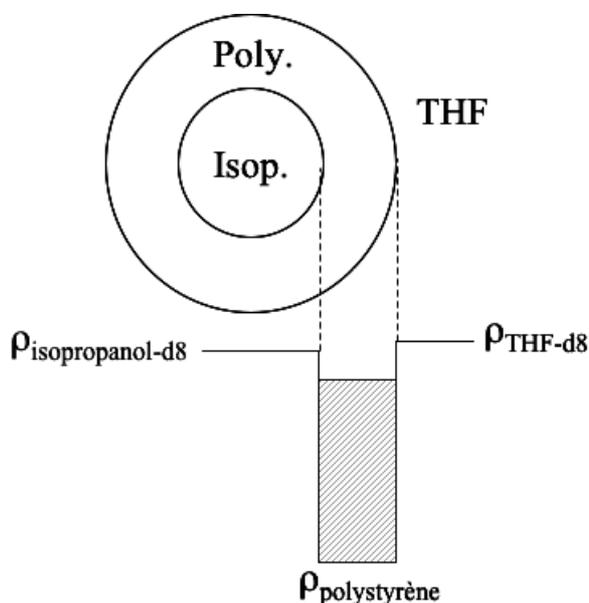


Figure III-8 : coquille de polystyrène autour de la goutte d'isopropanol et variation des contrastes.

En effet, le contraste effectif du polystyrène est modifié par la présence de THF dans la coquille. La valeur du contraste du polystyrène peut donc varier de sa valeur brute ( $\rho_{\text{polystyrène}}$  sur le schéma III-8) jusqu'à une valeur non déterminée mais pouvant aller en théorie jusqu'à une valeur proche de celle du THF-d8. Ces valeurs sont représentées par le carré grisé sur la figure III-8. Ceci apporte une plus grande incertitude sur les calculs de forme, d'épaisseur de la coquille, ...

**L'ensemble des résultats des expériences SANS et leur interprétation sont en faveur d'un système contenant des sphères constituées d'une coquille de polystyrène**

**renfermant un cœur d'isopropanol, dispersées dans du THF.** Il faut néanmoins garder à l'esprit que ces objets ne sont pas aussi parfaits que peut le laisser paraître le modèle présenté. En effet, la coque de polystyrène est probablement diffuse et irrégulière du fait de l'affinité du polystyrène pour le THF. La forme des nanoréacteurs, globalement sphérique, doit également en subir des déformations. De plus, la résolution de l'appareil de mesure ne doit pas être le seul phénomène expliquant l'absence des oscillations sur la courbe  $\log(I)=f(\log(Q))$ . En effet, la polydispersité en taille des nano-objets peut être une seconde explication ajoutant ses effets à la première.

Ce système semble donc très approprié pour la réalisation de nanoparticules dans un milieu non-aqueux. La synthèse des nanoparticules va faire l'objet de la suite de ce chapitre.

## **II- Synthèse et caractérisation de nanoparticules de PbF<sub>2</sub> et CaF<sub>2</sub> en fonction du taux d'isopropanol**

Dans cette partie, nous allons étudier le comportement de nanoparticules de fluorure de calcium et de plomb non dopées en fonction de la taille des micelles. Comme nous l'avons observé précédemment, cette modification de taille des micelles est due à l'augmentation du volume d'isopropanol.

### *II-1-Synthèse des nanoparticules*

Suite à l'étude de ces nanoréacteurs, il nous a semblé indispensable de vérifier sur des nanoparticules l'influence des variations du pourcentage isopropanol / THF. Des nanoparticules de CaF<sub>2</sub> et PbF<sub>2</sub> ont donc été synthétisées en respectant les proportions

$\% \frac{V_{\text{isopropanol}}}{V_{\text{THF}}} = 10, 30 \text{ et } 54 \%$ . Le protocole de synthèse est représenté sur le schéma III-9 avec

les proportions correspondant à 54 %. Dans les deux cas (CaF<sub>2</sub> et PbF<sub>2</sub>), les cations sont introduits sous forme d'acétates à partir des sols synthétisés selon le protocole décrit chapitre II (dissolution des acétates dans l'isopropanol et l'acide trifluoroacétique (TFA) puis agitation dans un réacteur en PTFE clos pendant 30 minutes). Les quantités de chaque réactif sont indiquées dans le tableau III-6. L'agent fluorant réagissant avec le cation contenu dans les solutions « acétates » pour former les nanoparticules est du fluorure d'hydrogène gazeux (HF<sub>g</sub>) dissous dans de l'isopropanol ; la concentration finale du réactif fluorant est 16 mol.L<sup>-1</sup>.

	n(Ca(AcO)) mmol	n(Pb(AcO)) mmol	V <sub>TFA</sub> mL	V <sub>isopropanol</sub> mL
CaF <sub>2</sub>	10	-	20	37.5
PbF <sub>2</sub>	-	20	5.04	38

Tableau III-6 : quantités d'acétates, d'isopropanol et d'acide trifluoroacétique (TFA) nécessaires à la préparation solution « acétates »

Le protocole de synthèse est décrit sur le schéma III-9 ci-dessous.

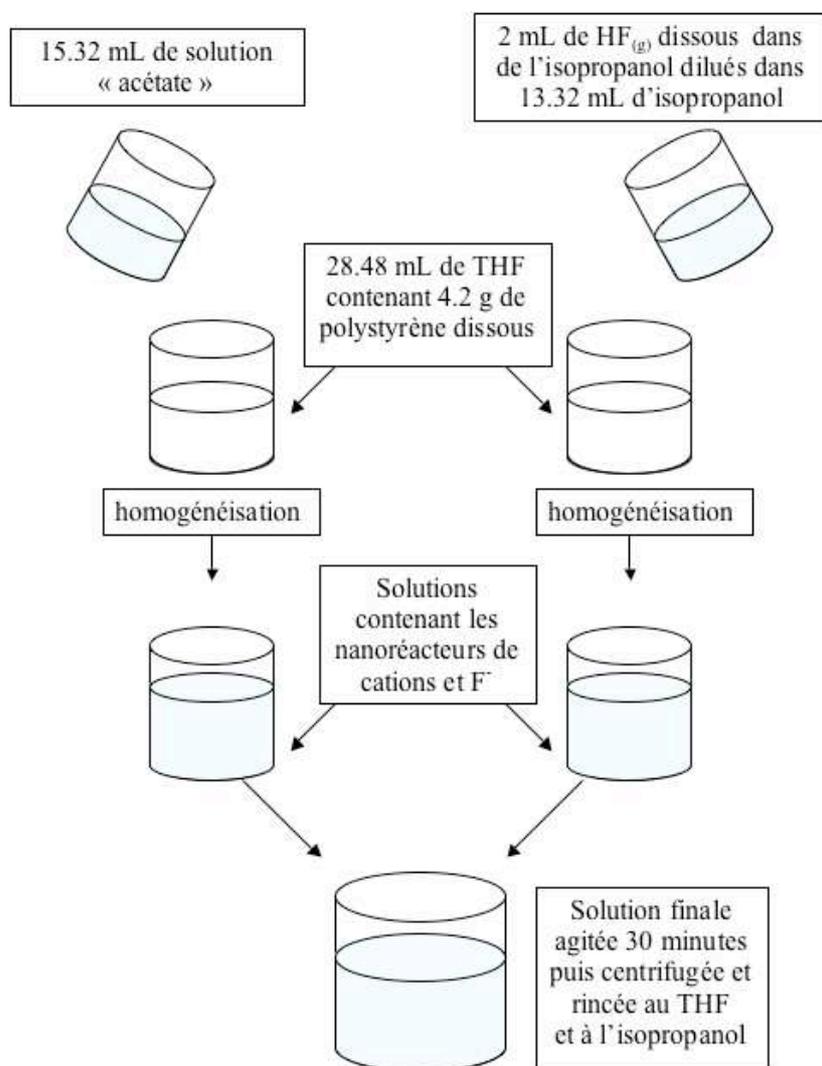


Figure III-9 : schéma de synthèse de nanoparticules de CaF<sub>2</sub> ou PbF<sub>2</sub> à partir de solutions « acétates » dans un système de nanoréacteurs non-aqueux pour un pourcentage volumique isopropanol / THF de 54 %.

La figure III-9 représente la synthèse des nanoparticules pour le pourcentage volumique isopropanol / THF 54 % (4.2 g de polystyrène dissous dans 28.48 mL de tétrahydrofurane). Pour les autres, ces quantités restent invariantes, c'est le volume d'isopropanol et donc de solution « acétates » et de solution contenant le HF qui varie. Les volumes correspondant aux pourcentages volumiques sont résumés dans le tableau III-7.

% V <sub>isop</sub> / V <sub>THF</sub>	V solution « acétates » ou HF/isop (mL)
10	2.84
30	8.54
54	15.32

Tableau III-7 : volumes des solutions « acétates » ou de solution de HF dissous dans de l'isopropanol en fonction du pourcentage volumique isopropanol / THF.

Les solutions sont centrifugées dans une centrifugeuse Thermo-Jouan MR 23i, à une vitesse de 13000 rpm à 4 °C pendant 1 heure pour la première précipitation. Les rinçages nécessitent des temps de centrifugation plus courts : 15 minutes.

### *II-2-Characterisation et étude des nanoparticules de CaF<sub>2</sub> et PbF<sub>2</sub> obtenues en fonction du taux d'isopropanol.*

Dans le cas des nanoréacteurs seuls (figure III-7), nous avons pu observer que plus le volume d'isopropanol augmente, plus les micelles sont grosses, en particulier parce que le volume interne d'isopropanol croît.

Les nanoparticules évoluent dans le même sens que les nanoréacteurs, comme le montre la figure III-10 représentant l'évolution de la taille des particules de CaF<sub>2</sub> et PbF<sub>2</sub> en fonction du rapport de volumes isopropanol / THF.

La diffraction des rayons X est un moyen permettant une première approximation de la taille des nanoparticules. En effet, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet d'obtenir une indication assez précise de la taille moyenne de nanoparticules lorsque celles-ci sont monodisperses en tailles. En effet, la loi de Scherrer :

$$\bar{D} = \frac{(180/\pi)\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \text{ (Å)} \quad (\text{éq. III-8})$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde (1.5406 Å),  $\Delta(2\theta)$  (°) la largeur à mi-hauteur du pic en position  $\theta$  (°), permet de déterminer la taille moyenne des particules à partir des pics de diffraction X. La résolution du diffractomètre utilisé permet de mesurer des tailles de particules de taille maximale de 50 nm. Cependant, des paramètres extérieurs peuvent induire des élargissements des pics de Bragg : distribution du paramètre de maille, morphologie des particules, défaut dans les particules, contraintes, ... et donc réduire artificiellement la taille calculée.

On peut observer que lorsque  $\% \frac{V_{\text{isopropanol}}}{V_{\text{THF}}}$  augmente, la taille des particules augmente. Ce fait a été souvent rapporté dans le cas de systèmes de micelles inverses plus courants faisant intervenir du CTAB par exemple [2].

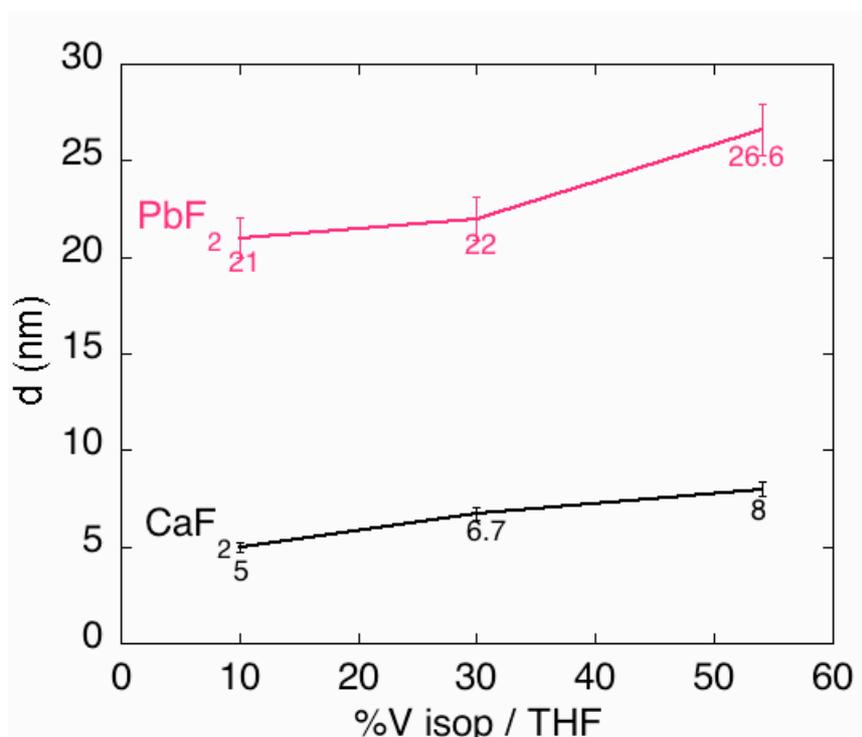


Figure III-10 : évolution de la taille des nanoparticules de CaF<sub>2</sub> et PbF<sub>2</sub> déterminées par la formule de Scherrer en fonction du pourcentage volumique isopropanol sur THF.

Le graphe III-10 permet également d'observer que les particules de CaF<sub>2</sub> sont de tailles inférieures à celles de PbF<sub>2</sub> pour un pourcentage volumique donné.

## II-2-a-CaF<sub>2</sub>

Ces données sont comparées à celles obtenues par microscopie électronique en transmission. La figure III-11 présente les nanoparticules de CaF<sub>2</sub> synthétisées à trois différents pourcentages volumiques isopropanol / THF observées par MET ainsi que leur histogramme de distribution de taille.

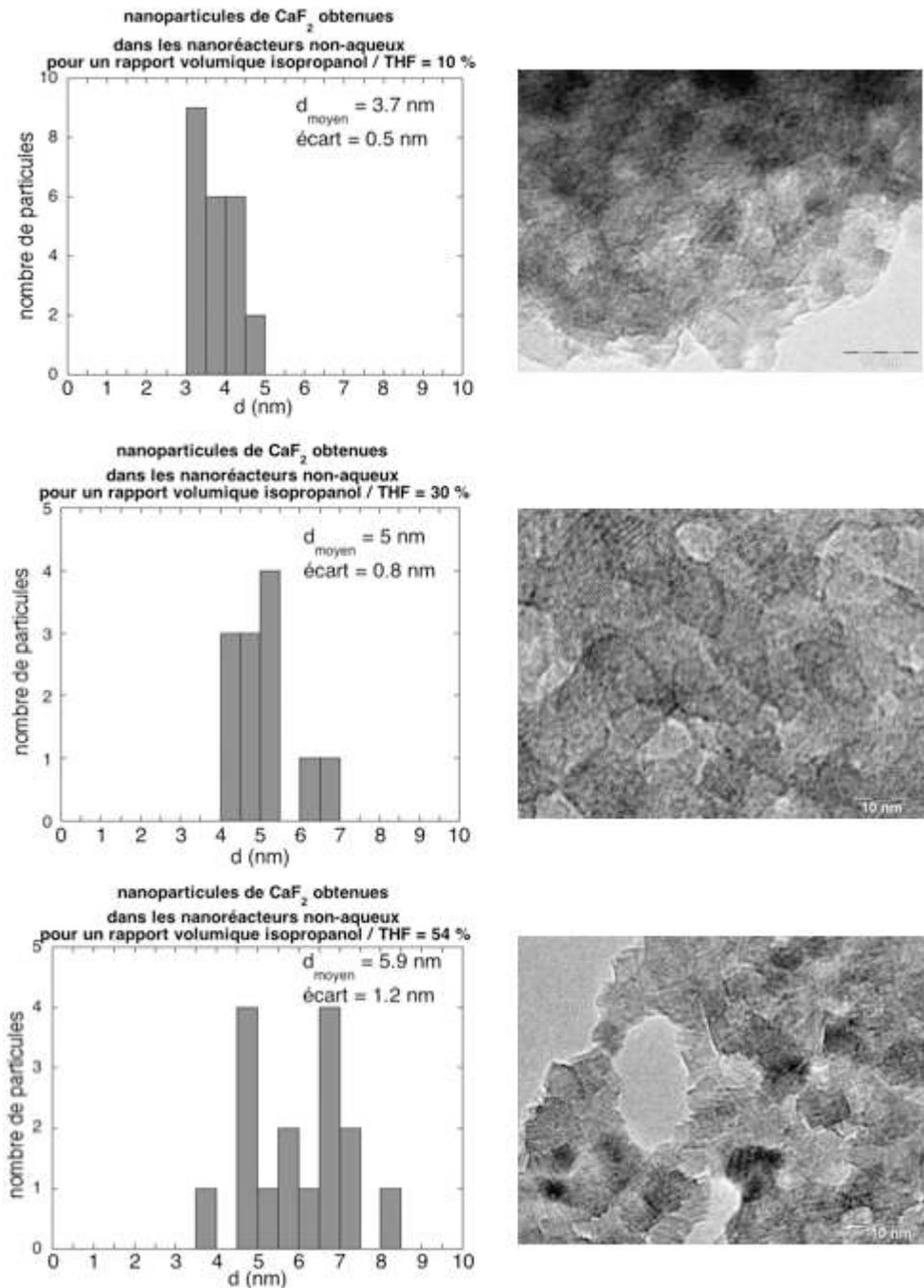


Figure III-11 : photographies MET et distribution de taille de nanoparticules de CaF<sub>2</sub> en fonction du taux d'isopropanol.

Les tailles moyennes obtenues par mesure des particules observées au MET varient de 3 à 7 nm si l'on tient compte de la déviation standard, ces valeurs concordent très bien avec celles calculées à partir des données de diffraction de rayons X. Les histogrammes de distribution de taille présentent un décalage des tailles de particules vers les plus « grandes » tailles au fur et à mesure que le volume d'isopropanol augmente. Cette variation de taille reste cependant très limitée et ce qui est le plus remarquable est l'augmentation de la dispersion en taille. Il y a une inhomogénéité de taille qui se crée à fort volume d'isopropanol.

De plus, les photographies MET nous permettent de voir une évolution de la morphologie des particules : des particules plutôt sphériques pour  $\% \frac{V_{\text{isopropanol}}}{V_{\text{THF}}} = 10\%$  deviennent de plus en plus anguleuses jusqu'à devenir cubiques à  $\% \frac{V_{\text{isopropanol}}}{V_{\text{THF}}} = 54\%$ .

Il y a donc dans le cas de  $\text{CaF}_2$ , outre une légère augmentation de la taille des particules et une augmentation de la dispersion en taille, une modification de la morphologie des particules de sphériques à carrées. Cette variation morphologique peut être attribuée à la taille plus importante de la micelle permettant un meilleur développement des particules mais avec des tailles un peu plus dispersées autour de la valeur moyenne.

## II-2-b-PbF<sub>2</sub>

Les photographies MET des particules de  $\text{PbF}_2$  confirment la figure III-10, les particules sont nettement plus grosses que celles de  $\text{CaF}_2$ , de l'ordre de 20 nm comme le montre la figure III-12.

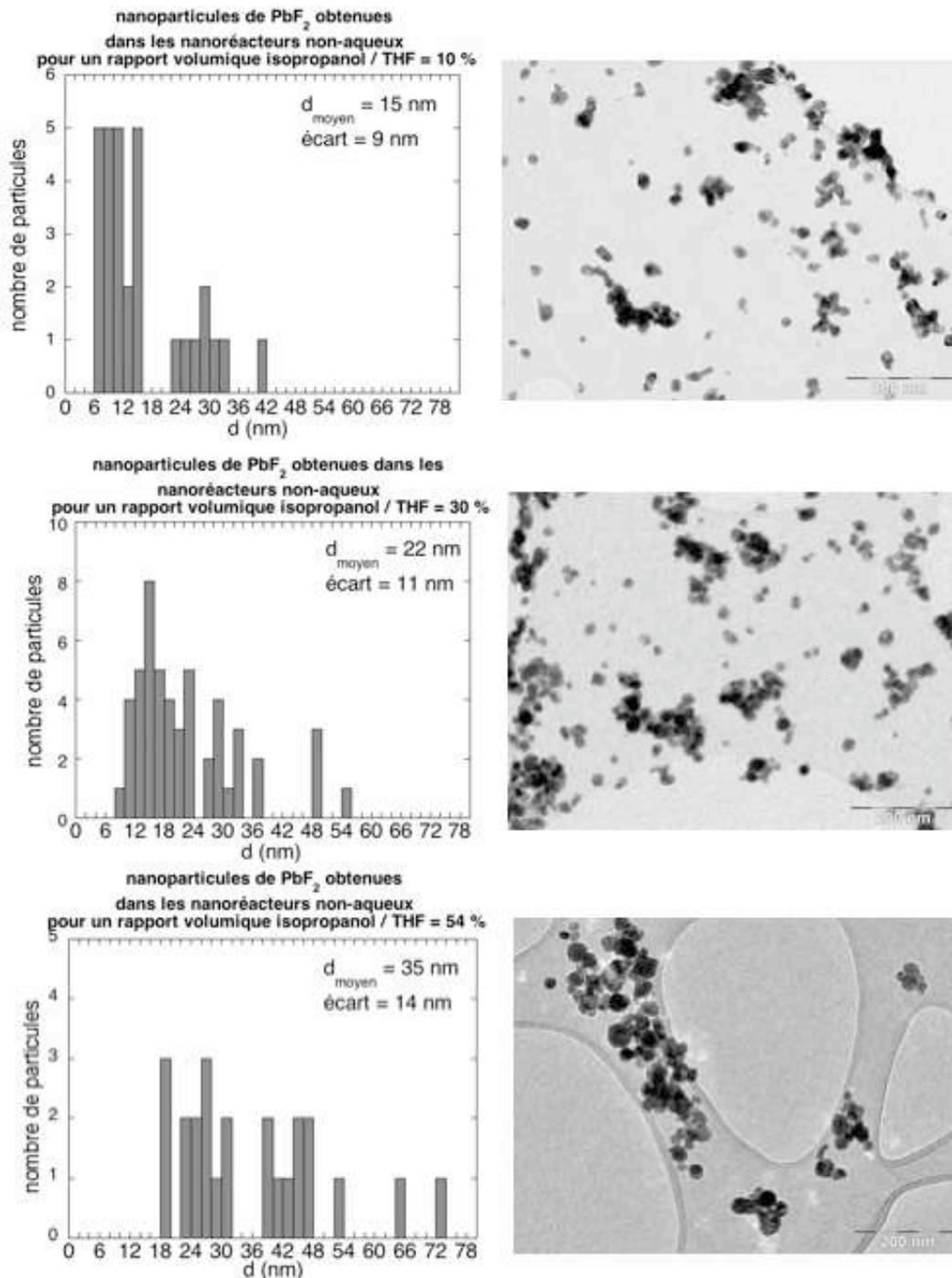


Figure III-12 : photographies MET et distribution de taille de nanoparticules de  $\text{PbF}_2$  en fonction du taux d'isopropanol

Une croissance des tailles de particules est visible lorsque le taux d'isopropanol augmente et contrairement à  $\text{CaF}_2$  avec une légère divergence par rapport aux tailles déterminées par la formule de Scherrer (21, 22 et 26.6 nm). Bien que l'écart à la moyenne soit très important ici, le déplacement de l'histogramme et donc de la taille moyenne est très nettement visible.

Le comportement des tailles est le même que pour les nanoparticules de  $\text{CaF}_2$ . Cependant la morphologie des nanoparticules de  $\text{PbF}_2$  n'évolue pas. En effet, quel que soit le volume d'isopropanol ajouté, les particules restent sphériques.

### II-2-c-conclusion

Ce que l'on peut observer en comparant ces deux expériences, c'est que bien que le système micellaire soit le même, les particules obtenues ont des tailles variant de 4 à 15 nm, pour  $\text{CaF}_2$  et  $\text{PbF}_2$  respectivement, en moyenne pour un taux d'isopropanol / THF de 10%. Dans ce cas, le diamètre de la micelle a été évalué à environ 4 nm. Ceci implique que les particules continuent de croître après leur formation dans la micelle ou que la micelle se déforme sous l'influence de la croissance des particules. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, il est donc possible que les solutions cationiques influencent la formation des micelles.  $\text{Pb}^{2+}$  modifie plus la forme et la taille des micelles que ne le fait  $\text{Ca}^{2+}$ . Les micelles contenant les cations calcium auraient donc une taille et une forme plus proches des micelles sans cations que celles contenant les cations  $\text{Pb}^{2+}$ .

Dans tous les cas, il est certain que la taille est influencée par le cation présent en solution puisque dans ces synthèses, il est le seul paramètre variable. Les particules ne peuvent en outre pas se former initialement en dehors des micelles puisqu'il a été démontré que dans une solution d'isopropanol et de THF contenant du polystyrène, il se formait une séparation de phase de ces deux solvants avec localisation du THF à l'extérieur des micelles. De plus, les acétates de calcium, de plomb et de lanthanides sont totalement insolubles dans le THF. Les nanoparticules de fluorures sont donc synthétisées dans l'isopropanol, dans les micelles caractérisées précédemment et évoluent *a priori* dans des micelles différentes de celles dans lesquelles elles ont été créées initialement [3]. Il n'a cependant pas été démontré que leur croissance se termine dans les micelles. En effet, une croissance excessive des cristaux pourrait entraîner une destruction des micelles qui formeraient alors un mélange de solvant contenant des monomères de styrène. Le sujet reste à explorer par d'autres expériences de diffusion de neutrons aux petits angles, en particulier, en étudiant des échantillons contenant des solutions cationiques à base de nitrates, de solution « acétates » ainsi que des solutions anioniques. Ces expériences pourraient montrer l'influence éventuelle des ions sur les micelles, leur taille et leur déformation. D'autre part, un autre phénomène peut entraîner une croissance exagérée des particules. En effet, nous avons discuté dans le chapitre I du mûrissement d'Ostwald provoquant l'assimilation d'une petite particule par une autre. Ce

phénomène peut, peut-être avoir lieu ici. Si deux micelles entre en collision pendant le temps de la réaction et que les particules qu'elles contiennent se choquent également, ce phénomène peut avoir lieu. Si les deux particules n'ont pas la même taille, il y aura alors des particules de plus grande taille.

Le système micellaire non-aqueux constitué d'un cœur d'isopropanol, de polystyrène comme surfactant avec le THF pour solvant a pu être mis en évidence et un début de caractérisation de ce système a été développé. En effet, le premier aspect est l'existence de micelles dans ce système, le second est leur évolution « classique » pour un système micellaire, c'est-à-dire, l'augmentation de leur taille lorsque la quantité de solvant de cœur augmente. Les micelles évoluent de la même façon que les nanoparticules lorsque le volume d'isopropanol est accru, bien que la taille des micelles soit toujours inférieure à la taille des nanoparticules dans les mêmes conditions. Les nanoparticules ont des tailles supérieures à celle des micelles du fait de la modification de la tension interfaciale des micelles provoquée par l'ajout dans l'isopropanol d'ions solvatés. Des nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  et  $\text{PbF}_2$  ont été obtenues à des tailles nanométriques comme nous nous l'étions fixé.

Les parties suivantes de ce travail détaillent les résultats obtenus pour des nanoparticules de ces deux matériaux dopés par de l'erbium, de l'ytterbium ou co-dopés ytterbium-erbium.

### **III- Etude des nanoparticules de $\text{CaF}_2$ synthétisées à partir de « nitrates » et comparaison avec celles synthétisées à partir d' « acétates »**

Les nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  ont été synthétisées selon le schéma III-9 à partir de deux types de précurseurs cationiques : les nitrates et les solutions « acétates » comme présenté dans la partie précédente. Cette étude a également porté sur des nanoparticules dopées par des terres rares. L'influence des terres rares sera étudiée dans la partie suivante, mais nous allons tout d'abord observer le comportement de ces particules dopées face à des précurseurs cationiques différents.

Les synthèses sont, dans les deux cas, les mêmes et sont réalisées selon le principe de la figure III-9. Lorsqu'il s'agit des nitrates, les nitrates de calcium et de terres rares sont dissous dans 15.32 mL d'isopropanol et sont ajoutés à la solution de polystyrène / THF. Pour les précurseurs « acétates », rien n'est modifié par rapport au schéma III-9.

La synthèse à partir de nitrates ne peut cependant pas être utilisée pour tous les composés pouvant se former à température ambiante. En effet, peu de nitrates métalliques sont solubles dans l'isopropanol. Le nitrate de plomb (II) par exemple ne l'est pas.

Le tableau III-8 présente les quantités de nitrate de calcium, erbium et ytterbium utilisées afin de synthétiser les nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  pures et dopées par les ions de terres rares cités ci-dessus.

	<b>n(Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), mmol</b>	<b>n(Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,5H<sub>2</sub>O)), mmol</b>	<b>n(Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,6H<sub>2</sub>O)), mmol</b>
<b>CaF<sub>2</sub></b>	5		
<b>CaF<sub>2</sub> : Er (3 %)</b>	5		0.15
<b>CaF<sub>2</sub> : Er (10 %)</b>	5		0.5
<b>CaF<sub>2</sub> : Er (20 %)</b>	5		1
<b>CaF<sub>2</sub> : Yb (3 %)</b>	5	0.15	
<b>CaF<sub>2</sub> : Yb (10 %)</b>	5	0.5	
<b>CaF<sub>2</sub> : Yb (20 %)</b>	5	1	
<b>CaF<sub>2</sub> : Yb-Er (10-3 %)</b>	5	0.5	0.15
<b>CaF<sub>2</sub> : Yb-Er (20-10 %)</b>	5	1	0.5

Tableau III-8 : quantités de nitrates de calcium et de TR utilisées pour la synthèse des nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  pures et dopées.

### *III-1-Taille et morphologie*

Une étude détaillée de l'influence du temps d'agitation de la solution finale (figure III-9) a été réalisée sur des nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  non dopées synthétisées à partir de précurseurs nitrates [4]. Ces nanoparticules ainsi que leur distribution en taille sont détaillées sur le schéma III-13. Trois temps d'agitation ont été appliqués lors des synthèses : 10 minutes, 30 minutes et 120 minutes.

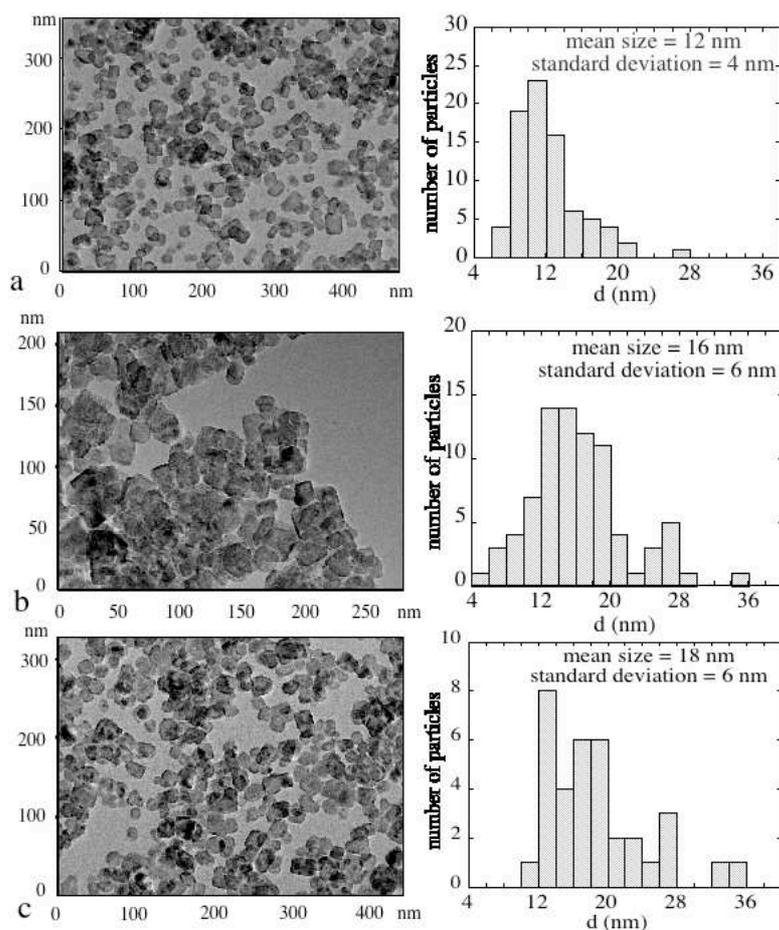


Figure III-13 : nanoparticules de CaF<sub>2</sub> obtenues à partir de précurseurs nitrates pour différents temps d'agitation, a) 10 minutes, b) 30 minutes et c) 120 minutes, pour un rapport isopropanol / THF = 54 %.

Pour une agitation de 10 minutes, les particules ont une taille moyenne de 12 nm avec une dispersion en taille allant de 6 à 28 nm. Leur morphologie est plutôt cubique. Lorsque le temps d'agitation augmente, le nombre de particules cubiques tend à diminuer face au nombre de particules sphériques. Ceci peut être expliqué par une cinétique de croissance cristalline différente pour les faces {100} et {111} de CaF<sub>2</sub>. En effet, les faces {100} forment des cubes tandis que les faces {111} forment des octaèdres qui auront tendance à peu se développer et donc à former des sphères. Les faces {100} ont une cinétique de croissance plus rapide, nous aurons donc aux temps plus courts des particules cubiques. Les faces {111} ont une cinétique de croissance plus lente, ces faces auront donc le temps en 120 minutes de se développer au désavantage des faces {100}.

La variation de taille entre les 3 temps d'agitation est très limitée. Nous avons choisi de réaliser nos synthèses avec 30 minutes d'agitation car un temps de 120 minutes ne permettait pas d'obtenir de meilleurs résultats et ainsi nous gagnions du temps de synthèse. Le temps de

10 minutes n'a pas non plus été retenu en raison du fait que par diffusion de lumière nous avons observé deux types d'objets en solution : les nanoréacteurs que nous avons ensuite caractérisé par SANS et un autre type de taille beaucoup plus importante, 100 nm environ (non présenté). Ces objets peuvent être des agrégats de nanoréacteurs ou des microréacteurs ; en tout cas, le système nous a semblé moins stable donc moins reproductible.

Les nanoparticules non dopées synthétisées à partir de solutions « acétates » ont été présentées dans la partie II-2 de ce chapitre, nous rappellerons donc les résultats pertinents permettant une comparaison avec la synthèse à base de nitrates.

La figure III-11 présentait les nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  synthétisées à différents rapports volumiques isopropanol / THF. Nous ne nous intéressons dans cette partie qu'au rapport 54 % puisqu'étant le seul synthétisé pour les nanoparticules à partir de nitrates.

Dans ce cas, les nanoparticules obtenues à base d'« acétates » mesuraient en moyenne 6 nm et étaient très facettées sans être cubiques (synthétisées avec un temps d'agitation de 30 minutes).

Le tableau III-9 résume les résultats obtenus pour les nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  non dopées à partir de précurseurs « acétates » et nitrates.

	Nitrate	Sol-gel
Taille moyenne (nm)	$16 \pm 6$ nm	$6 \pm 1$ nm
Morphologie	Cubique	Facettée

Tableau III-9 : taille moyenne et morphologie des nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  en fonction des précurseurs.

Les précurseurs « acétates » permettent la synthèse de nanoparticules beaucoup plus petites que par la voie « nitrate ». La morphologie des nanoparticules « nitrate » est plus développée, cubique tandis que les particules « acétates » ont une morphologie facettée assez éloignée de particules sphériques ou cubiques.

Nous n'avons pas pour le moment de réponse précise quant à la différence de taille induite par le précurseur cationique, cependant une hypothèse a été élaborée à ce sujet. Dans le chapitre II, nous avons vu que les molécules se formant dans les solutions « acétates » étaient des complexes organométalliques de trifluoroacétates et d'acétates se liant au cation métallique en jeu dans la réaction. L'encombrement stérique de ces molécules est relativement important. Les cations métalliques sont donc assez éloignés les uns des autres comparativement à une solution de nitrate de calcium dissous dans de l'isopropanol. Dans le cas d'une solution de

nitrate de calcium, les ions calcium sont dissociés des ions nitrates et sont libres en solution. Ils sont potentiellement plus proches les uns des autres que dans la solution « acétates » dans laquelle les ions calcium sont dans une « cage » de ligands.

Ces considérations n'influencent pas la nucléation puisque les cations vont réagir dans les deux cas avec les anions fluor, soit par précipitation (nitrates) soit par échange de ligand (« acétates »). La partie influencée est la croissance. Les particules auront plus de facilité à croître si les cations sont « libres » que s'ils sont déjà impliqués dans une liaison, ici la liaison avec les ligands trifluoroacétates. Les particules seront donc *a priori* plus petites dans le cas des solutions « acétates » pour lesquelles la réaction de croissance est ralentie.

### *III-2-Dopage*

L'étude détaillée de l'insertion des terres rares dans la matrice CaF<sub>2</sub> sera effectuée dans la partie suivante de ce chapitre. Nous nous intéressons dans cette partie à la capacité d'insertion des deux terres rares en fonction du précurseur cationique.

Le tableau III-10 résume les valeurs expérimentales obtenues par microanalyse X des terres rares insérées dans la matrice CaF<sub>2</sub> et la figure III-14 présente les courbes correspondantes.

% théorique	3 %	10 %	20 %
% Er nitrates	1.2 ± 0.2 %	4.1 ± 0.2 %	9 ± 1 %
% Er « acétates »	0.7 ± 0.2 %	2 ± 0.1 %	4.5 ± 1.5 %
% Yb nitrates	3.8 ± 0.8 %	11.8 ± 1.8 %	22.2 ± 0.5 %
% Yb « acétates »	2 ± 0.3 %	6 ± 0.5 %	12.2 ± 1 %

Tableau III-10 : pourcentages réels de terres rares introduites en fonction du taux théorique et des précurseurs cationiques.

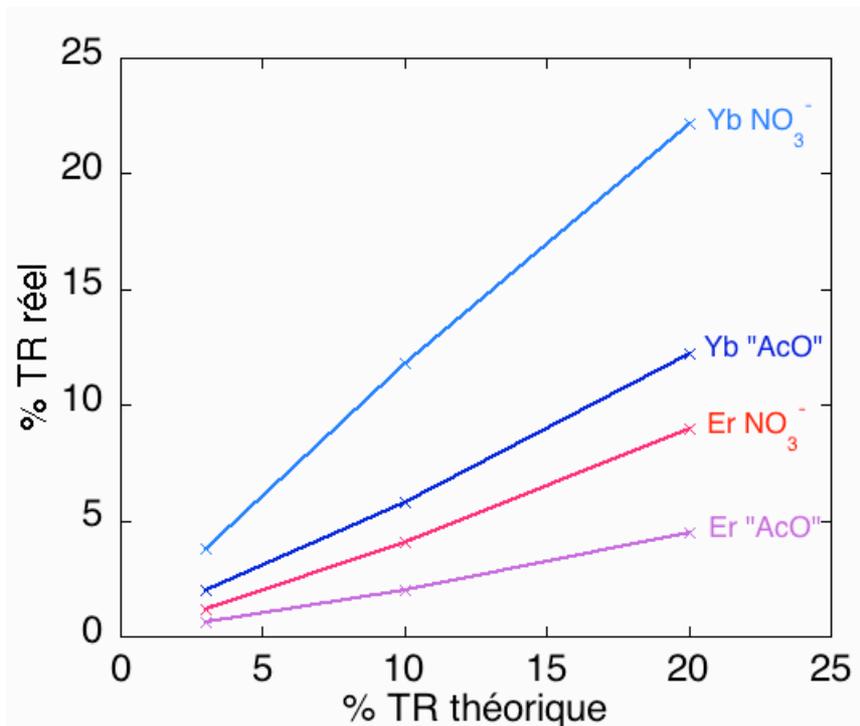


Figure III-14 : représentation des pourcentages réels de TR dans CaF<sub>2</sub> en fonction du pourcentage initialement prévu et des précurseurs cationiques (cf tableau III-10).

Il s'avère sur le tableau III-10, qu'autant pour l'erbium que pour l'ytterbium, il est plus aisé d'en introduire une grande quantité lorsqu'ils sont sous forme de nitrates.

Dans les deux cas (erbium ou ytterbium), qu'il y ait ou non la quantité d'ytterbium voulue initialement, il est toujours en quantité double par rapport à l'erbium. Tout l'ytterbium introduit sous forme de nitrate d'ytterbium s'insère dans CaF<sub>2</sub>. C'est le seul cas pour lequel la terre rare entre en totalité. L'erbium, même introduit sous forme de nitrate, n'est inséré qu'à 20 % de la quantité initiale dans CaF<sub>2</sub>. Ce qui n'est pas introduit dans la matrice ne forme cependant pas de phase secondaire de type (TR)F<sub>3</sub>. Les diffractogrammes de poudre ne montrent que la présence de CaF<sub>2</sub> dopé. Certaines de ces poudres ont été recuites à haute température (800 °C) afin de vérifier l'absence d'un composé du type (TR)F<sub>3</sub> amorphe à température ambiante. Les diffractogrammes de ces composés recuits n'ont pas non plus révélé la présence de tels composés. Les terres rares ne s'étant pas insérées dans la matrice CaF<sub>2</sub> sont restées en solution et ont été éliminées lors des rinçages et des centrifugations.

La figure III-14 permet d'observer que les terres rares, bien qu'elles ne s'insèrent que partiellement dans CaF<sub>2</sub>, s'introduisent de façon proportionnelle en fonction du taux initial de dopage. Grâce à ce schéma, il est donc aisé en fonction du taux de dopage et de la taille des particules que l'on veut obtenir de savoir quelle est la synthèse la plus adaptée.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une synthèse de nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  dopées ytterbium à partir de précurseurs « acétates » dans lesquelles nous souhaitons obtenir au final un taux de dopage réel de 10 %. En se plaçant sur la droite correspondante (la droite bleu foncé sur la figure III-14), il s'avère qu'il faudrait effectuer la synthèse avec 16,6 % d'ytterbium pour en obtenir 10 % réels dans la matrice.

Des analyses EDX ont été réalisées sur la poudre synthétisée et les résultats sont concluants puisque le taux de dopage réel est de  **$10.5 \pm 0.8$  % d'ytterbium** dans  $\text{CaF}_2$ . La taille moyenne des particules (sphériques) est de 6 nm avec une déviation standard de 3 nm.

En conclusion, les précurseurs cationiques ont une réelle influence sur la taille, la morphologie et la capacité d'intégrer des terres rares dans la synthèse de nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  par la méthode des nanoréacteurs non-aqueux.

Les nitrates permettent d'insérer une plus grande quantité de terres rares dans la matrice et d'autre part la synthèse de particules de taille plus importante.

De plus, par les différentes synthèses effectuées, nous avons pu tracer des droites d'étalonnage des taux de dopage réels en fonction des taux initialement introduits, et ce pour chaque type de synthèse et pour chacune des deux terres rares.

#### **IV-Influence des terres rares sur les nanoparticules de $\text{CaF}_2$**

Les terres rares sont connues pour être de bons agents nucléants. Elles abaissent l'énergie de formation des particules. Les particules se forment donc plus facilement et leurs tailles sont donc généralement inférieures à celles des matériaux non dopés. Cependant bien que les terres rares aient des propriétés chimiques extrêmement proches les unes des autres, leur effet n'est pas le même sur la nucléation des particules. Ce sont ces effets que nous allons étudier dans cette partie pour l'erbium et l'ytterbium sur  $\text{CaF}_2$ . Nous rappelons que dans cette partie également toutes les synthèses ont été effectuées pour un rapport volumique isopropanol / THF = 54%.

Que ce soit pour les particules synthétisées à partir de nitrates ou d'«acétates», le comportement global est le même. Pour une même terre rare, les résultats des synthèses à partir de précurseurs «acétates» et «nitrates» seront brièvement présentés et finalement comparés. Les taux de dopage appliqués sont ceux présentés dans la partie précédente : 3 , 10 et 20 %.

## *IV-1-L'erbium*

### IV-1-a-Synthèse à partir de précurseurs « acétates »

Lorsque les particules obtenues à partir des «acétates» sont dopées par de l'erbium, la taille varie très peu en fonction du taux d'erbium introduit initialement. En effet, on peut observer sur la figure III-15 que les tailles moyennes sont de 9, 6 et 5.6 nm. La variation est légère mais notable (30 % lorsque l'on passe de 3 à 10 % de dopage théorique) et les morphologies sont très peu définies. De plus, pour les taux de dopages les plus importants, la dispersion en taille est beaucoup plus réduite. Les particules sont plus régulières.

De plus, si l'on compare ces tailles avec celles des nanoparticules non dopées observées partie III de ce chapitre, la taille moyenne était de 6 nm. Il y a donc une très légère modification de la taille des particules par dopage à l'erbium lors de la synthèse à partir de précurseurs «acétates», mais la distribution de taille est très réduite.

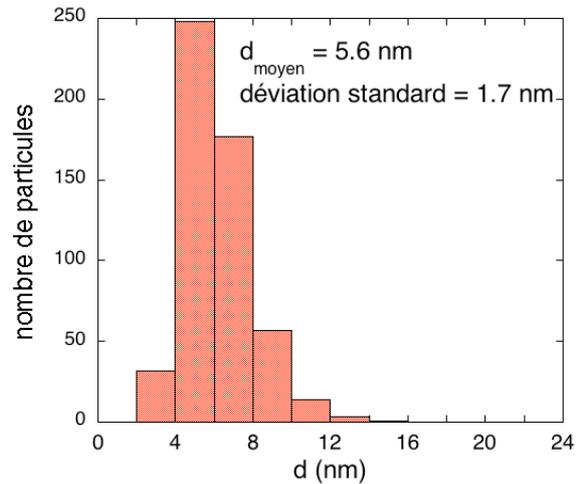
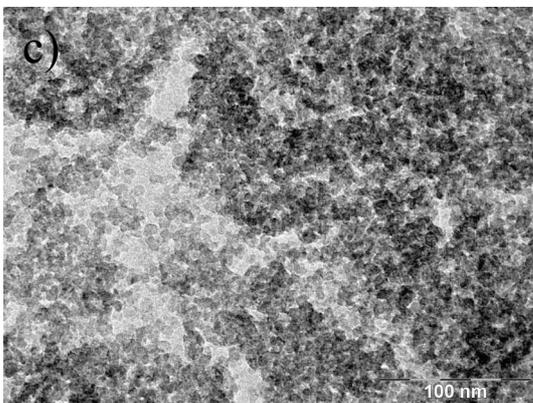
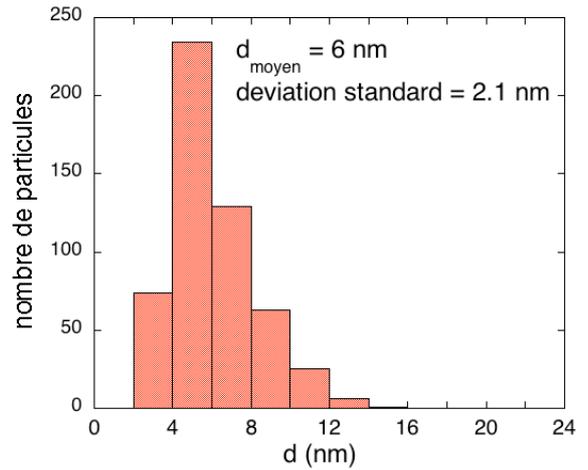
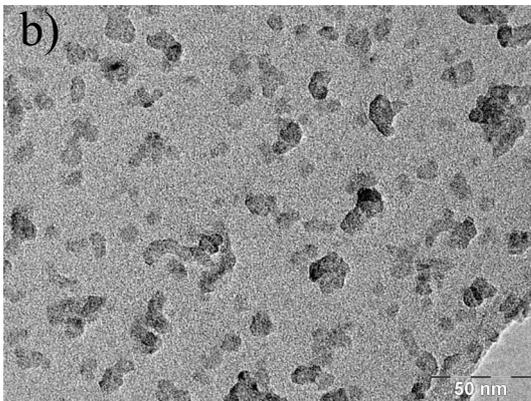
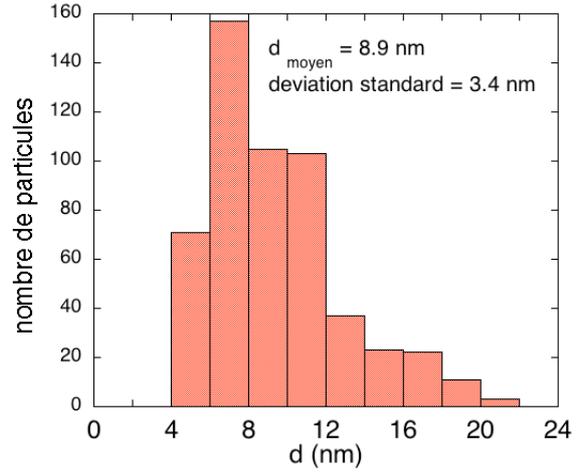
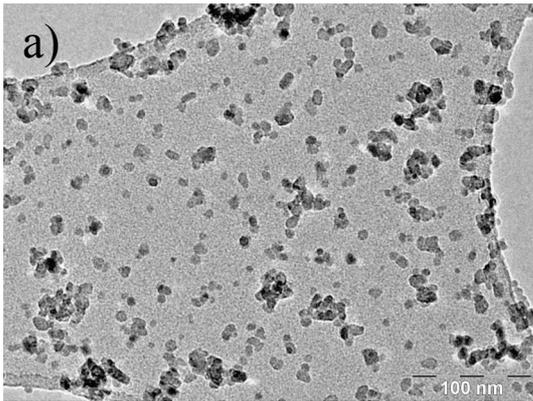


Figure III-15 : nanoparticules de  $\text{CaF}_2:\text{Er}$  dopées à a) 3 %, b) 10 % et c) 20 % obtenues à partir de précurseurs « acétates ».

#### IV-1-b-Synthèse à partir de précurseurs « nitrates »

Les particules obtenues par voie « nitrate » ont initialement (sans dopage) des tailles de l'ordre de  $16 \pm 6$  nm. Sachant que par voie « acétate », les particules peuvent atteindre des

tailles de l'ordre de 6 nm, il est donc probable que par dopage par une terre rare nucléante, la taille des particules pourra diminuer également.

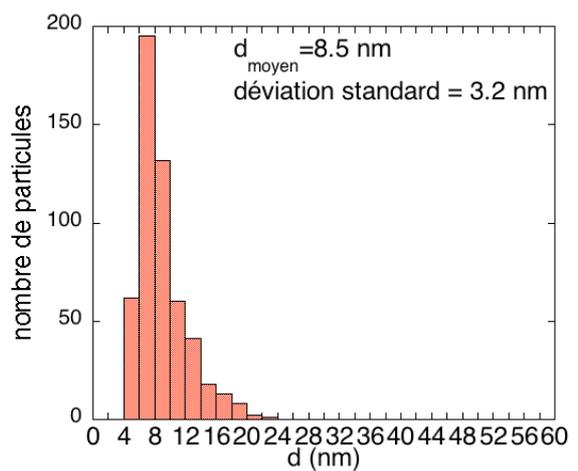
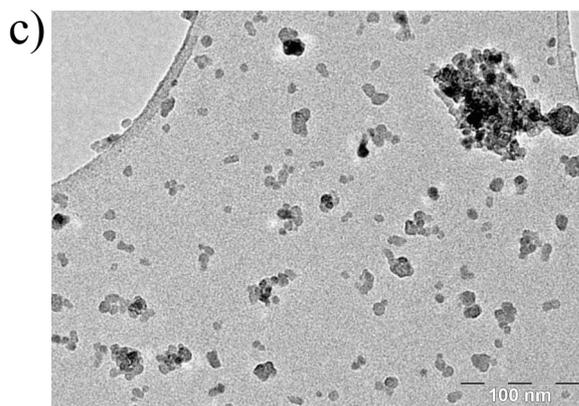
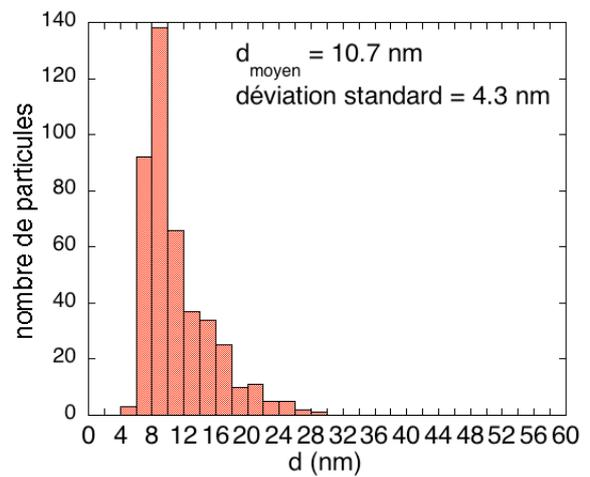
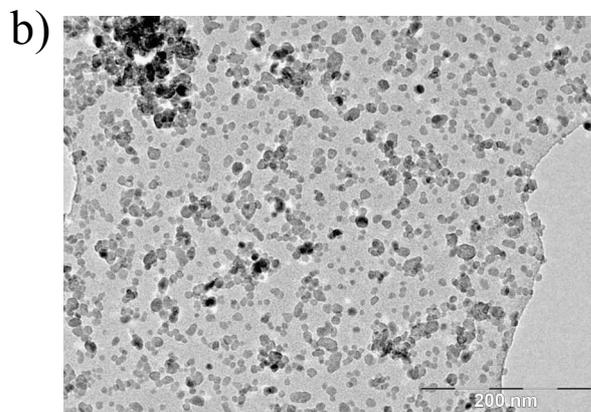
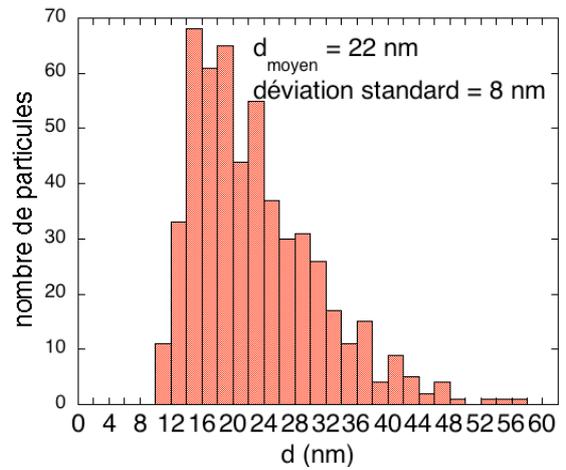
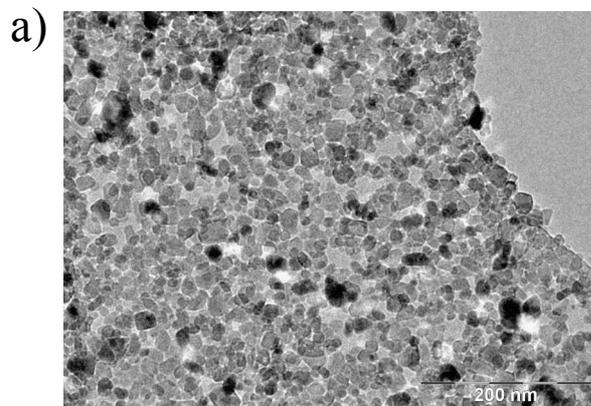


Figure III-16 : nanoparticules de  $\text{CaF}_2:\text{Er}$  dopées à a) 3 %, b) 10 % et c) 20 % obtenues à partir de précurseurs « nitrates ».

La figure III-16 nous montre que c'est effectivement le cas, plus le taux de dopage est important, plus les particules sont petites et atteignent des tailles de l'ordre de 8 nm. Il faut de

plus précis que le dopage effectif pour ce dernier cas est très éloigné du dopage souhaité (20 %) puisqu'il n'est que de 9 %. De plus, la distribution de taille est fortement diminuée en fonction de l'ajout croissant d'erbium. Par la méthode des « nitrates », il est donc possible d'atteindre des tailles limitées et de distribution restreinte par ajout d'un agent nucléant.

#### *IV-2-L 'ytterbium*

##### IV-2-a-Synthèse à partir de précurseurs « acétates »

On observe sur la figure III-17, que pour les dopages de 3 et 10 %, les tailles de particules sont les mêmes. Leur taille varie cependant de moitié lorsque le dopage est de 20 %. De plus, la distribution de taille est extrêmement faible pour ce dernier taux de dopage. En effet, les particules les plus grosses observées mesurent 14 nm de diamètre (pour le dopage le plus important, 20 %), ce qui correspond environ à la taille moyenne des particules obtenues pour les dopages plus faibles (3 et 10 %). L'effet nucléant de l'ytterbium est donc plus visible pour des « forts » taux de dopage. Cet effet était plus important pour l'erbium dans la synthèse « acétates » car on a vu que lorsque l'on passait d'un taux de dopage théorique de 3 à 10%, la taille des particules diminuait de 30 %.

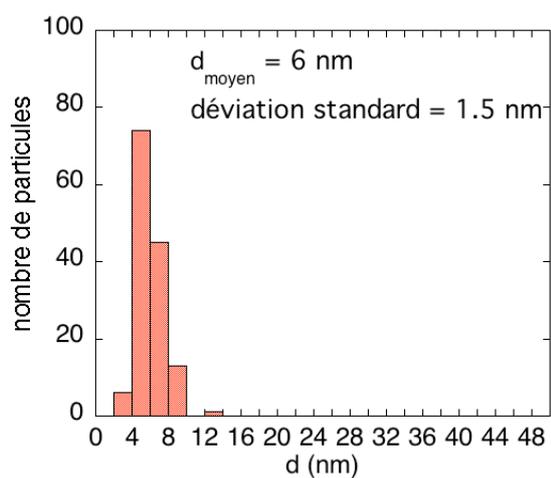
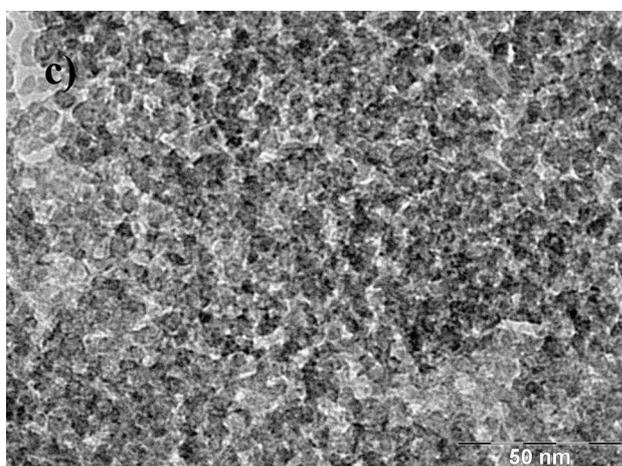
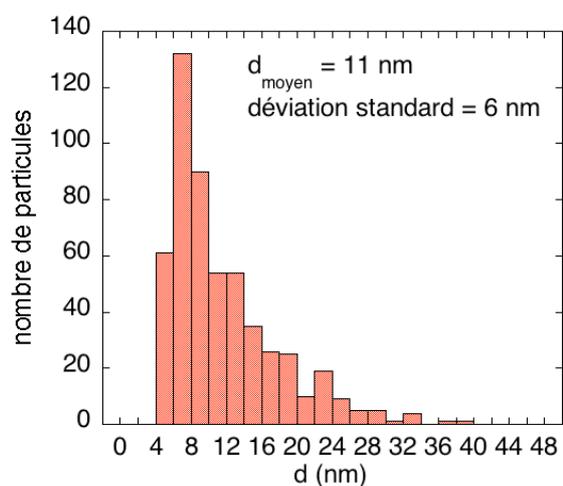
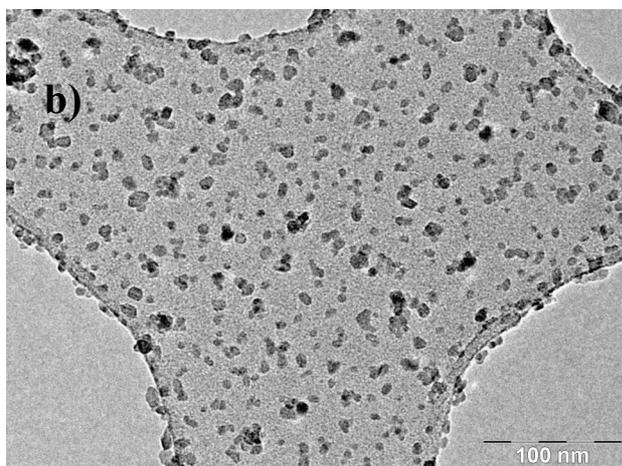
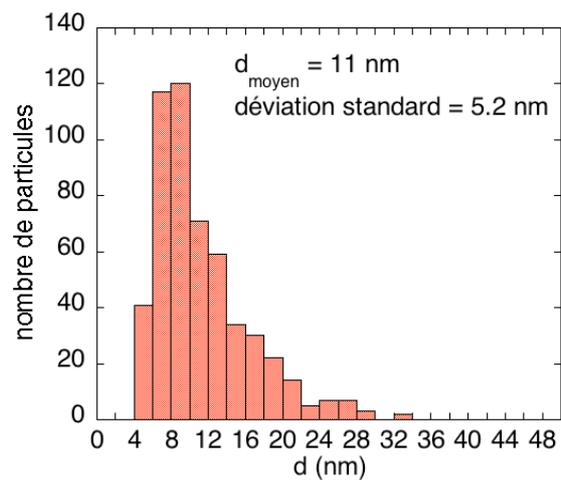
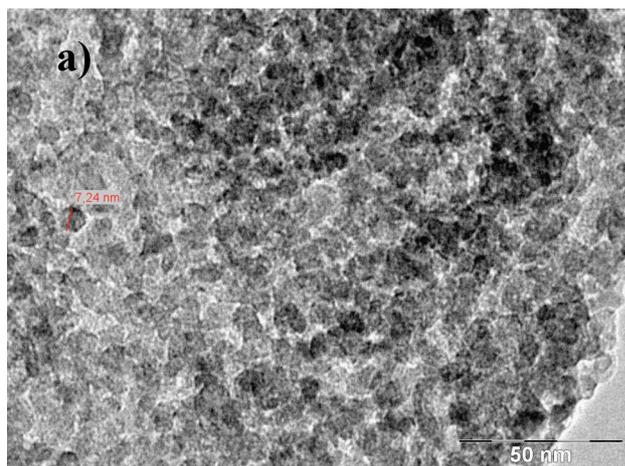


Figure III-17 : nanoparticules de  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  dopées à a) 3 %, b) 10 % et c) 20 % obtenues à partir de précurseurs « acétates ».

## IV-2-b-Synthèse à partir de précurseurs « nitrates »

La synthèse à partir de nitrates apporte la même évolution de la taille des particules qu'elles soient dopées par de l'erbium ou de l'ytterbium. La taille finale se situe à une moyenne de 8 nm avec un écart type se réduisant au fur et à mesure que le taux de dopage augmente. Les histogrammes présentés sur la figure III-18 montrent cette évolution et sont tout à fait comparables à ceux de la figure III-16 présentant l'évolution pour un dopage à l'erbium mis à part le fait que l'on part de particules plus petites pour le plus faible taux de dopage (3 %).

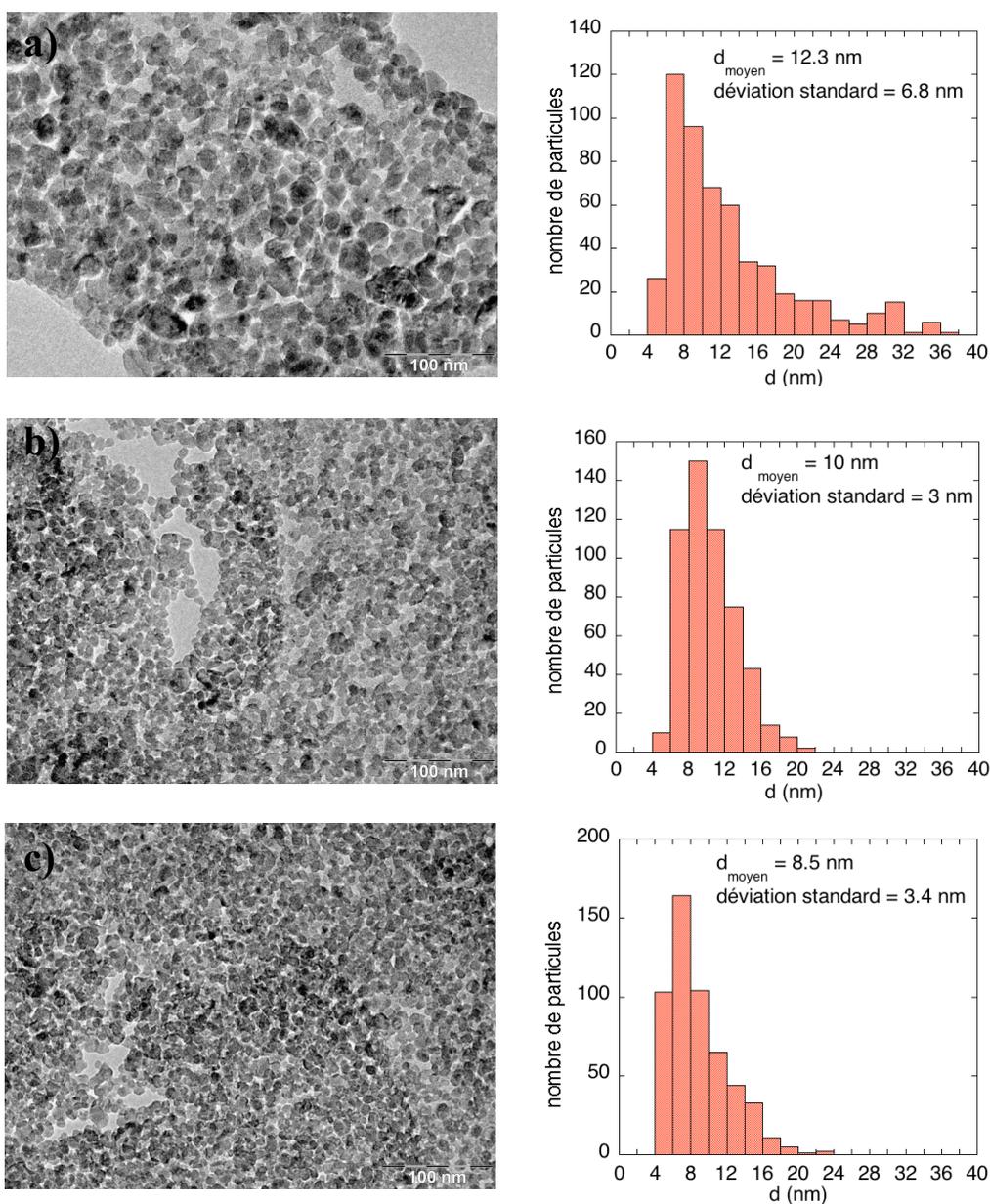


Figure III-18 : nanoparticules de  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  dopées à a) 3 %, b) 10 % et c) 20 % obtenues à partir de précurseurs « nitrates ».

### *IV-3-Conclusion*

Nous avons pu voir par cette étude que tant l'erbium que l'ytterbium permettent de réduire la taille des particules quand il est possible de le faire. En effet, il semble exister un rayon critique de la taille des particules en dessous duquel les particules sont instables et se redissolvent. Nous n'avons pas observé de particules de  $\text{CaF}_2$  pures ou dopées TR de tailles inférieures à 3 nm, soit un rayon critique de 1.5 nm. Ce rayon doit probablement correspondre au rayon critique  $r_C$ . Globalement, si le rayon de la particule ( $r$ ) est inférieur à  $r_C$ , la particule n'existe pas, tandis que si  $r$  est supérieur à  $r_C$ , la particule est stable.

De plus, si la concentration en TR est élevée et  $r > r_C$ , alors le rayon moyen des particules sera proche du rayon critique. Si la concentration en TR est faible et  $r > r_C$ , alors le rayon moyen des particules sera supérieur au rayon critique.

S'agissant d'une solution solide  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ , on peut également déduire de ces observations que le rayon critique diminue si  $x$  augmente et que le rayon moyen des particules diminue également.

Cette étude a également permis de faire une comparaison semi-quantitative de l'erbium et de l'ytterbium quant à leurs pouvoirs nucléants respectifs.

Il a été observé que chacune des deux terres rares avait le même effet sur les nanoparticules de  $\text{CaF}_2$ , cependant les taux de dopage effectifs ne sont pas les mêmes. L'ytterbium a de bien plus grandes capacités d'insertion que l'erbium dans  $\text{CaF}_2$ . Il y a dans chaque cas trois fois plus d'ytterbium que d'erbium (tableau III-10), l'effet nucléant de l'ytterbium est donc trois fois moins important que celui de l'erbium.

Chacune des deux méthodes « acétates » et « nitrates » a donc une utilité particulière :

- La méthode à partir des solutions « acétates » permet la synthèse de particules de très petites tailles ( $< 10$  nm) mais avec une faible insertion de dopants.

- La méthode à partir des « nitrates » facilite l'insertion des dopants en grande quantité en particulier dans le cas de l'ytterbium, mais ne permet pas d'atteindre des tailles de particules aussi réduites que par la méthode à base de précurseurs « acétates ».

Nous avons donc mis au point deux méthodes permettant une large gamme de taux de dopage pour des particules de tailles dans tous les cas inférieures à 20 nm.

## V- Influence de la matrice fluorée sur les nanoparticules

Nous avons cherché à synthétiser des nanoparticules de  $\text{PbF}_2$  afin de comparer l'influence du cation métallique sur la taille, la forme et la capacité d'insertion des terres rares des nanoparticules.

De plus,  $\text{PbF}_2$  possède la particularité d'avoir une très faible valeur de fréquence de coupure de phonons ( $336 \text{ cm}^{-1}$ ). Ceci lui confère de très bonnes capacités comme matrice d'incorporation de terres rares pour les applications optiques, dans l'up-conversion en particulier. Les détails concernant la spectroscopie des terres seront discutés dans le chapitre suivant.

Les nanoparticules ont été synthétisées uniquement à partir de précurseurs « acétates » puisque le nitrate de plomb (II) est insoluble dans l'isopropanol. Les nanoparticules non dopées ont été présentées dans la partie II de ce chapitre. Nous ne présenterons dans cette partie que les particules dopées et détaillerons particulièrement les particules co-dopées ytterbium-erbium (20-10 %). Il s'agira donc dans un premier temps de comparer l'influence des matrices  $\text{CaF}_2$  et  $\text{PbF}_2$  sur l'insertion des terres rares.

### *V-1-Influence des matrices $\text{CaF}_2$ et $\text{PbF}_2$ sur l'insertion des terres rares*

La partie II de ce chapitre nous a montré que pour le rapport volumique isopropanol / THF = 54 % (utilisé pour toutes les synthèses), les particules de  $\text{CaF}_2$  non dopées avaient une taille moyenne de 6 nm tandis que les particules de  $\text{PbF}_2$  se situaient plutôt vers 35 nm (détermination par MET).

Dans les mêmes conditions, les particules de  $\text{PbF}_2$  sont beaucoup plus grosses que celles de  $\text{CaF}_2$ . De plus, les particules de fluorure de calcium ont une morphologie facettée tandis que les particules de fluorure de plomb n'ont pas de forme particulière, elles se rapprochent d'ovoïdes.

Nous allons observer dans cette partie le comportement des nanoparticules de  $\text{PbF}_2$  lorsqu'elles sont dopées par les mêmes terres rares que  $\text{CaF}_2$  et aux mêmes taux de dopage que précédemment : 3% , 10 % et 20 % et les comparerons aux nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  obtenues à partir des précurseurs « acétates » précédemment étudiées.

## V-1-a-l'erbium

Tout d'abord l'étude par diffraction des rayons X sur poudre de chaque échantillon de  $\text{PbF}_2$  dopé erbium nous permet de déterminer le diamètre moyen des nanoparticules ainsi que le paramètre de maille associé à chaque échantillon. Nous faisons tout d'abord un court rappel du calcul du paramètre de maille dans une structure fluorine et en rappelons les particularités.

Lorsque la loi de Bragg  $\lambda = 2d \sin \theta$  est vérifiée, les plans interréticulaires (hkl) du matériau diffractent les rayons X. Les valeurs de ces distances interréticulaires permettent de remonter aux paramètres de maille des matériaux. Dans les systèmes cubiques, la relation entre distance interréticulaire  $d$  et paramètre de maille  $a$  s'exprime selon l'équation :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{éq. III-9})$$

Les structures des fluorures de calcium et de plomb étant connues et appartenant au système cubique, mode de réseau F, les extinctions de réseau sont déterminées. Les pics compris entre les angles  $2\theta = 20$  et  $60^\circ$  ont donc des indices h,k et l référencés et permettent ainsi de calculer pour chaque pic la valeur moyenne du paramètre de maille. Le paramètre de maille dont on tient compte est la moyenne des paramètres de mailles obtenus pour chaque pic de diffraction dans l'intervalle angulaire étudié (5 pour  $\text{PbF}_2$ ).

Les fluorures  $\text{MF}_2$  de structure fluorine (M = Pb, Ca, ...) ont la particularité d'avoir un facteur de structure  $F_{200}$  proportionnel à  $(f_M - 2f_F)$ , avec  $f_M$  et  $f_F$  les facteurs de diffusion atomique des atomes M et F. Les facteurs de diffusion atomiques sont proportionnels au nombre d'électrons  $Z$  de chaque atome. Il est donc remarquable que moins l'atome M comportera d'électrons, plus la différence  $(f_M - 2f_F)$  sera faible. On peut donc en déduire que moins l'atome M aura d'électrons, moins le pic de diffraction (200) sera intense. C'est pour cela que ce pic est éteint dans  $\text{CaF}_2$  et pas dans  $\text{PbF}_2$  :  $Z(\text{Pb})=82$  et  $Z(\text{F})=9$ ,  $Z(\text{Ca})=20$ .

Ceci est observable sur la figure III-19, le pic (200) est bien présent sur le diffractogramme des nanoparticules de  $\text{PbF}_2$  mais il est absent sur celui de  $\text{CaF}_2$ .

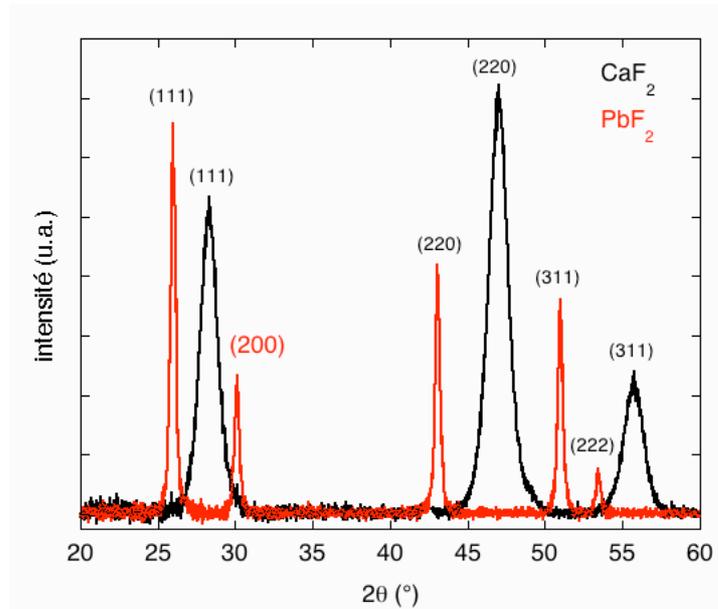


Figure III-19 : diffractogrammes de  $\text{CaF}_2$  et  $\text{PbF}_2$  montrant l’extinction du pic (200) dans  $\text{CaF}_2$ .

La figure III-20 représente les diffractogrammes X des nanoparticules de  $\text{PbF}_2$  dopées à différents pourcentages en erbium. Nous pouvons lire sur cette figure les paramètres de maille ( $a_{\text{moyen}}$ ) et les tailles moyennes des particules ( $d_{\text{moyen}}$ ) calculées à partir de la formule de Scherrer.

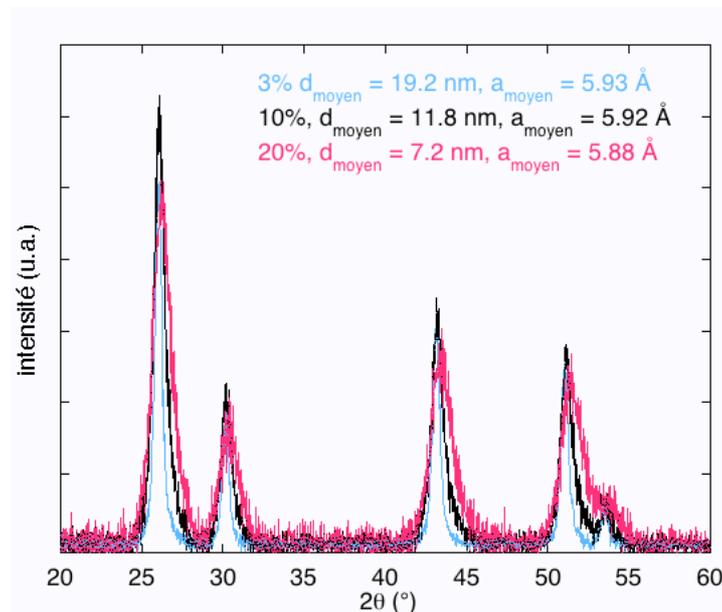


Figure III-20 : diffractogrammes X des nanoparticules de  $\text{PbF}_2$  dopées erbium pour différents pourcentages.

Les diffractogrammes représentés sur la figure III-20 permettent d’observer un élargissement des pics de diffraction lorsque le taux d’erbium augmente, ce qui prouve une diminution de la

taille des particules. Une autre preuve en est la comparaison entre la figure III-12 et III-21, pour une même proportion  $\% \frac{V_{\text{isopropanol}}}{V_{\text{THF}}} = 54 \%$ , les particules de  $\text{PbF}_2$  non dopées ont une taille moyenne de 35 nm tandis que celles même avec un taux de dopage en erbium le plus faible effectué dans cette thèse (3 %) ont une taille moyenne de 13.4 nm. La figure III-21 rassemble les images de microscopie électronique en transmission des nanoparticules de  $\text{PbF}_2$  dopées erbium à 3, 10 et 20 % ainsi que leur histogramme de distribution de taille.

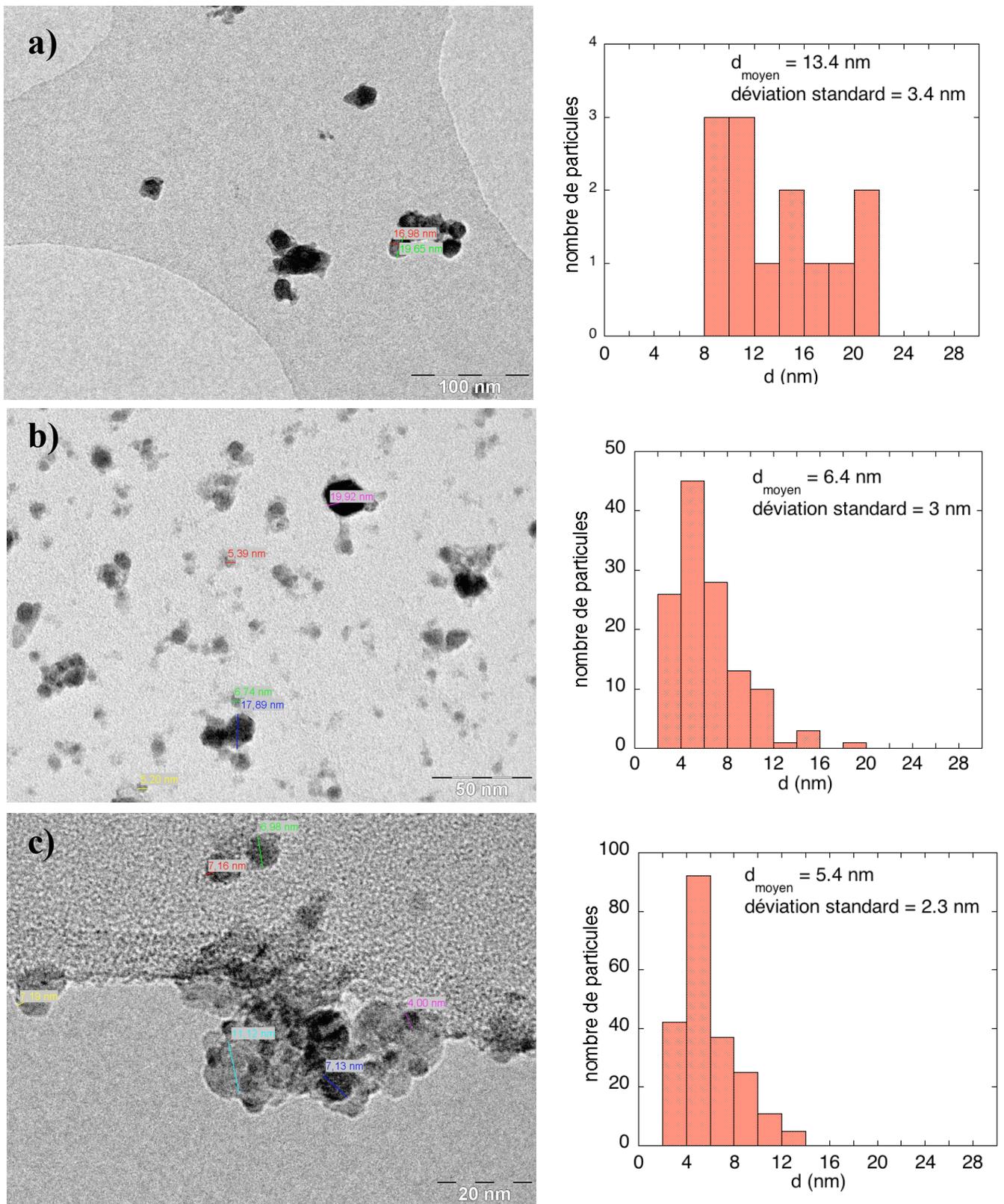


Figure III-21 : nanoparticules de PbF<sub>2</sub> dopées erbium à a) 3 %, b) 10 % et c) 20 % théoriques et leur histogramme de distribution de taille.

Les tailles moyennes des particules sont inférieures à celles calculées par la formule de Scherrer. La méthode de Scherrer ne permet cependant qu'une estimation de la taille moyenne

des particules lorsque la distribution de taille est faible et que les particules ont des formes homogènes proches de sphères. Lorsque les particules s'éloignent de cet état, le calcul de la taille devient plus hasardeux et la taille estimée peut être très différente de la taille réelle.

Les écarts de taille observés par MET (figure III-21) entre chaque taux de dopage ne sont pas aussi importants que ceux donnés par les rayons X (figure III-20). On peut en effet observer sur les images MET que les particules n'ont pas de forme bien définie. Leur taille diminue cependant légèrement lorsque le taux d'erbium augmente mais le plus important à noter sur ces particules est que l'écart à la moyenne diminue lorsque la taille des particules diminue, soit lorsque le taux d'erbium augmente. Il y a un phénomène d'homogénéisation des particules par ajout d'erbium dans la matrice  $\text{PbF}_2$ .

Une évolution est également visible sur le paramètre de la maille fluorine de  $\text{PbF}_2$  (5.94 Å, JCPDS référence 89-5516). Le paramètre décroît également lorsque le taux de dopage augmente. Deux phénomènes expliquent généralement les modifications du paramètre de maille dans les fluorures dopés par des ions de terres rares. Le premier est l'insertion d'ions  $\text{F}^-$  interstitiels qui compensent la charge ajoutée par la terre rare par rapport au cation divalent  $\text{Pb}^{2+}$ . Ce phénomène a tendance à dilater la maille. Le second aspect est la différence de taille entre les cations  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  ( $r_i(\text{Er}^{3+}) = 1.14$  Å et  $r_i(\text{Pb}^{2+}) = 1.45$  Å) [5]. La substitution du plomb par un cation plus petit induit une contraction de la maille. Puisque l'on observe une contraction de la maille lorsque le taux de dopage augmente, on peut considérer que c'est ce second paramètre qui prédomine sur la modification du paramètre de maille. Les fluors interstitiels ne jouent donc qu'un rôle mineur sur la modification du paramètre de maille dans  $\text{PbF}_2$ .

Selon la figure III-20, le paramètre de maille varie très peu pour les dopages de 3 et 10 % (de 5.93 à 5.92 Å). La variation est plus nette pour le dernier dopage à 20 %, 5.88 Å.

Ces dernières informations sur le paramètre de maille confirment ce que l'évolution des tailles avait montré : il y a effectivement eu dopage de nos poudres par l'erbium à des taux croissants. Cependant les taux introduits ne correspondent pas à ceux réellement insérés dans la matrice. En effet, les analyses EDX ont révélé que pour le dopage initial de 10 % molaires par rapport au plomb, il n'y avait en réalité que 3 % molaires mesurés dans les nanoparticules de  $\text{PbF}_2$ . Il en est de même pour les autres taux, toutes les valeurs réelles sont présentées sur la figure III-22 en fonction des valeurs théoriques. La figure III-22 représente également l'évolution du paramètre de maille en fonction du taux théorique d'erbium introduit.

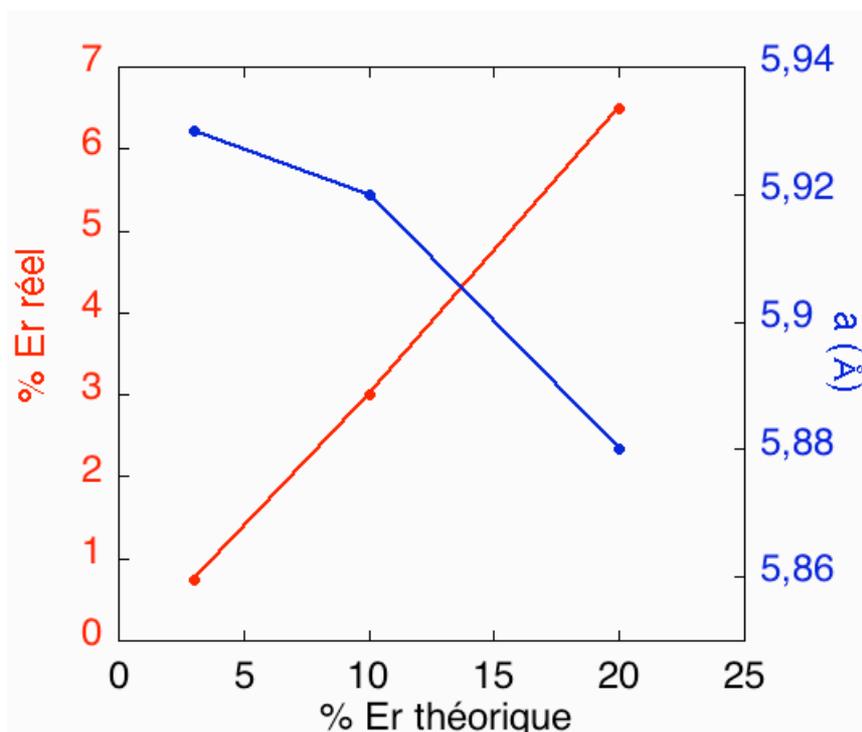


Figure III-22 : taux de dopage d’erbium introduits en solution, mesurés par EDX et paramètres de maille.

Les valeurs obtenues pour les taux de dopage sont dans chaque cas inférieures à celles prévues au départ. Il y a donc une difficulté pour l’erbium à s’insérer dans la matrice  $\text{PbF}_2$  même dans le cas de faibles taux de dopage.

Le pourcentage mesuré par EDX, c’est-à-dire le pourcentage réel inséré dans la matrice  $\text{PbF}_2$ , évolue parfaitement linéairement en fonction du taux d’erbium introduit mais 3 fois inférieur à sa valeur théorique. Le graphe III-22 permet clairement d’observer le lien entre le paramètre de maille et le dopage de  $\text{PbF}_2$  par l’erbium. Cependant, le paramètre de maille ne variant pas de façon linéaire avec l’augmentation du taux d’erbium, il est difficile de tenter de lier ces deux paramètres comme M. Mortier *et al.* [6] avaient pu le faire sur des vitrocéramiques de  $\text{PbF}_2:\text{Er}$ .

Le tableau III-11 rappelle les valeurs des pourcentages réels d’erbium introduits dans les matrices  $\text{CaF}_2$  et  $\text{PbF}_2$  lorsque les cations sont introduits sous forme de solutions « acétates ».

% Er théorique	3 %	10 %	20 %
$\text{CaF}_2$	$0.7 \pm 0.2$ %	$2 \pm 0.1$ %	$4.5 \pm 1.5$ %
$\text{PbF}_2$	$0.75 \pm 0.2$ %	$3 \pm 0.6$ %	$6.5 \pm 0.4$ %

Tableau III-11 : comparaison des pourcentages d’insertion de l’erbium dans  $\text{CaF}_2$  et  $\text{PbF}_2$ .

PbF<sub>2</sub> favorise la formation de particules de tailles plus importantes que CaF<sub>2</sub> et permet également une insertion plus facile de l'erbium. Le taux d'insertion reste cependant inférieur à celui de l'erbium dans CaF<sub>2</sub> introduit sous forme de nitrates bien que les tailles des particules soient du même ordre de grandeur.

Il faut cependant remarquer que l'influence de l'erbium sur la taille des particules de PbF<sub>2</sub> est très importante puisque les particules non dopées mesurent en moyenne 35 nm et font avec un taux d'erbium réel de 6.5 % environ 5 nm. Cette évolution est inexistante pour les particules de CaF<sub>2</sub> car elles ont, lorsqu'elles ne sont pas dopées, des tailles proches de 5 nm.

### V-1-b-L'ytterbium

La formule de Scherrer appliquée aux diffractogrammes des nanoparticules de PbF<sub>2</sub> dopées ytterbium à 3, 10 et 20 % donne une approximation de la taille de ces particules : 17, 14 et 6.7 nm respectivement. De plus on observe sur la figure III-23 un décalage des pics de diffraction vers les grands angles plus importants pour le dopage à 20 %, par rapport à 3 et 10 %. Ceci est signe que le dopage est plus important.

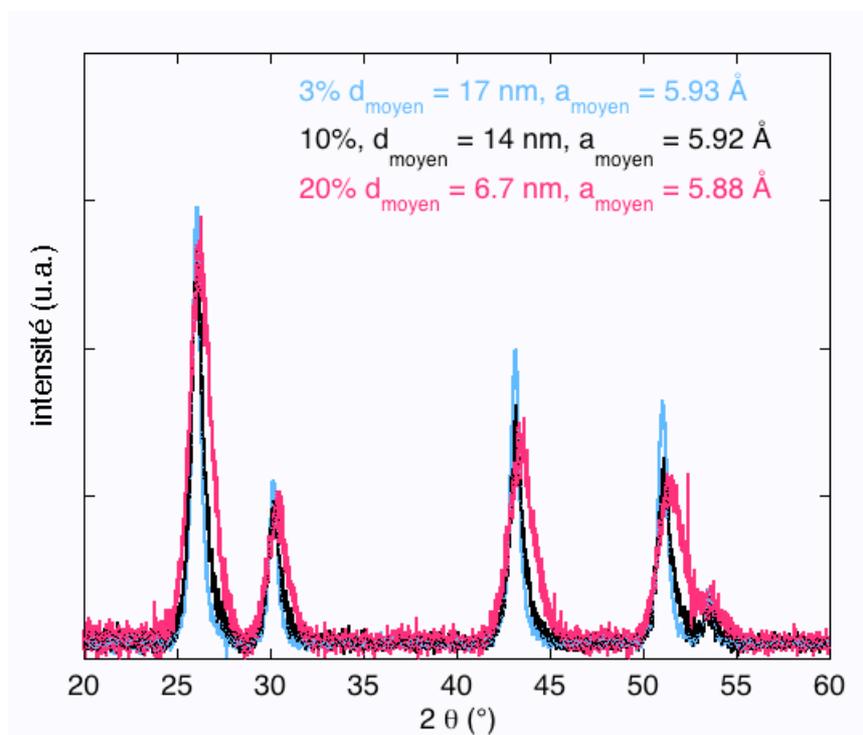


Figure III-23 : diffractogrammes X des nanoparticules de PbF<sub>2</sub> dopées ytterbium à différents pourcentages : 3, 10 et 20 % théoriques.

Les clichés MET (figure III-24) nous permettent de comparer les tailles moyennes déterminées par diffraction de rayons X à la réalité.

Pour le dopage initial à 3 %, la taille moyenne est de 20 nm. Cette taille est très proche de celle déterminée par DRX. On peut en effet voir sur la photographie MET (figure III-24 a)) que les particules sont assez homogènes en forme, proches de sphères.

Le taux de dopage réel est de 3 %, soit celui introduit initialement en solution. Il n'y a pas eu de perte lors de la synthèse.

Comme pour les particules dopées à 3 %, les particules dopées à 10 % ont tendance à s'agglomérer. Cette agglomération peut être attribuée à l'utilisation d'une autre centrifugeuse pour ces synthèses. La centrifugeuse utilisée pour synthétiser ces deux types de particules tourne à 11000 rpm et elle n'est pas réfrigérée. Le rinçage est donc moins efficace ; il reste du polystyrène qui provoque une agrégation des particules. Leur taille moyenne est évaluée à 8 nm et leur taux de dopage est 9.5 % soit la totalité insérée en solution initialement.

Les nanoparticules dopées 20 % initialement ont une taille moyenne située à 5 nm (7 nm par RX) et le taux de dopage est de 19 % soit la même quantité que celle introduite lors de la synthèse (on tient compte du pourcentage d'erreur ~ 1 %).

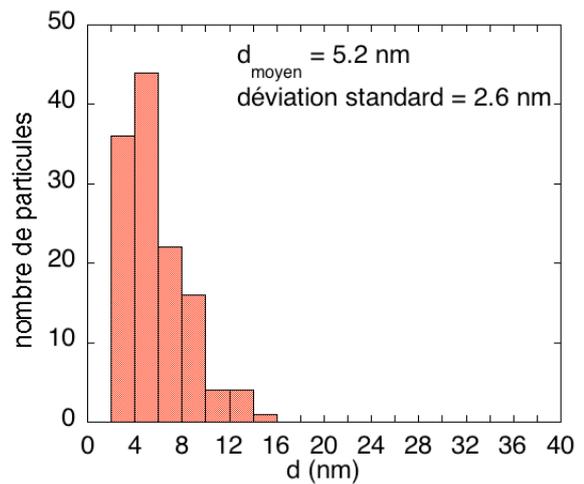
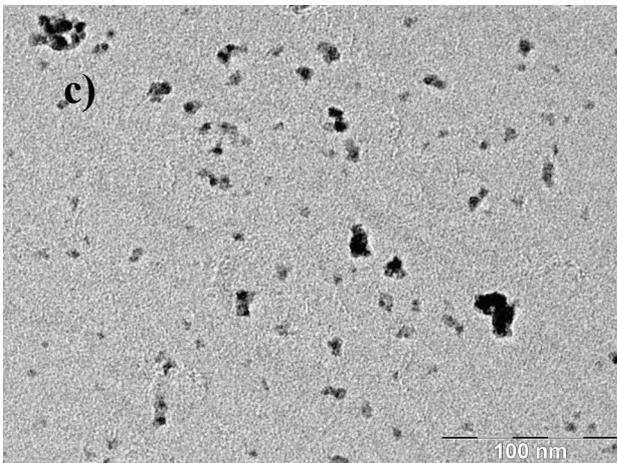
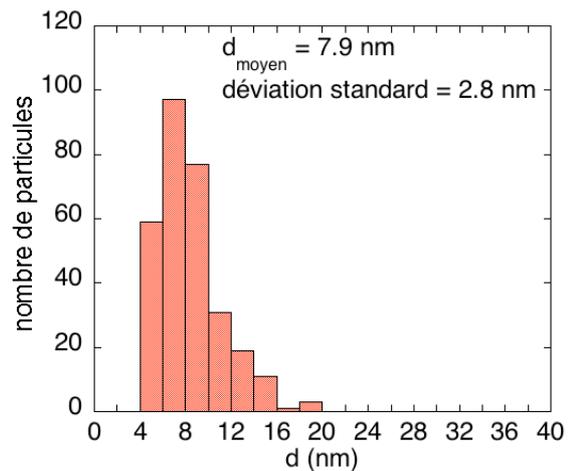
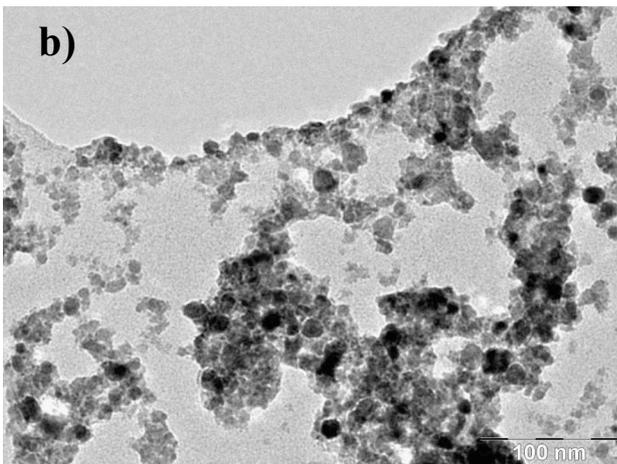
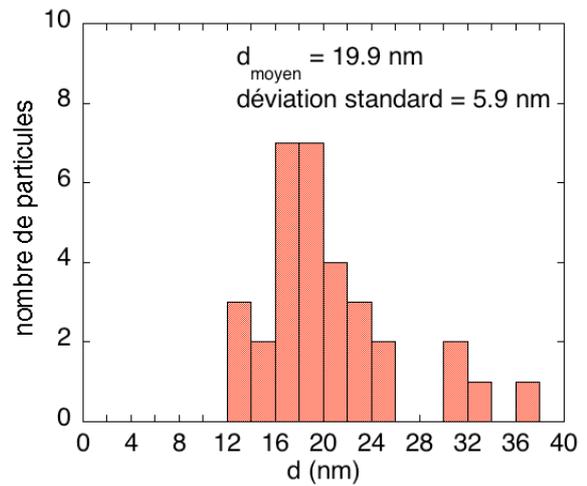
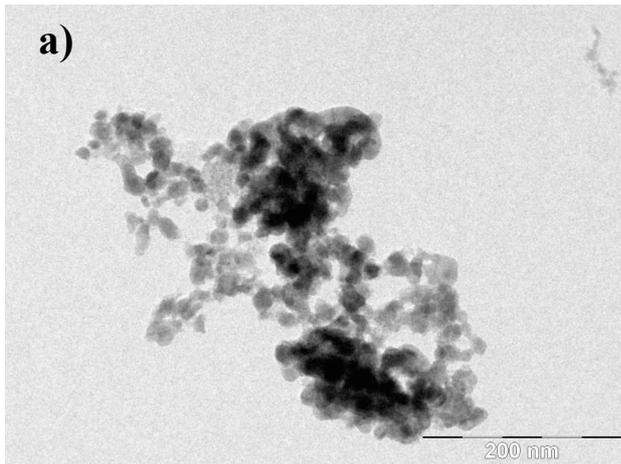


Figure III-24 : photographies MET des nanoparticules de  $\text{PbF}_2:\text{Yb}$  dopées à a) 3 %, b) 10 % et c) 20 % .

Les particules sont de plus en plus petites lorsque le taux de dopage augmente et la dispersion en taille est de plus en plus restreinte. Les particules deviennent plus homogènes en taille lorsque le taux de dopage est accru.

L'ytterbium s'insère beaucoup mieux dans  $\text{PbF}_2$  que dans  $\text{CaF}_2$  synthétisé à partir de précurseurs « acétates », la totalité de ce qui est introduit initialement lors de la synthèse se retrouve dans les particules. Il faut de plus souligner que le comportement de l'erbium et de l'ytterbium n'est pas modifié par la matrice d'accueil. En effet, nous avons observé dans  $\text{CaF}_2$  quelle que soit la méthode de synthèse, que l'erbium est un meilleur agent nucléant que l'ytterbium puisque les particules atteignent des tailles équivalentes avec bien moins d'ytterbium que d'erbium.

Nous observons le même phénomène dans  $\text{PbF}_2$  et dans les mêmes proportions. Nous avons estimé à un rapport de 3 l'effet nucléant entre l'erbium et l'ytterbium dans  $\text{CaF}_2$ . Dans  $\text{PbF}_2$ , pour un pourcentage d'erbium de 6.5 %, les particules mesurent environ 5 nm. Elles font la même taille pour 19 % d'ytterbium, soit également un rapport de 3. Pour les autres valeurs, le rapport est encore plus important et se rapproche de 4.

### V-1-c-Conclusion

Les nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  non dopées synthétisées à partir des solutions « acétates » ont des tailles très réduites, de l'ordre de 6 nm (figure III-13) tandis que celles de  $\text{PbF}_2$  sont de l'ordre de 35 nm (figure III-12). La capacité d'insertion des terres rares est très supérieure dans  $\text{PbF}_2$  que dans  $\text{CaF}_2$  synthétisées à partir de précurseurs « acétates ». Les nanoparticules de  $\text{PbF}_2$  se comportent de la même façon que celles de  $\text{CaF}_2$  synthétisées à partir de nitrates. Leur taille décroît rapidement avec l'insertion de terres rares, qui ont de grandes facilités à s'insérer.

Quelle que soit la matrice fluorée, l'ytterbium s'insère mieux que l'erbium mais l'erbium est un meilleur agent nucléant.

Ces conclusions sont identiques à celles de l'étude comparée des sels précurseurs.

La taille des particules non dopées semble jouer un rôle très important quant à la capacité d'insertion des terres rares. Si les particules non dopées sont très petites dès le départ, leur taille ne pourra pas diminuer avec l'insertion des terres rares.

## V-2-Nanoparticules de $PbF_2:Yb-Er$ (10-3 %) et (20-10 %)

La luminescence de l'erbium est très accentuée par la présence d'ytterbium qui permet une meilleure absorption du rayonnement lumineux. Nous avons donc co-dopé nos particules par de l'ytterbium et de l'erbium dans des proportions différentes afin d'en comparer les capacités optiques. Ces propriétés seront étudiées dans le chapitre suivant. Pour le moment, nous nous concentrons, comme nous l'avons fait dans le reste de ce chapitre, sur les caractéristiques morphologiques et chimiques de ces particules. Les deux taux de dopage étudiés sont Yb-Er = 10-3 % et 20-10 %. Cependant, nous ne nous intéresserons qu'aux particules co-dopées à (20-10 %). En ce qui concerne les particules co-dopées à (10-3 %), seuls les tailles et les taux de dopages seront donnés à titre de comparaison.

Nous avons envisagé d'utiliser les particules les plus dopées pour des applications en imagerie en champ proche. Les nanoparticules pouvant être utilisées comme nanosondes thermiques doivent avoir des tailles de l'ordre de 100-200 nm afin d'avoir une luminescence efficace et une taille manipulable. Or les particules obtenues sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres selon le taux de dopage. Afin de faire croître les particules, des recuits leur sont appliqués à 350 ou 500 °C (figure III-25).

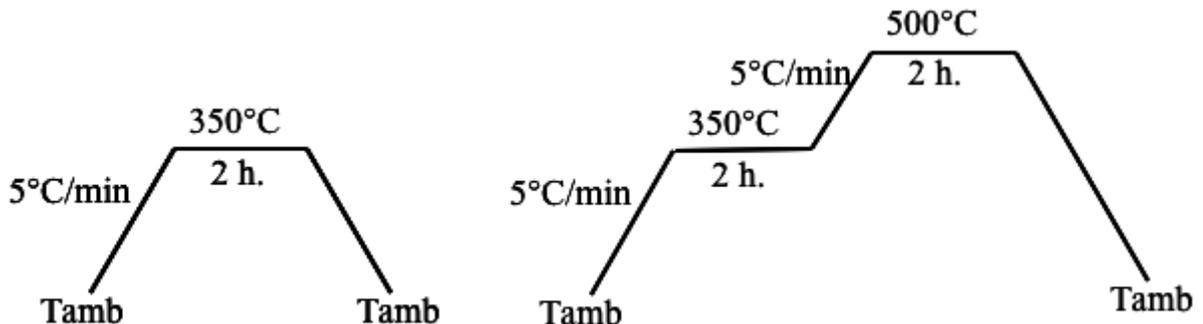


Figure III-25 : schéma du processus de recuit des nanoparticules de fluorures de plomb.

Dans un souci de concision, les résultats obtenus pour les particules non recuites (température ambiante) et recuites seront présentés en commun.

La figure III-26 représente les diffractogrammes de rayons X et les spectres FT-IR des nanoparticules non recuites et recuites à 350 °C et 500 °C.

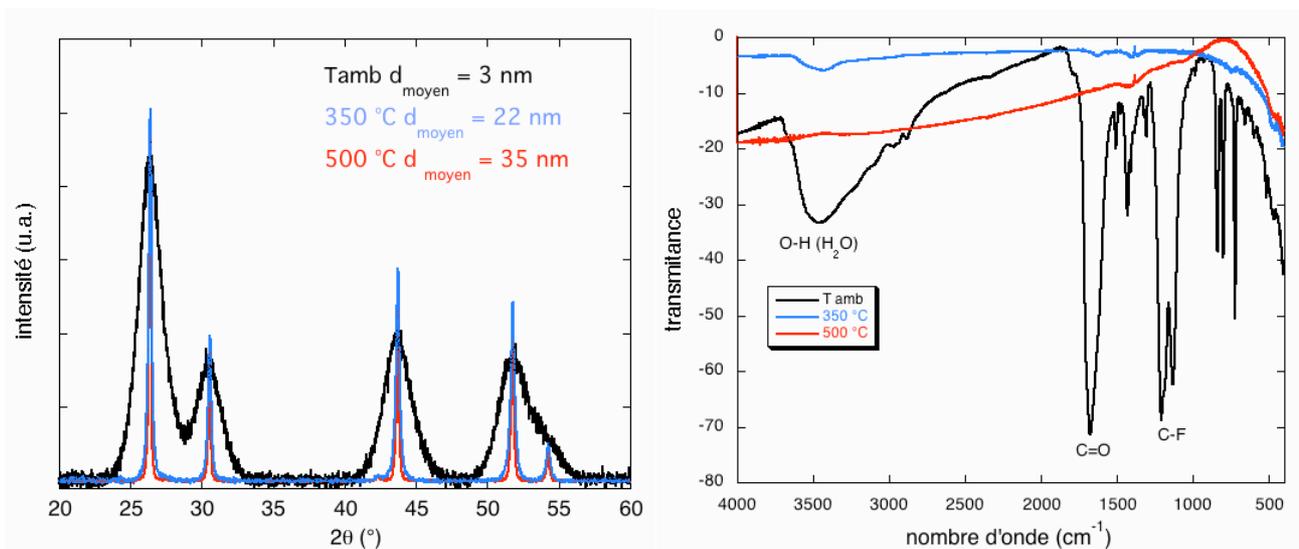


Figure III-26 : diffractogrammes de rayons X des particules obtenues à température ambiante, 350 et 500 °C à gauche et spectres FT-IR de ces mêmes particules à droite.

Les diffractogrammes montrent bien que l'on est en présence de particules de  $\text{PbF}_2$  dopées puisque l'on a des paramètres de maille égaux à 5.85 Å alors que le paramètre de maille de référence est 5.95 Å (JCPDS référence 89-5516). De plus, l'élargissement des pics pour les particules à température ambiante démontre la présence de nanoparticules de 3 nm (taille calculée par la formule de Scherrer). Les tailles calculées pour les particules recuites sont de 22 et 35 nm pour les recuits à 350 et 500 °C respectivement. Les diffractogrammes figure III-26 ne nous montrent que la présence des pics de  $\beta\text{-PbF}_2$ . Il n'y a donc pas de formation de nouvelles phases avec les terres rares (telles que  $\text{ErF}_3$  ou  $\text{YbF}_3$ ) par recuit des nanoparticules, du moins dans des proportions détectables par diffraction des rayons X (inférieures à 2 %). Les terres rares restent bien en tant que dopant dans la solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ .

Le spectre FT-IR des nanoparticules obtenues à température ambiante est cohérent avec ceux que l'on avait pu observer sur les précurseurs organiques des films minces dans le chapitre II, figure II-12. En effet, les précurseurs étant les mêmes (acide trifluoroacétique, acétate de plomb et de terres rares, isopropanol), nous retrouvons donc les mêmes résidus qui ne peuvent être totalement éliminés que par chauffage. C'est ce que l'on remarque sur les spectres FT-IR des nanoparticules recuites à 350 ou 500 °C. Les résidus organiques de type C-F ou C=O ont été éliminés. Il reste des groupements O-H pour les particules à 350 °C tandis que celles à 500 °C sont totalement exemptes de toute trace d'eau issue de l'adsorption des molécules provenant de l'air.

La figure III-27 représentant un cliché de microscopie électronique en transmission montre des nanoparticules bien sphériques et homogènes en taille pour les particules non recuites avec une taille moyenne de 4.2 nm et une déviation standard de 1.4 nm. Ces résultats sont très proches de ceux calculés par la formule de Scherrer. Une microanalyse X a été effectuée sur cet échantillon et les résultats sont également très homogènes. Les particules sont dopées de façon très régulière à 14 % en ytterbium et 3 % en erbium. Ces taux sont inférieurs à ceux introduits initialement en solution. Le surplus de terres rares non insérées dans la matrice est resté en solution lors de la synthèse des nanoparticules.

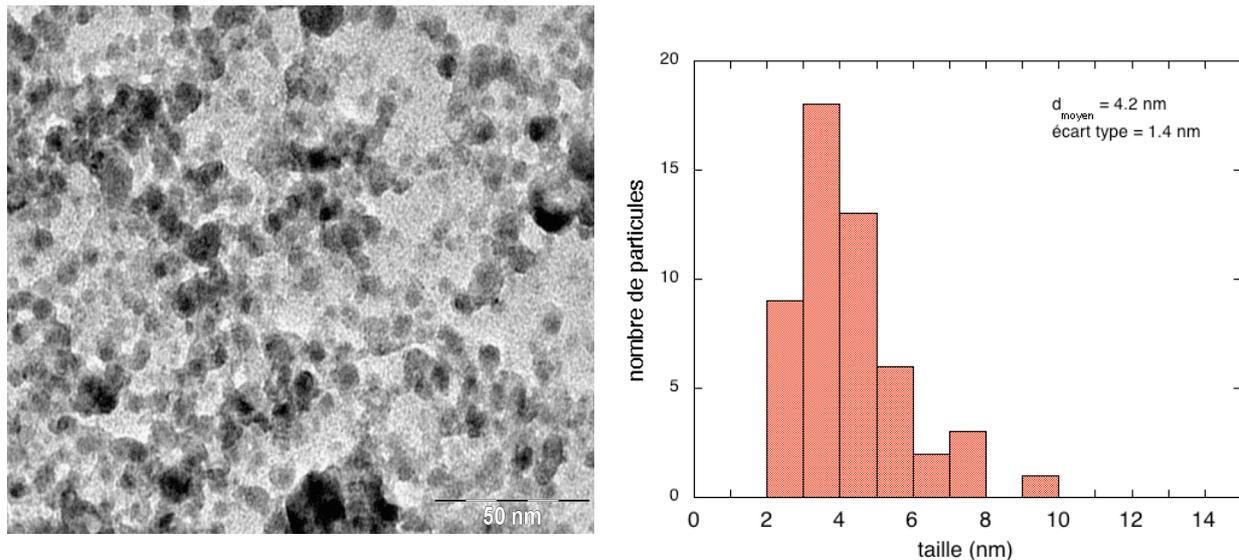


Figure III-27 : photographie MET des nanoparticules obtenues à température ambiante et leur histogramme de dispersion de taille à droite.

Les nanoparticules co-dopées ytterbium-erbium à (10-3 %) ont une taille moyenne initiale de  $8 \pm 3$  nm et un taux de dopage réel de 10 % en Yb et 1 % en Er. Ce taux d'erbium plus faible que pour les particules dopées initialement à (20-10 %) est responsable de la taille moyenne supérieure des particules.

Les nanoparticules recuites à 350 et 500 °C ont également été observées par MET et ne présentent pas de différence d'un échantillon à l'autre, seules celles recuites à 500 °C sont présentées (figure III-28). Les particules ont une taille moyenne de 270 nm avec une déviation standard de 220 nm. Ces résultats diffèrent totalement de ceux calculés par la formule de Scherrer. On est au-delà des possibilités de mesure de la taille des cristallites par la formule de Scherrer (chapitre III, p.88) avec le diffractomètre employé dans ce travail.

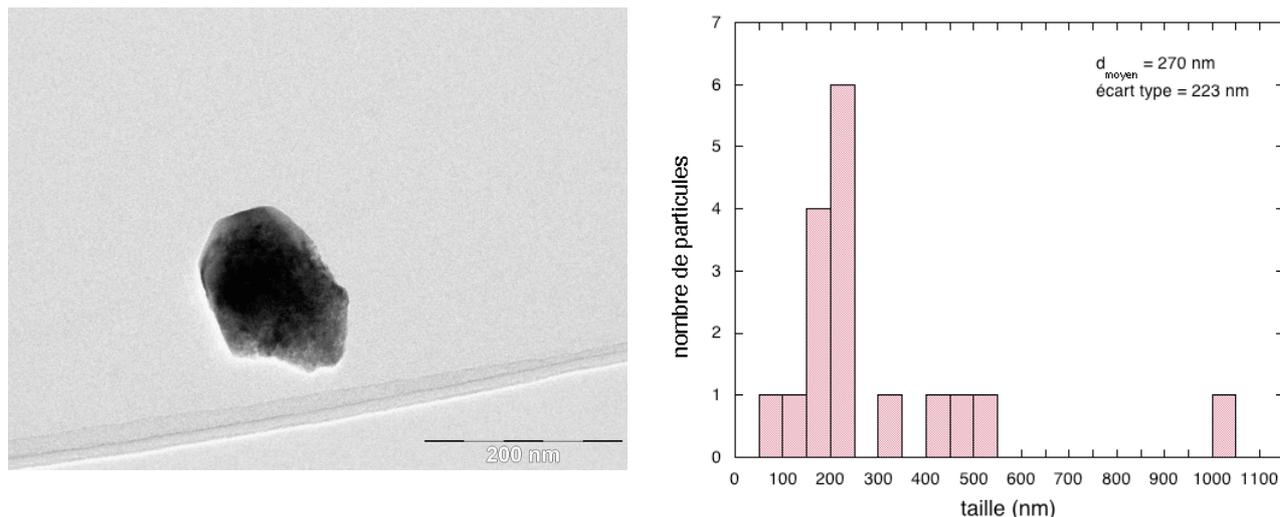


Figure III-28 : photographie MET d'une nanoparticule obtenue après recuit à 500 °C sous argon et l'histogramme de dispersion de taille de toutes les particules observées pour l'échantillon, à droite.

Les nanoparticules de  $\text{PbF}_2:\text{Yb-Er}$  (20-10 %) synthétisées sont extrêmement petites (4 nm) comparativement aux particules de  $\text{PbF}_2$  non dopées (35 nm) ou même dopées à 10 % en erbium, pour lesquelles la taille est de 12 nm. Cette petite taille initiale confère aux particules un très grand rapport surface / volume et donc une très grande réactivité. Il ne sera donc pas nécessaire de chauffer à haute température les particules pour obtenir une coalescence et donc une croissance efficace de celles-ci. C'est ce que l'on a observé. Il n'y a pas de réelle différence de taille des particules entre un recuit à 350 et à 500 °C. Les particules à 500 °C sont simplement plus propres d'un point de vue pureté chimique de surface. Elles seront donc préférées pour des applications optiques par exemple en imagerie en champ proche.

### *V-3-Comparaison mono-dopage et co-dopage ytterbium-erbium*

Si l'on compare ces résultats à ceux obtenus pour les nanoparticules mono-dopées ytterbium ou erbium, nous pouvons avoir une idée du rôle de chacune des deux terres rares. En effet, nous avons vu que pour  $\text{PbF}_2$ , l'ytterbium s'insérait totalement dans cette matrice, or ici, Les particules sont co-dopées 14-3 % réellement au lieu des 20-10 % théoriques. Pour le mono-dopage à 10 % théorique en erbium, seuls 3 % s'inséraient réellement tandis que pour le mono-dopage à 20 % en ytterbium, la totalité s'insérait. Nous pouvons donc considérer que l'erbium s'introduit au maximum de sa solubilité dans  $\text{PbF}_2$  puis l'ytterbium s'insère également au maximum de solubilité permise en tenant compte de la présence de l'erbium. Il semblerait donc que lorsque de l'erbium est ajouté en co-dopant avec de l'ytterbium, la

solubilité de ce dernier est diminuée. Ceci est confirmé par les particules dopées Yb-Er (10-3 %) en théorie. En effet, lorsque des particules de PbF<sub>2</sub> avaient été dopées à 3 % en erbium seul, 0.75 % d'erbium s'était inséré, soit avec l'erreur due à la mesure EDX, 1 %. Pour un mono-dopage de 10 % en ytterbium, les 10 % s'insèrent.

Dans le cas du co-dopage théorique 10-3 %, on retrouve les 1 % d'erbium et les 10 % d'ytterbium. L'erbium s'est donc introduit à son maximum de capacité et l'ytterbium s'introduit en totalité, soit 10 %. Il y a donc une limite de solubilité des terres rares dans PbF<sub>2</sub> qu'il semble que nous ayons atteint dans le co-dopage à 20-10 % théorique. Et ceci n'est pas spécifique à nos nanoparticules.

En effet, des vitrocéramiques composées de nanoparticules de PbF<sub>2</sub> co-dopées Yb-Er (20-10 %), obtenues par dévitrification contrôlée d'un verre oxyfluoré GeO<sub>2</sub>-PbO-PbF<sub>2</sub>, montraient les mêmes pourcentages effectifs de terres rares dans les nanoparticules [7]. Nous avons également synthétisé des nanoparticules de CaF<sub>2</sub> co-dopées ytterbium-erbium à ces deux taux de dopage avec introduction cationique « acétate » et « nitrate ». Le tableau III-12 rassemble les valeurs des taux de dopage de ces nanoparticules ainsi que de celles mono-dopées ytterbium ou erbium aux mêmes taux.

	Yb-Er 10-3 %	Yb-Er 20-10 %	Yb 10 %	Er 3 %	Yb 20 %	Er 10 %	Er 20 %
% TR (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	11-1.6 %	20-4 %	10 %	1.2 %	20 %	4.1 %	9 %
% TR (AcO)	7-0.9 %	12.2-2.5 %	6 %	0.7 %	12.2 %	2 %	4.5 %

Tableau III-12 : pourcentages de terres rares introduites et effectivement insérées dans CaF<sub>2</sub>, comparaison mono-dopage, co-dopage ytterbium-erbium.

Nous pouvons observer sur le tableau III-12 que, au pourcent d'erreur près, les taux d'erbium et d'ytterbium sont les mêmes qu'ils soient introduits séparément ou ensemble dans CaF<sub>2</sub>, et ce quelle que soit la méthode de synthèse. En effet, pour citer un exemple, par la méthode « acétate », le co-dopage Yb-Er à 20-10 % révèle en réalité un pourcentage de 12.2-2.5 %. Lorsque cette même synthèse est réalisée avec un mono-dopage à 20 % en Yb, le taux réel est de 12.2 %, et lorsque le matériau est dopé à 10 % en Er, le dopage effectif est de 2.5 %. Nous retrouvons donc exactement les mêmes valeurs que lors du co-dopage. Ce phénomène a été observé dans PbF<sub>2</sub> co-dopé à 10-3 % en Yb-Er mais pas pour le cas dopé à 20-10 % car il

apparaît que la limite de solubilité des terres rares est atteinte et ne peut dépasser un total d'environ 17 %.  $\text{CaF}_2$  a une meilleure capacité d'insertion des terres rares, En effet, il a été rapporté par Ito *et al.* que 30 % d'ytterbium avaient pu être incorporés dans  $\text{CaF}_2$  [8]. Nous avons atteint un total de 24 %, soit 20 % Yb – 4 % Er pour la synthèse de nanoparticules de  $\text{CaF}_2$ :Yb-Er (20-10 %) à base de nitrates. La limite de solubilité n'est visiblement pas atteinte et contrairement au fluorure de plomb, cette étude ne permet pas de déterminer quelle terre rare s'incorpore en priorité par rapport à l'autre.

En conclusion, dans l'une comme dans l'autre matrice, chacune des deux terres rares s'insère de façon identique que ce soit un mono-dopage ou un co-dopage jusqu'à la limite de solubilité des terres rares dans la matrice. Il s'avère que dans  $\text{CaF}_2$  la solubilité des terres rares est supérieure et particulièrement l'ytterbium. En effet, quelle que soit la méthode d'introduction des cations et quelle que soit la matrice, l'erbium ne s'est jamais inséré dans la totalité de ce qui a été introduit en solution.

Dans ce chapitre, nous avons étudié des nanoparticules de fluorures de calcium et de plomb dopées par de l'erbium et/ou de l'ytterbium.

Afin de les synthétiser, nous avons mis au point un processus de synthèse calqué sur des synthèses micellaires inverses en éliminant toute trace d'eau. Cela a été réalisé en utilisant comme solvant de cœur, dans lequel se déroule la synthèse du fluorure, de l'isopropanol à la place d'eau. Le surfactant, du polystyrène, est dissous dans du tétrahydrofurane (THF). Des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont permis d'apporter un début de réponse quant à la nature des nano-objets synthétisés, permettant de fabriquer les nanoparticules citées précédemment. Nous en avons déduit que ces objets étaient de type coquille. Leur diamètre augmente lorsque le volume d'isopropanol, seulement contenu au cœur de cette coquille est plus important. De plus, la surface de ces « micelles » ne semble pas homogène ; la coquille de polystyrène n'est pas lisse. Ceci peut, entre autre, être expliqué par la très bonne solubilité du polystyrène dans le THF. En effet, en s'introduisant dans la coquille de polystyrène, le THF produit des défauts sur la surface et peut l'altérer.

Nous avons ensuite étudié l'influence des terres rares, du type de solution cationique permettant d'introduire les ions dans la solution ainsi que l'influence de la matrice fluorée sur la morphologie des particules. Seul le fluorure de calcium peut être synthétisé à partir de nitrate et de solution « acétate » car le nitrate de plomb est insoluble dans l'isopropanol. Les nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  synthétisées à partir de nitrates ont des tailles plus importantes que celles synthétisées à partir de solution « acétate », environ 16 et 6 nm respectivement. Les terres rares s'insèrent plus facilement dans des particules obtenues à partir de précurseurs nitrates. De plus, il a été montré que l'erbium induit une diminution plus importante de la taille que l'ytterbium bien que s'insérant beaucoup moins facilement dans les nanoparticules. L'effet nucléant de l'erbium est donc plus important que celui de l'ytterbium. Les nanoparticules de  $\text{PbF}_2$  non dopées ont des tailles relativement importantes (de l'ordre de 35 nm), cependant, ces tailles diminuent très fortement avec l'introduction de terres rares. L'effet des terres rares est le même sur  $\text{CaF}_2$  ou  $\text{PbF}_2$ . Nous avons démontré que les terres rares s'introduisent au même pourcentage pour un mono-dopage ou un co-dopage.

- [1] E. Mignard, C. Tachon and B. François, *Chim. Phys.* Vol. 95, N°6 p. 1221-1224.
- [2] R. Hua, C. Zang, C. Shao, D. Xie and C. Shi, *Nanotechnology*, 14 **2003** 588-591.
- [3] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko and C.J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 104 **2004** 3893-3946
- [4] J. Labéguerie, P. Gredin, M. Mortier, G. Patriarche and A. de Kozak, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 632 **2006** 1538-1543.
- [5] A. Kaminskii, *Laser Crystals*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1990**
- [6] M. Mortier, P. Goldner, C. Chateau, M. Grenotelle, *J. Alloys and Compounds*, 323-324 **2001** 245-249
- [7] J. Labéguerie, G. Dantelle, P. Gredin and M. Mortier, *Journal of Alloys and Compounds* xxx **2007** xxx
- [8] M. Ito, C. Goutaudier, Y. Guyot *et al.*, *J. Phys. Cond. Matter*, 16(8) **2004** 1501-1521

# CHAPIRE 4



Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de luminescence de l'erbium obtenus sur les particules dopées erbium et co-dopées ytterbium-erbium décrites dans le chapitre 3 et les films de  $\text{PbF}_2$  co-dopés ytterbium-erbium présentés dans le chapitre 2. De plus, nous présentons les premiers résultats d'imagerie optique en champ proche et de propagation de lumière sur les films minces de fluorure de plomb. Ces deux résultats sont inédits et très prometteurs. Mais dans un premier temps, nous faisons un rappel sur les lanthanides et leurs propriétés de luminescence.



## I-Rappels sur les lanthanides

### *I-1-Les propriétés intrinsèques*

Les lanthanides ou terres rares (les terres rares comprennent également l'yttrium et le scandium) sont les éléments du tableau périodique possédant une sous-couche électronique incomplète 4f : Ce ... → Er ... → Yb, Lu.

Ils ont des propriétés les rendant extrêmement intéressants sur le plan spectroscopique :

- ils sont peu sensibles au champ cristallin de la matrice car la sous-couche 4f a la particularité d'être écrantée par les couches 5s et 5p. Leurs niveaux d'énergie vont donc peu varier en fonction du matériau dans lequel ils sont introduits,
- ils possèdent des bandes d'absorption et d'émission étroites,
- ils ont des niveaux d'énergie avec de longues durées de vie,
- ils permettent d'atteindre des longueurs d'onde du proche IR à l'ultra-violet.

Les transitions électroniques responsables des absorptions ou des émissions lumineuses se font entre les niveaux d'énergie de la sous-couche 4f.

Chacun de ces niveaux d'énergie est caractérisé par un moment orbital  $L$ , un moment cinétique  $J$  et un spin  $S$ . Les niveaux d'énergie sont alors écrits de la façon suivante :  $^{2S+1}L_J$ .

- $L$  est la valeur du moment orbital total défini par  $\vec{L} = \sum_{i=1}^N l_i$  avec  $l_i$ , le nombre quantique orbitale de l'électron  $i$ .  $L$  est un entier positif ou nul et peut donc prendre les valeurs 0, 1, 2, 3, ... correspondant respectivement aux états spectroscopiques S, P, D, F, ...
- $S$  est la valeur du spin défini par  $\vec{S} = \sum_{i=1}^N s_i$  avec  $s_i$ , le spin de l'électron  $i$ .  $S_i$  étant le spin d'un électron (un fermion), sa valeur est  $S_i = \frac{1}{2}$ .
- $J$  est la valeur du moment cinétique défini par  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ .  $J$  peut prendre les valeurs :  $|L - S| < J < L + S$ .

Chaque terme spectroscopique  $^{2S+1}L_J$  est dégénéré  $2J+1$  fois lorsque  $J$  est un entier et il y a  $J + \frac{1}{2}$  doublets de Kramers dégénérés 2 à 2 lorsque  $J$  est demi-entier. Il y a donc pour chaque niveau d'énergie des sous-niveaux dégénérés dont le nombre dépend de la valeur de  $J$ .

### I-2-Les transitions radiatives

La probabilité des transitions optiques entre deux états électroniques est donnée par le moment de transition  $M = \langle \Psi_i | \Gamma_D | \Psi_f \rangle$  avec  $\Gamma_D$  l'opérateur de moment dipolaire et  $\Psi_i$ ,  $\Psi_f$ , les fonctions d'onde se transformant comme les représentations irréductibles  $\Gamma_i$  et  $\Gamma_f$  associées aux niveaux d'énergie des états final et initial.

L'intensité d'une transition est liée à  $M^2$  et d'après la théorie des groupes, une transition est permise si  $M \neq 0$ .

Or, un rayon lumineux étant une onde électromagnétique composée d'un champ électrique  $\vec{E}$  et d'un champ magnétique  $\vec{B}$  orthogonaux, il faut considérer les transitions dipolaires électriques (DE) et les transitions dipolaires magnétiques (DM).

L'opérateur DE est impair, l'existence d'une transition DE implique que  $\langle \Psi_i | \Psi_f \rangle$  soit impair. Les deux fonctions d'onde doivent donc être de parités différentes.

L'opérateur DM est pair, l'existence d'une transition DM implique que  $\langle \Psi_i | \Psi_f \rangle$  soit pair.

Les deux fonctions d'onde doivent donc être de même parité.

Les règles de **Laporte** donnent les conditions pour que les transitions DE ou DM soient permises :

- les transitions Dipolaires Electriques sont permises si :

$$\begin{cases} \Delta S = 0, \Delta L = \pm 1 \\ \Delta J \leq \pm 6, \text{ mais les transitions } J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ sont interdites.} \end{cases}$$

$$\text{Si } J=0, \begin{cases} \Delta L = \pm 1 \\ \Delta J = \pm 2, \pm 4, \pm 6 \end{cases}$$

- les transitions Dipolaires Magnétiques sont permises si :

$$\begin{cases} \Delta L = 0 \\ \Delta J = 0, \pm 1, \text{ mais les transitions } J = 0 \rightarrow J = 0 \text{ sont interdites.} \end{cases}$$

$$\text{Si } J=0, \begin{cases} \Delta L = 0 \\ \Delta J = \pm 1 \end{cases}$$

Les niveaux d'énergie de l'erbium et de l'ytterbium que nous avons étudiés dans cette thèse sont présentés sur la figure IV-1. Seuls les niveaux et les absorptions ou émissions nous intéressant pour notre étude sont représentés sur la figure IV-1. Par soucis de clarté, les niveaux dégénérés de chaque terme spectroscopique ne sont pas représentés sur le schéma.

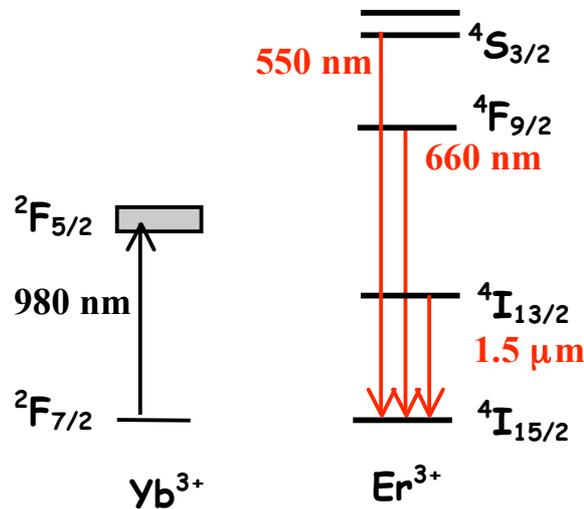


Figure IV-1 : niveaux d'énergie de l'erbium et de l'ytterbium.

### *I-3-Les transitions non-radiatives*

Un ion dans un état excité peut se désexciter en transférant son énergie au réseau sans émettre de photon. L'énergie est dissipée dans le réseau sous forme de phonons d'énergie  $\hbar\omega$ . C'est le phénomène de relaxation multi-phonons.

Les fluorures sont des matériaux très appréciés car ils limitent ces relaxations. En effet, plus il faut émettre de phonons, moins ce phénomène est probable. La fréquence de coupure de phonons  $\hbar\omega$  des fluorures est très faible, par exemple, celle du fluorure de plomb est de 336  $\text{cm}^{-1}$  tandis que pour les oxydes, cette fréquence est de l'ordre de 1000-1400  $\text{cm}^{-1}$ . La désexcitation non-radiative sera donc plus probable dans un oxyde que dans un fluorure pour une transition telle que  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  de l'erbium dont l'énergie vaut 6493  $\text{cm}^{-1}$ .

### *I-4-Les transferts d'énergie*

Les transferts d'énergie se produisent lorsque la concentration en ions devient élevée car la distance entre ces ions diminue. Les ions peuvent interagir et donner naissance à ces transferts

d'énergie. Deux types de transferts d'énergie existent, les transferts radiatifs et les transferts non-radiatifs :

- les processus radiatifs variant en  $1/r^2$  avec  $r$  la distance entre deux ions. Un ion dans un état excité émet un photon réabsorbé par un autre ion. Ce second passe de l'état fondamental à un état excité. C'est le mécanisme d'émission-réabsorption.
- Les processus non-radiatifs se font par interaction dipôle-dipôle électrique en  $1/r^6$ . Un premier ion absorbe un photon et transfère son énergie à un second ion. Il n'y a pas d'émission-réabsorption de photons. Dans un processus non-radiatif, il n'y a jamais d'émission de lumière.

Il existe différents processus de transfert d'énergie [1]:

- La migration d'énergie entre un ion sensibilisateur S et un ion accepteur A, présentée sur la figure IV-2 a). Un ion A est excité par l'intermédiaire d'un ion S.
- La migration d'énergie entre deux ions A (figure IV-2 b)). Lorsque la concentration en ions A est importante, la probabilité d'avoir deux ions A proches et d'avoir cette migration d'énergie augmente. Ces déplacements peuvent se propager sur des centaines d'angströms. A un certain moment, il n'y aura plus d'ions A à qui transférer l'énergie. Le processus de migration sera stoppé, il y aura fluorescence de A. Cependant, après un long parcours, au lieu de rencontrer un ion A, l'énergie peut croiser un piège P, qui va provoquer une désexcitation non-radiative de P. Il y a alors extinction de la fluorescence par effet de concentration.
- Le processus de relaxation croisée (figure IV-2 c)) correspond à un transfert d'énergie entre deux ions. Le premier dans un état excité perd une partie de son énergie et la transfère à un autre ion. L'ion  $A_1$  ne revient pas forcément à son état fondamental. Les ions  $A_1$  et  $A_2$  ne se retrouvent pas forcément aux mêmes niveaux d'énergie. Cependant, il faut que les ions  $A_1$  et  $A_2$  soient proches et l'énergie que libère  $A_1$  soit équivalente à celle dont  $A_2$  a besoin. La relaxation croisée se fait facilement car elle se fait entre couples d'états.
- **L'up-conversion** consiste à exciter un solide avec une longueur d'onde donnée et à observer une émission à une longueur d'onde inférieure. Les processus d'up-conversion sont très présents dans les matériaux dopés erbium ou co-dopés ytterbium-erbium. Ils sont dus à deux types de transfert d'énergie :

- Une addition de photons par transfert d'énergie, APTE (figure IV-2 d)). Deux ions sont excités à une énergie  $h\nu$ . Un des deux ions se désexcite et donne son énergie à l'autre qui passe ainsi à un niveau d'énergie  $2h\nu$ .

- Une absorption dans l'état excité, AEE (figure IV-2 e)). C'est un phénomène à un seul ion. Cet ion dans l'état d'énergie  $h\nu$  absorbe un second photon et arrive dans l'état excité d'énergie  $2h\nu$ . Les deux processus sont en compétition et il est difficile de savoir auquel des deux phénomènes on a affaire. Cependant, le phénomène d'AEE est moins efficace car il nécessite que l'ion réabsorbe très rapidement un deuxième photon. Ce phénomène est donc moins probable.

Nous étudions la fluorescence de l'erbium dans des matériaux dopés erbium ou co-dopés ytterbium-erbium par excitation des matériaux dans l'infra-rouge à 980 nm.

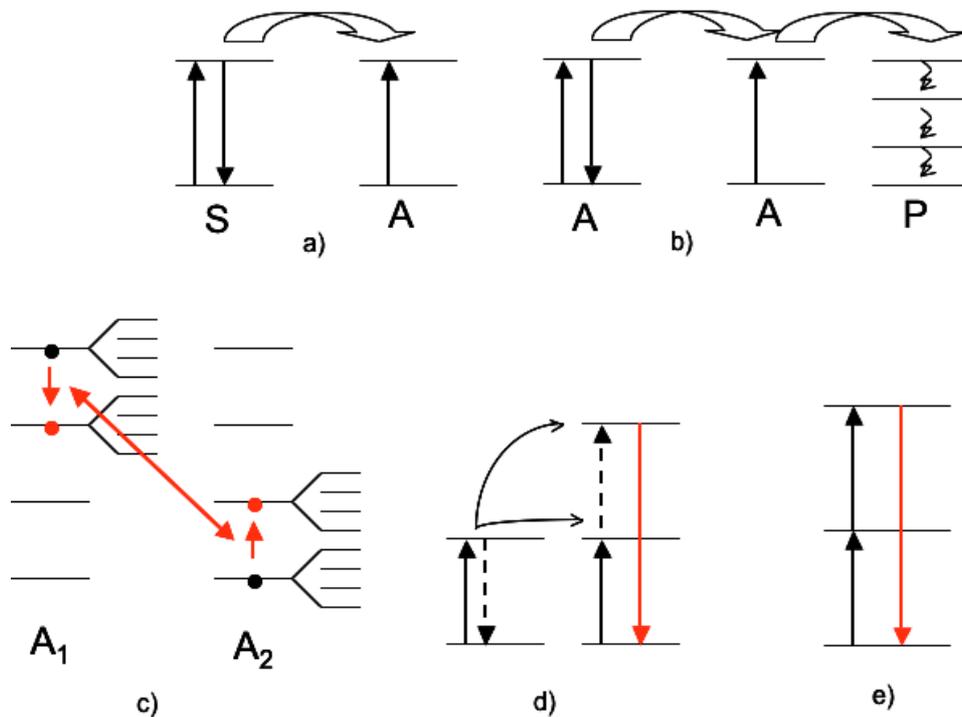


Figure IV-2 : schémas des différents transferts d'énergie, a) migration de l'ion S vers l'ion A, b) migration entre deux ions A, c) relaxation croisée, d) APTE, e) AEE.

### *I-5-Techniques expérimentales*

Nous avons réalisé des spectres de fluorescence et des mesures de temps de vie des états excités de l'erbium sur les films et les nanoparticules que nous avons présentés dans les

chapitres précédents dans le visible et l'infrarouge sur des appareils de même type mais dans des laboratoires différents.

### I-5-a-Fluorescence

Les expériences de fluorescence ont été réalisées dans le visible sur les nanoparticules et les films et dans l'infrarouge sur les films à température ambiante.

Dans chacun des deux cas, les échantillons ont été excités à 980 nm par un oscillateur paramétrique optique (OPO). L'OPO utilisé pour exciter les nanoparticules est accordable entre 420 et 2500 nm et est pompé par un YAG :Nd<sup>3+</sup> triplé en fréquence (355 nm). Les spectres enregistrés pour les nanoparticules ont été enregistrés par un monochromateur Jobin-Yvon HR250 relié à une caméra CCD 1024x256.

Les expériences de luminescence sur les films ont été réalisées au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'Université Lyon I avec l'aide de Stéphan Guy. Les films minces ont été excités par un OPO accordable entre 420 et 2500 nm, pompé par un YAG :Nd<sup>3+</sup> triplé à 355 nm à 10 ns/pulse. Les spectres dans le visible et l'infra-rouge ont été enregistrés par un monochromateur Jobin-Yvon H25, couplé à un photomultiplicateur Photocol Series R5509-72 refroidi à l'azote. Les données ont été enregistrées sur un oscilloscope Lecroy.

### I-5-b-Déclins de fluorescence

Les déclins de fluorescence ont, pour les nanoparticules, été enregistrés dans le visible à l'aide de la caméra CCD citée précédemment. Les déclins des nanoparticules dans l'infra-rouge ont été enregistrés à l'aide d'un oscilloscope de marque Tektronix.

Les déclins de fluorescence des films dans le visible et l'infra-rouge ont été enregistrés à l'aide des mêmes appareils que ceux utilisés pour l'enregistrement des spectres.

## **II-La spectroscopie de l'erbium dans les nanoparticules**

Dans cette partie, nous nous intéressons aux caractéristiques de l'erbium dans les nanoparticules de CaF<sub>2</sub> et PbF<sub>2</sub> dopées erbium et co-dopées ytterbium-erbium. Nous nous intéresserons tout d'abord à l'influence du précurseur cationique sur les temps de vie des

niveaux  $^4I_{13/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  et  $^4S_{3/2}$  de l'erbium puis à l'influence de la matrice fluorée sur les temps de vie de ces niveaux.

Dans une deuxième partie, nous regarderons dans une toute première approche, les premiers résultats obtenus en imagerie en champ proche avec les nanoparticules de  $PbF_2 : Yb-Er$  (20-10 %) à recuites à 500 °C.

## *II-1-Luminescence et temps de vie*

Nous présenterons quelques spectres dans cette partie mais ce sont les déclins et donc les temps de vie qui permettront les comparaisons quantitatives puisque les mesures d'intensités sont fonction du nombre de terres rares émettrices, et donc seulement qualitatives, ce qui n'est pas le cas des déclins.

### II-1-a-Influence du précurseur cationique

Chacun des niveaux  $^4I_{13/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  et  $^4S_{3/2}$  de l'erbium est étudié de façon séparée. Nous comparerons l'effet du précurseur cationique sur les temps de vie de l'erbium pour chacun de ces trois niveaux l'un après l'autre.

#### **II-1-a-1-Le niveau $^4S_{3/2}$**

La figure IV-3 présente les déclins du niveau  $^4S_{3/2}$  pour les nanoparticules de  $CaF_2$  dopées erbium à 3, 10 et 20 % ainsi que celles co-dopées ytterbium-erbium à 10-3 et 20-10 % pour les synthèses « nitrates » et « acétates ».

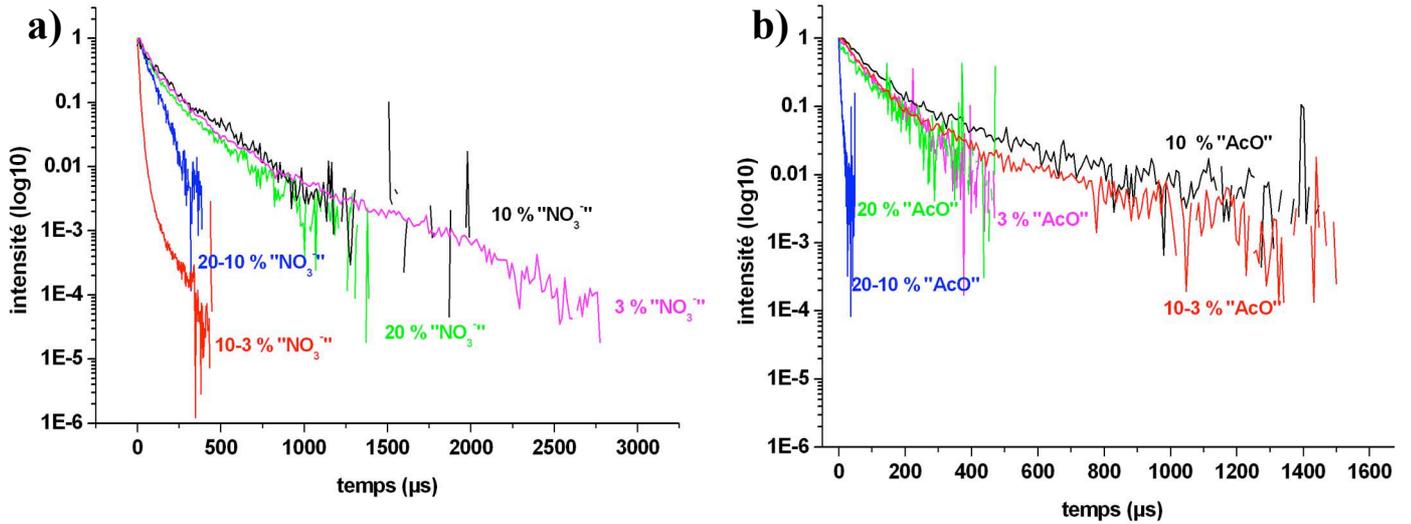


Figure IV-3 : déclins de luminescence du niveau  $^4S_{3/2}$  pour les nanoparticules de  $CaF_2$  synthétisées par la voie a) « nitrate » et b) « acétate ».

Le comportement des deux types de particules n'est visuellement pas le même. Dans le cas des « acétates », le temps de vie de la poudre dopée 10-3 % est proche de celui de la poudre dopée 10 % alors que pour les « nitrates », il paraît beaucoup plus court. Dans tous les cas, la diminution du logarithme de l'intensité lumineuse n'est pas linéaire. On ne peut donc pas calculer le temps de vie en mesurant la pente. Afin de calculer le temps de vie moyen, nous avons utilisé l'équation IV-1 :

$$\bar{\tau} = \frac{\int_{t=0}^{t_{\max}} I \cdot dt}{\int_{t=0}^{t_{\max}} I dt} \quad (\text{éq. IV-1})$$

Le tableau IV-1 rassemble les temps de vie calculés à partir de l'équation IV-1 pour le niveau  $^4S_{3/2}$  (550 nm) des particules de  $CaF_2$  synthétisées à partir de « nitrates » ou d'« acétates ».

Er, Yb-Er	3 %	10 %	20 %	10-3 %	20-10 %
$\tau$ (µs) $NO_3^-$	380	285	220	15	69
% réel	1.2	4.1	9	11-1.6	20-4
$\tau$ (µs) AcO	100	215	85	205	6
% réel	0.7	2	4.5	7-0.9	12.2-2.5

Tableau IV-1 : temps de vie moyens du niveau  $^4S_{3/2}$  pour les particules de  $CaF_2$  obtenues à partir de « nitrates » et d'« acétates ».

Le comportement des temps de vie pour les particules « nitrates » mono-dopées erbium est « cohérent » puisque l'on a vu que plus le taux de dopant est important, plus les temps de vie étaient réduits par effet de concentration. Nous voyons en effet que les temps de vie décroissent de 380 à 220  $\mu\text{s}$  lorsque l'on passe de 1.2 à 9 % réel d'erbium. Il est cependant beaucoup plus difficile d'expliquer les temps de vie très courts obtenus dans le cas des co-dopages ytterbium-erbium contenant les mêmes taux d'erbium que les particules mono-dopées erbium.

Nous n'observons aucune logique dans le comportement des temps de vie des particules « acétates ».

Les taux de dopage des particules « acétates » sont inférieurs à ceux des particules « nitrates », nous pourrions penser que le quenching de la luminescence par effet de concentration serait atténué dans ces particules. Cependant, les temps de vie des particules « acétates » sont incomparables à ceux des particules « nitrates » à quelque taux de dopage que ce soit. Plusieurs hypothèses peuvent être apportées pour expliquer ces différences.

Tout d'abord, les tailles sont souvent très différentes et les taux de dopages effectifs également comme le présente le tableau IV-2.

Le tableau IV-2 rassemble les valeurs des tailles et taux de dopage effectifs pour chacune des poudres dont la luminescence est étudiée.

<b>Er, Yb-Er</b>	<b>3 %</b>	<b>10 %</b>	<b>20 %</b>	<b>10-3 %</b>	<b>20-10 %</b>
<b>CaF<sub>2</sub> NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> d (nm)	22	10.7	8.5	12.2	13.2
<b>CaF<sub>2</sub> NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> % réel	1.2	4.1	9	11-1.6	20-4
<b>CaF<sub>2</sub> AcO</b> d (nm)	9	6	5.6	6.6	7.3
<b>CaF<sub>2</sub> AcO</b> % réel	0.7	2	4.5	7-0.9	12.2-2.5

Tableau IV-2 : tailles et taux de dopage réels des nanoparticules de CaF<sub>2</sub> étudiées en spectroscopie

Un autre paramètre très important dans l'étude des temps de vie des matériaux est leur état de surface. Dans cette étude, nous travaillons avec des nanoparticules. La surface d'une nanoparticule est extrêmement importante par rapport à son volume. C'est ce qui rend les nanoparticules si réactives et intéressantes. Mais cet aspect a également l'inconvénient d'être

un piège très efficace de molécules en suspension dans l'air qui vont être des poisons de la luminescence. Malheureusement, nous avons toujours stocké nos échantillons à l'air. De plus, des spectres FT-IR ont été réalisés sur les nanoparticules présentées dans ce travail. La figure IV-4 représente les spectres FT-IR de nanoparticules synthétisées à partir d'un précurseur « nitrate » et « acétate ».

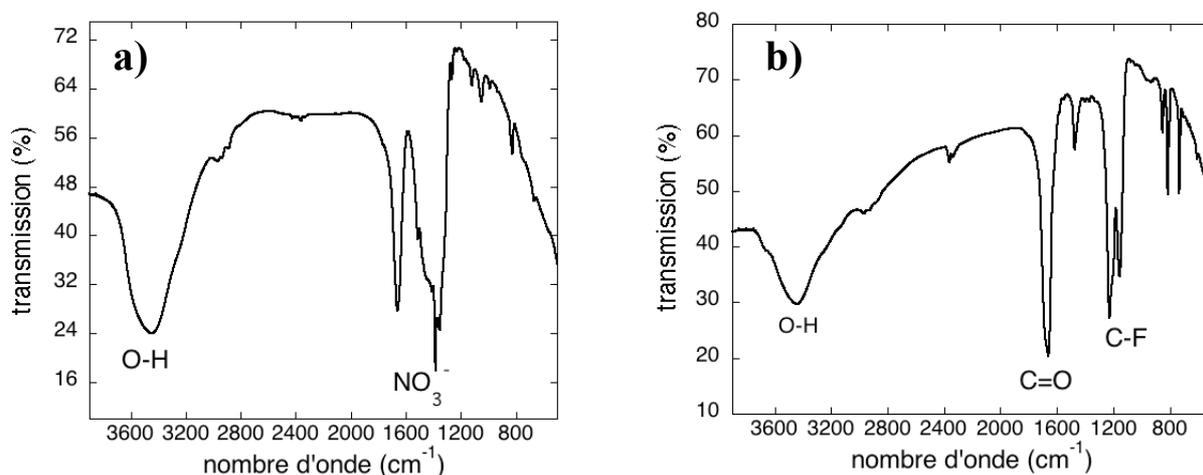


Figure IV-4 : spectres FT-IR de nanoparticules de  $\text{CaF}_2:\text{Er}$  synthétisées à partir de précurseur a) nitrates et b) « acétates »

Nous pouvons observer sur ces deux spectres FT-IR que chaque type de particules, bien que n'étant pas polluées par le même type de composés organiques, est entouré de résidus organiques néfastes à la luminescence. Les fréquences de vibration observées sur les spectres FT-IR (figure IV-4) nous indiquent que les acétates et / ou trifluoroacétates et les nitrates sont des pièges très proches en énergie ( $1200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  dans les deux cas). Cependant, les tailles des particules étant très différentes d'une synthèse à l'autre (tableau IV-2), l'état de surface et le niveau d'adsorption des différentes particules est déterminant pour la réduction des durées de vie et peut expliquer certaines variations inattendues de ces durées de vie.

### II-1-a-2-Le niveau ${}^4\text{F}_{9/2}$

La figure IV-5 représente les déclin du niveau  ${}^4\text{F}_{9/2}$  (660 nm) pour les nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  dopées erbium à 3, 10 et 20 % ainsi que celles co-dopées ytterbium-erbium à 10-3 et 20-10 % pour les synthèses « nitrates » et « acétates ».

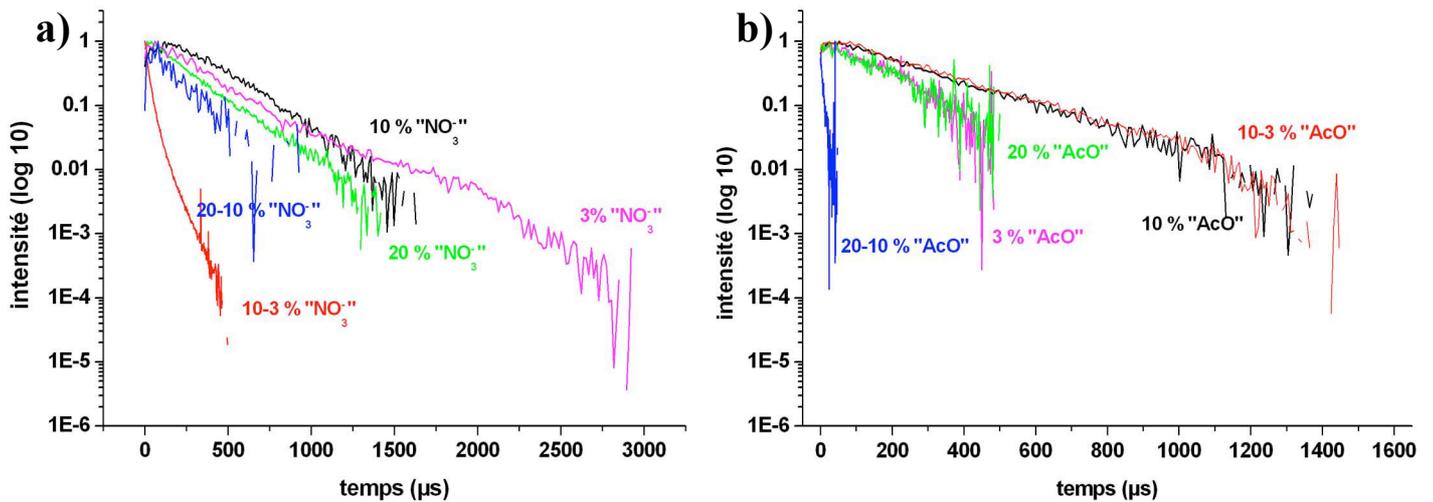


Figure IV-5 : déclins de luminescence du niveau  ${}^4F_{9/2}$  pour les nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  synthétisées par la voie a) « nitrate » et b) « acétate ».

Pour ce niveau, nous observons globalement le même comportement que pour le niveau  ${}^4S_{3/2}$  (550 nm) pour les particules issues des deux types de synthèses.

Les temps de vie moyen calculés à partir de l'équation IV-1 correspondants sont donnés dans le tableau IV-3.

Er, Yb-Er	3 %	10 %	20 %	10-3 %	20-10 %
$\tau$ ( $\mu\text{s}$ ) $\text{NO}_3^-$	320	280	260	15	256
% réel	1.2	4.1	9	11-1.6	20-4
$\tau$ ( $\mu\text{s}$ ) $\text{AcO}$	143	290	150	310	7
% réel	0.7	2	4.5	7-0.9	12.2-2.5

Tableau IV-3 : temps de vie moyens du niveau  ${}^4F_{9/2}$  de l'erbium pour les particules de  $\text{CaF}_2$  obtenues à partir de « nitrates » et d'« acétates » en fonction de la concentration en erbium.

Les mêmes remarques peuvent être faites sur ce niveau que sur le niveau  ${}^4S_{3/2}$ . De plus, les temps de vie pour ces deux niveaux sont comparables entre particules issues des mêmes synthèses pour un taux de dopage identique.

Nous ne pouvons donc pas non plus aboutir à une conclusion sur le comportement de la luminescence de ces particules dans le visible après excitation dans l'infrarouge à 980 nm.

## II-1-a-3-Le niveau ${}^4I_{13/2}$

Ce niveau est le seul étudié émettant dans l'infra-rouge. Les temps de vie de ce niveau sont généralement plus longs que ceux dans le visible après excitation dans l'infra-rouge à 980 nm du fait du grand gap le séparant du niveau fondamental  ${}^4I_{15/2}$ .

La figure IV-6 représente les déclin du niveau  ${}^4I_{13/2}$  (1.54  $\mu\text{m}$ ) pour les nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  dopées erbium à 3, 10 et 20 % ainsi que celles co-dopées ytterbium-erbium à 10-3 et 20-10 % pour les synthèses « nitrates » et « acétates ».

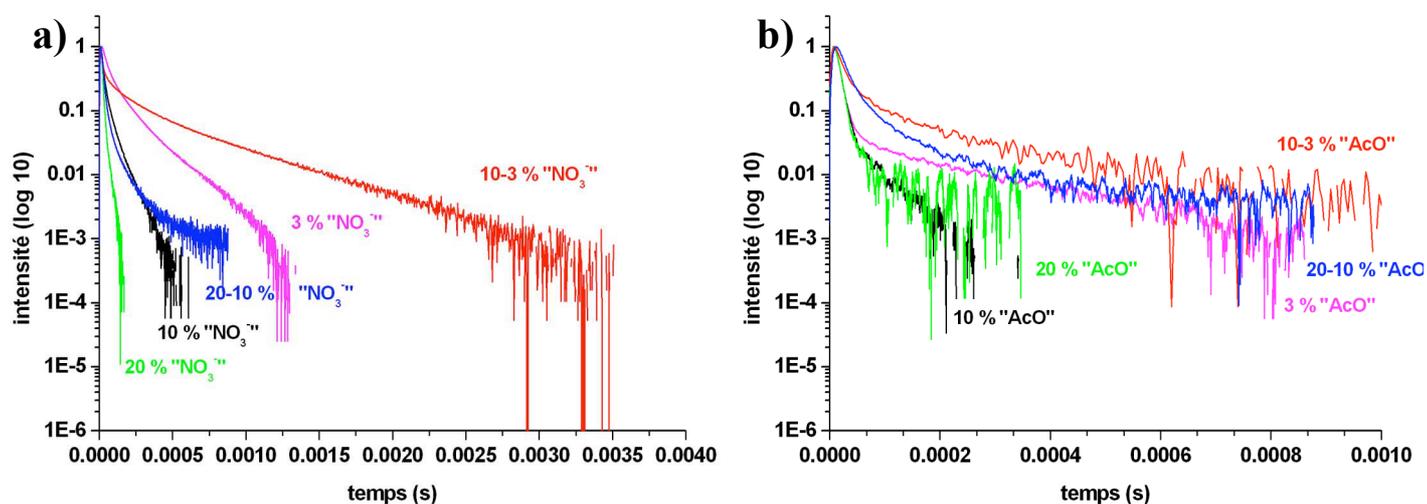


Figure IV-6 : déclin de luminescence du niveau  ${}^4I_{13/2}$  de l'erbium pour les nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  synthétisées par la voie a) « nitrate » et b) « acétate ».

Dans chacun des deux cas, nous observons un comportement logique par rapport aux concentrations dans le cas des mono-dopages en erbium mais également des co-dopages ytterbium-erbium. En effet, la pente caractéristique du temps de vie est de plus en plus importante, soit un temps de vie de plus en plus court, lorsque la concentration en erbium augmente. Il faut cependant être prudent et prendre en compte séparément le cas des mono-dopages et des co-dopages car nous n'avons pas eu le temps nécessaire à l'étude de la spectroscopie de l'ytterbium dans cette thèse.

Le tableau IV-4 rassemble les temps de vie moyens calculés à partir de l'équation IV-1 pour tous les déclinés présentés sur la figure IV-6.

<b>Er, Yb-Er</b>	<b>3 %</b>	<b>10 %</b>	<b>20 %</b>	<b>10-3 %</b>	<b>20-10 %</b>
<b><math>\tau</math> (<math>\mu</math>s) <math>\text{NO}_3^-</math></b>	280	71	27	504	70
<b>% réel</b>	1.2	4.1	9	11-1.6	20-4
<b><math>\tau</math> (<math>\mu</math>s) <math>\text{AcO}</math></b>	79	35	25	97	78
<b>% réel</b>	0.7	2	4.5	7-0.9	12.2-2.5

Tableau IV-4 : temps de vie moyens du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'erbium pour les particules de  $\text{CaF}_2$  obtenues à partir de « nitrates » et d'« acétates » en fonction de la concentration en erbium.

Ce niveau est le seul permettant d'effectuer une comparaison car aucune « incohérence » n'est relevée dans chaque cas de synthèse. Cependant il faut se souvenir de tous les paramètres entrant en considération pour ces particules (tailles, taux de dopage, états de surface différents, ... détaillés pages 137 et 138) en effectuant cette comparaison.

Dans chacun des deux cas (« nitrates » et « acétates »), les temps de vie diminuent lorsque la concentration en erbium augmente. De plus, nous pouvons constater que lorsque les particules sont co-dopées ytterbium-erbium, pour un taux de dopage en erbium équivalent à celui des particules mono-dopées, le temps de vie est plus important. Ceci est le plus marqué pour les particules à base de « nitrates » dopées à 3 % et co-dopées 10-3 % : le temps de vie passe de 280 à 504  $\mu$ s.

En ce qui concerne la comparaison « nitrate » / « acétate », la première chose est de constater que les temps de vie sont plus courts, voire pour certains niveaux deux fois plus courts dans le cas des « acétates ». Il ne peut s'agir d'un effet de concentration puisque ce sont les particules issues de la synthèse « acétates » qui comportent le moins d'erbium. Si l'on raisonne de façon inverse, on ne peut pas considérer qu'il n'y a pas « assez » d'erbium dans les particules issues de la synthèse « acétates ». En effet, pour un même taux d'erbium réel, environ 4 % (10 % théoriques en « nitrates » correspondent à 4.1 % en réel et 20 % théoriques en « acétates » correspondent à 4.5 % en réel), le temps de vie est 3 fois plus court dans le cas des particules « acétates » que dans le cas des particules « nitrates ».

Ce sont donc d'autres paramètres qui entrent en jeu. Pour ces particules précisément, les tailles sont de 10.7 et 5.6 nm pour les « nitrates » et les « acétates » respectivement. Les effets de surface : la surface spécifique plus grande permettant une adsorption plus aisée des centres piègeurs à la surface. De plus, les impuretés (centres piègeurs de luminescence) seront plus proches des ions erbium dans les particules obtenues via la synthèse « acétate » que dans les particules issues de la méthode « nitrate ».

## II-1-a-4-Conclusion

Il est extrêmement délicat à partir des résultats obtenus sur ces particules de tirer une conclusion sur l'influence du précurseur sur la luminescence des nanoparticules synthétisées. Trop de paramètres, à ce jour non maîtrisés, entrent en jeu pour mener cette étude à bien pour le moment. Il semble cependant se définir une tendance par rapport aux résultats obtenus sur les déclin à 1.54  $\mu\text{m}$ . Les particules synthétisées à partir de solutions « nitrates » semblent permettre l'obtention de temps de vie plus long. Ceci peut être attribué au fait que les particules obtenues via la synthèse « nitrate », à taux de dopage égal, sont plus grosses et génèrent moins d'adsorption de centres piègeurs de luminescence que les particules issues de la méthode « acétate ».

## II-1-b-Influence de la matrice fluorée

Nous avons observé dans le chapitre 3 de ce manuscrit que selon que les terres rares étaient introduites dans  $\text{PbF}_2$  ou  $\text{CaF}_2$ , la morphologie n'était pas la même. Nous allons maintenant tenter de déterminer si la matrice influe sur la luminescence des particules. Dans cette partie, nous n'aurons plus le problème de savoir si les résidus organiques adsorbés à la surface des particules ont un rôle plus ou moins important sur le quenching de la luminescence puisque nous comparons des particules de  $\text{CaF}_2$  et  $\text{PbF}_2$  synthétisées à partir de précurseurs « acétates ». Cependant, il a été observé par Kuznetov *et al.* que  $\text{PbF}_2$  avait plus tendance à s'hydrolyser que  $\text{CaF}_2$  [2]. L'état d'adsorption pourra donc tout de même être différent.

Nous n'avons pas pu émettre de conclusion pour les niveaux  $^4\text{S}_{3/2}$  et  $^4\text{F}_{9/2}$  pour les particules de  $\text{CaF}_2$  dopées erbium. Nous ne pourrions donc pas comparer ces résultats à ceux obtenus pour les particules de  $\text{PbF}_2$  dopées. Nous ne présenterons pour ces deux niveaux que les résultats obtenus pour les nanoparticules de  $\text{PbF}_2$  dopées erbium à 3, 10 et 20 % et co-dopées ytterbium-erbium à 10-3 et 20-10 %. De plus, les résultats obtenus pour ces deux niveaux seront présentés dans une seule et même partie.

## II-1-b-1-Les niveaux $^4S_{3/2}$ et $^4F_{9/2}$

La figure IV-7 présente les déclin des niveaux  $^4S_{3/2}$  et  $^4F_{9/2}$  pour les nanoparticules de  $PbF_2$  dopées erbium à 3, 10 et 20 % ainsi que celles co-dopées ytterbium-erbium à 10-3 et 20-10 %.

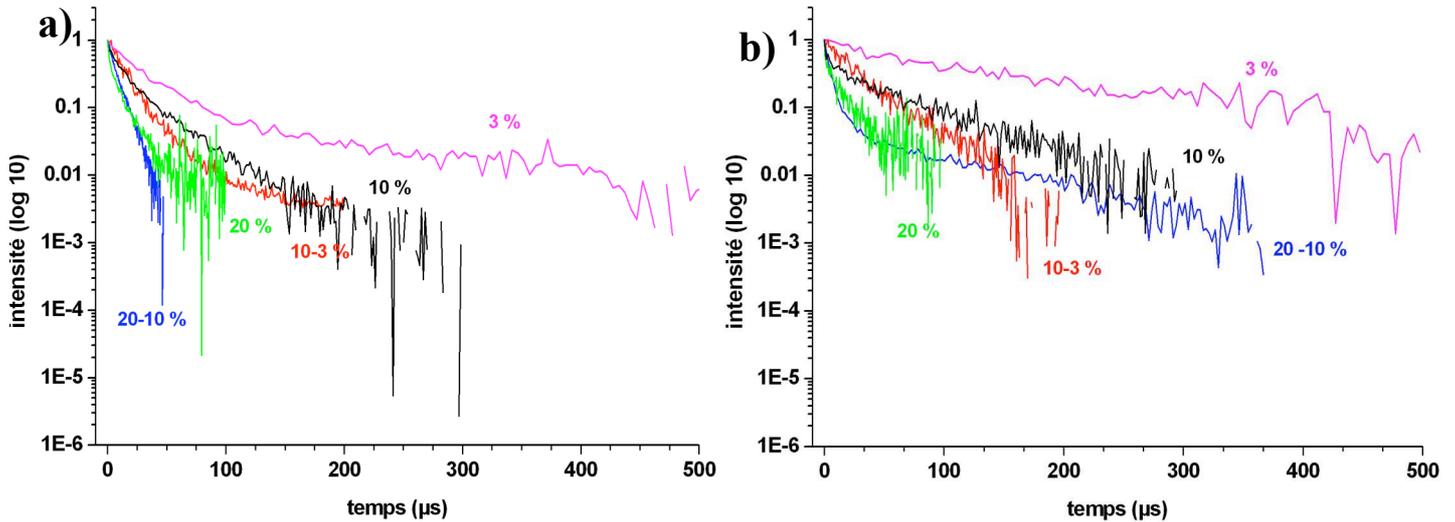


Figure IV-7 : déclin des niveaux a)  $^4S_{3/2}$  et b)  $^4F_{9/2}$  pour les nanoparticules de  $PbF_2$  synthétisées à partir de précurseurs « acétates ».

Le tableau IV-5 donne tous les temps de vie et rappelle les taux de dopage réels pour chaque échantillon étudié.

Er, Yb-Er	3 %	10 %	20 %	10-3 %	20-10 %
$\tau$ ( $\mu s$ ) $^4S_{3/2}$	70	26	13	18	18
$\tau$ ( $\mu s$ ) $^4F_{9/2}$	126	70	20	37	43
% réel	0.75	3	6.5	10-1	14-3

Tableau IV-5 : temps de vie moyens des niveaux  $^4S_{3/2}$  et  $^4F_{9/2}$  pour les particules de  $PbF_2$ .

Si l'on regarde les valeurs des temps de vie, ils ne sont pas comparables d'un niveau à l'autre. Mais pour un même niveau, on retrouve la même évolution des valeurs des temps de vie. Nous pouvons donc effectuer le même raisonnement pour les deux.

Un effet de concentration est visible pour les deux niveaux. Cependant, lorsque les particules sont co-dopées, les temps de vie ne correspondent pas à ce qu'ils sont lorsque les particules ne contiennent pas d'ytterbium. La taille des particules peut également ici jouer un rôle important puisque si l'on compare les temps de vie des nanoparticules de  $PbF_2$ :Er (3 %) et de

PbF<sub>2</sub>:Yb-Er (10-3 %), il y a un rapport 4 entre les deux. Si l'on se réfère aux pages 112 et 121 (chapitre 3), la taille moyenne des nanoparticules dopées 3 % est de 13.4 nm tandis que celle des co-dopées à 10-3 % est de 8 nm. Mis à part l'ytterbium dont on n'a pas évalué l'effet, la taille est le seul paramètre pouvant induire une telle différence de temps de vie.

### II-1-b-2-Le niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>

Nous pouvons effectuer pour ce niveau une étude comparée des résultats obtenus pour les particules de CaF<sub>2</sub> et PbF<sub>2</sub> dopées erbium.

La figure IV-8 représente les déclin des nanoparticules de fluorure de calcium et de plomb dopées erbium et co-dopées ytterbium-erbium à différents pourcentages.

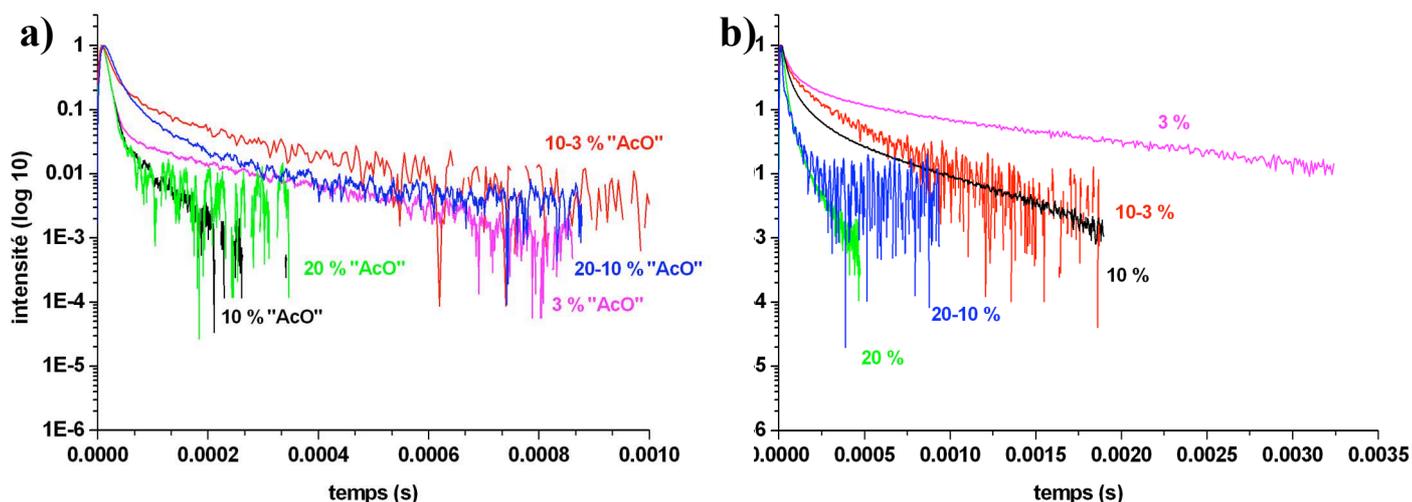


Figure IV-8 : déclin du niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> pour les nanoparticules de a) CaF<sub>2</sub> et b) PbF<sub>2</sub> synthétisées à partir de précurseurs « acétates ».

Il est aisé de voir que les temps de vie pour les nanoparticules de PbF<sub>2</sub> sont beaucoup plus longs que pour celles de CaF<sub>2</sub>. Les temps de vie calculés à partir de l'équation IV-1 et présentés dans le tableau IV-6 permettent de le confirmer.

Er, Yb-Er	3 %	10 %	20 %	10-3 %	20-10 %
$\tau$ ( $\mu$ s) $\text{PbF}_2$	850	220	55	300	50
d (nm)	13.4	6.4	5.4	8	4
% réel	0.75	3	6.5	10-1	14-3
$\tau$ ( $\mu$ s) $\text{CaF}_2$	79	35	25	97	78
d (nm)	9	6	5.6	6.6	7.3
% réel	0.7	2	4.5	7-0.9	12.2-2.5

Tableau IV-6 : temps de vie du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'erbium et taux de dopage réels pour les nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  et  $\text{PbF}_2$  synthétisées à partir de précurseurs « acétates ».

Nous pouvons effectivement observer un réel effet de la matrice fluorée sur les temps de vie de luminescence de l'erbium. Cela ne peut être attribué ni aux taux de dopage effectifs ni aux tailles des particules car à taux de dopage équivalent, la taille des particules est la même ou quasiment. La seule différence doit donc être attribuée à la matrice fluorée et dans ce cas, il est clair que le fluorure de plomb permet au niveau  $^4I_{13/2}$  d'atteindre des temps de vie très supérieurs à ceux permis par le fluorure de calcium. Ceci peut être attribué au fait que les fréquences de coupure de phonons de ces deux matrices sont différentes et que celle du fluorure de plomb est inférieure à celle du fluorure de calcium :  $336 \text{ cm}^{-1}$  contre  $496 \text{ cm}^{-1}$ . Les relaxations non radiatives seraient donc moins facilitées dans  $\text{PbF}_2$  que dans  $\text{CaF}_2$ , d'où les temps de vie plus longs du niveau  $^4I_{13/2}$  de l'erbium observés pour cette matrice.

### II-1-c-Conclusion

Il a été difficile d'obtenir des résultats aboutissant à des conclusions tranchées sur la qualité des précurseurs cationiques ou de la matrice fluorée du fait du grand nombre de paramètres non maîtrisés (molécules adsorbées, tailles et taux de dopages parfois non comparables, rôle non déterminé de l'ytterbium, ...). Cependant, deux tendances semblent se dessiner :

- l'insertion des cations sous forme de nitrates semble moins néfaste à l'obtention de temps de vie longs, bien que les fréquences de vibration de ces groupements soient proches. L'état de surface et d'adsorption des particules doit tout de même être différent.
- Le fluorure de plomb permet, en tous cas à  $1.54 \mu\text{m}$ , d'obtenir des temps de vie pour ce niveau longs.

## II-2-Premiers tests d'imagerie en champ proche

### II-2-a-La luminescence des particules utilisées

Les nanoparticules de PbF<sub>2</sub> co-dopées ytterbium-erbium ont montré dans le chapitre 3 qu'après recuit, elles possédaient les principales caractéristiques morphologiques requises pour être utilisées en imagerie en champ proche. En effet, elles ne sont pas parfaitement sphériques donc anisotropes. Avant de présenter les premiers résultats obtenus en imagerie, nous allons montrer qu'après recuit et grossissement des particules, les temps de vie des particules sont notablement accrus.

Le tableau IV-7 présente les temps de vie pour ces nanoparticules avant et après recuit pour les trois niveaux <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> et <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> de l'erbium, ainsi que leur taille.

Er	$\tau$ ( $\mu$ s) <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	$\tau$ ( $\mu$ s) <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	$\tau$ ( $\mu$ s) <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	d (nm)
<b>Non recuit</b>	18	43	55	4
<b>Recuit à 500 °C</b>	236	342	4300	270

Tableau IV-7 : temps de vie des niveaux <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> et <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> de l'erbium et tailles pour les particules de PbF<sub>2</sub>:Yb-Er (20-10 %) en fonction de la température.

Nous pouvons ainsi voir qu'il y a, après recuit à 500 °C, des temps de vie tout à fait raisonnables pour ces niveaux. En effet, après excitation dans l'infra-rouge à 980 nm, les temps de vie des deux niveaux dans le visible sont de l'ordre de la centaine de microseconde. Par contre dans l'infra-rouge à 1.54  $\mu$ m, les temps de vie atteignent plusieurs millisecondes. Cependant, pour les expériences d'imagerie en champ proche, un paramètre important est l'intensité de luminescence. En effet, il faut que les particules luminescent fortement. La figure IV-9 représente un spectre de luminescence de ces nanoparticules recuites et non recuites. Les spectres ont été enregistrés avec une largeur de porte de 100  $\mu$ s et un délai de pulse de 50 ns.

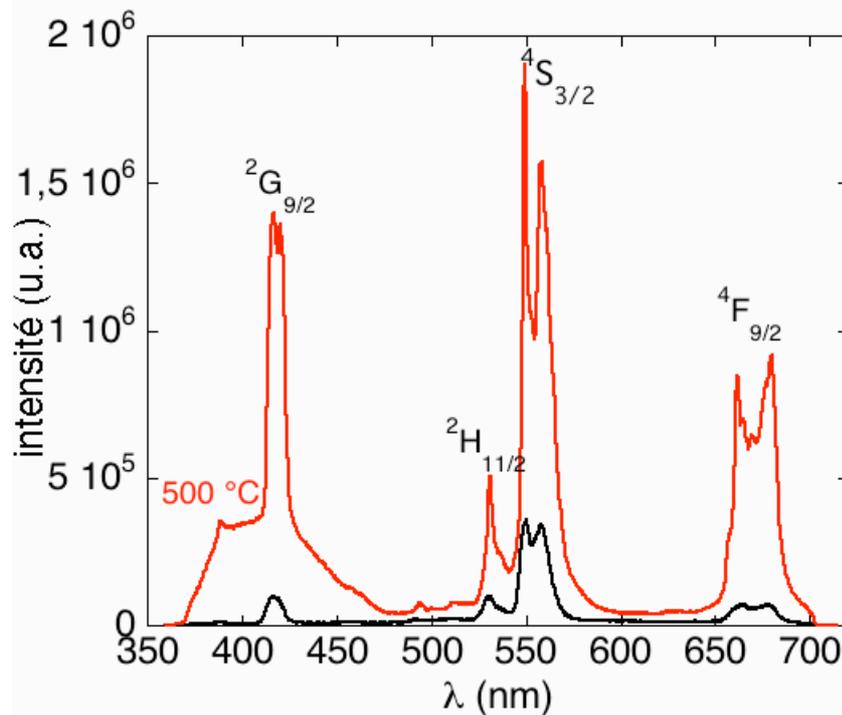


Figure IV-9 : comparaison des spectres de luminescence dans le visible après excitation à 980 nm des nanoparticules de  $\text{PbF}_2:\text{Yb-Er}$  (20-10 %) non recuites et recuites à 500 °C (en rouge).

Bien que la comparaison ne soit que qualitative puisque les cristallites ne font pas la même taille et que donc le nombre d'ions luminescents n'est pas le même d'un échantillon à l'autre, l'intensité de luminescence des particules recuites est très supérieure à celle des particules non recuites. Ceci s'explique par le fait que la croissance des particules a induit une diminution du rapport surface / volume et donc une diminution de l'adsorption de molécules à leur surface (spectre FT-IR figure III-26).

### II-2-b-Les tests d'imagerie en champ proche

La manipulation consiste à coller une particule au bout d'une pointe AFM du même type que celle utilisée pour faire les mesures de topologie sur les films minces présentés dans le chapitre 2.

La figure IV-10 représente une image MEB d'une des nanoparticules utilisées collée au bout d'une pointe AFM. La nanoparticule mesure environ 150 nm de large. La colle utilisée durcit sous lumière ultraviolet.



Figure IV-10 : nanoparticule de  $\text{PbF}_2:\text{Yb-Er}$  (20-10 %) collée au bout d'une pointe AFM.

La pointe AFM est ensuite placée dans le montage présenté dans le chapitre I, figure I-8.

Les expériences ont été réalisées sur deux types d'échantillons, des marches d'argent et des trous dans une couche d'argent. La figure IV-11 représente les images obtenues en regardant comment passe la lumière à la frontière entre un demi-plan d'argent déposé sur du verre. Les échelles représentées sont en microns.

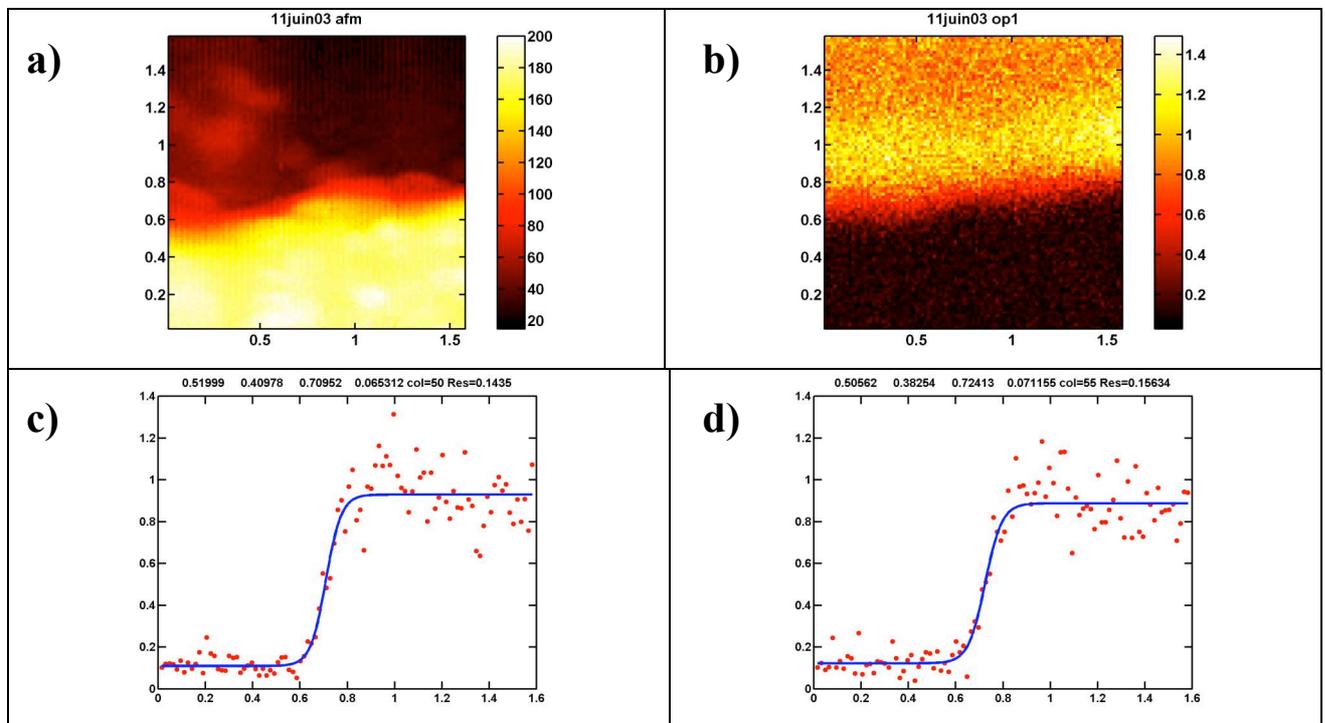


Figure IV-11 : images a) AFM et b) optique obtenues lors de l'observation par imagerie en champ proche d'une marche d'argent avec le système nanoparticule-pointe de la figure IV-10. Les graphes c) et d) correspondent aux tracés réalisés à partir des images a) et b) respectivement.

Nous pouvons observer tant sur l'image AFM « classique » (figure IV-11 a)) que sur l'image obtenue par fluorescence de la nanoparticules au bout de la pointe AFM (figure IV-11 b)), la présence d'une marche. Le but de cette expérience était de déterminer la résolution atteignable par ces particules. En effet, plus la particule est petite, plus la résolution est bonne. La résolution se calcule en mesurant la distance de montée (figure IV-11 c) et d)). Elle est de l'ordre de la taille de la nanoparticule utilisée, soit une résolution latérale de l'ordre de 150 nm.

La seconde expériences réalisée est l'observation de l'émergence de la lumière à travers un trou dans une couche d'argent, en 2D et 3D, également afin de déterminer la résolution.

La figure IV-12 présente les images AFM et optique en 2D et 3D de ce trou dans la couche d'argent.

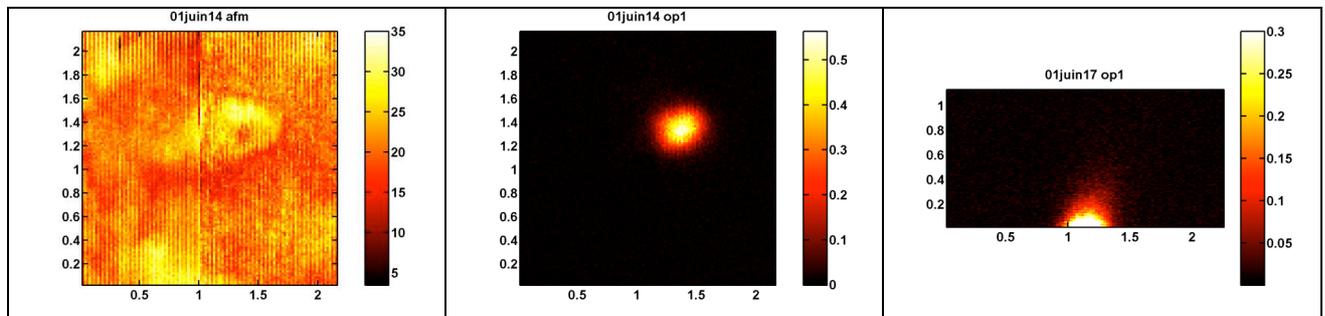


Figure IV-12 : images a) AFM classique, b) optique 2D et c) 3D d'un trou dans une couche d'argent.

Dans ce cas, on peut observer une distribution de champ autour du trou, ceci est très visible sur l'image 3D (figure IV-12 c)). La résolution que l'on peut mesurer grâce à cette distribution de champ est de l'ordre de 250 nm, une résolution inférieure et déjà obtenue avec des verres taillés.

La résolution latérale de 150 nm est une des meilleures obtenues jusqu'à présent en imagerie optique en champ proche avec des matériaux à base de  $\text{PbF}_2$  dopé erbium. En effet, la résolution dépendant de la taille de l'objet utilisée pour l'observation et les particules utilisées pour ces expériences à base de ce type de matériau étant les plus petites jamais utilisées. Cependant, nous avons pu synthétiser des particules de taille légèrement inférieure à 100 nm, nous pourrions donc atteindre une résolution de cet ordre. Ces expériences étant intervenues tardivement dans la thèse et étant longues à réaliser (la pointe peut casser, la particule peut se décoller, ...), nous n'avons pas de résultats de ce type à présenter à ce jour mais les expériences sont en cours.

### *II-3-Conclusion*

La luminescence de l'erbium dans le visible des nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  dopées n'a pas permis d'obtenir de résultats concluants par quelque méthode de synthèse que ce soit. Dans l'infra-rouge ( $1.54 \mu\text{m}$ ), nous avons pu émettre quelques conclusions à propos de l'influence des précurseurs cationiques et de la matrice fluorée. Il semble que les « nitrates » permettent l'obtention de meilleurs temps de vie. Au sujet de la matrice fluorée, il semble clair que le fluorure de plomb permet de bien meilleurs temps de vie pour ce niveau de l'erbium, pour des tailles et taux de dopages équivalents.

De plus, nous avons étudié la luminescence des particules de fluorure de plomb co-dopées ytterbium-erbium en fonction de la température de recuit, car celles recuites à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  sont celles utilisées pour les expériences d'imagerie en champ proche. Il apparaît, qu'après recuit, la luminescence des particules est beaucoup plus intense. Ce qui permet d'obtenir de très bons résultats en imagerie en champ proche, une résolution d'environ  $150 \text{ nm}$  est obtenue et peut être améliorée en utilisant des particules de tailles inférieures.

### **III-La spectroscopie de l'erbium dans les films**

Comme pour les nanoparticules, bien que les films soient co-dopés ytterbium-erbium, nous ne nous intéressons qu'à la luminescence de l'erbium. De plus, dans cette partie nous présenterons également les premiers résultats de propagation de la lumière dans un guide d'onde fluoré synthétisé à partir d'une méthode sol-gel.

#### *III-1-Luminescence et temps de vie*

Nous avons observé le comportement de l'erbium dans chacun des films dans le visible et l'infra-rouge après excitation de l'ytterbium à  $980 \text{ nm}$ . Les spectres d'émission dans le visible et l'infra-rouge à  $1.54 \mu\text{m}$  et les temps de vie de l'erbium pour les niveaux  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$  et  $^4\text{S}_{3/2}$  ont été enregistrés et sont présentés dans cette partie. Nous les avons ensuite comparés aux résultats obtenus pour les nanoparticules de  $\text{PbF}_2$  dopés Yb-Er (20-10 %) recuites à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### III-1-a-Etude des films minces

Les temps de vie obtenus pour chaque niveau électronique de l'erbium de chaque film ne sont pas détaillés. Nous donnons la moyenne des temps de vie mesurés pour chacun des films pour les trois niveaux  $^4I_{13/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  et  $^4S_{3/2}$  de l'erbium.

- Pour le niveau  $^4S_{3/2}$ , soit une émission à 550 nm vers le niveau  $^4I_{15/2}$ , le temps de vie est d'environ **270  $\mu$ s**.

- Le temps de vie pour le niveau  $^4F_{9/2}$  (émission à 660 nm vers le niveau  $^4I_{15/2}$ ) est de **300  $\mu$ s**. Ces temps de vie sont tout-à-fait raisonnables pour ces niveaux sachant qu'ils sont généralement de l'ordre de quelques centaines de microsecondes.

- Pour le niveau infra-rouge,  $^4I_{13/2}$ , soit la transition à 1.54  $\mu$ m vers le niveau  $^4I_{15/2}$ , le temps de vie est pour chaque film de l'ordre de **6 ms**. Cette valeur est cohérente avec celles obtenues pour ce niveau dans les fluorures, plusieurs millisecondes.

Dans chaque cas, le pourcentage théorique de terres rares est le même par rapport au plomb, le seul paramètre variable est l'épaisseur et donc le nombre d'entités émettrices. Les appareils de mesures utilisés permettent une mesure des temps de vie sur toute l'épaisseur du film. Or, l'épaisseur peut éloigner des pièges de surface. Les terres rares situées dans les couches internes des films les plus épais sont donc loin de la surface. Nous aurions peut-être, dans ce cas, pu mesurer des temps de vie plus longs sur les couches internes des films les plus épais.

Les spectres enregistrés dans l'infra-rouge à 1.54  $\mu$ m pour chaque film sont présentés sur la figure IV-13.

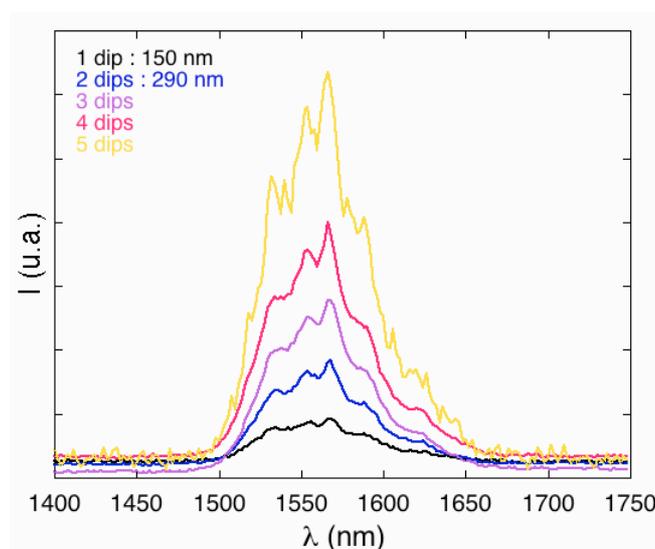


Figure IV-13 : spectres de luminescence de la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  des films de  $PbF_2:Yb-Er$  (20-10 %) en fonction du nombre de dépôts (dips).

On peut clairement observer que plus le nombre de dépôts est important, soit plus l'épaisseur est importante, plus l'intensité de luminescence est grande. En effet, d'un film à l'autre, le seul paramètre variable est l'épaisseur qui va introduire un plus grand nombre d'ions luminescents.

Le plus grand nombre d'ions luminescents, induit par l'augmentation de l'épaisseur, permet d'obtenir plus de signal.

Les films permettent donc une émission intense dans le visible par up-conversion et dans l'infra-rouge avec de longs temps de vie de ces états excités, particulièrement dans l'infra-rouge pour le niveau  $^4I_{13/2}$  avec un temps de vie de 6 ms.

### III-1-b-Comparaison de la spectroscopie de l'erbium dans les films minces et les nanoparticules de $PbF_2:Yb-Er$ (20-10 %) recuites à 500 °C

Nous voulons étudier dans cette partie si la différence de synthèse et de mise en forme a une influence sur les temps de vie de l'erbium.

Le tableau IV-8 résume les valeurs des temps de vie dans le visible et l'infra-rouge des nanoparticules précédemment citées et du temps de vie moyen pour chaque niveau des films minces.

	$\tau$ ( $\mu s$ ) @ 550 nm	$\tau$ ( $\mu s$ ) @ 660 nm	$\tau$ (ms) @ 1.54 $\mu m$
Nanoparticules	236	342	4.3
Films minces	270	350	6

Tableau IV-8 : temps de vie des états excités de l'erbium pour les nanoparticules et les films minces recuits à 500 et 450 °C respectivement.

Les temps de vie moyens calculés à partir de l'équation IV-1 pour les nanoparticules recuites à 500 °C et les films recuits à 450 °C sont du même ordre de grandeur pour chaque longueur d'onde ; les temps de vie sont tout de même légèrement plus longs pour les films surtout dans l'infra-rouge.

Il n'y a qu'une très faible différence de température de recuit entre 450 et 500 °C, entre les nanoparticules et les films. Nous avons pu observer pour les nanoparticules de  $PbF_2:Yb-Er$  (20-10 %) recuites à 350 et 500 °C que la seule différence provenait de la plus faible proportion d'eau contenue dans les nanoparticules recuites à 500 °C. Nous pouvons donc

considérer que la différence de température de recuit entre les films et les nanoparticules n'est pas significative pour cette étude spectroscopique.

Le spectre FT-IR des nanoparticules recuites à 500 °C présenté figure III-26 montre l'absence de résidus organiques. De plus, la courbe d'ATD de la poudre précurseur issue de la solution sol-gel servant à fabriquer les films minces, figure II-16 montre que dès 310 °C, les groupements organiques se sont totalement décomposés. Les nanoparticules et les films minces sont donc sans impuretés. Nous n'avons pas pu, à ce jour, observer les tailles des particules formées sur les films. La différence de taille entre les particules issues de la synthèse micellaire et de la synthèse sol-gel peut avoir une influence sur les temps de vie des états excités de l'erbium. Nous ne pouvons donc pas savoir si les tailles des particules renfermant les ions émetteurs sont identiques.

### *III-2-Propagation de la lumière dans le film J12a*

Les films que nous avons synthétisés ont une qualité de surface qui pourrait être améliorée. La rugosité est relativement élevée (de 10 à 75 nm) et provoque des pertes de propagation. Nous détaillerons brièvement le dispositif de propagation ainsi que les pertes et enfin nous discuterons les résultats obtenus pour le film J12a.

#### III-2-a-La propagation de la lumière et les pertes

Les films que nous avons synthétisés présentent des imperfections provoquant l'absorption du faisceau propagé. Ces absorptions engendrent des pertes de propagation. Ces pertes sont de différents types : pertes par radiation, par absorption ou par diffusion. Les pertes par diffusion englobent les imperfections de type craquelures et défauts, rugosité et joints de grains dans les films polycristallins.

Si l'on considère les résultats obtenus sur le film J12a dans le chapitre II, la rugosité du film (10 nm) et la polycristallinité du film sont deux défauts reconnus pour les pertes de propagation de la lumière, mais des pertes par absorption (dus à la présence de terres rares par exemple) et radiation doivent également intervenir dans les pertes de propagation.

Il est cependant difficile de différencier l'ensemble de ces pertes dans le calcul du coefficient car tous les phénomènes à l'origine des pertes sont plus ou moins dépendants les uns des

autres. Un coefficient d'atténuation global  $\alpha$  permet de caractériser les performances des guides.

Nous avons utilisé la méthode de mesure des pertes par analyse de surface. Cette méthode est basée sur la mesure de la décroissance de la lumière découpée par diffusion le long de son trajet dans le guide.

Le dispositif consiste à placer le guide contre un prisme LaSF à angle droit taillé à  $60^\circ$  et d'indice 2.015 à 632.8 nm, en appliquant une pression afin de coupler la lumière dans le guide. Un rayon LASER He-Ne (632.8 nm) est focalisé sur le prisme afin d'être propagé dans le guide. Une photographie de la propagation de la lumière dans le film est prise et permettra après traitement informatique de déterminer le coefficient d'atténuation à partir de l'équation IV-2 :

$$10 \log\left(\frac{I_{diff}(x + \Delta x)}{I_{diff}(x)}\right) = -\alpha \Delta x \quad (\text{éq. IV-2})$$

### III-2-b-Propagation dans le film J12a

La photographie présentée figure IV-14 est celle utilisée afin de déterminer les pertes de propagation, soit le coefficient d'atténuation  $\alpha$ . On peut observer sur le film une ligne rouge correspondant à la propagation de la lumière (632.8 nm) dans le guide.

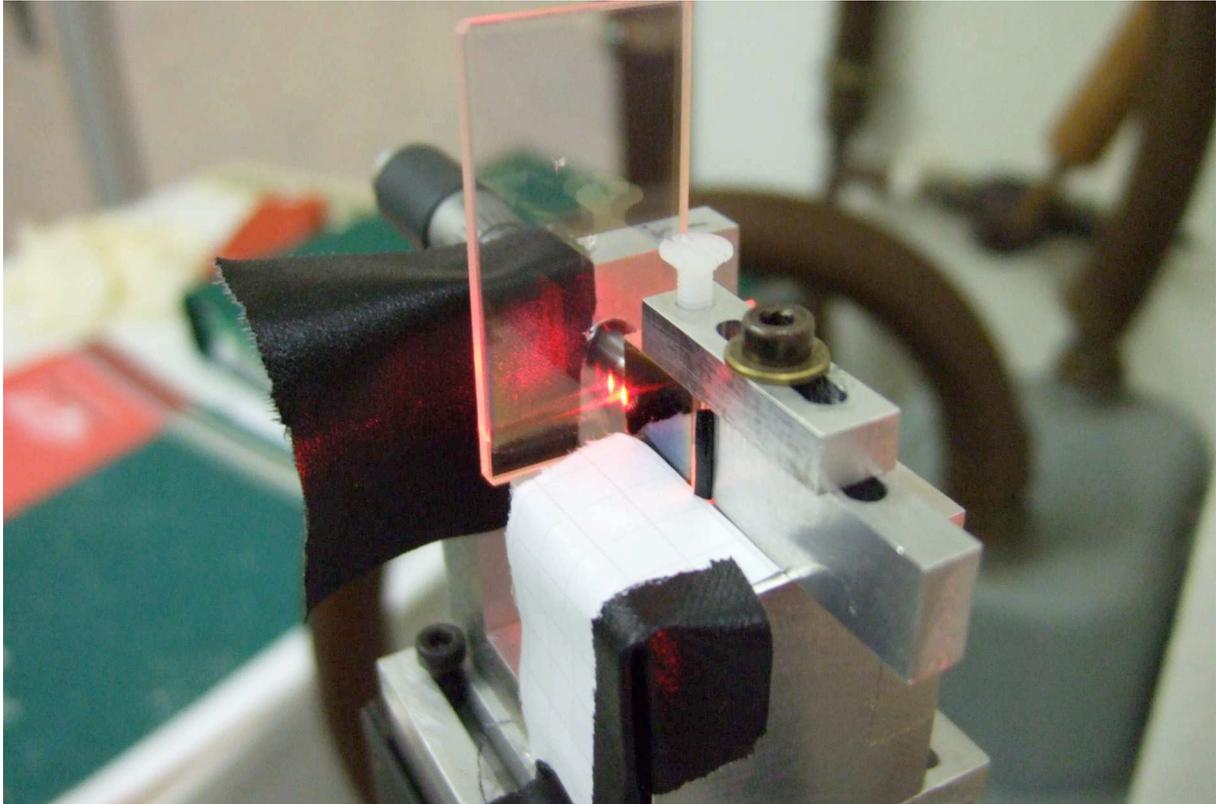


figure IV-14 : dispositif de propagation de la lumière dans le guide J12a

Un traitement informatique de la photographie a permis de déterminer, à partir de l'équation IV-2, les pertes ; elles sont estimées à 5 dB/cm.

C'est un coefficient assez élevé mais en améliorant les techniques de dépôt ainsi que la qualité de surface des substrats de  $\text{CaF}_2$ , la rugosité pourra être atténuée et donc les pertes par diffusion également.

Ce premier essai est cependant prometteur, puisque la littérature ne référence pas à ce jour de guide d'onde de fluorure cristallin réalisé à partir d'une méthode sol-gel. Un guide d'onde de fluorure a été réalisé par voie sol-gel par Ballato *et al.* mais il s'agissait d'un verre de ZBLA ( $57\text{ZrF}_4-36\text{BaF}_2-4\text{LaF}_3-3\text{AlF}_3$ , en pourcentage molaire) déposé sur différents substrats dont  $\text{CaF}_2$  [3]. Celui-ci est donc le premier guide d'onde de fluorure cristallin et il reste à l'améliorer afin de diminuer le coefficient d'atténuation jusqu'à des valeurs actuellement atteintes pour des guides oxydes tels  $\text{HfO}_2$  dopé erbium, 0.85 dB/cm [4].

### *III-3-Conclusion*

Cette partie a été consacrée à l'étude spectroscopique des films de  $\text{PbF}_2:\text{Yb-Er}$  (20-10 %) recuits à 450 °C. Nous avons pu voir que plus l'épaisseur augmente, plus le nombre de centres émetteurs augmente et donc l'intensité de la luminescence à 1.54  $\mu\text{m}$  devient importante. De plus, les temps de vie sont relativement importants et comparables à ceux observés pour les nanoparticules de même type recuites à 500 °C.

Nous avons pu mettre en évidence, pour la première fois, de la propagation de lumière dans un film de fluorure cristallin synthétisé par voie sol-gel avec une perte encore importante (5 dB/cm), mais qui pourra être améliorée lorsque la rugosité des films le sera.

Cette étude spectroscopique a permis de montrer que les nanoparticules synthétisées, bien que non recuites, permettent d'observer de la luminescence dans le visible par le phénomène d'up-conversion mais également dans l'infra-rouge à 1.54  $\mu\text{m}$ . La synthèse de particules de  $\text{CaF}_2$  dopées erbium à partir de précurseurs « nitrates » semble plus appropriée à l'obtention de temps de vie « longs » que celle à partir de précurseurs « acétates » bien que les résultats soient discutables. La matrice  $\text{PbF}_2$  semble quant à elle préférable à la matrice  $\text{CaF}_2$  pour obtenir une meilleure luminescence et des temps de vie plus longs, peut-être parce que sa fréquence de coupure de phonons est plus courte (336  $\text{cm}^{-1}$  contre 496  $\text{cm}^{-1}$ ).

L'étude de la luminescence des nanoparticules de fluorure de plomb co-dopées Yb-Er (20-10 %) recuites a montré l'effet du recuit sur la luminescence. Les temps de vie sont beaucoup plus longs et comparables à ceux observés dans des monocristaux ou des vitrocéramiques (de l'ordre de quelques millisecondes selon les compositions en erbium [5]) et aux films, de même composition que nos nanoparticules, étudiés dans le chapitre 2. Nous avons pu observer pour ces films que plus l'épaisseur est importante, plus l'intensité de luminescence l'est également.

Les applications recherchées pour les nanoparticules de  $\text{PbF}_2$ :Yb-Er (20-10 %) recuites à 500  $^\circ\text{C}$  et les films minces de même composition ont toutes deux été très concluantes. En effet, dans le premier cas, nous avons pu observer par imagerie en champ proche des objets avec une résolution de l'ordre de 150 nm, soit la taille de la nanoparticule utilisée. En utilisant des particules de taille inférieure, la résolution pourra être améliorée. Les résultats de propagation de la lumière dans les films minces sont également encourageants. En effet, nous avons pu propager de la lumière à 632.8 nm sur une courte distance avec des pertes de l'ordre de 5 dB/cm. Ces pertes sont importantes et dues en partie à la rugosité, mais pourront être diminuées en diminuant la rugosité des films par amélioration de la technique de dépôt. Nous n'avons pas testé la propagation à 1.54  $\mu\text{m}$  comme nous nous l'étions fixé car nous ne disposions pas dans les délais nécessaires du matériel permettant ces essais.

- [1] F. Auzel, *Chem Rev.*, 104 **2004** 139
- [2] S.V. Kuznetsov, V.V. Osikov, E.A.Tkatchenko, P.P. Fedorov, *Russian Chemical Review*, 75 (12) **2006** 1065-1082
- [3] J. Ballato, R.E. Riman and E. Snitzer, *J. Non-Cryst. Solids*, 213-214 **1997** 126-136.
- [4] R.R. Gonçalves *et al.*, *Optical Materials*, 25 **2004** 131-139.
- [5] G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche and D. Vivien, *J. Solid State Chem.*, 179, Issue 7 **2006** 1995-2003

CONCLUSION  
Et  
PERSPECTIVES



## Conclusion

L'objectif de cette thèse était la mise au point de nouvelles méthodes de synthèse par voie liquide de fluorures dopés par des ions de terres rares. Les deux types de synthèses que nous envisagions étaient la synthèse de nanoparticules de fluorure de plomb et de calcium en milieu de type micellaire non-aqueux et la synthèse sol-gel également en milieu non-aqueux. Les films et nanoparticules synthétisés sont dopés ytterbium et / ou erbium. Les particules synthétisées pourraient servir de nanosondes thermiques grâce aux émissions de l'erbium à 520 et 550 nm et les films minces de guides d'onde à 1.54  $\mu\text{m}$  idéalement.

- La première synthèse sol-gel présentée est celle de  $\text{K}_3\text{InF}_6$ . Il s'est avéré que le sol synthétisé se déposait très mal par spin-coating. Nous n'avons pas prolongé les recherches en ce sens. Cependant, après recuit du film mince sous argon, le fluorure cubique  $\text{K}_3\text{InF}_6$  a effectivement été obtenu. Grâce à la synthèse de ce composé, nous avons pu mettre en évidence et déterminer la structure cristallographique des intermédiaires réactionnels de la réaction sol-gel présentée dans ce travail. La réaction se déroule au sein de la solution, au fur et à mesure que la solution évolue et que l'isopropanol s'évapore, de façon lente ou rapide, les groupements acétates présents autour du cation central sont remplacés par des ligands trifluoroacétates. Les intermédiaires sont d'autant plus stables que le cation central est entouré de ligands trifluoroacétates. En effet, le dernier intermédiaire réactionnel caractérisé est un trifluoroacétate d'indium, le plus stable, car l'indium est en environnement octaédrique parfait.

D'autre part, des films de  $\text{PbF}_2:\text{Yb-Er}$  (20-10 %) de différentes épaisseurs ont été synthétisés. Les solutions ont été déposées par dip-coating sur des substrats de  $\text{CaF}_2$ . Le film le plus mince a une épaisseur d'environ 150 nm et une rugosité d'environ 10 nm, le second épais de 290 nm a une rugosité de 20 nm. L'épaisseur des 3 autres films fabriqués n'a pu être mesurée. Cependant leur rugosité a été mesurée et augmente jusqu'à 75 nm. Du fait de ces importantes rugosités, seuls les indices de réfraction des deux premiers films ont pu être mesurés et sont cohérents avec les indices observés par M. Saito sur  $\text{PbF}_2$  [1].

Les films minces de  $\text{PbF}_2:\text{Yb-Er}$  (20-10 %) ont montré de bonnes propriétés spectroscopiques dans le visible comme dans l'infra-rouge après excitation à 980 nm.

Plus l'épaisseur des films est importante, plus l'intensité d'émission des films est importante. La propagation de la lumière dans le film de plus faible épaisseur n'a pu être effectuée à 1.54  $\mu\text{m}$  comme nous nous l'étions fixé. Nous avons pu propager un rayon laser He-Ne à 632.8 nm dans le film de 150 nm d'épaisseur. Les pertes sont très importantes, 5 dB/cm, mais ce résultat est très encourageant car il est le premier. En effet, de nombreux guides d'ondes ont été fabriqués, mais celui-ci est le premier film de fluorure cristallin fabriqué par voie sol-gel à propager de la lumière à quelque longueur d'onde que ce soit, d'après la littérature.

- Le second type de synthèse consistait à mettre au point une méthode de type « micelle inverse » non-aqueux. Les nanoréacteurs ont tout d'abord été caractérisés par diffusion de lumière ; les objets ont un diamètre moyen de 13 nm. La diffusion de neutrons aux petits angles a permis d'identifier plus exactement la nature de ces nanoréacteurs. Il s'avère que les nano-objets synthétisés sont des coquilles de polystyrène renfermant un cœur d'isopropanol, dispersées dans du tétrahydrofurane. Le polystyrène étant très soluble dans le THF, il semblerait qu'il existe une diffusion de ce solvant dans la coquille de polystyrène. La surface de la « micelle » ne serait donc pas parfaitement sphérique mais déformée en bordure. Nous avons fait varier le volume d'isopropanol afin d'observer l'évolution de la taille des « micelles ». Plus le volume d'isopropanol augmente, plus le volume interne de la « micelle » est important. Pour les mêmes proportions isopropanol / THF que la solution étudiée par diffusion de lumière, le diamètre moyen est de 10.2 nm, soit un diamètre relativement proche de 13 nm. Il y a donc une bonne cohérence entre les mesures effectuées par ces deux méthodes. Ces nanoréacteurs sont donc effectivement de type micellaire : un cœur d'isopropanol encapsulé dans une coquille de polystyrène dispersé dans du THF. Ce système est donc approprié à la synthèse de nanoparticules en milieu non-aqueux. Il faut que les précurseurs cationiques soient solubles dans l'isopropanol et pas dans le THF afin que la réaction puisse se produire dans le cœur et pas à l'extérieur de la micelle.

Les nanoparticules synthétisées sont des particules de  $\text{CaF}_2$  et  $\text{PbF}_2$  pures ou dopées par de l'erbium et / ou de l'ytterbium. Nous synthétisons nos particules à partir de deux types de précurseurs cationiques : des sels de nitrates dissous dans de l'isopropanol ou des acétates dissous dans de l'acide trifluoroacétique et de l'isopropanol. Dans le cas des acétates, nous ne pouvons directement les dissoudre

dans l'isopropanol car ils n'y sont pas solubles. Ils sont cependant très solubles dans les acides. Nous avons donc recours aux solutions utilisées pour la synthèse sol-gel des films minces.

Les nanoparticules non dopées de fluorure de plomb ont un diamètre moyen plus important que celles de fluorure de calcium lorsque les deux sont synthétisées à partir de précurseurs « acétates ». Les tailles varient de 35 à 6 nm respectivement. Lorsque les particules sont dopées, les tailles des particules diminuent dans le cas de  $\text{PbF}_2$  jusqu'à environ 4 nm tandis que celles de  $\text{CaF}_2$  ne varient quasiment pas. La taille des particules de  $\text{CaF}_2$  synthétisées à partir de précurseurs « acétates » ne semble pas pouvoir diminuer en dessous de cette taille critique. Lorsque les particules de  $\text{CaF}_2$  sont synthétisées à partir de « nitrates », les particules non dopées ont des tailles de l'ordre de 15 nm. Lorsque les synthèses sont réalisées avec des ions terres rares, la taille des particules diminue jusqu'à environ 5 nm.

Les analyses EDX sur les particules ont montré que la totalité de l'erbium introduit en solution initialement n'était pas inséré dans les particules que ce soit par la méthode « acétate » ou « nitrate ». Il en va différemment pour l'ytterbium. En effet, par la méthode « nitrate », la totalité de l'ytterbium introduit est retrouvée dans la matrice  $\text{CaF}_2$ . Dans le cas des nanoparticules de fluorure de plomb, l'erbium s'insère peut dans la matrice, cependant, l'ytterbium, tout comme pour  $\text{CaF}_2$  synthétisé par la voie « nitrate », s'intègre en totalité. Lorsqu'il y a un co-dopage Yb-Er, il y a priorité pour l'insertion de l'erbium. L'ytterbium s'insère dans les limites de solubilités des terres rares dans cette matrice qui s'avèrent être inférieures à 20 %.

La luminescence de l'erbium dans l'infra-rouge à 1.54  $\mu\text{m}$  dans ces particules a montré que les particules de  $\text{CaF}_2$  synthétisées à partir de « nitrates » semblent conférer à l'erbium des temps de vie plus longs que les particules obtenues à partir de solutions « acétates ». De plus, les nanoparticules de  $\text{PbF}_2$  semblent également permettre à l'erbium d'avoir des temps de vie plus longs que les nanoparticules de  $\text{CaF}_2$  ; ces deux types de particules synthétisées à partir de précurseurs « acétates ».

La luminescence des particules de  $\text{PbF}_2$ :Yb-Er (20-10 %) a été étudiée avant et après recuit à 500 °C sous argon. L'intensité de la luminescence de l'erbium dans le visible est beaucoup plus intense après recuit qu'avant. Il en est de même pour les temps de vie dans le visible à 550 et 660 nm et dans l'infra-rouge à 1.54  $\mu\text{m}$ . Cette différence est due à la différence de taille (4 contre 270 nm) et à la propriété de surface

des particules. Après recuit, les nanoparticules sont exemptes de groupements organiques, pièges de luminescence.

Ces particules recuites ont été utilisées comme nanosondes thermiques en imagerie en champ proche. Les résultats sont très prometteurs. Une résolution d'environ 150 nm, correspondant à la taille de la particule utilisée à pu être obtenue. Une résolution inférieure pourra être atteinte en utilisant des particules de taille inférieure.

## Perspectives

Le sujet de cette thèse était un sujet exploratoire sur de nouvelles méthodes de synthèses et mises en forme. Nous avons atteint les objectifs de synthèses, mais les objectifs de mise en forme restent à améliorer. Nous allons dans cette dernière page détailler les expériences en cours et celles à continuer dans chacun des domaines étudiés dans cette thèse.

- Sur le thème de la synthèse sol-gel et de films minces pour application guides d'onde, en ce qui concerne la matrice  $\text{PbF}_2$  abordée dans ce travail, nous allons chercher à améliorer le dépôt des films afin d'obtenir des films plus épais et de qualité identique à celle du film présenté d'épaisseur de 150 nm afin d'obtenir un guidage à 1.54  $\mu\text{m}$ .

De plus, nous avons débuté des dépôts de sols de  $\text{NaGdF}_4$  mais sans succès. Nous nous étions intéressés à cette matrice car elle a la particularité d'être constituée de gadolinium qui est une terre rare. Il est donc simple de substituer du gadolinium par une autre terre rare comme l'erbium ou l'ytterbium. En effet, il n'y a pas de problème de compensation de charge ni de taille de cation. Nous allons donc reprendre les dépôts des sols mais également s'intéresser aux dilutions des solutions synthétisées afin de trouver les conditions adéquates afin d'obtenir des films de bonne qualité pour cette matrice.

- Sur le thème des nanoparticules, La luminescence de l'ytterbium des nanoparticules présentées dans cette thèse va être étudiée dans les particules mono-dopées ytterbium et co-dopées ytterbium-erbium. En effet, nous n'avons pas pu modéliser tous les mécanismes de fonctionnement de la luminescence de l'erbium dans ces nanoparticules du fait du manque d'information sur l'ytterbium.

Nous allons tenter d'utiliser des particules de  $\text{PbF}_2:\text{Yb-Er}$  (20-10 %) recuites à 500 °C de taille inférieure à 150 nm afin d'augmenter la résolution en imagerie en champ proche.

Nous n'avons pas discuté du thème des céramiques transparentes bien que les nanoparticules de fluorures puissent être adaptées. C'est pour cela que nous avons commencé des expériences de frittage de  $\text{PbF}_2$  qui n'ont pour le moment pas donné de résultats positifs. Nous continuons ces expériences en ce moment.

[1] M. Saito, S. Nakamura, M. Miyagi, *Applied Optics*, 31 (28) **1992** 6139-6144



Cette thèse, consacrée à la synthèse de fluorures dopés par des ions de terres rares par chimie douce, a fait l'objet de deux types de synthèses particulières : la synthèse sol-gel et la synthèse par micelles inverses, toutes deux réalisées dans des milieux non-aqueux.

La synthèse sol-gel, consistant en la dissolution d'acétates métalliques dans de l'acide trifluoroacétique et de l'isopropanol, a été mise en œuvre afin de réaliser des guides d'ondes amplificateurs à 1.54  $\mu\text{m}$  grâce au dopage à l'erbium. La réalisation des films par dip-coating de sols de  $\text{PbF}_2$  :Yb-Er (20-10 %) sur des substrats de  $\text{CaF}_2$  a permis la réalisation de films de qualité suffisante à la réalisation de guides pouvant propager un faisceau laser à 632.8 nm avec des pertes de 5 dB/cm sur ces films mais des progrès restent à faire pour l'amplification à 1.54  $\mu\text{m}$ . Des cristaux se sont formés dans les sols de  $\text{K}_3\text{InF}_6$ . Selon les conditions d'évaporation du sol, ces cristaux sont différents. Ils ont permis de caractériser des intermédiaires réactionnels permettant, après recuit, de former le fluorure cristallin. Plus le sol évolue, plus les groupements acétates présents initialement en solution autour des cations sont remplacés par des groupements trifluoroacétates.

La méthode des micelles inverses dans un milieu non-aqueux a été développée sur le modèle de synthèses existantes. Dans notre cas, le surfactant est du polystyrène, son solvant est le tétrahydrofurane. Le solvant de cœur de la micelle inverse, cœur dans lequel se déroulent les réactions de synthèse des nanoparticules est l'isopropanol. Ces nanoréacteurs, caractérisés par diffusion de neutrons aux petits angles, sont de type coquille avec une taille maximale de 10 nm lorsque le volume d'isopropanol est introduit dans la quantité limite de stabilité de la micelle. Les nanoparticules synthétisées à partir de ces micelles ont des tailles variant de 3 à 35 nm en fonction du taux de dopage en ions de terres rares introduits dans la solution d'isopropanol ainsi que de la nature du contre-ion précurseur (nitrate ou acétate) et de la matrice fluorée ( $\text{PbF}_2$  ou  $\text{CaF}_2$ ).

Les propriétés spectroscopiques de l'erbium varient également en fonction de la matrice dans laquelle il est introduit. Les temps de vie des états excités de l'erbium sont plus longs lorsqu'il se trouve dans  $\text{PbF}_2$  plutôt que dans  $\text{CaF}_2$ . Des nanoparticules de fluorure de plomb co-dopées ytterbium-erbium ont permis d'observer en imagerie en champ proche des objets avec une résolution de 150 nm.

Mots clé : fluorures, sol-gel, nanoparticules, micelles, erbium, guides d'onde, spectroscopie