

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

FACULTE DES SCIENCES

Institut de la Matière Condensée et des Nanosciences (IMCN)

Pôle Molecules, Solids and reactivity (MOST)



**Nouvelles voies de synthèse de vanadates et
de niobates luminescents au départ de
précurseurs moléculaires ou hybrides**

Promoteur : Prof. M. Devillers

Thèse présentée en vue de
l'obtention du grade de
docteur en sciences par

Nicolas Deligne

Janvier 2011

Quatre années dans une vie, c'est peu et beaucoup à la fois. Ca peut parfois paraître long mais comme ça passe vite finalement. Des moments de joie, des moments de frustrations, des moments de motivation et des moments de démotivation. En bref, tout ce qui fait que la vie vaut réellement la peine d'être vécue. Tout cela réuni en plus ou moins 1460 jours. C'est peu. Pourtant, c'est une histoire de ma vie qui se termine, une page qui se tourne comme on dit. Ce que je peux y lire représente bien plus que l'accumulation d'expertises scientifiques quelles qu'elles soient. C'est aussi et surtout les nombreux moments d'échange et de partage. Que ce soit par des discussions scientifiques ou non scientifiques, c'est la présence de toutes les personnes qui m'ont entouré qui a rendu cette aventure aussi intéressante et enrichissante. Je tiens donc à remercier tous ces « écrivains » qui ont de près ou de loin contribué à remplir cette page de ma vie.

Je remercie ainsi en tout premier lieu le Professeur Michel Devillers. Je souhaite particulièrement souligner la confiance que vous m'avez accordée durant tout ce temps. Merci également de m'avoir permis à plusieurs reprises de partir présenter mes résultats lors de conférences internationales. C'est une chance que beaucoup de doctorants n'ont pas. Enfin, et c'est peut être le plus important à mes yeux, merci de m'avoir donné l'envie de poursuivre mes études, aussi bien après mon graduat qu'après ma licence en chimie.

Je tiens aussi à remercier ici les membres de mon comité d'accompagnement pour leurs conseils avisés ainsi que mon jury de thèse pour le temps consacré à la lecture et la validation de ce manuscrit. Dans ce contexte, je souhaite particulièrement remercier les membres extérieurs, le Prof. R. Cloots (ULg) et le Professeur J.-P. Wignacourt (Université Lille1), d'avoir accepté de participer à cette soutenance de thèse malgré leur éloignement géographique.

Un énorme merci à Vanessa Gonze, Julien Lamme et Romain Lebrun, tous trois stagiaires de l'Institut Paul Lambin et qui ont contribué à la réussite de cette thèse par leur travail colossal. Merci à vous pour tous les échanges professionnels ou non qui m'ont permis de sortir un peu plus grandi à l'issu de chacun de vos stages.

Anil, what would be the last chapter of my Ph.D. thesis without your bravery and your determination? Thank you sincerely for all the work you have done on this chapter. I would not be able to do this without you. Thank you for your availability when I came to you for sometimes 'stupid' questions.

François, mon petit Robbie, que dire, si ce n'est que tu es l'un des écrivains majeurs de cette page de ma vie. Je ne pourrai jamais te remercier suffisamment pour tout ce que nous avons vécu ensemble, pour les fous rires à la pause café que nous étions pratiquement les seuls à comprendre. Un regard et c'est parti. Plus moyen de se rattraper. Et, la tête des autres nous regardant l'air interrogateur. J'en rigole tout seul devant mon PC. Bon, j'avoue, j'ai parfois abandonné lâchement la pause, en sanglot et prêt à éclater tellement c'était insoutenable. Les pauses midis, les restos, les discussions dans le bureau, etc, etc, il y en aurait des choses à écrire ici.

Kéké, merci. C'est simple mais tellement juste.

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe ex-CMAT pour l'ambiance, les soupers de Noël, les soupers de thèse, les mariages (et oui il y en a eu quelques uns), et aussi pour les échanges scientifiques bien entendu. Merci particulièrement à toi, Jacqueline, pour ton soutien bien appréciable dans les couloirs tortueux des démarches administratives. Merci à toi, Jeff, pour tes conseils et ton aide technique bien sûr, mais aussi et surtout pour la vie que

tu as mis dans le laboratoire. Grâce à toi, les pauses café sont (presque) toujours animées. Qu'est-ce qu'on ferait sans toi, hein Jeff ??

Kéké, tu pensais que j'allais me contenter d'écrire une seule ligne pour te remercier... Une autre grande partie de cette histoire t'appartient. Premièrement, merci pour ce surnom, Choco, on ne va pas dire d'où ça vient, c'est un peu surréaliste et long à expliquer. Merci pour tous les moments passés ensemble, aussi bien sur le temps de midi que les apéritifs organisés par la faculté ou autre auxquels on ne manquait pas de participer. Merci pour ta disponibilité à chaque fois que j'avais une question de chimie organique, pour les nombreux cafés partagés, bref pour tellement de choses que j'en oublie des tas. Et puis, faut aussi en laisser pour les autres...

...notamment pour toutes les personnes avec qui j'ai partagé le bureau à un moment ou un autre de ma thèse.

Nath, ma chère voisine de bureau, on en a aussi partagé des choses. Heureusement que tu es revenue faire ta thèse ici. Ca aurait été bien triste et bien plus dur sans toi. Ne plus entendre ta musique à fond dans le labo, ça va me manquer. Tant qu'on continue à fêter le réveillon ensemble... Nouvel arrivant dans le bureau depuis peu, je te remercie Nico pour les discussions scientifiques et non scientifiques que nous avons eues durant cette « courte » période de voisinage.

Et les « anciens », ils ne sont pas oubliés non plus. Ceux qui sont partis du labo depuis quelque temps mais qui ont laissé une marque indélébile sur mon parcours à l'UCL. Daisy, tu étais pour moi à la fois un modèle et une source de conseils privilégiée. Merci pour ta disponibilité lors de l'encadrement de mon mémoire de licence et lors du début de ma thèse. Merci aussi pour ta bonne humeur, ta sympathie et l'ambiance que tu mettais au labo. Je souhaite aussi remercier une ancienne voisine de bureau.

Merci Aurore pour nos discussions et pour avoir fait vivre le bureau pendant quelques années. Je remercie aussi Yves qui a gonflé ma motivation à de nombreuses reprises par ses encouragements. Enfin, un grand merci à François Rullens qui m'a encadré durant mon mémoire de graduat et qui m'a guidé et conseillé pendant une période où je cherchais encore à savoir si je poursuivais ou pas mon parcours à l'université.

Je profite de ces quelques pages pour remercier ma famille. Merci d'abord à mes parents pour m'avoir permis de réaliser ces études. Merci Maman de m'avoir laissé libre de suivre mon chemin sans jamais me juger. Papa, j'espère que, de là où tu te trouves, tu es fier de ton fils. Merci aussi à mes trois sœurs pour leurs encouragements et pour les glaces du vendredi soir.

Il est généralement de coutume de terminer ces remerciements par la personne la plus importante. Je souhaite remercier ma femme et la mère de mes futurs enfants. Marie-Laure, merci d'avoir partagé avec moi tous les moments de joie et tous les moments de stress liés à ce travail. Merci pour m'avoir poussé à avancer. Merci d'avoir été là, présente, merci de m'aimer et de partager ma vie. Rien que pour t'avoir rencontré, le doctorat en valait la peine.

Nicolas, Nico, Choco

MEMBRES DU JURY

Promoteur

Prof. M. Devillers (Université catholique de Louvain)

Membres du Jury

Prof. M. Devillers (Université catholique de Louvain)

Prof. J.-F. Gohy, président du jury (Université catholique de Louvain)

Prof. E. Gaigneaux (Université catholique de Louvain)

Prof. Y. Garcia (Université catholique de Louvain)

Prof. R. Cloots (Université de Liège)

Prof. J-P. Wignacourt (Université Lille1)

RESUME

Cette recherche traite du développement de deux méthodes non conventionnelles de préparation de vanadates AVO_4 et de niobates $ANbO_4$ pouvant, lorsqu'ils sont dopés avec des ions de lanthanides, présenter des propriétés de luminescence. En outre, les niobates A_3NbO_7 ont également été étudiés car ils présentent un intérêt particulier dans le domaine de la conductivité ionique.

Les deux méthodes développées ici consistent à utiliser des composés de coordination comme précurseurs pour l'incorporation des métaux A, V et/ou Nb. Ces précurseurs ont soit été employés comme tels dans une voie de préparation en solution aqueuse (méthode des précurseurs moléculaires), soit incorporés dans une matrice cellulosique (méthode des précurseurs hybrides). Ces deux méthodes de préparation ont été premièrement utilisées pour la préparation de matériaux massiques, puis également pour la préparation de films minces. Des matériaux « supportés » sur sphères de silice submicrométriques ont également été synthétisés en adaptant la méthode des précurseurs moléculaires. Dès lors, le travail s'est articulé en cinq grandes parties.

La première partie traite de la synthèse de composés de coordination à stœchiométrie bien définie et de formulation $(NH_4)A(EDTA)(H_2O)_x$ ($A = Y, La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Lu$), $(gu)_3[Nb(O_2)_2(EDTAO_2)] \cdot 2,5H_2O$ et $(NH_4)[V(O)_2(EDTA)] \cdot 0,5H_2O$.

Dans la deuxième partie de ce travail, ces composés de coordination ont été introduits dans la méthode des précurseurs moléculaires. Celle-ci est basée sur l'utilisation d'un mélange solide homogène des précurseurs moléculaires que sont les composés de coordination. Ce mélange homogène

solide est obtenu par préparation d'une solution mixte contenant les précurseurs puis par élimination du solvant. Il est par la suite calciné afin de former le métallate désiré. Cette méthode a été appliquée ici à la synthèse des composés AVO_4 , ANbO_4 et A_3NbO_7 ainsi qu'à des solutions solides $\text{Y}_{1-x}\text{A}_x\text{VO}_4$ et des matériaux dopés $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ et $\text{Y}_{1-x}\text{A}_x\text{VO}_4:\text{Eu}$. Les propriétés de luminescence de ces derniers ont été étudiées et un impact important de la composition du réseau hôte sur celles-ci a été mis en évidence.

La méthode des précurseurs hybrides a été développée dans le troisième volet de cette thèse. Cette méthode se base sur la préparation d'une solution aqueuse homogène entre les complexes synthétisés et un dérivé cellulosique, l'HPMC (hydroxypropylméthyl cellulose). Après élimination du solvant, le solide obtenu est calciné pour former le composé final. Outre des études préliminaires afin notamment d'évaluer les interactions entre la matrice cellulosique et les complexes introduits, cette voie a été appliquée à la synthèse des composés $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ et $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4$. Dans le cas du système $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$, l'utilisation de cette méthode a clairement permis une extension de la gamme de composition dans laquelle des solutions solides peuvent être obtenues par rapport à la gamme de composition accessible par la méthode des précurseurs moléculaires.

Dans les quatrième et cinquième parties de ce travail, nous nous sommes intéressés à la diversification des formes sous lesquelles ces matériaux, et en particulier les matériaux luminescents, peuvent être préparés. Les deux méthodes étudiées ici peuvent en effet donner facilement accès à la fabrication de films minces par spin-coating des solutions de précurseurs. Nous avons ainsi pu montrer dans la quatrième partie de cette thèse que des films Y_2O_3 , V_2O_5 , YVO_4 et $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ peuvent être aisément obtenus que ce soit avec l'une ou l'autre des deux méthodes employées. Nous avons également mis en évidence l'influence du choix de la méthode

sur l'homogénéité des films obtenus et il est apparu ainsi que l'utilisation de la voie des précurseurs hybrides permet une nette amélioration de celle-ci.

La cinquième et dernière partie concerne la préparation de sphères submicrométriques de silice sur lesquelles a été déposée une couche du matériau luminescent $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. Cette recherche a été particulièrement motivée par l'utilité de ce type de morphologie pour la préparation d'écrans performants qui requièrent une densité d'empaquetage élevée. La possibilité d'étudier l'influence de cette morphologie sur les propriétés d'émission nous a également poussés à entreprendre cette étude. Concrètement, la synthèse de ce type de matériau a été réalisée par greffage d'un ligand organique à la surface de particules de silice sphériques préparées par une méthode d'hydrolyse et de condensation d'un alcoxysilane (ici, le tétraéthoxysilane) appelée méthode de Stöber. Par la suite, les ions Y^{3+} , V^{4+} et Eu^{3+} ont été introduits et « greffés » à la surface de la silice via complexation par le ligand organique lié de manière covalente aux particules de silice. Une étape de calcination a finalement permis l'obtention de sphères submicrométriques de type $\text{YVO}_4:\text{Eu}/\text{SiO}_2$ luminescentes.

ABSTRACT

This research deals with the development of two unconventional preparation routes to AVO_4 vanadates and ANbO_4 niobates which are luminescent materials when doped with lanthanide ions. In addition, the preparation of A_3NbO_7 niobates was also implemented because of the great interest of such materials in the field of ion conductivity.

The two developed preparation routes are based on coordination compounds which are used as precursors to incorporate the metals A, V and/or Nb. These precursors were either implemented alone in an aqueous preparation route called molecular precursors method or blended into a cellulose derivative matrix (hybrid precursor route). In this work, the two different routes were first used for the synthesis of bulk metallates and secondly for the preparation of thin films. Finally, an adaptation of the molecular precursor method was developed for the preparation of $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ coated submicrometric silica spheres. This research has been therefore subdivided in five main parts.

The first part deals with the synthesis of stoichiometrically well-defined coordination compounds of formula $(\text{NH}_4)\text{A}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$ ($\text{A} = \text{Y, La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Lu}$), $(\text{gu})_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{EDTAO}_2)] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Secondly, these complexes were involved in the molecular precursor route. The method consists in using, for the different elements to be incorporated, molecular precursors which are coordination compounds. The final compound is obtained by an appropriate thermal treatment under dry air of a solid homogeneous mixture of the different complexes. This process was implemented for the preparation of bulk AVO_4 , ANbO_4 and A_3NbO_7 as

well as for the synthesis of solid solutions $Y_{1-x}A_xVO_4$ and doped vanadates $AVO_4:Ln$ and $Y_{1-x}A_xVO_4:Eu$. Luminescent properties of these doped materials were investigated and a significant effect of the host lattice composition was put forward.

The hybrid precursor route was developed in the third part of this work. This method consists in the preparation of a mixed aqueous solution containing the synthesized complexes and a cellulose derivative named HPMC (hydroxypropylmethyl cellulose). After a freeze-drying step, the obtained solid is calcined under dry air to form the final metallate. After preliminary studies on the interaction between the cellulose derivative and the complexes, this route was applied for the synthesis of bulk $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ and $Y_{1-x}La_xVO_4$. For the $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ system, when the cellulose derivative was used, solid solutions have been obtained for a broader composition range than when the molecular precursors route was used.

In the last two parts of this thesis, we focused on to the diversification of the forms in which these materials may be prepared. This research is particularly crucial for functional materials such as luminescent compounds. The two preparation routes developed above can indeed be easily adapted for the preparation of thin films by means of a spin-coating process of precursors solutions. By this way, we successfully prepared Y_2O_3 , V_2O_5 , YVO_4 and $YVO_4:Eu$ films. In addition, the use of HPMC in the spin-coated solutions appeared to improve significantly the films homogeneity.

The fifth and last part of this research was dedicated to the preparation of submicrometric silica spheres coated with a layer of luminescent $YVO_4:Eu$ material. This work was motivated by the major utility of this kind of morphology for the preparation of high-performance display screens which require a high packing density. The study of the influence of this

morphology on luminescence properties has also prompted us to undertake this part of the thesis. The synthesis of these coated spheres was performed by grafting an organic ligand on silica spheres prepared by the Stöber method. Y^{3+} , Eu^{3+} and V^{4+} ions were then added and coordinated by the grafted ligand. A last calcination step has finally allowed the formation of luminescent $\text{YVO}_4\text{:Eu/SiO}_2$ spheres.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I. INTRODUCTION	1
I.1. Les matériaux inorganiques.....	1
I.1.1 Propriétés et applications	1
I.1.2 Introduction sur les matériaux luminescents.....	2
I.1.3 Intérêt des matériaux du type métallate ABO_4	12
I.1.4 Intérêt des matériaux du type niobate A_3NbO_7	26
I.2. Les méthodes de préparation	27
I.2.1 Les méthodes conventionnelles.....	27
I.2.2 Les méthodes de précurseurs	33
a) Précurseurs polymériques	34
b) Précurseurs hybrides	35
c) Précurseurs moléculaires.....	36
I.3. Objectifs et méthodologie	39
I.3.1 Objectifs	39
I.3.2 Méthodologie	41
CHAPITRE II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PRECURSEURS	
MOLECULAIRES A BASE D'EDTA.....	45
II.1. Commentaires généraux.....	45
II.1.1 Méthodologie.....	45
II.1.2 Détermination de la formule moléculaire.....	48
II.2. Caractérisation des complexes	50
II.2.1 Complexe de vanadium(V).....	50
II.2.2 Complexe de bismuth(III).....	54
II.2.3 Complexes d'yttrium(III), de lanthane(III) et de lanthanides(III).....	57
a) Caractérisation structurale.....	57
b) Mesures optiques	60
II.3. Résumé	70
CHAPITRE III. MÉTHODE DES PRECURSEURS MOLECULAIRES.....	71
III.1. Préparation et étude de vanadates d'yttrium(III), de lanthane (III), de lanthanide(III) et de bismuth(III).....	71
III.1.1 Aperçu des phases mixtes rencontrées dans les systèmes Y-V-O, Ln-V-O et Bi-V-O	71
III.1.2 Méthodologie	72
III.1.3 Vanadates du type AVO_4 ($A = Y, Ln$).....	74
a) Etudes thermiques des mélanges de précurseurs	74
b) Thermodiffraction X	76

c) Diffraction des rayons X sur poudre.....	77
d) Spectroscopie Raman	82
e) Microscopie électronique à balayage	85
f) Spectroscopie des photoélectrons	88
III.1.4 Vanadate de bismuth BiVO_4	95
III.1.5 Solutions solides $\text{Y}_{1-x}\text{A}_x\text{VO}_4$	97
a) $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x\text{VO}_4$	98
b) $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4$	103
c) $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$	109
III.1.6 Matériaux du type vanadates dopés	112
a) Réseaux YVO_4 dopés	114
b) $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4$:Eu.....	125
c) $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4$:Eu	131
III.2. Préparation et étude de niobates d'yttrium(III) et de lanthanide(III) ..	133
III.2.1 Aperçu des phases mixtes rencontrées dans les systèmes Y-Nb-O et Ln-Nb-O.....	133
III.2.2 Méthodologie	137
III.2.3 Niobates du type ANbO_4 (A = Y, La, Ln).....	138
a) Etudes thermiques des mélanges de précurseurs	138
b) Diffraction des rayons X sur poudre	139
c) Spectroscopie Raman	146
d) Microscopie électronique à balayage	148
III.2.4 Niobates du type A_3NbO_7 (A = Y, Ln).....	149
a) Etudes thermiques des précurseurs.....	149
b) Diffraction des rayons X sur poudre et spectroscopie Raman	150
c) Microscopie électronique à balayage	155
III.3. Résumé.....	155
CHAPITRE IV. UTILISATION D'HPMC POUR LA PREPARATION DE VANADATES $\text{Y}_{1-x}\text{A}_x\text{VO}_4$	157
IV.1. Contexte	157
IV.1.1 Origine du projet	157
IV.1.2 Aperçu de la littérature.....	159
IV.2. Méthodologie.....	161
IV.3. Etudes préliminaires sur les mélanges hybrides.....	163
IV.3.1 Etude des interactions entre l'HPMC et les complexes en solution (Résonance magnétique nucléaire)	164
IV.3.2 Etude des interactions entre l'HPMC et les complexes en phase solide	166
a) La diffraction des rayons X sur poudre.....	166
b) La spectroscopie Raman.....	171

IV.3.3 Etude de la viscosité des solutions mixtes.....	171
IV.4. Etude du comportement thermique des mélanges HPMC-complexe ...	172
IV.4.1 Analyses thermiques	172
IV.4.2 Thermodiffraction X	176
IV.5. Etude de la morphologie des mélanges hybrides et influence de la calcination	178
IV.6. Etude des vanadates préparés par la méthode à base d'HPMC.....	185
IV.6.1 $Y_{1-x}La_xVO_4$	185
IV.6.2 $Y_{1-x}Bi_xVO_4$	190
IV.6.3 $Y_{1-x}Bi_xVO_4:Eu$	195
IV.7. Résumé.....	200
CHAPITRE V. PREPARATION ET ETUDE DE FILMS MINCES AVEC OU SANS HPMC	203
V.1. Aperçu de la littérature et objectifs.....	203
V.2. Méthodologie	205
V.3. Films précurseurs	206
V.3.1 $(NH_4)Y(EDTA)(H_2O)_x$	206
V.3.2 $(NH_4)_3[V(O)_2(EDTA)]_xH_2O$	209
V.3.3 Films mixtes.....	213
V.4. Films oxydes.....	217
V.4.1 Films Y_2O_3	217
V.4.2 Films V_2O_5	220
V.4.3 Films YVO_4	223
V.4.4 Films $YVO_4:Eu$	225
V.5. Résumé	227
CHAPITRE VI. PREPARATION DE SPHERES SUBMICROMETRIQUES $YVO_4:Eu/SiO_2$ LUMINESCENTES	229
VI.1. Commentaires généraux.....	229
VI.1.1 Rappels des objectifs	229
VI.1.2 Littérature	231
VI.1.3 Méthodologie	235
VI.2. Etude de la complexation par le ligand non greffé des ions Y^{3+} , Eu^{3+} et V^{5+} par spectrométrie de masse.....	237
VI.3. Préparation des particules de silice submicrométriques.....	241
VI.3.1 Préparation de sphères de silice submicrométriques par la méthode de Stöber	241
VI.3.2 Préparation de nanoparticules de silice catalysée par des acides aminés	248

VI.4. Greffage du ligand, complexation des ions inorganiques et calcination	250
VI.4.1 Prétraitement de la silice et composé modèle	250
VI.4.2 Greffage du ligand Gp, complexation et calcination	255
a) Silice de chromatographie	255
b) Particules submicrométriques	260
VI.5. Résumé	261
CHAPITRE VII. CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	263
VII.1. Rappel des objectifs	263
VII.2. Résumé des résultats	265
VII.3. Conclusions	267
VII.4. Perspectives	269
CHAPITRE VIII. ANNEXES	273
VIII.1. Réactifs utilisés, synthèse et caractérisation des complexes	273
VIII.1.1 Réactifs utilisés	273
VIII.1.2 Synthèse des complexes	274
VIII.1.3 Thermogrammes, analyses élémentaires et spectrométrie de masse des complexes synthétisés	277
VIII.1.4 Spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman et résonance magnétique nucléaire	280
VIII.1.5 Liste des bandes d'absorption et d'émission des complexes à base de lanthanide à l'état solide et attribution	284
VIII.2. Niveaux d'énergie 4f des ions Ln^{3+}	286
VIII.3. Techniques d'analyses physico-chimiques	287
VIII.3.1 Analyse élémentaire	287
VIII.3.2 Analyses thermiques	287
VIII.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR)	287
VIII.3.4 Spectrométrie de masse	287
VIII.3.5 Résonance magnétique nucléaire	288
VIII.3.6 Spectroscopie Raman de vibration	288
VIII.3.7 Diffraction des rayons X sur poudre	289
VIII.3.8 Microscopie électronique à balayage	289
VIII.3.9 Spectroscopie de réflectance diffuse UV-Visible	290
VIII.3.10 Spectrométrie d'émission sur solide	290
VIII.3.11 Mesure des temps de vie en solution	291
VIII.3.12 Spectrométrie des photoélectrons X (XPS)	291
VIII.3.13 Mesure de surface spécifique par adsorption/désorption d'azote gazeux	293
VIII.3.14 Porosimétrie à pénétration de mercure	294
VIII.3.15 Mesures de viscosité	294

VIII.3.16 Diffusion de lumière dynamique (Dynamic Light Scattering, DLS)	294
VIII.4. Calcul des barres d'erreur en DRX	294
VIII.5. Spectre de réflectance diffuse des oxydes commerciaux V_2O_5 et V_2O_4	296
VIII.6. Méthode HPMC	296
VIII.6.1 Calcul de la masse molaire d'une unité répétitive moyenne d'HPMC	296
VIII.6.2 Modes opératoires pour la préparation des mélanges hybrides	298
VIII.7. Films minces	298
VIII.7.1 Prétraitement des plaques en quartz	298
VIII.7.2 Préparation des solutions et déposition	299
VIII.8. Greffage sur silice	299
VIII.8.1 Schémas réactionnels utilisés pour la synthèse des ligands	299
a) Synthèse de la molécule H_6L	300
b) Synthèse de la molécule Gp	301
VIII.8.2 Complexes $Eu(H_3L)$, $Y(H_3L)$ et $[V(O)H_4L]$	301
a) Modes opératoires	301
b) Spectres de masse	303
VIII.8.3 Préparation des nanosphères de silice	303
a) Méthode de Stöber	303
b) Méthode de Stöber modifiée avec ajout de L-Lysine	304
VIII.8.4 Greffage de molécules organiques sur silice	304
a) Prétraitement de la silice	304
b) Molécule modèle, l'allyltriéthoxysilane	304
c) Greffon protégé synthétisé Gp	305
d) Déprotection de la molécule Gp greffée	306
VIII.8.5 Complexation et calcination de la silice fonctionnalisée	306
VIII.9. Bibliographie	308

Chapitre I. Introduction

I.1. Les matériaux inorganiques

Ce travail de recherche interdisciplinaire est centré sur la chimie des matériaux inorganiques et porte plus particulièrement sur le développement de nouvelles méthodes de préparation de ces matériaux. Les matériaux inorganiques sont excessivement variés et leurs applications potentielles très diversifiées. L'intérêt à développer une recherche fondamentale et appliquée autour de cette thématique est donc incontestable.

I.1.1 Propriétés et applications

Les propriétés des solides inorganiques sont nombreuses et ceux-ci peuvent donc être valorisés dans un grand nombre d'applications différentes.¹ Citons, par exemple, les conducteurs ioniques comme l'iodure d'argent, α -AgI, conducteur d'ions Ag^+ ou la zircone, ZrO_2 , conducteur d'ions oxygène.² En outre, le polymorphe cubique de l'oxyde de bismuth, δ - Bi_2O_3 , est le meilleur conducteur d'ions O^{2-} connu. Dans le même contexte, une solution solide cubique entre Y_2O_3 et Nb_2O_5 peut être obtenue et présente une conductivité ionique élevée.³⁻⁵ Des matériaux conducteurs d'ions à l'état solide sont potentiellement intéressants pour de nombreuses applications dans le domaine des batteries, des piles à combustibles, des systèmes électrochromiques ainsi que comme détecteurs d'oxygène gazeux. Certains oxydes inorganiques peuvent également avoir des propriétés de ferroélectricité comme, par exemple, le titanate de baryum, BaTiO_3 .¹ Cette propriété les rend particulièrement intéressants pour la fabrication de condensateurs. Une autre application importante des oxydes inorganiques est la catalyse hétérogène. Dans ce contexte, ces oxydes peuvent soit être

utilisés comme support, soit comme phase active. Les réactions étudiées dans ce cadre sont légions et de nombreux livres traitent ce sujet de manière détaillée.⁶ Citons également les propriétés de ferromagnétisme, d'antiferromagnétisme ou de ferrimagnétisme que possèdent certains de ces matériaux.¹ Ces trois comportements peuvent être utilisés dans différentes applications comme, par exemple, le stockage d'information dans les cassettes audio ou vidéo.

Les propriétés optiques des solides inorganiques représentent également un secteur de recherche passionnant et extrêmement vaste. Tant les propriétés d'absorption que les propriétés d'émission ou de réfraction de la lumière par certains oxydes conduisent à de nombreuses applications potentielles. Un grand nombre de pigments commerciaux notamment sont basés sur des oxydes inorganiques comme des oxydes de fer, l'oxyde de titane, TiO_2 , ou encore l'oxyde de chrome, Cr_2O_3 .⁷ Les propriétés d'émission de lumière par certains matériaux sont également mises à profit pour des applications telles que les téléviseurs, les lampes à fluorescence ou encore en imagerie médicale.⁸⁻¹⁰

Dans le cadre de cette thèse, bien que les matériaux synthétisés puissent présenter plusieurs de ces propriétés et puissent être utilisés dans un certain nombre d'applications différentes, le travail sera essentiellement centré sur l'étude de leurs propriétés optiques. Plus particulièrement, le cadre dans lequel s'inscrit cette thèse est celui, très passionnant, des matériaux luminescents.

I.1.2 Introduction sur les matériaux luminescents¹¹⁻¹³

Un matériau luminescent (ou luminophore) est défini de manière tout à fait générale comme un solide qui est capable de convertir différents types d'énergie en lumière. La distinction avec le rayonnement du corps noir est

faite en considérant que la lumière émise ne peut pas être d'origine purement thermique. La source primaire d'énergie peut être elle-même une source de lumière (généralement dans l'ultra-violet). On parle alors de photoluminescence. Mais, il peut également s'agir d'un faisceau d'électrons (cathodoluminescence), d'une différence de potentiel électrique (électroluminescence), de rayons X (radioluminescence), d'une réaction chimique (chemiluminescence) ou encore d'une énergie mécanique (triboluminescence). Dans le cas le plus simple, le luminophore est constitué d'un réseau hôte et d'un activateur (Figure I.1). L'activateur est l'espèce qui va absorber l'énergie primaire et retourner ensuite à l'état fondamental par émission de lumière. Le réseau hôte sert uniquement de « matrice » pour l'activateur. Cependant, nous verrons plus loin l'importance du choix du réseau et l'impact que celui-ci peut avoir sur les propriétés de luminescence. Deux exemples bien connus de ce type de luminophore sont le rubis qui est un oxyde d'aluminium dopé au chrome(III), $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ ou encore l'oxyde d'yttrium dopé à l'euporium(III), $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^*$. La configuration « activateur + réseau hôte » est relativement rare. Dans la plupart des cas, un troisième constituant s'ajoute et est appelé sensibilisateur (Figure I.2). Son rôle est d'absorber de manière efficace l'énergie incidente et de la transférer à l'activateur qui est, comme précédemment, l'espèce responsable du phénomène d'émission. L'exemple typique est la fluoroapatite co-dopée avec Sb^{3+} et Mn^{2+} . L'ion Sb^{3+} sert ici de sensibilisateur et l'ion Mn^{2+} est l'activateur. Un autre exemple bien connu est le vanadate d'yttrium dopé avec un ion Eu^{3+} . Dans ce cas particulier, le réseau vanadate sert à la fois de « matrice » pour l'activateur (Eu^{3+}) et de sensibilisateur. C'est en effet ce

* Bien que peu rigoureuses, les notations comme $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ sont couramment employées dans le domaine des luminophores pour désigner un réseau hôte, ici l'oxyde d'aluminium, dopé avec un ion, ici le Cr^{3+} . Cet ion peut soit être inséré dans des lacunes du réseau hôte, soit substituer un autre élément du réseau.

réseau vanadate qui va absorber l'énergie fournie pour la transférer ensuite à l'ion Eu^{3+} .

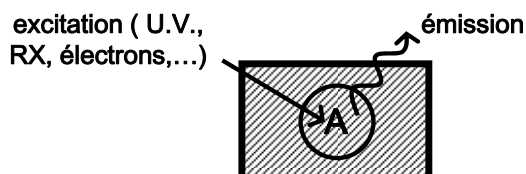


Figure I.1. Luminophore constitué d'un réseau hôte et d'un activateur

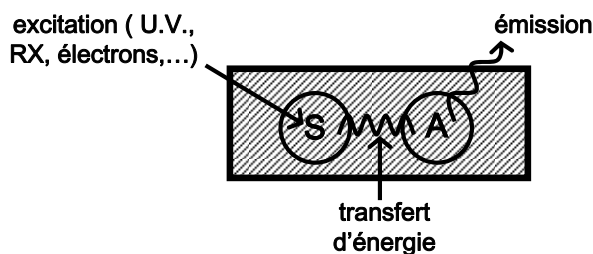
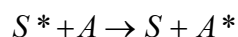


Figure I.2. Luminophore constitué d'un réseau hôte, d'un sensibilisateur et d'un activateur

Le transfert d'énergie entre un centre S^* excité et un centre A peut être schématisé par la relation suivante :



Différents types de transfert d'énergie sont décrits dans la littérature. Le premier d'entre eux est appelé transfert d'énergie radiatif. Celui-ci consiste en une émission du centre S^* qui retourne à l'état fondamental et une absorption de la lumière émise par le centre A qui passe à l'état excité. Ce transfert d'énergie est fortement dépendant de la position et de l'orientation des deux centres l'un par rapport à l'autre. Les transferts d'énergie les plus rencontrés sont des transferts d'énergie non radiatifs. Ceux-ci ont lieu lorsqu'il y a un recouvrement important de la bande d'émission de S^* avec la bande d'absorption de A (condition de résonance)

et lorsqu'il y a une interaction suffisante entre les deux centres S et A, les deux conditions devant être réunies. Ces interactions peuvent avoir lieu soit sous forme d'interactions d'échange ou sous forme d'interactions électriques ou magnétiques multipolaires. Ces deux types de transfert d'énergie non radiatifs sont décrits respectivement par les modèles de Dexter et de Förster. Généralement, le type d'interaction impliqué dans le transfert d'énergie n'est pas connu. Cependant, la distance entre les centres S^* et A a un impact crucial sur l'importance et le type de ces interactions et donc sur l'efficacité du transfert d'énergie. On définit ainsi une distance critique à partir de laquelle la probabilité de la désexcitation radiative de S^* est aussi élevée que celle du transfert d'énergie. Lorsque les interactions entre les deux centres sont de type électriques ou magnétiques multipolaires, cette distance critique peut valoir jusqu'à 30 Å (Förster) alors que, lorsque ce sont des interactions d'échange qui sont impliquées, celle-ci vaut 5-8 Å (Dexter).

Le modèle de Dexter correspond donc à un mécanisme de double transfert d'électron entre S^* et A comme illustré ci-dessous.

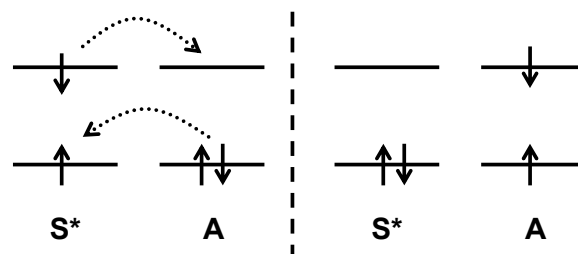


Figure I.3. Représentation schématique du mécanisme de transfert d'énergie selon le modèle de Dexter

Le modèle de Förster est quand à lui basé sur un mécanisme d'interactions multipôle-multipôle. L'oscillation du multipôle de S^* lors de la transition vers l'état fondamental S induit une oscillation multipolaire de

A et passage de ce dernier à l'état excité par résonance. Ce mécanisme peut être schématisé comme illustré à la figure ci-dessous.

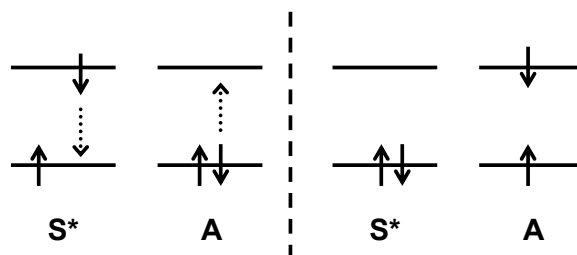


Figure I.4. Représentation schématisique du mécanisme de transfert d'énergie selon le modèle de Förster

Bien que ceci ne fasse pas partie du cadre de cette thèse, il est important de signaler ici qu'un certain nombre de molécules organiques, tels que l'anthracène, par exemple, possèdent des propriétés de luminescence à l'état solide. Elles sont notamment utilisées comme scintillateurs.^{14,15} En outre, des molécules comprenant à la fois des groupements accepteur et donneur d'électrons reliés par un pont π , comme illustré à la Figure I.5, sont également utilisées pour leurs propriétés optiques dans les matériaux du type OLEDs (*Organic light-emitting diodes*).^{16,17}

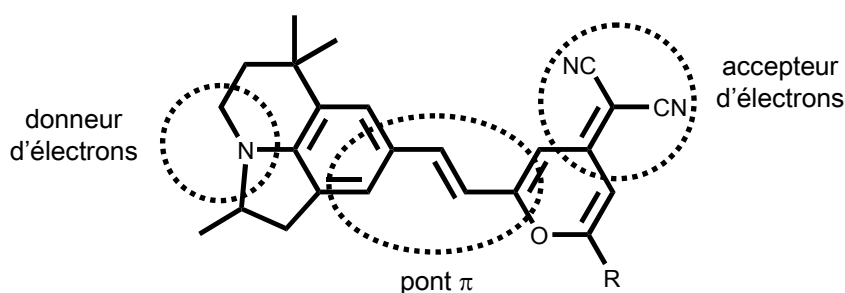


Figure I.5. Exemple de molécules organiques étudiées pour leur utilisation potentielle dans la technologie OLEDs¹⁶

Il existe également un nombre important de composés de coordination qui présentent des propriétés de luminescence, comme par exemple des complexes de Re(I) et d'Ir(III) mais, à nouveau, ces matériaux ne font pas partie du cadre de ce travail.^{18,19} Généralement, les ligands utilisés au sein de ces complexes induisent une rigidité importante autour de l'ion métallique, défavorisant ainsi le retour à l'état fondamental par relaxation non radiative.

Finalement, la majeure partie des luminophores étudiés et commercialisés sont des matériaux inorganiques du type sulfures, halogénures, des oxydes, des oxysulfures ou encore des métallates.^{11,13} Dans la catégorie des sulfures et halogénures, les plus connus sont sans conteste ZnS:Ag⁺ utilisé pour sa couleur bleue dans les téléviseurs à rayons cathodiques et NaI:Tl⁺ utilisé comme scintillateur. Les oxydes simples utilisés comme réseau hôte de matériaux luminescents sont peu nombreux. Cependant, l'oxyde d'yttrium dopé avec l'ion Eu³⁺ est l'un des luminophores les plus étudiés pour sa couleur rouge. Les oxysulfures, M₂O₂S, sont des matériaux excessivement prisés pour les applications où le phénomène d'émission de lumière est impliqué. Ceux-ci sont essentiellement des oxysulfures d'yttrium ou de gadolinium dopés avec un ion de lanthanide, comme par exemple Y₂O₂S:Eu³⁺. La dernière catégorie de composés étudiés dans ce contexte comprend les composés du type métallates ABO₄. Ce type de matériaux représente certainement la partie la plus importante et la plus étudiée dans le domaine de la luminescence. Ce sont généralement des borates, niobates, vanadates, phosphates, silicates, germanates ou encore tungstates. La partie cationique A appartient habituellement à la famille des lanthanides mais peut également être constituée d'ions Zn²⁺ et Ca²⁺. Ces réseaux métallates sont couramment dopés par des ions Ln³⁺, Mn²⁺ ou Bi³⁺ afin d'obtenir les propriétés désirées.

Dans ce contexte, les ions de lanthanides se taillent la part du lion. Il y a, dans leur cas, deux types principaux de transitions électroniques qui peuvent conduire à un phénomène d'émission. Des transitions f-f qui sont interdites par la règle de Laporte et des transitions 5d-4f. Dans la plupart des cas, ce sont les transitions f-f qui sont étudiées car les bandes obtenues sont très étroites et, au sein d'un réseau hôte approprié, leur émission est particulièrement intense malgré leur caractère interdit. L'étroitesse de ces bandes provient d'un effet d'écran important des électrons 5s et 5p sur les électrons 4f. Cet effet d'écran masquant fortement les électrons de la couche 4f, ceux-ci ressentent peu les effets de l'environnement extérieur et le couplage entre les transitions électroniques au sein de cette couche et la vibration du réseau est par conséquent relativement faible. Il y a donc peu de modification des coordonnées atomiques entre l'état fondamental et les différents états excités. Le déplacement de Stokes est faible et les bandes d'absorption et d'émission se recouvrent donc fortement l'une l'autre. Cette particularité a une conséquence cruciale dans le développement des luminophores basés sur les ions de lanthanide. Comme vu précédemment, un transfert d'énergie entre une espèce excitée S^* et une espèce à l'état fondamental A est possible lorsque le recouvrement entre la bande d'émission de S^* et la bande d'absorption de A est suffisamment élevé. Cette condition est particulièrement bien respectée lorsque $S = A = \text{Ln}^{3+}$. Dans le cas des ions de lanthanide, lorsque ceux-ci sont suffisamment proches et qu'une interaction entre eux est possible (interaction d'échange), une migration rapide de l'énergie d'un ion Ln^{3+} à l'autre peut avoir lieu jusqu'à perte de l'énergie de manière non radiative lorsque celle-ci rencontre un site appelé « killer » et qui consiste, par exemple, en un défaut du réseau. Par conséquent, un matériau dans lequel les ions de lanthanide sont fort proches l'un de l'autre, comme Eu_2O_3 par exemple, ne présente pas de

luminescence. Les interactions d'échange impliquées sont représentées à la Figure I.6 pour l'orbitale f_z^2 .

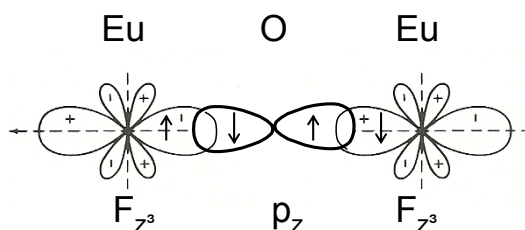


Figure I.6. Représentation d'un mécanisme d'interaction d'échange possible entre ions Eu^{3+} au sein d'un réseau Eu_2O_3

C'est la raison pour laquelle la plupart des luminophores à base de lanthanide sont des matériaux dopés avec les ions Ln^{3+} . La diminution de leur concentration au sein du matériau permet en effet d'augmenter la distance qui les sépare et permet d'éviter ce phénomène appelé « quenching de concentration ».

Ce transfert d'énergie peut cependant être profitable dans certains cas pour augmenter les performances d'un luminophore. Ceci est particulièrement vrai pour les vanadates dopés avec des ions de lanthanide comme $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. Comme déjà exposé plus haut, dans ce composé, le réseau hôte YVO_4 sert également de sensibilisateur. Les groupements vanadates VO_4 peuvent en effet absorber efficacement les rayonnements UV et transférer tout aussi efficacement cette énergie aux ions activateurs Eu^{3+} . L'efficacité du transfert d'énergie est due en grande partie à la géométrie linéaire du groupe de liaisons V-O-Eu obtenue qui permet un bon recouvrement orbitalaire et des interactions d'échange favorables.

Outre leur concentration, d'autres paramètres peuvent influencer les propriétés d'émission des luminophores à base de lanthanide. En particulier, l'environnement chimique de ceux-ci a une grande importance. La nature

des atomes présents à proximité des ions activateurs peut ainsi modifier la position des bandes d'émission. Une augmentation de la covalence des liaisons entre les ions Ln^{3+} et leurs voisins conduit à une expansion des orbitales et, par conséquent, une diminution de la répulsion inter-électronique, modifiant ainsi l'énergie des différents états électroniques (effet néphélauxétique). De plus, la symétrie du site de l'ion activateur modifie l'éclatement des niveaux électroniques par l'action du champ cristallin. Ainsi, un même ion Ln^{3+} dans des sites de symétrie différente sera caractérisé par des éclatements différents conduisant à l'apparition sur le spectre d'émission d'un nombre de bandes différent. La symétrie du site peut également jouer sur la probabilité de transition et modifier l'intensité émise. Une diminution de la symétrie conduit de cette manière à une augmentation de la probabilité de transition en permettant le contournement de la règle de Laporte. De plus, certaines transitions sont plus particulièrement sensibles à une variation de la symétrie et les intensités relatives des différentes bandes d'émission du spectre peuvent ainsi varier en fonction de ce paramètre (transitions dites hypersensibles). L'influence de ces deux propriétés (symétrie et composition chimique) sur les propriétés d'émission confirme l'importance du choix du réseau hôte. De plus, celui-ci est bien souvent utilisé comme sensibilisateur. Il sert donc à la fois de « matrice » pour l'ion activateur mais va également permettre l'absorption d'une grande quantité d'énergie qui sera transférée à l'ion Ln^{3+} . Le choix d'un réseau hôte possédant un coefficient d'absorption élevé et permettant un transfert d'énergie vers l'activateur efficace est donc indispensable. Dans ce contexte, modifier sensiblement la composition du réseau hôte permettrait de jouer finement sur l'ensemble de ces paramètres. Cela permettrait en effet de varier la symétrie du site, la distance entre les ions Ln^{3+} , l'efficacité du transfert d'énergie entre le réseau hôte et l'activateur

et/ou l'efficacité d'absorption de l'énergie incidente par le réseau hôte. Ceci sera particulièrement étudié dans le cadre de ce travail.

Jusqu'à présent, une multitude de composés dopés par des ions de lanthanide ont été synthétisés et utilisés dans diverses applications. L'exemple le plus connu est la fabrication de lampes tricolores, dans lesquelles la lumière blanche est obtenue en mélangeant trois luminophores différents émettant étroitement autour de 450, 550 et 610 nm (bleu, vert et rouge). Le dopage de matériaux par des ions de lanthanide est également utilisé dans les téléviseurs à tube cathodique. Ce sont les auteurs Levine et Palilla qui proposèrent pour la première fois en 1964 le vanadate d'yttrium, YVO_4 , dopé par l'ion Eu^{3+} comme luminophore rouge pour ce type de téléviseurs.²⁰ Celui-ci a ensuite été remplacé par l'oxysulfure $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ ou le tungstate $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}$ plus performants. Leur utilisation en imagerie médicale a également été fortement développée. Plus particulièrement, l'impression de films photographiques par des rayons X étant peu efficace, ces matériaux ont été utilisés afin de convertir les rayons X en lumière et ainsi impressionner ces films de manière plus performante. Pour cette application, le tungstate de calcium, CaWO_4 , fut longtemps utilisé mais il fut ensuite remplacé de nouveau par des matériaux dopés avec des ions de lanthanide. A l'heure actuelle, cette combinaison luminophore-film photographique est généralement remplacée par des détecteurs afin de numériser l'image obtenue. Ces détecteurs sont dans certains cas basés sur l'utilisation de luminophores photostimulables ou peuvent également s'appuyer sur la combinaison entre un luminophore et une photodiode, le luminophore convertissant les rayons X en lumière qui est elle-même transformée en signal électrique par la photodiode.

Les ions de lanthanide, Ln^{3+} , peuvent en outre être utilisés comme détecteurs luminescents notamment pour l'étude de systèmes biologiques.²¹

Ils peuvent en effet interagir avec de nombreuses substances biologiques comme les acides aminés, les nucléotides, les sucres et les nucléosides. Ces ions sont capables de remplacer au sein de ces systèmes des ions comme l'ion Ca^{2+} par exemple. Ils ont en effet une taille similaire à cet ion. Comme lui, ils acceptent des nombres de coordination élevés (> 6). Ils ont une affinité particulière pour l'oxygène et sont, comme le Ca^{2+} , des acides durs. De plus, la géométrie de coordination autour de ceux-ci est très élastique et la liaison avec les ligands est principalement électrostatique. La seule différence entre les ions Ln^{3+} et Ca^{2+} est la charge portée par ceux-ci. La densité de charge plus élevée sur les ions Ln^{3+} confère à leur complexe un gain de stabilité. Leur grande similitude avec l'ion Ca^{2+} et leur charge plus importante leur permettent donc de remplacer celui-ci au sein des systèmes biologiques et l'ensemble de leurs propriétés spectroscopiques peuvent être étudiées afin de les utiliser comme sondes (étude de leur luminescence mais aussi RMN, RPE et spectroscopie Mössbauer).

Comme illustré dans ce chapitre, les ions de lanthanide sont extrêmement étudiés dans le cadre de la luminescence et sont utilisés dans de nombreuses applications. Etant donné leur intérêt toujours grandissant dans ce domaine, ils seront au centre de ce travail. Plus particulièrement, cette thèse sera basée sur l'étude de métallates de lanthanides.

I.1.3 Intérêt des matériaux du type métallate ABO_4 ²²

Le choix des systèmes de type métallate se base également sur le nombre important de propriétés et d'applications potentielles qu'ils possèdent.

De nombreuses structures différentes sont observées pour cette famille de matériaux. Généralement, les composés ABO_4 possèdent non seulement plusieurs polymorphes stables à température ambiante et pression

atmosphérique mais adoptent également d'autres structures à plus hautes température et pression. La coordination des espèces A et B au sein de ces matériaux est très changeante d'un composé à l'autre et leur nombre de coordination peut varier de 4 à 12.

La plus faible coordinence est observée pour des matériaux possédant des structures semblables à celles de la silice dans lesquelles les deux éléments A et B ont un nombre de coordination de 4. Ce sont généralement des composés constitués d'éléments des **groupes principaux** du tableau périodique comme BPO_4 et AlAsO_4 .^{23,24} Comme le quartz, ces matériaux peuvent subir une transition α - β et la forme α est étudiée pour ses propriétés piézoélectriques.

Les autres composés de cette famille ABO_4 sont constitués, d'une part, d'oxy-ions bien définis, BO_4^{n-} , et d'autre part, d'ions A^{n+} possédant une coordinence assez élevée (≥ 6). On peut aussi remarquer que, pour un même oxanion BO_4^{n-} , la structure du métallate peut varier lorsque la taille de l'ion A^{3+} change. A titre d'exemple, les **chromates** d'ion divalent, ACrO_4 , sont constitués, dans tous les cas, de groupements CrO_4^{2-} avec un nombre de coordination de 4 autour du chrome mais la coordinence autour de l'ion A^{2+} peut varier quant à elle de 6 (ZnCrO_4 , CdCrO_4 , CuCrO_4) à 8 (CaCrO_4) et peut même monter jusqu'à 12 pour certains d'entre eux (PbCrO_4 , BaCrO_4 , SrCrO_4). La structure de ces composés correspond respectivement à celle de CrVO_4 (N.C. Cr = 6), celle de type zircon, ZrSiO_4 (N.C. Zr = 8) ou encore à la structure de type baryte, BaSO_4 (N.C. Ba = 12). Les propriétés de ces matériaux chromates sont nombreuses. Ceux-ci étaient en effet impliqués dans des applications telles que les photosensibilisateurs, les matériaux diélectriques, les capteurs d'humidité, les pigments et peintures, les lubrifiants solides, les anticorrosifs et même les conservateurs.^{25,26} A l'heure

actuelle, la toxicité du chrome hexavalent a conduit au remplacement de ces composés dans un nombre important de ces applications.

Outre le chrome, les autres éléments du groupe 6 sont **le molybdène et le tungstène**. Ces deux éléments se comportent de manière similaire au sein de composés de type ABO_4 . Ils sont généralement à l'étage d'oxydation +VI sous forme de molybdates ou de tungstates et, par conséquent, associés à des cations divalents. Lorsqu'ils sont combinés à des ions de taille relativement faible (rayon ionique $< 0.77 \text{ \AA}$), les tungstates AWO_4 et les molybdates $AMoO_4$ présentent généralement une structure de type wolframite tirant son nom du minerai de composition $(Fe,Mn)WO_4$. Dans cette structure, A^{2+} et W^{6+} (ou Mo^{6+})[†] adoptent tous les deux un nombre de coordination de 6. Les exemples les plus connus de cette structure sont les composés MWO_4 ou $MMoO_4$ où $M = Ni, Mg, Mn, Fe, Co$ et Zn . Des variantes déformées de cette structure ont également été décrites comme pour le tungstate de cuivre, $CuWO_4$. Lorsqu'ils sont associés à des ions bivalents plus volumineux, ces métallates possèdent une structure différente nommée scheelite et dont le nom provient du minerai $CaWO_4$. Les exemples de composés caractérisés par ce type de structure incluent notamment $MMoO_4$ et MWO_4 où $M = Ca, Sr, Ba, Pb$. Les ions M^{2+} de ces composés ont un nombre de coordination de 8 alors que les ions de tungstène ou de molybdène se situent dans un environnement tétraédrique légèrement déformé. Ces deux familles de matériaux inorganiques possèdent un intérêt particulier dans de nombreuses applications telles que la catalyse, les capteurs d'humidité, les matériaux à propriétés magnétiques et la photoluminescence.^{27,28}

[†] Bien que les ions W^{6+} et Mo^{6+} n'existent pas formellement au sein de ces oxanions, cette notation sera utilisée dans ce manuscrit pour des raisons de facilité d'écriture. Il en sera de même pour les autres oxanions de même type comme VO_4^{3-} constitué de l'ion « V^{5+} ».

Dans la même catégorie de métallates ABO_4 sont aussi présents toute une série de composés du type $A^{III}B^VO_4$. L'arrangement statistique de la structure rutile ($\alpha\text{-TiO}_2$), dans laquelle le nombre de coordination de l'ion Ti^{4+} est de 6, est la forme habituellement adoptée par ces matériaux. Dans cette version statistique de la structure quadratique rutile, les ions métalliques A^{3+} et B^{5+} sont distribués de manière aléatoire au sein des sites occupés au départ par le Ti^{4+} dans le minéral. Elle est adoptée par de nombreux métallates où B est un **élément du groupe 5 ou de l'antimoine**. Citons, par exemple, les tantalates $MTaO_4$ ($M = Cr, Fe, Rh$ et V), les niobates $MNbO_4$ ($M = Cr, Fe, Rh$), le vanadate $RhVO_4$ et les composés à base d'antimoine $MSbO_4$ ($M = Al, Cr, Fe, Rh, Ga$). En terme d'applications, le niobate de fer(III), par exemple, présente un intérêt particulier comme détecteurs de gaz, catalyseur ou dans les photodétecteurs.^{29,30} Comme $FeNbO_4$, le niobate de chrome, $CrNbO_4$, est un matériau prometteur dans le domaine de la détection de molécules à l'état gazeux.^{31,32}

Dans la série des **vanadates** AVO_4 (A est un ion trivalent), certains composés ne possèdent pas la structure classique du type rutile des matériaux $A^{III}B^VO_4$ contrairement à $RhVO_4$. C'est le cas notamment de **$CrVO_4$, $InVO_4$ et $TlVO_4$** qui sont tous les trois isomorphes et qui possèdent une structure orthorhombique caractérisée par des nombres de coordination de 4 pour l'ion V^{5+} et de 6 pour l'ion A^{3+} ($A = Cr, In, Tl$).³³⁻³⁵ En outre, une forme métastable monoclinique de $InVO_4$ a pu également être obtenue en utilisant une méthode de préparation de chimie douce.^{36,37} Les applications de ce type de matériaux sont multiples. Le vanadate d'indium, par exemple, est un bon catalyseur pour la photodécomposition de l'eau sous irradiation par de la lumière visible.³⁷ Au même titre que $CrVO_4$, $FeVO_4$, $AlVO_4$ et $LnVO_4$, sa structure permet l'insertion d'ions Li^+ et il s'agit par conséquent

d'un candidat prometteur comme anode dans les batteries secondaires au lithium.

Le vanadate de bismuth, BiVO_4 , est étudié quant à lui pour ses propriétés ferroélastiques, ses propriétés catalytiques et photocatalytiques, ainsi que pour sa possible utilisation comme pigment et comme électrolyte solide ou cathode dans les piles à combustible.³⁸⁻⁴¹ Toutes ces propriétés dépendent fortement de la structure du matériau. Celui-ci possède en effet principalement trois formes cristallines distinctes, deux formes quadratiques possédant respectivement une structure du type zircon et scheelite, ainsi qu'une forme monoclinique présentant une structure du type fergusonite (Figure I.7).^{40,42,43} La forme quadratique du type zircon, appelée dreyerite, est celle habituellement obtenue à haute température. Celle-ci se transforme de manière irréversible lors du refroidissement à température ambiante pour passer à la forme monoclinique, appelée clinobisvanite. Cette phase monoclinique possède des propriétés de ferroélasticité et peut subir une transition vers la phase quadratique de type scheelite qui est paraélastique.

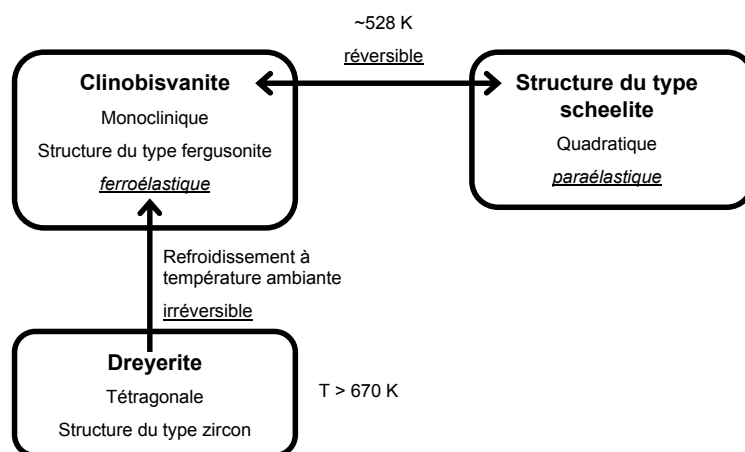


Figure I.7. Transitions de phase au sein du composé BiVO_4

Le vanadate de Fer(III), **FeVO₄**, possède également un polymorphisme important. En effet, quatre formes cristallines sont observées. La forme stable à température ambiante est une forme triclinique, notée **FeVO₄-I**.⁴⁴ Cette structure est constituée de tétraèdres VO₄ reliant entre elles des chaînes de polyèdres FeO_x. Au sein de ces chaînes, les ions Fe³⁺ peuvent se trouver dans trois sites cristallographiques différents. Deux de ceux-ci se trouvent dans un environnement octaédrique déformé (FeO₆) et le troisième se situe dans un environnement de type bipyramide trigonale déformée (FeO₅). Les différents polyèdres FeO_x sont reliés entre eux par partage d'arêtes formant ainsi les chaînes. Trois autres formes cristallines de ce composé sont connues. Ce sont des phases métastables obtenues à hautes température et pression et notées **FeVO₄-II**, **III** et **IV**. Elles possèdent respectivement les structures du type CrVO₄ (orthorhombique), α-PbO₂ (orthorhombique) et wolframite (FeWO₄, monoclinique). En outre, une autre forme cristalline du vanadate de fer a été stabilisée. Il s'agit d'un composé de formulation FeVO₄.1,1H₂O qui possède une structure monoclinique identique à celle de la fervanite (Fe₄V₄O₁₆.5H₂O).^{45,46} Du point de vue de ses applications, le composé FeVO₄ a été particulièrement étudié pour ses propriétés magnétiques mais également comme catalyseur. Il a en effet été montré récemment que celui-ci était particulièrement actif comme catalyseur de type Fenton pour la dégradation de déchets industriels.⁴⁷ Il est également connu comme détecteur de traces d'H₂S dans l'air et comme constituant potentiel des électrodes dans les batteries rechargeables au Li.⁴⁵ Lorsqu'un certain potentiel électrique est appliqué, ce composé peut en effet intercaler de manière réversible des quantités importantes de Li au sein de son réseau.

AlVO₄ et **FeVO₄-I** sont considérés comme isostructuraux bien que la structure de AlVO₄ ne soit pas exactement connue et qu'il s'agisse probablement d'une version déformée de la phase FeVO₄.⁴⁸ En termes

d'applications, AlVO_4 a été étudié essentiellement comme détecteurs d'oxydes d'azote, NO et NO_2 .⁴⁸⁻⁵⁰

Les composés $\text{Ln}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{O}_4$, où Ln est un **ion de lanthanide**, se comportent en général d'une manière différente par rapport aux structures décrites ci-dessus et ne présentent pas la structure classique du type rutile. Par exemple, les **tantalates et niobates d'yttrium ou de lanthanide** possèdent une structure quadratique du type scheelite et nombre d'entre eux possèdent également une variante monoclinique de celle-ci, appelée fergusonite et dont le nom provient du minerai $(\text{Y,Ln})\text{NbO}_4$.^{51,52} Dans ce dernier, les ions Y^{3+} et les ions de lanthanide Ln^{3+} forment une solution solide. Sa composition peut varier mais, dans la plupart des cas, l'ion Y^{3+} est le plus abondant et l'ensemble des autres éléments de lanthanide sont présents en quantité minoritaire. Enfin, l'utilisation de méthodes de chimie douce a permis la stabilisation d'une phase scheelite déformée.^{53,54} Les matériaux du type LnNbO_4 sont essentiellement utilisés pour l'élaboration de matériaux luminescents. Dans ce contexte, la phase de type fergusonite du niobate d'yttrium possède une luminescence propre.⁵⁵ Une émission bleue intense est en effet observée lorsque ce matériau est irradié par un faisceau de lumière ultra-violet (260 nm). A température ambiante, son efficacité quantique est estimée à environ 50%. Lorsque la température est comprise entre celle de l'hélium liquide et 150 K, une bande d'émission supplémentaire apparaît dans le jaune provenant probablement de groupes niobates déformés dans lesquels un ion oxygène est manquant. La couleur bleue émise a également été observée pour le composé LuNbO_4 .

Outre sa luminescence propre, le réseau YNbO_4 a également été dopé par différents ions de lanthanide. Dans le cas de l'ion Eu^{3+} , un transfert d'énergie entre les groupements niobates et l'ion de lanthanide est observé et, lors de l'excitation par un rayonnement UV, la luminescence rouge de

l'ion Eu^{3+} est superposée à l'émission dans le bleu de YNbO_4 . On retrouve également dans la littérature des réseaux YNbO_4 dopés avec des ions Tb^{3+} , Dy^{3+} et Pr^{3+} .^{56,57} Dans les deux cas, l'émission provenant de ces ions de lanthanide est observée lors de l'excitation par une source de lumière ultra-violette, par un faisceau d'électrons ou de rayons X. Cependant, le transfert d'énergie entre le réseau hôte, utilisé ici comme sensibilisateur, et ces ions de lanthanide semble moins efficace que dans le cas de l'ion Eu^{3+} . En outre, le dopage par un ion de cérium conduit à un quenching de la luminescence.⁵⁶ Bien que peu décrite, la modification de la composition du réseau hôte par substitution partielle d'un ion par un autre a également été étudiée par certains auteurs. Ainsi, des matériaux du type $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{NbO}_4$ ou $\text{YTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ont été dopés par les ions Eu^{3+} et Tb^{3+} , tantôt séparément tantôt simultanément ou par l'ion Dy^{3+} .⁵⁷⁻⁵⁹ Malheureusement, peu d'études ont été réalisées afin de voir l'effet de ce changement de composition sur les propriétés de luminescence des matériaux.

Le dopage du réseau YNbO_4 par l'ion Bi^{3+} a été particulièrement étudié et décrit dans un nombre important de publications.⁶⁰⁻⁶⁴ Ce dopage permet en effet de modifier sensiblement la position de la bande d'émission par rapport à YNbO_4 , rendant ce matériau particulièrement intéressant pour des applications d'affichage comme la technique « FED » (Field Emission Display). C'est donc principalement dans le domaine de la cathodoluminescence que ce composé a été étudié. Lors de son excitation par un faisceau d'électrons, l'intensité émise par $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$ (%mol en Bi = 0,5) a en effet été évaluée à environ 2,5 fois plus élevée que celle de YNbO_4 .⁶⁴ Il semble également que l'utilisation du niobate de gadolinium augmente encore sensiblement l'intensité émise suite à une photoexcitation.⁶⁰ Comme lors du dopage du niobate d'yttrium par des ions de terre rare, certains auteurs ont modifié la composition du réseau hôte et examiné les propriétés

de luminescence des matériaux obtenus lors du dopage avec l'ion Bi^{3+} . Ainsi, la série $\text{YNb}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ a été dopée avec 1% en mole de Bi et il apparaît que la présence de quantités croissantes de phosphates conduit à une diminution de plus en plus importante de l'intensité émise.⁶⁵ En outre, certaines études ont montré que le codopage de $\text{YNbO}_4:\text{Dy}^{3+}$ par des ions Bi^{3+} permet d'augmenter l'intensité émise par les ions Dy^{3+} lorsque la quantité de Bi ne dépasse pas 3% en mole.⁶⁶

Bien que ces niobates de lanthanide soient essentiellement utilisés pour la fabrication de luminophores, ceux-ci sont également étudiés dans le cadre d'autres applications. Par exemple, l'addition de YNbO_4 au sein du composé ZrO_2 permet d'améliorer significativement les propriétés mécaniques des matériaux obtenus, comme leur résistance à la fracture et leurs propriétés d'élasticité.⁶⁷⁻⁶⁹ Des céramiques préparées à base de LnNbO_4 ont même été proposées pour remplacer la zircone pour des applications industrielles, notamment en raison de leur dureté et de leur capacité à amortir des contraintes physiques. En outre, ces matériaux ont également été proposés comme capteurs et comme composants de piles à combustibles et le transport de protons au sein de ceux-ci a été étudié.^{70,71} Dans le cadre des nouvelles technologies sans fil, les scientifiques s'intéressent particulièrement à l'étude de nouveaux composés diélectriques utilisables pour des applications à micro-ondes. Ceux-ci doivent notamment présenter une constante diélectrique élevée et un coefficient thermique proche de zéro à la fréquence de résonance. Les niobates de lanthanide, et en particulier LaNbO_4 , semblent être des matériaux prometteurs pour ce genre d'applications.⁷² Enfin, les niobates et tantalates de lanthanide possèdent également une stabilité chimique et électrochimique élevée ainsi qu'une activité photoélectronique importante. Ces propriétés sont exploitées

notamment dans la photocatalyse pour la production d'H₂ et la photodécomposition de contaminants.⁷³

Une autre catégorie importante est celle des **vanadates d'yttrium et de lanthanide**. Deux comportements sont observés au sein de cette famille de composés, celui de LaVO₄ et celui des autres vanadates d'yttrium ou de lanthanide.⁷⁴⁻⁷⁷ LaVO₄ cristallise en effet avec une structure monoclinique du type monazite alors que les autres membres de la famille peuvent se présenter sous deux formes cristallographiques différentes, une structure quadratique de type zircon (ZrSiO₄), stable dans les conditions normales de température et de pression et la phase métastable de type scheelite qui n'est obtenue que sous une pression de plusieurs GPa et une température inférieure à 600°C. Lors du retour aux conditions normales de température et pression, cette phase de type scheelite se transforme de nouveau en phase de type zircon. Il est intéressant de noter que le vanadate de scandium, ScVO₄, adopte aussi cette structure de type zircon.

Les vanadates de lanthanide sont particulièrement étudiés comme matériaux luminescents. En particulier, YVO₄ a été dopé avec de nombreux ions trivalents de lanthanide comme Eu³⁺, Er³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺, Pr³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺.⁷⁸⁻⁸⁸ Le dopage du réseau avec différents ions Ln³⁺ permet d'obtenir des matériaux luminescents dans des gammes de longueur d'onde différentes. En outre, Levine et Palilla proposèrent pour la première fois en 1964 le composé YVO₄:Eu comme luminophore rouge pour les téléviseurs à rayons cathodiques et il fut utilisé pour cette application durant de nombreuses années.²⁰ L'ion Er³⁺ est, quant à lui, particulièrement adapté à la conversion de lumière infra-rouge en lumière visible (« upconversion »). Ce type de phénomène a un intérêt pour des applications biologiques où un marquage fluorescent est requis. En effet, l'irradiation par une lumière moins énergétique (infra-rouge) que la lumière UV habituellement utilisée diminue

la probabilité d'avoir une destruction du luminophore par la lumière incidente (« photobleaching »). De plus, le bruit de fond et la sensibilité associés à ce processus sont généralement améliorés. Dans ce contexte, des nanocristaux de $\text{YVO}_4:\text{Er}$ ont été synthétisés et étudiés.⁸⁰ Les cristaux de $\text{YVO}_4:\text{Nd}$ et $\text{GdVO}_4:\text{Nd}$ ont quant à eux été particulièrement étudiés comme lasers car ils possèdent un coefficient d'absorption, une section efficace en émission stimulée et un temps de vie de leur état excité élevés.^{81,89} De plus, ils possèdent de bonnes propriétés mécaniques comme une haute résistance à la fracture, les rendant adaptés à une utilisation dans les applications de ce type.⁸² Dans le domaine de l'affichage, le nombre réduit de luminophores bleus a conduit à une activité importante et la recherche sur de nouveaux matériaux émettant dans cette gamme de longueur d'onde est par conséquent intense. En ce qui concerne les écrans plats, de nombreuses recherches se concentrent maintenant sur la technologie FED (Field Emission Display). Celle-ci se base, tout comme les téléviseurs à tube cathodique, sur le principe de la cathodoluminescence. Les luminophores bleus les plus efficaces utilisés sont généralement des matériaux du type sulfures, comme $\text{ZnS}:\text{Ag,Cl}$.¹³ Cependant, ceux-ci présentent quelques désavantages comme, par exemple, des temps de vie des états excités relativement courts et une saturation de l'intensité émise lorsque la densité électronique du faisceau devient trop grande. Dans ce contexte, le réseau YVO_4 a été dopé avec l'ion thulium(III) pour fournir un composé présentant une stabilité élevée même lorsque soumis à de fortes densités d'excitation, des temps de vie d'états excités appropriés et un bon rendu de couleur.⁸⁸

En vue de préparer des matériaux luminescents de plus en plus performants et présentant des propriétés bien adaptées à des applications spécifiques, certains auteurs ont synthétisé des matériaux du type YVO_4 dans lesquels l'yttrium(III) était substitué en partie par un autre ion

trivalent. Yan et al. ont notamment développé des luminophores du type $\text{Bi}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+} et Er^{3+}), utilisant l'ion Bi^{3+} comme sensibilisateur.⁹⁰ Sur base du même principe, ils ont également développé des matériaux du type $\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ et ont montré une influence significative de la proportion d'ions Gd^{3+} au sein du réseau sur l'intensité émise.⁹¹

L'association du réseau vanadate avec un réseau du type phosphate a également été étudiée. Ainsi, des composés de formulation $\text{LnP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$, Gd , La) ont été synthétisés. Au sein de ceux-ci, la proportion de groupements phosphates semble influencer particulièrement le rapport entre les bandes d'émission dans le jaune et dans le bleu caractéristiques de l'ion Dy^{3+} .^{92,93} De la même façon, d'autres auteurs ont dopé ce type de réseau mixte $(\text{Y}, \text{Gd})\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ avec l'ion Eu^{3+} . L'intensité émise par cet ion est influencée positivement par la présence de groupements phosphates jusque $x = 0,6$. L'incorporation d'une quantité plus élevée de ces groupements induit une diminution de l'intensité émise.⁹⁴⁻⁹⁶ Par ailleurs, le réseau $\text{YP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ dopé avec des ions Eu^{3+} , Sm^{3+} et Dy^{3+} a été synthétisé et étudié par Jun Lin et son équipe.⁹⁷ Les auteurs ont ainsi montré l'influence de la présence de phosphates au sein du réseau. En particulier, la présence de phosphates conduit à une luminescence bleue superposée à celle de l'ion de lanthanide. Cette émission dans le bleu provient des groupements vanadates et est quenchée dans le matériau YVO_4 pur par des transferts d'énergie. La présence de phosphates au sein du réseau modifie la distance entre les groupements vanadates ce qui réduirait l'efficacité du transfert d'énergie entre ces groupements et vers des sites de relaxation non radiative.

En outre, des études de chimie combinatoire automatisées ont également été développées et un nouveau luminophore rouge de formulation $\text{Y}_{0,845}\text{Al}_{0,070}\text{La}_{0,060}\text{Eu}_{0,025}\text{VO}_4$ a été identifié et présente un

rendement quantique comparable ou supérieur à celui de luminophores rouges commerciaux.⁹⁸ Dans le même esprit, une recherche combinatoire a été décrite par d'autres auteurs afin de trouver de nouveaux luminophores rouges basés sur le système YRO_4 ($\text{R} = \text{As}, \text{Nb}, \text{P}, \text{V}$) efficaces sous excitation dans l'ultra-violet pour une utilisation dans les écrans plasma. Ces auteurs ont montré que la composition optimale basée sur le système cité pour cette application était $\text{Y}_{0,9}(\text{P}_{0,92}\text{V}_{0,03}\text{Nb}_{0,05})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ dont le rendu de la couleur rouge et l'efficacité est comparable au luminophore commercial $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$.⁹⁹

Bien qu'étudiés essentiellement dans le contexte des matériaux luminescents, les vanadates d'yttrium et de lanthanides possèdent d'autres propriétés intéressantes. Ceux-ci ont notamment été étudiés pour leurs propriétés magnétiques à basse température.¹⁰⁰ Ils présentent en effet pratiquement tous une distorsion de type Jahn-Teller à basse température qui conduit à une diminution de la symétrie du cristal passant du système tétragonal à orthorhombique. Cette transition de phase est suivie d'une transition magnétique vers un état antiferromagnétique. D'autre part, des études à température supérieure à la température ambiante ont mis en évidence un comportement de type ferromagnétique pour une série de ces vanadates.¹⁰¹⁻¹⁰³ En outre, il a également été montré que l'ensemble de ces vanadates sont des semi-conducteurs possédant une conductivité à température ambiante comprise entre 10^{-4} et $10^{-2} \Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$.¹⁰⁴

Ces matériaux sont également étudiés pour leurs propriétés catalytiques. Il a été montré en effet que la phase active de catalyseurs $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Y}_2\text{O}_3$ utilisés dans la déshydrogénation oxydative du propane était en fait le composé YVO_4 .¹⁰⁵ Par la suite, les autres vanadates de lanthanide ont également été étudiés comme catalyseurs de cette même réaction. Excepté LaVO_4 , tous les composés LnVO_4 présentent un taux de conversion d'environ 20% et une sélectivité pour le propène approchant les 50%.¹⁰⁶

LaVO_4 s'est révélé être un mauvais candidat pour la catalyse de la déshydrogénation oxydative du propane puisqu'il affiche un taux de conversion proche de zéro. Cette différence par rapport aux autres ions de lanthanide est attribuée à la structure différente du vanadate de lanthane ne permettant pas la stabilisation de sites actifs en surface. Afin d'augmenter l'efficacité des catalyseurs basés sur ces matériaux, ceux-ci ont été imprégnés notamment avec du V^{5+} et du Mo^{6+} . Une augmentation de l'activité catalytique a été observée dans les deux cas et est attribuée à la présence de sites actifs en surface à base de VO_x ou de MoO_x .¹⁰⁷

Le composé **CeVO_4** se comporte d'une manière sensiblement différente par rapport aux autres vanadates de lanthanide. La forme stable à température ambiante (et présente à l'état naturel au sein du minerai nommé Wakefieldite) possède, comme pour les autres composés de cette famille, une structure de type zircon et est notée $\text{CeVO}_4\text{-W}$.¹⁰⁸ Cependant, une autre forme cristalline peut être obtenue par oxydation de CeVO_3 sous air à 280-330°C. Le composé ainsi formé présente une structure monoclinique du type huttonite (ThSiO_4) et est noté $\text{CeVO}_4\text{-H}$. Le composé CeVO_4 a attiré particulièrement l'attention dans des applications telles que les matériaux électrochromiques, la catalyse, les détecteurs de gaz et les piles à combustibles.¹⁰⁹ Le dopage de $\text{CeVO}_4\text{-W}$ par des ions divalents comme Ca^{2+} , Sr^{2+} et Pb^{2+} conduit à des matériaux présentant une conductivité électronique particulièrement élevée.¹¹⁰

Enfin, les **antimoniates de lanthanide**, LnSbO_4 , sont peu décrits dans la littérature. On sait que PrSbO_4 peut cristalliser sous deux formes monocliniques différentes notées α et β , le passage de la forme α à la forme β se déroulant à 1243 K.¹¹¹ Les composés NdSbO_4 , SmSbO_4 et EuSbO_4 n'ont quant à eux été obtenus que sous une seule forme cristallographique isomorphe à la forme α de PrSbO_4 .

I.1.4 Intérêt des matériaux du type niobate A_3NbO_7

Les niobates de formulation A_3NbO_7 (où A est un ion trivalent) sont relativement rares. Après une recherche bibliographique détaillée, il apparaît que les seuls composés de ce type rencontrés sont soit des niobates d'yttrium, de lanthane, ou de lanthanide soit des niobates de bismuth.^{4,54,112-124} Dans ce contexte, il est connu que le dopage de l'oxyde Bi_2O_3 par de l'oxyde de niobium, Nb_2O_5 , permette de stabiliser la forme cubique de type fluorine lacunaire à température ambiante.¹¹²⁻¹¹⁵ Ce polymorphe de l'oxyde de bismuth(III), $\delta-Bi_2O_3$ est en effet le meilleur conducteur d'ions oxygène connu mais n'est pas stable à température ambiante. Lors de ce dopage, différentes structures (types I-IV) peuvent en réalité être obtenues en fonction de la quantité d'oxyde Nb_2O_5 . Lorsque celle-ci est relativement faible (entre 7,6 et 25%), des solutions solides entre les deux oxydes peuvent être obtenues, celles-ci présentant une structure pseudo-cubique de type fluorine et désignée comme structure de type II. Une autre phase, désignée comme structure de type III et basée sur la structure fluorine, peut être obtenue lorsque la composition en Nb_2O_5 approche les 25%. Cette phase, correspondant à la formulation Bi_3NbO_7 , est décrite comme étant une structure en couches où des « blocs » analogues à la structure de type II sont séparés par des couches riches en bismuth. Dans les systèmes associant les ions trivalents d'yttrium, de lanthane et de lanthanide à l'ion Nb^{5+} au sein de ces formulations A_3NbO_7 , deux types de structures peuvent être observées, une structure orthorhombique de type Weberite et une structure cubique de type pyrochlore.^{116,117,119,120} Cette dernière est dérivée de la phase fluorine mais possède des paramètres de maille deux fois plus élevés dû à la présence de lacunes d'oxygène au sein de la maille. La structure obtenue dépend à la fois de la taille de l'ion et de la méthode de préparation. En

termes d'applications, ces matériaux ont été essentiellement étudiés pour leurs propriétés diélectriques et de conductivité ionique.

I.2. Les méthodes de préparation

I.2.1 Les méthodes conventionnelles

Les métallates à base d'éléments du groupe 5, d'yttrium, de lanthanide ou encore de bismuth peuvent être préparés par différentes méthodes. La plus utilisée d'entre elles est connue sous le nom de « **méthode céramique** ». Cette méthode consiste simplement à broyer des oxydes simples ou des carbonates, éventuellement à l'aide d'une petite quantité de solvant organique, et à porter le mélange mécanique obtenu à haute température afin de former la phase désirée. On utilisera par exemple de l'oxyde d'yttrium, Y_2O_3 , et de l'oxyde de vanadium, V_2O_5 , pour la préparation du vanadate d'yttrium, YVO_4 . Cette voie de préparation est largement utilisée car elle est très simple et elle donne accès à un grand nombre de matériaux différents. Cependant, elle possède de nombreux inconvénients. Le plus important d'entre eux est lié au phénomène de diffusion à l'état solide. Celui-ci est en effet particulièrement lent et des températures très élevées ainsi que des temps de réaction très longs sont nécessaires afin de faciliter la diffusion et de s'assurer que la réaction entre les différents oxydes ou carbonates soit complète. Ces conditions sont également très souvent nécessaires pour obtenir un matériau homogène en termes de composition et de morphologie. Généralement, les températures utilisées sont largement supérieures à $1000^{\circ}C$ et les temps de réactions supérieurs à 10h. Dans certains cas, même avec des températures aussi élevées, il est impossible d'obtenir une réaction complète et des résidus de réactifs sont retrouvés au sein du matériau final et ne peuvent être éliminés. Ce problème de diffusion est particulièrement important dans le cadre de la préparation de matériaux

luminescents car, en dopant le réseau hôte avec de très faibles quantités, il devient difficile de s'assurer d'une bonne dispersion de l'activateur dopant au sein du réseau. De plus, une mauvaise dispersion ou la présence d'oxydes simples résiduels affectent énormément l'efficacité du luminophore.

Dans le cas du vanadate d'yttrium dopé avec l'ion Eu^{3+} , les solides Y_2O_3 , Eu_2O_3 et NH_4VO_3 ont été mélangés dans un mortier et calcinés premièrement à 800°C sous air pendant 10h puis de nouveau à 1000, 1100 ou 1200°C sous air pendant 10h.¹²⁵ Il apparaît en effet que la première calcination à 800°C soit insuffisante pour la formation de la phase mixte pure et qu'un traitement à minimum 1000°C soit nécessaire. De la même manière, les matériaux $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ et $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ ont été synthétisés à partir des oxydes simples correspondants aux températures respectives de 1250°C et de 1100°C .^{126,127} Certains auteurs ont cependant utilisé des températures nettement plus basses. Amantea et al. ont en effet réussi à obtenir les matériaux YVO_4 et LuVO_4 dopé avec l'ion Er^{3+} à une température de 800°C et un temps de calcination de 12h.¹²⁸

Le vanadate de bismuth, comme illustré plus haut, présente différentes formes cristallines. La méthode céramique a été utilisée pour sa préparation et, via cette voie, seule la phase monoclinique a pu être obtenue. Pour cela, les auteurs sont partis soit de Bi_2O_3 soit de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ associé au métavanadate NH_4VO_3 .^{38,39} Les températures utilisées se situent entre 700 et 900°C , ce qui est significativement inférieur à ce qui est utilisé pour YVO_4 ou pour les niobates (voir ci-après). Les temps de calcination oscillent entre 5 et 8h. La phase quadratique de type zircon a pu quant à elle être stabilisée par d'autres méthodes de préparation décrites plus loin et appelées méthodes de chimie douce.

Le niobate d'yttrium non dopé ou dopé avec l'ion Eu^{3+} a également été préparé via cette méthode. Après avoir réalisé le mélange mécanique entre les différents oxydes, celui-ci est porté à 1100°C pendant 10h suivi d'un traitement à 1250°C pendant 10h supplémentaires.⁵⁵ Certains auteurs ont également préparé des niobates d'yttrium dopés avec l'ion Bi^{3+} en utilisant cette voie.⁶² Pour ce faire, ceux-ci sont partis des oxydes Y_2O_3 et Nb_2O_5 ainsi que du nitrate $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Le traitement thermique a été réalisé à 1200°C pendant 4h. D'autres auteurs sont partis des oxydes Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Nb_2O_5 et Bi_2O_3 pour la synthèse de $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$ et $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}$, la réaction étant réalisée entre 1250 et 1400°C pendant 2 à 24h.^{60,61,63,64} Le niobate de bismuth, BiNbO_4 ainsi qu'une série de solutions solides $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{NbO}_4$ ont été préparés par réaction à l'état solide entre les trois oxydes simples correspondants.¹²⁹ Malgré ses défauts, la méthode céramique a également été utilisée pour la préparation de matériaux plus complexes comme $(\text{Y,Gd})(\text{V,P})\text{O}_4:\text{Eu}^{96}$, $\text{Y}(\text{Ta,Nb})\text{O}_4:\text{Eu,Tb}^{57}$ et $\text{Y}_{0,95-m-n}\text{Al}_n\text{La}_m\text{Eu}_{0,05}\text{VO}_4$.⁹⁸

Ces différents exemples illustrent bien les conditions extrêmes employées lors de l'utilisation de cette méthode. Outre un impact financier élevé, ces températures et ces temps de réaction conduisent également à un phénomène de frittage important qui peut poser problème pour certaines applications comme la catalyse par exemple. Dans ce cadre, de nombreuses méthodes alternatives ont été développées.

Les méthodes de **co-précipitation** ont notamment été appliquées à la synthèse des vanadates de lanthanide. Celles-ci consistent à utiliser des sels inorganiques (nitrates, carbonates,...) qui sont dissous puis, par addition d'un agent précipitant, isolés sous forme d'hydroxydes, de citrates, d'oxalates ou de formates. Un traitement thermique supplémentaire permet la formation du matériau final. Dans le cas des vanadates de lanthanide, la méthode nitrate consiste à dissoudre les oxydes simples Ln_2O_3 dans une

solution aqueuse d'acide nitrique, puis d'ajouter celle-ci à une solution transparente de métavanadate NH_4VO_3 .¹⁰⁶ Le précipité obtenu est séché et calciné sous air pour former le vanadate LnVO_4 . Dans le même esprit, Lai et al. sont partis des oxydes simples dissous dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.⁹⁴ Après addition d'hydrogénophosphate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, le précipité obtenu est calciné à 1200°C pendant 12h. D'autres méthodes de co-précipitation en solution aqueuse ont également été développées. Celles-ci se basent cette fois-ci sur l'utilisation de différents sels des ions Ln^{3+} et V^{5+} placés en solution. Certains auteurs ont notamment étudié la synthèse de YVO_4 par titrage de solutions acides de Y^{3+} et de VO^{2+} par du $\text{NH}_3(\text{aq})$ ou du NaOH .^{35,130,131} Cependant, cette méthode nécessite un contrôle précis du pH. En effet, lorsque le pH est trop faible, d'autres vanadates d'yttrium comme YV_3O_9 ou $\text{Y}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ sont obtenus, et lorsque le pH est trop élevé, la formation de $\text{Y}(\text{OH})_3$ est inévitable.¹³² Plus récemment, la précipitation directe de YVO_4 à partir de Y^{3+} et VO_4^{3-} a été étudiée et, dans certaines conditions très contrôlées, la formation du matériau désiré a été obtenue.⁷⁸ Cependant, la plupart du temps, ces voies de précipitation en phase aqueuse conduisent à des matériaux principalement amorphes. En outre, l'utilisation d'ultra-sons et de l'additif hexamétaphosphate de sodium a permis la préparation de suspensions colloïdales. Ces méthodes de co-précipitation ont également été appliquées à la préparation de BiVO_4 , pouvant conduire aux différents polymorphes de BiVO_4 en fonction des conditions de synthèse.⁴⁰⁻⁴³

A notre connaissance, la co-précipitation telle que décrite ci-dessus a été très peu utilisée pour la préparation de niobates d'yttrium, de lanthanide ou de bismuth. Une méthode basée sur le même principe a cependant été décrite par Massabni et al. pour la préparation de $\text{YNbO}_4:\text{Eu}$.¹³³ Elle consiste à partir des nitrates de lanthanides placés en solution dans la

diméthylformamide (DMF) avec ajout d'un complexe oxalatonibate d'ammonium. L'addition d'acétone conduit ensuite à la co-précipitation et le solide obtenu est alors calciné.

Dans le même cadre que celui de la méthode céramique, l'utilisation de sources alternatives d'énergie comme les **micro-ondes** a également été envisagée pour la préparation d'oxydes, de nitrures, de silicates, de zéolithes, ...¹³⁴ Dans le cas des oxydes multimétalliques, des oxydes simples ou autres précurseurs sont broyés puis placés dans un micro-onde. Certains oxydes peuvent en effet absorber de manière très efficace les micro-ondes et la température au sein du mélange peut ainsi augmenter très rapidement conduisant à la formation des oxydes mixtes. A titre d'exemple, l'oxyde de vanadium(V), V_2O_5 , peut provoquer une augmentation de la température jusqu'à 987 K en 11 minutes seulement lors de l'absorption de micro-ondes. Dans certains cas, l'utilisation d'additif comme le carbone amorphe favorise l'augmentation de température au sein du mélange. Celui-ci est en effet capable de provoquer une montée de la température jusque 1600K en 1 minute.

Récemment, une nouvelle approche de type métathèse à l'état solide a été proposée pour la synthèse de phosphates et de vanadates de lanthanides.¹³⁵ Ces réactions de métathèse à l'état solide sont décrites comme des réactions dans lesquelles un des sous-produits de réaction possède une énergie réticulaire élevée, comme par exemple NaCl, ce qui a pour effet de tirer l'équilibre vers la formation des produits. Dans le cas des vanadates, une source externe de micro-ondes est utilisée pour l'activation de la réaction :



D'autres méthodes basées sur le chauffage des réactifs sous haute pression ont été développées pour la préparation d'oxydes multimétalliques. Le principe de base consiste à chauffer les réactifs en solution dans une enceinte fermée, appelée autoclave. Le chauffage du système conduit à une forte augmentation de la pression au sein de l'enceinte permettant le maintien du solvant sous forme liquide malgré une température supérieure à son point d'ébullition à pression atmosphérique. Ces conditions particulières sont appelées conditions solvothermales. Lorsque le solvant utilisé est de l'eau, on parle alors de **méthode hydrothermale**.

En 1999, Byrappa et al. ont notamment synthétisé par cette technique des monocristaux de YVO_4 dopés ou non par des ions Eu^{3+} et Nd^{3+} .¹³⁶ La synthèse a été réalisée à partir des oxydes simples solubilisés en milieu acide et la cristallisation a été mise en œuvre en autoclave à 240°C et sous une pression d'environ 100 bars. Dans le même contexte, des particules colloïdales de $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Sm, Dy}$) ont été préparées à partir des nitrates $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ et de Na_3VO_4 en solution aqueuse après chauffage à 200°C dans une autoclave.¹³⁷ Différents traitements acides et basiques ont ensuite été utilisés afin d'éliminer les réactifs restants. L'isolation de nanoparticules d'une taille inférieure à 30 nm a alors été rendue possible grâce à l'utilisation de plusieurs étapes de centrifugation. Plus récemment, certains auteurs ont étudié la formation de cristaux de YVO_4 sur une large gamme de pH montrant ainsi l'influence de ce paramètre sur la taille des cristaux obtenus par méthode hydrothermale.¹³⁸ Ils ont en outre pu montrer une influence significative de l'addition de molécules organiques telles que l'EDTA, l'acide acétique et l'éthanol sur la taille des cristaux obtenus. Ce type d'additifs, et particulièrement les additifs chélatants, ont par ailleurs été employés à plusieurs reprises lors de la

préparation de nanocristaux par méthode hydrothermale. Le réseau YVO_4 a ainsi été dopé par des ions Er^{3+} en partant de nouveau des nitrates d'yttrium et d'euporium et du vanadate Na_3VO_4 et en ajoutant cette fois du citrate de sodium.⁸⁰ La réaction est réalisée à 200°C sous autoclave et donne lieu à la formation de nanocristaux isolés par centrifugation. L'addition d'EDTA dans la synthèse hydrothermale de LaVO_4 a permis de favoriser la formation de la phase quadratique par rapport à la phase monoclinique habituellement rencontrée.⁷⁷ Dans le même esprit, l'acide oléique a été utilisé en association avec de l'éthanol pour la préparation en autoclave de nanocristaux de LnVO_4 dopés ou non dopés.^{139,140} Une autre variante, employée pour la synthèse de YVO_4 , consiste à utiliser des microémulsions basées sur des solutions aqueuses de sels métalliques avec ajout de surfactants, comme le bromure de cetyltriméthylammonium, et d'un solvant organique apolaire, comme l'heptane. Lorsqu'elles sont engagées dans une réaction en autoclave, ces microémulsions permettent la formation de nanoparticules bien cristallisées.¹⁴¹ Une autre méthode, appelée « hydrothermal solid-phase synthesis », a été développée récemment pour la synthèse des mêmes matériaux. Celle-ci se base sur des réactifs insolubles ou peu solubles engagés dans la méthode autoclave. En particulier, les oxydes Y_2O_3 et V_2O_5 ont été employés comme réactifs de départ pour la fabrication de nanocristaux de YVO_4 .¹⁴²

1.2.2 Les méthodes de précurseurs

Outre les méthodes de co-précipitation, hydrothermales et par micro-ondes décrites ci-dessus, d'autres voies de synthèse basées sur l'utilisation de précurseurs ont été développées. Comme précédemment, le but est d'obtenir les matériaux désirés à des températures relativement basses et avec des temps de réaction courts. L'objectif est également de trouver une

voie pour la préparation de phases métastables inaccessibles via la méthode céramique. Dans ce cadre, ces méthodes mettent en œuvre des précurseurs au sein desquels le mélange entre les différents constituants est homogène au niveau moléculaire. On distingue généralement trois types de précurseurs bien que la frontière entre ceux-ci ne soit pas toujours très claire : les précurseurs polymériques, hybrides et moléculaires.

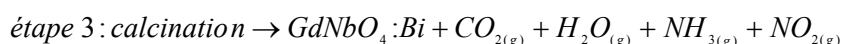
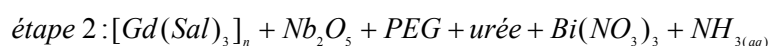
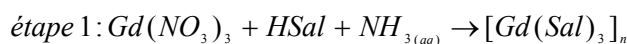
a) Précurseurs polymériques

Cette catégorie concerne les précurseurs constitués de polymères inorganiques, formant généralement un gel qui est calciné pour obtenir l'oxyde final. Il s'agit principalement des méthodes « sol-gel » et « citrate ».¹⁴³ La première met en œuvre des alcoxydes de métaux $M(OR)_n$ éventuellement associés à d'autres dérivés métalliques (des nitrates par exemple). Ces alcoxydes subissent un processus d'hydrolyse et de condensation afin de former un sol puis un gel par chauffage ou vieillissement. Ce gel est calciné pour former l'oxyde final. Dans la méthode citrate, une solution aqueuse d'acide citrique contenant des sels de métaux est déshydratée pour former un gel. Celui-ci est décrit comme un réseau tridimensionnel dans lequel les métaux sont répartis de manière homogène et coordonnés à une ou plusieurs fonctions carboxyliques de l'acide citrique. Cette méthode a été utilisée notamment par Wan et al. pour la préparation de vanadates $LnVO_4$ étudiés comme catalyseurs de déshydrogénation oxydante du propane.^{105,144} Une version modifiée de cette méthode citrate consiste à utiliser de l'éthylèneglycol en plus de l'acide citrique entraînant la formation d'un précurseur polymérique organique de type résine.¹⁴⁵ Cette méthode est appelée procédé de Pechini ou encore méthode du complexe polymérisable. La mise en œuvre d'une version alternative à celle-ci a été notamment

réalisée pour la préparation de $\text{YVO}_4:\text{Tm}$.⁸⁸ Dans cette version modifiée, l'éthylèneglycol a été remplacé par du glucose.

b) Précurseurs hybrides

Selon Clément Sanchez, un matériau hybride résulte de la combinaison à l'échelle nanométrique d'espèces inorganiques et organiques ou même d'espèces bioactives au sein d'un seul composé.¹⁴⁶ Dans de nombreux cas, les systèmes hybrides contiennent des polymères organiques ou/et inorganiques. Ils sont étudiés notamment pour leurs propriétés particulières provenant du mélange intime entre espèces organiques et inorganiques. Ces matériaux hybrides impliquant des espèces métalliques peuvent par ailleurs être utilisés comme précurseurs d'oxydes, la partie organique servant de matrice sacrificielle. Dans le cas des oxydes multimétalliques à base d'éléments du groupe 5 et de lanthanide, ce type de précurseur a été utilisé à plusieurs reprises. L'auteur Bing Yan et son équipe ont particulièrement travaillé sur ce sujet et ont préparé différentes séries de matériaux luminescents de formulation $\text{Y}_{0,5-x}\text{Dy}_x\text{Li}_{1,5}\text{VO}_4$,¹⁴⁷ $\text{Y}_{0,6}\text{Gd}_{0,4}\text{NbO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$,⁵⁸ $\text{YNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}(\text{Dy}^{3+})$,⁵⁹ $\text{LnNbO}_4:\text{Bi}^{3+}$ et $\text{LnNbO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Dy}^{3+}$,⁶⁶ $\text{Bi}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}$),⁹⁰ $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ et $\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$,⁹¹ et $\text{YP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$.⁹² Dans tous les cas, la méthodologie est la même à savoir la préparation d'un polymère de coordination à base d'acide salicylique (HSal) et d'ions de lanthanide, puis l'ajout de polyéthylèneglycol (PEG), d'ammoniaque, d'urée et des autres ions métalliques sous différentes formes (oxydes, sels,...). L'exemple de $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}^{3+}$ est illustré ci-dessous.



D'autres chercheurs ont développé une autre méthode pour la préparation de $YVO_4:Eu$.¹²⁵ La technique mise en œuvre ici est appelée '*polyacrylamide gel method*' et consiste, dans un premier temps, à mélanger de l'acide citrique et les ions métalliques à incorporer au réseau oxyde final. Dans un deuxième temps, on ajoute à la solution obtenue les molécules d'acrylamide, un agent de réticulation (ici le N,N-méthylènebisacrylamide) et enfin un initiateur de polymérisation radicalaire (ici, l'AIBN, α,α' azoisobutyronitrile). La résine transparente obtenue est séchée pour former un xérogel puis calcinée pour former le vanadate.

c) Précurseurs moléculaires

On différencie dans cette catégorie deux voies légèrement différentes l'une de l'autre et nommées « méthode des précurseurs moléculaires multiples » (PMM) et « méthode du précurseur moléculaire unique » (PMU). La méthode des précurseurs moléculaires multiples (PMM) consiste à utiliser des précurseurs moléculaires de chacun des différents éléments à incorporer au sein du réseau oxyde. Ces précurseurs moléculaires sont des complexes solubles basés généralement sur des ligands polydentés du type polyaminocarboxylate (PAC). A ce titre, la méthode est aussi appelée « méthode chélate ». L'approche nécessite donc en premier lieu la synthèse de ces différents composés de coordination. Dans un deuxième temps, ceux-ci sont placés séparément en solution et les différentes solutions (une solution pour chaque élément) sont ensuite rassemblées. Après agitation et élimination du solvant, le solide obtenu est activé par calcination sous air

afin de former l'oxyde final. Le principe de la méthode est illustré à la Figure I.8.

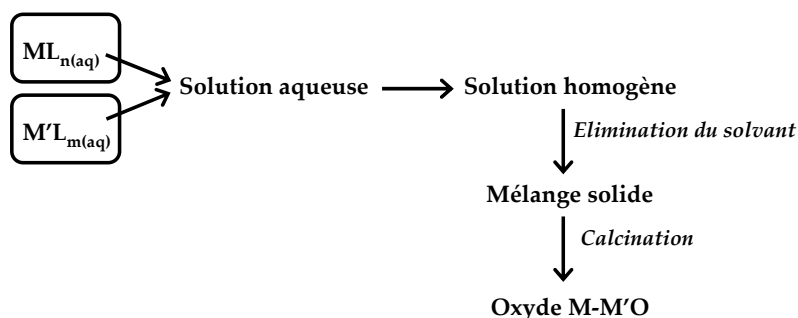


Figure I.8. Schéma de préparation d'oxydes mutlimétalliques par la méthode des précurseurs moléculaires multiples

Certaines limitations sont à considérer dans le choix des précurseurs. En effet, ces complexes doivent être solubles dans un même solvant, stables en solution et à l'air. Leur synthèse doit en outre être facilement réalisable en quantité suffisante à partir de réactifs peu coûteux. Ils ne doivent pas présenter de toxicité importante et doivent être facilement manipulables. De plus, une attention particulière est portée à la similitude des différents complexes utilisés pour la synthèse d'un même matériau. Il est préférable en effet que ces précurseurs possèdent le même type de comportement thermique. Une grande différence dans les températures de combustion des complexes pourrait conduire à la dégradation plus rapide de l'un des complexes par rapport aux autres favorisant ainsi la formation des oxydes simples correspondants plutôt que de la phase mixte désirée. Une attention est également portée à la composition chimique des ligands. Ceux-ci ne doivent en effet contenir aucun élément susceptible de contaminer la phase oxyde après calcination. C'est le cas des éléments tels que les alcalins, alcalino-terreux, les halogènes, le soufre, le phosphore qui sont difficilement éliminables par calcination. Pour éviter toute contamination possible, les

ligands choisis ne contiennent donc que du C, de l'H, de l'N et de l'O. Sur base de ces considérations, il semble que le choix des ligands chélatants de type polyaminocarboxylate (PAC) soit approprié car ceux-ci forment des complexes stables avec un nombre important d'ions métalliques et répondent aux critères mentionnés ci-dessus.

On peut également mentionner ici qu'une variante de cette méthode existe et est appelée « méthode du précurseur moléculaire unique ». Comme son nom l'indique, cette méthode consiste à utiliser un complexe contenant, dans la stoechiométrie voulue, les différents ions métalliques à incorporer au réseau. Il s'agit donc d'un complexe hétéronucléaire qui, après synthèse, est directement calciné pour former l'oxyde final.

Ces deux méthodes ont été utilisées pour la synthèse de nombreux oxydes mixtes au sein de notre laboratoire.^{54,148-153} Des oxydes mixtes Bi-M-O (où M = La³⁺, Pr³⁺, Ce³⁺, Y³⁺, V⁵⁺) ont notamment été synthétisés par cette méthode au départ de complexes à base d'EDTA mais aussi d'autres ligands PAC présentant une denticité plus élevée (DTPA, TTHA).^{148,149} Plus récemment, des complexes de type peroxo de niobium^V et de tantale^V ont été associés à des complexes de vanadium^V ou de bismuth^{III} pour la préparation des matériaux (Nb_{1-x}Ta_x)₂O₅, Nb_{1-x}Ta_xVO₅ et Nb_{1-x}Ta_xBiO₄.¹⁵⁰ En outre, des complexes de niobium^V et de molybdène^{VI} à base d'oxalate ou de tartrate ont également été utilisés pour la préparation de la phase Nb₂Mo₃O₁₄.¹⁵³ Plus récemment encore, la même méthodologie a été appliquée à la synthèse de phases YNbO₄ éventuellement dopées avec des ions Bi³⁺, ainsi que des phases Y₃NbO₇ et Bi_{1-x}Y_xO_{1,5}.⁵⁴

En dehors de ce qui a été réalisé au sein de notre laboratoire, l'utilisation de composés de coordination est également décrite pour des matériaux à base d'éléments du groupe 5 et d'ions de lanthanide. La

complexation des ions Y^{3+} , Ln^{3+} et V^{5+} par le ligand citrate a notamment permis la préparation de particules colloïdales de $YVO_4:Ln$ ($Ln = Nd, Yb$ et $Yb-Er$).⁸⁴ Le niobate de cerium, $CeNbO_{4+\delta}$, a été préparé par « spray pyrolysis » à partir d'un complexe de cerium à base d'acide citrique associé à un complexe de niobium à base d'acide malique.¹⁵⁴ Des vanadates d'indium(III) ont été préparés sur base de la méthode du précurseur moléculaire unique. Les auteurs décrivent en effet la préparation d'un complexe hétéronucléaire d' In^{3+} et de V^{5+} à base de H_5DTPA (acide diéthylènetriaminepentaacétique) utilisé comme précurseur de $InVO_4$ obtenu sous forme de nanoparticules ou de films minces.^{155,156}

I.3. Objectifs et méthodologie

I.3.1 Objectifs

L'objectif général de cette thèse est la préparation de métallates à base d'éléments du groupe 5 et d'yttrium, de lanthanide et/ou de bismuth. Notre travail s'inscrit plus particulièrement dans le cadre d'une recherche de nouvelles méthodes de préparation de matériaux luminescents basés sur ces systèmes métallates dopés avec des ions de lanthanide et principalement avec l'ion Eu^{3+} .

Comme présenté à la page 9, l'environnement chimique et la symétrie autour de l'ion de lanthanide émetteur influence fortement les propriétés d'émission de celui-ci. L'objectif de cette thèse est de contrôler cet environnement chimique notamment par insertion de différents ions au sein du réseau. Une partie de la thèse sera ainsi consacrée à la préparation et l'étude de phases mixtes $Y_{1-x}A_xVO_4$ dopées. A titre d'exemple, nous souhaitons insérer des ions La^{3+} au sein d'un réseau YVO_4 dopé avec des ions Eu^{3+} . L'insertion des ces ions La^{3+} modifie l'environnement chimique de

l'ion Eu^{3+} mais peut également modifier sensiblement la structure du réseau et la symétrie autour de l'ion activateur.

Outre la possibilité d'observer un léger déplacement des bandes d'émission par effet néphélauxétique, la modification de l'environnement chimique réalisée de cette manière peut affecter positivement ou négativement le rendement quantique du matériau. Un transfert d'énergie plus/moins efficace depuis le sensibilisateur qui est ici le groupement vanadate vers l'ion émetteur est en effet un des paramètres influençant significativement l'intensité émise. Au même titre que les ions VO_4^{3-} , les ions insérés au sein de ces phases mixtes (comme La^{3+} par exemple) peuvent dans certains cas jouer eux-mêmes un rôle de sensibilisateur et ainsi favoriser le transfert d'énergie vers l'ion émetteur. Ils peuvent également jouer le rôle de « ponts » ou d'intermédiaires entre les groupements vanadates et l'ion activateur ce qui favorise à nouveau le transfert d'énergie vers celui-ci.

Cette modification de la composition chimique du réseau peut aussi conduire à une variation de la géométrie autour de l'ion activateur. Or, nous savons que la géométrie linéaire du groupe de liaisons V-O-Eu a un impact crucial sur l'efficacité du transfert d'énergie entre les groupements vanadates et l'ion Eu^{3+} car elle permet un très bon recouvrement orbitalaire et favorise ainsi les interactions d'échange (voir page 9). Il est également bien connu que la distance entre le sensibilisateur S et l'activateur A a une influence importante sur ces phénomènes de transfert d'énergie (voir page 4). L'insertion d'ions comme La^{3+} pourrait donc avoir un effet sur ces transferts d'énergie par modification de l'angle V-O-Eu ainsi que par modification des distances entre les groupements vanadates et l'ion Eu^{3+} . Les distances entre les différents ions Eu^{3+} du réseau peuvent finalement être affectées ce qui a pour conséquence de modifier les effets de quenching de concentration.

La symétrie autour de l'ion Ln^{3+} a des effets importants. Elle peut notamment modifier sensiblement les probabilités de transition et conduire à un rendement quantique plus/moins élevé. De plus, certaines transitions étant plus sensibles à une variation de symétrie, on peut observer une modification des intensités relatives de certaines bandes d'émission et par conséquent un changement de la couleur émise par le matériau. Enfin, la présence de défauts ponctuels au sein du réseau et un rapport surface/volume plus élevé peuvent conduire à un élargissement des bandes d'absorption et d'émission. En outre, la taille des particules peut avoir un impact important sur les intensités émises.¹⁵⁷

Dans le domaine des luminophores, on accorde généralement beaucoup d'importance aux applications auxquelles ils peuvent mener. Pour cette raison, nous avons décidé de diversifier la forme sous laquelle nos matériaux dopés seront préparés. Ainsi, la préparation de films sur support en quartz fera l'objet d'un chapitre de cette thèse. Nous nous sommes également intéressés à la préparation de sphères submicrométriques luminescentes qui possèdent des caractéristiques morphologiques particulièrement adaptées à la préparation d'écrans de télévision. Leur taille et leur forme permettent en effet une densité d'emballage élevée.

I.3.2 Méthodologie

Dans ce contexte, les méthodes de préparation employées doivent permettre un contrôle précis de la composition chimique et de la morphologie des matériaux. C'est sur cette base que nous avons choisi de développer ici des méthodes de chimie douce dites « de précurseurs ». En effet, leur utilisation implique généralement un passage par une solution homogène contenant les différents précurseurs ce qui nous permet de modifier facilement les quantités relatives et la nature de ces précurseurs.

Comparativement aux méthodes de préparation conventionnelles, elles permettent également l'obtention de matériaux homogènes à une température et un temps de calcination relativement peu élevés. Elles offrent dans certains cas l'accès à des phases qui ne sont pas synthétisables par des méthodes comme la méthode céramique.

Nous travaillerons ici dans un premier temps avec des précurseurs moléculaires qui seront des composés de coordination du type PAC (polyaminocarboxylates). Ceux-ci présentent en effet toute une série d'avantages comme une grande stabilité à l'air et à l'humidité, ils sont facilement synthétisables et ne contiennent pas d'éléments contaminants (comme des alcalins, halogènes,...). Dans un deuxième temps, des précurseurs hybrides seront synthétisés par mélange entre ces complexes de coordination et un dérivé de la cellulose, à savoir l'(hydroxypropyl)méthyl cellulose (HPMC). Ces précurseurs hybrides seront utilisés afin de tenter d'obtenir des phases pour lesquelles la simple utilisation de nos précurseurs moléculaires ne donne pas de matériaux parfaitement purs.

La première partie du travail consistera donc à synthétiser les précurseurs qui seront, dans tous les cas, des composés de coordination à base du ligand H_4EDTA . Ces complexes étant décrits, au moins sous une forme analogue, dans la littérature, cette étape sera peu développée dans ce manuscrit afin de laisser une place plus importante aux résultats obtenus lors de leur utilisation comme précurseurs de métallates.

Dans la seconde partie de ce travail, ces complexes seront en effet introduits comme précurseurs au sein de différentes méthodes de préparation de métallates. Dans un premier temps, la méthode des précurseurs moléculaires multiples, comme présentée à la Figure I.8, sera appliquée à la préparation de vanadates AVO_4 ($A = Y, La, Ln, Bi$), ainsi qu'à

la préparation de solutions solides $Y_{1-x}A_xVO_4$ ($A = Ln, La, Bi$). Enfin, certaines de ces formulations seront utilisées comme réseau hôte d'ions Ln^{3+} afin d'obtenir des matériaux luminescents. La même méthode sera ensuite utilisée pour la synthèse de niobates $ANbO_4$ et A_3NbO_7 . Dans un deuxième temps, une nouvelle méthode impliquant des précurseurs « hybrides » associant les complexes synthétisés et un dérivé de cellulose, appelé (hydroxypropyl)méthyl cellulose et noté HPMC, sera développée et utilisée pour la synthèse de vanadates et de différentes solutions solides. L'objectif de cette partie est de montrer l'influence de la présence d'additifs tels que l'HPMC sur la nature des phases obtenues ainsi que sur la morphologie des matériaux. Cette méthode a été mise en place dans le cadre de cette thèse afin d'arriver à synthétiser des phases inaccessibles par la méthode des précurseurs moléculaires sans additifs. Finalement, les deux méthodes (avec et sans HPMC) seront adaptées afin de préparer des films minces d'oxydes simples Y_2O_3 et V_2O_5 , de métallates YVO_4 et $YNbO_4$, et de $YVO_4:Eu$. L'accent sera de nouveau placé sur l'influence de la présence d'HPMC sur les propriétés morphologiques des matériaux finaux. Cette partie permettra également de montrer l'applicabilité des deux méthodes à la préparation de métallates sous différentes formes, aussi bien sous forme massique que sous forme de films.

Dans la dernière partie de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés au contrôle de la morphologie des matériaux en développant une méthode originale permettant, à terme, la préparation de nanoparticules de silice recouvertes de composés du type métallate. Cette méthode se base sur le greffage d'un ligand à la surface de nanoparticules de silice suivi de la complexation d'ions métalliques (Y^{3+} , V^{5+} , Ln^{3+} , ...) par le dit ligand. La calcination de la silice ainsi greffée par des composés de coordination pourrait conduire à la formation des métallates correspondants

à la surface de la nanoparticule. Cette nanostructuration des métallates est potentiellement intéressante dans le cadre de matériaux luminescents.

Chapitre II. Synthèse et caractérisation des Précurseurs Moléculaires à base d'EDTA

II.1. Commentaires généraux

II.1.1 Méthodologie

La première étape de ce travail consiste à synthétiser les précurseurs moléculaires qui seront par la suite utilisés dans différentes méthodes de préparation de metallates à base de groupe 5, de lanthanide, d'yttrium, de lanthane et de bismuth. De par leur solubilité en milieu aqueux et leur grande stabilité, des complexes chélates à base du ligand de type polyaminocarboxylate (PAC) H₄EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) ont été choisis. Par ailleurs, ce dernier ne contient que des atomes de C, H, N et O ce qui permet d'éviter la présence d'impuretés résiduelles après calcination des complexes (Figure II.1). Il est en outre peu toxique, commercialement disponible et peu coûteux. De plus, la chimie de coordination de ce ligand est bien connue et décrite dans la littérature.

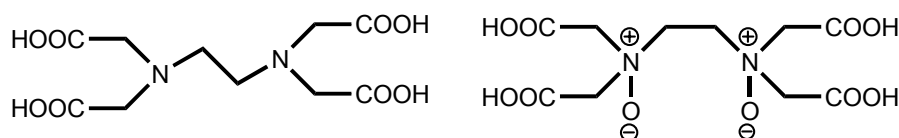


Figure II.1. Structure chimique du ligand H₄EDTA et de sa forme N-oxydée

Les différents complexes synthétisés sont présentés au sein du Tableau 1. La méthodologie utilisée pour leur synthèse se base sur des modes opératoires présentés dans la littérature. Ces complexes ont en effet été décrits précédemment tels quels ou sous une forme analogue.¹⁵⁸⁻¹⁶⁷ Dans le cas des complexes d'yttrium(III), de lanthane(III), de lanthanide(III) et de bismuth(III), la procédure est toujours identique et consiste à placer en

solution le ligand H_4EDTA dans de l'eau bouillante puis d'ajouter le sel (nitrate ou carbonate) ou l'oxyde correspondant à l'ion métallique choisi. L'ajout d'ammoniaque et le chauffage à reflux permet la formation des complexes désirés, $(\text{NH}_4)\text{A}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$. Il est important de signaler ici que les ions lanthanides requièrent un nombre de coordination supérieur à celui offert par le ligand EDTA^{4-} seul, à savoir 6, et ils nécessitent donc une ou plusieurs molécules d'eau coordinantes afin de compléter leur sphère de coordination. Il est malheureusement souvent difficile de distinguer ces molécules d'eau des molécules de cristallisation ou même d'adsorption par les techniques d'analyse usuelles. Seule la résolution de la structure cristalline par diffraction des rayons X sur monocristaux permet de définir avec certitude le nombre de molécules d'eau coordinantes. A titre d'exemple, la structure cristalline du complexe $(\text{NH}_4)[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ est présenté à la Figure II.2. Outre les 6 sites de coordination du ligand EDTA^{4-} , trois molécules d'eau viennent compléter la sphère de coordination (O9, O10 et O11) et une géométrie de type antiprisme carré monocoiffé est obtenue. Ce nombre et cette géométrie de coordination sont très souvent observés dans les complexes de lanthanide à base de ligand de type polyaminocarboxylate (PAC).

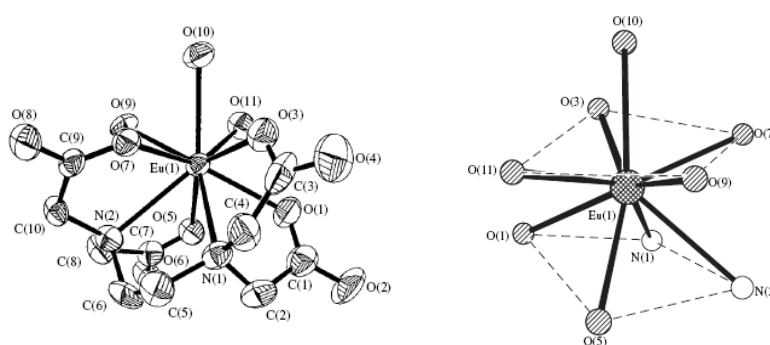


Figure II.2. Figure ORTEP (gauche) et représentation schématisée simplifiée (droite) du complexe $(\text{NH}_4)[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ tel que décrit dans la littérature¹⁶⁷

Dans ce travail, étant donné l'absence d'étude par diffraction des rayons X sur monocristaux, le nombre de molécules d'eau inscrites entre parenthèses au sein des formulations des complexes à base de lanthanide(III) présentées dans la première colonne du Tableau 1 comprend à la fois les molécules d'eau de cristallisation et/ou d'adsorption et celles de coordination.

Dans le cas du complexe de niobium, une procédure se basant sur l'utilisation d'eau oxygénée permet la N-oxydation du ligand H₄EDTA (Figure II.1) et la formation d'un complexe de type peroxy, (gu)₃[Nb(O₂)₂(EDTAO₂)]•2H₂O. Le choix du contre-ion guanidinium (gu) à la place du contre-ion ammonium comme dans les autres complexes repose sur la grande instabilité thermique du complexe ammoniacal correspondant (NH₄)₃[Nb(O₂)₂(EDTAO₂)]•xH₂O. La décomposition thermique de ce composé est en effet violente et très fortement exothermique. Dans le complexe choisi, l'exothermicité de cette décomposition est moins élevée mais de grandes précautions doivent néanmoins être prises lors de sa manipulation. En particulier, pour les solutions à base de ce complexe, l'évaporation du solvant par chauffage sous vide est à éviter.

Enfin, le complexe (NH₄)₃[V(O)₂(EDTA)]•0,5H₂O est obtenu par réaction entre le métavanadate d'ammonium, NH₄VO₃, dissous en milieu basique et le ligand H₄EDTA. Les modes opératoires détaillés sont présentés à l'annexe VIII.1.2 (p 274).

Tableau 1. Liste des différents complexes synthétisés durant cette thèse (gu = guanidinium)

Complexes d'yttrium, de lanthane et de lanthanides (III)	Complexes de niobium (V), de vanadium (V) et de bismuth (III)
$(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3$	$(\text{gu})_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{EDTAO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_4$	$(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)\text{Pr}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_7$	$(\text{NH}_4)[\text{Bi}(\text{EDTA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)\text{Sm}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_8$	
$(\text{NH}_4)\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{7,5}$	
$(\text{NH}_4)\text{Gd}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{7,5}$	
$(\text{NH}_4)\text{Dy}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_6$	
$(\text{NH}_4)\text{Er}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3$	
$(\text{NH}_4)\text{Tm}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{2,5}$	
$(\text{NH}_4)\text{Lu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_6$	

II.1.2 Détermination de la formule moléculaire

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée afin d'étudier le comportement thermique des complexes synthétisés ainsi que pour déterminer le nombre de molécules d'eau de cristallisation et/ou de coordination de ces composés. On observe que, quel que soit le complexe, la première étape consiste toujours en la perte, entre 50 et 300°C, d'eau de cristallisation et/ou de coordination. La détermination du pourcentage massique perdu durant cette étape permet de calculer le nombre de molécules d'eau présentes par molécule de complexe au sein de l'échantillon et une formulation peut alors être proposée. La distinction entre perte de molécules d'eau et combustion du complexe peut être obtenue en examinant

la courbe SDTA (simultaneous differential thermal analysis) mesurée pendant l'enregistrement du thermogramme. En effet, la perte de molécules d'eau est un phénomène endothermique alors que la combustion du complexe est un phénomène fortement exothermique. La Figure II.3 présente les résultats obtenus pour le complexe $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3$. Les deux premiers phénomènes observés sur la courbe SDTA sont situés entre 25 et 250°C et sont caractérisés par deux pics vers le bas ce qui indique leur caractère endothermique. Il s'agit donc de deux pertes successives de molécules d'eau. La troisième étape est caractérisée par un pic fortement exothermique et correspond donc à la combustion du complexe lui-même.

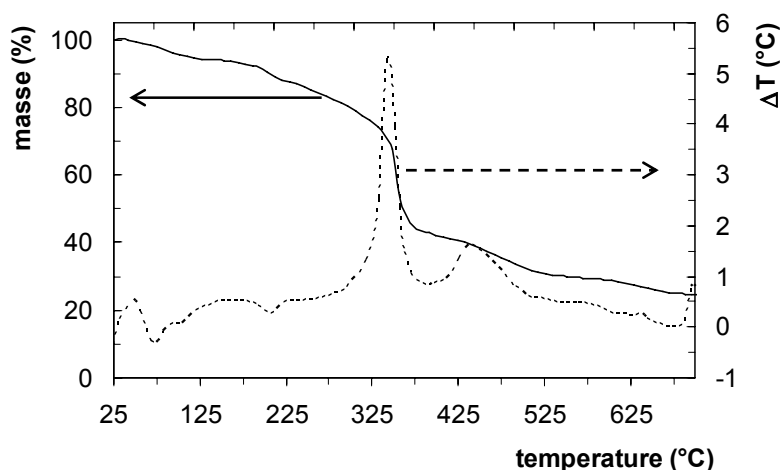


Figure II.3. ATG et SDTA du complexe $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3$

Sur base de ces résultats, une formulation est proposée et est vérifiée par analyse élémentaire ainsi que par l'accord entre les masses résiduelles théorique et expérimentale obtenues à la fin du thermogramme. Il faut noter ici que le nombre de molécules d'eau déterminé par cette méthode peut varier légèrement d'une synthèse à l'autre et il est donc indispensable de vérifier la formulation des composés à chaque synthèse par analyse

élémentaire et analyse thermogravimétrique. De plus, la spectrométrie de masse a également été utilisée pour caractériser les complexes et, dans tous les cas, les ions moléculaires correspondant aux espèces $[\text{Ln}(\text{EDTA})]^-$, $[\text{Bi}(\text{EDTA})]^-$, $\text{H}_2[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})]^-$ et $[\text{Nb}(\text{O})_2(\text{EDTA}\text{O}_2)]^{3-}$ ont été détectés.

L'ensemble des thermogrammes, les résultats d'analyse élémentaire et les résultats de spectrométrie de masse des différents complexes sont présentés à l'annexe VIII.1.3 (p 277).

II.2. Caractérisation des complexes

Outre les analyses thermiques, l'analyse élémentaire et la spectrométrie de masse, les complexes ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et Raman ainsi que par résonance magnétique nucléaire. Les résultats obtenus par ces trois techniques sont présentés à l'annexe VIII.1.4 (p 280) pour chacun des complexes.

II.2.1 Complexe de vanadium(V)

Les spectres infrarouge et Raman du complexe de vanadium(V) sont illustrés à la Figure II.4. Outre la présence de molécules d'eau, le spectre infrarouge indique également la déprotonation des acides carboxyliques en carboxylates par la présence d'une bande large vers 1620 cm^{-1} associée à l'élongation antisymétrique de ces groupements. Contrairement à ce qui est observé, la présence de fonctions acides carboxyliques au sein du complexe serait traduite par une ou plusieurs bandes vers 1700 cm^{-1} correspondant à l'élongation de ces groupements. L'élongation de la liaison C-N est également observée vers 1100 cm^{-1} et la position de cette bande semble être déplacée d'une vingtaine de cm^{-1} comparativement à la bande associée au même mode de vibration au sein de la forme sodique du ligand libre Na_4EDTA ($\nu_{\text{C-N}}$ vers 1120 cm^{-1}). Cela semble indiquer que l'azote du ligand

est bel et bien impliqué dans des liaisons de coordination avec l'ion métallique. Le signal obtenu lors de l'enregistrement du spectre Raman du complexe, illustré à la Figure II.4b, est relativement faible. Cependant, les signaux du stretching C-H sont facilement visibles vers 3000 cm^{-1} et, ce qui est nettement plus intéressant, le signal de l'élongation V-O vers 800 cm^{-1} est particulièrement intense comparativement au reste du spectre. Ceci permet donc de confirmer la formation des groupements oxo-vanadium.

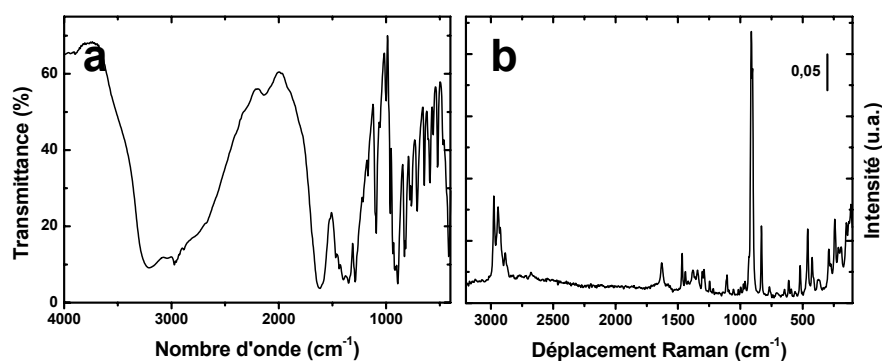


Figure II.4. Spectres (a) infrarouge et (b) Raman du complexe $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

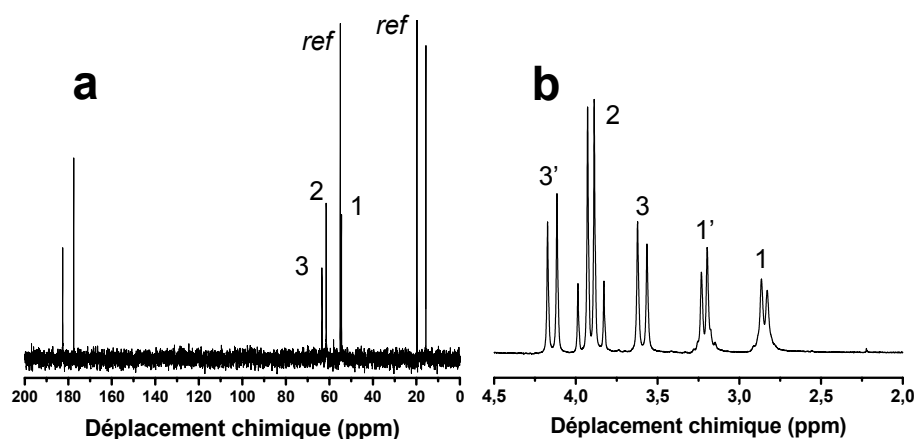


Figure II.5. Spectres RMN (a) ^{13}C et (b) ^1H du complexe $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. ref = 2,2-diméthyl-2-silapentane-5-sulfonate de sodium (DSS)

La Figure II.5 illustre les résultats obtenus lors des analyses RMN ^{13}C et ^1H du complexe. Sur le spectre RMN ^{13}C , la présence de deux signaux différents dans la région des carbones fortement déblindés (180 ppm) confirme la présence de deux groupements carboxylates situés dans un environnement chimique différent. Ce résultat semble être en accord avec la description du complexe réalisée dans la littérature qui indique la présence de deux groupements carboxylates coordonnants et de deux groupements carboxylates non coordonnants. De plus, deux signaux sont également observés vers 62 ppm correspondant aux groupements $-\text{CH}_2-$ situés soit en alpha de carboxylates coordonnants soit en alpha de carboxylates non coordonnants (2 et 3). Le spectre RMN ^1H a été utilisé ici pour vérifier l'absence de ligand non coordonné ainsi que l'absence de traces de solvant mais a également permis de montrer l'influence sur le spectre de la complexation de l'ion VO_2^+ par le ligand EDTA^{4-} . En effet, le spectre RMN ^1H du composé Na_4EDTA , correspondant au ligand libre déprotoné est constitué uniquement de deux singulets, un singulet vers 3,2 ppm

correspondant aux groupements $\text{-CH}_2\text{-}$ en alpha des carboxylates et un autre singulet vers 2,6 ppm correspondant aux $\text{-CH}_2\text{-}$ situés entre les deux atomes d'azote. On observe clairement une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie lorsque le ligand est coordonné à l'ion métallique (voir Figure II.5b). Cela indique que des protons situés sur le même carbone deviennent non équivalents par l'effet de la complexation et se couplent entre eux (couplage géminial). Sur base d'analyses COSY et HMQC, nous avons pu déterminer que certains signaux sortant à différents endroits du spectre sont liés l'un à l'autre (1 avec 1' et 3 avec 3') et sont situés sur des carbones équivalents. De part leur déplacement chimique plus faible, les signaux 1 et 1' sont clairement attribuables à des protons situés sur les carbones $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ qui sont par ailleurs équivalents en RMN ^{13}C . Par contre, les signaux 2, 3 et 3' peuvent aussi bien être attribués à des protons liés aux carbones C2 qu'à des protons liés aux carbones C3 (groupements $\text{-CH}_2\text{-}$ situés sur les fonctions carboxylates non coordinantes ou coordinantes). La forte influence de la complexation sur la position des protons 3 et 3' semble cependant indiquer que ceux-ci correspondent aux groupements $\text{-CH}_2\text{-}$ situés sur les fonctions carboxylates coordinantes. L'ensemble de ces résultats met en évidence l'influence de la rupture de symétrie de la molécule.

Il est intéressant de remarquer ici que, sur base de la formulation proposée et en considérant la présence de carboxylates coordinants et non coordinants, plusieurs isomères peuvent être obtenus (Figure II.6). D'une part, le complexe possède deux isomères géométriques cis et trans. D'autre part, pour chacun de ces isomères géométriques, l'isomère α et l'isomère β peuvent être rencontrés. Sur base de la littérature, l'isomère géométrique cis est l'isomère rencontré dans les conditions de synthèse utilisées dans ce travail.^{158,159} Les isomères α et β sont, a priori, en équilibre en solution et la

dynamique de la technique RMN ne permet pas de les distinguer l'un de l'autre.

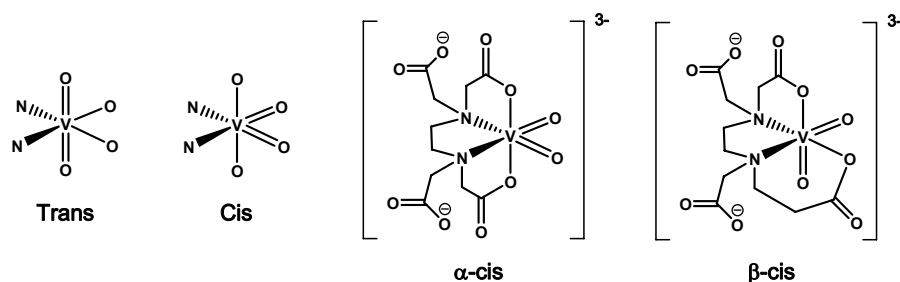


Figure II.6. Isomères possibles du complexe $[V(O)_2(EDTA)]^{3-}$

II.2.2 Complexe de bismuth(III)

De la même manière que pour le complexe de vanadium, les spectroscopies Raman et infrarouge ont été utilisées pour caractériser le complexe de bismuth (Figure II.7). En spectroscopie infrarouge, outre la présence des bandes associées aux vibrations O-H de l'eau adsorbée à la surface de l'échantillon et de l'eau de cristallisation, deux bandes associées au stretching des carboxylates sont détectées vers 1600 cm^{-1} indiquant que deux modes de coordination différents sont obtenus à l'état solide comme décrit dans la littérature.¹⁶⁰ La structure cristalline de ce complexe indique en effet la présence de carboxylates pontants et non pontants (Figure II.8). En outre, le nombre de coordination du complexe est de 8 avec une géométrie de type prisme trigonale bicoiffé. Ce résultat est confirmé par la spectroscopie Raman. En effet, contrairement au complexe de vanadium, le complexe de bismuth donne un signal Raman plus important. La présence de plusieurs bandes Raman à des nombres d'ondes légèrement supérieurs à 1600 cm^{-1} semble à nouveau indiquer la présence de différents modes de coordination.

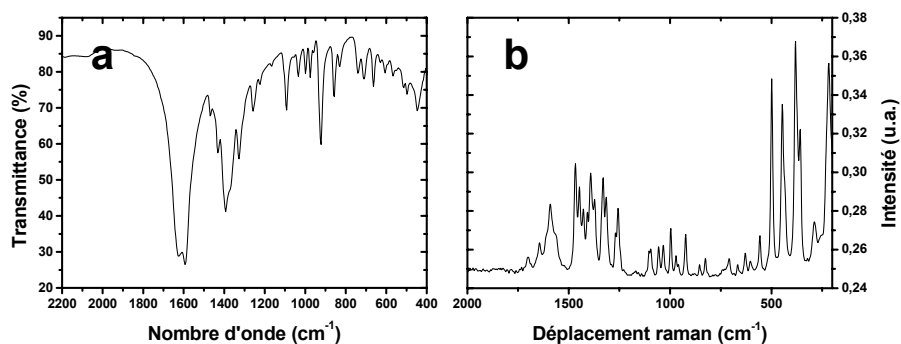


Figure II.7. Spectres (a) infrarouge et (b) Raman du complexe $(\text{NH}_4)[\text{Bi}(\text{EDTA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

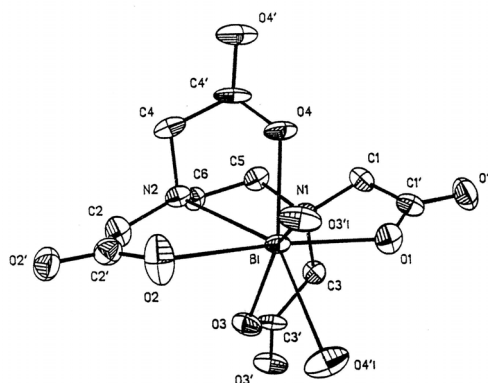


Figure II.8. Figure ORTEP du complexe $\text{Bi}(\text{HEDTA})$ tel que décrit dans la littérature.¹⁶⁰ Les atomes O3'i et O4'i viennent d'une molécule voisine et les groupements carboxylates associés sont pontants.

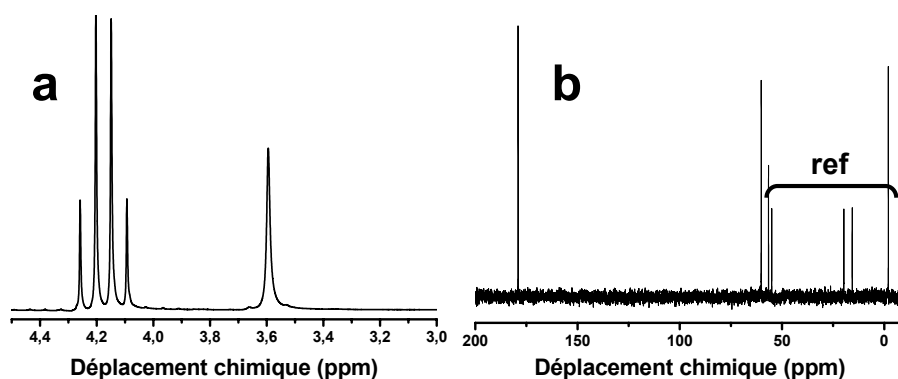


Figure II.9. Spectres RMN (a) ^1H et (b) ^{13}C du complexe $(\text{NH}_4)[\text{Bi}(\text{EDTA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ref = 2,2-diméthyl-2-silapentane-5-sulfonate de sodium (DSS)

A l'instar du complexe de vanadium, on observe pour le complexe de bismuth une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie en RMN ^1H par rapport au ligand EDTA^{4-} libre. La rupture de symétrie induit en effet une non-équivalence des deux protons situés sur le même carbone. Il semble que les protons situés sur les groupements $-\text{CH}_2-$ en alpha des carboxylates soient plus affectés que les protons situés sur les groupements $-\text{CH}_2-$ entre les deux atomes d'azote. En effet, le signal correspondant à ces derniers reste sous forme de singulet même après complexation alors que les premiers sortent sous forme de deux doublets avec effet toit. Le spectre RMN ^{13}C du complexe est constitué de deux pics distincts, les autres pics étant dus à la présence d'une référence interne. La présence d'un seul pic vers 180 ppm indique qu'en solution, il y a perte de la coordination pontante suggérée, à l'état solide, par les résultats IR et Raman.

II.2.3 Complexes d'yttrium(III), de lanthane(III) et de lanthanides(III)

a) Caractérisation structurale

Spectroscopies infrarouge et Raman

Comme les complexes de vanadium et de bismuth, les complexes d'yttrium et de lanthanides synthétisés ont été analysés par spectroscopie infrarouge et Raman. L'allure générale des spectres obtenus reste sensiblement la même quel que soit le complexe. A titre d'exemple, les spectres IR et Raman du complexe à base de Dy^{3+} sont présentés à la Figure II.10. L'ensemble des résultats obtenus sont présentés à l'annexe VIII.1.4 (p280).

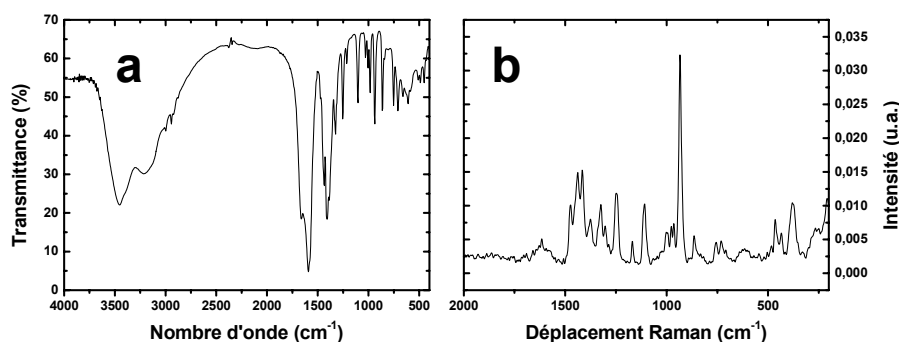


Figure II.10. Spectres (a) IR et (b) Raman du complexe $(\text{NH}_4)\text{Dy}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_4$

Dans tous les cas, on observe des valeurs relativement proches entre les bandes IR observées au sein des complexes et les bandes associées à la forme déprotonée du ligand H_4EDTA . Cette observation confirme la déprotonation complète du ligand au sein des complexes en accord avec la stœchiométrie proposée et confirmée par analyse élémentaire (cfr Tableau 1, p 41). Cependant, dans la zone du stretching antisymétrique des carboxylates ($1700\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$), le nombre de bandes correctement résolues varie

sensiblement d'un complexe à l'autre. Dans la majorité des cas, une seule bande symétrique (ou légèrement asymétrique) est observée (Eu, Er, Sm, Gd et Pr). Le spectre IR des autres complexes contient deux ou trois bandes dans cette région indiquant que les carboxylates y jouent un rôle structural sensiblement différent (Tm, Dy, La et Y). Cependant, étant donné la largeur de ces bandes, il est difficile d'exclure la présence de différents modes de coordination des carboxylates au sein des premiers complexes (Eu, Er, Sm, Gd et Pr). De plus, les complexes à base de lanthanides requièrent un nombre de coordination élevé (8-9) et, sur base de la littérature, nous pouvons affirmer que l'ensemble des carboxylates du ligand sont coordinants. Cependant, au sein du réseau cristallin, les carboxylates peuvent se trouver dans un environnement légèrement différent ce qui pourrait expliquer la présence de plusieurs bandes $\nu_{as}(\text{COO})$ sur les spectres IR. En particulier, les interactions de type ponts hydrogène avec les molécules d'eau et les contre-ions ammonium peuvent modifier légèrement la position du stretching $\nu_{as}(\text{COO})$ sur le spectre.

Les faibles écarts entre la position des bandes IR au sein du complexe par rapport au ligand libre déprotoné mettent en évidence le caractère faiblement covalent de la liaison de coordination. En effet, une liaison de coordination possédant un caractère plus fortement covalent conduirait à des déplacements de bandes plus importants entre le complexe et le ligand libre. On remarque cependant un léger déplacement de la bande d'élongation C-N des différents complexes vis-à-vis du ligand, ce qui semble indiquer une coordination entre l'azote du ligand et le métal coordonné.

De manière générale, la spectroscopie Raman de ces complexes apporte peu d'informations complémentaires. En effet, le signal obtenu est relativement faible et, de plus, le rapport signal/bruit de la zone caractéristique de l'élongation des carboxylates est encore moins bon.

Résonance magnétique nucléaire

Dans cette partie, les complexes doivent être classifiés en deux groupes distincts. Les complexes synthétisés peuvent être soit diamagnétiques (Y, La, Lu), soit paramagnétiques (Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm). En effet, les ions de lanthanide Ln^{3+} de cette série possèdent une configuration $4f^n$ et, à l'exception près du Lu^{3+} ($n = 14$), ils sont donc tous paramagnétiques. Cette caractéristique va conduire à un déplacement des pics obtenus en résonance magnétique nucléaire (appelé « shift paramagnétique ») ainsi qu'à un élargissement important de ces pics. Cet élargissement sera particulièrement gênant car il rend, a fortiori, plus difficile la détection du signal RMN. De plus, l'effet paramagnétique peut conduire à un déplacement des signaux en dehors de la fenêtre de déplacement chimique habituellement étudiée.

Dans le cadre de ce travail, étant donné que ces complexes sont déjà décrits tels quels ou sous une forme analogue dans la littérature, les spectres RMN obtenus pour les complexes paramagnétiques ne seront pas étudiés en détail. Cependant, ceux-ci permettent de confirmer l'absence de ligand non coordonné ainsi que l'absence de solvant résiduel.

Les spectres obtenus pour les complexes à base des ions diamagnétiques Y^{3+} , La^{3+} et Lu^{3+} ont une allure semblable à celle des spectres RMN ^1H et ^{13}C du complexe à base de bismuth (Figure II.9). En particulier, tout comme dans le cas du complexe à base de bismuth, les spectres RMN ^{13}C de ces complexes présentent un seul pic vers 180 ppm associé aux groupements carboxylates. Cela confirme qu'un seul mode de coordination est présent et que tous les carboxylates sont coordinants. Les déplacements chimiques de ces composés ainsi que leur attribution sont présentés à l'annexe VIII.1.4 (p 280).

A titre d'information, le nombre de coordination de ces complexes est généralement de neuf et le polyèdre de coordination est un antiprisme carré monocoiffé.

b) Mesures optiques

Comme présenté dans l'introduction, les ions de lanthanide présentent des propriétés optiques particulièrement intéressantes. Ces propriétés sont donc fréquemment étudiées qu'il s'agisse de matériaux de type oxyde ou de composés de coordination. De plus, ces études permettent souvent de tirer des informations structurales sur l'environnement immédiat de l'ion de lanthanide. Afin de compléter leur caractérisation, les complexes à base d'ions Ln^{3+} synthétisés ont été étudiés par spectroscopie électronique UV-Vis en mode réflectance diffuse, par spectroscopie d'émission sur solide et en solution aqueuse. Outre la comparaison de leurs propriétés optiques avec les résultats obtenus dans la littérature, l'objectif est également d'obtenir des informations sur le nombre de molécules d'eau impliquées dans leur sphère de coordination. Dans ce cadre, les temps de vie de certains des complexes ont pu être déterminés à l'état solide, en solution aqueuse et en solution dans l'eau deutérée. En effet, la différence des temps de vie des complexes lorsque ceux-ci sont placés soit en solution aqueuse, soit dans l'eau deutérée est représentative de l'effet de quenching des vibrateurs O-H présents dans les molécules d'eau.

Spectres d'absorption et d'excitation

Connaître les propriétés d'absorption des complexes est nécessaire avant d'évaluer et d'étudier leurs propriétés d'émission. Pour cela, les propriétés de réflectance diffuse des complexes ont été étudiées. La Figure

II.11 illustre à titre d'exemple les résultats obtenus pour $(\text{NH}_4)\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{7,5}$ et $(\text{NH}_4)\text{Dy}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_6$.

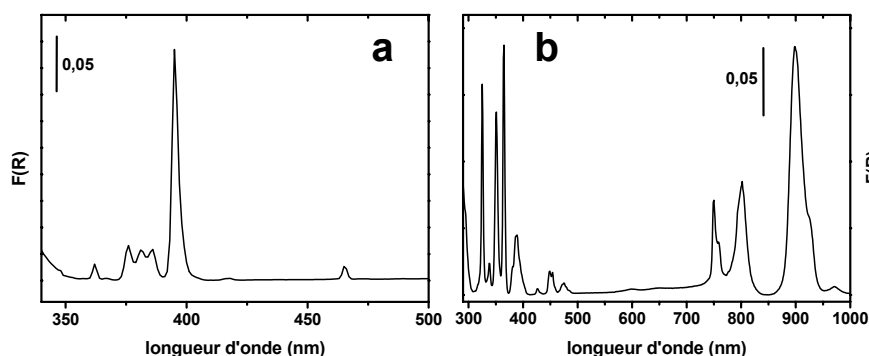


Figure II.11 Spectres UV-Visible de réflectance diffuse de (a) $(\text{NH}_4)\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{7,5}$ et (b) $(\text{NH}_4)\text{Dy}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_6$

La partie la plus intéressante du spectre est celle située généralement au-delà de 300 nm et est constituée des bandes associées aux transitions f-f caractéristiques de l'ion de lanthanide lui-même. Le diagramme d'énergie de ces niveaux électronique est repris à l'annexe VIII.2 (p 286) pour les ions de lanthanide. Dans tous les cas, l'absorption est extrêmement faible étant donné le caractère interdit de ces transitions. Les bandes les plus importantes de ces complexes sont reprises à l'annexe VIII.1.5 (p 284). Il est particulièrement intéressant de comparer ces résultats avec les spectres d'excitation obtenus sur le complexe solide. Dans le cas du complexe à base d'euporium(III), le spectre d'excitation a été enregistré en prenant la valeur de 580 nm comme longueur d'onde d'émission. Cette longueur d'onde correspond à l'une des bandes d'émission les plus les intenses de l'ion Eu^{3+} et correspond à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Comme on peut le voir à la Figure II.12, ce spectre d'excitation se superpose parfaitement au spectre de réflectance diffuse du complexe indiquant que l'excitation vers l'ensemble des niveaux électroniques compris dans cette région et observés par réflectance diffuse

permet le peuplement du niveau $^5D_0$ qui peut alors se désexciter de manière radiative. Cette superposition est également observée pour les autres ions de lanthanide.

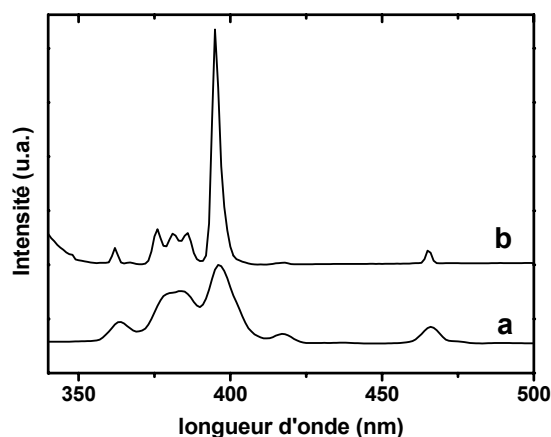


Figure II.12. Spectres normalisés (a) d'excitation ($\lambda_{em} = 580$ nm) et (b) de réflectance diffuse de $(NH_4)Eu(EDTA)(H_2O)_{7.5}$

Spectres d'émission

Les spectres d'émission ont été enregistrés pour l'ensemble des complexes de lanthanides synthétisés sur base des spectres d'excitation et des spectres de réflectance diffuse. Les bandes caractéristiques de l'ion de lanthanide étudié ont été observées pour chacun des complexes. L'exemple du complexe d'euprimum(III) est illustré à la Figure II.13. L'annexe VIII.1.5 (p 284) reprend la position des bandes d'émission les plus importantes pour chaque complexe.

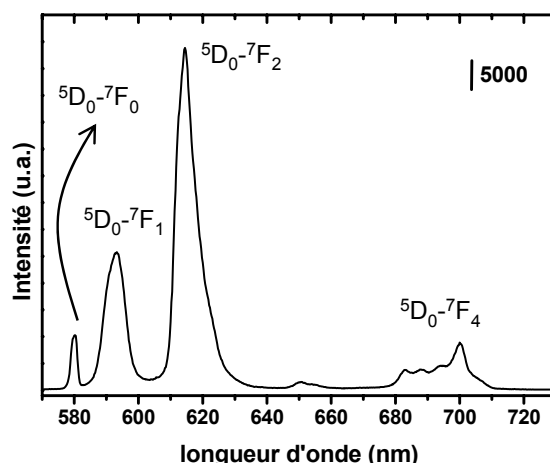


Figure II.13. Spectre d'émission du complexe solide $(\text{NH}_4)\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{7.5}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$)

Temps de vie

L'objectif de cette partie du travail est d'étudier les temps de vie des complexes de lanthanide synthétisés lorsque ceux-ci sont placés soit en solution aqueuse, soit dans l'eau deutérée. En effet, les oscillateurs O-H, comme ceux présents dans les molécules d'eau coordinantes, sont connus pour être les quenchers de luminescence des ions de lanthanide les plus efficaces à la fois à l'état solide et en solution.¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ Cette particularité provient de la fréquence de vibration relativement élevée associée à certains modes de vibration de ces oscillateurs ($3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$). Par conséquent, la relaxation non radiative des centres Ln^{3+} par excitation simultanée de plusieurs de ces modes de vibrations (phonons) est possible (« multi-phonon emission »). En outre, cette relaxation est réalisée par un transfert d'énergie de type Förster. A l'opposé, les vibrateurs O-D possèdent une fréquence de vibration plus faible (2600 cm^{-1}) et l'efficacité du quenching est donc bien plus basse. La probabilité de transitions multi-phonons décroît en effet de manière exponentielle lorsque le nombre de phonons requis augmente car

l'écart énergétique entre l'état fondamental et l'état excité de l'ion Ln^{3+} doit être comblé par le passage à des sous-niveaux de vibrations plus élevés. On considère en outre les vibrateurs O-D comme étant environ 200 fois moins efficaces que les vibrateurs O-H pour quencher l'émission de l'ion Eu^{3+} . Il y a donc une grande différence d'efficacité en terme de quenching qu'il est intéressant d'étudier par la mesure des temps de vie des complexes en solution aqueuse et dans l'eau deutérée. Plus le quenching est efficace, plus les temps de vie mesurés seront faibles. On considère que les molécules d'eau présentes au sein de la sphère de coordination sont toutes échangeables par des molécules de D_2O . Cet échange s'accompagne donc par une augmentation importante des temps de vie des états excités des ions Ln^{3+} puisque de bons quenchers (H_2O) sont remplacés par de mauvais quenchers (D_2O). De manière intuitive, il semble logique de dire que la différence entre les temps de vie dans l'eau et dans le D_2O est fortement liée au nombre de molécules d'eau échangeables présentes au sein de la sphère de coordination du complexe. En effet, plus le nombre de quenchers (les molécules de D_2O remplaçant les molécules d'eau) est important, plus la probabilité de relaxation non radiative est importante.

Dans ce contexte, l'utilisation d'un laser pulsé et d'un détecteur du type '*Single photon counting*' permet, par spectroscopie résolue en temps, la détermination des temps de vie d'espèces excitées. Grâce à cette technique, le nombre de photons émis par unité de temps peut être enregistré et, lorsqu'un seul site émetteur est présent, l'intensité émise suit une loi de décroissance mono-exponentielle :

$$I(t) = I_0 \times \exp(-k \times t)$$

où k est la constante de désexcitation (ms^{-1}) et t le temps après impulsion (ms).

En considérant comme négligeable la modification du quenching due à la présence d'autres oscillateurs contenant des protons échangeables XH , on peut considérer que plus le nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination est important, plus l'échange de l'ensemble de celles-ci par des molécules de D_2O aura un impact important sur les temps de vie (et donc sur les constantes de désexcitation). Autrement dit, la différence des constantes de désexcitation entre la solution aqueuse et la solution de D_2O sera d'autant plus importante que le nombre de molécules d'eau coordonnées, q , est élevé ce qui s'exprime par la relation :

$$q = A(k_{H_2O} - k_{D_2O})$$

où A est une constante proportionnelle variant en fonction de l'ion de lanthanide et indiquant la sensibilité de cet ion par rapport au quenching par des vibrateurs O-H. Dans ce travail, ces valeurs ont été tirées de la littérature et valent $2,54 \cdot 10^{-2}$, 1,05, $2,11 \cdot 10^{-2}$ pour respectivement Sm^{3+} , Eu^{3+} et Dy^{3+} (avec k en ms^{-1}).^{170,171} Les autres ions de lanthanide étudiés ne possèdent malheureusement pas de transitions excitables dans la gamme de longueur d'onde accessibles par les appareils mis à notre disposition, présentent un temps de vie trop court pour être mesurables par ceux-ci ou encore n'émettent pas suffisamment que pour pouvoir enregistrer un signal significativement différent du bruit de fond.

Dans ce contexte, les complexes de samarium, europium et dysprosium ont été dans un premier temps analysés avec un simple spectrofluorimètre afin de déterminer leurs spectres d'excitation et d'émission dans l'eau et dans le D_2O . Il apparaît que, comme attendu, aucune différence significative n'est enregistrée entre les spectres obtenus dans l'eau ou dans le D_2O . En

outre, aucune différence notable n'apparaît non plus lorsque ces spectres sont comparés avec ceux pris sur l'échantillon solide.

Sur base de ces résultats et en collaboration avec le laboratoire Lumilab du Prof. Poelman (UGent), les temps de vie des états excités de ces complexes ont été déterminés. Le Tableau 2 présente les temps de vie des échantillons solides et des solutions aqueuses et deutérées (p 67). A la Figure II.14 est présenté le graphique portant l'intensité détectée et normalisée en fonction du temps obtenu pour le complexe de Sm^{3+} . Il apparaît que, dans de nombreux cas, une composante de décroissance rapide est observée et superposée à la courbe de décroissance lente et exponentielle caractéristique de l'ion Ln^{3+} . Cette composante est attribuée à une relaxation radiative à partir des niveaux d'énergie plus élevés. On observe par exemple, pour le complexe d'euporium(III) à l'état solide, que le spectre observé dans les premières microsecondes n'est pas identique à celui observé après des temps de relaxation plus longs. En effet, dans les premières microsecondes, certains des états excités plus énergétiques, et plus particulièrement le niveau électronique $^5\text{D}_1$, se relaxent de manière radiative et les bandes qui leur sont associées sont visibles sur le spectre (voir Figure II.15, p 68). Lorsque cet effet a été observé, l'affinement de la courbe de décroissance a été réalisé en superposant deux composantes mono-exponentielles et un temps de vie a été attribué à chacune de ces composantes. Pour la suite de la discussion, seule la composante de décroissance lente a été prise en considération. On peut cependant remarquer au sein du Tableau 2 que, dans le cas de l'ion Eu^{3+} , le rapport entre l'intensité associée à la composante de décroissance rapide (exp2) et celle associée à la composante de décroissance lente (exp1) est significativement plus élevé lorsque le complexe est placé dans une solution deutérée que lorsqu'il est placé dans l'eau. Cela semblerait donc indiquer que la proportion de sites émettant à partir du niveau électronique

$^5\text{D}_1$ dans les premières microsecondes est plus importante dans le cas de la solution deutérée ce qui peut s'expliquer par un quenching plus efficace de ce niveau $^5\text{D}_1$ par les molécules H_2O par rapport aux molécules D_2O .

Au sein des trois complexes étudiés, les temps de vie sont du même ordre de grandeur dans le solide et en solution aqueuse. A l'opposé, le temps de vie observé lors de l'analyse de la solution deutérée est, comme attendu, beaucoup plus élevé. Cela s'explique par la présence de molécules d'eau dans la sphère de coordination aussi bien dans le solide que dans la solution aqueuse. Ces molécules d'eau sont remplacées par des molécules de D_2O dans les solutions deutérées.

Tableau 2. Temps de vie et intensité associés à chacune des composantes utilisées pour l'affinement des courbes de décroissance obtenues pour les complexes $(\text{NH}_4)\text{A}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$ à l'état solide et en solution aqueuse et dans l'eau deutérée

		Sm			Dy			Eu		
		solide	H_2O	D_2O	solide	H_2O	D_2O	solide	H_2O	D_2O
exp 1	Intensité (a.u.)	1068	433	370	915	1063	984	985	942	724
	τ (μs)	6,09	6,65	45,00	1,91	5,59	31,49	470,00	320,00	2645,97
exp 2	Intensité (a.u.)	/	546	391	164	/	/	1250	100	500
	τ (μs)	/	1,59	5,98	0,09	/	/	1,60	6,50	50,00

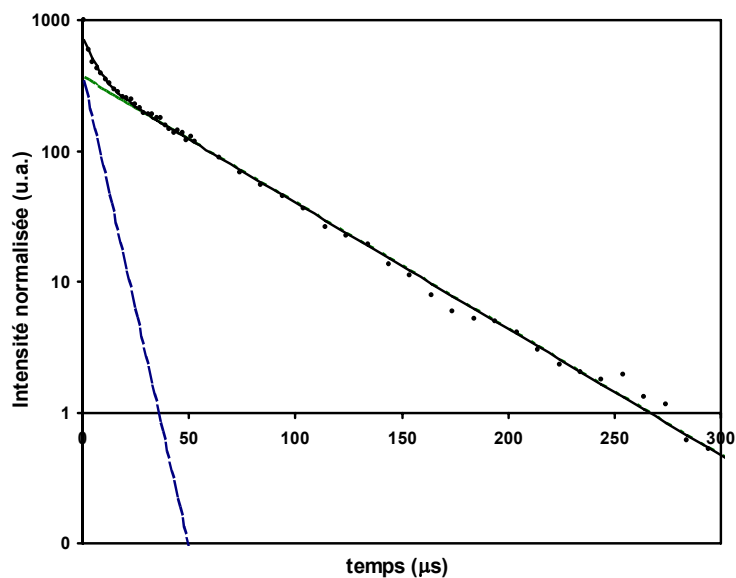


Figure II.14. Courbe expérimentale de décroissance de l'état excité $^4G_{5/2}$ du Sm^{3+} dans le complexe $(NH_4)Sm(EDTA)(H_2O)_x$ (intensité en échelle logarithmique), composantes (traits pointillés) et superposition de ces composantes (trait plein)

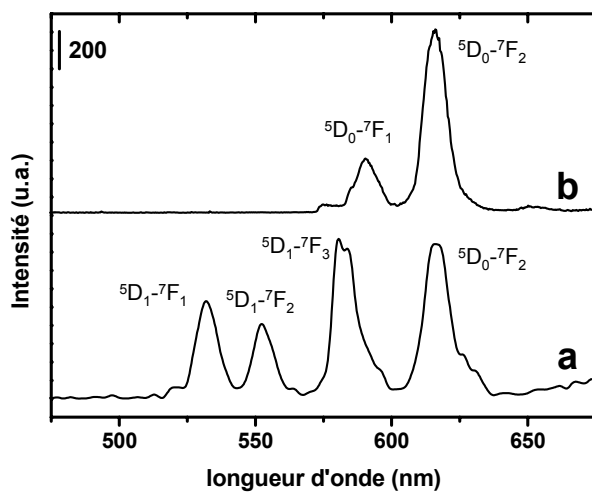


Figure II.15. Spectres d'émission du complexe $(NH_4)Eu(EDTA)(H_2O)_{7.5}$ solide (a) 1 μs après l'excitation et (b) entre 10 et 50 μs après l'excitation ($\lambda_{ex} = 337$ nm)

Sur base de ces résultats et en ne considérant que les constantes de vitesse associées aux temps de vie les plus longs, le nombre de molécules d'eau présentes au sein de la sphère de coordination a été calculé et inséré au sein du Tableau 3. On peut remarquer que les valeurs obtenues sont relativement proches d'un nombre entier indiquant la présence de trois molécules d'eau de coordination dans les trois complexes. L'écart par rapport à cette valeur provient probablement de l'incertitude restant sur ces chiffres. Cette incertitude sur $q \text{ H}_2\text{O}$ est généralement considérée comme étant comprise entre 0,2 et 0,4.¹⁷¹ La comparaison de ces résultats avec la littérature indique également une bonne adéquation entre les temps de vie observés et ceux reportés précédemment^{168,170-173} ainsi qu'entre les nombres de molécules d'eau trouvés dans ce travail et ceux observés lors de la résolution des structures cristallines.¹⁶⁴⁻¹⁶⁷ En outre, la coordination des ions aqua de lanthanide(III), $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ a été largement étudiée et il apparaît que leur nombre de coordination en solution varie entre 8 et 9 en fonction de la taille de l'ion.¹⁷⁴ Il est également bien connu que les ions Ln^{3+} requièrent généralement des nombres de coordination élevés et que les six sites de coordination du ligand EDTA ne suffisent pas à stabiliser le complexe et doivent être complétés par des molécules d'eau.

Tableau 3. Calcul du nombre de molécules d'eau, $q \text{ H}_2\text{O}$, à partir des temps de vie mesurés. $q \text{ H}_2\text{O}$ a été déterminé en multipliant Δk par $2,54 \cdot 10^{-2}$, $1,05$, $2,11 \cdot 10^{-2}$ pour respectivement Sm^{3+} , Eu^{3+} et Dy^{3+} .

A	$\tau \text{ H}_2\text{O}$ (ms)	$\tau \text{ D}_2\text{O}$ (ms)	$k \text{ H}_2\text{O}$ (ms^{-1})	$k \text{ D}_2\text{O}$ (ms^{-1})	Δk	$q \text{ H}_2\text{O}$
Eu	320	2646	3,13	0,38	2,75	2,9
Sm	6,65	45	150,38	22,22	128,15	3,3
Dy	5,59	31,49	178,89	31,76	147,13	3,1

II.3. Résumé

Cette partie du travail a permis la synthèse et la caractérisation très complète de composés de coordination à base du ligand EDTA⁴⁻ et de différents ions métalliques (La³⁺, Bi³⁺, Y³⁺, Ln³⁺, V⁵⁺ et Nb⁵⁺). La détermination de la formule moléculaire et la vérification de la pureté des produits a été réalisée principalement par analyse élémentaire et analyse thermogravimétrique. Dans le cadre de ce travail, une connaissance exacte de la formulation des différents complexes à l'état solide est nécessaire puisque ceux-ci devront être engagés en quantités appropriées dans les différentes méthodes de préparation afin de respecter la stœchiométrie du métallate étudié.

D'autres techniques d'analyse ont permis de confirmer ces formulations mais également d'étudier de manière plus détaillée les aspects structuraux des complexes synthétisés. Ainsi, la résonance magnétique nucléaire et la spectroscopie infrarouge ont permis de mettre en évidence la présence dans certains cas de carboxylates non coordinants ou pontants. Les propriétés optiques des complexes de Sm, Eu et Dy ont été étudiées et la mesure des temps de vie de leurs états excités a permis d'étudier la coordination de ces ions au sein des complexes en solution et de confirmer la présence attendue de trois molécules d'eau dans leur sphère de coordination.

Chapitre III. Méthode des précurseurs moléculaires

Comme son titre l'indique, ce chapitre concerne l'utilisation de la méthode des précurseurs moléculaires multiples pour la préparation de différents métallates. Pour rappel, cette méthode consiste à utiliser des composés de coordination, dans ce cas-ci des complexes à base d'EDTA, et de les placer en solution, ici en solution aqueuse. Après avoir rassemblé les différentes solutions, le solvant est éliminé afin de former un solide mixte qui est calciné pour former l'oxyde. Cette méthode sera appliquée ici pour la préparation de vanadates AVO_4 ($A = Y, La, Ln, Bi$) dopés ou non dopés ainsi que pour la préparation de niobates $ANbO_4$ et A_3NbO_7 .

III.1. Préparation et étude de vanadates d'yttrium(III), de lanthane (III), de lanthanide(III) et de bismuth(III)

III.1.1 Aperçu des phases mixtes rencontrées dans les systèmes Y-V-O, Ln-V-O et Bi-V-O

Les phases du type vanadate présentent un intérêt particulier dans différents domaines de pointe et, plus particulièrement, ce sont des phases qui ont été fortement étudiées comme réseau hôte d'ions luminescents. L'objectif final de cette partie de la thèse consiste bien dans ce contexte à préparer des matériaux luminescents basés sur ce type de phases. Il semble néanmoins qu'une étude préliminaire des réseaux hôtes (non dopés) soit également nécessaire. La première partie consistera donc à appliquer la méthode des précurseurs moléculaires multiples à la préparation de vanadates simples du type AVO_4 . Par la suite, le travail consistera à synthétiser des systèmes plus complexes de type $Y_{1-x}A_xVO_4$, le but étant, entre autre, d'étudier les matériaux obtenus lorsque l'ion Y^{3+} est remplacé par des ions de lanthanide au sein du réseau YVO_4 ($A = Ln^{3+}$). En particulier,

l'objectif est de vérifier le mode d'incorporation de ces ions Ln^{3+} au sein du réseau vanadate. Celui-ci va en effet influencer significativement les propriétés de luminescence des matériaux vanadates dopés par des ions Ln^{3+} . En outre, nous nous sommes également intéressés à la substitution d'une partie des ions Y^{3+} par d'autres ions tels que Bi^{3+} et La^{3+} . Le but est dans ce cas de tenter la synthèse de nouvelles solutions solides telles que $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ et de les utiliser comme réseaux hôtes pour des ions Ln^{3+} afin de préparer de nouveaux matériaux luminescents de type $\text{Y}_{1-x-y}\text{Bi}_x\text{Eu}_y\text{VO}_4$ ($y \sim 0,03$).

Comme détaillé dans l'introduction, les vanadates d'yttrium et de lanthanide possèdent deux polymorphes, une phase quadratique de type zircon stable dans les conditions normales de température et de pression et une phase quadratique de type scheelite stable à plus haute température et pression. En outre, le vanadate de lanthane cristallise dans le système monoclinique avec une structure de type monazite. Le vanadate de bismuth quant à lui possède un polymorphisme plus complexe avec trois phases distinctes, deux phases quadratiques, de type zircon et scheelite, et une phase monoclinique de type fergusonite. La phase stable à température ambiante est la phase monoclinique (voir Figure I.7).

III.1.2 Méthodologie

La méthodologie utilisée pour la préparation des composés AVO_4 est illustrée à la Figure III.1. Lors de la préparation de matériaux plus complexes du type $\text{Y}_{1-x}\text{A}_x\text{VO}_4$, la méthodologie reste la même excepté que les précurseurs des ions Y^{3+} et A^{3+} sont introduits séparément en solution aqueuse en proportions appropriées comme illustré à la Figure III.2.

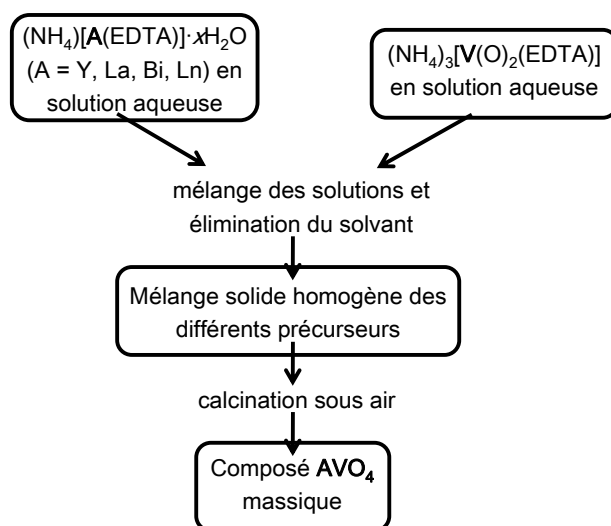


Figure III.1. Méthodologie utilisée pour la préparation des vanadates AVO_4 par la méthode des précurseurs moléculaires multiples

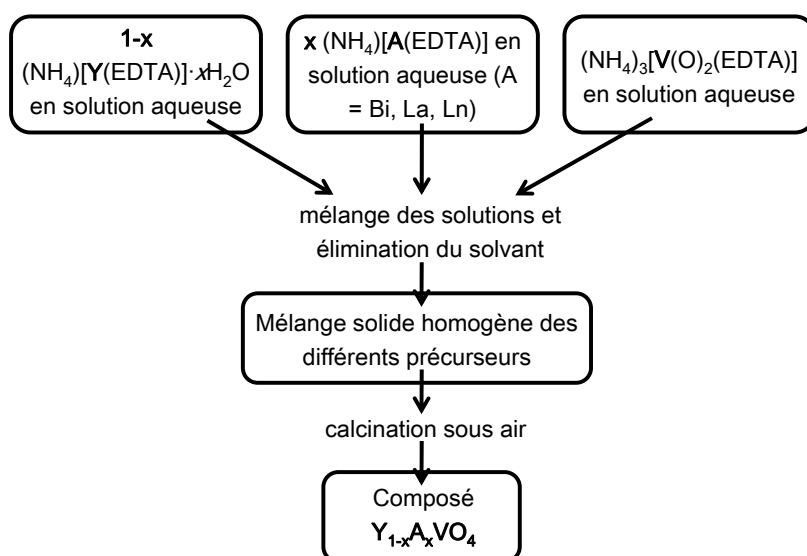


Figure III.2. Méthodologie utilisée pour la préparation des vanadates $Y_{1-x}A_xVO_4$ par la méthode des précurseurs moléculaires multiples

III.1.3 Vanadates du type AVO_4 ($A = Y, Ln$)

a) Etudes thermiques des mélanges de précurseurs

Le comportement thermique des mélanges solides de précurseurs obtenus après élimination du solvant a été étudié par analyse thermogravimétrique afin de déterminer les conditions nécessaires à la formation des métallates. Comme dans le cas des complexes seuls, la première étape de déshydratation est suivie par la combustion du précurseur en une succession de paliers différents (Figure III.3). Les différents précurseurs ont un comportement thermique proche l'un de l'autre et, dans tous les cas, la décomposition est complète à partir d'une température de 600°C.

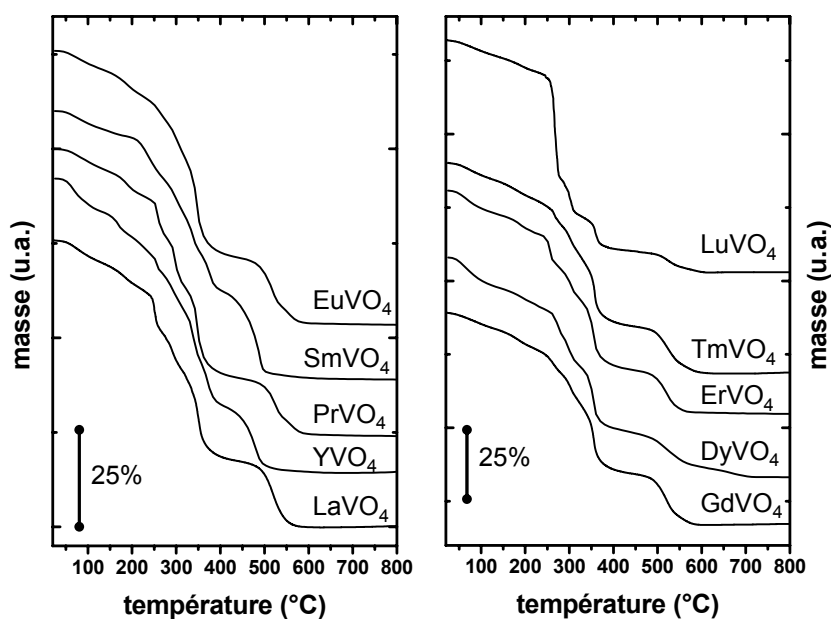


Figure III.3. Thermogrammes sous air des précurseurs moléculaires de AVO_4

Afin d'étudier l'influence sur les propriétés thermiques de la présence d'un mélange intime entre les différents complexes précurseurs au sein du

solide obtenu après élimination du solvant (voir méthodologie Figure III.1), le thermogramme de ce solide a été comparé avec le thermogramme d'un mélange mécanique préparé par simple broyage à sec des complexes solides. Ceci n'a été réalisé que pour le solide précurseur de YVO_4 (contenant donc les complexes d'yttrium et de vanadium), pris comme échantillon test, et les résultats sont présentés à la Figure III.4a. En outre, ce thermogramme a également été comparé avec la moyenne obtenue en additionnant les thermogrammes des deux complexes (Figure III.4b).

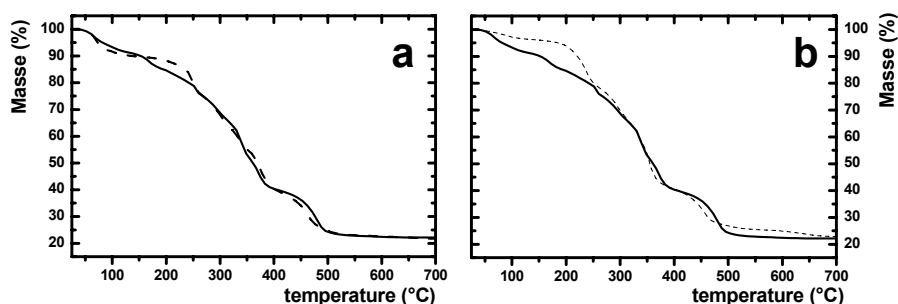


Figure III.4. Thermogrammes réalisés sous air. En trait plein : solide obtenu après mélange en solution des complexes d'yttrium et de vanadium et élimination du solvant. En trait pointillé : (a) mélange mécanique de ces deux complexes et (b) moyenne des thermogrammes de chacun des deux complexes

Il semble, sur base de ces résultats, qu'il y ait peu de différences entre le thermogramme du solide précurseur et celui du mélange mécanique (Figure III.4a). Cela indique que le mélange intime des deux complexes n'a pas d'influence particulière sur leur comportement thermique comparativement à un mélange grossier obtenu par simple broyage. De plus, la comparaison avec la moyenne des thermogrammes des deux complexes indique, elle aussi, peu de différences significatives avec celui du solide précurseur (Figure III.4b). La seule différence réside dans la perte des molécules d'eau mais, le procédé de précipitation étant différent dans les deux cas, cela peut facilement se comprendre. En effet, lors de leur synthèse, les complexes ont

été précipités par ajout d'un non-solvant alors que, lors de la préparation du solide mixte, la solution a été évaporée à sec. Ces résultats montrent que les complexes n'ont pas d'influence sur leur comportement thermique réciproques qu'ils soient mélangés de manière grossière ou intime.

b) Thermodiffraction X

Des études de thermodiffraction X ont également été réalisées sur quelques systèmes sélectionnés. Les diffractogrammes ont été enregistrés successivement à différentes températures après avoir laissé l'échantillon pendant 2 h à cette température. En fin d'analyse, un dernier diffractogramme a été mesuré à température ambiante. Les résultats obtenus pour le système Y-V sont présentés à la Figure III.5.

On remarque sur cette figure la cristallisation d'une phase oxyde à partir de la température de 500°C ainsi qu'une augmentation de la cristallinité de cette phase lorsque la température augmente. La plupart des pics observés correspondent à la phase YVO_4 du type Zircon (fiche JCPDS-ICDD 17-0341) excepté les pics à ~ 39 and 45° qui correspondent au support en platine. De 500 à 700°C, de faibles quantités d'oxydes simples Y_2O_3 ($2\theta \approx 29^\circ$) et V_2O_5 ($2\theta \approx 20, 26$ et 32°) sont également observées mais les pics correspondants disparaissent lorsque la température atteint 800°C. Des essais de calcination aux températures de 900 et 1000°C ont été également réalisés mais n'améliorent pas significativement la cristallinité de l'oxyde. La thermodiffraction a également été utilisée pour le solide précurseur de $Y_{0.5}Pr_{0.5}VO_4$ et les résultats indiquent un comportement similaire, c'est-à-dire l'apparition de la phase métallate vers 600°C et une cristallinité maximale à 800°C.

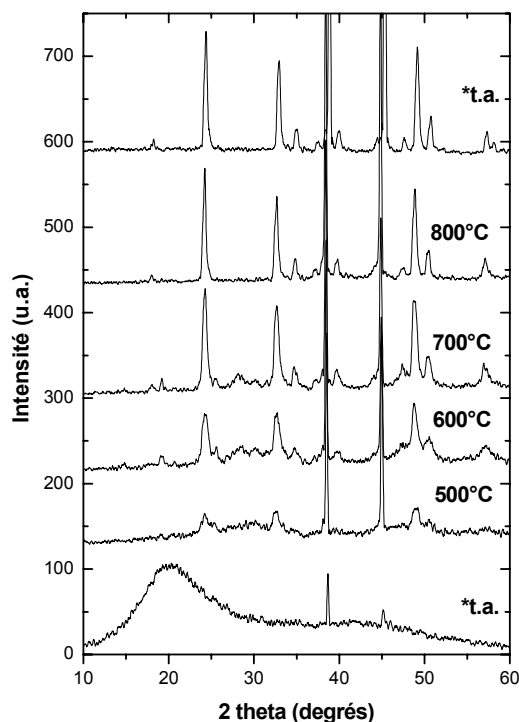


Figure III.5. Thermodiffractogrammes du précurseur Y-V-O précalciné à 300°C pendant 2 h. *t.a. = température ambiante

Sur base de ces résultats, les solides mixtes ont été calcinés à 800°C car cette température permet, non seulement la formation de la phase quadratique voulue mais également l'absence d'oxydes simples et l'obtention d'un matériau bien cristallin. Afin d'éviter la dispersion des réactifs en dehors du creuset par un chauffage trop rapide lors de la calcination, les solides précurseurs sont dans un premier temps calcinés à 300°C pendant 2h puis à 800°C pendant 6h avec un broyage intermédiaire.

c) Diffraction des rayons X sur poudre

Après calcination des solides mixtes à 800°C pendant 6h, la diffraction des rayons X sur poudre a été utilisée pour caractériser les matériaux

obtenus. Cette technique a permis de montrer que l'ensemble des composés AVO_4 synthétisés cristallisent dans le système tétragonal (structure du type zircon) excepté $LaVO_4$ qui cristallise dans le système monoclinique (structure du type monazite). A titre d'information, ces deux phases sont représentées à la Figure III.6. Il est connu que la tendance à former la phase monazite augmente dans la série des orthovanadates de lanthanide lorsque la taille de l'ion de lanthanide augmente. Cela s'explique par un nombre de coordination de l'ion Ln^{3+} plus élevé dans cette dernière phase (NC = 9) que dans la phase zircon (NC = 8).^{77,139} En effet, l'ion La^{3+} possède un rayon ionique particulièrement élevé par rapport aux autres ions de la série. Les rayons ioniques de l'ensemble des ions étudiés sont exposés à la Figure III.7.¹⁷⁵ A titre d'exemple, les diffractogrammes des vanadates YVO_4 et $LaVO_4$ sont présentés à la Figure III.8. Dans tous les cas, les pics de diffraction des oxydes simples ne sont pas détectés. Seules les phases quadratique de type zircon (fiche JCPDS-ICDD 17-0341) et monoclinique de type monazite (fiche JCPDS-ICDD 25-0427) sont respectivement observées pour les différents vanadates de lanthanide et le vanadate de lanthane.

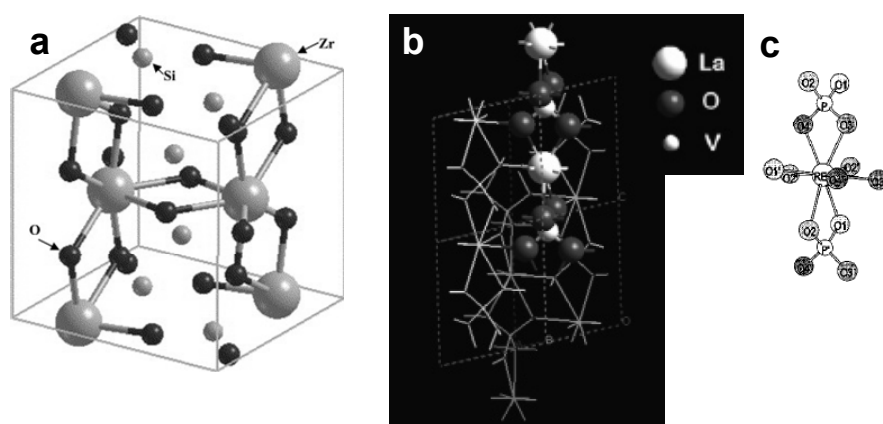


Figure III.6. Représentation de la maille de la phase (a) zircon $ZrSiO_4$ ¹⁷⁶ et (b) $LaVO_4$ de type monazite⁷⁷ et (c) représentation de l'environnement de l'ion RE^{3+} au sein de la phase monazite $REPO_4$ (RE = Rare Earth)¹⁷⁷

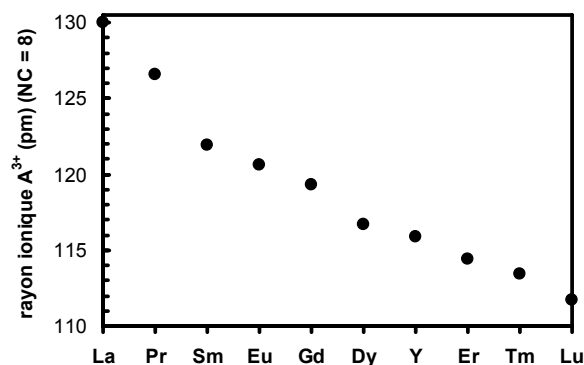


Figure III.7. Rayon ionique (pm) des ions A^{3+} avec un nombre de coordination de 8¹⁷⁵

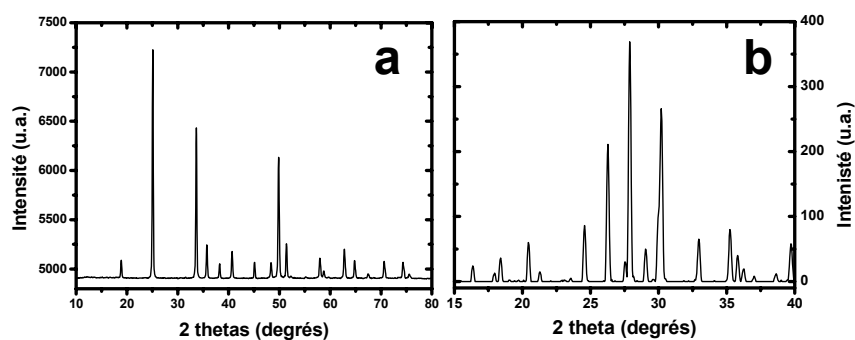


Figure III.8. Diffractogrammes X de (a) YVO_4 et de (b) $LaVO_4$

Les paramètres de maille des différents métallates (excepté $LaVO_4$) ont alors été calculés à partir des diffractogrammes obtenus et sur base du système tétragonal ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Pour cela, les pics les plus intenses caractérisés par les indices $(2\ 0\ 0)$ et $(1\ 1\ 2)$ ont été utilisés et introduits dans la relation qui unit les paramètres de maille à la distance de Bragg dans le cas d'un système tétragonal.[‡] Une corrélation linéaire entre ces paramètres et le rayon ionique des ions métalliques A^{3+} a été mise en

[‡] $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$; pour $2\ 0\ 0$: $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{a^2}$; pour $1\ 1\ 2$: $\frac{1}{d^2} = \frac{2}{a^2} + \frac{4}{c^2}$

évidence comme illustré à la Figure III.9. L'augmentation du rayon ionique des ions A^{3+} conduit logiquement à une dilatation de la maille.

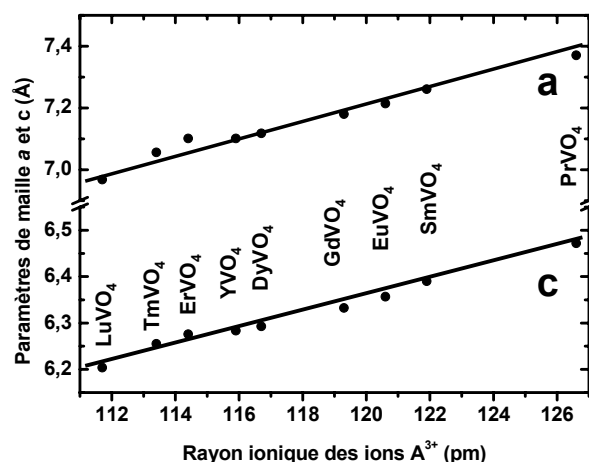


Figure III.9. Paramètres de maille a et c calculés sur base des diffractogrammes obtenus et portés en fonction du rayon ionique des ions A dans AVO_4 ($A = Y, Ln$)

Certains des matériaux AVO_4 étudiés ont également été préparés par méthode céramique. Il s'agit dans ce cas d'un simple broyage du métavanadate d'ammonium, NH_4VO_3 , et de l'oxyde simple A_2O_3 suivi de deux étapes de calcination successives ($A = Y, Pr, Gd, Sm$). Afin de se rapprocher des conditions de synthèse utilisées dans la méthode des précurseurs moléculaires, la première étape de calcination a lieu à $300^\circ C$ pendant 2h et la suivante a lieu à $1000^\circ C$ pendant 10h, un broyage intermédiaire étant effectué entre les deux étapes. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur les échantillons obtenus sont présentés à la Figure III.10.

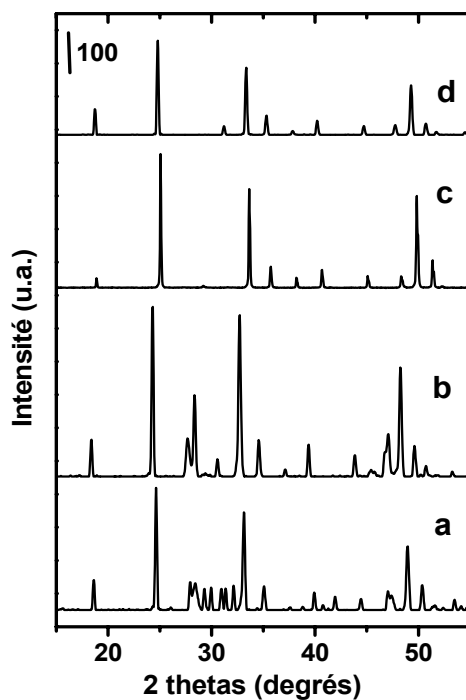


Figure III.10. Diffractogrammes X des vanadates AVO_4 préparés par méthode céramique (a) $SmVO_4$ (b) $PrVO_4$ (c) YVO_4 et (d) $GdVO_4$

Les diffractogrammes de poudre présentés ci-dessus indiquent que la nature des phases obtenues après calcination des mélanges broyés varie d'un système à l'autre. Dans le cas des composés YVO_4 et $GdVO_4$, seule la phase quadratique de type zircon a été détectée (Figure III.10c et d). Par contre, dans le cas de $SmVO_4$ et $PrVO_4$, certains pics de diffraction observés vers 27° et 28° ne correspondent pas à cette phase et n'ont pas pu être identifiés (Figure III.10). Ce résultat indique que, pour ces deux systèmes, un mélange de différentes phases est obtenu.

d) Spectroscopie Raman

Les spectres Raman obtenus pour les différents composés AVO_4 sont pratiquement tous similaires quel que soit l'ion de lanthanide A (excepté $A = La$) ce qui semble indiquer une fois de plus une grande similitude de structure entre ces différents matériaux. Deux exemples typiques de spectre Raman obtenu sont présentés à la Figure III.11. La signature Raman du composé $LaVO_4$ est significativement différente des autres composés AVO_4 (Figure III.11c). Cela s'explique par la cristallisation de cet oxyde dans la structure monazite monoclinique comme mis en évidence précédemment par DRX. La position des bandes Raman de ces matériaux est en accord avec la littérature^{77,178,179} et les signaux des oxydes simples éventuels ne sont pas observés. Les résultats obtenus pour YVO_4 et $EuVO_4$ ainsi que l'attribution des différentes bandes observées sont présentés au Tableau 4.

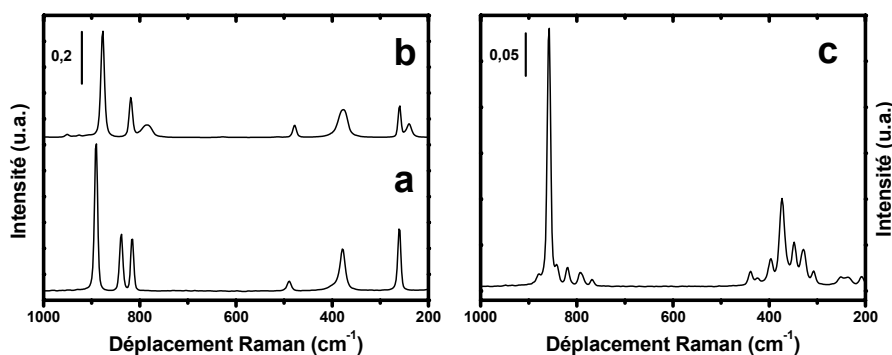


Figure III.11. Spectres Raman de (a) YVO_4 (b) $EuVO_4$ et de (c) $LaVO_4$

Tableau 4. Déplacements Raman observés (cm^{-1}) et symétrie des modes de vibration associés¹⁷⁸ pour YVO_4 et EuVO_4 préparés par la méthode des précurseurs moléculaires

Attribution	Déplacement Raman (cm^{-1})	
	YVO_4	EuVO_4
Modes externes (translation)		
E_g	261	240
Modes internes		
B_g	261	260
A_g	378	375
B_g	489	478
B_g	816	781
E_g	839	818
A_g	891	877

L'ensemble des bandes observées sont attribuées à la vibration du groupement VO_4 .¹⁷⁸ Deux types de modes de vibration de ce groupement sont distingués, des modes de vibration « internes » (mouvements internes du groupement tétraédrique VO_4) et des modes de vibration « externes » (translations et rotations du groupement VO_4 par rapport à l'ion Y^{3+}). La largeur de certaines bandes, et en particulier la bande située vers 380 cm^{-1} , peut être attribuée à la présence de plusieurs géométries des groupements VO_4 .³ En effet, outre la géométrie régulière observée dans la structure de type zircon parfaitement ordonnée (ZrSiO_4), il est possible de trouver des groupements vanadates ayant subi un mouvement de rotation.¹⁸⁰ Les environnements chimiques entre les deux géométries étant sensiblement différents, la position des modes normaux de vibration internes des groupements VO_4 peut également varier, conduisant à la présence de deux composantes lorentziennes au sein d'une même bande. De plus, la proportion de sites réguliers et irréguliers au sein des matériaux dépend à la

fois de la nature de ce matériau et de la température. En effet, d'une part, la réorientation des groupements vanadates est favorisée lorsque la température augmente, et, d'autre part, la barrière de potentiel à franchir pour atteindre cette réorientation dépend de la nature du vanadate. Elle est, par exemple, plus importante dans YVO_4 que dans d'autres vanadates de lanthanides conduisant à une proportion relative de sites irréguliers relativement faible à température ambiante pour le vanadate d'yttrium. La bande observée est de ce fait moins large et seule une légère asymétrie est détectée. On peut également observer une dégénérescence des niveaux d'énergie du mode externe E_g et du mode interne B_g vers 260 cm^{-1} dans YVO_4 alors que cette dégénérescence est levée dans les autres vanadates de lanthanides (voir Tableau 4).

Malgré la ressemblance des différents spectres, il apparaît que la position des bandes Raman varie sensiblement d'un échantillon à l'autre. Sur base de cette observation, la position de la bande correspondant à la vibration de symétrie A_g située vers 890 cm^{-1} a été suivie et portée en graphique en fonction du rayon de l'ion A^{3+} comme illustré à la Figure III.12 (excepté pour $A = \text{La}$).

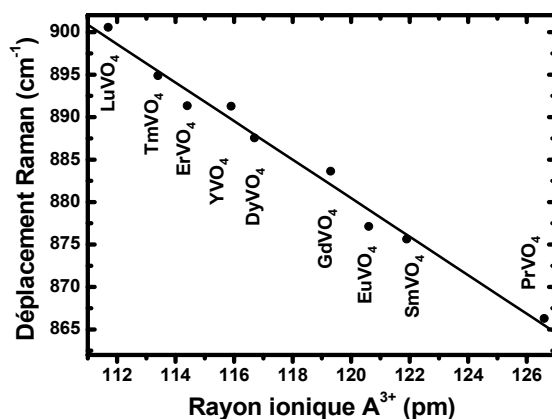


Figure III.12. Déplacement Raman de la bande associée au mode externe de vibration de symétrie A_g situé vers 890 cm^{-1} en fonction du rayon ionique de l'ion A^{3+} (excepté $A = \text{La}$)

De nouveau, une corrélation linéaire apparaît entre le déplacement Raman et le rayon ionique de l'ion Ln^{3+} . Cette diminution du déplacement Raman lorsque le rayon ionique augmente peut être relié à la variation du volume de la maille. En effet, Escobar et Baran ont calculé les constantes de force des liaisons V-O dans des vanadates de terre rare et ont pu ainsi mettre en évidence une diminution de la force de la liaison et par conséquent de leur fréquence de vibration lorsque l'on passe de LuVO_4 à LaVO_4 .¹⁸¹ Cette diminution de la force de la liaison lorsque le rayon ionique augmente donne lieu à une augmentation des distances de liaisons V-O et donc à une augmentation du volume de la maille comme observé par diffraction des rayons X (Figure III.9, p 80).

e) Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique a permis d'étudier la morphologie des échantillons préparés dans différentes conditions de calcination (différentes températures, avec ou sans étape de précalcination). Comme déjà exposé

précédemment, les conditions standards choisies pour la préparation des vanadates par la méthode des précurseurs moléculaires consistent en une première étape de précalcination à 300°C pendant 2h suivie d'une étape de calcination à 800°C pendant 6h. Les échantillons préparés de cette manière présentent la morphologie illustrée à la Figure III.13. Celle-ci est constituée de très petites particules (< 100 nm) accolées les unes aux autres, formant à plus faible grossissement des surfaces relativement lisses avec à certains endroits présence de « cratères » de différentes tailles.

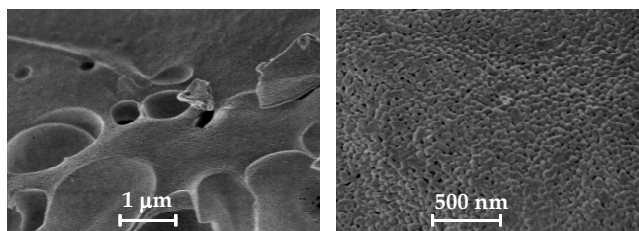


Figure III.13. Images MEB du précurseur de LuVO_4 calciné à 800°C avec précalcination à 300°C pendant 2h

Il apparaît que cette morphologie est fortement influencée par les conditions de calcination et particulièrement par la température. En effet, après précalcination des échantillons, différentes températures ont été testées et la morphologie des matériaux obtenus a été étudiée. Il apparaît ainsi qu'après calcination du précurseur de YVO_4 à 500°C pendant 6h, la surface du matériau obtenu est constituée de quelques « bulles » de différentes tailles (Figure III.14a). Mais, comme vu précédemment, lorsque le précurseur est porté à 800°C pendant 6h, ces bulles ont disparu pour laisser place à des « cratères » (Figure III.14b). Il semblerait donc que, lors de la décomposition du précurseur, les gaz libérés conduisent à une explosion des « bulles » précédemment observées. A titre de comparaison, la Figure III.14c illustre les résultats obtenus pour le vanadate d'yttrium préparé par réaction à l'état solide entre les deux oxydes simples. On observe que la morphologie

des composés préparés par cette méthode céramique est totalement différente de celle obtenue pour les vanadate préparés par la méthode des précurseurs moléculaires. On obtient en effet ici des particules de grande taille ($\geq 1 \mu\text{m}$) et non poreuses.

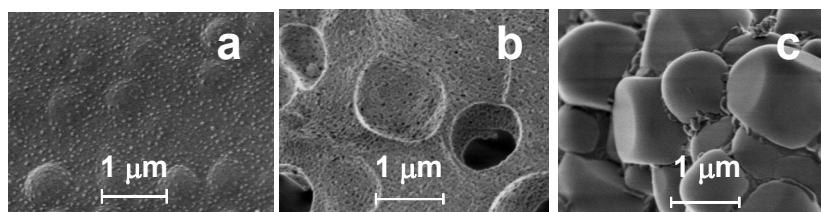


Figure III.14. Images MEB du précurseur de YVO_4 précalciné à 300°C pendant 2h et calciné à (a) 500°C (b) 800°C et (c) YVO_4 préparé par réaction à l'état solide entre Y_2O_3 et NH_4VO_3 à 1000°C

Les mêmes matériaux préparés par la même méthode mais sans étape de précalcination présentent une morphologie différente. En effet, les matériaux obtenus à la température de 800°C sans précalcination sont constitués de particules de forme régulière et de plus grande taille. A titre d'exemple, les résultats obtenus pour les vanadates YVO_4 et PrVO_4 préparés à 800°C sans étape de précalcination sont illustrés à Figure III.15c et à la Figure III.16c respectivement. Cependant, il est intéressant de remarquer que certains échantillons préparés sans précalcination mais à des températures plus faibles (500 et 600°C) présentent la même morphologie que ceux préparés à 800°C avec précalcination (petites particules accolées). Les résultats obtenus pour YVO_4 et PrVO_4 préparés à ces températures sont illustrés à la Figure III.15a et Figure III.16a. Cela peut s'expliquer par les faibles valeurs des températures utilisées, ces basses températures défavorisant le phénomène de frittage.

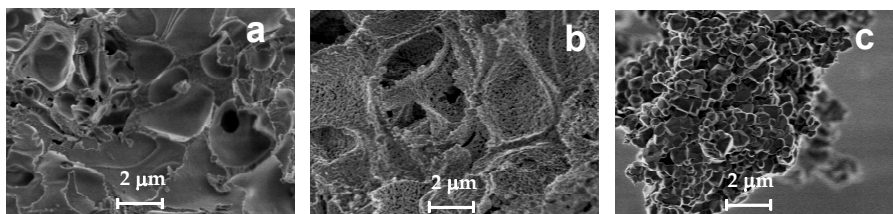


Figure III.15. Images MEB du précurseur de YVO_4 calciné à (a) 600°C sans précalcination (b) 800°C avec précalcination à 300°C pendant 2h et (c) 800°C sans précalcination

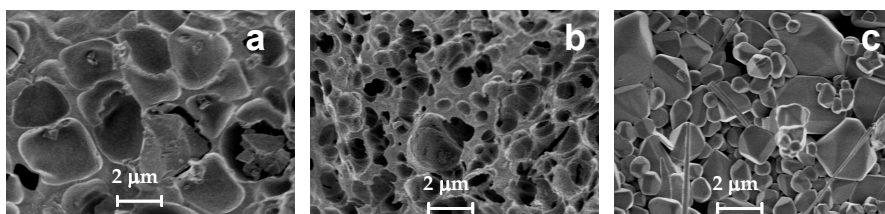


Figure III.16. Images MEB du précurseur de PrVO_4 calciné à (a) 600°C sans précalcination (b) 800°C avec précalcination à 300°C pendant 2h et (c) à 800°C sans précalcination

f) Spectroscopie des photoélectrons

Certains vanadates synthétisés ont également été analysés par XPS. En particulier, le vanadate d'yttrium a été étudié de manière plus détaillée. Pour ce matériau, les pics qui ressortent dans le spectre général illustré à la Figure III.17 sont les pics caractéristiques des atomes d'yttrium (Y_{3d} , Y_{3p} , Y_{3s}), de vanadium (V_{2p} et V_{2s}), du carbone contaminant (C_{1s}) et de l'oxygène (O_{1s} et O_{KLL}).

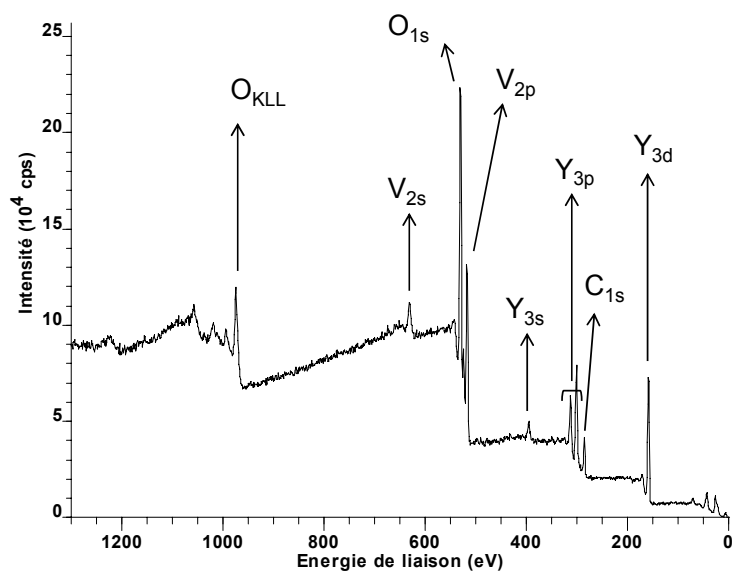


Figure III.17. Spectre XPS général obtenu pour YVO_4 préparé par la méthode des précurseurs moléculaires

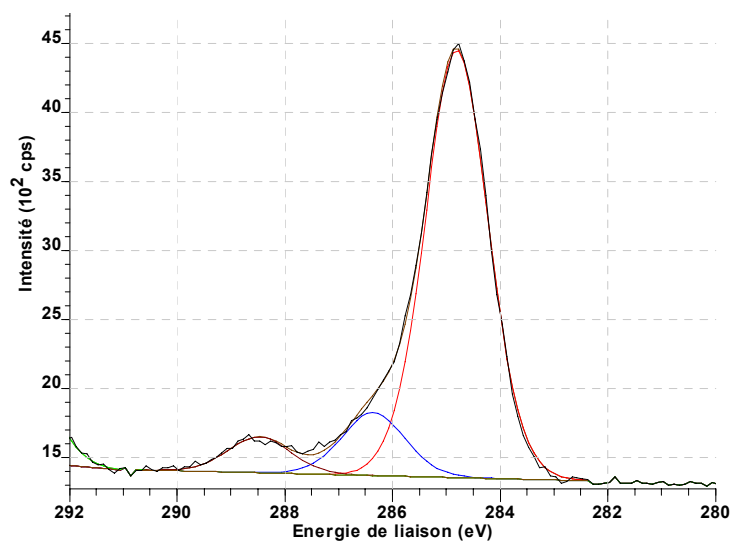


Figure III.18. Spectre XPS (zone du C_{1s}) de YVO_4 préparé par la méthode des précurseurs moléculaires

Afin d'étudier la contamination carbonée des échantillons, un spectre XPS plus précis a été enregistré dans la région du C_{1s} . L'analyse plus détaillée du pic C_{1s} indique la présence, en plus des composantes usuelles vers 285 et 286 eV attribuées respectivement à C-(C,H) et C-O, d'une troisième composante vers 289 eV (voir Figure III.18). Celle-ci pourrait s'expliquer par une stabilisation particulière de carbonates et/ou oxocarbonates. Il est en effet bien connu que les lanthanides ont une tendance marquée à la carbonatation.¹⁸² Les zones d'intérêt O_{1s}/V_{2p} et Y_{3d} sont illustrées à la Figure III.19 et à la Figure III.20 respectivement.

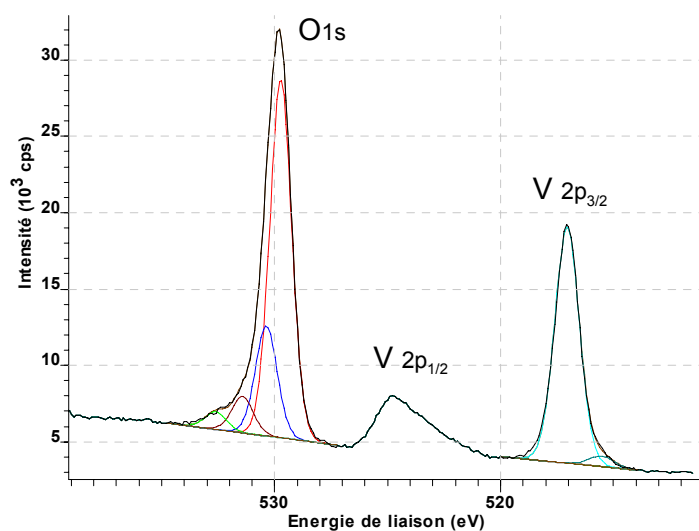


Figure III.19. Spectre XPS (zone de O_{1s} et de V_{2p}) de YVO_4 préparé par la méthode des précurseurs moléculaires

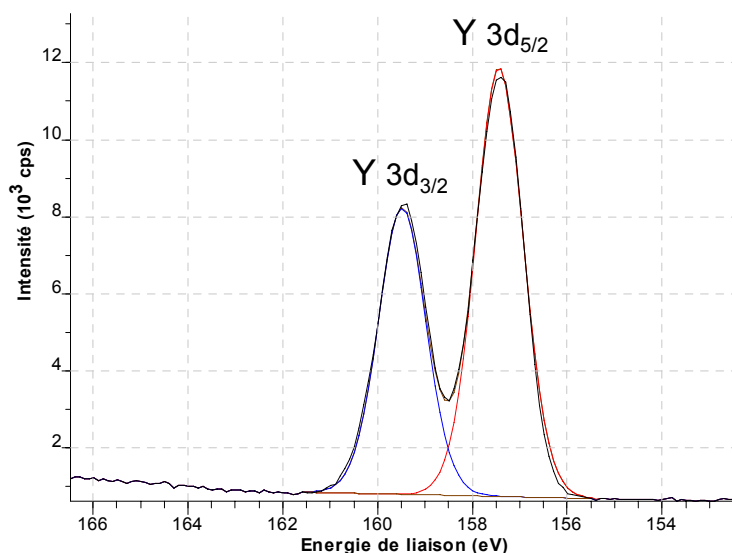


Figure III.20. Spectre XPS (zone de Y_{3d}) de YVO_4 préparé par la méthode des précurseurs moléculaires

Comme illustré à la Figure III.19, les signaux O_{1s} et V_{2p} étant fort proches, ceux-ci ont été enregistrés simultanément. Le signal de l' O_{1s} a pu être facilement décomposé en quatre composantes de même largeur à mi-hauteur. Les deux composantes les plus hautes en énergie de liaison sont situées à 532,6 et 531,4 eV et correspondent à des atomes d'oxygène impliqués au sein de groupements carbonates et oxocarbonates.^{182,183} A titre de comparaison, le pic O_{1s} dans le carbonate de lanthane apparaît à 531,5 eV.¹⁸⁴ Cela conforte donc l'hypothèse de la stabilisation de carbonates en surface des matériaux obtenus. Les deux autres composantes sont situées à 530,4 et 529,7 ce qui correspond à la zone dans laquelle on s'attend à voir apparaître les oxygènes présents au sein du réseau oxyde. A titre d'exemple, pour l'oxyde de lanthane, La_2O_3 , le signal O_{1s} est décrit comme étant situé à 528,6 eV.¹⁴⁹ Les signaux correspondant aux couches électroniques $V_{2p_{1/2}}$ et $V_{2p_{3/2}}$ sont plus complexes. Il apparaît notamment que le pic $V_{2p_{1/2}}$ est

extrêmement asymétrique. Cette asymétrie est généralement attribuée à la proximité de ce pic avec celui associé à la couche électronique O_{1s} . Classiquement, seule la bande associée à la sous-couche $V\ 2p_{3/2}$ est décomposée et utilisée pour la quantification de cet élément. Il apparaît dans certains de nos échantillons que cette bande est légèrement asymétrique et qu'outre la composante principale, une deuxième composante peut être positionnée à une énergie de liaison légèrement plus basse. De cette manière, la composante principale est observée à 517,1 eV ou encore à 12,7 eV de la composante principale de la bande O_{1s} . Cet écart de 12,7 eV par rapport à l'oxygène est relativement proche de ce qui est décrit dans la littérature pour du vanadium(V).^{183,185,186} La valeur de 12,8 eV est en effet habituellement utilisée comme preuve de la présence du vanadium dans cet étage d'oxydation. La position de cette composante est en accord avec les résultats présentés dans la littérature pour du vanadium(V) au sein de vanadate d'yttrium.^{187,188} D'un autre côté, la légère asymétrie de la bande $V\ 2p_{3/2}$ pourrait être due à des espèces de vanadium dans d'autres étages d'oxydation. En outre, la position de la deuxième composante à 515,5 eV est relativement proche des valeurs présentées dans la littérature pour du vanadium(IV) au sein de réseaux oxydes.^{183,186} Il semble donc qu'au sein du vanadate d'yttrium synthétisé par la méthode des précurseurs moléculaires, une partie des atomes de vanadium soit réduite en vanadium(IV). La compensation de cette réduction du vanadium pourrait être réalisée ici par la présence de lacunes d'oxygène. Il est intéressant de remarquer que cette asymétrie n'est pas présente au sein du même matériau préparé par méthode céramique. La réduction des atomes de vanadium n'y est donc pas observée. Ceci est probablement dû aux conditions de synthèse utilisées, et en particulier la haute température associée à l'environnement « oxydant » (air sec) utilisés dans la méthode céramique. La plus basse température

utilisée dans la méthode des précurseurs moléculaires est vraisemblablement insuffisante pour empêcher une réduction partielle du vanadium(V). Cependant, certains auteurs ont mis en évidence l'impact de l'irradiation de certains oxydes de vanadium par un faisceau de rayons X conduisant, dans certains cas, à une réduction partielle du vanadium.¹⁸³ Il n'est donc pas improbable que la présence de cette asymétrie soit due à l'exposition du matériau au faisceau de rayons X durant l'analyse. En outre, la technique utilisée ici ne nous renseigne que sur la contamination éventuelle en vanadium(IV) à la surface de nos échantillons et nous ne pouvons extrapoler ces résultats au reste du matériau. Cependant, si la contamination provient bien de la méthode utilisée, comme l'indique l'absence d'asymétrie lors de l'utilisation de la méthode céramique, il semble peu probable que cette contamination n'ait lieu qu'à la surface de l'échantillon.

La Figure III.20 illustre le spectre XPS obtenu lors du balayage de la zone de la couche Y_{3d} . L'utilisation de deux composantes attribuées aux sous-couches $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ associée à une contrainte sur la largeur à mi-hauteur, sur l'aire et sur l'écart entre les deux composantes a permis de faire coïncider de manière satisfaisante les courbes théorique et expérimentale. Cela indique, comme attendu, qu'un seul environnement chimique et qu'un seul étage d'oxydation (+3) sont présents au sein du matériau. La position de ces composantes correspond à ce qui est observé dans la littérature pour l'ion yttrium(III)¹⁸⁹⁻¹⁹¹ au sein du vanadate d'yttrium.^{187,188}

Outre le vanadate d'yttrium, le vanadate de praséodyme, $PrVO_4$, a également été étudié par spectroscopie des photoélectrons X. Celui-ci a été préparé par méthode céramique et par la méthode des précurseurs moléculaires puis caractérisé par cette technique. Comme pour YVO_4 , la présence de carbonates et de plusieurs sites d'oxygène au sein du réseau a

été démontrée sur base des pics O_{1s} et C_{1s} observés. Le praséodyme a quant à lui été analysé et quantifié sur base de la bande $Pr\ 3d_{5/2}$ située vers 933 eV. La position de celle-ci est en accord avec les résultats observés dans la littérature pour du Pr^{3+} .¹⁹²⁻¹⁹⁴

De manière générale, il apparaît, que la contamination en carbone des métallates préparés par la méthode des précurseurs moléculaires n'est pas plus élevée que celle des matériaux préparés par une méthode céramique conventionnelle (voir Tableau 5). Le rapport du pourcentage atomique en carbone sur le pourcentage attendu des ions A^{3+} et V^{5+} , fixé à 33%, dans YVO_4 et $PrVO_4$ n'est en effet pas plus élevé lorsqu'il est préparé par notre méthode ou par une méthode céramique. Les rapports atomiques Y/V et Pr/V sont également repris au sein du Tableau 5 pour les deux méthodes utilisées. Lors de l'utilisation des précurseurs, ces rapports sont relativement proches de l'unité, respectant ainsi la stœchiométrie AVO_4 . Par contre, lors de la synthèse par réaction à l'état solide, ce rapport s'écarte de l'unité. Dans le cas de YVO_4 , un enrichissement de la surface en vanadium(V) est observé. Cela peut s'expliquer par les températures de Tamman des différents oxydes simples Y_2O_3 et V_2O_5 . Il est connu en effet que la mobilité des espèces à l'état solide augmente lorsque la température augmente. Ainsi, plus la température se rapproche de la température de fusion de l'oxyde considéré, plus la mobilité de celui-ci augmente. Dans ce contexte, la température de Tamman est définie comme la température à partir de laquelle la diffusion des espèces situées dans le cœur du matériau est possible.¹⁹⁵ Cette température équivaut à environ la moitié de la température de fusion en Kelvin. Dans le cas de l'oxyde simple V_2O_5 , cette température est très basse (482K)¹⁹⁶ alors que celle de l'oxyde d'yttrium est nettement plus élevée (température de fusion proche de 2700K et donc une température de Tamman proche de 1350K).¹⁹⁷ Une démixtion pourrait donc avoir lieu entre

les deux oxydes simples et une migration de V_2O_5 à la surface du matériau est vraisemblable. Dans le cas de $PrVO_4$, c'est un enrichissement de la surface en Pr^{3+} qui est constaté. Ceci pourrait être attribué à la formation de carbonates et/ou oxocarbonates de Pr^{3+} en surface comme déjà prouvé pour YVO_4 sur base du spectre XPS du C_{1s} (cfr Figure III.18). Ce dernier résultat est en accord avec la diffraction des rayons X qui indiquait également une forte contamination du matériau $PrVO_4$ avec une ou plusieurs phases non déterminées.

Tableau 5. Rapports atomiques calculés sur base des spectres XPS de YVO_4 et $PrVO_4$ préparés par la méthode des précurseurs moléculaires multiples (PMM) et par méthode céramique (A+V fixé à 33%)

	C/(A+V)		A/V	
	PMM	céramique	PMM	céramique
AVO_4				
YVO_4	0,65	0,77	1,06	0,64
$PrVO_4$	0,35	0,35	0,88	4,38

III.1.4 Vanadate de bismuth $BiVO_4$

Le vanadate de bismuth, $BiVO_4$, présente un polymorphisme différent des vanadates de lanthanide ou du vanadate de lanthane (voir Figure I.7, p 16). Dans le cadre de ce travail, outre la méthode des précurseurs moléculaires, ce composé a été également préparé par réaction à l'état solide entre les oxydes Bi_2O_3 et V_2O_5 . Dans les deux cas, la diffraction des rayons X nous indique la stabilisation de la phase monoclinique, comme illustré à la Figure III.21. L'ensemble des pics de diffraction obtenus correspondent aux pics référencés dans la base de données JCPDS-ICDD (fiche JCPDS 14-0688).

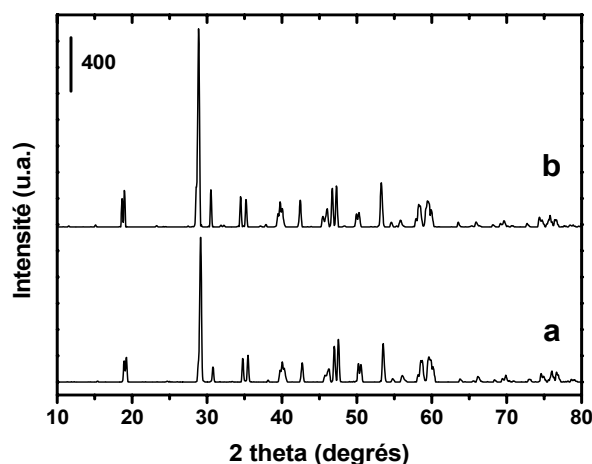


Figure III.21. Diffractogrammes X de BiVO_4 préparé par (a) la méthode des précurseurs moléculaires et (b) la méthode céramique

En outre, l'étude de ces composés par spectroscopie Raman a permis de confirmer l'obtention de la phase monoclinique par comparaison avec des résultats issus de la littérature.¹⁹⁸ Comme la diffraction des rayons X, cette technique a mis en évidence l'absence de signaux provenant d'oxydes simples éventuels.

A l'instar des autres vanadates, la microscopie électronique a été utilisée afin d'étudier la morphologie de ces matériaux. La Figure III.22 illustre les images obtenues pour le composé BiVO_4 préparé par la méthode des précurseurs moléculaires. Contrairement à ce qui a été observé précédemment lors de l'utilisation de cette méthode, de grosses particules plus ou moins sphériques ont été obtenues ($\varnothing > 2 \mu\text{m}$). A titre de comparaison, le même matériau a été préparé par réaction à l'état solide entre l'oxyde de bismuth(III), Bi_2O_3 , et l'oxyde de vanadium(V), V_2O_5 à 700°C pendant 14h, ces conditions ayant été choisies sur base de la littérature.^{39,199} Les images MEB du composé obtenu dans ces conditions sont présentées à la Figure III.23 et on observe sur celles-ci que la morphologie

correspondante coïncide relativement bien à celle du matériau préparé par la méthode des précurseurs moléculaires. Il semble cependant que la forme des particules obtenues par la méthode céramique est moins régulière que dans le cas de la méthode précédente.

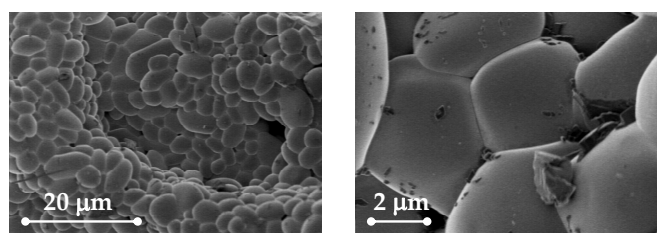


Figure III.22. Images MEB de BiVO_4 préparé par la méthode des précurseurs moléculaires

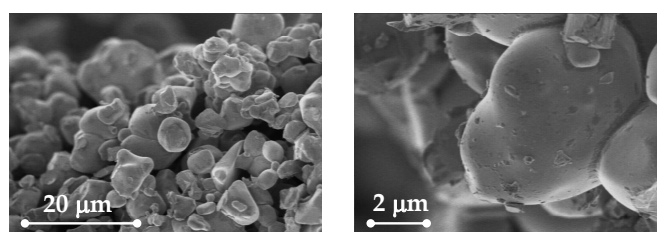


Figure III.23. Images MEB de BiVO_4 préparé par réaction à l'état solide entre Y_2O_3 et V_2O_5 à 700°C pendant 14h

III.1.5 Solutions solides $\text{Y}_{1-x}\text{A}_x\text{VO}_4$ [§]

Dans cette partie du travail, nous nous sommes intéressés à la préparation de vanadates mixtes du type $\text{Y}_{1-x}\text{A}_x\text{VO}_4$. Au sein de ceux-ci, nous allons premièrement étudier la stabilisation de solutions solides de type $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x\text{VO}_4$ afin de confirmer le mode d'insertion des ions de lanthanide au sein d'un réseau du type YVO_4 . Cela nous permettra également de montrer l'applicabilité de notre méthode pour la préparation de systèmes

[§] Cette partie du travail a été réalisée avec la collaboration de Vanessa Gonze, étudiante stagiaire de l'Institut Paul Lambin

mixtes pouvant être utilisés comme réseau-hôte tel que $Y_{1-x}Gd_xVO_4$ ou $Y_{1-x}Lu_xVO_4$. En effet, l'utilisation de ce type de solutions solides comme réseau-hôte présente un intérêt particulier puisqu'elle permettrait de modifier sensiblement et de manière contrôlée la composition chimique et la symétrie autour de l'ion activateur influençant ainsi les propriétés de luminescence du matériau dopé. Dans ce contexte, les matériaux $Y_{1-x}La_xVO_4$ et $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ ont également été étudiés ici et proposés comme réseau-hôte pour des ions de lanthanide.

a) $Y_{1-x}Ln_xVO_4$

Après avoir étudié les matériaux du type AVO_4 , la méthode des précurseurs moléculaires a été utilisée pour la préparation de vanadates mixtes d'yttrium et de lanthanide. L'objectif de cette partie consiste à obtenir des solutions solides $Y_{1-x}Ln_xVO_4$ dans lesquelles les ions de lanthanide viennent substituer partiellement les ions yttrium(III) au sein du réseau. En effet, étant donné leurs similitudes de structure, des solutions solides peuvent être obtenues entre différents vanadates AVO_4 ($A = Y, Ln$).

Dans ce travail, cinq systèmes ont été étudiés. Il s'agit de $Y_{1-x}Pr_xVO_4$, $Y_{1-x}Gd_xVO_4$, $Y_{1-x}Eu_xVO_4$, $Y_{1-x}Sm_xVO_4$ et $Y_{1-x}Lu_xVO_4$. Ces systèmes ont été analysés notamment par diffraction des rayons X. Dans tous les cas, quelle que soit la composition x , seule la phase quadratique de type zircon a été détectée. A titre d'exemple, les résultats obtenus pour le système $Y_{1-x}Pr_xVO_4$ sont présentés à la Figure III.24.

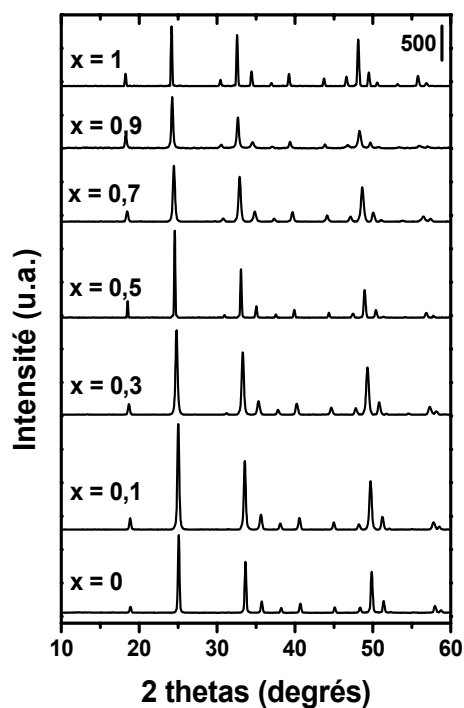


Figure III.24. Diffractogrammes X des matériaux $Y_{1-x}Pr_xVO_4$

Afin de mettre en évidence la stabilisation de solutions solides, les paramètres de maille ont été calculés de la même manière que pour les matériaux AVO_4 (voir p 80) et suivis en fonction du taux de substitution x . Une évolution linéaire des paramètres de maille a et c en fonction de x a été observée pour tous ces systèmes. Les résultats obtenus pour le système $Y_{1-x}Pr_xVO_4$ sont présentés à la Figure III.25. Le comportement linéaire observé suit la loi de Végard et est un indice de la présence d'une solution solide sur tout le domaine de composition.

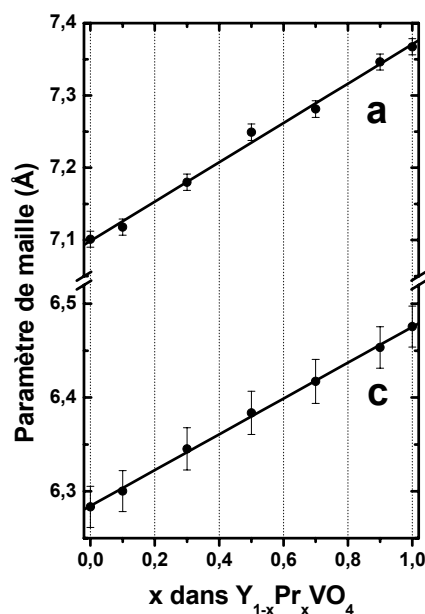


Figure III.25. Evolution des paramètres de maille a et c calculés à partir des diffractogrammes X et portés en fonction de la composition x dans $Y_{1-x}Pr_xVO_4$

En spectroscopie Raman, les résultats indiquent l'absence d'oxydes simples. Comme dans le cas des vanadates AVO_4 , le spectre est constitué de différentes bandes associées à différents modes de vibration internes et externes du groupement VO_4 (voir Tableau 4, p83). Parmi ceux-ci, la bande la plus intense est située vers 890 cm^{-1} et est attribué à un mode interne de vibration du groupement VO_4 de symétrie A_g . Pour chacun des systèmes étudiés, le déplacement Raman de celle-ci a été porté en fonction de la composition x , et, comme illustré pour $Y_{1-x}Gd_xVO_4$ à la Figure III.26, une évolution linéaire a été observée. Cette tendance avait déjà été observée pour des oxydes du type $(Nb_{1-x}Ta_x)_2O_5$ préparés par la même méthode et avait permis de confirmer la stabilisation d'une solution solide.¹⁵⁰

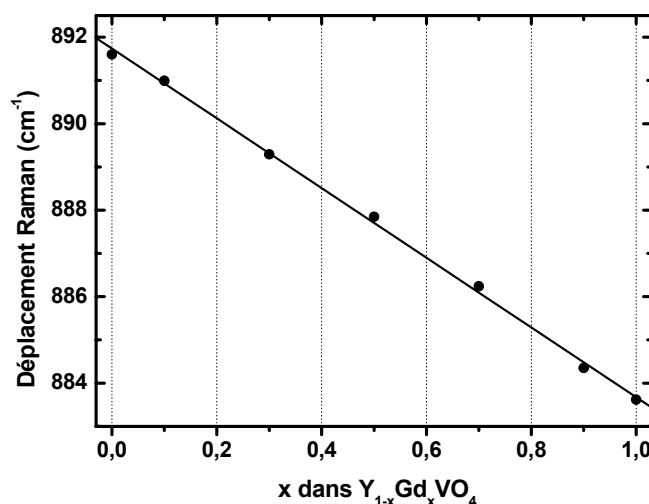


Figure III.26. Evolution du déplacement Raman de la bande associée au mode interne de vibration de symétrie A_g (voir Tableau 4, p83) et située vers 890 cm^{-1} en fonction de la composition x dans $Y_{1-x}Gd_xVO_4$

Afin de comparer les propriétés des matériaux obtenus avec celles de matériaux préparés par une méthode conventionnelle, la méthode céramique a été testée pour la synthèse de solutions solides $Y_{1-x}Pr_xVO_4$. Pour cela, des mélanges contenant des quantités appropriées des carbonates $Y_2(CO_3)_3$ et $Pr_2(CO_3)_3$ et du métavanadate d'ammonium ont été broyés et calcinés dans un premier temps à 300°C pendant 2h, puis dans un deuxième temps à 600 ou 800°C pendant 6h. Ces conditions ont été choisies afin de s'approcher au maximum de celles utilisées lors de la préparation de ces matériaux par la méthode des précurseurs moléculaires. Les diffractogrammes X des poudres obtenues sont présentés à la Figure III.27. On peut aisément remarquer, que lorsque la calcination est réalisée à 600°C , les pics de diffraction sont plus larges et non symétriques que lorsque la méthode des précurseurs moléculaires est utilisée. Cet effet est particulièrement visible pour les compositions x égales à 0,5, 0,7 et 0,9. Cela

semble indiquer que l'échantillon n'est pas constitué d'une seule solution solide mais d'un mélange de plusieurs phases. Lorsque la calcination est réalisée à 800°C, cet effet est nettement moins visible. Cependant, quelle que soit la température de calcination, l'évolution des paramètres de maille ne semble pas suivre parfaitement la loi de Végard, indiquant que la stabilisation de solutions solides pures par cette méthode est relativement difficile (Figure III.28).

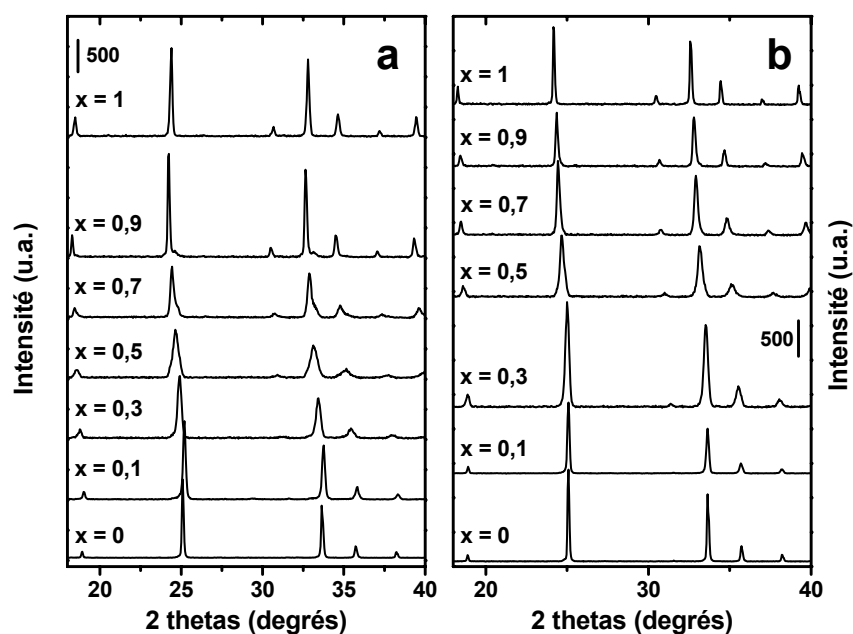


Figure III.27. Diffractogrammes X de $Y_{1-x}Pr_xVO_4$ préparés par méthode céramique à (a) 600°C et (b) 800°C

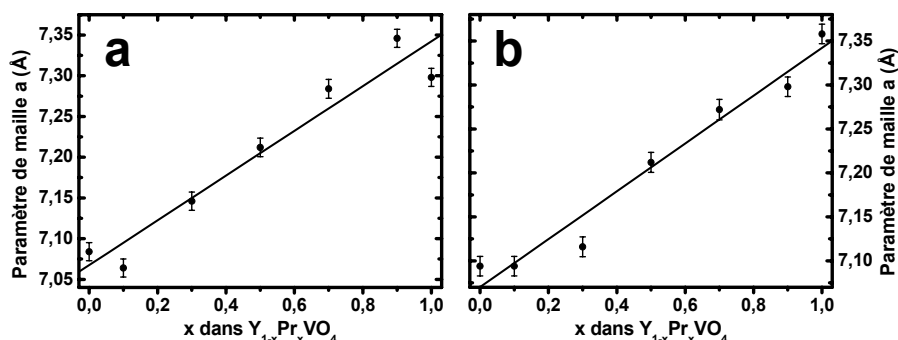


Figure III.28. Evolution du paramètre de maille a calculé à partir des diffractogrammes X et porté en fonction de la composition x dans $Y_{1-x}Pr_xVO_4$ préparé par méthode céramique à (a) 600°C et (b) 800°C

b) $Y_{1-x}La_xVO_4$

Comme vu précédemment, le vanadate de lanthane, $LaVO_4$, cristallise habituellement dans le système monoclinique et non dans le système tétragonal comme les vanadates de lanthanide. La synthèse de solutions solides pour le système $Y_{1-x}La_xVO_4$ semble donc plus difficile étant donné la différence structurale existant aux deux extrémités du domaine de composition. De plus, les rayons ioniques des ions yttrium(III) et lanthane(III) sont relativement éloignés l'un de l'autre et valent respectivement 115,9 et 130 pm (N.C = 8). La substitution d'un ion Y^{3+} par un ion La^{3+} est par conséquent moins facile que lorsque les rayons ioniques sont proches comme pour les autres ions de lanthanide (voir Figure III.7). Une procédure identique à celle utilisée pour les systèmes $Y_{1-x}Ln_xVO_4$ a été employée et les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman (Figure III.29).

On peut voir clairement, sur base des diffractogrammes, que la phase monoclinique apparaît lorsque la composition x est égale à 0,7. En dessous de cette valeur, seule la phase quadratique est observée. Comme précédemment, les paramètres de maille de cette phase ont été calculés et

portés en graphique en fonction de la composition x dans la gamme pour laquelle seule cette phase est observée (Figure III.30, p 106). Dans cette gamme de composition, la linéarité observée montre que le comportement du système suit la loi de Végard et qu'une solution solide a pu être stabilisée.

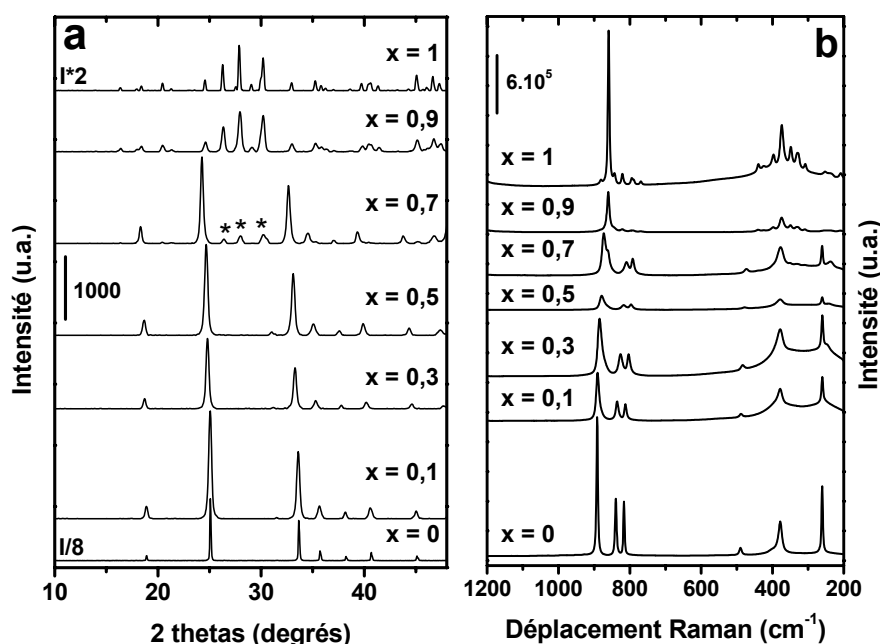


Figure III.29. (a) Diffractogrammes X et (b) spectres Raman de la série $Y_{1-x}La_xVO_4$
(* pics DRX caractéristiques de la phase monoclinique $LaVO_4$)

En spectroscopie Raman, lorsque x augmente, on observe de manière générale un élargissement des bandes, l'apparition d'une asymétrie plus prononcée de la bande située vers 900 cm^{-1} ainsi que l'apparition d'une bande supplémentaire vers 240 cm^{-1} (voir Figure III.29b). Ceci est donc le signe que des vanadates possédant un environnement légèrement différent coexistent au sein de l'échantillon. Cette variation de l'environnement des vanadates peut être due à plusieurs phénomènes. Comme déjà vu

précédemment pour les vanadates AVO_4 , les groupements VO_4 peuvent subir une rotation par rapport à leur position initiale. Cette rotation est plus ou moins aisée en fonction de la température et de la nature de l'ion A^{3+} . Dans ce cas particulier, l'insertion de La^{3+} , plus volumineux, au sein du réseau YVO_4 conduit à une dilatation de la maille ce qui pourrait faciliter cette rotation conduisant à la présence de différents groupements VO_4^{3-} dont les fréquences de vibration seraient légèrement différentes. La proximité de La^{3+} pourrait également modifier sensiblement la fréquence de vibration de certains groupements VO_4^{3-} au sein du réseau. En outre, il a été exposé précédemment que certains modes de vibration sont dégénérés dans YVO_4 et qu'une levée de dégénérescence apparaît pour les autres vanadates de lanthanides. C'est le cas des modes de symétrie E_g et B_g vers $240-260\text{ cm}^{-1}$ qui sont dégénérés dans YVO_4 mais pas dans les autres vanadates. On observe dans les spectres Raman de la série $Y_{1-x}La_xVO_4$ le même phénomène de levée de dégénérescence indiquant une insertion de l'ion La^{3+} au sein du réseau. De plus, à l'instar des autres vanadates mixtes, la position de la bande située vers 890 cm^{-1} a été portée en graphique en fonction de la composition x et les résultats obtenus sont présentés à la Figure III.31. Une relation linéaire entre ces deux paramètres semble confirmer l'insertion de l'ion La^{3+} au sein du réseau plutôt que la présence de deux phases YVO_4 et $LaVO_4$ distinctes.

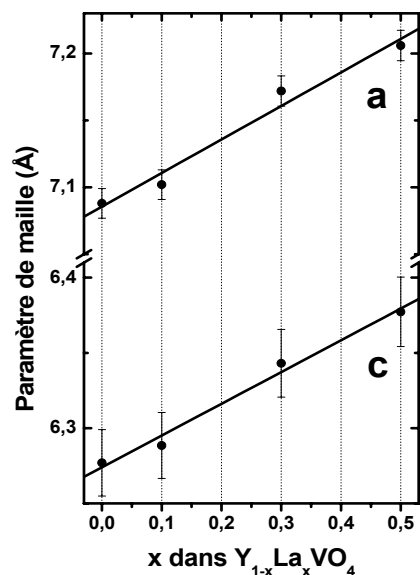


Figure III.30. Evolution des paramètres de maille a et c calculés à partir des diffractogrammes X et portés en fonction de la composition x dans $Y_{1-x}La_xVO_4$

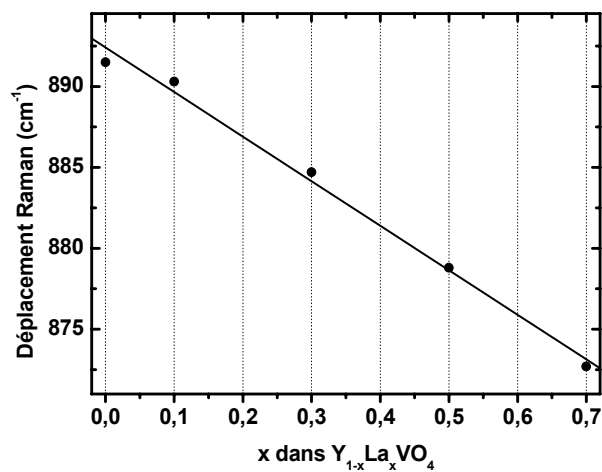


Figure III.31. Evolution du déplacement Raman de la bande associée au mode externe de vibration de symétrie A_g (voir Tableau 4, p83) et située vers 890 cm^{-1} en fonction de la composition x dans $Y_{1-x}La_xVO_4$

Cependant, une zone du spectre Raman jusqu'alors peu explorée dans la littérature pour ce type de matériaux, est relativement perturbante (Figure III.32). En effet, l'utilisation d'un microscope Raman confocal avec un laser d'une longueur d'onde différente a mis en évidence la présence dans la zone 2000-1000 cm^{-1} d'une série de signaux non décrits dans la littérature. Ces signaux ne correspondent ni aux oxydes simples Y_2O_3 , La_2O_3 et V_2O_5 ni à YVO_4 , ni à des carbonates. Il faut cependant signaler que les spectres Raman des poudres commerciales de Y_2O_3 et La_2O_3 présentent une série de bandes dans la région 1400-2000 cm^{-1} mais celles-ci ne coïncident pas avec les bandes observées dans la série $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4$. La formation d'oxocarbonates $\text{Y}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ et $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ pourrait également être la cause de l'apparition des signaux observés dans les échantillons $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4$. Malheureusement, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée car ces oxocarbonates ne sont pas disponibles commercialement et leur synthèse n'est pas triviale. En outre, ces bandes pourraient être dues à la présence de défauts au sein du réseau (lacunes d'oxygène, réduction partielle du V^{5+} ,...). Ceci avait par ailleurs déjà été observé en spectroscopie des photoélectrons X par l'apparition d'une asymétrie de la bande du V_{2p} attribuée à la présence d'une petite quantité de vanadium(IV). Cependant, l'analyse par spectroscopie Raman du composé YVO_4 préparé par méthode céramique révèle également la présence de ces bandes alors que la spectroscopie des photoélectrons X indiquait l'absence de vanadium(IV) dans cet échantillon. De plus, dans ce cas particulier, ces bandes situées vers 1400-2000 cm^{-1} sont particulièrement intenses comparativement aux bandes caractéristiques de YVO_4 (Figure III.33). Il semble donc que l'hypothèse de la formation d'oxocarbonates soit la plus plausible quoique la présence d'une plus faible quantité de ces espèces lors de l'utilisation de la méthode des précurseurs soit contraire à la logique. En effet, l'utilisation de précurseurs riches en carbone tels que les complexes

utilisés dans ce travail conduirait plus logiquement à la présence d'une plus grande quantité d'oxocarbonates. L'absence d'informations complémentaires ne nous permet donc pas de favoriser l'une ou l'autre des deux hypothèses (défauts ou/et oxocarbonates).

Comme précédemment, ces nouvelles bandes Raman semblent être influencées par la présence de l'ion La^{3+} . Pour les compositions x situées entre 0 et 0,7, un dédoublement de la bande principale vers 1400 cm^{-1} apparaît. Ce dédoublement, bien que coïncidant avec la bande Raman observée dans LaVO_4 , pourrait être attribué à la présence de différents environnements comme présenté ci-dessus. Au dessus de $x = 0,7$, le spectre Raman obtenu dans cette zone correspond exactement à celui observé dans LaVO_4 .

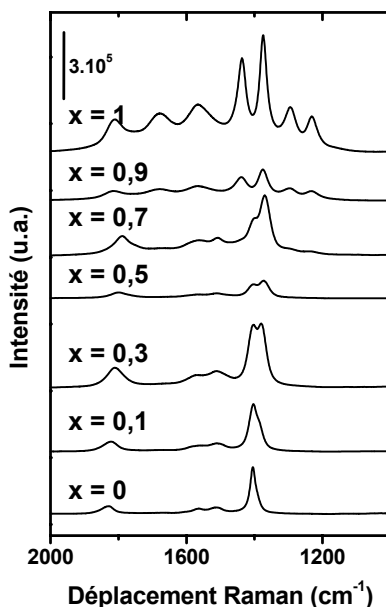


Figure III.32. Spectres Raman de la série $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4$ dans la zone $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$

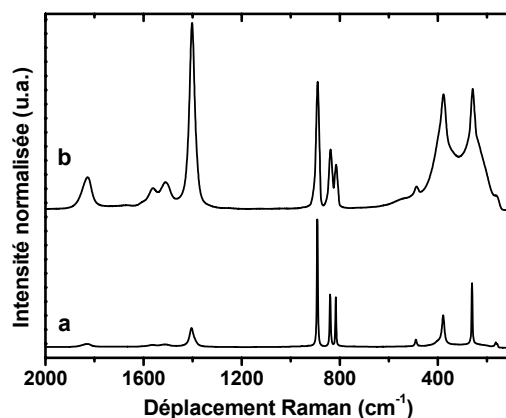


Figure III.33. Spectres Raman normalisés sur la bande à 890 cm^{-1} de YVO_4 (a) préparé par (a) la méthode des précurseurs moléculaires et (b) la méthode céramique

c) $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$

Une troisième série de vanadates mixtes a été étudiée. Il s'agit des vanadates de formulation $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$. Comme pour les vanadates d'yttrium et de lanthane (voir point précédent), les deux extrémités du domaine de composition ($x = 0$ et $x = 1$) présentent des structures cristallographiques différentes et obtenir une solution solide entre les deux composés YVO_4 et BiVO_4 ne semble donc pas facile. De plus, le rayon ionique de l'ion Bi^{3+} est relativement élevé par rapport à celui de l'ion Y^{3+} , respectivement 131 et 115,9 pm (N.C. = 8). Cependant, certains auteurs ont pu montrer que les ions yttrium(III) pouvaient être au moins partiellement substitués par des ions bismuth(III) au sein d'un réseau vanadate tétragonal.^{198,200} Dans ce cadre, la méthode des précurseurs a été utilisée afin d'étudier ce système et les échantillons obtenus après calcination ont été caractérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman (Figure III.34).

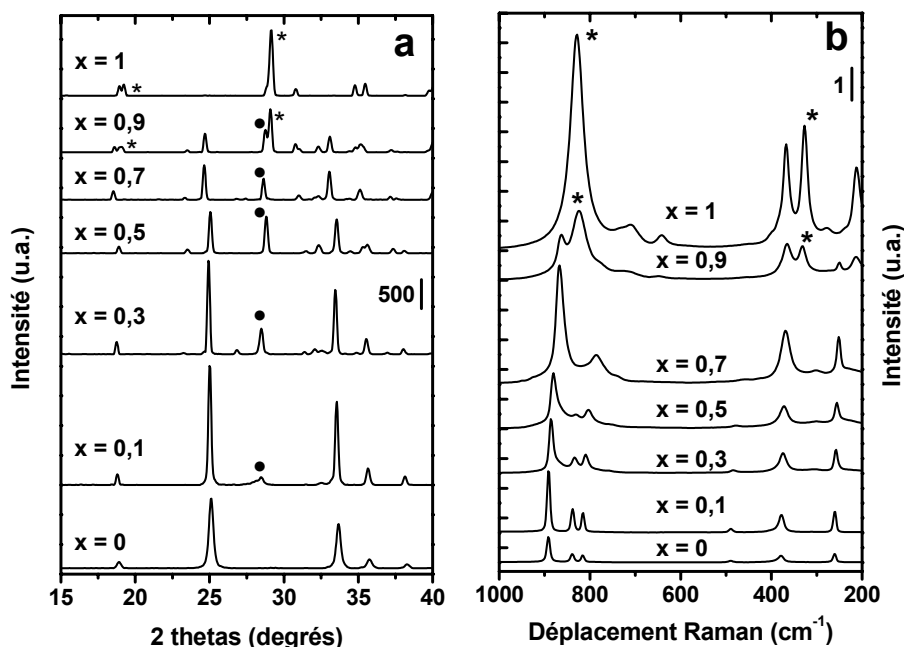


Figure III.34. (a) Diffractogrammes X et (b) spectres Raman de la série $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ préparée par la méthode des précurseurs moléculaires. * phase monoclinique de type fergusonite ; • phase inconnue ; les autres signaux sont attribués à la phase quadratique de type zircon

Sur base des diffractogrammes X obtenus, on peut constater que seules les compositions extrêmes ($x = 0$ et $x = 1$) sont constituées d'une seule et unique phase, respectivement la phase de type zircon ($x = 0$) et la phase de type fergusonite ($x = 1$). Lorsque la valeur de la composition x se situe entre 0,1 et 0,7, on observe l'apparition d'un nouveau pic de diffraction vers $28,5^\circ$ (symbolisée par •). Lorsque x vaut 0,9, on observe la coexistence de trois phases différentes, la phase de type zircon, la nouvelle phase (•), et la phase monoclinique de type fergusonite (*).

Entre $x = 0,1$ et $x = 0,7$, outre la phase quadratique, les échantillons sont donc constitués d'une phase supplémentaire (•). Sur base de la littérature,

cette nouvelle phase pourrait être identifiée comme une autre phase quadratique de type scheelite. Un comportement similaire a en effet déjà été décrit dans la littérature pour le système $\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ pour lequel une phase de type scheelite a été observée pour certaines valeurs de x .²⁰⁰ La position du pic de diffraction supplémentaire observé dans ce travail correspond à celle d'un pic attribué à cette phase de type scheelite dans le système $\text{Eu}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$. La stabilisation de cette phase scheelite à température ambiante a été attribuée à l'introduction d'un ion plus volumineux, l'ion bismuth(III), au sein du réseau EuVO_4 augmentant de cette manière la pression interne et favorisant la formation de la forme métastable.^{76,201} Dans notre cas, l'ion bismuth(III) étant bien plus volumineux que l'ion yttrium(III), son incorporation au sein du réseau pourrait conduire au même phénomène.

Ces conclusions sont confirmées par les analyses de spectroscopie Raman. Aux deux extrémités de la gamme de composition, on retrouve les spectres Raman caractéristiques des phases YVO_4 de type zircon et BiVO_4 monoclinique. Lorsque x varie de 0,1 à 0,7, on observe une modification progressive du spectre Raman comprenant un léger déplacement des bandes vers les plus petits nombres d'onde accompagné d'un élargissement de celles-ci. Finalement, lorsque x vaut 0,9, le spectre Raman est constitué de deux signatures différentes. En effet, à celle observée pour les compositions x plus faibles, se superpose la signature caractéristique de la phase BiVO_4 . Les modifications progressives observées entre $x = 0,1$ et $x = 0,7$ ont été précédemment décrites lors de l'étude de l'effet de la pression sur le spectre Raman du composé YVO_4 .¹⁷⁸ En outre, le spectre Raman obtenu lorsque $x = 0,7$ correspond à celui observé dans la littérature pour la phase YVO_4 de type scheelite. Ces résultats semblent donc corroborer l'interprétation réalisée suite aux analyses par diffraction des rayons X, à savoir une stabilisation de

la phase métastable de type scheelite par incorporation de bismuth(III) au sein du réseau.

III.1.6 Matériaux du type vanadates dopés

Après avoir étudié les différents vanadates simples AVO_4 ainsi que les compositions mixtes, cette partie du travail s'est focalisée sur le dopage de ces réseaux vanadates par différents ions de lanthanide(III).

Dans ce cadre, l'ion Eu^{3+} a été choisi comme ion dopant de prédilection pour la plupart des réseaux. Il s'agit en effet d'un ion de lanthanide particulièrement étudié de par son émission rouge intense. Afin de diversifier la gamme de matériaux luminescents synthétisés, le réseau YVO_4 a été également dopé avec les ions **Er**, **Dy**, **Tm** et **Sm**.

Les réseaux vanadates sont connus pour leur efficacité en tant que réseau hôte d'ions de lanthanide. En effet, les groupements VO_4^{3-} peuvent absorber de manière très efficace la lumière ultra-violette et la transférer, de manière tout aussi efficace, aux ions dopants (voir Figure III.35 pour $YVO_4:Eu$). Dans le cas des ions de lanthanide, ceux-ci prennent assez facilement la place d'un ion yttrium(III) au sein du réseau comme le montre l'étude des solutions solides $Y_{1-x}Ln_xVO_4$. Les ions de lanthanide viennent donc en quelque sorte substituer des ions yttrium(III). L'efficacité du transfert d'énergie est due en grande partie à ce mode de substitution car la géométrie linéaire du groupe de liaisons V-O-Ln obtenue permet un bon recouvrement orbitalaire et des interactions d'échange favorables (voir Figure I.6, p 9). Parmi les différents vanadates AVO_4 , le choix du réseau hôte s'est porté principalement sur le **réseau YVO_4** . Il s'agit en effet d'un réseau conduisant à de particulièrement bons luminophores. De plus, outre l'ion dopant, l'introduction d'autres ions de lanthanide au sein du réseau peut conduire à un phénomène de quenching de concentration rendant le

matériau non luminescent. Il n'aurait par exemple pas été très astucieux de choisir le réseau PrVO_4 et doper celui-ci avec un ion de lanthanide car le matériau obtenu n'aurait pas émis de lumière sous excitation avec de la lumière UV. En effet, après absorption de la lumière incidente par les groupements vanadates, l'énergie est transférée majoritairement à l'ion Pr^{3+} et minoritairement à l'ion dopant puisque celui-ci est en quantité infime par rapport à l'ion Pr^{3+} . L'énergie est ensuite transférée d'ions Pr^{3+} en ions Pr^{3+} jusqu'à être perdue de manière non radiative par relaxation vibrationnelle.

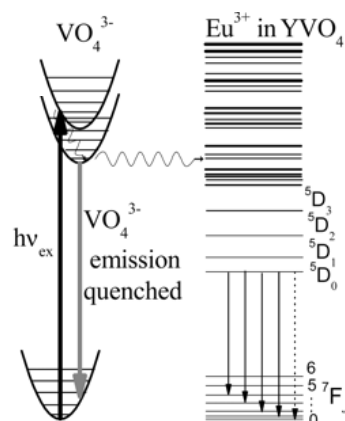


Figure III.35. Représentation des phénomènes d'absorption par le réseau vanadate, transfert d'énergie à l'ion Eu^{3+} et émission de lumière ${}^5\text{D}_0\text{-}7\text{F}_J$ dans le matériau $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{202}$

Comme déjà indiqué précédemment, un des intérêts de la méthode des précurseurs moléculaires est qu'elle permet très facilement de modifier la composition du réseau hôte tout en conservant la présence d'une seule phase. La plupart des auteurs utilisant d'autres méthodes se sont en effet principalement intéressés à l'intensité émise par leurs matériaux sans pour autant s'inquiéter de leur pureté. On rencontre ainsi régulièrement des auteurs qui étudient les propriétés optiques de mélanges de phases. Dans le cadre de cette thèse, la rigueur scientifique nous pousse à n'étudier que des

matériaux purs. Dans cette optique seront dopés uniquement les matériaux pour lesquelles les analyses de DRX et de spectroscopie Raman n'ont mis en évidence que la présence d'une seule phase. Ainsi, le réseau $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ ne sera pas étudié dans cette partie du travail car, quelle que soit la composition, deux voire trois phases sont observées. Dans le cas du réseau $Y_{1-x}La_xVO_4$, seules les compositions $x = 0$ à $x = 0,5$ seront dopées.

La procédure utilisée pour la synthèse des matériaux dopés est identique à celle utilisée précédemment pour les réseaux hôtes, les ions dopants étant introduits dès le départ sous forme de complexes en quantité appropriée (cfr Figure III.1 et Figure III.2).

a) Réseaux YVO_4 dopés

$YVO_4 :Eu^{**}$

Les matériaux $YVO_4 :Eu$ ont été caractérisés par diffraction des rayons X et microscopie électronique. Comme attendu, il apparaît que l'incorporation d'une faible quantité d'ions Eu^{3+} au sein du réseau ne modifie ni la structure ni la morphologie du composé. Cette préservation de la morphologie est présentée à la Figure III.36.

****** Comme précisé dans l'introduction, bien que peu rigoureuses, les notations comme $YVO_4 :Ln$ sont couramment employées dans le domaine des luminophores. Pour tous les luminophores étudiés dans ce travail, l'ion dopant vient substituer un ion du réseau. Une notation plus rigoureuse serait $Y_{1-x}Ln_xVO_4$ avec $x = 0,04$ si le taux de dopage est de 4%.

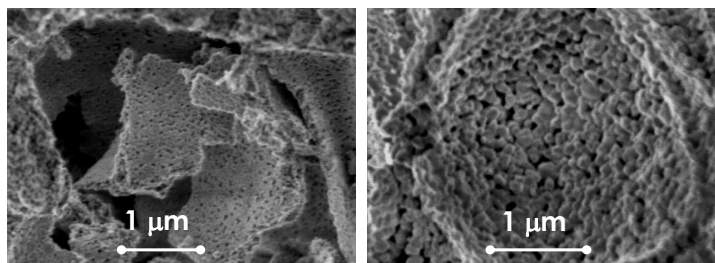


Figure III.36. Images MEB du matériau YVO_4 dopé avec 4% en moles d'Eu

Afin de déterminer les paramètres à utiliser lors de la mesure des propriétés de luminescence, les propriétés d'absorption UV-Visible sur les solides préparés ont été enregistrées par mesure de réflectance diffuse. Les résultats indiquent la présence de trois maxima d'absorption I, II et III vers 350, 300 et 250 nm respectivement (Figure III.37). La bande d'absorption III à 250 nm a été attribuée, sur base de la littérature, à des transferts de charge O-Y et O-Eu.^{203,204} La bande II située à 300 nm a été attribuée à des transferts de charge O-V. Malheureusement, la bande d'absorption située à 350 nm n'est pas décrite dans la littérature. Sa présence pourrait être due à une impureté au sein de l'échantillon comme de faibles quantités de V_2O_5 ou de V_2O_4 (voir spectres de réflectance diffuse à l'annexe VIII.5, p 296). Cependant, la pureté de l'échantillon est confirmée par DRX et Raman. Sur base de ces dernières analyses, la présence de défauts ou de distorsions particulières au sein du réseau ne peut être complètement écartée et pourrait être la cause de la présence de cette bande à 350 nm (augmentation de la probabilité de certaines transitions au sein du groupement YVO_4). En outre, certains auteurs ont mis en évidence des changements de valence du vanadium(V) en vanadium(IV) ou même en vanadium(III) à haute température lors de la préparation de monocristaux de YVO_4 ou GdVO_4 .²⁰⁵ Ces changements de valence sont décrits comme responsables de la présence d'inclusions noires au sein des monocristaux.

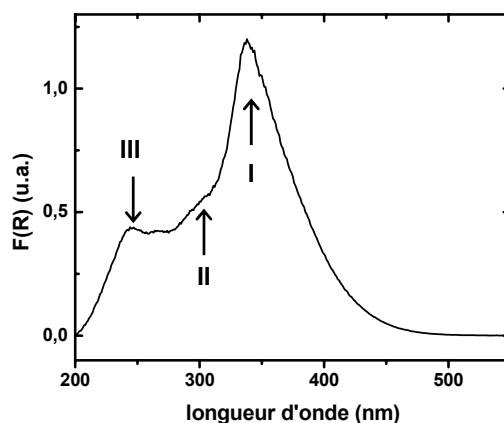


Figure III.37. Spectre de réflectance diffuse de YVO₄:Eu (4%)

Le spectre d'excitation a également été enregistré et est présenté à la Figure III.38. On observe que la gamme de longueur d'onde dans laquelle on observe l'émission caractéristique de l'ion Eu³⁺ ($\lambda_{em} = 620$ nm) correspond à la bande V-O (bande II) que l'on peut deviner sur le spectre de réflectance diffuse (épaulement). Le maximum d'intensité est obtenu pour $\lambda = 320$ nm. Cela indique que l'état électronique excité permettant de transférer l'énergie du groupement vanadate vers l'ion Eu³⁺ est atteint après excitation par transfert de charge O-V vers 320 nm. La bande étroite située à 310 nm correspond à la réponse instrumentale due à la diffraction par le réseau monochromatique. La longueur d'onde d'excitation la plus appropriée pour la mesure de l'émission correspondant à la transition $^5D_0-^7F_2$ (vers 620 nm) est donc de +/- 320 nm.

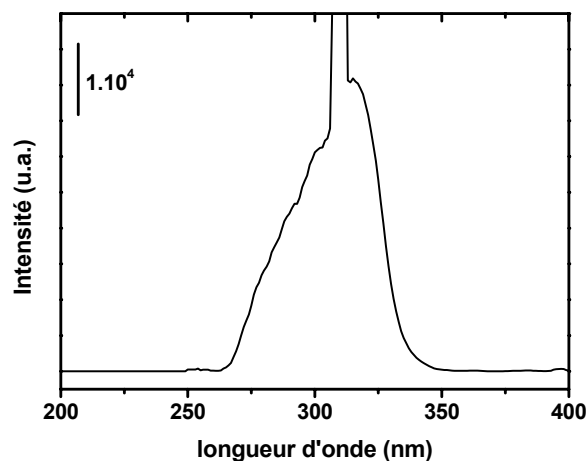


Figure III.38. Spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 620$ nm)

Lors de l'excitation de l'échantillon sous une lampe UV, l'émission rouge intense est clairement visible à l'œil nu. Les spectres d'émission ont été enregistrés en excitant les groupements vanadates à 325 nm. Les bandes observées sur ces spectres sont caractéristiques des ions Eu^{3+} au sein du réseau YVO_4 (symétrie D_{2d}) comme illustré à la Figure III.39.

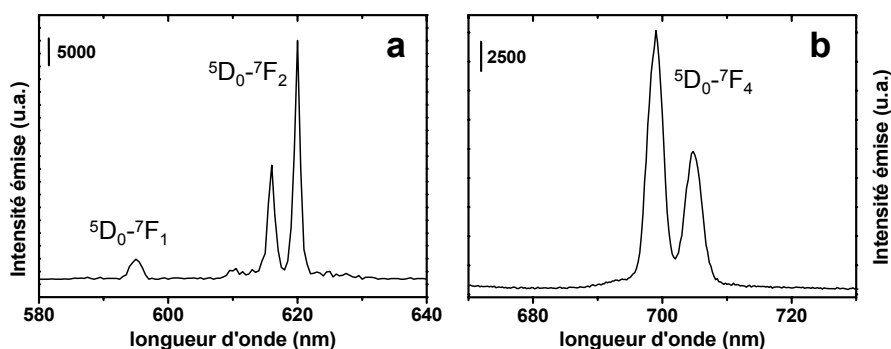


Figure III.39. Spectres d'émission de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ (4%) préparé par la méthode des précurseurs moléculaires ($\lambda_{ex} = 325$ nm)

A la suite de ces études préliminaires, différentes quantités d'ions Eu^{3+} ont été incorporées au réseau afin de mettre en évidence le phénomène de

quenching de concentration et de déterminer ainsi la quantité d'ions Eu^{3+} pour laquelle l'intensité de luminescence émise est maximum. Les intensités intégrées de la bande associée à la transition $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ ont été portées en graphique en fonction de la quantité d'ions Eu^{3+} (Figure III.40). En outre, la Figure III.41 présente le rapport des intensités intégrées $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ sur $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$ en fonction de la quantité d'ion Eu^{3+} . Etant donné l'erreur relativement importante obtenue lors de mesures de ce type, les synthèses ont été réalisées deux fois de suite et les produits ont été ensuite analysés. Dans les deux cas, les évolutions obtenues sont identiques.

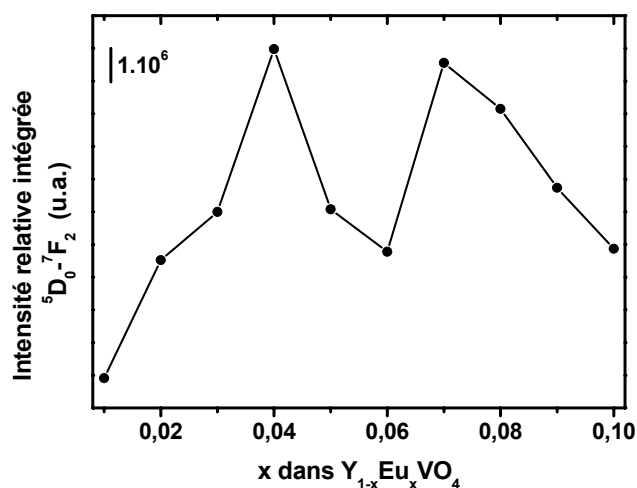


Figure III.40. Intensité intégrée de la bande associée à la transition dans le rouge $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ portée en fonction de la quantité x d'ions Eu^{3+} au sein du réseau YVO_4

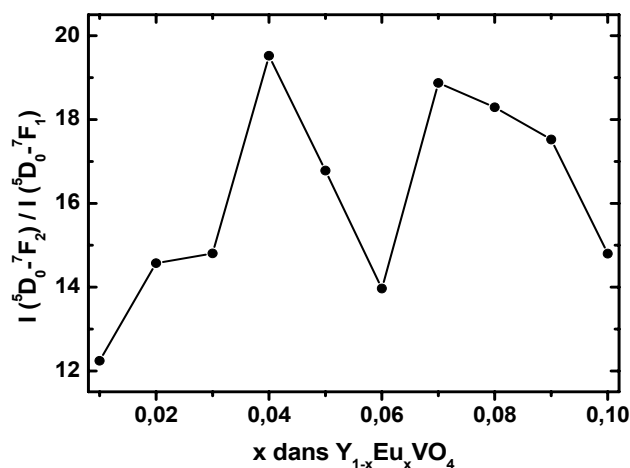


Figure III.41. Rapport des intensités intégrées $5D_0-7F_2$ sur $5D_0-7F_1$ porté en fonction de la quantité x d'ions Eu^{3+} au sein du réseau YVO_4

Il apparaît que l'évolution de l'intensité $5D_0-7F_2$ en fonction de la quantité x ne correspond pas à la courbe habituellement observée pour les systèmes soumis au phénomène de quenching de concentration. On observe dans la littérature pour le système $YVO_4:Eu$ une courbe en cloche présentant un maximum à une valeur de x qui varie de 0,05 à 0,1.^{78,79,94,137} Le comportement bimodal obtenu dans ce travail ne peut être facilement expliqué mais plusieurs hypothèses peuvent être envisagées. La première explication consiste à postuler un problème de composition chimique (pureté). Cette hypothèse semble peu probable étant donné les résultats obtenus par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. On peut également essayer de corréliser l'évolution de l'intensité de la transition $5D_0-7F_2$ avec celle du rapport entre les intensités $5D_0-7F_2$ sur $5D_0-7F_1$ lorsque de la quantité d'ions Eu^{3+} varie (Figure III.41). Ce rapport d'intensité évolue en effet d'une manière similaire à celle de l'intensité $5D_0-7F_2$. De plus, on sait que la transition $5D_0-7F_2$ est une transition dite « hypersensible » et qu'elle sera fortement influencée par l'environnement de l'ion Eu^{3+} et en particulier par

la distorsion du site cristallographique accueillant cet ion.¹¹ Le rapport des intensités ${}^5D_{0-7}F_2$ sur ${}^5D_{0-7}F_1$ peut donc être considéré comme un indice de la présence de distorsions structurales. La valeur de ce rapport est généralement inférieure à 10.^{65,79,206} On observe que, dans notre cas, cette valeur est largement supérieure à 10, particulièrement pour des quantités x de 0,04 ou supérieures à 0,06. Cela pourrait donc indiquer une évolution de la distorsion des sites d'une manière bimodale (2 maxima). Une dernière hypothèse consiste à considérer comme responsables de cette évolution les propriétés d'absorption des matériaux. Les mesures par réflectance diffuse n'indiquent pas de grandes différences entre les différents échantillons. Cependant, le rapport du facteur de Kubelka-Munk $F(R)$ de deux bandes I et II (350 et 300 nm) semble évoluer de la même manière que celui des intensités ${}^5D_{0-7}F_2$ sur ${}^5D_{0-7}F_1$. Malheureusement, la présence de plusieurs bandes d'absorption se recouvrant l'une l'autre rend l'interprétation difficile et des essais non fructueux de décomposition des spectres ont été réalisés.

Malgré ce comportement inhabituel, les résultats indiquent que la proportion molaire optimale d'ions Eu^{3+} dopants par rapport aux ions Y^{3+} est de 4%. C'est donc cette composition qui sera utilisée pour les études ultérieures.

Afin de compléter cette partie du travail, les spectres d'émission de $YVO_4:Eu(4\%)$ ont été enregistrés à différentes températures depuis la température de l'azote liquide jusque la température de 490 K. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure III.42.

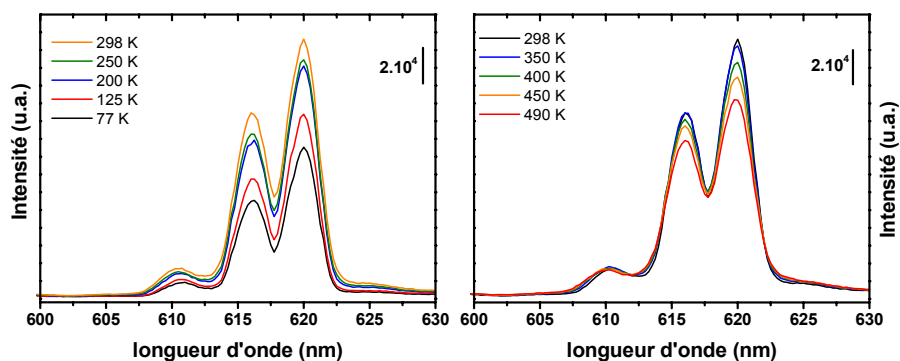


Figure III.42. Spectres d'émission de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ à différentes températures ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$)

On peut remarquer sur base de ces résultats que l'intensité émise par ce matériau augmente progressivement lorsque la température passe de 77 à 298 K puis diminue lorsque celle-ci passe au dessus de la température ambiante. Ce résultat indique que, contrairement à ce qui était attendu, le phénomène de quenching de température apparaît seulement à partir de la température ambiante et c'est donc à cette température que l'intensité émise est la plus importante. La plus faible émission de ce composé à basse température s'explique en partie par la diminution de l'efficacité du transfert d'énergie entre les groupements vanadates et les ions Eu^{3+} . En effet, il est connu qu'à température ambiante, l'énergie est facilement transférée entre les différents groupements vanadates puis tout aussi facilement transférée à un ion Eu^{3+} .¹¹ Ce transfert d'énergie entre VO_4 est donc favorable à la redirection de l'énergie vers un ion activateur. En outre, ce transfert est activé thermiquement et, par conséquent, lorsque la température diminue, ce transfert d'énergie entre VO_4 est défavorisé. A l'opposé, lorsque la température devient trop importante, les processus de relaxation non radiatifs, aussi bien au niveau des groupements vanadates que de l'ion Eu^{3+} , sont favorisés conduisant à la diminution de l'intensité émise.¹¹

YVO₄ dopés avec Er³⁺, Dy³⁺, Tm³⁺ et Sm³⁺

Outre l'ion Eu³⁺, d'autres ions de lanthanide ont été utilisés comme activateurs afin de diversifier le type de matériaux luminescents obtenus. L'utilisation de différents ions de lanthanide permet en effet de modifier la couleur émise par le composé. Ainsi, le dopage du réseau YVO₄ par les ions Er³⁺, Dy³⁺, Tm³⁺ et Sm³⁺ conduit, sous excitation UV, à une émission respectivement de couleur verte, blanchâtre, bleue et rouge-orange. Les proportions molaires d'ions dopants par rapport aux ions Y³⁺ ont été choisies sur base de la littérature et fixées à 2% pour l'Er et le Dy et à 1% pour le Tm et le Sm. Dans tous les cas, l'émission de ces matériaux préparés par la méthode des précurseurs moléculaires est bien visible à l'œil nu sous une lampe UV. Afin de compléter leur caractérisation, les spectres de réflectance diffuse ainsi que les spectres d'excitation et d'émission ont été enregistrés.

Comme illustré à la Figure III.43, les spectres de réflectance diffuse sont pratiquement identiques quel que soit l'ion dopant. Seules les intensités relatives des différentes bandes varient d'un échantillon à l'autre mais la technique utilisée rend ces intensités relatives peu reproductibles. Ces spectres sont en outre très proches du spectre de réflectance diffuse du composé YVO₄ dopé avec des ions Eu³⁺ (Figure III.37) lui-même extrêmement proche si pas identique à celui du composé YVO₄ non dopé. L'insertion d'ions de lanthanide au sein du réseau ne semble donc pas modifier de manière importante les propriétés d'absorption de celui-ci. Ceci est relativement logique puisque ces propriétés d'absorption sont essentiellement liées aux groupements vanadates, et non aux ions Y³⁺ ou Ln³⁺. Il est intéressant de remarquer également que les bandes d'absorption associées aux transitions f-f des ions Ln³⁺ dopants ne sont pas observées. Le caractère interdit de ces transitions les rend en effet peu probables et la faible

proportion d'ions Ln^{3+} au sein de ces matériaux diminue encore plus leur incidence sur le spectre.

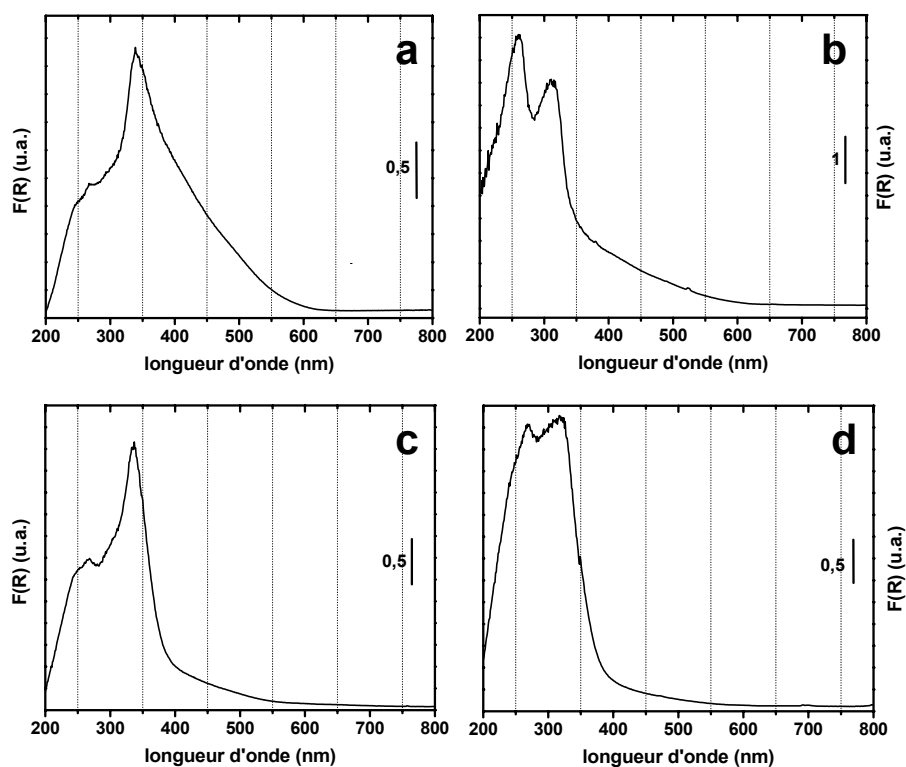


Figure III.43. Spectres de réflectance diffuse de $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ où Ln est (a) Sm, (b) Er, (c) Dy et (d) Tm

Comme vu précédemment pour $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, l'ensemble des transitions excitables au sein des matériaux dopés ne permet pas nécessairement le phénomène de luminescence. En effet, outre l'excitation électronique en tant que telle, un transfert de l'énergie absorbée doit également pouvoir avoir lieu entre le site excité, dans ce cas-ci les groupements vanadates, et l'ion activateur, ici Sm^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} ou Tm^{3+} . Afin de contrôler quelles sont les longueurs d'onde d'excitation appropriées au phénomène de luminescence, les spectres d'excitation ont été enregistrés en prenant comme longueur

d'onde d'émission les valeurs caractéristiques de chaque ion activateur reprises dans la littérature (Figure III.44).^{80,88,137}

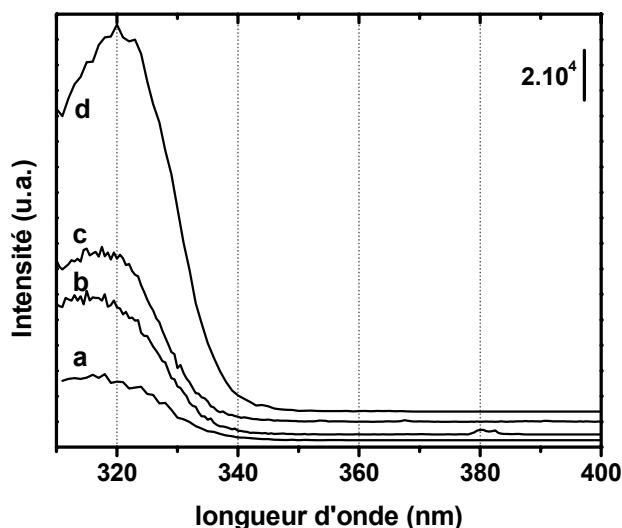


Figure III.44. Spectres d'excitation de $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ où Ln est (a) Sm ($\lambda_{\text{em}} = 603$ nm), (b) Er ($\lambda_{\text{em}} = 554$ nm), (c) Dy ($\lambda_{\text{em}} = 575$ nm) et (d) Tm ($\lambda_{\text{em}} = 476$ nm)

Comme le montrent les résultats, quel que soit l'ion activateur, la longueur d'onde pour laquelle l'émission est maximum se situe aux environs de 320 nm et correspond, comme dans le cas de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, à un transfert de charge O-V.

La figure suivante (Figure III.45) illustre les résultats obtenus lors de l'enregistrement des spectres d'émission de chacun des matériaux luminescents $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ préparés. Dans chaque cas, les bandes d'émission obtenues correspondent à ce qui est décrit dans la littérature et sont caractéristiques des différents ions Ln^{3+} dans un environnement de symétrie D_{2d} . Cela confirme, que comme dans les solutions solides $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x\text{VO}_4$ (voir page 98), les ions Ln^{3+} viennent substituer les ions Y^{3+} au sein d'une structure de type zircon conservée.

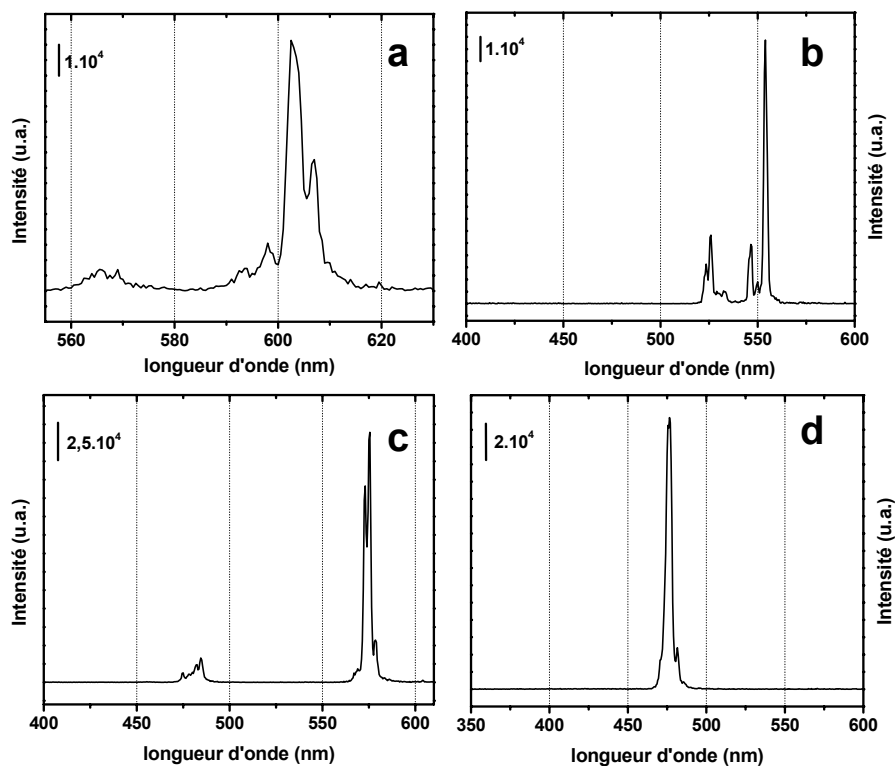


Figure III.45. Spectres d'émission de $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ où Ln est (a) Sm ($\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm), (b) Er ($\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm), (c) Dy ($\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm) et (d) Tm ($\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm)

b) $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4:\text{Eu}^{++}$

Un des avantages de la méthode des précurseurs moléculaires est de pouvoir jouer facilement sur la composition des réseaux hôtes, celle-ci pouvant influencer significativement les propriétés optiques des matériaux

⁺⁺ Cette partie du travail a été réalisée avec la collaboration de Vanessa Gonze, étudiante stagiaire de l'Institut Paul Lambin

luminescents. Dans ce contexte, le matériau $Y_{1-x}Gd_xVO_4$ a été utilisé comme réseau hôte pour l'activateur Eu^{3+} .[‡]

Contrairement à la plupart des autres ions de lanthanides, l'ion Gd^{3+} peut en effet être utilisé au sein du réseau hôte car sa configuration électronique $4f^7$ est particulièrement stable et la différence d'énergie entre le premier état excité et l'état fondamental de cet ion est relativement élevée. Ce delta d'énergie élevé conduit à une faible probabilité de relaxation non radiative. De ce fait, même si le transfert d'énergie entre ions Gd^{3+} est favorisé et qu'il y a bien « migration » de l'énergie au sein du réseau, la probabilité de quenching est assez faible. Au contraire, on verra que ce transfert d'énergie est, dans ce cas, plutôt un avantage qu'un désavantage car il favorisera le transfert vers les ions activateurs Eu^{3+} .

La Figure III.46 illustre les spectres d'émission obtenus lors de l'excitation à 310 nm pour les différentes compositions étudiées. Il apparaît clairement sur base de ces spectres que plus la proportion de Gd^{3+} augmente, plus l'intensité émise est importante.

[‡] Comme précédemment, la notation utilisée ici suivra l'écriture collectivement admise dans le domaine, à savoir dans ce cas précis $Y_{1-x}Gd_xVO_4:Eu$. Une écriture plus rigoureuse serait $Y_{1-x-y}Gd_xEu_yVO_4$. Le pourcentage en Eu est systématiquement ici de 4% en mole par rapport à Y+Gd.

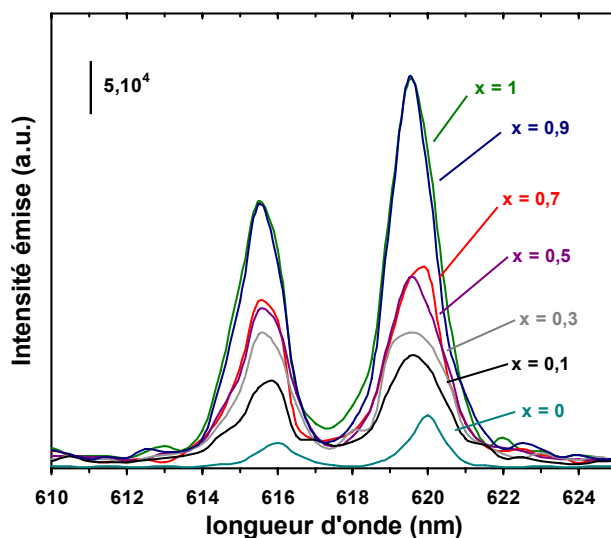
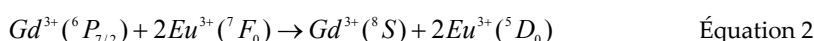
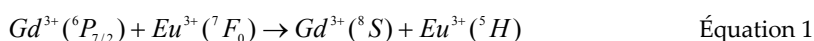


Figure III.46. Spectres d'émission de $Y_{1-x}Gd_xVO_4:Eu$ ($\lambda_{ex} = 310$ nm)

Comme déjà exposé plus haut, ces résultats peuvent s'expliquer par la présence du premier niveau excité de l'ion Gd^{3+} $^6P_{7/2}$ se situant à environ 32000 cm^{-1} (~ 310 nm) du niveau d'énergie fondamental ^8S . Outre l'excitation des groupements vanadates, l'utilisation d'une longueur d'onde d'excitation de 310 nm peut donc conduire au passage de l'ion Gd^{3+} vers ce premier niveau excité. A titre d'information, les niveaux d'énergie des deux ions Eu^{3+} et Gd^{3+} sont illustrés à la Figure III.48. Premièrement, l'importance de cette différence d'énergie $^6P_{7/2}-^8S$ défavorise les pertes vibrationnelles et améliore donc l'efficacité du transfert d'énergie entre les ions Gd^{3+} ou vers un autre ion du réseau. Deuxièmement, le niveau $^6P_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} se trouve relativement proche d'un niveau ^5H de l'ion Eu^{3+} et un transfert d'énergie entre ces deux ions peut donc avoir lieu. Ce transfert d'énergie peut être schématisé par l'Équation 1. La différence d'environ 750 cm^{-1} entre les deux niveaux $^6P_{7/2}(Gd^{3+})$ et $^5H(Eu^{3+})$ peut être comblée par l'excitation de plusieurs phonons du réseau (« *multi-phonon assisted energy transfer* »). L' Eu^{3+} peut

ensuite se relaxer de manière non radiative vers le niveau $^5D_0$ à partir duquel il peut retourner vers les différents niveaux ^7F_J par émission de lumière. Et enfin, cette différence d'énergie $^6P_{7/2}-^8S$ (Gd^{3+}) de 32000 cm^{-1} équivaut à un peu moins de deux fois l'énergie de la transition entre le niveau excité $^5D_0$ et le niveau fondamental $^7F_0$ de l'ion Eu^{3+} (17000 cm^{-1}). Il est donc possible que l'énergie transférée à partir de l'ion Gd^{3+} permette l'excitation de deux ions Eu^{3+} à la fois, cette excitation étant assistée à nouveau par l'excitation de phonons au sein du réseau. Ce transfert d'énergie peut être schématisé par l'Équation 2. Les différentes voies d'excitation de l'ion Eu^{3+} sont résumées à la Figure III.47.



La présence d'un deuxième chemin pour l'excitation de l'ion activateur semble expliquer la raison pour laquelle l'émission est plus importante dans un réseau mixte $Y_{1-x}Gd_xVO_4$ comparativement au réseau $YVO_4:Eu$ dans lequel un seul chemin est disponible. De plus, l'incorporation de Gd^{3+} conduisant à une dilatation de la maille, la distance entre les différents ions Eu^{3+} augmente lorsque la composition x augmente. Cet éloignement des ions de lanthanide défavorise le transfert d'énergie entre ceux-ci et diminue ainsi le quenching de la luminescence (« quenching de concentration »).

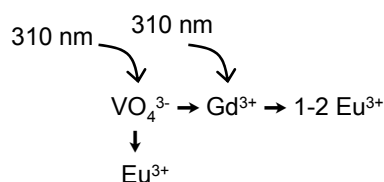


Figure III.47. Représentation schématique des différents chemins d'excitation de l'ion Eu^{3+} au sein du réseau $Y_{1-x}Gd_xVO_4:Eu$

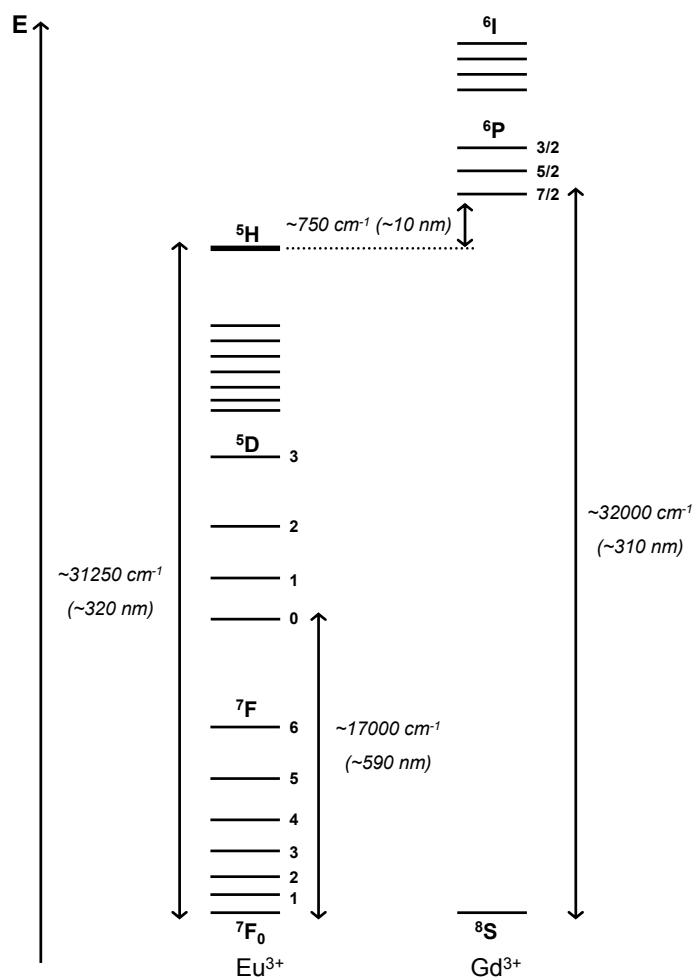


Figure III.48. Niveaux d'énergie des ions Eu^{3+} et Gd^{3+} . Les échelles d'énergie sont approximatives.

Les spectres d'émission ont été en outre enregistrés également en fixant la longueur d'onde d'excitation à 325 nm. La même tendance est observée, à savoir une augmentation de l'intensité émise lorsque la proportion d'ions Gd^{3+} augmente. L'effet du Gd^{3+} semble donc plus complexe que ce qui est exposé ci-dessus puisque la longueur d'onde utilisée ici ne permet pas

d'atteindre le niveau d'énergie ${}^6P_{7/2}$ de cet ion. Afin de comprendre un peu mieux l'influence de l'ion Gd^{3+} sur l'intensité émise, les intensités enregistrées pour les transitions ${}^5D_0-{}^7F_2$ (620 nm, rouge) et ${}^5D_0-{}^7F_1$ (590 nm, orange) ont été intégrées et le rapport de ces intensités intégrées a été porté en fonction de la proportion de Gd^{3+} au sein du réseau (Figure III.49).

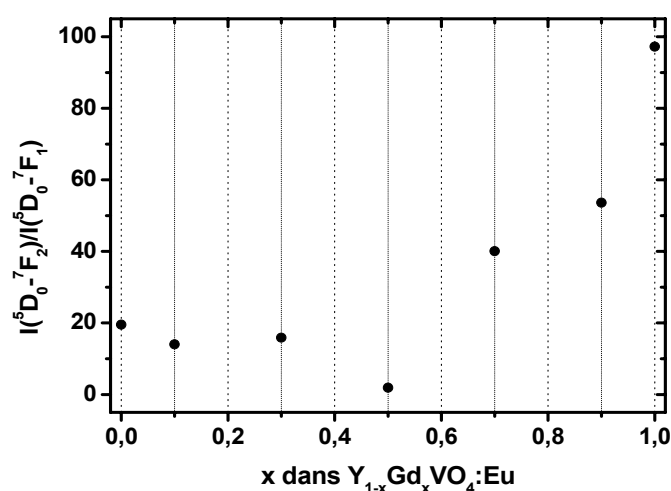


Figure III.49. Rapport des intensités intégrées ${}^5D_0-{}^7F_2$ sur ${}^5D_0-{}^7F_1$ porté en fonction de la quantité x d'ions Gd^{3+} au sein du réseau $Y_{1-x}Gd_xVO_4:Eu$

On remarque que le rapport obtenu est bien plus élevé pour les échantillons riches en Gd. Comme déjà exposé précédemment, la transition ${}^5D_0-{}^7F_2$ est une transition dite « hypersensible » et est donc fortement influencée par l'environnement de l'ion Eu^{3+} et en particulier par la distorsion du site cristallographique accueillant cet ion. Le rapport des intensités ${}^5D_0-{}^7F_2$ sur ${}^5D_0-{}^7F_1$ peut donc être considéré comme un indice de la présence de distorsions structurales. Dans ce cas, les résultats semblent indiquer que l'incorporation d'ions Gd^{3+} au sein du réseau conduit à une distorsion importante du site occupé par l'ion Eu^{3+} . Cette distorsion peut en

effet modifier la probabilité des transitions électroniques, ce qui pourrait expliquer l'augmentation importante de la bande d'émission $^5D_0-^7F_2$.

c) $Y_{1-x}La_xVO_4:Eu$

Comme exposé plus haut, dans la série $Y_{1-x}La_xVO_4$, la méthode des précurseurs moléculaires a permis la stabilisation d'une solution solide jusque $x = 0,5$. C'est donc cette gamme de composition qui a été étudiée comme réseau hôte pour des ions activateurs Eu^{3+} (4% en mole d'ions Eu^{3+} par rapport à $Y+La$). Les spectres d'émission obtenus sont présentés à la Figure III.50. Ceux-ci sont constitués des bandes d'émission caractéristiques de l'ion Eu^{3+} au sein d'un réseau de type zircon.

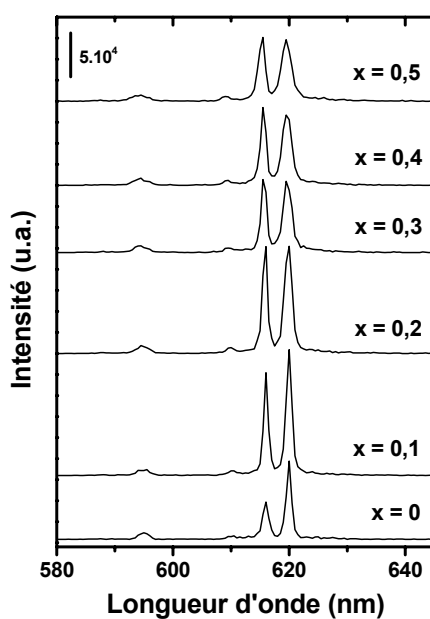


Figure III.50. Spectres d'émission des échantillons de la série $Y_{1-x}La_xVO_4:Eu$ préparés par la méthode des précurseurs moléculaires ($\lambda_{ex} = 325$ nm)

Sur base de ces résultats, il ne semble pas y avoir de grandes différences en terme d'intensité entre les différents échantillons de la série.

Contrairement à ce qui avait été observé dans le système $Y_{1-x}Gd_xVO_4:Eu$, l'éloignement des ions de lanthanide ne conduit donc pas à une diminution du quenching de concentration. Ceci est probablement dû au fait que, pour cette concentration en ions Eu^{3+} , il n'y a peu ou pas de transfert d'énergie entre ceux-ci et que, par conséquent, une faible diminution ou augmentation de la distance qui les séparent ne modifie pas l'efficacité du quenching. Par ailleurs, les spectres de réflectance diffuse UV-Visible n'indiquent pas de grandes différences d'intensité de lumière absorbée par les différents échantillons. Une analyse détaillée des spectres d'émission indique cependant que, lorsque x varie, apparaît une variation des intensités relatives entre les deux composantes de la bande $^5D_0-^7F_2$ vers 620 nm. Ces deux composantes associées à la même transition électronique sont attribuées à l'éclatement du niveau électronique $^7F_2$ par l'action du champ cristallin. Il semble donc que l'incorporation de lanthane au sein du réseau conduise à une variation de la probabilité de transition depuis le niveau $^5D_0$ vers les différents sous-niveaux de $^7F_2$. En outre, le rapport des intensités intégrées des transitions $^5D_0-^7F_2$ (620 nm) sur $^5D_0-^7F_1$ (595 nm) a été porté en fonction de la quantité x d'ions La^{3+} au sein du réseau (Figure III.51).

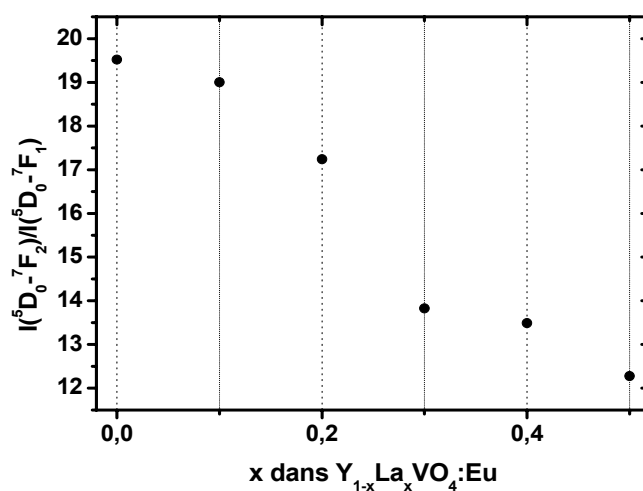


Figure III.51. Rapport des intensités intégrées ${}^5D_0-{}^7F_2$ sur ${}^5D_0-{}^7F_1$ porté en fonction de la quantité x d'ions La^{3+} au sein du réseau $Y_{1-x}La_xVO_4:Eu$

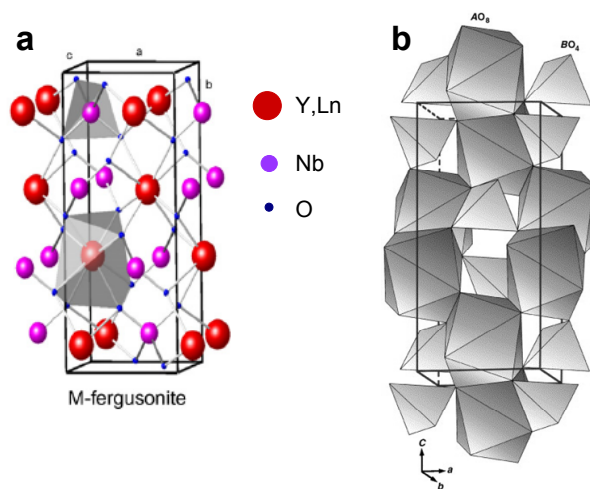
Il apparaît que les intensités relatives de ces deux transitions varient avec la composition x et que ce rapport diminue significativement lorsque x augmente. Comme déjà exposé plus haut, la transition ${}^5D_0-{}^7F_2$ est dite « hypersensible » car fortement influencée par l'environnement de l'ion activateur et la symétrie du site. De la même manière que dans le système $Y_{1-x}Gd_xVO_4:Eu$, l'incorporation de lanthane provoque donc l'apparition de distorsions structurales qui modifient les probabilités des différentes transitions.

III.2. Préparation et étude de niobates d'yttrium(III) et de lanthanide(III)

III.2.1 Aperçu des phases mixtes rencontrées dans les systèmes Y-Nb-O et Ln-Nb-O

Comme déjà présenté dans l'introduction et illustré à la Figure III.53, différentes phases peuvent être observées au sein du système $ANbO_4$ ($A = Y$,

Ln). La phase ANbO_4 monoclinique M, de type fergusonite, est la phase stable à température ambiante. En outre, une phase quadratique T, de type scheelite, peut être obtenue à haute température mais celle-ci se transforme systématiquement en phase monoclinique M lorsque l'échantillon est refroidi à température ambiante. Ces deux phases T et M sont illustrées à la Figure III.52. Une forme désordonnée de la phase T, notée T', peut être stabilisée à température ambiante lorsque des méthodes de préparation dite de « chimie douce » sont utilisées. Cette phase est décrite comme une forme distordue de la structure fluorine CaF_2 et dans laquelle les ions Y^{3+} et Nb^{5+} sont distribués de manière aléatoire parmi les sites cationiques. Dans ce contexte, la méthode des précurseurs moléculaires a été précédemment utilisée pour la préparation de YNbO_4 et a permis la stabilisation soit de la phase M- YNbO_4 soit de la phase T'- YNbO_4 en fonction des conditions de calcination.⁵⁴



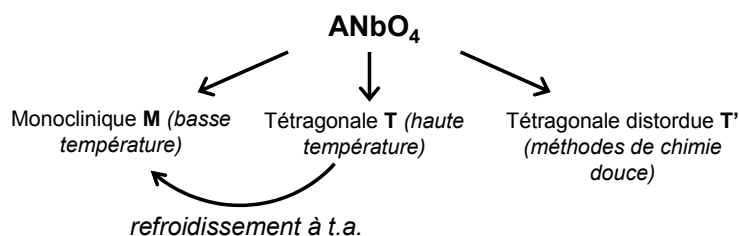


Figure III.53. Polymorphisme des composés ANbO_4

Dans cette thèse, outre les systèmes ANbO_4 , les composés A_3NbO_7 ont également été étudiés. Il s'agit en effet de composés qui ont un intérêt particulier dans le domaine de la conductivité ionique. En particulier, alors que Y_2O_3 est très mauvais conducteur ($10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$), le dopage de celui-ci avec Nb_2O_5 permet d'obtenir une solution solide lacunaire $\text{Y}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{1,5+x}$ qui est décrite comme meilleur conducteur d'ions oxygène. Celle-ci possède en effet une conductivité ionique de $10^{-3,7} \text{ S.cm}^{-1}$ (1243K, $\text{P}_{\text{O}_2} = 10^{-5} \text{ atm}$) lorsque x égale à 0,25, ce qui correspond à la formulation Y_3NbO_7 .⁴ En outre, le dopage de cette phase par des ions tétravalents comme Ti^{4+} ou Ce^{4+} permet d'augmenter encore la conductivité des matériaux obtenus. A titre de comparaison, la conductivité ionique de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, considéré comme le meilleur conducteur d'ions oxygène, est de $2,30 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C . Bien que le domaine de la conductivité ionique s'écarte légèrement du cadre de ce travail, la disponibilité des précurseurs et l'intérêt de ces phases nous ont poussés à étudier malgré tout ces formulations. Au sein de ces systèmes, deux types de structure ont été précédemment observées, une structure orthorhombique de type weberite (W) et une structure cubique de type pyrochlore (fluorine lacunaire, P). Cette phase pyrochlore dérive de la phase

fluorine mais possède des paramètres de maille deux fois plus élevés à cause de la présence de lacunes d'oxygène au sein de la maille (surstructure).

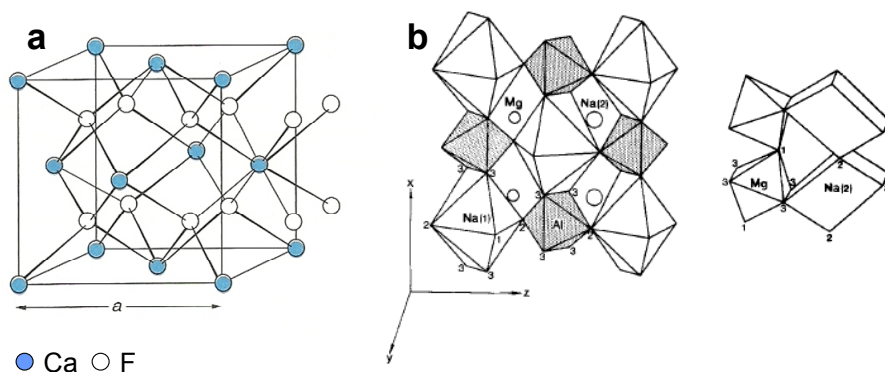


Figure III.54. Représentation de la maille de (a) la phase de type fluorine CaF_2 (la phase pyrochlore correspond à cette phase mais possède des lacunes d'oxygène) et de (b) la phase weberite $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ ²⁰⁹

Il apparaît que la structure du niobate obtenu varie lorsque l'ion de lanthanide change et varie même, dans certains cas, lorsque les conditions de préparation sont modifiées. La forme cubique lacunaire est formée lorsque l'ion Ln^{3+} est suffisamment petit. Par contre, lorsque l'ion est de taille plus importante (à partir de Gd ou Eu), une distorsion monoclinique apparaît et cette distorsion augmente lorsque le rayon de l'ion Ln^{3+} augmente pour aboutir à la formation de phases de type weberite (voir Figure III.56).

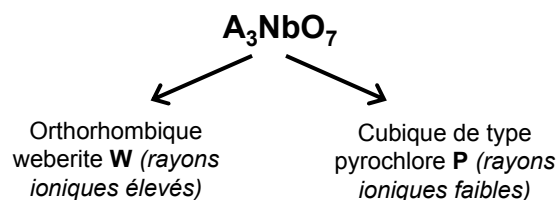


Figure III.55. Différentes phases obtenues pour les composés A_3NbO_7 en fonction du rayon ionique de A^{3+}

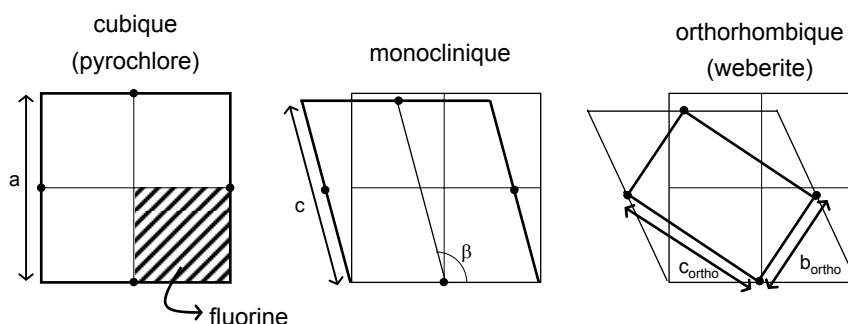


Figure III.56. Représentation schématique en deux dimensions des phases observées au sein de la série des niobates de lanthanide²¹⁰

III.2.2 Méthodologie

La Figure III.57 présente le schéma général de préparation des niobates au départ des précurseurs moléculaires synthétisés. Celui-ci est très similaire à celui utilisé lors de la préparation des vanadates. Le complexe de vanadium utilisé précédemment est remplacé par un complexe peroxy de niobium(V) à base d'EDTA. Les composés de coordination correspondants sont placés séparément en solution dans l'eau distillée en quantité appropriée. L'ajout de quelques gouttes d'eau oxygénée est généralement nécessaire pour favoriser la dissolution du complexe à base de niobium et d'EDTA. Les différentes solutions ainsi obtenues sont ensuite rassemblées. Après agitation du mélange obtenu pendant 1h à température ambiante, le solvant est éliminé par lyophilisation pour obtenir un précurseur mixte sous

forme de poudre. L'élimination du solvant par lyophilisation permet d'éviter le chauffage des complexes de type peroxy qui peuvent être explosifs.²¹¹ Le précurseur mixte obtenu est ensuite broyé et précalciné sous air pendant 24h à 300°C puis de nouveau broyé et calciné sous air entre 600 et 900°C pendant 24h pour former le niobate final.

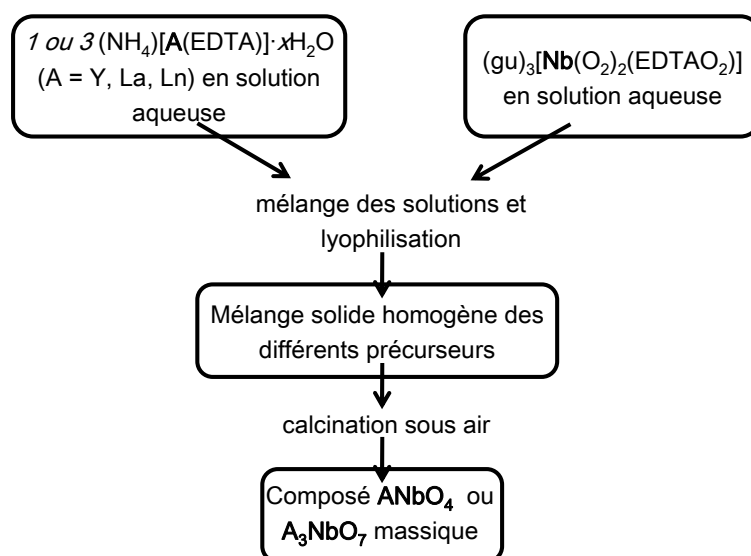


Figure III.57. Méthodologie utilisée pour la préparation des niobates ANbO_4 et A_3NbO_7 par la méthode des précurseurs moléculaires multiples (gu = guanidinium)

III.2.3 Niobates du type ANbO_4 (A = Y, La, Ln)

a) Etudes thermiques des mélanges de précurseurs

Le comportement thermique des mélanges solides obtenus après lyophilisation a été étudié par analyse thermogravimétrique. Ceux-ci présentent un comportement très similaire quel que soit l'ion de lanthanide. A titre d'exemple, le thermogramme du précurseur mixte de GdNbO_4 est présenté à la Figure III.58. Après la perte de l'eau résiduelle, la combustion s'effectue par paliers consécutifs et la température de fin de dégradation est

d'environ 700°C pour tous les systèmes A-Nb-O. On peut remarquer également la présence systématique d'une légère perte de masse vers 650°C. Celle-ci avait déjà été mise en évidence lors de l'utilisation du complexe $(\text{gu})_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_2\text{EDTAO}_2]$ pour la préparation de différents oxydes comme notamment $(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_5$ et $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{BiO}_4$.^{150,212} Cette perte de masse de quelques pour-cent semble être caractéristique des matériaux préparés à partir de complexes de niobium(V) et/ou de tantale(V) et a été attribuée précédemment à la perte de petites quantités de carbone ou d'azote résiduels.²¹²

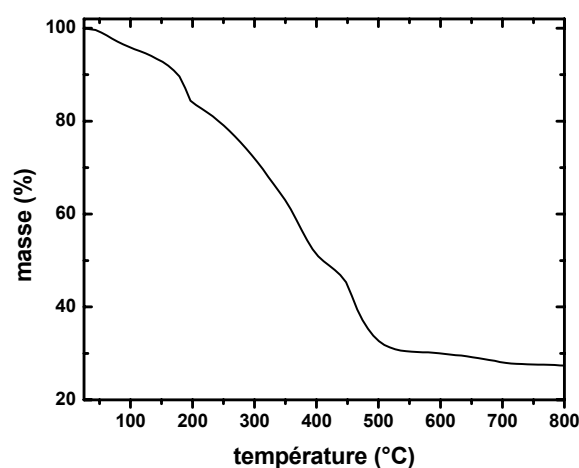


Figure III.58. Thermogramme sous air du précurseur mixte de GdNbO_4

b) Diffraction des rayons X sur poudre

Après précalcination à 300°C durant 24h et calcination à différentes températures à nouveau durant 24h, les composés obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Cette technique nous a permis de déterminer la nature des phases présentes au sein des échantillons. Outre la présence d'oxydes simples éventuels, ces analyses nous ont en effet permis de distinguer les différents polymorphes des phases mixtes ANbO_4 . Les

phases monoclinique M et quadratique T sont caractérisées par des diffractogrammes différents alors que la forme distordue de la phase quadratique T' possède quant à elle le même diffractogramme que la phase T. Cependant, celle-ci peut être reconnue par la largeur des pics de diffraction. L'élargissement de ces pics de diffraction a été attribué à la fois au désordre présent au sein du réseau mais également à une taille peu élevée des cristallites obtenus.

Cette phase quadratique distordue T' a été précédemment décrite dans la littérature pour YNbO_4 préparé par des méthodes dites de « chimie douce » comme la méthode sol-gel.^{53,54,213} Il a été montré que le premier phénomène exothermique suivant la décomposition des constituants organiques consiste en une cristallisation du niobate dans sa forme quadratique distordue T'. Cette cristallisation se déroule entre 575 et 720°C en fonction de la méthode de préparation utilisée. Ensuite, un deuxième phénomène exothermique est observé entre 775 et 850°C et a été attribué à la transformation de la phase T' en phase T. Finalement, lors du refroidissement à température ambiante de la phase T', le niobate conserve cette structure alors que, lors du refroidissement de la phase T, cette dernière se transforme systématiquement en phase M. Cette évolution de la structure de YNbO_4 en fonction de la température est illustré à la Figure III.59. Il a également été précédemment montré que d'autres niobates de lanthanide ANbO_4 pouvaient également adopter la forme T' lorsque préparés par méthode sol-gel et calcinés vers 600°C (A = Yb, Er, Dy, Gd, Sm).⁵³

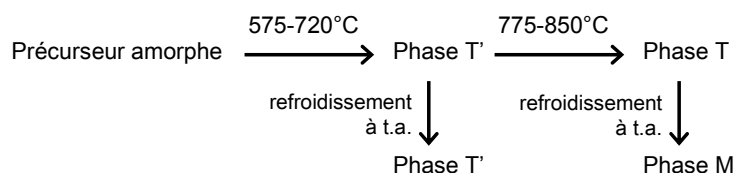


Figure III.59. Evolution des phases au sein du matériau YNbO_4 préparé par des méthodes de chimie douce^{53,213}

Des travaux antérieurs au sein de notre laboratoire ont permis la synthèse d'un certain nombre de niobates d'yttrium de différentes structures à partir de $\text{Y}(\text{HEDTA}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{gu})_3[\text{Nb}(\text{O})_2(\text{EDTAO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.⁵⁴ Les résultats par diffraction des rayons X semblaient indiquer la stabilisation à température ambiante d'une phase quadratique distordue lorsque le précurseur était porté à 800°C . Cependant, un doute subsistait quant à la pureté de cet échantillon et l'hypothèse de la présence d'une petite quantité de phase monoclinique avait déjà été formulée. En effet, la largeur des pics de diffraction de la phase T' et la présence des pics de diffraction de la phase M à proximité de ceux de la phase T' rend l'interprétation hasardeuse (voir Figure III.60). Les résultats ont cependant permis de montrer sans ambiguïté que la calcination du précurseur à des températures supérieures à 800°C favorise la formation de la phase quadratique T qui se transforme à température ambiante en phase monoclinique.

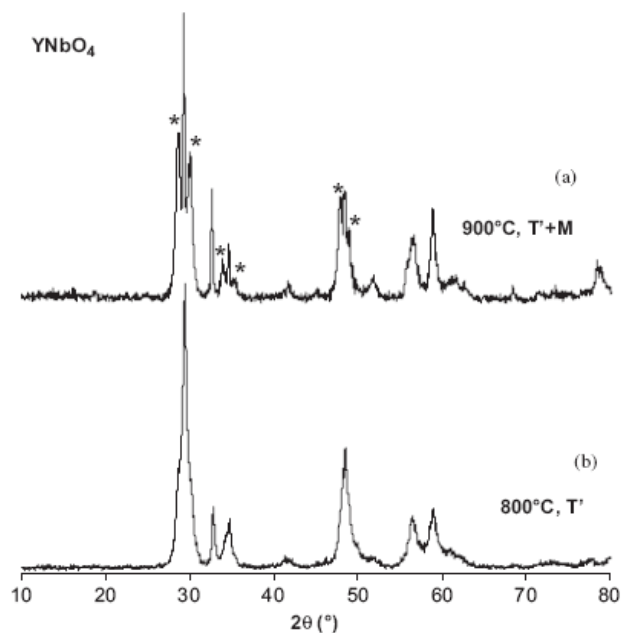


Figure III.60. Diffractogrammes X de YNbO_4 préparé par la méthode des précurseurs moléculaires avec calcination à 800 et 900°C.⁵⁴ * pics caractéristiques de la phase monoclinique (fiche JCPDS-ICDD 23-1486).

Dans le cadre de ce travail, la méthode des précurseurs moléculaires a également été utilisée pour la préparation du niobate d'yttrium, YNbO_4 . La seule différence avec les travaux présentés ci-dessus est l'utilisation du complexe $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3$, par ailleurs plus soluble dans l'eau, à la place de $\text{Y}(\text{HEDTA}) \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. Les résultats obtenus après calcination à différentes températures sont présentés à la Figure III.61.

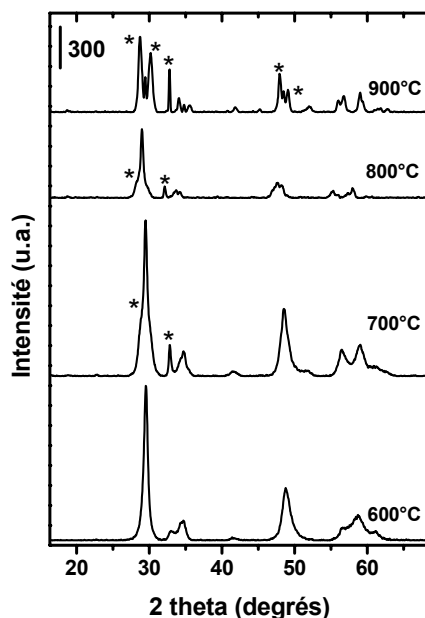


Figure III.61. Diffractogrammes X des matériaux YNbO₄ obtenus après calcination à différentes températures des mélanges solides de précurseurs. * pics caractéristiques de la phase monoclinique (fiche JCPDS-ICDD 23-1486).

Il apparaît sur base de ces résultats que, contrairement à ce qui avait été proposé précédemment⁵⁴, la température de 800°C ne permet pas d'obtenir la phase T' sous forme pure. A cette température, un mélange de phase monoclinique et quadratique est en effet obtenu et la largeur des pics de diffraction de la phase T' ne permet pas d'expliquer les épaulements observés lorsque cette température est utilisée. En effet, la réduction de la température à 700 et 600°C permet clairement de diminuer la présence de ces épaulements jusqu'à l'obtention du seul diffractogramme X de la phase T'. A titre de comparaison, la réaction à l'état solide entre Y₂O₃ et Nb₂O₅ a été testée afin de préparer le niobate d'yttrium. Après broyage des deux réactifs, précalcination à 300°C et calcination à 600°C, la diffraction des rayons X indique que le matériau obtenu est constitué des deux oxydes simples. La

température de 600°C ne semble donc pas être suffisante pour former, par réaction à l'état solide, une phase mixte YNbO_4 . Des températures plus élevées sont nécessaires (1100-1400°C) mais conduisent systématiquement à la phase monoclinique.^{55,63,64}

La même démarche de synthèse au départ de composés de coordination a été réalisée avec une série de niobates de lanthanides ANbO_4 . Pour la plupart des systèmes, la calcination à 600°C conduit à la formation de la phase quadratique distordue T' et celle-ci est la phase majoritairement observée en diffraction des rayons X (Figure III.62). Seuls les niobates de lanthane et de praséodyme conduisent à la présence significative de la phase monoclinique à cette faible température. Cette tendance plus importante à adopter la structure de type fergusonite provient probablement du rayon ionique plus élevé du La^{3+} et du Pr^{3+} , valant respectivement 130 pm et 126,6 pm contre 115,9 pm pour l'ion Y^{3+} (N.C. = 8 ; voir Figure III.7 p79). La coordinance de l'ion A^{3+} ne changeant pas entre les deux structures T et M, l'effet est probablement essentiellement stérique. Ce comportement différent de l'ion La^{3+} avait déjà été observé dans le cas des vanadates AVO_4 (voir Figure III.8 p79).

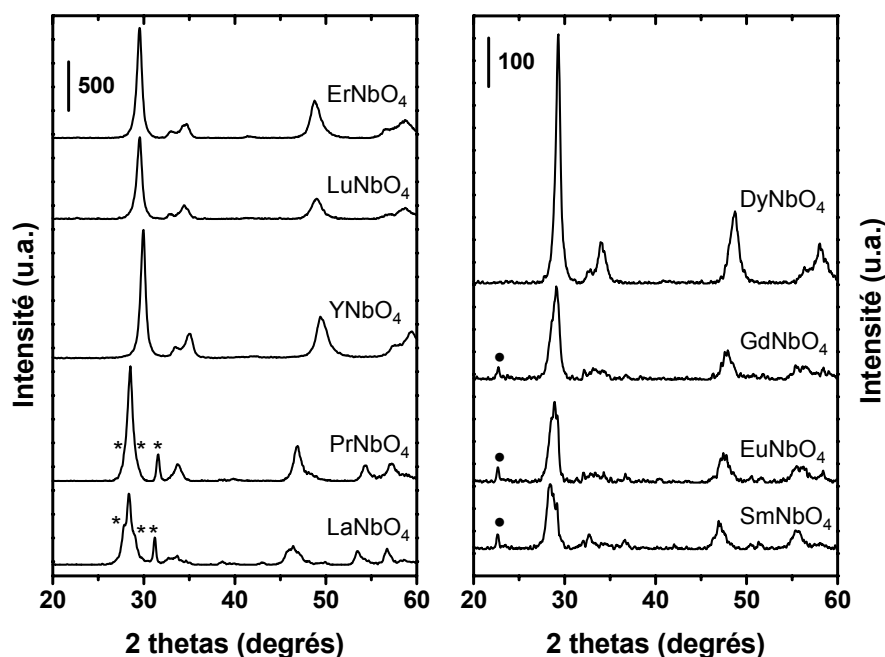


Figure III.62. Diffractogrammes X des niobates $ANbO_4$ préparés à 600°C par la méthode des précurseurs moléculaires * pics caractéristiques de la phase monoclinique • pic caractéristique de la phase $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (fiche JCPDS-ICDD 30-0873). $I(\text{LuNbO}_4)/2$ et $I(\text{YNbO}_4)/2$

Comme on peut le constater au sein du Tableau 6 qui résume les résultats obtenus, augmenter la température de calcination favorise dans tous les cas étudiés la formation de la phase monoclinique. Ce résultat est cohérent avec la littérature qui suggère une température de cristallisation de la phase T vers 800°C (voir Figure III.59, p141). A cette température et au-delà, la phase monoclinique, provenant de la transformation de la phase T en phase M obtenue lors du refroidissement, apparaît de manière significative jusqu'à constituer la phase majoritairement observée. Il est intéressant de remarquer que dans les conditions de synthèse utilisées, la phase monoclinique seule n'a jamais été observée et des températures plus importantes sont probablement nécessaires.

Tableau 6. Nature des phases obtenues lors de la calcination des précurseurs de ANbO₄ à différentes températures. (phase) = phase minoritaire, / = conditions non testées.

ANbO ₄	Températures de calcination			
	600°C	700°C	800°C	900°C
YNbO ₄	T'	T' (+ M)	T' + M	T' + M
LaNbO ₄	T' + M	/	/	/
PrNbO ₄	T' (+M)	T' + M	T' + M	T' + M
SmNbO ₄	T' (+ Nb ₂ O ₅)	T'	T' + M	T' + M
EuNbO ₄	T' (+ Nb ₂ O ₅)	T' (+ M)	T' + M	T' + M
GdNbO ₄	T' (+ Nb ₂ O ₅)	T' (+ M)	T' + M	T' + M
DyNbO ₄	T'	T' (+ M)	T' + M	T' + M
ErNbO ₄	T'	T' (+ M)	T' + M	T' + M
LuNbO ₄	T'	/	/	/

c) Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman nous donne, dans ce cas, peu d'informations complémentaires par rapport aux résultats obtenus en DRX. En effet, les spectres Raman des différentes phases T-ANbO₄, T'-ANbO₄ et M-ANbO₄ sont pratiquement identiques et il n'est, dès lors, pas possible de distinguer la formation de l'une ou l'autre phase ou la présence d'un mélange. Cependant, on peut remarquer que le désordre présent au sein de la phase T'-ANbO₄ conduit à un élargissement important des bandes Raman comme illustré à la Figure III.63b pour YNbO₄ préparé à 600°C. Pour rappel, cette phase T' est en effet caractérisée par une distribution aléatoire des cations au sein des sites cationiques d'une maille de type fluorine distordue. La Figure III.63a présente le spectre Raman obtenu lorsque la phase monoclinique est obtenue en quantité non négligeable au sein de l'échantillon, dans ce cas-ci lorsque le précurseur de GdNbO₄ est calciné à 900°C. On observe que dans

ce dernier cas, les bandes obtenues sont bien plus étroites et mieux résolues. De cette manière, l'ensemble des résultats obtenus sont cohérents avec les résultats de diffraction des rayons X et avec l'identification des phases présentées au sein du Tableau 6.

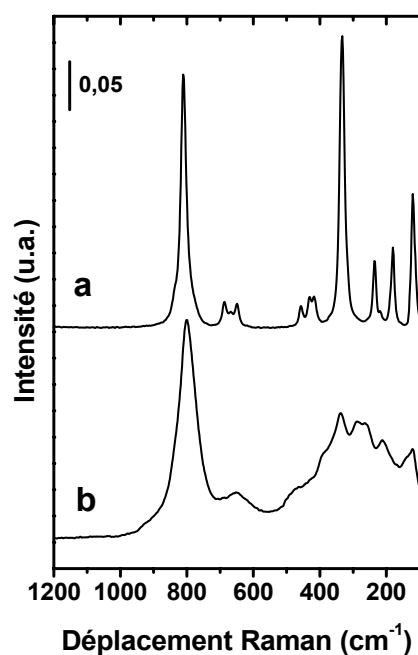


Figure III.63. Spectres Raman de (a) GdNbO_4 préparé par la méthode des précurseurs moléculaires à 900°C et (b) YNbO_4 préparé par la méthode des précurseurs moléculaires à 600°C

En outre, la spectroscopie Raman nous a permis de confirmer la présence ou l'absence d'oxydes simples au sein des échantillons. En particulier, la présence de la phase orthorhombique $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ a été confirmée pour les précurseurs de SmNbO_4 , EuNbO_4 et GdNbO_4 calcinés à 600°C . Cette phase est en effet caractérisée par une bande large et intense vers 750 cm^{-1} que l'on observe sur les spectres Raman de ces trois échantillons comme illustré à la Figure III.64 pour le niobate de samarium(III).

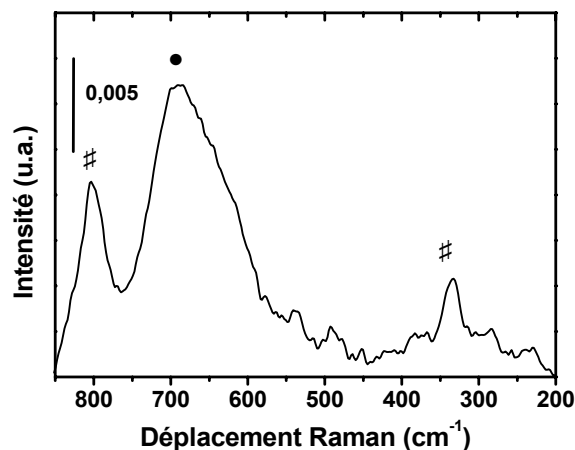


Figure III.64. Spectre Raman du matériau obtenu après calcination du précurseur de SmNbO_4 à 600°C . # bandes caractéristiques de SmNbO_4 • bande caractéristique de $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$.

d) Microscopie électronique à balayage

Comme pour les vanadates, la microscopie électronique a été utilisée pour caractériser les échantillons synthétisés. La morphologie observée est très proche de celle obtenue pour les vanadates d'yttrium et de lanthanide. En effet, les niobates préparés sont constitués de très petites particules (< 100 nm) accolées les unes aux autres, formant à plus faible grossissement des surfaces relativement lisses et possédant un grand nombre de cavités. L'exemple de DyVO_4 est présenté à la Figure III.65.

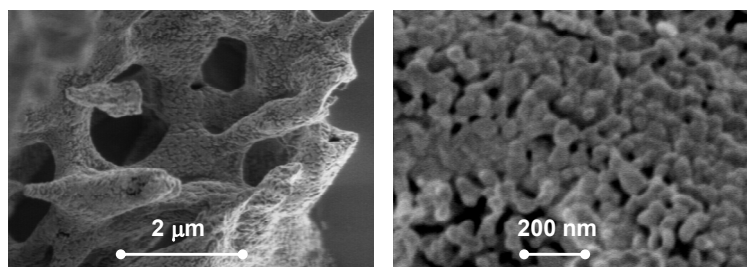


Figure III.65. Images MEB de DyNbO_4 préparé par la méthode des précurseurs moléculaires à 600°C

III.2.4 Niobates du type A_3NbO_7 ($\text{A} = \text{Y}, \text{Ln}$)

a) Etudes thermiques des précurseurs

Des précurseurs mixtes dans lesquels la proportion en moles de lanthanide est trois fois plus élevée que celle en niobium ont été préparés et leur comportement thermique a été étudié par analyse thermogravimétrique. Il apparaît que ces précurseurs ont un comportement thermique identique. Après la perte d'eau résiduelle entre 25 et 100°C , le précurseur se dégrade en plusieurs étapes. En première approximation, la dégradation semble complète dans tous les cas à une température d'environ 600°C . Cependant, il est intéressant de remarquer qu'une légère perte de masse est encore observée après la fin de la dégradation à une température qui varie d'un échantillon à l'autre. Pour information, le Tableau 7 présente, par ordre croissant, les températures associées à cette dernière étape. Cette perte de masse est caractéristique des composés de niobium et a été précédemment attribuée à la perte de carbone et/ou d'azote interstitiels. Il ne semble pas que la position de cette perte de masse suive une tendance particulière liée à certaines propriétés des ions Ln^{3+} . Pour l'instant, aucune explication valable n'a donc été trouvée pour expliquer la présence de ce palier à différentes températures en fonction de l'ion Ln^{3+} .

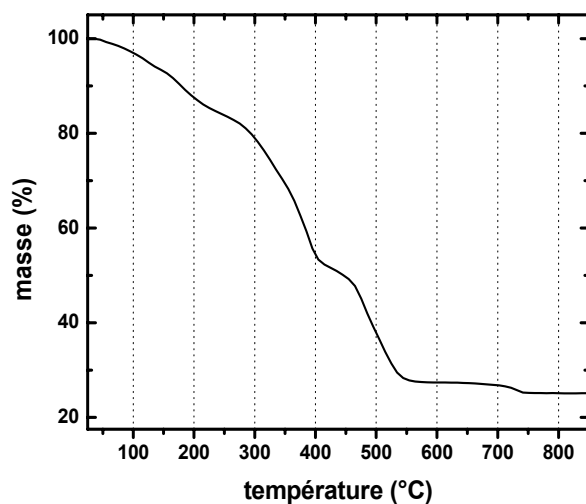


Figure III.66. Thermogramme sous air du précurseur de Y_3NbO_7

Tableau 7. Température associée à la perte de carbone et/ou azote interstitiel au sein des composés Ln_3NbO_7

Ln_3NbO_7	Température/°C
Pr_3NbO_7	640
Dy_3NbO_7	680
Lu_3NbO_7	680
Er_3NbO_7	710
Y_3NbO_7	720
Gd_3NbO_7	760
Sm_3NbO_7	770

b) Diffraction des rayons X sur poudre et spectroscopie Raman

Sur base des thermogrammes des différents précurseurs et sur base de résultats antérieurs décrits dans la littérature, les échantillons ont été calcinés à une température de 700°C pendant 24h après précalcination à 300°C pendant 24h. Les matériaux obtenus ont ensuite été caractérisés par DRX et spectroscopie Raman.

Pour rappel, deux types de structure ont été précédemment observées au sein de ces systèmes, une structure orthorhombique de type weberite (W) et une structure cubique de type pyrochlore (fluorine lacunaire, P). Il apparaît dans la littérature que la structure du niobate obtenu varie lorsque l'ion de lanthanide change et varie même, dans certains cas, lorsque les conditions de préparation sont modifiées.^{117,118,124} La forme cubique lacunaire est formée lorsque l'ion Ln^{3+} est suffisamment petit. Par contre, lorsque l'ion est de taille plus importante (à partir de Gd ou de Eu en fonction de la méthode de préparation), une distorsion monoclinique apparaît et cette distorsion augmente lorsque le rayon de l'ion Ln^{3+} augmente pour aboutir à la formation de phases orthorhombique de type weberite pour les ions de grande taille comme le Pr^{3+} . Dans le cas des niobates de lanthanides Ln_3NbO_7 préparés par la méthode des précurseurs moléculaires, seuls des phases du type fluorine lacunaire ont été observées. La Figure III.67 présente un diffractogramme X typique des composés obtenus.

Tous les diffractogrammes obtenus diffèrent très peu et seule la position de certains pics de diffraction change légèrement d'un échantillon à l'autre. L'ensemble des pics observés correspondent à la signature d'une phase cubique de type fluorine non lacunaire et peuvent être indexés sur base de cette structure. Il est important de remarquer que les diffractogrammes obtenus ne correspondent pas à ceux attendus pour une phase de type pyrochlore (fluorine lacunaire). En effet, des pics supplémentaires de faible intensité dit pics de surstructure accompagnés d'un élargissement des pics fondamentaux sont observés au sein des composés de type Ln_3NbO_7 présentant cette structure.¹¹⁸ Une accumulation de plus longue durée ou une modification de la longueur d'onde des rayons X auraient peut-être permis la détection de ces pics de diffraction supplémentaires au sein de nos échantillons. Cependant, dans le cas de

Y_3NbO_7 , l'absence de ces pics supplémentaires a été précédemment observée alors que des études par spectroscopie Raman ont permis de confirmer la stabilisation de la phase de type pyrochlore.¹²⁴ Selon les auteurs de ces travaux, la phase obtenue présenterait des lacunes d'oxygène organisées de la même manière qu'au sein de la structure pyrochlore mais uniquement à un niveau local (par « domaines »). Plus tard, d'autres travaux ont également mis en évidence la préparation de composés Ln_3NbO_7 ne présentant pas ces pics supplémentaires sur leur diffractogrammes et l'hypothèse d'une organisation par domaine des lacunes d'oxygène a également été proposée.¹¹⁷

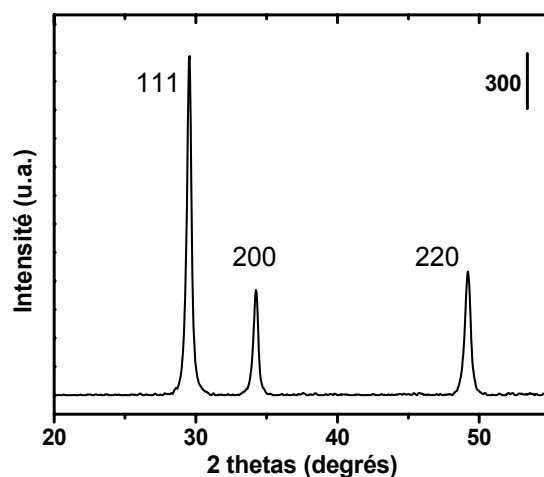


Figure III.67. Diffractogramme X du niobate Er_3NbO_7

La spectroscopie Raman est donc un outil indispensable dans ce cas pour distinguer des composés présentant une structure cubique non lacunaire de composés présentant la structure pyrochlore. A titre d'exemple, les spectres Raman obtenus pour Dy_3NbO_7 , Er_3NbO_7 et Sm_3NbO_7 sont présentés à la Figure III.68. L'allure de ceux-ci confirme les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X en indiquant l'absence d'oxydes

simples et l'absence d'une phase mixte de type Weberite. La signature Raman des composés obtenus par la méthode des précurseurs moléculaires est très proche de celle obtenue par Kovyazina et al sur Y_3NbO_7 et attribuée à la phase pyrochlore.¹²⁴ Il semble donc que les Ln_3NbO_7 préparés dans le cadre de ce travail peuvent être décrits par la structure pyrochlore même si ils ne présentent pas les pics supplémentaires de cette phase attendus sur les diffractogrammes X. On peut également remarquer que les spectres obtenus sont caractérisés par des bandes larges et peu intenses ce qui peut être attribué à un désordre important au sein du réseau cristallin. Dans certains cas, le signal est trop faible pour être enregistré et/ou est masqué par de la fluorescence (Pr_3NbO_7).

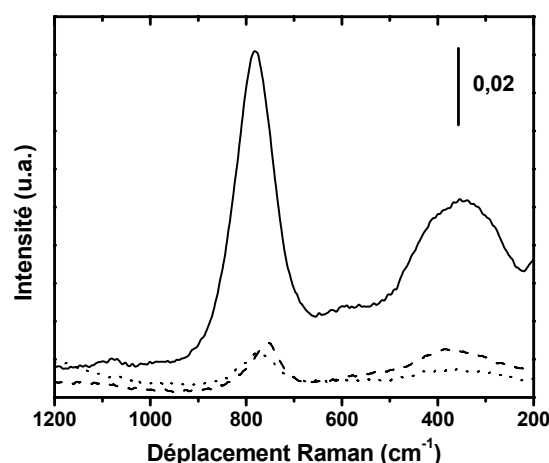


Figure III.68. Spectres Raman Er_3NbO_7 (trait plein), Dy_3NbO_7 (trait pointillé) et Sm_3NbO_7 (trait ligné)

Les analyses DRX et Raman nous permettent donc de conclure à la préparation d'une série continue et homogène de composés de stœchiométrie Ln_3NbO_7 présentant une structure de type pyrochlore organisée en domaines. La méthode permet donc de stabiliser la structure cubique de type pyrochlore même pour les ions de lanthanide les plus gros

comme le Pr^{3+} (126,6 pm) alors que les niobates de ceux-ci cristallisent habituellement sous une forme orthorhombique.^{117,120,124}

Sur base de cette structure cubique, les paramètres de maille des composés Ln_3NbO_7 peuvent être calculés à partir de différents pics de diffraction. L'indexation des pics prise en compte est celle de la phase fluorine. Le paramètre de maille a obtenu correspond donc à la moitié du paramètre de maille de la phase pyrochlore. Celui-ci a été calculé à partir du pic de diffraction $2\ 0\ 0$ intense et bien résolu. Les résultats obtenus ont ensuite été portés en graphique en fonction du rayon ionique de l'ion Ln^{3+} (Figure III.69) et une tendance linéaire de ce paramètre de maille en fonction de la taille de l'ion est observée. Ceci confirme la stabilisation de la phase pyrochlore même pour des ions de taille importante comme le La^{3+} et le Pr^{3+} (130 et 126,6 pm) qui conduisent habituellement à la formation de la phase orthorhombique.

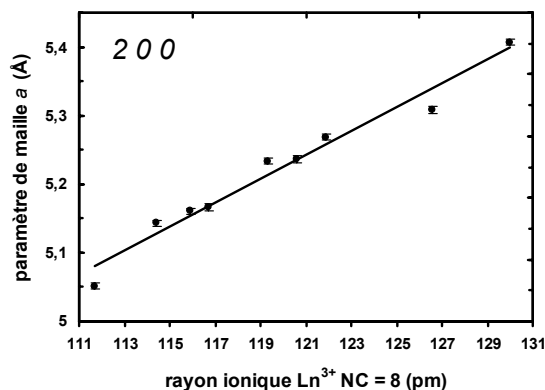


Figure III.69. Paramètre de maille a calculé à partir des réflexions $2\ 0\ 0$ et porté en fonction du rayon ionique de l'ion Ln^{3+}

Il est intéressant de faire remarquer ici que quelques essais de synthèse de compositions intermédiaires $\text{Y}_{3-x}\text{Ln}_x\text{NbO}_7$ ont été réalisés ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Sm}$) et que les résultats semblent indiquer également la formation d'une seule

phase de type pyrochlore. Il semble donc que des solutions solides puissent être stabilisées pour ces systèmes mixtes même lorsque la différence de taille entre les deux ions de lanthanide est relativement élevée comme entre l'ion Y^{3+} (115,9 pm) et l'ion Sm^{3+} (121,9 pm). Ceci confirme que, lors de l'utilisation de la méthode des précurseurs moléculaires, la phase pyrochlore est stable pour une large gamme de rayons ioniques différents. Ces résultats doivent néanmoins être confirmés par la préparation d'un nombre plus élevé d'échantillons et par l'étude de l'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition x .

c) Microscopie électronique à balayage

Comme pour tous les métallates synthétisés durant cette thèse, la microscopie électronique a été utilisée afin de caractériser la morphologie des matériaux obtenus. Dans ce cas, comme précédemment, le composé est constitué de petites particules de taille inférieure à 100 nm accolées les unes aux autres comme illustré à la Figure III.70 pour le niobate Eu_3NbO_7 .

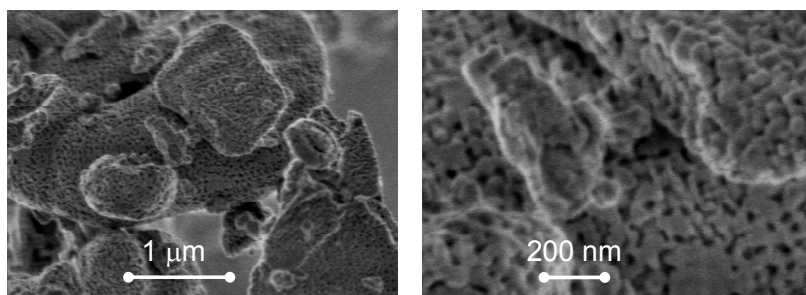


Figure III.70. Images MEB du composé Eu_3NbO_7 préparé à 700°C par la méthode des précurseurs moléculaires

III.3. Résumé

Dans ce chapitre, nous avons pu montrer l'applicabilité de la méthode des précurseurs moléculaires pour la préparation de vanadates d'yttrium, de

lanthanide et de bismuth, AVO_4 , ainsi que celle de niobates d'yttrium et de lanthanide, ANbO_4 et A_3NbO_7 . Dans ce contexte, nous avons également mis en évidence la possibilité de synthétiser par cette méthode des solutions solides $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x\text{VO}_4$ sur toute la gamme de composition x . Associer au sein de ce type de réseau des ions Y^{3+} et des ions La^{3+} ou Bi^{3+} s'est révélé être plus complexe et les systèmes Y-La-V-O et Y-Bi-V-O n'ont conduit à l'obtention de solutions solides que pour des gammes de composition restreintes. La méthode a en outre été mise à profit pour la préparation de matériaux dopés luminescents tels que $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ et $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4:\text{Eu}$. Il est clairement apparu de cette manière que la composition du réseau hôte influence les propriétés d'émission, et en particulier les intensités relatives des différentes bandes d'émission.

Dans le cas des niobates ANbO_4 , la méthode utilisée ici a permis la stabilisation d'une phase quadratique métastable rarement observée à température ambiante. Des phases cubiques de type pyrochlore A_3NbO_7 ont également pu être synthétisées par cette voie. De manière surprenante, cette structure a été obtenue même pour des ions de lanthanide de plus grande taille (comme le Pr^{3+} par exemple) alors qu'une structure de type orthorhombique est habituellement obtenue pour ceux-ci.

Les matériaux préparés par la méthode des précurseurs moléculaires et présentés dans ce travail semblent tous avoir le même type de morphologie. Ils sont en effet tous constitués de particules de petite taille (une cinquantaine de nm) plus ou moins agglomérés et présentent une porosité intergranulaire importante. Malgré cela, les surfaces spécifiques de ces matériaux restent très faibles (environ $10 \text{ m}^2/\text{g}$). En outre, les conditions de calcination semblent avoir un impact non négligeable sur cette morphologie.

Chapitre IV. Utilisation d'HPMC pour la préparation de vanadates $Y_{1-x}A_xVO_4$ ^{§§}

IV.1. Contexte

IV.1.1 Origine du projet

Le chapitre précédent a permis de montrer l'applicabilité de la méthode des précurseurs moléculaires pour la préparation d'un certain nombre de métallates mais a également mis en évidence ses limitations notamment pour la préparation de systèmes plus complexes dans lesquels sont associés des ions de tailles différentes et/ou présentant des chimies un peu plus éloignées. C'est le cas pour le système $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ pour lequel des mélanges de phases ont été systématiquement obtenus. Dans ce contexte, nous avons décidé d'étudier l'influence de la présence d'un additif polymérique sur la nature des phases obtenues en mettant en œuvre une méthode dérivée de la méthode des précurseurs moléculaires et basée sur les travaux de K. Traina.^{214,215}

K. Traina a en effet développé une méthode de préparation d'oxydes multimétalliques basée sur une étape de lyophilisation suivi d'un processus d'auto-ignition de mélanges contenant des nitrates de métaux et un dérivé de cellulose, appelé hydroxypropylmethyl cellulose et noté HPMC.^{214,215} La méthode utilisée est illustrée à la Figure IV.1. Les objectifs de ces travaux étaient d'une part de développer une méthode donnant accès à des formulations d'oxydes relativement complexes et, d'autre part, de trouver le

^{§§} Cette partie du travail a été réalisée avec la collaboration de Romain Lebrun et Julien Lamme, étudiants stagiaires de l'Institut Paul Lambin (Bruxelles)

moyen d'obtenir des matériaux possédant une morphologie adéquate pour une étape ultérieure de frittage. En effet, les matériaux visés étaient des candidats potentiels comme électrolytes solides au sein des piles à combustibles, comme $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$. Les électrolytes solides au sein de ce type de systèmes devant posséder une extrêmement faible porosité, les poudres utilisées pour leur préparation doivent présenter de bonnes propriétés de frittabilité, c'est-à-dire une faible polydispersité et une taille proche ou inférieure au micron. L'idée était donc d'utiliser une méthode de préparation impliquant une étape d'auto-ignition provoquant une libération rapide des gaz de décomposition et permettant ainsi la formation de particules de petite taille. A cette fin, l'hydroxypropylmethyl cellulose a été choisie sur base de ses propriétés de réducteur qui, en association avec des nitrates, conduisent à la combustion fortement exothermique du mélange. En outre, cet additif augmente considérablement la viscosité des solutions aqueuses obtenues ce qui, après lyophilisation, permet la formation d'un matériau très peu dense et possédant une morphologie très ouverte. Cette caractéristique renforce le caractère exothermique de la dégradation en facilitant l'accès à l'oxygène gazeux au sein du solide. D'autre part, cette morphologie particulière pourrait limiter la diffusion au sein du solide lors de la combustion et son association avec une distribution homogène des différents nitrates métalliques dans le précurseur solide permettrait d'éviter la formation de phases secondaires comme des oxydes simples par exemple. Cette méthode a été utilisée pour la préparation de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ et $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$.^{214,215}

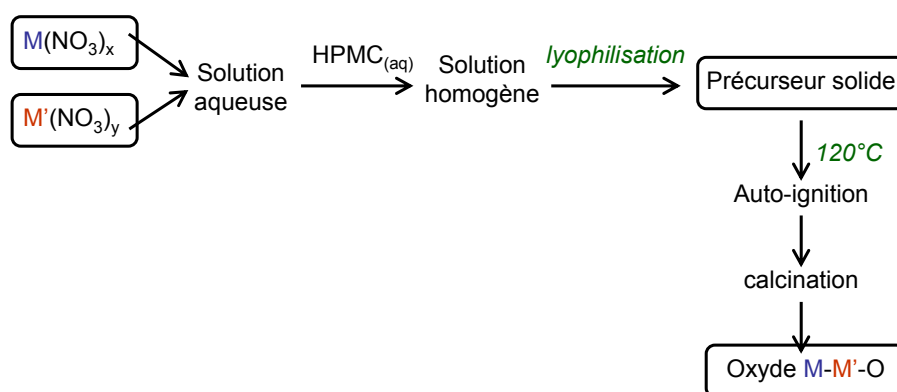


Figure IV.1. Méthode développée par K. Traina pour la préparation d'oxydes multimétalliques

Dans cette thèse, la volonté de contrôler la morphologie des matériaux et celle de parvenir à stabiliser des phases mixtes inaccessibles par la méthode des précurseurs moléculaires ont déterminé le choix de l'étude d'une méthode basée sur celle développée par K. Traina.

IV.1.2 Aperçu de la littérature

L'hydroxypropylmethyl cellulose est un polysaccharide dérivé de la cellulose. Celui-ci est fonctionnalisé sur les chaînes latérales par des groupements hydroxypropyls et méthyls (voir Figure IV.2). Le nombre de groupements hydroxypropyls et méthyls par unité anhydroglucose peut varier. En effet, il existe différents types d'HPMC caractérisés par leur degré de substitution (DS) et par leur degré de substitution molaire (MS, *molar substitution*).²¹⁶ Le degré de substitution est défini comme étant le nombre moyen de groupements hydroxyles substitués par unité anhydroglucose et la substitution molaire est définie comme le nombre moyen de groupements hydroxypropyls greffés par unité anhydroglucose. L'utilisation d'HPMC en solution conduit à des solutions très visqueuses. Cette viscosité est due à la présence d'interactions hydrophobes entre les différentes chaînes

polymériques en solution.^{216,217} La présence d'un nombre important de groupements hydroxypropyls et/ou méthyls sur les chaînes latérales influence donc l'importance de ces interactions. Les paramètres MS et DS influencent par conséquent la viscosité des solutions d'HPMC. Ainsi, des solutions contenant différents types d'HPMC caractérisés par différentes valeurs de DS et MS n'auront pas la même viscosité. Cette viscosité varie également avec la concentration en HPMC ainsi qu'avec la température.^{216,217} Une élévation de la température conduit à une augmentation de la viscosité jusqu'à la formation d'un gel. Si la température est encore élevée, il est possible d'obtenir une précipitation du polymère.

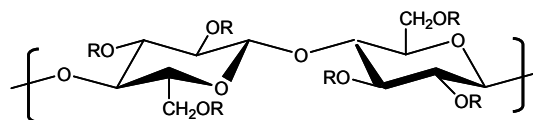


Figure IV.2. Structure moléculaire de l'HPMC où R = -H, -CH₃, -CH₂-C(OH)H-CH₃

Ce dérivé cellulosique est utilisé dans différentes applications. Il est notamment étudié dans le domaine pharmaceutique comme agent viscosifiant au sein de formulations médicamenteuses et permet la diffusion lente de l'espèce active au sein de l'organisme.²¹⁸⁻²²¹ Il est également utilisé comme additif au sein de solutions ophtalmiques pour ses propriétés de viscosifiant et d'émulsifiant. Ces propriétés sont essentielles dans ce type de produits utilisés pour favoriser l'adhésion des lentilles de contact et pour la préparation de larmes artificielles.²²¹ En particulier, ce polymère permet la stabilisation d'émulsions dans lesquelles la taille des gouttes est inférieure au micromètre. Cette faible taille améliore la diffusion des espèces actives et diminue l'effet de vision trouble lors de l'utilisation de ces solutions ophtalmiques.²²² L'hydroxypropylmethyl cellulose est aussi largement utilisé dans les produits cosmétiques comme les shampoings, les produits de soin pour la peau, le maquillage,... En outre, son utilisation dans le domaine

alimentaire a été approuvée par la FDA (*Food and Drug Administration*) et l'union européenne.²²¹ Ce polymère n'apporte ni goût ni odeur aux aliments au sein desquels il est incorporé et il est notamment employé comme stabilisant d'émulsions et de mousses, comme remplaçant de matières grasses, comme liant,...

L'utilisation de l'HPMC dans le domaine de la préparation de matériaux inorganiques est relativement rare. Outre les travaux de K. Traina présentés ci-dessus, certains auteurs ont développé une méthode de préparation d'oxalate de cuivre nanostructuré basée sur une voie de co-précipitation en présence d'HPMC.^{223,224} Cette méthode a permis la stabilisation de particules polycristallines de forme extrêmement régulière (cubes, tiges,...). Il apparaît que la concentration en HPMC au sein des solutions de départ influence énormément la morphologie des particules. Après préparation du supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sous forme de poudre par co-précipitation, certains auteurs ont étudié les propriétés de liant de l'HPMC dans le cadre de l'extrusion de cette poudre sous forme de longs filaments.²²⁵ Dans le même contexte, l'adsorption de cet additif sur des suspensions d'alumine, de silice, de kaolin et de talc a également été étudiée.

IV.2. Méthodologie

La méthodologie utilisée est basée sur la méthode développée par K. Traina et est présentée à la Figure IV.4. Quelques modifications ont été réalisées par rapport à la méthode originale, à savoir l'utilisation de composés de coordination comme précurseurs de métaux à la place des nitrates et la suppression de l'étape d'auto-ignition (liée à cette absence de nitrates). Comme pour les solutions mixtes nitrates-HPMC utilisées par K. Traina, la lyophilisation des solutions HPMC-complexe a permis l'obtention d'un solide très peu dense et floconneux dont un exemple est illustré à la

Figure IV.3. Ces solides, contenant à la fois le polymère et les complexes de métaux sont à ce titre appelés dans ce travail mélanges hybrides. L'utilisation des complexes comme sources d'ions métalliques a été adoptée pour plusieurs raisons. Premièrement, la stabilité ainsi que la compatibilité en terme de solubilité de ces différents complexes a clairement influencé notre choix. En effet, il arrive fréquemment que les différentes espèces inorganiques de type nitrates, carbonates ou autres ne soient pas toutes solubles dans les mêmes conditions de pH. Ainsi, en ce qui nous concerne, la source privilégiée de vanadium(V) est le métavanadate d'ammonium, $(\text{NH}_4)\text{VO}_3$, qui est généralement solubilisé à chaud avec ajout d'une base. Ce traitement basique est incompatible avec l'utilisation de nitrates d'yttrium, de lanthane ou de lanthanide car ceux-ci précipitent alors très rapidement sous forme d'hydroxydes. Par contre, l'utilisation de complexes permet de préparer des solutions mixtes homogènes de différents précurseurs de métaux en contournant ces problèmes de solubilité. Elle permet également d'éviter l'auto-ignition qui, par une augmentation très brutale de la température, peut entraîner la formation de phases secondaires, comme des oxydes simples plus difficilement éliminables. Le choix de ces complexes a été également influencé par leur disponibilité et l'expérience en terme de synthèse acquise dans la première partie de cette thèse.



Figure IV.3. Photographie numérique du solide obtenu après lyophilisation du mélange HPMC-complexe

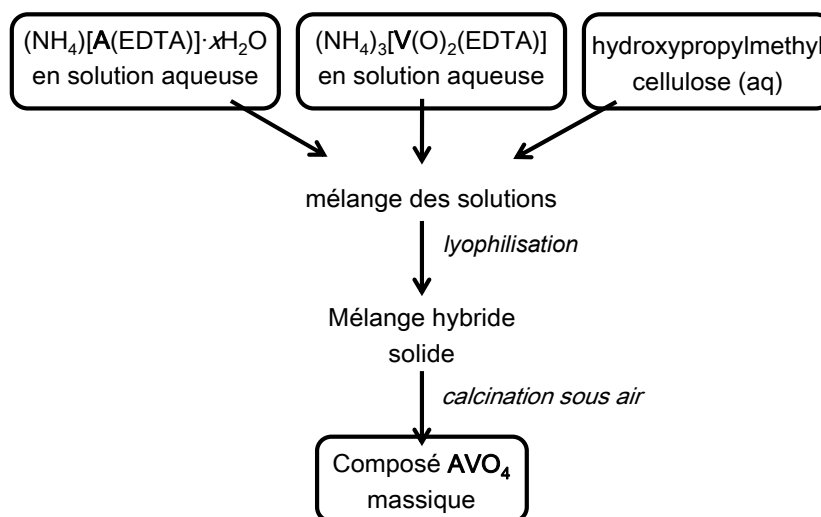


Figure IV.4. Méthodologie utilisée dans ce travail basée sur l'utilisation d'HPMC pour la préparation de vanadates (A = Y, La, Bi)

Les proportions entre les complexes et l'HPMC ont été variées au cours du travail et sont exprimées en moles de métal par mole d'unité répétitive moyenne d'HPMC. Cette unité répétitive moyenne (u.r.m.) a été définie sur base du degré de substitution molaire de l'HPMC en groupements hydroxypropyl et methyl et la masse molaire de celle-ci vaut $185,13 \text{ g.mol}^{-1}$. Le calcul détaillé de cette masse molaire est présenté à l'annexe VIII.6.1 (p296).

IV.3. Etudes préliminaires sur les mélanges hybrides

Avant d'utiliser cette méthode pour la préparation des vanadates souhaités, nous nous sommes intéressés à l'étude des interactions entre l'HPMC et les complexes aussi bien en solution qu'à l'état solide. Afin de faciliter l'interprétation, cela a été réalisé sur des mélanges monométalliques préparés par mélange en solution aqueuse de l'HPMC et d'un seul composé de coordination et lyophilisation. Plus précisément, seuls les complexes

$(\text{NH}_4)\text{A}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$ ($\text{A} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{La}, \text{Bi}$) et $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ont été associés séparément avec l'HPMC et étudiés dans le cadre de cette thèse. Il s'agit en effet des complexes utilisés pour la synthèse des systèmes visés dans ce chapitre, à savoir $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4$ et $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$.

IV.3.1 Etude des interactions entre l'HPMC et les complexes en solution (*Résonance magnétique nucléaire*)

Après lyophilisation de mélanges contenant une quantité variable en complexe par rapport à l'HPMC (entre 0,35 et 1,8 mole métal/mol u.r.m.), ceux-ci ont été dissous dans D_2O et analysés par RMN ^1H et ^{13}C . Dans tous les cas, les spectres ^1H obtenus sont constitués de la superposition du signal du complexe et de celui de l'HPMC. La Figure IV.5 illustre les résultats obtenus pour un mélange contenant 0,35 mol de $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2\text{EDTA}]$ par mole u.r.m. HPMC. Lorsque la proportion relative d'HPMC est faible, le signal de ce polymère est très peu visible. Cet effet est renforcé par la largeur des pics obtenus sur le spectre RMN ^1H de ce dérivé cellulosique, largeur qui est attribuée au caractère polymérique de ce composé.

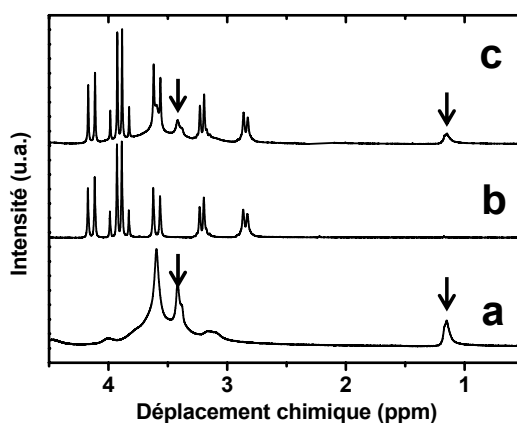


Figure IV.5. Spectres RMN ^1H de (a) l'HPMC, (b) du complexe $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2\text{EDTA}]$ et (c) du mélange $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2\text{EDTA}]$ -HPMC

En RMN ^{13}C , l'ensemble des signaux obtenus correspondent à ceux du complexe. Les signaux du polymère ne sont habituellement pas visibles, sauf lors d'une accumulation prolongée sur un spectromètre à plus fort champ magnétique. Dans tous les cas, la position des signaux du complexe n'a pas été modifiée par la présence d'HPMC comme illustré à la Figure IV.6 pour le complexe $(\text{NH}_4)[\text{Bi}(\text{EDTA})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

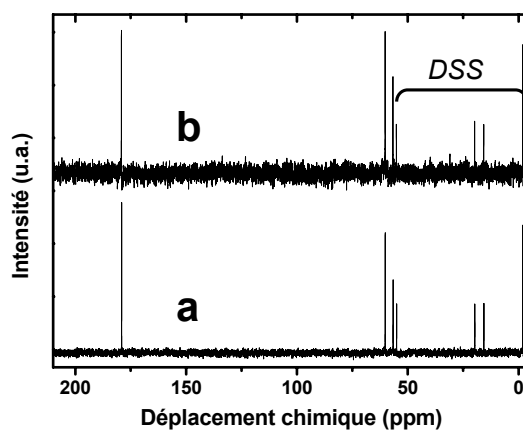


Figure IV.6. Spectre RMN ^{13}C (a) du complexe $(\text{NH}_4)[\text{Bi}(\text{EDTA})]$ et (b) du mélange $(\text{NH}_4)[\text{Bi}(\text{EDTA})]$ -HPMC. DSS = référence interne (2,2-diméthyl-2-silapentane-5-sulfonate de sodium)

On observe donc, aussi bien en RMN ^1H que ^{13}C , l'absence de modification des signaux RMN des différents constituants des mélanges par rapport aux spectres RMN de ceux-ci lorsqu'ils sont isolés l'un de l'autre. Ces résultats indiquent que la présence d'HPMC ne modifie pas l'environnement chimique du complexe, et vice versa. Aucune interaction chimique entre le complexe et l'HPMC ne semble donc être présente dans les solutions mixtes.

IV.3.2 Etude des interactions entre l'HPMC et les complexes en phase solide

a) La diffraction des rayons X sur poudre

Après lyophilisation des solutions mixtes contenant un seul complexe, la poudre obtenue a été analysée par diffraction des rayons X. Dans la plupart des cas, l'analyse indique l'absence de toute cristallinité. Cependant, dans les mélanges contenant une forte proportion en complexe de vanadium(V), certains pics de diffraction peuvent être observés. La Figure IV.7 illustre les résultats obtenus par DRX sur les mélanges solides contenant différentes quantités de complexe de vanadium(V).

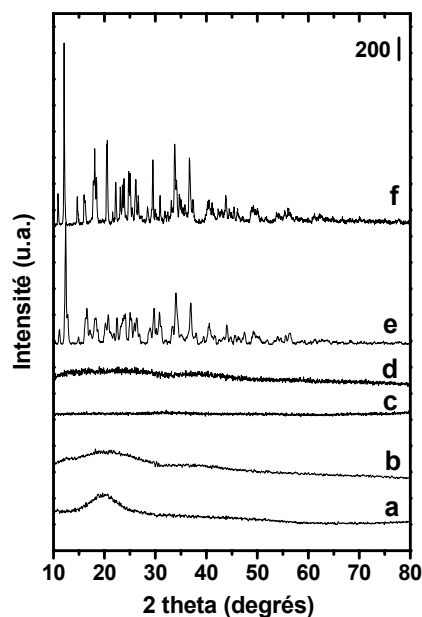


Figure IV.7. Diffractogrammes X (a) de l'HPMC, des mélanges hybrides contenant (b) 0,35 (c) 0,7 (d) 1 et (e) 1,5 mol V^{5+} /mol u.r.m. HPMC et (f) du complexe $(NH_4)_3[V(O)_2EDTA]$

Aux deux extrémités de ce graphique sont présentés les diffractogrammes de l'HPMC, amorphe, et du complexe de vanadium, cristallin (Figure IV.7a et f). Les autres diffractogrammes sont ceux de mélanges hybrides contenant des quantités croissantes de complexe et comprises entre 0,35 et 1,5 mol V^{5+} /mol u.r.m. HPMC. On peut remarquer que les mélanges hybrides contenant une faible quantité de complexe sont amorphes (0,35 à 1 mol V^{5+} /mol u.r.m. HPMC). Par contre, lorsque le mélange hybride contient une quantité de complexe plus importante (1,5 mol V^V /mol u.r.m. HPMC), on observe l'apparition des pics caractéristiques du complexe (Figure IV.7e).

L'absence de signal dans les mélanges où la quantité de complexe est inférieure à 1,5 mole de V^{5+} par mole d'unité répétitive d'HPMC ne peut être attribuée à une trop faible sensibilité de l'appareil. En effet, un mélange mécanique contenant 0,18 mole de V^V par mole d'unité répétitive d'HPMC (soit beaucoup moins que dans les mélanges lyophilisés) a été préparé par broyage du complexe avec l'HPMC jusqu'à obtention d'une poudre macroscopiquement homogène. Le diffractogramme obtenu pour ce mélange est illustré à la Figure IV.8b et présente les pics caractéristiques du complexe, indiquant que, même avec de très faibles quantités de complexe, l'inhomogénéité à l'échelle microscopique se traduit par la présence d'un signal en DRX. Le caractère amorphe des mélanges lyophilisés pourrait également être attribué au processus de lyophilisation pouvant rendre le complexe amorphe. Cette hypothèse peut être éliminée puisque le diffractogramme du complexe lyophilisé présente les mêmes pics de diffraction que celui du complexe non lyophilisé (Figure IV.8c). La lyophilisation ne rend donc pas le complexe de vanadium amorphe. L'absence de signal dans les mélanges lyophilisés indique donc que ceux-ci sont homogènes à l'échelle microscopique, que le complexe est distribué de

manière « homogène » au sein de la matrice HPMC et ne forme pas une phase cristalline distincte. Lorsque la quantité de complexe devient trop importante, on observe l'apparition des pics de diffraction du complexe indiquant qu'une partie au moins du complexe n'interagit pas avec la matrice et forme bien cette fois une phase cristalline distincte. On observe donc à ce stade une saturation de la matrice HPMC.

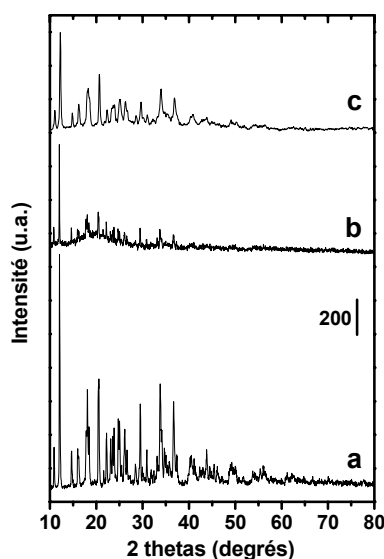


Figure IV.8. Diffractogrammes X (a) du complexe $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2\text{EDTA}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, (b) d'un mélange mécanique d'HPMC et de complexe (0,18 mol V^{5+} /mol u.r.m. HPMC) et (c) du complexe lyophilisé

Finalement, les complexes formés à partir des autres métaux (bismuth, yttrium, europium et lanthane) perdent leur cristallinité lors du processus de lyophilisation (Figure IV.9). Cette perte de cristallinité peut être imputée à l'élimination de certaines molécules d'eau lors de la lyophilisation, ces molécules d'eau stabilisant la structure cristalline du complexe.

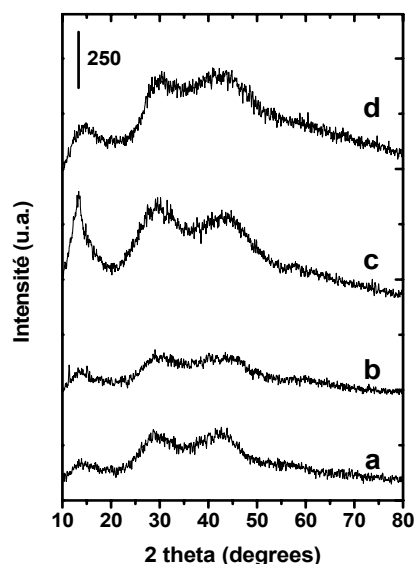


Figure IV.9. Diffractogrammes X des complexes $(\text{NH}_4)\text{A}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$ lyophilisés où A = (a) La, (b) Eu, (c) Y et (d) Bi

La perte importante de molécules d'eau associée à cette étape de lyophilisation est mise en évidence à la Figure IV.10. Cette figure présente les thermogrammes du complexe $(\text{NH}_4)\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$ avant et après lyophilisation. On peut déterminer sur base de ces résultats que celui-ci contient 7,5 molécules d'eau avant lyophilisation et seulement 3 molécules d'eau après lyophilisation. Le nombre de molécules d'eau présentes au sein du complexe après cette étape correspond au nombre de molécules d'eau coordonnées déterminé par mesure de temps de vie et trouvé dans la littérature et permettant d'atteindre la coordinance de 9 (voir chapitre 2). Cela indique que la lyophilisation ne semble pas modifier la sphère de coordination du complexe mais influence le nombre de molécules d'eau d'adsorption et de cristallisation uniquement. La non cristallinité de ces complexes lyophilisés nous empêche de suivre le même raisonnement que celui suivi pour $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2\text{EDTA}]\bullet 0,5\text{H}_2\text{O}$. Même si tous les mélanges

hybrides à base d'HPMC et d'un de ces complexes se sont révélés être principalement amorphes, cela ne nous confirme donc pas la formation de mélanges homogènes puisque l'état amorphe peut être simplement dû à la lyophilisation et non à l'homogénéité du mélange.

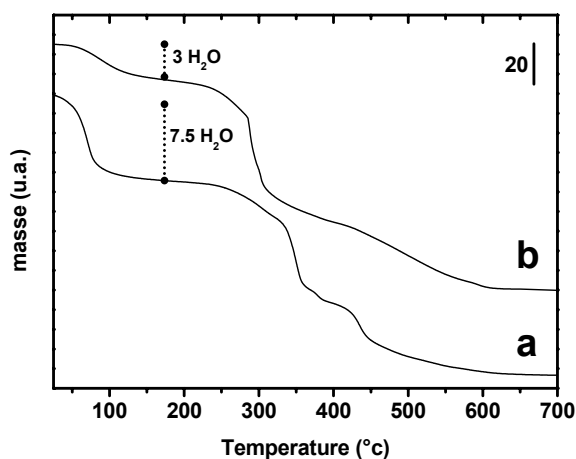


Figure IV.10. Thermogrammes sous air du complexe $(\text{NH}_4)\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$ (a) avant et (b) après lyophilisation

A la suite de ces études, des mélanges mixtes contenant de l'HPMC et plusieurs complexes simultanément ont été préparés. Sur base des résultats de diffraction des rayons X sur les mélanges monométalliques (voir Figure IV.7), il semble que la proportion en ions métalliques la plus élevée pouvant être utilisée sans perte d'homogénéité est de 1 mole d'ions métalliques au total par mole d'u.r.m. d'HPMC. C'est cette proportion qui a été utilisée dans les mélanges mixtes. La diffraction des rayons X a également été utilisée pour caractériser ces solutions mixtes lyophilisées et il apparaît que tous ces solides sont amorphes. Ceci indique qu'au minimum le complexe de vanadium(V) est réparti de manière homogène au sein de la matrice HPMC. Pour les autres complexes, comme vu précédemment, aucune conclusion ne peut être tirée quant à l'homogénéité de leur distribution.

b) La spectroscopie Raman

Les mélanges hybrides solides ont été également caractérisés par spectroscopie Raman. La comparaison entre les spectres obtenus et ceux, d'une part de l'HPMC et d'autre part du complexe utilisé, n'indique aucune modification visible des spectres respectifs mais uniquement une superposition des signaux de chaque partenaire. Cependant, l'intensité du signal obtenu est relativement faible et il y a dans de nombreux cas un recouvrement des bandes Raman de l'HPMC et du complexe empêchant une étude plus détaillée des spectres.

IV.3.3 Etude de la viscosité des solutions mixtes

Après avoir étudié les interactions au sein des mélanges hybrides ainsi que leur comportement thermique et leur morphologie, nous nous sommes intéressés à la viscosité des solutions mixtes contenant l'HPMC ainsi que plusieurs types de complexe. L'objectif de cette partie est de déterminer expérimentalement la viscosité des solutions utilisées pour la préparation des métallates. Cette viscosité pourrait en effet avoir un impact sur différentes propriétés des matériaux obtenus comme leur morphologie. Dans ce contexte, la viscosité des systèmes Y-V, La-V et Bi-V a été étudiée à l'aide d'un rhéomètre. La viscosité dynamique a ainsi été déterminée et portée en graphique en fonction de la contrainte de cisaillement appliquée. L'exemple du système Y-V est présenté à la Figure IV.11b. Le comportement est identique pour les trois systèmes cités ci-dessus, et les deux autres courbes se superposent à celle présentée à la Figure IV.11b indiquant que la présence de différents complexes en solution ne modifie ni la viscosité ni l'évolution de celle-ci en fonction de la contrainte appliquée. Le rhéogramme obtenu pour ces systèmes indique que les solutions préparées présentent deux comportements différents en fonction de la vitesse de cisaillement

appliquée. Entre 1 et 10 s^{-1} , la viscosité du fluide est indépendante de la contrainte et son comportement est donc dit newtonien. La hauteur de ce plateau nous permet de définir une viscosité absolue d'environ 0,2 Pa.s contre environ 0,002 Pa.s pour l'eau à 25°C. Ce plateau newtonien est suivi d'une diminution de la viscosité lorsque la vitesse de cisaillement augmente ce qui est caractéristique des fluides rhéofluidifiants ou pseudoplastiques. Ceci confirme donc l'augmentation significative de la viscosité lors de l'ajout d'HPMC aux solutions aqueuses et, surtout, nous permet d'écarter une variation importante de viscosité entre les différents systèmes étudiés.

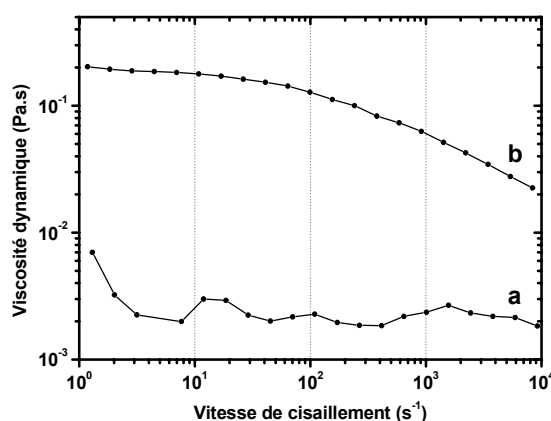


Figure IV.11. Rhéogramme (a) de l'eau et (b) d'une solution à base d'HPMC et contenant les deux complexes $(NH_4)Y(EDTA)(H_2O)_x$ et $(NH_4)_3[V(O)_2(EDTA)] \bullet xH_2O$ en quantité stœchiométrique

IV.4. Etude du comportement thermique des mélanges HPMC-complexe

IV.4.1 Analyses thermiques

Après lyophilisation, les solides obtenus ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à une analyse thermique différentielle (ATD) afin d'étudier les propriétés thermiques des mélanges hybrides. De

manière générale, les mélanges hybrides se décomposent de manière fortement exothermique. Pour cette raison, les quantités analysées sont systématiquement limitées à de très faibles masses afin d'éviter une contamination éventuelle de l'appareillage ainsi qu'une saturation du signal ATD. Cette décomposition fortement exothermique rejoint les résultats présentés par K. Traina mettant en évidence un phénomène d'auto-ignition vers 120°C lorsque l'HPMC est mis en présence de nitrates de métaux.^{214,215} Ceci avait été attribué à la présence d'une réaction d'oxydo-réduction entre l'HPMC réducteur et les nitrates, oxydants. Bien que dans notre cas, ce phénomène n'apparaisse pas, la combustion assez violente des précurseurs peut être attribuée aux mêmes propriétés de réducteur de l'HPMC.

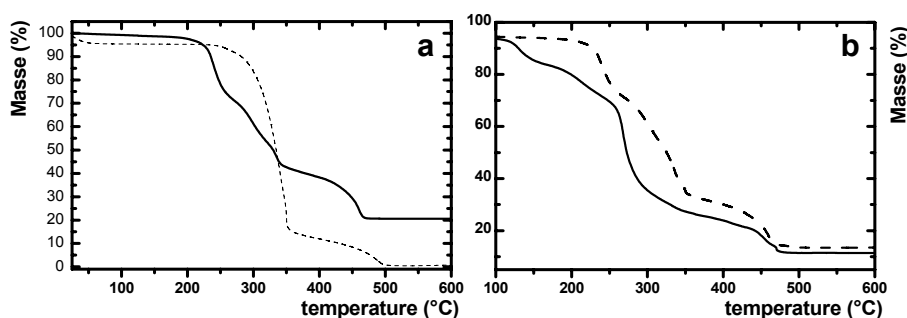


Figure IV.12. Thermogrammes réalisés sous air. (a) En trait plein : complexe de vanadium. En trait pointillé : HPMC (b) En trait plein : mélange hybride V^{5+} /HPMC (0,75 mol V^{5+} /mol u.r.m. HPMC). En trait pointillé : moyenne des thermogrammes de l'HPMC et du complexe en prenant en compte les rapports massiques relatifs des deux partenaires

La Figure IV.12 illustre les résultats obtenus pour le système monométallique V^{5+} /HPMC. A titre d'information, la Figure IV.12a présente les thermogrammes des deux partenaires seuls, l'HPMC et le complexe $(NH_4)_3[V(O)_2EDTA] \cdot 0,5H_2O$. La Figure IV.12b présente, quant à elle, le thermogramme du mélange hybride contenant 0,75 mol V^{5+} /mol u.r.m. HPMC et le thermogramme obtenu en faisant la moyenne des

thermogrammes du complexe et de l'HPMC présentés à la Figure IV.12a. Un facteur de correction a été appliqué sur chacun de ceux-ci avant d'en faire la moyenne afin de tenir compte du rapport massique du complexe et de l'HPMC au sein du mélange hybride. Le nombre de molécules d'eau présentes au sein du complexe et dans l'HPMC ont également été prises en considération dans le calcul du thermogramme moyen. Il apparaît clairement sur base de ce résultat que le comportement thermique du mélange hybride ne correspond pas à une simple moyenne du comportement des différents partenaires. L'étape principale de la dégradation thermique de ce mélange se déroule en effet à plus basse température que ce qui est estimé sur base d'une moyenne. Il y a donc dans ce cas, une influence significative de l'HPMC et du complexe sur leur comportement thermique réciproque.

Le décalage de l'étape de dégradation principale vers des températures plus faibles est également clairement mis en évidence sur base des courbes ATD présentées à la Figure IV.13. Les pics associés à un phénomène de combustion fortement exothermique situé vers 350°C dans l'HPMC et vers 300°C dans le complexe sont en effet réunis au sein du mélange hybride en un seul pic exothermique situé à une température inférieure à 300°C. Le même effet a été observé pour les mélanges hybrides à base des complexes de bismuth(III), europium(III) et lanthane(III). Par contre, l'étude du comportement thermique du mélange hybride contenant le complexe d'yttrium(III) semble indiquer un déplacement de l'étape de dégradation thermique principale vers des températures plus élevées par rapport à la moyenne des thermogrammes de l'HPMC et du complexe. L'effet y est cependant assez faible.

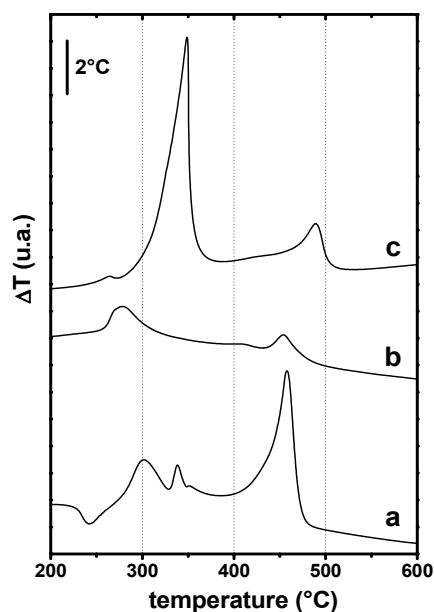


Figure IV.13. Analyses thermique différentielle (a) du complexe $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2\text{EDTA}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (b) du mélange hybride $\text{V}^{5+}/\text{HPMC}$ (0,75 mol V^{5+}/mol u.r.m. HPMC) et (c) de l'HPMC

Sur base de ces résultats, il apparaît que la présence d'ions métalliques au sein des mélanges influence significativement le comportement thermique de celui-ci avec, dans la plupart des cas, un décalage de l'étape de dégradation thermique principale vers des températures plus basses. Ce résultat peut être relié à un effet catalytique probable de ces ions sur la combustion de la matrice HPMC. En outre, cet effet catalytique de l'ion V^{5+} sur la décomposition de matrices organiques a précédemment permis d'expliquer le décalage vers de plus basses températures observé lors de la combustion de mélanges hybrides à base de polymères de type polyampholyte et de sels inorganiques.²²⁶

L'analyse thermogravimétrique a également permis de caractériser les mélanges hybrides contenant plusieurs complexes différents en plus de

l'HPMC. Les résultats obtenus pour les systèmes Y-V, Bi-V et La-V sont présentés à la Figure IV.14. Sur base de ceux-ci, il apparaît que la température à laquelle la décomposition du mélange est totale se situe, quel que soit le système, en dessous de 600°C. Cette information a une importance cruciale puisqu'elle nous permettra de choisir les conditions de calcination de ces mélanges hybrides pour former les métallates correspondants. L'absence de perte de masse à partir de la température de 600°C n'indique cependant pas la formation de ces phases métallates et, afin de compléter ces études thermiques, des analyses de thermodiffraction ont été réalisées (voir point suivant).

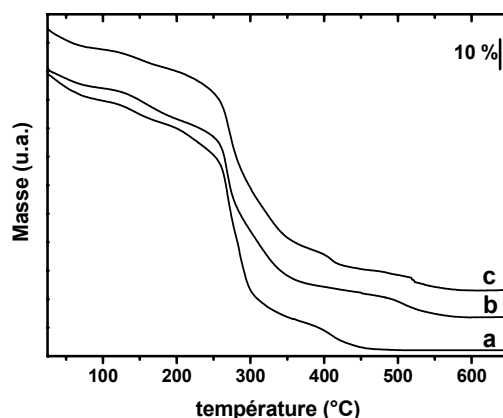


Figure IV.14. Thermogrammes sous air des mélanges hybrides précurseurs de (a) BiVO_4 , (b) LaVO_4 et (c) YVO_4 (avec 1 mol de métal au total/u.r.m d'HPMC)

IV.4.2 Thermodiffraction X

Les diffractogrammes sont ici enregistrés successivement à différentes températures après avoir laissé l'échantillon pendant 2 h à cette température. En fin d'analyse, un dernier diffractogramme est mesuré à température ambiante. L'échantillon est précalciné à 300°C avant l'analyse afin d'éliminer une partie de la matière organique ce qui permet d'augmenter la proportion

d'espèces métalliques au sein de l'échantillon et de maximiser ainsi le signal provenant de la formation de la phase métallate. Cela permet également d'éviter une décomposition violente éventuelle du mélange hybride au sein de la chambre d'analyse. Les résultats obtenus pour le système Y-V sont présentés à la Figure IV.15.

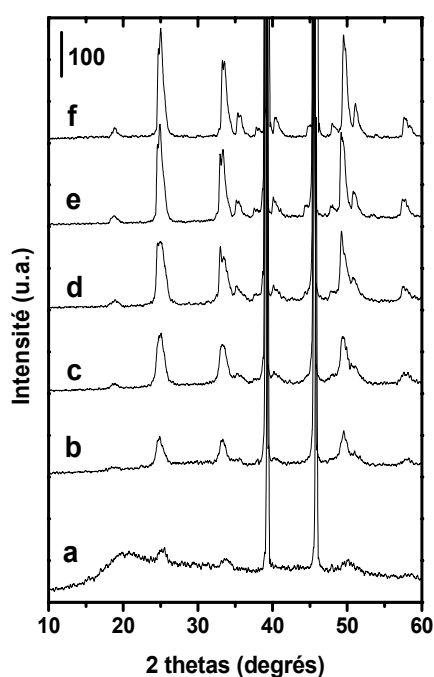


Figure IV.15. Thermodiffractogrammes du mélange hybride Y-V-O précalciné à 300°C pendant 2 h. (avec 1 mol de métal au total/u.r.m d'HPMC) (a) t.a. (b) 500°C (c) 600°C (d) 700°C (e) 800°C et (f) t.a. (t.a. = température ambiante)

Contrairement à la méthode des précurseurs moléculaires, les analyses indiquent l'absence d'oxydes simples indésirables quelle que soit la température utilisée. Dans le cas de la méthode des précurseurs moléculaires, des oxydes simples avaient en effet été observés aux températures de 600 et 700°C et une température de 800°C était nécessaire afin de s'en débarrasser (voir Figure III.5, p 77). Lors de l'utilisation de

l'HPMC, les analyses indiquent la formation de la phase métallate YVO_4 dès le premier diffractogramme enregistré à température ambiante après précalcination à 300°C . Cela met en évidence que la phase désirée cristallise déjà à cette température. Ceci n'avait pas été observé lors de l'utilisation de la méthode des précurseurs moléculaires. Une température de 500°C était en effet nécessaire pour voir apparaître les signaux du vanadate d'yttrium (voir Figure III.5, p 77). Au vu de ces résultats, on constate la formation de la phase YVO_4 à une température plus basse lors de l'utilisation de l'HPMC par rapport à la méthode des précurseurs moléculaires. Ceci est probablement dû à une augmentation locale de température provenant de la combustion fortement exothermique du mélange hybride.

Sur base de ces analyses de thermodiffractométrie et des analyses thermiques, une calcination à 600°C pendant 6h a été réalisée pour la préparation des vanadates par la méthode HPMC. Cette température permet en effet de s'assurer de la dégradation complète du mélange précurseur et permet l'obtention de matériaux bien cristallins et constitués d'une seule phase.

IV.5. Etude de la morphologie des mélanges hybrides et influence de la calcination

Comme illustré à la Figure IV.3, les mélanges hybrides se présentent, à l'échelle macroscopique, sous forme d'un solide très peu dense et floconneux. La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin d'étudier la morphologie de ces échantillons à l'échelle microscopique. A titre d'exemple, la Figure IV.16 présente des images MEB du mélange monométallique contenant de l'HPMC et le complexe d'yttrium(III). On observe sur ces images la présence de deux morphologies différentes. A certains endroits de l'échantillon, une morphologie filandreuse et une

grande quantité de vide sont observées alors qu'à d'autres endroits, on peut distinguer une surface extrêmement lisse accompagnée de pores. La présence de ces pores résulte probablement de l'élimination de l'eau lors de la lyophilisation. Il apparaît que, comme pour ces mélanges hybrides monométalliques, la morphologie des solides lyophilisés contenant plusieurs complexes différents soit également constituée de longs filaments et d'une grande quantité de vide (Figure IV.16c). Sur base de ces résultats et de l'observation d'un nombre important d'échantillons, il semble que les mélanges hybrides soient en réalité organisés, de manière plus ou moins régulière, sous forme de feuillets à l'intérieur desquels la morphologie est filamenteuse et qui contiennent une grande quantité de vide. Cette organisation en feuillets est visible au sein de la Figure IV.17a et est illustrée de manière schématique à la Figure IV.17b. Cette observation est par ailleurs confortée par l'aspect macroscopique des matériaux. Outre la légèreté du matériau, l'examen plus approfondi de la poudre obtenue après lyophilisation à cette échelle macroscopique met en effet en évidence une morphologie feuilletée.

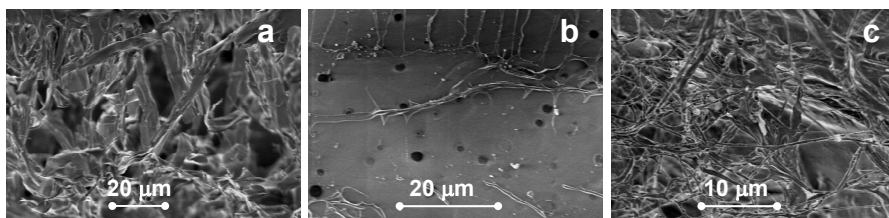


Figure IV.16. Images MEB (a) et (b) du mélange hybride Y-HPMC (1 mol Y^{3+} /mol u.r.m. HPMC) et (c) du mélange hybride Y-Bi-V-HPMC

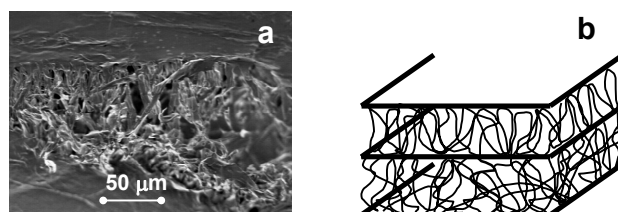


Figure IV.17. (a) Images MEB du mélange hybride Y-HPMC (1 mol Y^{3+} /mol u.r.m. HPMC) et (b) représentation de l'organisation en forme de feuillets des mélanges hybrides

Afin d'étudier l'évolution de la morphologie des matériaux lors de la calcination, le système Y-V a été choisi comme système de référence et des analyses de porosimétrie à pénétration de mercure ainsi que des analyses de microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur les solides obtenus avant et après calcination à différentes températures.

Les images MEB présentées à la Figure IV.18 illustrent la morphologie caractéristique des mélanges hybrides après calcination à différentes températures. Il apparaît sur ces images que la morphologie ouverte décrite précédemment est conservée au moins partiellement lors de la calcination. On peut donc parler ici d'effet « template » de l'HPMC sur la morphologie des matériaux obtenus après calcination. Par contre, l'organisation en feuillets, probablement due à la présence d'HPMC, n'est plus observée après calcination. L'utilisation d'un grossissement plus important permet de mettre en évidence au sein de ces matériaux calcinés la présence de petites particules d'une cinquantaine de nanomètres de diamètre et agglomérées les unes avec les autres (Figure IV.19a et b). Ces petites particules avaient également été observées au sein des vanadates préparés par la méthode des précurseurs moléculaires (Figure IV.19c).

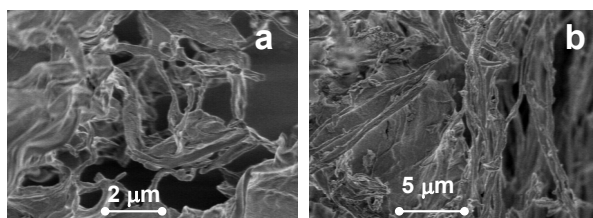


Figure IV.18. Images MEB du mélange hybride Y-V-HPMC (1 mol métal/mol u.r.m. HPMC) après calcination pendant 6h à (a) 300°C et (b) 600°C

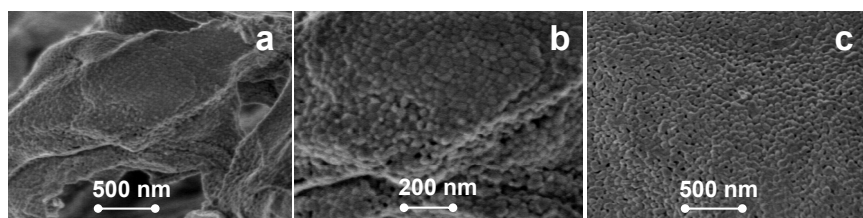


Figure IV.19. Images MEB de (a) et (b) YVO_4 préparé par calcination à 600°C du mélange hybride et (c) LuVO_4 préparé par la méthode des précurseurs moléculaires à 800°C (voir chapitre 3)

Après ces études de la morphologie par microscopie électronique, des analyses de porosimétrie à pénétration de mercure ont été réalisées. Cette technique consiste à faire pénétrer du mercure liquide au sein de l'échantillon en appliquant une pression de plus en plus élevée. Plus la pression appliquée est importante, plus la taille des pores accessibles est faible. Ces analyses ont été réalisées à l'université de Liège dans le laboratoire du Prof. R. Cloots^{***} dans le cadre d'un réseau de collaboration P.A.I. La Figure IV.20 présente les volumes d'intrusion du mercure au sein des matériaux obtenus par calcination à différentes températures du mélange hybride solide Y-V-HPMC. Sur cette figure, les volumes de mercure totaux tels que fournis par l'analyse, appelés volumes d'intrusion cumulés, sont portés en fonction de la pression appliquée. On peut remarquer sur

^{***} Advanced Powder Technology and Innovative Solutions (APTIS) - Laboratoire de Chimie du Matériau Inorganique (CMI)

base de ces résultats que la température influence peu l'allure et la position des courbes présentées sur cette figure. Cela semble donc indiquer à nouveau que la morphologie des matériaux est conservée dans cette gamme de température et que le frittage n'est pas encore observé. Une température plus élevée est probablement nécessaire pour favoriser ce phénomène. On observe également à la Figure IV.20 que l'augmentation du volume d'intrusion est essentiellement associée à de faibles pressions. Cette conclusion est confirmée en portant en graphique le volume d'intrusion associé à chaque pression (Figure IV.21). Ce volume est obtenu en dérivant la courbe obtenue à la Figure IV.20. L'importance du volume d'intrusion de mercure aux faibles pressions est associée à la présence d'un grand nombre de « pores » de grande taille. En comparant ces résultats avec ceux obtenus en microscopie électronique, il semble que la majeure partie du volume de mercure pénétrant le solide soit donc attribuée au vide très important illustré à la Figure IV.18.

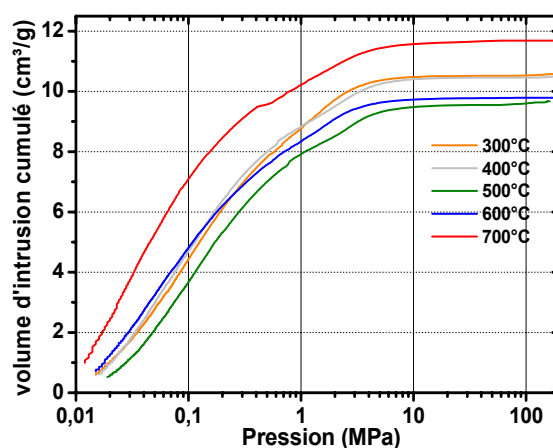


Figure IV.20. Volumes d'intrusion spécifiques cumulés portés en fonction de la pression appliquée pour les mélanges hybrides précurseurs de YVO_4 calcinés à différentes températures (1 mol métal/mol u.r.m. HPMC)

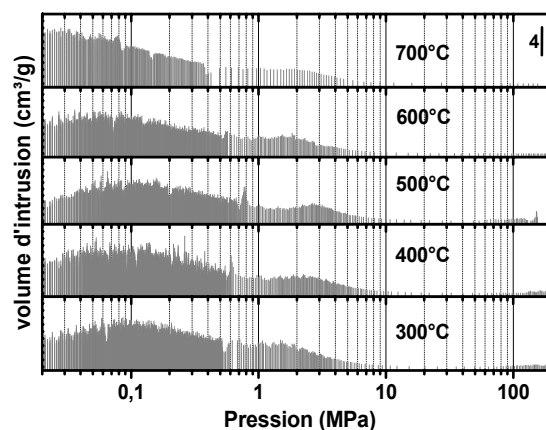


Figure IV.21. Volumes d'intrusion spécifiques portés en fonction de la pression appliquée

La figure suivante permet de comparer les résultats obtenus sur des vanadates d'yttrium préparés par la méthode des précurseurs moléculaires sans HPMC (Figure IV.22a) et par la méthode à base d'HPMC (Figure IV.22b). On peut remarquer que le volume total introduit dans le solide préparé par la méthode à base d'HPMC est bien plus élevé (environ 10 cm³/g) que celui préparé sans HPMC (environ 2 cm³/g). La différence entre les deux provient de la présence d'un grand nombre de vides de grande taille au sein du matériau préparé avec HPMC.

Afin de faire le lien entre les pressions appliquées et la taille des pores, de nombreux auteurs utilisent l'équation de Washburn applicable lorsque les pores sont cylindriques :

$$r = - \frac{(2\gamma \cos \theta)}{P}$$

où r est le rayon du pore (μm), γ est la tension de surface (N/m), θ l'angle de contact ($^\circ$) et P la pression (MPa)

Dans notre cas, l’utilisation de cette équation ne semble pas être appropriée étant donné la forme aléatoire du vide interparticulaire qui forme la majeure partie du volume d’intrusion. Cependant, en approximant les pores comme cylindriques, on peut avoir en utilisant cette formule une idée générale de la taille des vides qui sont associées aux différentes pressions appliquées. Le Tableau 8 présente les correspondances pression-diamètre des pores sur base de cette grossière approximation. En croisant ces informations avec la Figure IV.21, on constate que les vides responsables de la plus grande partie du volume d’intrusion de mercure ont un diamètre supérieur à 1,5 μm .

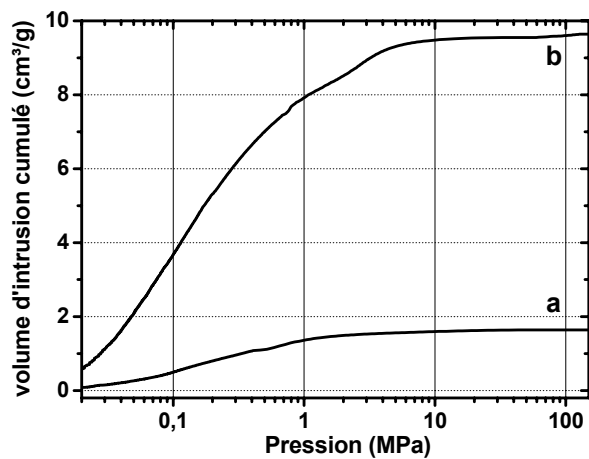


Figure IV.22. Volumes d’intrusion spécifiques cumulés portés en fonction de la pression appliquée (a) de YVO_4 préparé à 500°C par la méthode des précurseurs (voir chapitre 3) et (b) des mélanges hybrides précurseurs de YVO_4 calcinés à 500°C (1 mol métal/mol u.r.m. HPMC)

Tableau 8. Correspondances entre les pressions appliquées et la taille des pores selon l’équation de Washburn ($\gamma = 0,480 \text{ N/m}$ et $\theta = 141,3^\circ$)²¹⁵

Pression (MPa)	0,1	1	10	100
Diamètre pores (μm)	15,0	1,50	0,150	0,015

IV.6. Etude des vanadates préparés par la méthode à base d'HPMC

L'objectif principalement recherché dans le développement de cette méthode à base d'HPMC est la stabilisation de phases inaccessibles par la voie des précurseurs moléculaires classique telle qu'utilisée dans le chapitre III. Dans ce contexte, les systèmes mixtes Y-La-V et Y-Bi-V ont été à nouveau étudiés afin de voir si l'utilisation d'HPMC ne pouvait pas faciliter la formation de solutions solides.

IV.6.1 $Y_{1-x}La_xVO_4$

La différence de rayons ioniques entre le lanthane(III) et l'yttrium(III), respectivement de 130 et 115,9 pm (N.C = 8), rend assez difficile la stabilisation d'une solution solide du type $Y_{1-x}La_xVO_4$. On a vu précédemment que l'utilisation de la méthode des précurseurs moléculaires semble permettre la formation d'une solution solide de type zircon jusque $x = 0,5$. Au-delà de cette composition, un mélange de phase était obtenu. La méthode à base d'HPMC a été testée pour ce système afin de voir si elle permet d'élargir la gamme de composition dans laquelle une solution solide peut être obtenue. Les résultats de diffraction des rayons X et de spectroscopie Raman sont présentés à la Figure IV.23.

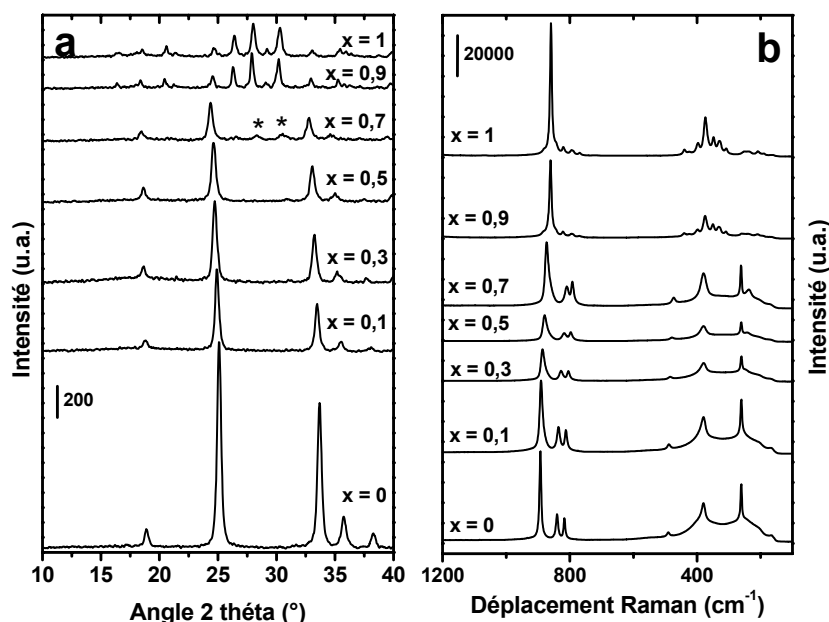


Figure IV.23. (a) Diffractogrammes X et (b) spectres Raman des composés de la série $Y_{1-x}La_xVO_4$ préparés par la méthode à base d'HPMC à partir des mélanges hybrides contenant 1 mol métal/mol u.r.m. HPMC. * pics DRX caractéristiques de la phase monoclinique $LaVO_4$

On peut voir sur les diffractogrammes X que la phase monoclinique $LaVO_4$ apparaît dès que la composition x est égale à 0,7. Le signal caractéristique de $LaVO_4$ est en effet observé à cette composition bien que celui-ci soit très peu intense. Sur base de ces résultats, les paramètres de maille de cette phase ont été calculés et portés en graphique en fonction de la composition x dans la gamme pour laquelle seule cette phase est observée (Figure IV.24). Dans cette gamme de composition, la linéarité observée montre que le comportement du système suit la loi de Végard et qu'une solution solide a pu être stabilisée.

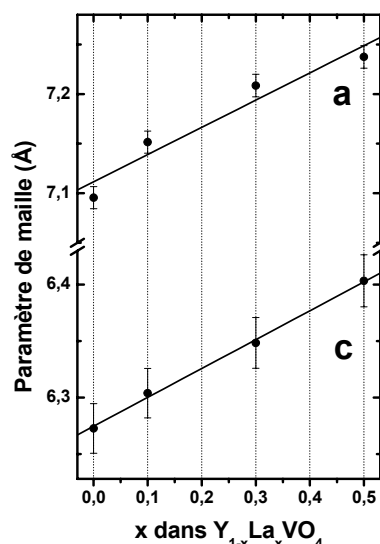


Figure IV.24. Evolution des paramètres de maille a et c calculés à partir des diffractogrammes X et porté en fonction de la composition x dans $Y_{1-x}La_xVO_4$ pour les matériaux préparés par la méthode à base d'HPMC

En spectroscopie Raman, les résultats suivent la même tendance que ceux obtenus par diffraction des rayons X. Le spectre Raman caractéristique de $LaVO_4$ est clairement visible lorsque la composition x est égale à 0,9. En outre, comme lors de la préparation de ces phases par la méthode des précurseurs moléculaires, on observe un élargissement des bandes et l'apparition d'une nouvelle bande vers 240 cm^{-1} lorsque la composition x augmente. Ces résultats confirment l'insertion d'ions La^{3+} au sein du réseau YVO_4 . La position de la bande située vers 890 cm^{-1} a été portée en graphique en fonction de la composition x et les résultats obtenus sont présentés à la Figure IV.25. Une relation linéaire entre ces deux paramètres semble également confirmer l'insertion de l'ion La^{3+} au sein du réseau plutôt que la présence de deux phases YVO_4 et $LaVO_4$ distinctes.

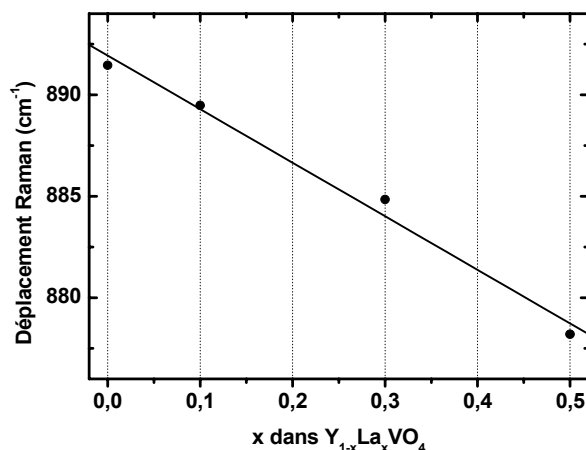


Figure IV.25. Evolution du déplacement Raman de la bande associée au mode externe de vibration de symétrie A_g et située vers 890 cm^{-1} en fonction de la composition x dans $Y_{1-x}La_xVO_4$ pour les matériaux préparés par la méthode à base d'HPMC

Une zone du spectre Raman jusqu'alors peu explorée dans la littérature pour ce type de matériaux, a été étudiée à l'aide d'un microscope Raman confocal et, comme dans le cas de la méthode des précurseurs moléculaires, une série de signaux non décrits dans la littérature ont été mis en évidence (Figure IV.26). Ces signaux ne correspondent ni aux oxydes V_2O_5 et Y_2O_3 ni à des carbonates. Ceux-ci pourraient être dus à la présence de défauts ou d'oxocarbonates au sein du réseau. Comme précédemment, ces nouvelles bandes Raman semblent être influencées par la présence de l'ion La^{3+} . Pour les compositions x situées entre 0,1 et 0,7, un dédoublement de la bande principale vers 1400 cm^{-1} apparaît. Ce dédoublement avait déjà été observé dans le chapitre précédent et pourrait être attribuée à la présence de différents environnements autour des groupements vanadates. Ces groupements peuvent en effet subir une rotation d'un certain angle par rapport à leur position standard. Au dessus de $x = 0,7$, le spectre Raman obtenu dans cette zone correspond exactement à celui de $LaVO_4$.

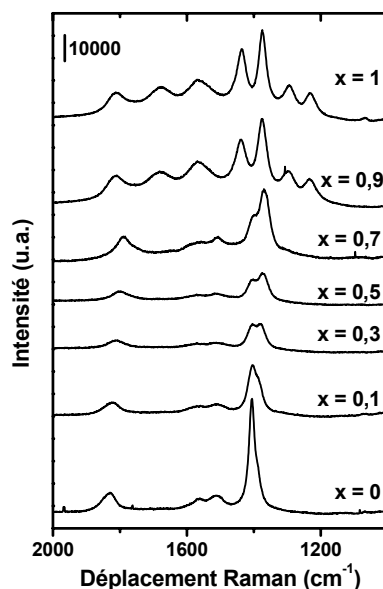


Figure IV.26. Spectres Raman des composés de la série $Y_{1-x}La_xVO_4$ préparés par la méthode à base d'HPMC dans la zone 2000-1000 cm^{-1}

Il est intéressant de remarquer que l'intensité relative de ces signaux par rapport aux signaux caractéristiques de YVO_4 est moins importante dans le cas de la méthode à base d'HPMC que dans le cas de la méthode des précurseurs moléculaires (Figure IV.27). Ceci est observé de manière systématique pour l'ensemble des compositions étudiées. L'utilisation d'HPMC semble donc limiter soit la présence d'impuretés soit la présence de défauts au sein du réseau.

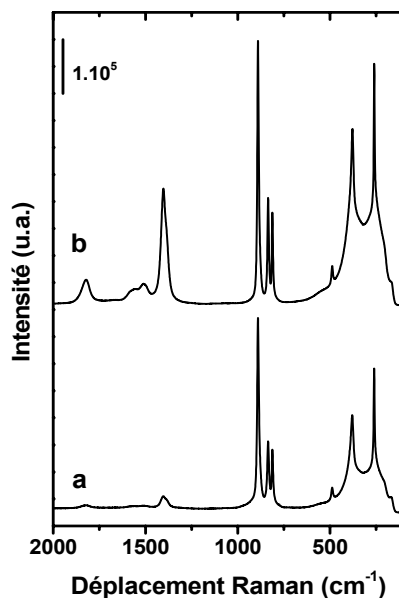


Figure IV.27. Spectres Raman du composé $Y_{0.9}La_{0.1}VO_4$ préparé (a) par la méthode à base d'HPMC et (b) par la méthode des précurseurs moléculaires

Finalement, l'analyse élémentaire a été réalisée sur quelques échantillons tests pour ce système et les contaminations en carbone, hydrogène et azote sont systématiquement en dessous de la limite de détection de la technique ($< 0,3\%$). Cela montre que malgré l'utilisation d'une matrice riche en carbone et hydrogène, la contamination est extrêmement faible. En ce qui concerne la présence éventuelle de résidus, l'HPMC est donc une bonne matrice sacrificielle pour la préparation d'oxydes mixtes ou de métallates.

IV.6.2 $Y_{1-x}Bi_xVO_4$

De la même manière que pour $Y_{1-x}La_xVO_4$, la méthode à base d'HPMC a été testée afin de voir si son utilisation pouvait permettre une amélioration des résultats obtenus par la méthode des précurseurs moléculaires. Cette

dernière avait conduit à la formation d'un mélange de phase dès la stoechiométrie $Y_{0,9}Bi_{0,1}VO_4$. Les résultats présentés ici concernent des échantillons qui ont été préparés en utilisant deux proportions molaires différentes de complexes par rapport à l'HPMC (0,4 et 1 mol de complexe par mol d'u.r.m. d'HPMC). Ceux-ci ont été caractérisés notamment par diffraction des rayons X et les diffractogrammes sont présentés à la Figure IV.28. La Figure IV.28a présente les diffractogrammes des échantillons préparés en utilisant la proportion molaire en complexe la plus élevée (1 mol/mol u.r.m. HPMC). On observe sur ceux-ci que pour de faibles compositions en bismuth (x de 0 à 0,3), seul le diffractogramme caractéristique de la phase quadratique de type zircon est présent. Lorsque les compositions en bismuth augmentent (x de 0,5 à 0,7), deux signaux sont observés, celui caractéristique de la phase zircon et celui caractéristique de la phase monoclinique $BiVO_4$. Enfin, lorsque x est égal à 0,9 et 1, seule la phase monoclinique est observée. Lorsqu'une proportion de complexes plus faible est utilisée (Figure IV.28b), on observe un élargissement de la zone de composition dans laquelle seule la phase quadratique est observée. Cette gamme de composition est en effet comprise entre $x = 0$ et $x = 0,5$ au lieu de $x = 0$ à $x = 0,3$.

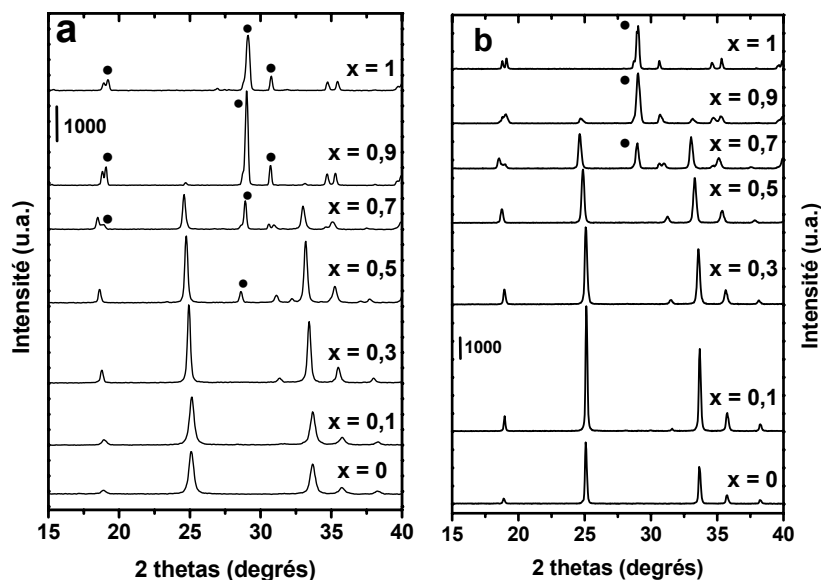


Figure IV.28. Diffractogrammes X des composés de la série $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ préparés par la méthode à base d'HPMC avec (a) 1 mol et (b) 0,4 mol de complexe au total par mol d'u.r.m. d'HPMC. • pics caractéristiques de la phase $BiVO_4$ monoclinique

Il semble donc, sur base de ces résultats, que la proportion d'HPMC a un impact sur la nature des phases observées et, en particulier, sur la stabilisation de solutions solides. Cet effet peut s'expliquer de plusieurs manières. Premièrement, l'utilisation d'une trop faible quantité d'HPMC par rapport aux complexes pourrait conduire à une saturation de cette matrice HPMC et l'obtention, après lyophilisation, d'un mélange solide inhomogène. Dans ce cas, on obtiendrait une mauvaise distribution des complexes au sein de l'HPMC ce qui pourrait, après calcination, favoriser la formation des phases YVO_4 et $BiVO_4$ au lieu d'une solution solide entre celles-ci. Deuxièmement, la concentration d'HPMC dans les solutions de départ influence considérablement leur viscosité. Ce paramètre est crucial pour l'obtention après lyophilisation d'un matériau possédant une morphologie très ouverte. En outre, l'origine de ce projet consiste à tirer profit de cette

ouverture de la microstructure pour défavoriser la formation de phases secondaires indésirables en limitant la diffusion au sein du mélange solide et ainsi « forcer » la réaction entre voisins proches au sein de ce solide. Une morphologie plus ou moins ouverte pourrait être obtenue au départ de solutions plus ou moins visqueuses. Cependant, sur base de l'aspect macroscopique et sur base des analyses de microscopie électronique, il ne semble pas y avoir de différence importante de morphologie entre les deux séries d'échantillons. C'est donc l'hypothèse de l'inhomogénéité des mélanges solides qui est favorisée, bien que celle-ci n'ait pu être vérifiée par diffraction des rayons X, excepté pour le complexe de vanadium(V) (voir point IV.3.2, p166).

Ces échantillons ont ensuite été également caractérisés par spectroscopie Raman et les résultats sont présentés à la Figure IV.29. Les spectres obtenus sont en bon accord avec les résultats de diffraction. En ce qui concerne la composition $x = 0,9$ de la série préparée avec 1 mol de complexe par mole d'u.r.m. d'HPMC, la spectroscopie Raman indique la présence à la fois de la phase zircon et de la phase monoclinique alors que la phase de type zircon n'avait pas été détectée par diffraction des rayons X. De plus, pour la composition $x = 0,7$ de la même série, la phase n'est pas ou peu détectée par spectroscopie Raman alors qu'elle est visible par DRX. Ceci confirme la complémentarité des deux techniques et l'intérêt d'une confrontation des résultats obtenus par celles-ci.

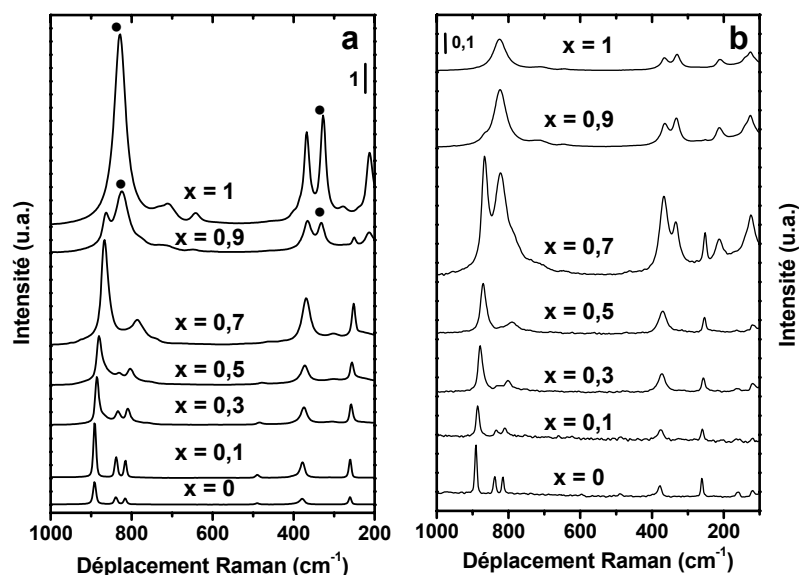


Figure IV.29. Spectres Raman des composés de la série $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ préparés par la méthode à base d'HPMC avec (a) 1 mol et (b) 0,4 mol de complexe au total par mol d'u.r.m. d'HPMC

Dans le système $Y_{1-x}La_xVO_4$, une zone du spectre Raman peu explorée dans la littérature avait été étudiée et des signaux difficilement attribuables avaient été mis en évidence (défauts, impuretés, oxocarbonates). Cette zone du spectre, entre 1000 et 2000 cm^{-1} , a également été étudiée dans le système $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ et il apparaît que l'intensité des signaux au dessus de 1000 cm^{-1} est très peu intense que ce soit avec ou sans HPMC (Figure IV.30).

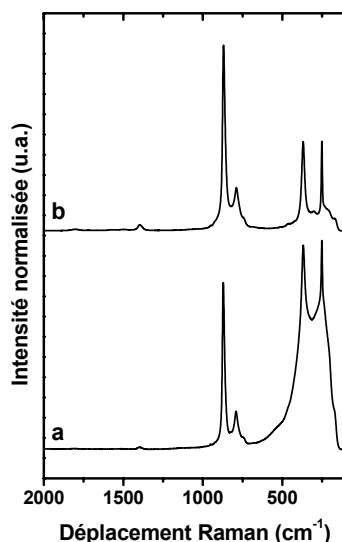


Figure IV.30. Spectres Raman de $Y_{0.3}Bi_{0.7}VO_4$ préparé (a) par la méthode à base d'HPMC et (b) par la méthode des précurseurs moléculaires

Comme pour le système $Y_{1-x}La_xVO_4$, l'analyse élémentaire a été réalisée sur quelques échantillons tests et les contaminations en carbone, hydrogène et azote sont systématiquement en dessous de la limite de détection de la technique ($< 0,3\%$).

IV.6.3 $Y_{1-x}Bi_xVO_4:Eu$

Le système $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ a été également utilisé pour la préparation de matériaux luminescents. Cela a été réalisé en ajoutant au sein des solutions de départ (avant lyophilisation) une petite quantité du complexe $(NH_4)Eu(EDTA)(H_2O)_{7,5}$ (4% en mol par rapport à Y + Bi). La proportion molaire complexe/HPMC la plus élevée a été utilisée (1 mol complexe/mol u.r.m. d'HPMC). Après lyophilisation et calcination à $600^\circ C$, les solides ont été caractérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman et aucune modification significative des diffractogrammes et des spectres

Raman n'a été observée par rapport aux résultats obtenus sur le réseau non dopé. Les matériaux ont été ensuite caractérisés par spectroscopie d'émission en prenant la même longueur d'onde que précédemment (325 nm). Le spectre d'émission obtenu est constitué des bandes caractéristiques des transitions électroniques de l'ion Eu^{3+} dans un site de symétrie D_{2d} . Les résultats obtenus dans la zone 580-630 nm sont présentés à la Figure IV.31 (transitions $^5D_0-^7F_1$ et $^5D_0-^7F_2$). Lorsque la composition en bismuth, x , se situe entre 0 et 0,3, il apparaît que l'intensité émise augmente lorsque x augmente. Cette augmentation significative de l'intensité émise pourrait être attribuée à l'augmentation de la distance qui sépare les ions Eu^{3+} au sein du réseau. La dilatation de la maille par incorporation de bismuth permettrait ainsi de diminuer le transfert d'énergie entre les ions Eu^{3+} et défavoriserait le quenching de concentration. Lorsque la composition devient plus importante encore, il y a une importante diminution de l'intensité ($x \geq 0,5$).

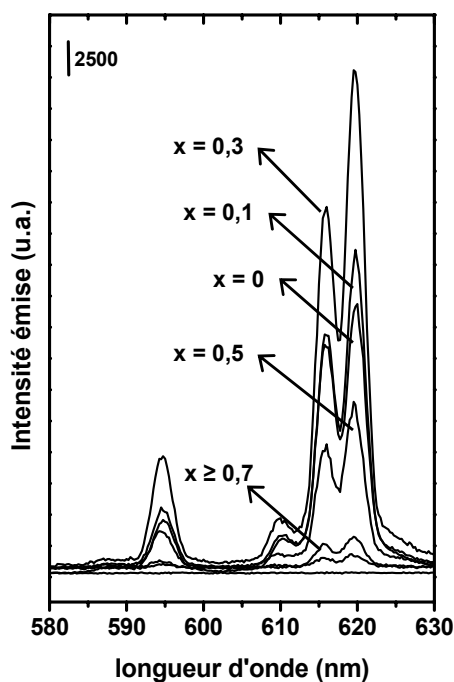


Figure IV.31. Spectres d'émission des solides $Y_{1-x}Bi_xVO_4:Eu$ ($\lambda_{ex} = 325$ nm)

Comme déjà exposé précédemment, la transition $^5D_0-^7F_2$ (620 nm) est une transition dite « hypersensible » et est donc fortement influencée par l'environnement de l'ion Eu^{3+} et en particulier par la distorsion du site cristallographique accueillant cet ion. Le rapport des intensités $^5D_0-^7F_2$ sur $^5D_0-^7F_1$ peut donc être considéré comme un indice de la présence de distorsions structurales. Ce rapport a été réalisé en intégrant les bandes caractéristiques de ces deux transitions et les résultats obtenus sont présentés à la Figure IV.32. Les échantillons pour lesquels l'intensité d'émission détectée était trop faible n'ont pas été pris en compte ($x > 0,7$).

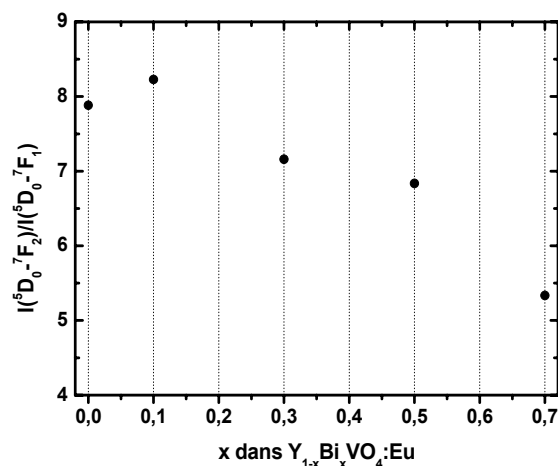


Figure IV.32. Rapport des intensités intégrées $^5D_0-^7F_2$ sur $^5D_0-^7F_1$ porté en fonction de la quantité x d'ions Bi^{3+} au sein du réseau $Y_{1-x}Bi_xVO_4:Eu$

On constate que l'incorporation de bismuth n'influence que faiblement le rapport des intensités intégrées comparativement à l'incorporation de l'ion Gd^{3+} exposé au chapitre précédent (Figure III.49, p130). Cependant, une légère diminution de celui-ci est observée ce qui semble indiquer une légère distorsion structurale.

Les mêmes échantillons ont été par la suite étudiés par spectroscopie d'absorption UV-Vis en mode réflectance diffuse. Les résultats présentés à la Figure IV.33 indiquent que, premièrement, lorsque $0 \leq x \leq 0,3$, l'absorption à 325 nm augmente lorsque x augmente et, deuxièmement, que cette absorption à 325 nm continue à augmenter lorsque x dépasse 0,3. On observe également en comparant les spectres des échantillons $x = 0$ et $x = 0,1$, que l'incorporation d'une petite quantité de bismuth provoque un déplacement bathochrome de la bande située vers 300 nm. Cet effet a déjà été observé ailleurs.^{203,204} Celui-ci avait été attribué à la présence supplémentaire de bandes de transfert de charge entre le bismuth(III) et l'oxygène dans le composé $Y_{1-x}Bi_xVO_4$. Lorsque la quantité de bismuth est plus importante ($x =$

0,3), une troisième bande apparaît vers 375 nm. La présence de cette bande supplémentaire vers 375 nm pourrait provenir d'une légère contamination de la phase par du $BiVO_4$ monoclinique ou de la présence de différents environnements chimiques autour des groupements vanadates (substitution partielle des ions Y^{3+} par des ions Bi^{3+}). Lorsque x devient plus élevé encore, il y a une forte augmentation de l'absorption provenant de la présence de la phase monoclinique $BiVO_4$ au sein de l'échantillon. En outre, une bande complémentaire vers 500 nm apparaît et est également attribuée à cette phase.

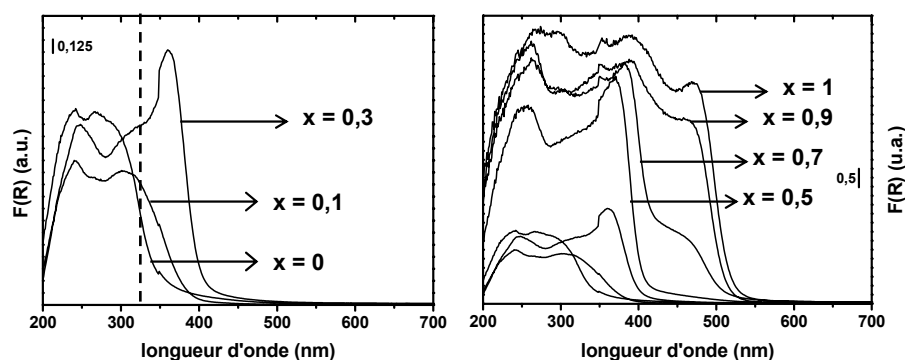


Figure IV.33. Spectres de réflectance diffuse de la série $Y_{1-x}Bi_xVO_4:Eu$ (trait pointillé = longueur d'onde d'excitation utilisée en spectroscopie d'émission = 325 nm)

En croisant les résultats de réflectance diffuse avec les spectres d'émission, il semble que lorsque x est inférieur à 0,3, l'augmentation de l'intensité émise est due au moins partiellement à une augmentation de la quantité de lumière absorbée par l'échantillon. D'autre part, la présence de l'ion Bi^{3+} au sein du réseau pourrait favoriser le processus de transfert d'énergie vers les ions activateurs Eu^{3+} .²⁰³ L'utilisation de la longueur d'onde d'excitation de 325 nm permet en effet d'exciter à la fois les groupements VO_4 et $Bi-O$ à partir desquels un transfert vers les ions Eu^{3+} peut avoir lieu. Lorsque x devient supérieur à 0,3, l'intensité émise diminue malgré une

augmentation toujours plus importante de la quantité de lumière absorbée. Cette observation s'explique par la présence au sein des échantillons de différentes phases et notamment de la phase monoclinique BiVO_4 qui est un très mauvais réseau hôte pour les ions activateurs Eu^{3+} .

IV.7. Résumé

Ce chapitre a permis de montrer l'adaptabilité du procédé à base d'HPMC pour la préparation de vanadates d'yttrium, de lanthanide et de bismuth. En particulier, l'utilisation d'HPMC et de complexes de coordination a permis la synthèse de mélanges solides possédant une morphologie très ouverte. Ces précurseurs ont été étudiés de manière détaillée par différentes techniques de caractérisation. Parmi celles-ci, la résonance magnétique nucléaire a clairement mis en évidence l'absence d'interactions chimiques entre les différentes espèces en solution. La viscosité de ces solutions a également été étudiée et celle-ci ne semble pas être influencée par la nature des complexes présents mais est principalement gouvernée par la présence de l'HPMC. En outre, il est possible d'incorporer jusqu'à une mole de complexe de vanadium par mole d'u.r.m. d'HPMC sans perte d'homogénéité comme le montrent les analyses de DRX effectuées sur les mélanges solides obtenus après lyophilisation. Contrairement à ce qui avait été montré lors de l'étude des mélanges solides utilisés dans la méthode des précurseurs moléculaires classique, cette partie de la thèse a mis en évidence une influence des différents partenaires sur leurs comportements thermiques réciproques. De manière générale, la dégradation est plus rapide dans les mélanges comparativement à une moyenne des courbes ATG de ces partenaires. L'étude du comportement thermique de ces mélanges a été complétée notamment par des études de thermodiffraction. Celles-ci mettent en évidence l'absence de formation

d'oxydes simples aux températures intermédiaires contrairement à la méthode des précurseurs moléculaires pour laquelle des traces d'oxydes simples avaient été détectés aux températures de 500 à 700°C. Finalement, l'étude de la morphologie des matériaux par microscopie électronique et porosimétrie à pénétration de mercure indique après calcination à différentes températures une conservation, au moins partielle, de la morphologie ouverte observée au sein des mélanges solides précurseurs.

Comme expliqué plus haut, les systèmes vanadates préparés par la méthode à base d'HPMC et étudiés dans ce chapitre sont des systèmes difficilement accessibles. Il s'agit des séries $Y_{1-x}La_xVO_4$ et $Y_{1-x}Bi_xVO_4$. En ce qui concerne la série $Y_{1-x}La_xVO_4$, peu de différences ont été observées par rapport aux résultats obtenus lors de la préparation de cette même série par la méthode des précurseurs moléculaires classique. Cependant, la spectroscopie Raman semble montrer que la méthode utilisée dans ce chapitre induit une plus faible contamination des matériaux finaux ou un nombre plus restreints de défauts. Lors de l'étude du système $Y_{1-x}Bi_xVO_4$, des différences significatives apparaissent. Il apparaît notamment que, lors de l'utilisation d'une proportion appropriée d'HPMC au sein des mélanges, il est possible d'obtenir une solution solide quadratique sur une gamme de composition allant de $x = 0$ à $x = 0,5$ alors que, lors de l'utilisation de la méthode des précurseurs moléculaires, un mélange de phase est obtenu dès la composition $x = 0,1$. Cet élargissement de la gamme de composition pour laquelle une seule solution solide est obtenue montre l'intérêt de l'utilisation de l'HPMC. Enfin, ce système a été dopé avec 4% en mole d'ions Eu^{3+} et il apparaît que l'incorporation de bismuth au sein d'une solution solide $Y_{1-x}Bi_xVO_4$ conduit à une augmentation de l'intensité émise alors que la présence de la phase monoclinique $BiVO_4$ conduit à une diminution drastique de celle-ci.

Chapitre V. Préparation et étude de films minces avec ou sans HPMC⁺⁺⁺

V.1. Aperçu de la littérature et objectifs

Comme présenté dans l'introduction, les matériaux inorganiques tels que les oxydes ou les métallates possèdent de nombreuses propriétés physiques et chimiques. Celles-ci présentent un intérêt aussi bien dans le cas de matériaux sous forme de poudre comme discuté précédemment que sous forme de films minces. L'oxyde d'yttrium, Y_2O_3 , par exemple, présente une conductivité thermique et un indice de réfraction particulièrement élevés. En outre, il possède une haute constante diélectrique associée à une bande interdite particulièrement large.^{227,228} Cet oxyde, pur ou dopé, a été étudié entre autres comme couche diélectrique dans des dispositifs électroluminescents et sous forme de film mince dans des guides d'onde diélectriques. Celui-ci est également un réseau hôte de choix pour la préparation de matériaux luminescents.²²⁹ L'oxyde de vanadium(V), V_2O_5 , est également un oxyde fortement étudié, en particulier sous forme de films minces. Il possède en effet un électrochromisme à plusieurs couleurs, une large bande interdite et d'excellentes propriétés thermoélectriques.²³⁰⁻²³² Ces propriétés en font un candidat idéal dans diverses applications comme les détecteurs de gaz, la catalyse, les panneaux solaires et les batteries. Comme vu précédemment, le composé YVO_4 est particulièrement intéressant comme réseau hôte pour des ions de lanthanide luminescents. La préparation de films minces de ce type de matériaux est donc extrêmement attrayante.

⁺⁺⁺ Ce chapitre a été réalisé avec la collaboration de Julien Lamme, étudiant stagiaire de l'institut Paul Lambin (Bruxelles)

La préparation de films minces à base de V_2O_5 , Y_2O_3 et YVO_4 a été précédemment réalisée par un grand nombre de techniques relativement sophistiquées et requérant un matériel spécifique et coûteux. C'est le cas notamment des techniques « DC/RF magnetron sputtering », « chemical vapour deposition » et « pulsed laser deposition ».²³³⁻²⁴⁵ Ces films peuvent également être obtenus par des méthodes sol-gel.^{95,229,246,247} Plus récemment, une technique de spin-coating assistée par la présence d'un polymère dans la solution de départ a été utilisée pour la préparation de $YVO_4:Eu$.²⁴⁸ Ce composé dopé a été également déposé sur des plaquettes en verres ou en silicium par une méthode de dépôt en solution avec activation par micro-ondes.²⁴⁹

Dans cette partie du travail, vu leur intérêt technologique et la complexité des méthodes courantes de préparation, des films à base de Y_2O_3 , V_2O_5 et YVO_4 ont été préparés par une voie simple basée sur la méthode des précurseurs moléculaires présentée au chapitre III. Dans l'adaptation présentée ici, les solutions aqueuses contenant les complexes de coordination subissent un processus de spin-coating sur des plaques en quartz. Le dérivé cellulosique HPMC a également été ajouté aux solutions de départ pour une série d'échantillons et son impact sur les propriétés morphologique et structurales des films a été étudié. L'objectif de cet ajout d'HPMC est de modifier la viscosité des solutions déposées par spin-coating. En effet, il est connu dans la théorie du spin-coating, que la viscosité est un paramètre crucial influençant principalement l'écoulement radial de la solution durant le processus.²⁵⁰ Récemment, certains auteurs ont ainsi utilisé l'éthylcellulose ou l'éthylèneglycol et l'acide citrique pour étudier l'impact de la viscosité des solutions de précurseurs.²⁵¹⁻²⁵⁵ Ces études ont permis de montrer que la morphologie des films, et en particulier la quantité de fissures, leur rugosité et leur épaisseur, est fortement influencée

par ce paramètre. Par ailleurs, des mélanges contenant le polymère HPMC insoluble dans l'eau et de l'éthylcellulose soluble dans l'eau ont été utilisés dans le cadre de la formulation de médicaments.²⁵⁶⁻²⁵⁹ A notre connaissance, l'HPMC n'a pratiquement jamais été utilisé pour la préparation de films inorganiques tels que des films d'oxydes ou de métallates sur base du procédé de spin-coating. Un seul article fait mention de l'utilisation de ce polymère pour la synthèse par spin-coating de films conducteurs à base de nickel.²⁶⁰

V.2. Méthodologie

La méthodologie utilisée pour la préparation des films est présentée à la Figure V.1. Après traitement des plaques en quartz au moyen d'ultrasons, d'un mélange piranha puis d'un traitement UV/O₃ afin d'obtenir un angle de contact statique proche de zéro, celles-ci sont immédiatement utilisées pour la préparation des films. La méthodologie consiste alors à placer les composés de coordination voulus en solution aqueuse avec éventuellement addition d'HPMC. Quelques gouttes de ces solutions filtrées sont alors déposées sur le support en quartz qui subit un processus de spin-coating pendant 60 s à 1000 rpm (rotations par minute), 2000 rpm ou 3000 rpm. Les échantillons sont ensuite séchés à 110°C durant 15 min dans une étuve conventionnelle. Le film obtenu à ce stade est appelé dans ce travail film précurseur. Celui-ci est ensuite calciné durant 2 h pour former l'oxyde final. Le détail du mode opératoire utilisé est présenté en annexe VIII.7 (p 298).

Différents systèmes ont été ici étudiés. Nous avons premièrement travaillé sur des films préparés à partir d'une solution ne contenant qu'un seul type de composé de coordination, à savoir soit (NH₄)Y^{III}(EDTA)(H₂O)₆ soit (NH₄)₃[V^V(O)₂(EDTA)]·0,5H₂O. Ensuite, des films contenant ces deux

complexes simultanément ont été préparés par spin-coating d'une solution mixte. Finalement, des films $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ ont été synthétisés à partir de solutions contenant à la fois les complexes d'yttrium(III), de vanadium(V) et un complexe d'euporium(III), $(\text{NH}_4)\text{Eu}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{7.5}$. Dans tous les cas, quelle que soit la composition du film, nous avons testé leur préparation avec et sans addition d'HPMC dans la solution de départ.

Sur base des thermogrammes obtenus pour les complexes correspondants, les températures utilisées sont de 600°C pour les films V_2O_5 et de 800°C pour les films Y_2O_3 . Pour les films YVO_4 , la température de 600°C a été utilisée lorsque le film est préparé avec addition d'HPMC dans la solution de départ et la température de 800°C a été utilisée lorsque l'HPMC n'a pas été utilisé dans la procédure de spin-coating.

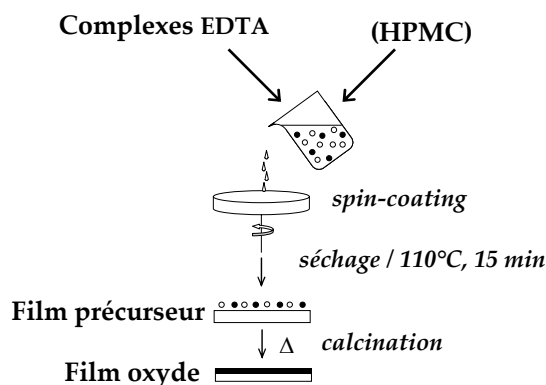


Figure V.1. Méthodologie utilisée pour la préparation des films

V.3. Films précurseurs

V.3.1 $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$

Afin de mettre en évidence la présence du complexe à la surface de la plaque en quartz, les films préparés à partir d'une solution aqueuse de

$(\text{NH}_4)\text{Y}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_6$ ont été caractérisés, avant calcination, par diffraction des rayons X. Les résultats obtenus sans ajout du dérivé cellulosique sont présentés à la Figure V.2 et ont été comparés au diffractogramme X obtenu par analyse du complexe massique.

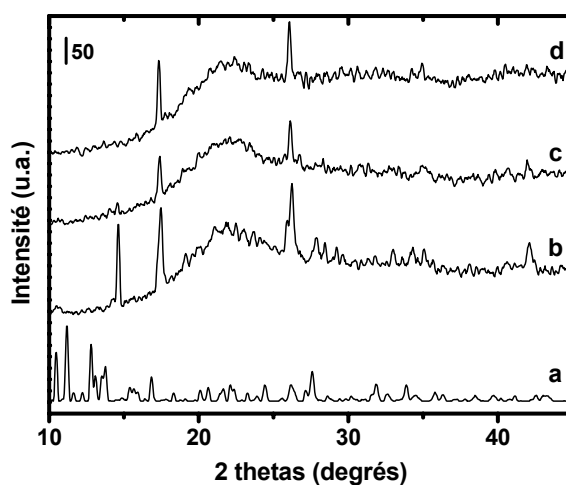


Figure V.2. Diffractogrammes X (a) du complexe massique $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_6$ et des films précurseurs $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$ préparés sans addition d'HPMC par spin-coating à (b) 1000, (c) 2000 and (d) 3000 rpm

Comme attendu, le diffractogramme X du complexe massique est caractérisé par la présence de pics de diffraction, indiquant que le complexe synthétisé est cristallin. Lors de l'analyse des films, des pics de diffraction ont également été observés mais, de manière étonnante, ceux-ci ne correspondent pas aux pics les plus intenses observés sur le diffractogramme du complexe massique. Il apparaît donc, sur base de ces résultats, que des structures cristallographiques différentes sont obtenues au sein du composé massique et au sein des films préparés. Ce comportement s'explique très probablement par le rôle majeur joué par les molécules d'eau dans la stabilisation de la structure cristalline du complexe. La présence d'un nombre différent de molécules au sein des films et du complexe pourrait

donc justifier la différence structurale des deux types d'échantillons. Une modification du nombre de molécules d'eau pourrait, dans notre cas, provenir de l'étape de séchage des films à 110°C. Cependant, cette étape de séchage ne semble pas être responsable de ce phénomène car le diffractogramme du complexe massique séché dans les mêmes conditions est identique à celui du composé non séché. Il semblerait donc que cette modification structurale, probablement liée à une variation du nombre de molécules d'eau de cristallisation, soit principalement due à l'étape de spin-coating elle-même.

Les diffractogrammes des films à base de $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$ et préparés avec ajout d'HPMC dans la solution de départ ont également été enregistrés mais aucun signal n'a pu être détecté pour ces échantillons indiquant que le complexe est probablement complètement désorganisé au sein de la matrice HPMC conduisant à un film amorphe.

La spectroscopie Raman a également été utilisée pour caractériser les films à base de $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$ mais aucun signal n'a pu être détecté.

Ces films ont ensuite été analysés par microscopie électronique à balayage afin d'étudier leur morphologie. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure V.3. Il apparaît que, à une même vitesse de rotation, la présence d'HPMC influence significativement la morphologie des films. En outre, une variation de la vitesse de rotation des plaques conduit également à un changement de cette morphologie. En absence d'HPMC, les films semblent être constitués d'un ensemble d'agglomérats et une réduction de la taille de ceux-ci apparaît lorsque la vitesse de rotation augmente. En présence d'HPMC, à 1000 rpm, une couche homogène est obtenue avec très peu de vides et de nombreuses fissures (Figure V.3d). A 2000 rpm, la

proportion de vides augmente considérablement et, enfin, à 3000 rpm, un film homogène avec très peu de fissures est obtenu.

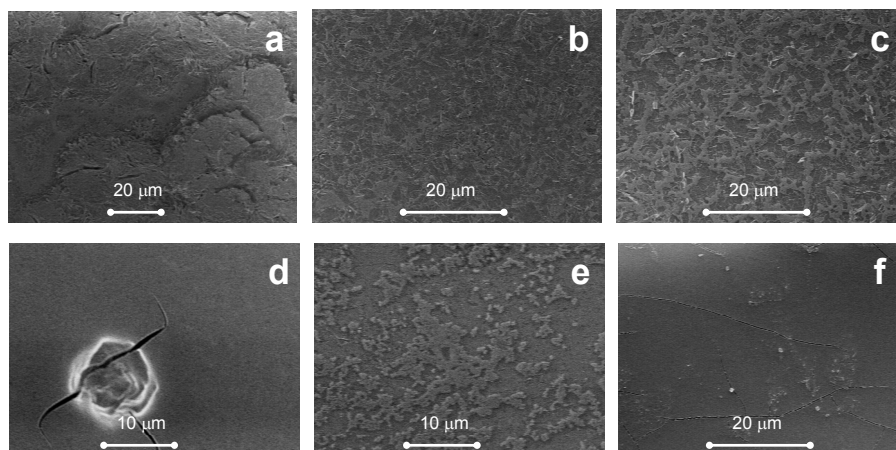


Figure V.3. Images MEB des films préparés par spin-coating d'une solution à base de $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$ sans HPMC à (a) 1000 rpm, (b) 2000 rpm et (c) 3000 rpm et avec HPMC à (d) 1000 rpm, (e) 2000 rpm et (f) 3000 rpm

V.3.2 $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

De la même manière que pour les films $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$, des films à base du complexe $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})]$ ont été préparés par spin-coating d'une solution de ce complexe à différentes vitesses. Les analyses DRX des échantillons préparés sans HPMC sont présentées à la Figure V.4.a-d. Comme pour les films à base de $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$, les diffractogrammes obtenus sont différents de celui du composé massique. Ce résultat confirme que le phénomène de cristallisation est fortement influencé par le processus de spin-coating. En outre, l'étape de séchage des films à 110°C ne semble pas être responsable de cette variation structurale car le diffractogramme du composé massique est identique avant ou après séchage dans les mêmes conditions.

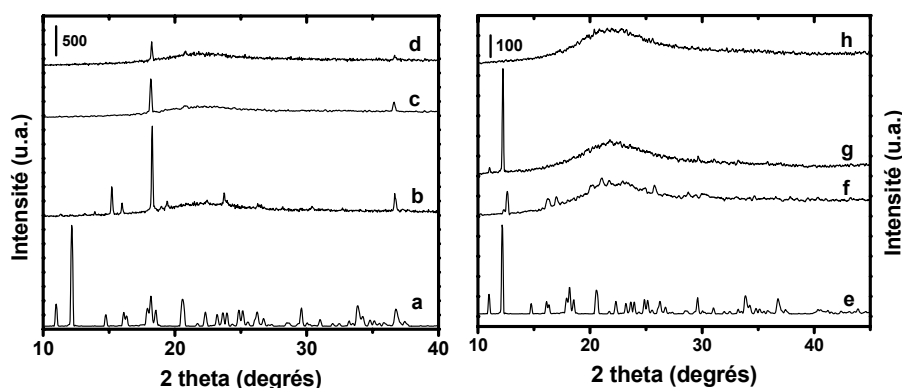


Figure V.4. Diffractogrammes X (a) du complexe massique $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ et des films $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ préparés sans addition d'HPMC par spin-coating à (b) 1000, (c) 2000 and (d) 3000 rpm ; (e) du complexe massique $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ et des films $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ préparés avec addition d'HPMC par spin-coating à (f) 1000, (g) 2000 and (h) 3000 rpm

Les résultats DRX obtenus pour les films préparés avec addition d'HPMC sont, quant à eux, relativement différents des précédents (Figure V.4.e-h). En effet, au sein de ces diffractogrammes, le seul pic de diffraction observé correspond au pic le plus intense observé dans le diffractogramme du composé massique ($2\theta \sim 12^\circ$). Cela indique que la structure cristalline du complexe $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ est pratiquement identique au sein des films et dans le complexe massique. Cependant, un léger déplacement de ce pic est observé dans le cas du film préparé à 1000 rpm, indiquant la possible stabilisation d'une structure cristalline légèrement différente.

Cette différence importante de résultats obtenus entre les films préparés avec et sans HPMC indique que, au moins pour ce complexe, la présence d'HPMC influence le processus de cristallisation au sein des films.

La spectroscopie Raman a également été utilisée afin de mettre en évidence la présence du complexe au sein des films. La Figure V.5. illustre les résultats obtenus pour les échantillons préparés avec et sans HPMC.

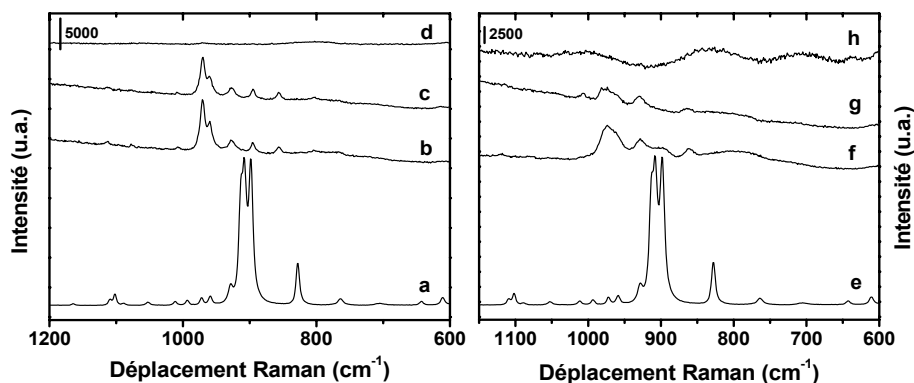


Figure V.5. Spectres Raman (a) du complexe massique $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ et des films $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ préparés sans addition d'HPMC par spin-coating à (b) 1000, (c) 2000 and (d) 3000 rpm ; (e) du complexe massique $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ et des films $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ préparés avec addition d'HPMC par spin-coating à (f) 1000, (g) 2000 and (h) 3000 rpm

Que ce soit avec ou sans cet additif, lorsque la vitesse de rotation la plus élevée est utilisée, le spectre Raman du film obtenu est constitué uniquement de larges bandes vers 1000, 850 and 700 cm^{-1} attribuées au support en quartz. L'absence de signaux autres que ceux-ci indique soit la présence d'une quantité importante de vides au sein des films, soit la formation de films trop minces pour pouvoir être détectés. Lorsque des vitesses de rotation plus lentes sont utilisées, d'autres signaux sont observés et semblent être identiques quelles que soient les conditions. Pour ces échantillons, les spectres obtenus sont significativement différents du spectre Raman du complexe massique. En particulier, le mode de vibration d'élongation V-O qui se situe vers 900 cm^{-1} dans le composé massique est observé vers 970 cm^{-1} au sein des films préparés avec et sans HPMC. Dans le cas des films préparés sans HPMC, ce résultat pourrait être attribué à la variation de structure observée par diffraction des rayons X. Par contre, lorsque le dérivé cellulosique est ajouté dans les solutions déposées par spin-coating, les résultats Raman ne peuvent être corrélés avec un changement de

structure cristalline. Cependant, même une très légère variation de la structure cristalline modifie sensiblement la symétrie du site et pourrait conduire à la disparition/apparition de certaines bandes en jouant sur les règles de sélection. Ainsi, une faible distorsion d'un site cristallographique pourrait rendre très probable une transition peu probable dans la symétrie originale, et vice-versa. En outre, il a été montré précédemment que de faibles variations de la longueur de la liaison V-O peuvent provoquer un déplacement significatif de la bande associée à son élongation.²⁶¹ La position de celle-ci est en effet extrêmement dépendante de la symétrie et de la longueur de la liaison V-O et cette bande a pu être observée de 1050 à 900 cm^{-1} dans différentes molécules.²⁶¹⁻²⁶⁴ La présence ou l'absence de molécules d'eau peut également être invoquée comme partiellement responsable de ce déplacement. En effet, certains auteurs ont observé au sein d'un complexe de vanadium(IV) à base de malonate une bande de déformation angulaire vers 820 cm^{-1} associée à la présence d'eau coordonnée.²⁶² Dans notre cas, cette bande semble être également présente au sein du spectre Raman du complexe massif mais disparaît dans celui des films. L'élimination de molécules d'eau interagissant avec le complexe pourrait donc dans notre cas modifier sensiblement la position de la bande Raman V-O.

Comme précédemment, la microscopie électronique à balayage a été utilisée afin de caractériser les films $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ préparés avec et sans addition d'HPMC et les résultats obtenus sont présentés à la Figure V.6. Il apparaît sur base de ces résultats que la quantité de vides augmente lorsque la vitesse de rotation augmente. Ce résultat est en accord avec ce qui a été obtenu précédemment dans la littérature notamment sur des films de molybdates de bismuth.²⁶⁵ Il apparaît également sur ces images que la présence d'HPMC influence fortement la morphologie.

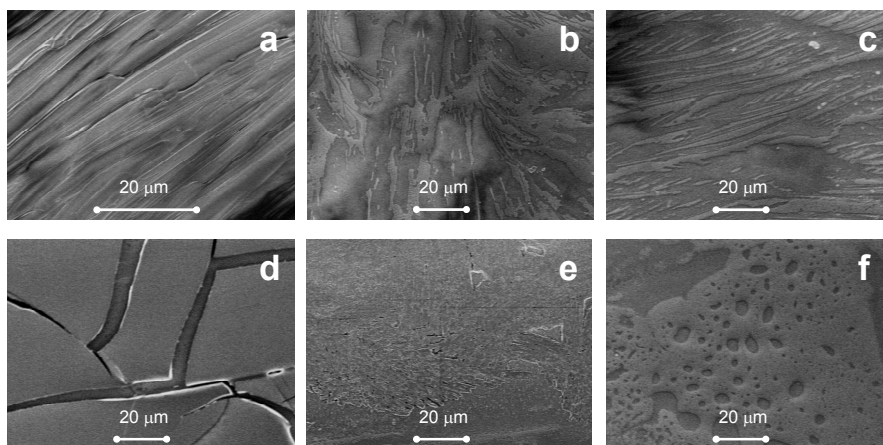


Figure V.6. Images MEB des films $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ préparés par spin-coating sans addition d'HPMC à (a) 1000 rpm, (b) 2000 rpm and (c) 3000 rpm; avec addition d'HPMC à (d) 1000 rpm, (e) 2000 rpm and (f) 3000 rpm

V.3.3 Films mixtes

Après avoir préparé et étudié des films contenant un seul type de complexe, des solutions contenant simultanément les complexes à base d'yttrium(III) et de vanadium(V) ont été préparées avec ou sans HPMC et utilisées pour la préparation de couches minces par spin-coating. Ces échantillons ont alors été caractérisés par DRX. Pour pratiquement tous les échantillons, aucun pic de diffraction particulier ne se détache du bruit de fond. Seul le film préparé par spin-coating à 1000 rpm d'une solution sans addition d'HPMC présente un diffractogramme dans lequel les pics de diffraction sont clairement visibles (Figure V.7.c). En particulier, ceux-ci ne correspondent ni aux diffractogrammes de l'un des deux complexes massiques utilisés (Figure V.7.a et b), ni à leur superposition. En outre, ils ne correspondent pas non plus aux diffractogrammes des films complexes observés aux Figures V.2 et V.4 ni à leur superposition. Il semble donc qu'au sein du film préparé à 1000 rpm sans HPMC, la structure cristalline obtenue soit différente pour chacun des complexes par rapport à la structure

cristalline des composés massiques correspondants ainsi que par rapport aux structures cristallines observées au sein des films monométalliques correspondants. Outre l'influence de l'étape de spin-coating mise en évidence précédemment, la structure cristalline semble donc également influencée par la présence d'autres complexes dans la solution de départ.

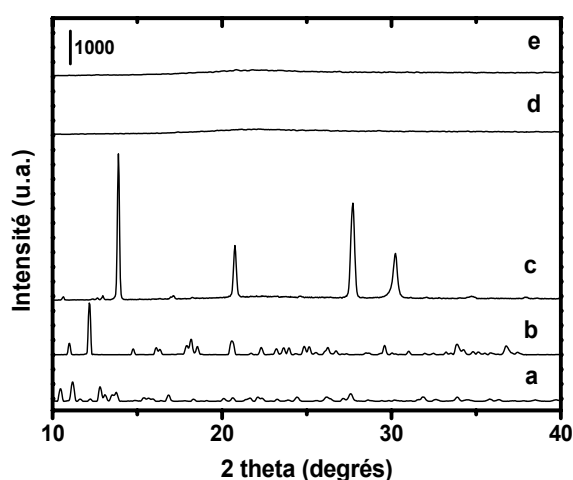


Figure V.7. Diffractogrammes des complexes massiques (a) $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ et (b) $(\text{NH}_4)[(\text{EDTA})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et des films précurseurs Y-V films préparés sans addition d'HPMC à (c) 1000, (d) 2000 and (e) 3000 rpm

Les spectres Raman de ces films mixtes ont été également enregistrés. Lorsque les solutions de départ contiennent l'additif cellulosique, aucun signal n'a malheureusement pu être détecté quelle que soit la vitesse de rotation utilisée. Par contre, dans le cas des films préparés sans addition d'HPMC, les spectres Raman peuvent être distingués du bruit de fond. La Figure V.8 présente les résultats obtenus pour ces films ainsi que les spectres Raman des complexes massiques à titre de comparaison.

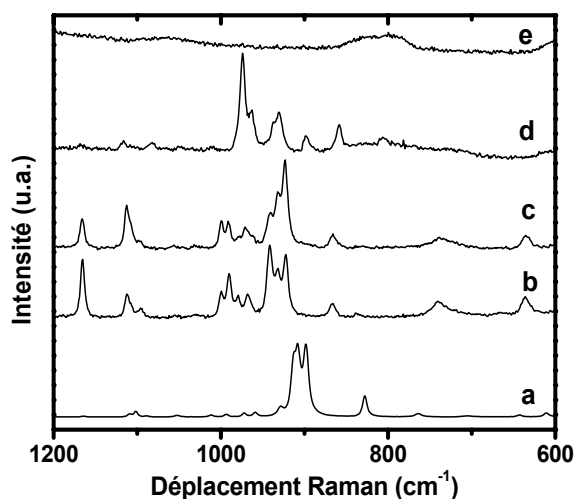


Figure V.8. Spectres Raman des complexes massiques (a) $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ et (b) $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_6$ et des films précurseurs Y-V préparés par spin-coating d'une solution sans addition d'HPMC à (c) 1000, (d) 2000 et (e) 3000 rpm

On peut ainsi constater que le spectre Raman du film obtenu à 1000 rpm correspond exactement au spectre Raman du complexe d'yttrium(III). Cela indique donc soit que le film est inhomogène, soit qu'au sein de celui-ci, le complexe d'yttrium(III) présente une réponse Raman bien plus importante que le complexe de vanadium(V). Cette faible réponse du complexe de vanadium(V) pourrait dans ce cas être attribuée entre autres à la présence de celui-ci sous forme amorphe au sein du film. Il est en effet connu que le caractère amorphe d'un composé peut réduire significativement la réponse Raman obtenue par rapport à celle de sa forme cristalline. Lorsque la vitesse de 2000 rpm est utilisée, le spectre Raman du film obtenu, illustré à la Figure V.8d, ne correspond ni au spectre de l'un des complexes massiques utilisés ni à un mélange de ces derniers. Certaines bandes du spectre obtenu peuvent cependant être attribuées à la forme particulière du complexe de vanadium(V) observée au sein des films

$(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (Figure V.5). Les autres bandes peuvent correspondre au spectre Raman du complexe d'yttrium(III) massif. Le spectre Raman du film Y-V préparé à 2000 rpm peut donc être interprété comme une superposition du signal d'une forme particulière du complexe de vanadium(V) et de celui du complexe d'yttrium(III). Enfin, lorsque la vitesse de 3000 rpm est utilisée, aucun signal Raman ne se détache du bruit de fond, excepté le signal du support en quartz. Comme dans tous les films préparés à cette vitesse, la quantité de vides et/ou la minceur du film peut expliquer cette absence de réponse.

La morphologie des films précurseurs mixtes a été étudiée par microscopie électronique à balayage et est représentée à la Figure V.9 par des images caractéristiques obtenues pour les différents films avec et sans HPMC. Comme pour les films monométalliques, la vitesse de rotation et la présence d'HPMC influencent énormément cette morphologie. Lorsque le dérivé cellulosique n'est pas ajouté aux solutions de départ et lorsque la vitesse de spin-coating utilisée est de 1000 rpm, le film est constitué de bâtonnets de différentes tailles alors que, lorsque les vitesses de 2000 et 3000 rpm sont utilisées, les films sont constitués d'une fine couche de complexes et contiennent une grande quantité de vides. La présence de ces bâtonnets est très particulière car elle n'a été détectée ni dans les films à base de $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})]\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ni dans ceux à base de $(\text{NH}_4)_3\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$. Cette morphologie inhabituelle pourrait être corrélée avec l'obtention d'un diffractogramme particulier pour cet échantillon ne correspondant à aucun de ces complexes (Figure V.7c). Lorsque l'HPMC est ajouté aux solutions de départ, la morphologie des films obtenus est significativement différente de celle des films obtenus sans HPMC, en particulier lorsque la vitesse de 1000 rpm a été utilisée. Pour cet échantillon, les bâtonnets observés précédemment ont été remplacés par une couche uniforme présentant un

nombre important de fissures. Cette morphologie semble relativement proche de celle observée pour les films à base de $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ et ceux à base de $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$ préparés dans les mêmes conditions. Lorsque la vitesse de 2000 rpm est choisie pour le spin-coating, le film obtenu semble relativement homogène avec peu de fissures et peu de vides alors que le film préparé à 3000 rpm est constitué d'une grande quantité de vides. Excepté pour le film préparé à 1000 rpm sans HPMC, tous ces résultats sont relativement proches de ceux obtenus lors de l'analyse des films monométalliques.

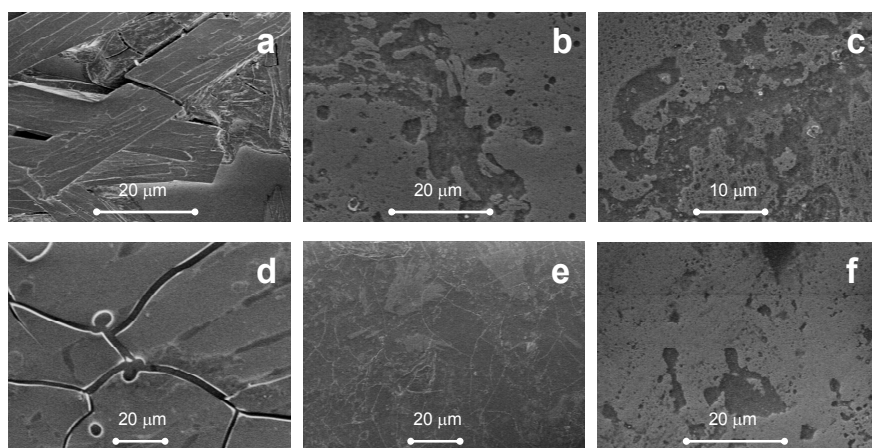


Figure V.9. Images MEB des films précurseurs Y-V préparés par spin-coating d'une solution sans HPMC à (a) 1000 rpm, (b) 2000 rpm and (c) 3000 rpm et par spin-coating d'une solution avec HPMC à (d) 1000 rpm, (e) 2000 rpm and (f) 3000 rpm

V.4. Films oxydes

V.4.1 Films Y_2O_3

Sur base des analyses thermiques du complexe massique, les films $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$ ont été calcinés à 800°C pendant deux heures afin de former l'oxyde Y_2O_3 à la surface des plaques en quartz. Après calcination, les

films ont été notamment caractérisés par diffraction des rayons X. Malheureusement, dans la plupart des cas, le signal obtenu est trop faible pour pouvoir déterminer la nature de la phase présente au sein du film (Figure V.10).

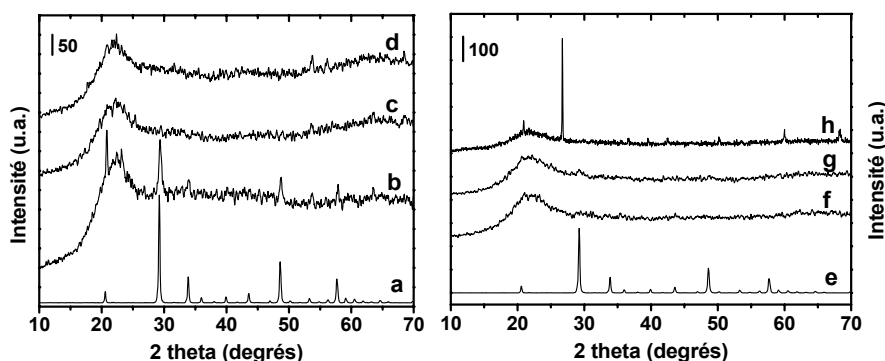


Figure V.10. Diffractogrammes X de (a) Y_2O_3 massif (I/8) et des films Y_2O_3 préparés sans addition d'HPMC par spin-coating à (b) 1000, (c) 2000 et (d) 3000 rpm ; de (e) Y_2O_3 massif (I/8) et des films Y_2O_3 préparés avec addition d'HPMC par spin-coating à (f) 1000, (g) 2000 et (h) 3000 rpm

Cependant, lorsque les films sont préparés sans addition d'HPMC et à une vitesse de rotation de 1000 rpm, le diffractogramme caractéristique de la phase Y_2O_3 est observé (fiche JCPDS-ICDD 41-1105). Lorsque le dérivé cellulosique est utilisé dans la préparation de ces films, seul le film obtenu à 3000 rpm conduit à l'apparition d'un signal significatif en DRX (Figure V.10h). Ce résultat est relativement surprenant. En effet, il est assez étrange d'observer un diffractogramme lors de l'utilisation de la vitesse la plus élevée et de n'obtenir aucun signal significativement différent du bruit de fond pour les vitesses plus faibles alors que, sur base des résultats précédents, il semble que la tendance soit plutôt inverse. De plus, le signal obtenu ne correspond pas à celui de l'oxyde massif Y_2O_3 attendu.

Les spectres Raman des films préparés sans addition d'HPMC sont présentés à la Figure V.11. Il apparaît que seul le film préparé à 1000 rpm soit caractérisé par la présence d'une bande Raman correspondant à la bande Raman la plus intense de l'oxyde Y_2O_3 massique. Pour les autres vitesses de rotation, seul le signal caractéristique du support en quartz est détecté. Il en est de même pour tous les films Y_2O_3 préparés avec addition d'HPMC, indiquant soit que l'oxyde d'yttrium y est amorphe, soit que le film est trop mince pour être détecté.

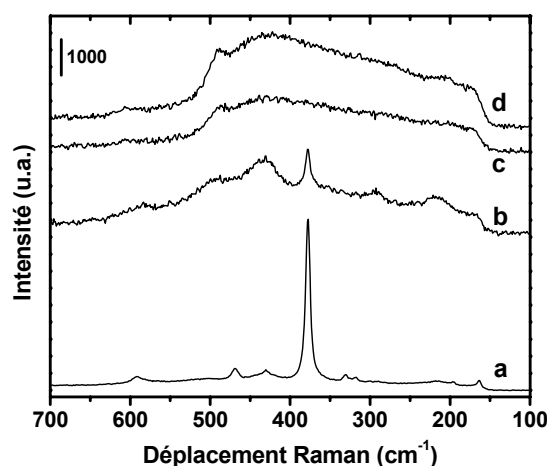


Figure V.11. Spectres Raman de (a) Y_2O_3 massique (1/8) et des films Y_2O_3 préparés sans addition d'HPMC par spin-coating à (b) 1000, (c) 2000 and (d) 3000 rpm

La comparaison des images MEB obtenues pour ces films Y_2O_3 met en évidence l'influence de l'HPMC sur leur morphologie. Dans tous les cas, il apparaît en effet que la présence d'HPMC dans le procédé de synthèse induit la formation de films plus denses et plus homogènes que lorsque celui-ci n'a pas été utilisé dans la méthode de préparation (Figure V.12).

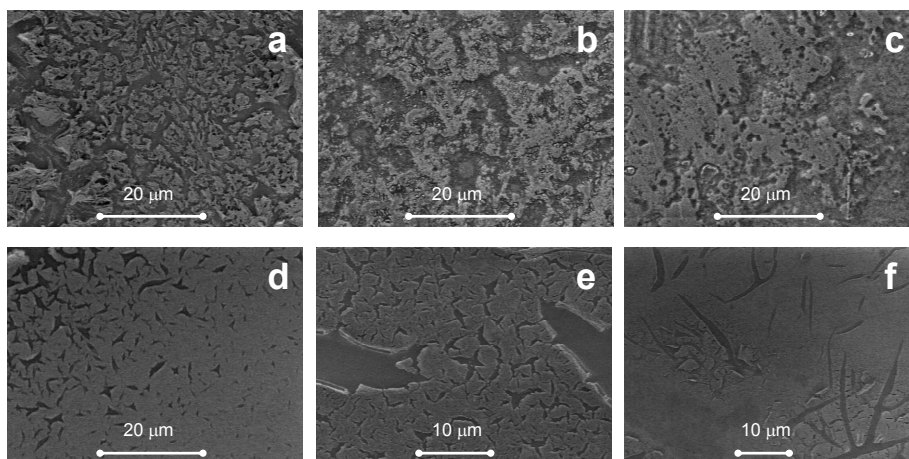


Figure V.12. Images MEB des films Y_2O_3 préparés sans addition d'HPMC par spin-coating à (a) 1000 rpm, (b) 2000 rpm and (c) 3000 rpm et avec addition d'HPMC par spin-coating à (d) 1000 rpm, (e) 2000 rpm and (f) 3000 rpm

V.4.2 Films V_2O_5

Comme pour les films d'oxydes d'yttrium, les conditions de calcination pour la préparation des films V_2O_5 ont été choisies sur base des analyses thermiques du complexe massique correspondant, à savoir $(\text{NH}_4)[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})].x\text{H}_2\text{O}$. Ces analyses indiquent qu'une calcination à 600°C pendant 2 h permet la décomposition thermique complète de ce composé. Après cette étape de calcination, les films ont été caractérisés par diffraction des rayons X comme illustré à la Figure V.13. Cette figure présente également à titre de comparaison le diffractogramme de l'oxyde V_2O_5 massique (fiche JCPDS-ICDD 41-1426). Il apparaît sur base de ces résultats que les diffractogrammes des films ne contiennent que les pics de l'oxyde associés aux indices de Miller $(0\ 0\ l)$. Cela suggère que les cristallites de V_2O_5 au sein des films ne sont pas orientés de manière aléatoire mais possèdent une orientation préférentielle. Dans notre cas, l'axe c de la maille

semble se placer perpendiculairement à la surface du support en quartz et les deux axes a et b sont parallèles à celle-ci.

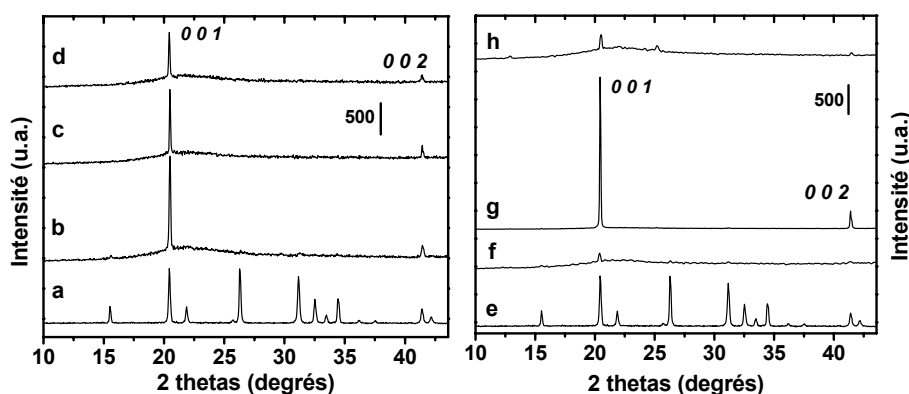


Figure V.13. Diffractogrammes X (a) de V_2O_5 massique (I/8) et des films V_2O_5 préparés sans addition d'HPMC par spin-coating à (b) 1000, (c) 2000 et (d) 3000 rpm ; (e) de V_2O_5 massique (I/8) et des films V_2O_5 préparés avec addition d'HPMC par spin-coating à (f) 1000, (g) 2000 et (h) 3000 rpm

Les spectres Raman de ces films ont également été enregistrés et sont présentés à la Figure V.14. Dans la plupart des cas, la signature Raman de V_2O_5 est clairement visible sur ces spectres confirmant la présence de l'oxyde à la surface du support. Cependant, lorsque la vitesse de 3000 rpm est utilisée, seul le signal provenant de ce support en quartz est observé. Comme pratiquement à chaque fois que cette vitesse de rotation est utilisée, la quantité de vides est trop importante et/ou l'épaisseur du film est trop faible que pour pouvoir détecter par spectroscopie Raman la présence du composé en surface.

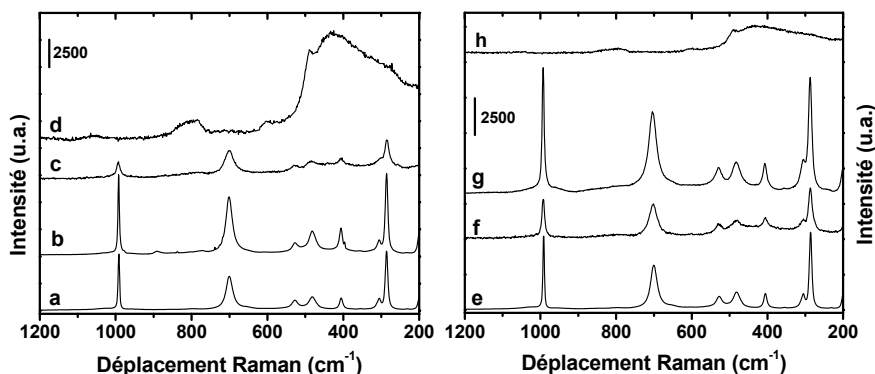


Figure V.14. Spectres Raman (a) de V_2O_5 massique (I/20) et des films V_2O_5 préparés sans addition d'HPMC par spin-coating à (b) 1000 (I/20), (c) 2000 and (d) 3000 rpm ; (e) de V_2O_5 massique (I/20) et des films V_2O_5 préparés avec addition d'HPMC par spin-coating à (f) 1000, (g) 2000 and (h) 3000 rpm

Comme illustré à la Figure V.15, la microscopie électronique met en évidence la présence de différentes morphologies au sein des films V_2O_5 . Il apparaît en effet qu'en fonction des conditions de préparation, les images peuvent indiquer la formation de bâtonnets de différentes tailles et/ou d'agrégats sphériques. Dans certains cas, ces différentes morphologies sont observées simultanément au sein d'un même échantillon. Il est intéressant de remarquer que l'addition d'HPMC dans les solutions de départ semble limiter la présence de plusieurs morphologies et favoriser la formation des agrégats sphériques comparativement aux bâtonnets.

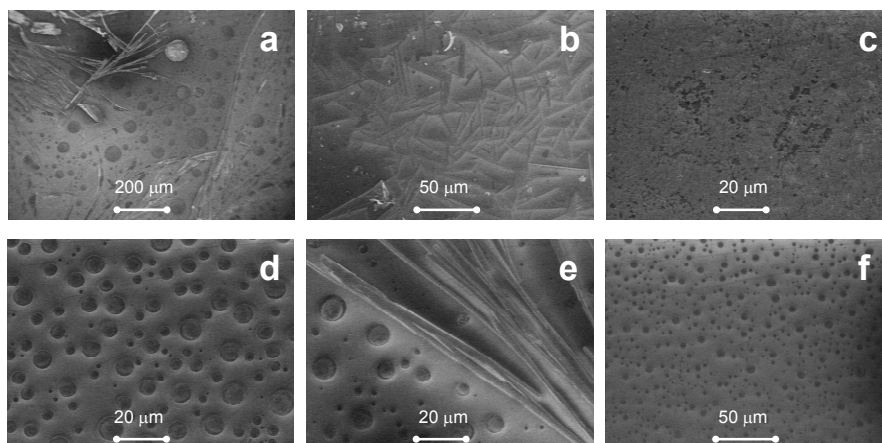


Figure V.15. Images MEB des films V_2O_5 préparés sans addition d'HPMC par spin-coating à (a) 1000, (b) 2000 and (c) 3000 rpm et des films V_2O_5 préparés avec addition d'HPMC par spin-coating à (d) 1000, (e) 2000 and (f) 3000 rpm

V.4.3 Films YVO_4

Dans cette partie du travail, des films YVO_4 ont été préparés par calcination des films précurseurs contenant à la fois le complexe de vanadium, $(NH_4)[V(O)_2(EDTA)].xH_2O$ et le complexe d'yttrium, $(NH_4)Y(EDTA)(H_2O)_x$. Pour chacun de ces films, préparés avec ou sans addition d'HPMC, le diffractogramme X obtenu est illustré à la Figure V.16. On peut observer sur la plupart de ceux-ci des pics de diffraction de faible intensité et correspondant à la phase quadratique YVO_4 de type zircon (fiche JCPDS-ICDD 17-0341). En examinant le diffractogramme du film obtenu sans addition d'HPMC par spin-coating à 1000 rpm (Figure V.16b), il semble que l'intensité relative du pic de diffraction situé vers 52° soit plus élevée que celle observée dans le produit massique. Cette surexpression des pics associés aux indices $(h\ 0\ 0)$ suggère ainsi une orientation préférentielle des cristallites au sein du film.

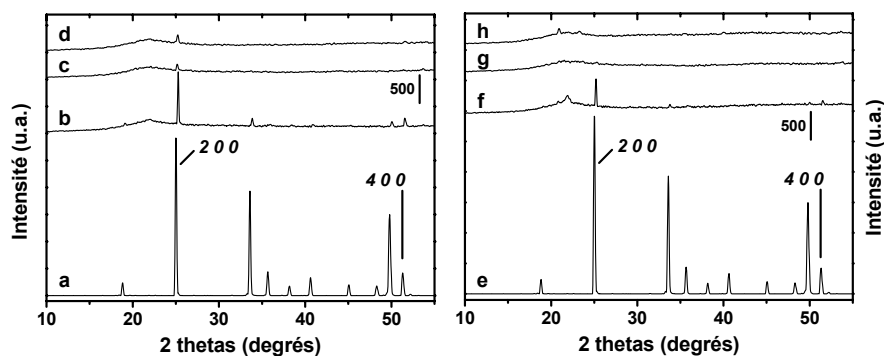


Figure V.16. Diffractogrammes X (a) de YVO_4 massique (I/8) et des films YVO_4 préparés sans addition d'HPMC par spin-coating à (b) 1000, (c) 2000 and (d) 3000 rpm; (e) de YVO_4 massique (I/8) et des films YVO_4 préparés avec addition d'HPMC par spin-coating à (f) 1000, (g) 2000 and (h) 3000 rpm

La spectroscopie Raman a permis de prouver de manière beaucoup plus évidente la présence de la phase désirée à la surface des plaques de quartz. On retrouve en effet systématiquement sur les spectres des différents films la réponse Raman caractéristique du composé YVO_4 (Figure V.17).

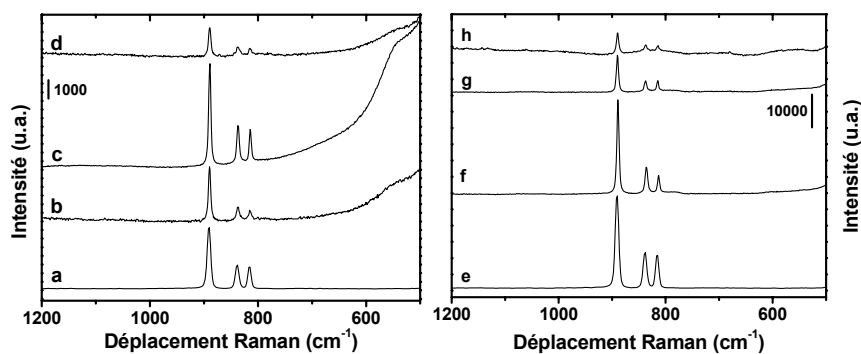


Figure V.17. Spectres Raman (a) de YVO_4 massique (I/64) et des films YVO_4 préparés sans addition d'HPMC par spin-coating à (b) 1000, (c) 2000 and (d) 3000 rpm; (e) de YVO_4 massique (I/8) et des films YVO_4 préparés avec addition d'HPMC par spin-coating à (f) 1000, (g) 2000 and (h) 3000 rpm

Afin de compléter leur caractérisation, la microscopie électronique à balayage a été réalisée sur ces films mixtes (Figure V.18). Comme illustré à la

Figure V.18a, l'utilisation d'une vitesse de rotation de 1000 rpm pour le spin-coating d'une solution sans addition d'HPMC conduit à la formation d'un film extrêmement inhomogène en terme de morphologie. On remarque également sur base de ces images qu'une augmentation de la vitesse de rotation permet d'améliorer cette homogénéité malgré la présence d'un nombre important de vides (Figure V.18b et c). Quelle que soit la vitesse utilisée, l'utilisation d'HPMC pour la préparation des films améliore clairement l'homogénéité et permet de diminuer la proportion de vides au sein des films (Figure V.18d, e et f).

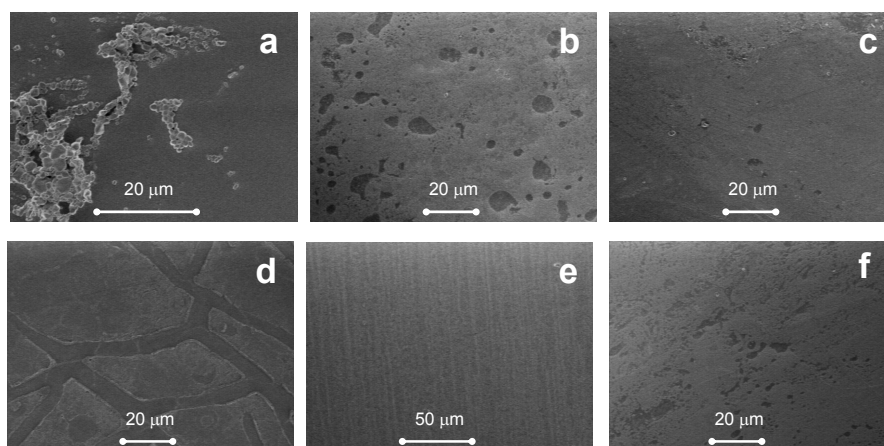


Figure V.18. Images MEB des films YVO_4 préparés sans addition d'HPMC par spin-coating à (a) 1000, (b) 2000 et (c) 3000 rpm et avec addition d'HPMC par spin-coating à (d) 1000, (e) 2000 et (f) 3000 rpm

V.4.4 Films $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

La préparation de films luminescents présente un intérêt technologique évident. Afin de montrer l'applicabilité de notre méthode pour la préparation de ce type de films, une solution contenant simultanément les trois complexes $(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_6$, $(\text{NH}_4)\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{7,5}$ et $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ a été utilisée pour la préparation de films

YVO₄:Eu (Eu est l'élément dopant et est présent dans une proportion molaire de 4 mol% par rapport à l'yttrium). Comme précédemment, l'addition d'HPMC à la solution de départ a également été étudiée. A titre d'exemple, la Figure V.19 compare les spectres d'émission des films obtenus par spin-coating à 3000 rpm d'une solution avec/sans HPMC et le spectre d'émission du composé massique. Dans tous les films préparés, l'émission caractéristique de l'ion Eu³⁺ au sein du réseau YVO₄ a été observée.

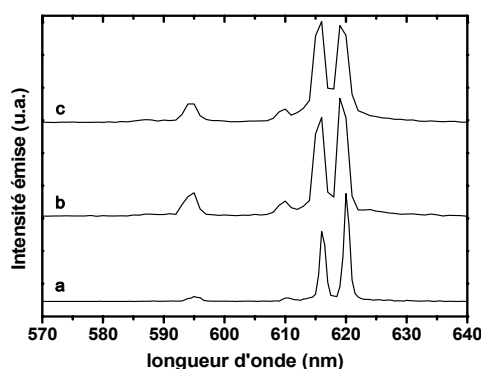


Figure V.19. Spectres d'émission de (a) YVO₄:Eu massique et des films YVO₄:Eu préparés à 3000 rpm (b) avec addition d'HPMC et (c) sans addition d'HPMC ($\lambda_{\text{ex}} = 325$ nm)

Pour illustrer les propriétés de luminescence des films ainsi préparés, des photographies numériques des films sous irradiation UV ont été prises par un appareil photographique conventionnel (Figure V.20). La couleur rouge caractéristique de l'ion Eu³⁺ est clairement observée sur les images. En outre, il apparaît que les films obtenus avec addition d'HPMC dans la solution de départ présentent une meilleure homogénéité à l'échelle macroscopique. En particulier, le film préparé à 3000 rpm avec addition d'HPMC paraît particulièrement homogène ce qui est bien moins le cas pour celui préparé à la même vitesse sans HPMC.

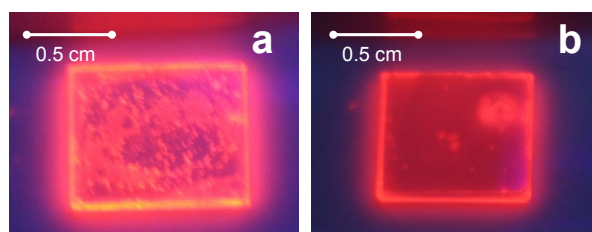


Figure V.20. Photographie numérique des films préparés à 3000 rpm (a) sans addition d'HPMC et (b) avec addition d'HPMC

V.5. Résumé

Dans cette partie de la thèse, une méthode aisée et peu coûteuse a permis la synthèse de films à base des oxydes V_2O_5 , Y_2O_3 et du vanadate YVO_4 . Cette méthode basée sur la méthode des précurseurs moléculaires et sur un processus de spin-coating a en outre permis la préparation de films luminescents à base de $YVO_4:Eu$. La morphologie des films obtenus est fortement influencée par la présence de l'additif cellulosique HPMC au sein des solutions de précurseurs. Dans la plupart des cas, la présence de ce polymère permet en effet la formation de films plus homogènes et réduit la quantité de vides au sein des films. Il a également été confirmé que, comme attendu, la vitesse de spin-coating est un paramètre crucial influençant grandement la morphologie des films. De manière plus surprenante, il est apparu que la structure des complexes au sein des films est sensiblement différente de celle des complexes massiques. Cette modification de structure semble liée à l'importance des molécules d'eau dans la stabilisation du réseau cristallin, le processus de spin-coating pouvant modifier le nombre et l'arrangement spatial de ces molécules d'eau au sein du réseau. Enfin, il a été montré par diffraction des rayons X que les films V_2O_5 et YVO_4 préparés par cette méthode, que ce soit avec ou sans HPMC, sont caractérisés par une orientation préférentielle des cristallites en leur sein.

Chapitre VI. Préparation de Sphères Submicrométriques $\text{YVO}_4:\text{Eu}/\text{SiO}_2$ Luminescentes

VI.1. Commentaires généraux

VI.1.1 Rappels des objectifs

Dans cette partie de la thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés au contrôle de la morphologie des matériaux luminescents. L'origine de ce projet réside dans l'importance de l'impact de la morphologie de ces matériaux à la fois sur leurs propriétés de luminescence ainsi que pour leur utilisation dans différentes applications. Il est bien connu, par exemple, que les propriétés d'émission des sites proches de la surface sont sensiblement différentes de celles des sites situés dans le cœur du matériau. Dans le cadre de la fabrication d'écrans, une distribution de taille uniforme, et en particulier l'obtention de particules sphériques de petite taille, est requise pour l'obtention d'une densité d'empaquetage élevée et des écrans performants.²⁶⁶

Dans ce contexte, ce sont essentiellement des nanoparticules de semi-conducteurs du type ZnS qui ont été étudiées et pour lesquelles différentes méthodes de préparation ont été développées.²⁶⁷ Cependant, certains auteurs ont également étudié la préparation de nanoparticules de métallates de type AVO_4 ($A = \text{Ln}, \text{Y}$). Les méthodes de synthèse mises en jeu sont essentiellement des méthodes de précipitation à températures modérées et conduisent dans la plupart des cas à des nanocristaux de taille et de forme aléatoires (voir VI.1.2, p 231). Les cristaux obtenus peuvent en effet être sphériques, ellipsoïdes, en forme de bâtonnets, de grains de riz, de bottes ou de losanges, en fonction des méthodes utilisées et des conditions de synthèse. Ces différentes formes cristallines ne sont pas adaptées à leur

utilisation dans des applications d'affichage. Ces méthodes de préparation requièrent en outre un appareillage spécifique car elles sont généralement basées sur des réactions de précipitation en conditions hydrothermales. De plus, la formation des cristaux est difficilement contrôlable et peu reproductible. Finalement, l'inconvénient majeur de ces méthodes est leur extrême spécificité. Ces réactions ont lieu en effet entre des ions A^{3+} ($\text{A} = \text{Y}, \text{Ln}$) et des groupements VO_4^{3-} . La formation de niobates de lanthanide, par exemple, ne peut donc être directement obtenue par cette voie.

Nous proposons ici une méthode originale permettant, à terme, la préparation de nanoparticules de silice recouvertes de composés luminescents du type $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. Cette méthode se base sur des nanoparticules de silice sphériques facilement synthétisables et dont la taille est facilement contrôlée. Une fois ces particules synthétisées, un ligand organique est greffé à leur surface. L'addition d'ions métalliques permettrait alors la formation de complexes à la surface de la silice. Une étape finale de calcination permettrait à terme la formation de métallates à la surface de la silice par décomposition des complexes greffés. Contrairement aux méthodes précédemment développées dans la littérature, l'utilisation d'un ligand de type PAC (polyaminocarboxylate) permettrait une grande diversification des matériaux finaux. Ce type de ligand forme des complexes très stables avec un grand nombre d'ions métalliques différents. L'utilisation d'une silice fonctionnalisée avec ce type de ligand et son association avec des ions différents ouvre donc la voie à la synthèse d'une large gamme de matériaux. Ces ligands permettent notamment de former des complexes de vanadium et de niobium ainsi que des complexes de lanthanide et d'yttrium. Cette propriété nous permet donc d'espérer la possibilité de synthèse aussi bien de vanadates que de niobates d'yttrium et de lanthanide à la surface de nanoparticules de silice. Comme exposé plus haut, la forme sphérique et la

taille facilement contrôlable des particules de silice synthétisées est un avantage important en terme d'applications, en particulier dans le domaine de l'affichage. De plus, d'un point de vue purement fondamental, la formation d'une couche mince de composés luminescents à la surface de nanoparticules permettrait d'étudier et de comprendre un peu mieux l'influence de la proximité de la surface sur les propriétés de luminescence de ces matériaux. Il est en effet bien connu que les sites de surface et les sites enfouis dans le cœur du matériau ne présentent pas les mêmes propriétés optiques.

VI.1.2 Littérature

Outre l'utilisation des nanoparticules pour des applications d'affichage, celles-ci présentent également un intérêt particulier pour des applications biologiques. Par exemple, le greffage de chélates de lanthanide sur des nanoparticules de polystyrène ou plus récemment de silice a été étudié dans le cadre d'immunoessais basés sur la fluorimétrie résolue en temps.²⁶⁸ En effet, les temps de vie relativement longs associés à ces complexes permettent de séparer facilement le signal détecté du bruit de fond. L'intensité émise par ces complexes est cependant relativement faible mais la présence d'un grand nombre de complexes luminescents greffés permet de contourner ce problème. En outre, il est bien connu que ces chélates de lanthanides présentent un intérêt particulier en tant qu'agents de contraste en imagerie médicale. Cependant, ceux-ci subissent une diffusion rapide par élimination rénale et interstitielle limitant le temps pendant lequel l'analyse peut être réalisée. Leur greffage sur nanoparticules a été proposé afin de contrer ces limitations et changer la biodistribution de ces agents de contraste.^{269,270}

Comme expliqué plus haut, les sites situés en surface présentent des propriétés différentes de ceux enfouis dans le cœur du matériau. Les particules possédant un nombre de sites de surface plus important ont donc des propriétés d'émission différentes des matériaux massiques. Cela peut se traduire par des rendements quantiques différents ou par des déplacements de bandes d'émission. Ces effets de taille ont notamment été fortement étudiés dans le cas de l'oxyde d'yttrium dopé $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{157,271-273}$ ou de semi-conducteurs comme ZnS dopé avec du Mn^{2+} .²⁷⁴ De nombreux auteurs ont donc développé des méthodes de préparation de ces matériaux sous forme de nanoparticules.

Dans le cas des vanadates d'yttrium et de lanthanides, certains auteurs ont développé des méthodes de préparation de nanoparticules non supportées. Singh et al., par exemple, ont utilisé une méthode basée sur l'utilisation d'urée, de sels de métaux et d'éthylène glycol.^{275,276} Un traitement thermique à 130-170°C provoque l'hydrolyse de l'urée en NH_3 et CO_2 . L'hydroxyde d'ammonium peut alors réagir avec les ions métalliques pour former les oxydes ou hydroxydes correspondants. Lorsque la nucléation de ces particules commence, ces dernières sont entourées par des molécules d'éthylène glycol ce qui permet ainsi de contrôler leur croissance. Cette méthode a permis la préparation des composés GdVO_4 dopés avec les ions Eu^{3+} et Dy^{3+} . Les nanoparticules obtenues sont des bâtonnets d'une longueur d'environ 1 μm et d'un diamètre d'environ 30 nm. Après application d'un traitement thermique à 500°C, ces bâtonnets sont transformés en sphères de 25-30 nm de diamètre. Cette méthode a également permis la préparation de nanoparticules de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ avec addition d'une couche externe de YVO_4 non dopé.^{277,278} L'addition d'une couche externe non dopée semble induire une augmentation de l'intensité émise par ces matériaux en éliminant les inhomogénéités de surface présentes autour des

ions de lanthanide activateurs et ainsi diminuer la probabilité de désexcitation non radiative. Une autre raison proposée pour expliquer ce phénomène est la migration possible des ions activateurs de la couche dopée vers la couche non dopée ce qui a pour effet d'augmenter la distance entre ces différents ions et de diminuer ainsi la probabilité de transfert d'énergie et de quenching de concentration. Certains auteurs ont également réussi à mettre en œuvre des méthodes hydrothermales permettant la précipitation de nanoparticules de vanadates AVO_4 à partir des ions A^{3+} introduits sous forme de sels et de Na_3VO_4 . Ces méthodes sont généralement basées sur l'utilisation d'un additif comme l'acide oléique^{139,140} et l'EDTA^{77,142,279}, de surfactants²⁸⁰ ou simplement sur le contrôle du pH.^{80,137,281} En outre, des nanobâtonnets du composé YVO_4 ont été obtenus par réaction en conditions hydrothermales entre des nanofils de $(\text{NH}_4)_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ et des ions Y^{3+} .²⁸² Des microémulsions entre une solution aqueuse de sels métalliques et un solvant organique obtenues au moyen de différents surfactants ont également été utilisées et traitées en conditions hydrothermales pour la préparation de nanoparticules de YVO_4 en forme d'ellipsoïde et de losange.¹⁴¹ Des suspensions colloïdales de ces matériaux ont également été obtenues par simple précipitation en solution aqueuse à partir de nitrates et de Na_3VO_4 .^{78,283} Des suspensions colloïdales concentrées et bien dispersées de $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Yb}, \text{Yb-Er}$) ont été en outre obtenues par précipitation de complexes d'yttrium et de lanthanide à base de citrates avec de l'orthovanadate de sodium.^{84,284} Enfin, des méthodes moins conventionnelles comme l'utilisation de micro-ondes, ou l'utilisation de matrices polymériques ont également été employées.^{125,285}

L'idée originale de ce projet consiste à synthétiser les matériaux luminescents de type vanadate, non sous forme de nanoparticules massiques comme présenté ci-dessus, mais sous forme de matériaux supportés sur

nanoparticules. Pour cela, une première étape de greffage d'un ligand organique sur silice a été proposée. Dans ce contexte, de nombreuses molécules organiques ont été greffées sur différentes formes de silice et, ont été, dans certains cas, utilisées pour la formation de complexes à la surface de cette silice.^{268,269,286-302} Plusieurs méthodes existent pour la fonctionnalisation de silice par des molécules organiques.²⁸⁷ L'une d'entre elles consiste, premièrement, à convertir les silanols de surface en groupements Si-Cl au moyen d'un agent chlorant comme SOCl_2 . L'addition d'un réactif de Grignard ou d'un organolithien permet ensuite de déplacer les chlorures et de former des liaisons Si-C. Les conditions expérimentales nécessaires pour mettre en œuvre ce type de fonctionnalisation ne sont cependant pas triviales puisque la chloration s'effectue généralement avec SOCl_2 à reflux ou avec CCl_4 sur un lit fluidisé à 400-450°C. Une autre méthode plus simple est également proposée dans la littérature. Celle-ci consiste à faire réagir un organosilane avec les groupements silanols de surface. La réaction est généralement mise en œuvre à reflux dans un solvant usuel comme le toluène, le THF ou l'acétonitrile. Le solide est récupéré et lavé. Les inconvénients de cette voie sont la possibilité de formation de différentes espèces en surface par attachement de l'organosilane via un, deux ou trois groupements Si-O-Si, la possibilité de formation d'oligomères par hydrolyse et condensation des réactifs et des taux de greffage généralement peu élevés. Afin de favoriser cette fonctionnalisation, différentes techniques ont été mises en œuvre. L'une d'entre elles consiste à prétraiter la silice avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique afin d'augmenter le nombre de groupements Si-OH présents en surface.²⁸⁸ Plus récemment, certains auteurs ont étudié l'activation du greffage par ajout dans le milieu réactionnel soit d'acide chlorhydrique, soit de triéthylamine.²⁸⁶ Dans le premier cas, l'acide accélère l'étape d'hydrolyse.

Dans le deuxième cas, la formation de ponts H entre les silanols et la triéthylamine augmente la nucléophilie des groupements Si-OH et favorise la réaction S_N2 de greffage (Figure VI.1). Bien que l'utilisation d'acide chlorhydrique permette d'augmenter considérablement le taux de greffage, elle induit une auto-condensation partielle des organosilanes de départ. Malgré ses inconvénients, la méthode « organosilane » reste la méthode de greffage la plus utilisée de par la simplicité des conditions expérimentales. Le grand nombre d'organosilanes disponibles dans le commerce augmente également son intérêt. Pour ces différentes raisons, c'est cette voie de greffage qui sera utilisée dans ce travail. L'activation du greffage sera réalisée par ajout de NEt_3 afin d'éviter l'auto-condensation.

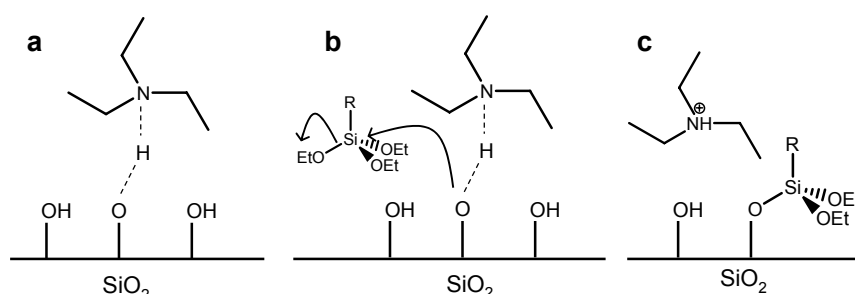


Figure VI.1. Effet du traitement de la silice avec la triéthylamine (a) formation de ponts H entre NEt_3 et les fonctions silanols de surface (b) réaction de greffage (c) produits de réaction

VI.1.3 Méthodologie

L'objectif principal de ce chapitre consiste à synthétiser des nanoparticules de silice à la surface desquelles se trouve une couche du composé luminescent $YVO_4:Eu$. La méthodologie générale utilisée est présentée à la Figure VI.2. Après synthèse des nanoparticules de silice, celles-ci seront fonctionnalisées par un ligand L. L'ajout de sources d'yttrium(III), d'euprômium(III) et de vanadium(V) conduira à la formation de

complexes par interaction avec le ligand situé à la surface de la silice. Finalement, un traitement thermique sous air conduira à la formation du composé désiré.

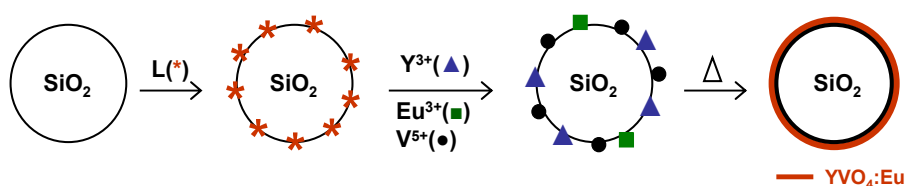


Figure VI.2. Schéma de préparation de nanoparticules de silice entourées d'une couche de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

Dans ce contexte, un ligand de type PAC possédant un grand nombre de sites de coordination a été choisi afin de favoriser la formation de complexes avec les ions d'yttrium et de lanthanide. Le composé synthétisé au sein de notre laboratoire et utilisé pour le greffage est présenté à la Figure VI.3a. Les fonctions acides carboxyliques de ce composé seront déprotégées après le greffage afin de permettre la coordination des acides avec les ions introduits. Le greffage de ce composé sur la silice est illustré à la Figure VI.4 et consiste en une réaction de substitution nucléophile entre une des fonctions éthoxysilane du ligand et un groupement silanol de surface. En outre, une molécule analogue au greffon a été synthétisée afin de réaliser des essais préliminaires de complexation des différents ions à introduire (Figure VI.3b). Les schémas réactionnels utilisés pour la synthèse de ces deux molécules sont présentés à l'annexe VIII.8.1 (p299).^{##}

^{##} Ces synthèses ont été réalisées par le Dr Anil Naik au sein de notre laboratoire³⁰³

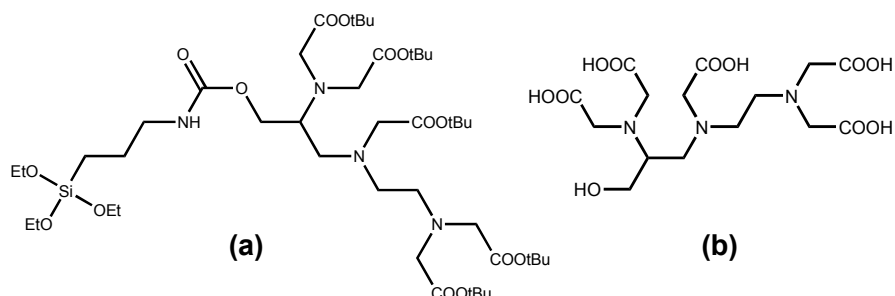


Figure VI.3. (a) Greffon protégé (Gp) utilisé pour le greffage sur silice et (b) molécule modèle, H₆L, utilisée pour les tests de complexation

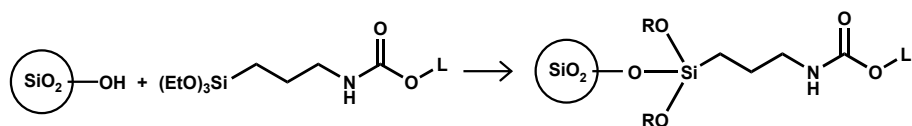


Figure VI.4. Etape de greffage du ligand sur la silice

VI.2. Etude de la complexation par le ligand non greffé des ions Y³⁺, Eu³⁺ et V⁵⁺ par spectrométrie de masse

Afin d'étudier l'aptitude du ligand fonctionnalisé pour la complexation, la version H₆L non fonctionnalisée et déprotégée (Figure VI.3b) a été utilisée comme modèle pour la synthèse de complexes d'yttrium(III), d'euprium(III) et de vanadium(V). Pour cela, les synthèses ont été réalisées dans l'eau en faisant réagir le ligand H₆L avec un équivalent de Y(NO₃)₃, de Eu₂O₃ ou de NH₄VO₃. Les modes opératoires détaillés sont présentés à l'annexe VIII.8.2 (p 301). Les solides obtenus ont ensuite été dissous dans un mélange H₂O/méthanol et analysés par spectrométrie de masse. A titre d'exemple, le spectre de masse obtenu pour le complexe d'yttrium est présenté à la Figure VI.5. Pour ce complexe ainsi que pour le complexe d'Eu³⁺, l'ion moléculaire [M(H₂L)]⁻ est observé et une grande partie des fragments obtenus ont pu être attribués. Dans le cas du complexe d'euprium, on observe également un pic non attribué situé à m/z = 586 et

qui pourrait correspondre à l'estérification du complexe par la présence de méthanol. Afin de confirmer cette hypothèse, la colonne a été purgée avec de l'acétonitrile et le complexe a été ensuite analysé par dissolution du solide dans un mélange eau-acétonitrile. Les spectres obtenus pour le complexe d'euporium dans un mélange eau/méthanol et eau/acétonitrile sont présentés à la Figure VI.6. On observe effectivement que dans le deuxième cas, le pic situé à $m/z = 586$ a bel et bien disparu. Cela nous indique donc que les complexes obtenus ont une tendance à l'estérification en présence de méthanol et qu'il faudra donc éviter l'utilisation de ce solvant dans les prochaines étapes du projet. La liste des pics obtenus et leur attribution sont présentées en annexe VIII.8.2 (p303).

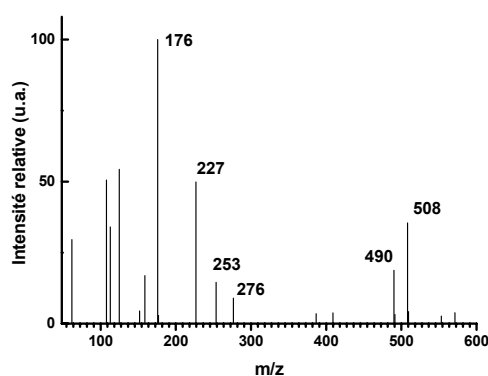


Figure VI.5. Spectres de masse du complexe $Y(H_3L)$ dans un milieu eau-méthanol

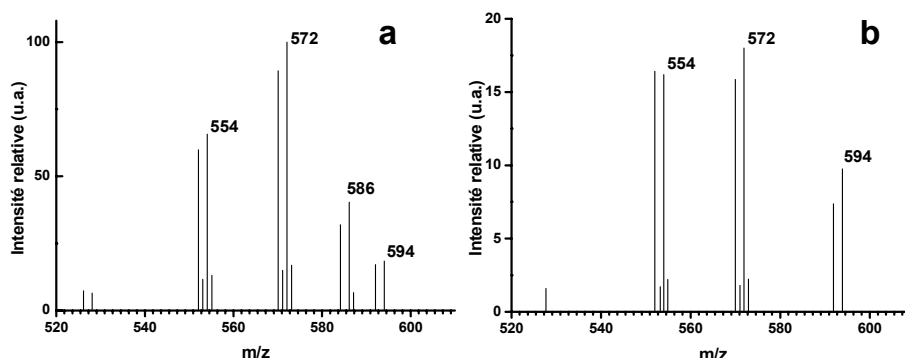


Figure VI.6. Spectres de masse du complexe Eu(H₃L) dans un milieu (a) eau-méthanol et (b) eau-acétonitrile

La formation d'un complexe à base de vanadium(V) et de ce ligand a également été étudiée par spectrométrie de masse (Figure VI.7a). Il apparaît que le pic de base, situé à $m/z = 487$, ne correspond à aucune formulation à base de vanadium(V) mais correspond à l'ion $[V(O)H_3L]^-$ dans lequel le vanadium est à l'étage d'oxydation +IV. Il semble donc qu'il y ait une réduction du vanadium(V) en vanadium(IV) lors de la complexation. Cette propension du vanadium à être réduit en présence de ligands PAC à denticité élevée a déjà été observée précédemment.¹⁸⁴ Il est en effet connu que cet ion se réduit facilement en milieu fortement acide et cette réduction est habituellement évitée par l'ajout d'une base, comme $NH_{3(aq)}$. Cette procédure s'est révélée efficace lors de l'utilisation de ligands à denticité plus faible comme l'EDTA. Par contre, la neutralisation complète des fonctions acides carboxyliques est d'autant plus difficile que leur nombre est important et l'addition d'une base, dans les conditions de synthèse testées, n'est pas suffisante pour éviter la réduction lors de l'utilisation de ligands à denticité élevée comme celui utilisé dans ce projet. Cette réduction a également été confirmée par spectroscopie UV-Visible en solution (Figure VI.8). Deux bandes larges sont en effet observées sur le spectre vers 550 et

750 nm. Ces bandes peuvent être attribuées à l'ion V^{4+} dans un environnement non symétrique. Sur base de ces résultats, un nouvel essai de synthèse a été réalisé en partant directement d'une source de vanadium(IV), VOSO_4 . De la même façon que précédemment, le spectre de masse obtenu après réaction indique la présence de l'ion moléculaire $[\text{V}(\text{O})\text{H}_3\text{L}]^-$ (Figure VI.7b). Pour la suite de ce travail, nous avons donc choisi d'utiliser, comme source de vanadium, le sulfate VOSO_4 afin d'éviter la présence de plusieurs espèces et de plusieurs étages d'oxydation différents. Le vanadium(IV) devra donc être oxydé en vanadium(V) lors de la calcination finale pour former le vanadate YVO_4 .

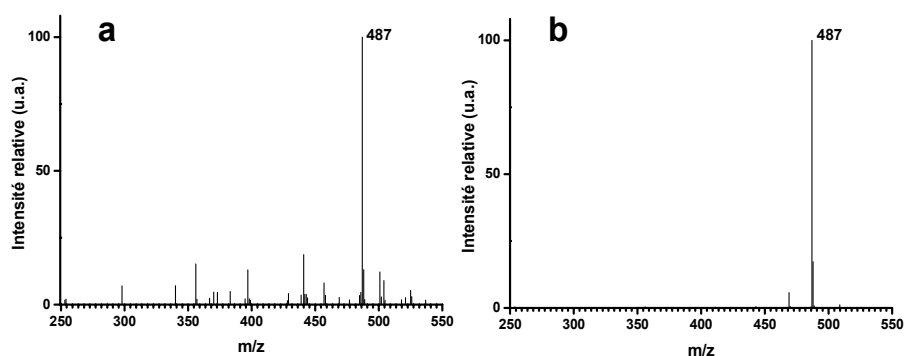


Figure VI.7. Spectres de masse du complexe formé à partir de (a) NH_4VO_3 et (b) VOSO_4

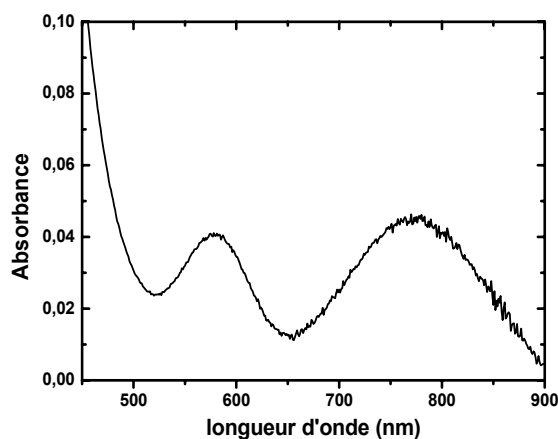


Figure VI.8. Spectre U.V-Visible en solution ($\sim 10^{-2}$ mol.l⁻¹) du complexe formé à partir de NH_4VO_3 et H_6L

Dans le cadre de cette étude de la complexation des ions par le ligand H_6L , les produits obtenus ont été envoyés en analyse élémentaire. Dans tous les cas, les résultats obtenus ne correspondent pas parfaitement aux résultats attendus indiquant le manque de pureté des échantillons, probablement contaminés par des réactifs de départ. En outre, des essais de cristallisation ont également été tentés sans résultats.

VI.3. Préparation des particules de silice submicrométriques

VI.3.1 Préparation de sphères de silice submicrométriques par la méthode de Stöber

Plusieurs méthodes de préparation de particules de silice sphériques et de taille submicrométrique ont été envisagées. La première et la plus connue est appelée méthode de Stöber.³⁰⁴⁻³⁰⁷ Celle-ci consiste à conduire l'hydrolyse et la condensation de tétraéthylorthosilicate (TEOS) dans un milieu eau-éthanol avec ajout d'ammoniaque comme catalyseur. Le TEOS liquide étant

non miscible dans ce milieu, une forte agitation conduit à la formation d'une émulsion et la réaction a lieu à l'interface entre les deux phases non miscibles. La formation très rapide des particules de silice est traduite par l'apparition d'un précipité blanc. La variation des proportions $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-TEOS-EtOH}$ permet de contrôler la taille des particules obtenues. Dans ce travail, trois conditions différentes ont été testées, suivant les proportions molaires suivantes :

7 NH_3 : 42 H_2O : 1 TEOS : 15 EtOH

3,5 NH_3 : 21 H_2O : 1 TEOS : 25 EtOH

1,75 NH_3 : 10,5 H_2O : 1 TEOS : 30 EtOH

Dans toutes ces synthèses, la concentration en TEOS est gardée constante et vaut $0,45 \text{ mol.l}^{-1}$. Le détail des conditions expérimentales est présenté à l'annexe VI.3.1 (p 241). Il est important de faire remarquer ici que la vitesse d'agitation du milieu a été à chaque fois contrôlée et fixée à 600 rpm. La température du système n'a pas été contrôlée. Le choix des proportions mentionnées ci-dessus a été fait sur base de la littérature. Il est en effet décrit que la diminution de la proportion en NH_3 conduit généralement à une diminution de la taille des particules. Afin d'étudier la morphologie et la taille des particules obtenues, les échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (Figure VI.9). Il apparaît ainsi que l'ensemble des échantillons présentent la morphologie sphérique attendue. Etonnamment, c'est la proportion 3,5 NH_3 : 21 H_2O : 1 TEOS : 25 EtOH qui conduit aux particules de plus petites de taille (~200-300 nm) alors que les deux autres sont caractérisées par des tailles de particules plus ou moins similaires (~300-500 nm). La diminution de la proportion molaire en NH_3 de 7 à 3,5 conduit donc bien à une diminution de la taille des particules alors qu'une diminution encore plus importante de cette

proportion conduit à une nouvelle augmentation de cette taille. Cela est probablement dû à la variation d'autres paramètres influençant la taille des particules comme, par exemple, la proportion en H_2O dans le système. Comme illustré à la Figure VI.9b, les particules de petite taille sont moins régulières et fortement agglomérées les unes aux autres par rapport aux particules de plus grande taille. Sur base de ce résultat, les deux autres proportions semblent plus appropriées, dans notre projet, pour la préparation des particules de silice. En outre, la proportion $7 \text{ NH}_3 : 42 \text{ H}_2\text{O} : 1 \text{ TEOS} : 15 \text{ EtOH}$ a été employée plusieurs fois et la morphologie des échantillons semble similaire, indiquant une bonne reproductibilité de la méthode de préparation. C'est cette proportion qui sera utilisée dans la suite de ce travail. De plus, nous avons également montré que le lavage de la silice avec du méthanol et de l'éther durant 24h dans un Soxhlet ne modifie pas significativement sa morphologie (Figure VI.10b). Cette étape de lavage sera en effet nécessaire avant le greffage afin d'éliminer les contaminants organiques éventuels et les oligomères de silice pouvant subsister en surface de la silice. En outre, la calcination de ces sphères de silice à 500°C ne conduit pas à une forte agglomération de celles-ci et la morphologie sphérique est conservée (Figure VI.10c). Cette conservation de la morphologie est indispensable afin de tirer profit du caractère submicrométrique et sphérique des particules luminescentes finales.

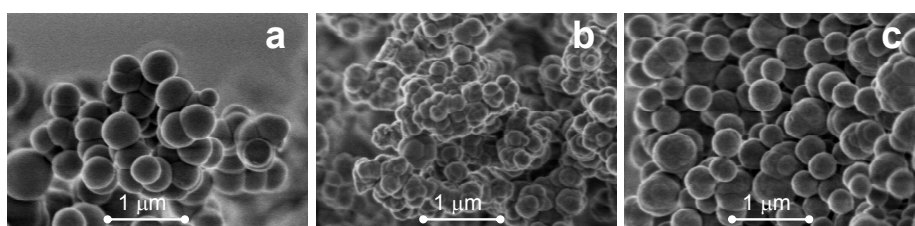


Figure VI.9. Images MEB des particules de silice préparées par la méthode de Stöber à partir des proportions molaires $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{TEOS} : \text{EtOH}$ (a) $7 : 42 : 1 : 15$ (b) $3,5 : 21 : 1 : 25$ et (c) $1,75 : 10,5 : 1 : 30$

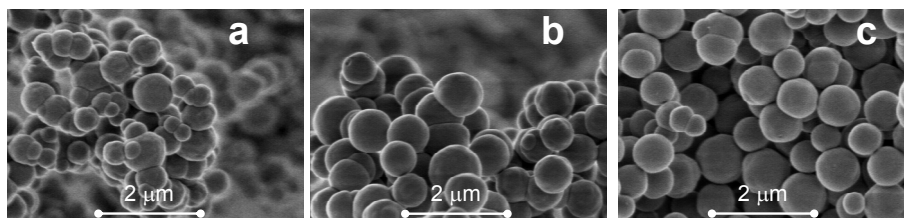


Figure VI.10. Images MEB des particules de silice préparées par la méthode de Stöber à partir des proportions molaires $7 \text{ NH}_3 : 42 \text{ H}_2\text{O} : 1 \text{ TEOS} : 15 \text{ EtOH}$ (a) sans traitement ultérieur (b) après lavage successif au méthanol et à l'éther durant 24h dans un Soxhlet et (c) après calcination à 500°C

Ces particules de silice ont en outre été caractérisées par diffraction des rayons X et se sont révélées être amorphes. Elles ont ensuite été caractérisées par spectroscopie infrarouge et le spectre typique obtenu est présenté à la Figure VI.11a. On observe sur celui-ci les signaux caractéristiques de SiO_2 , à savoir une bande large vers 3500 cm^{-1} correspondant à l'élongation O-H des molécules d'eau adsorbées et des groupements hydroxyls en surface de la silice. A celle-ci s'ajoutent une bande asymétrique vers 1100 cm^{-1} et une bande vers 800 cm^{-1} attribuées à deux modes d'élongation Si-O. Enfin, une bande associée à un mode de déformation angulaire O-Si-O apparaît également vers 470 cm^{-1} . Outre ces signaux caractéristiques, nous observons également trois autres bandes. L'une d'entre elles située vers 1635 cm^{-1} peut être attribuée à une déformation angulaire N-H. Celle-ci provient probablement d'une légère contamination de l'échantillon par l'ammoniac utilisé lors de la synthèse. Les deux autres bandes situées vers 1400 et 950 cm^{-1} sont associées à des modes de « bending » O-H correspondant aux groupements hydroxyls de surface. Cette interprétation, basée sur la littérature, est confirmée par l'enregistrement du spectre infrarouge du même échantillon après calcination à 500°C pendant deux heures (Figure VI.11b). La disparition de la bande large vers 3500 cm^{-1} provient de l'élimination de l'eau adsorbée en surface ainsi que de l'élimination au

moins partielle des groupements Si-OH de surface. De plus, les signaux situés vers 1400 et 950 cm^{-1} ont également disparus indiquant que ceux-ci étaient bien attribués à des groupements Si-OH de surface. Finalement, le traitement thermique a permis d'éliminer la contamination ammoniacale supprimant ainsi le signal caractéristique de la déformation angulaire N-H vers 1635 cm^{-1} .

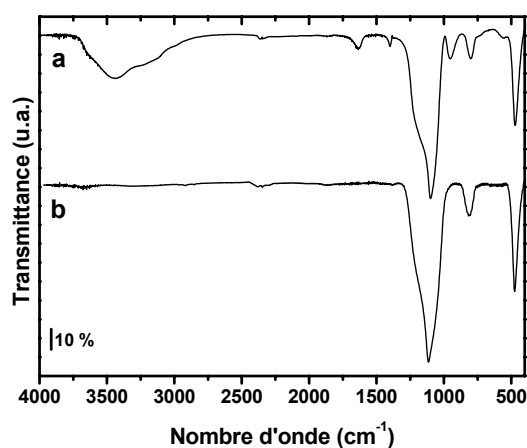


Figure VI.11. Spectres FTIR des particules de silice préparées par la méthode de Stöber (a) directement après leur synthèse et (b) après une étape supplémentaire de calcination à 500°C

La spectroscopie Raman a également été utilisée pour caractériser les échantillons de silice et il s'est avéré qu'aucune bande particulière n'est observée (Figure VI.12a). Ce résultat rend la spectroscopie Raman particulièrement intéressante pour l'étude du greffage de molécules organiques sur les particules de silice puisque les signaux caractéristiques du greffon ne seront pas masqués, même partiellement, par les signaux de la silice comme cela pourrait être le cas en spectroscopie infrarouge. En outre, la spectroscopie Raman se révèle également utile pour vérifier l'absence de contamination par les réactifs de départ ou par les solvants de synthèse.

Ceux-ci induisent en effet la présence de bandes C-H caractéristiques vers 3000 cm^{-1} (Figure VI.12b).

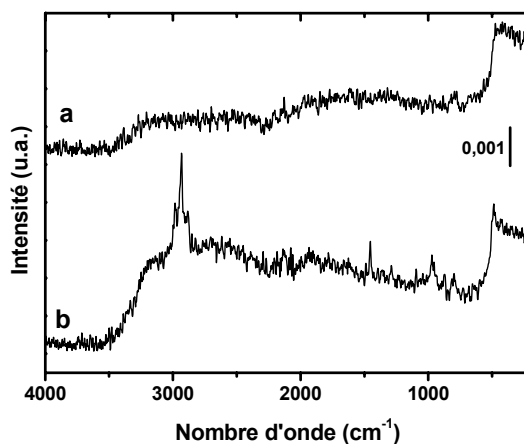


Figure VI.12. Spectres Raman des particules de silice préparées par la méthode de Stöber (a) non contaminées et (b) contaminées avec des réactifs de départ et/ou du solvant résiduel

Les particules ont été également caractérisées par analyse élémentaire et les contaminations obtenues en C, H et N sont toujours inférieures à 1,5% et même généralement inférieures à 1%.

Le thermogramme de la silice préparée par cette méthode est présenté à la Figure VI.13. Entre 25 et 150°C , celui-ci est constitué d'une perte de masse d'environ 6% correspondant à l'élimination de l'eau adsorbée physiquement à la surface de l'échantillon. Une deuxième perte de masse est ensuite observée entre 250 et 600°C . Celle-ci provient plus que probablement de l'élimination de molécules d'eau liées à la surface de la silice par des interactions de type ponts hydrogène puis de fonctions silanols de surface plus ou moins stables. Différents types de fonctions silanols peuvent en effet être obtenues. Celles-ci sont représentées à la Figure VI.14 et sont dénommées fonctions silanols isolées, geminales ou vicinales. Il a été montré

précédemment que ces groupes ont une stabilité thermique qui varie en fonction de leur nature ce qui explique la large gamme de température sur laquelle une perte de masse est obtenue.³⁰⁸⁻³¹⁰ La gamme de température observée ici correspond à celle observée dans la littérature. En outre, la légère contamination en C, H et N observée en analyse élémentaire peut aussi être responsable en partie de cette perte de masse.

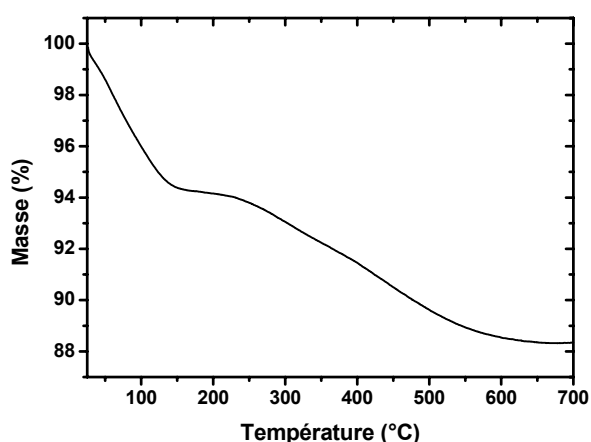


Figure VI.13. Thermogramme sous air des particules de silice préparées par la méthode de Stöber

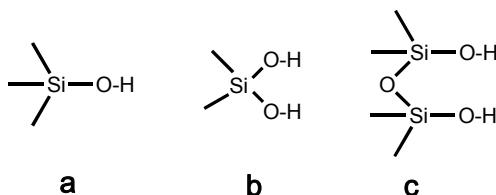


Figure VI.14. Différentes formes de fonctions silanols à la surface de la silice, fonctions (a) isolées (b) géminales et (c) vicinales

La surface spécifique des échantillons obtenus a été déterminée par adsorption d'azote gazeux et se situe aux environs de 5 m²/g. Une grande imprécision réside cependant dans cette valeur et une mesure par adsorption de krypton serait nécessaire afin de connaître la surface

spécifique exacte de nos particules de silice. Cependant, il est évident que cette surface est extrêmement faible. Cela rend particulièrement compliquée l'étude du greffage de molécules organiques sur cette silice car le nombre de fonctions silanols disponibles par gramme de silice est très peu élevé et les quantités greffées sont de ce fait très faibles et difficilement détectables.

VI.3.2 Préparation de nanoparticules de silice catalysée par des acides aminés

Afin de tenter d'augmenter la surface spécifique des particules et ainsi augmenter la quantité de ligand organique greffable, une méthode dérivée de la méthode de Stöber a été utilisée afin de diminuer la taille des particules.³¹¹ La différence la plus importante entre cette méthode et la méthode de Stöber est l'utilisation de la L-lysine à la place de l'ammoniac. Bien que son rôle ne soit pas encore défini de manière précise, cet acide aminé agirait comme base faible permettant l'hydrolyse lente de l'alcoxysilane de départ (TEOS) ainsi que comme tampon permettant de maintenir le pH constant pendant la synthèse. En outre, des interactions électrostatiques entre les groupements NH_3^+ de la lysine et des fonctions silanols déprotonées de la silice favoriseraient l'adsorption de l'acide aminé sur les nanoparticules formées ce qui permettrait ainsi d'éviter leur agglomération. Cette méthode permet de cette manière la formation de nanoparticules dont la taille peut varier entre 8 et 35 nm en fonction des conditions de synthèse ce qui est nettement inférieur à ce qui est obtenu avec la méthode de Stöber. Cette taille de particules très faible permettrait d'augmenter la surface spécifique accessible pour le greffage et ainsi augmenter la quantité de ligand pouvant être fixée de manière covalente à la silice.

Cette méthode a donc été utilisée dans le cadre de ce travail et a permis la stabilisation de nanoparticules de silice. Le mode opératoire employé est présenté à l'annexe VIII.8.3 (p304). Les solutions obtenues sont limpides et celles-ci ont été caractérisées par diffusion de la lumière dynamique afin de déterminer la taille de ces particules invisibles à l'œil nu. Les résultats indiquent une bonne monodispersité ($PDI = 0,056$) et un rayon de 4,4 nm (Figure VI.15).

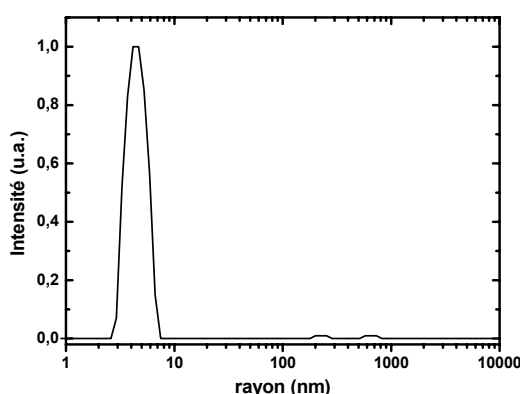


Figure VI.15. Distribution en taille des nanoparticules de silice préparées par la méthode de Stöber modifiée et déterminée par diffusion de la lumière dynamique

L'obtention de nanoparticules sphériques de taille nanométrique en solution est donc un succès. L'étape suivante consiste à éliminer le solvant tout en conservant au maximum les propriétés morphologiques de l'échantillon. Cependant, la très faible taille de ces particules favorise leur agglomération et il est impossible de retrouver la même suspension de particules nanométriques après évaporation du solvant et remise en solution. Des mesures de diffusion de lumière réalisées sur les nouvelles suspensions ainsi obtenues indiquent, même après filtration, la présence de nombreux agrégats. Après observation de cette aggrégation importante des particules lors de l'élimination du solvant, nous avons donc considéré la

réalisation du greffage directement à partir des solutions de nanoparticules obtenues en fin de réaction. Cependant, la synthèse de ces particules étant réalisée dans l'eau, il est impossible d'éviter la précipitation immédiate du ligand Gp lors de l'ajout de celui-ci à la solution aqueuse.

En conclusion, nous avons décidé dans un premier temps d'utiliser une silice de chromatographie commerciale à haute surface spécifique afin de mettre au point les conditions de greffage et faciliter la détection des molécules greffées. Dans un second temps, nous avons employé les particules sphériques obtenues par la méthode de Stöber classique car celles-ci sont bien caractérisées et s'agglomèrent très peu même lors de traitements thermiques. L'inconvénient des faibles quantités greffées sera compensé, dans ce cas, par la très forte intensité de lumière émise par les matériaux luminescents visés.

VI.4. Greffage du ligand, complexation des ions inorganiques et calcination

VI.4.1 Prétraitement de la silice et composé modèle

Comme présenté dans l'introduction, différentes solutions ont été envisagées dans la littérature pour faciliter le greffage sur silice de molécules organiques contenant une fonction alcoxysilane. Dans le cadre de ce travail, trois méthodes de prétraitement/catalyse de la silice ont été envisagées. Les deux premières consistent à traiter la silice au moyen de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique ou d'eau oxygénée. La dernière consiste à laver successivement la silice au méthanol et à l'éther au moyen d'un système Soxhlet puis de la sécher à l'étuve sous vide à 150°C durant une nuit. Ce troisième type de prétraitement sera suivi par une « imprégnation » de la silice avec de la triéthylamine qui pourra ainsi catalyser la réaction de

substitution nucléophile lors du greffage. Ces différents prétraitements ont été premièrement réalisés sur une silice de chromatographie qui, selon le fournisseur, présente une surface spécifique d'environ $500 \text{ m}^2/\text{g}$ et des pores d'environ $60 \text{ \AA}$. Ces valeurs ont par ailleurs été confirmées par des analyses d'adsorption d'azote gazeux. Quel que soit le traitement réalisé, le spectre Raman de la silice obtenue indique l'absence de contaminants organiques et met en évidence la très faible réponse de la silice elle-même (Figure VI.16). Ceci nous permettra de mettre plus facilement en évidence la présence de molécules organiques au sein de l'échantillon après greffage.

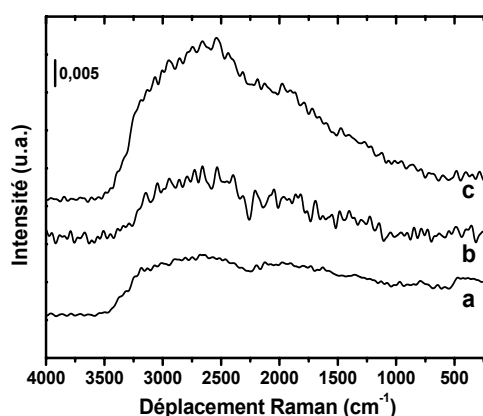


Figure VI.16. Spectres Raman de la silice de chromatographie après traitement (a) à l'eau oxygénée (b) à l'HCl et (c) par lavage successif au Soxhlet

L'analyse des silices ainsi traitées par adsorption d'azote gazeux indique que les surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET diffèrent significativement entre les différents traitements. Ainsi, les surfaces obtenues sont de 470 , 500 et $580 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement pour les traitements Soxhlet, H_2O_2 et HCl. L'utilisation de traitements plus extrêmes comme l'HCl conduit donc à une augmentation de la surface spécifique. En outre, les diamètres des pores déterminés par la méthode BJH passent de $53 \text{ \AA}$ pour le traitement Soxhlet à $50 \text{ \AA}$ pour le traitement H_2O_2 et à $64 \text{ \AA}$ pour le

traitement HCl. L'augmentation significative de la taille des pores lorsque le traitement HCl est utilisé peut expliquer au moins en partie l'augmentation de la surface spécifique observée.

Ces différentes silices ont ensuite été utilisées pour le greffage d'une molécule modèle, l'allyltriéthoxysilane et, après réaction, les produits obtenus ont été analysés par spectroscopie Raman. La Figure VI.17 illustre les résultats obtenus pour les silices prétraitées au moyen de solutions aqueuses d'HCl et d'eau oxygénée. Dans le cas du prétraitement avec H_2O_2 , le signal obtenu est très faible. On peut cependant remarquer après un examen approfondi une bande vers 1630 cm^{-1} sortant à peine du bruit de fond et qui pourraient correspondre à l'élongation de la double liaison de la molécule d'intérêt. Dans la zone $3000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, les signaux correspondants aux élongations C-H de la molécule d'intérêt pourraient avec beaucoup d'optimisme être distingués sur le spectre Raman de la silice greffée. Lorsque le prétraitement à l'acide chlorhydrique est utilisé, l'élongation de la double liaison n'est plus observée alors que plusieurs bandes situées vers $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ sont enregistrées. Ces bandes pourraient être attribuées aux élongations C-H de la molécule. Il faut cependant noter ici que la bande située vers 2850 cm^{-1} n'est pas présente dans la molécule de départ. Cette différence de position des bandes associées aux élongations C-H ainsi que l'absence de la bande C=C particulièrement intense dans la molécule non greffée démontre que les signaux enregistrés ne correspondent pas à la molécule d'intérêt mais plus probablement à des résidus de solvants organiques utilisés lors du greffage et du lavage de la silice.

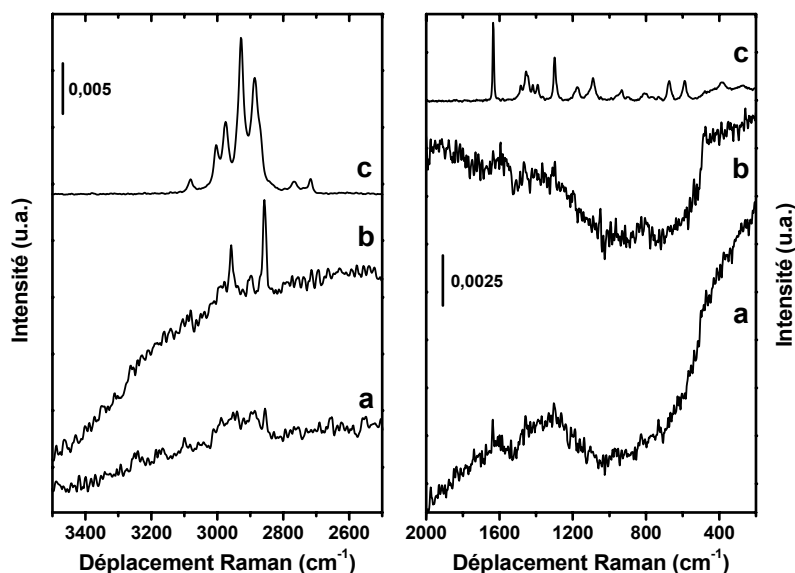


Figure VI.17. Spectres Raman après greffage des silices prétraitées (a) à l'eau oxygénée (b) à l'HCl et (c) spectre Raman de la molécule allyltriéthoxysilane (I/10)

La Figure VI.18 présente les résultats obtenus lorsque les lavages au Soxhlet et la catalyse à la triéthylamine sont utilisés. Dans ce cas particulier, on peut remarquer dans la région $1700\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ qu'une série de bandes présentes dans la molécule de départ se retrouvent dans le spectre Raman de la silice greffée. On observe notamment vers 1630 cm^{-1} la bande, particulièrement intense, associée à l'élongation de la liaison $\text{C}=\text{C}$. La bande située vers 1300 cm^{-1} est également retrouvée au sein de la silice et correspond à l'élongation de la liaison Si-CH_2 . On remarque cependant des différences significatives entre le spectre Raman de l'allyltriéthoxysilane et celui de la silice greffée. En effet, le massif situé vers 1450 cm^{-1} sur le spectre de la molécule de départ semble être fortement perturbé par l'étape de greffage sur silice. Cette modification est cohérente avec un greffage covalent de la molécule, illustré ci-dessous à la Figure VI.19, puisque ce massif contient entre autre des bandes associées à la déformation angulaire

des liaisons C-H au sein des fonctions Si-O-CH₂. En outre, les bandes situées à 1090, 670 et 590 cm⁻¹ sont absentes du spectre Raman obtenu après greffage. Ces bandes sont également présentes au sein du spectre Raman de Si(OEt)₄. En particulier, la bande située à 1090 cm⁻¹ est associée au stretching Si-O au sein de fonctions Si-O-C. Cette disparition de bandes indique qu'une réaction chimique a bien eu lieu, modifiant la nature des liaisons au sein de la molécule greffée. L'examen de la région du spectre située entre 3200 et 2600 cm⁻¹ indique également une modification significative des signaux obtenus avant et après greffage. Le remplacement des fonctions éthoxy, contenant de nombreuses liaisons C-H, par des liaisons covalentes Si-O-Si permet d'expliquer cette différence.

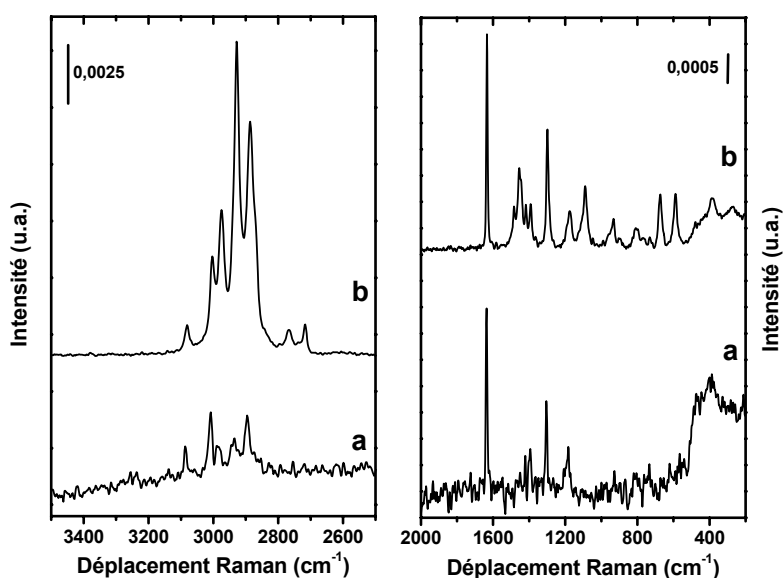


Figure VI.18. Spectres Raman (a) de la silice prétraitée par lavage successif au Soxhlet et greffée par catalyse à la triéthylamine et de (b) la molécule allyltriéthoxysilane (I/10)

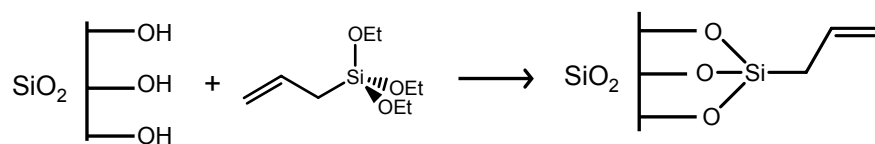


Figure VI.19. Exemple de greffage covalent de la molécule allyltriéthoxysilane sur une surface de silice. Ceci représente un cas idéal où le greffage se fait par substitution des trois fonctions alcoxysilane par des liaisons Si-O-Si. Le greffage peut également, et c'est plus généralement le cas, s'effectuer via une seule ou deux liaisons Si-O-Si.

Sur base de ces résultats Raman, la méthode de lavage de la silice suivi d'une catalyse à la triéthylamine semble être le choix le plus judicieux. De plus, ce traitement n'affecte pas la surface spécifique de la silice de chromatographie. On a vu également que ce traitement ne modifie pas la morphologie des particules sphériques préparées par la méthode de Stöber. En outre, il est connu que ces lavages permettent d'une part d'éliminer les oligomères potentiellement présents à la surface des particules de silice et d'autre part de sécher la silice avant utilisation. L'étape de séchage sous vide à 150°C permet d'éliminer les résidus de solvant éventuels ainsi que la présence de molécules d'eau interagissant par ponts H avec les silanols de surface et limitant ainsi leur accessibilité pour des réactions de greffage éventuelles.³¹⁰

VI.4.2 Greffage du ligand Gp, complexation et calcination

a) Silice de chromatographie

Après l'étude du greffage d'une molécule modèle, le ligand protégé Gp a été utilisé comme greffon sur la même silice de chromatographie. Ces études sur silice de chromatographie ont été réalisées afin de détecter plus facilement le greffage de la molécule sur la silice. La surface spécifique plus élevée de cette silice et le nombre plus important de fonctions silanols disponibles qui en résulte laissent en effet penser que la quantité de ligand

greffé sera plus importante lors de l'utilisation de cette silice qu'avec une silice à surface spécifique faible comme les sphères préparées par la méthode de Stöber. Cette quantité de greffon plus élevée sera dès lors plus facilement détectée par une technique de caractérisation comme la spectroscopie Raman.

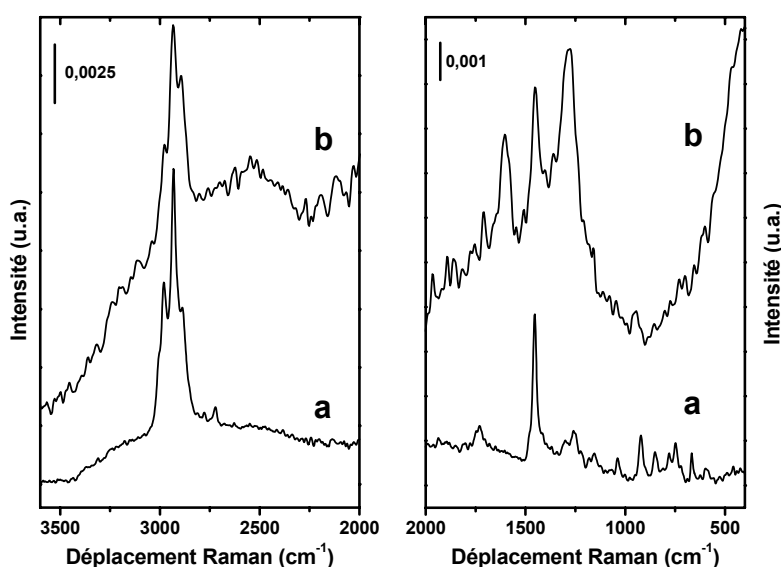


Figure VI.20. Spectres Raman (a) du ligand Gp et (b) de la silice de chromatographie fonctionnalisée par greffage du ligand Gp

La Figure VI.20 illustre les résultats obtenus après greffage de la molécule Gp. On peut observer sur le spectre Raman de cette silice fonctionnalisée des signaux dans la région des elongations C-H ($\sim 3000\text{ cm}^{-1}$) qui correspondent aux elongations C-H observés dans le spectre du ligand Gp. En outre, on observe sur le spectre Raman de cette molécule une bande caractéristique située vers 1450 cm^{-1} et qui peut être attribuée, comme dans le TEOS ou la molécule modèle allyltriéthoxysilane, à un mode de vibration de type déformation angulaire des liaisons C-H au sein des fonctions

Si-O-CH₂. Une bande large et peu intense est également observée vers 1720 cm⁻¹ et est attribuée aux élongations C=O au sein des fonctions esters -COO^tBu. En comparant ces observations avec le spectre Raman de la silice fonctionnalisée, on retrouve la bande située vers 1450 cm⁻¹ dans les deux spectres ce qui semble indiquer qu'au moins une partie des fonctions éthoxysilane sont toujours présentes après greffage. Bien que cela ait pu suggérer une adsorption de la molécule à la surface de la silice plutôt que la formation d'une liaison covalente, l'apparition de nouvelles bandes Raman montre que l'étape de greffage a conduit à une modification significative de la nature des liaisons au sein de l'échantillon. De plus, le lavage successif de la silice durant 24h à l'acétonitrile et à l'éther diminue la probabilité qu'une molécule simplement adsorbée puisse encore se trouver à la surface de la silice. Il semblerait donc qu'il y ait bien eu formation d'une liaison covalente entre le ligand et la silice mais que celle-ci n'impliquerait qu'une ou deux des trois fonctions alcoxysilane de la molécule. L'apparition d'une bande vers 1600 cm⁻¹ après greffage pourrait cependant être attribuée à l'élongation asymétrique de fonctions carboxylates et peut ainsi indiquer une déprotection partielle ou totale des fonctions -COO^tBu en fonctions -COO⁻.

Après l'étape de greffage proprement dite, un traitement acide a été appliqué à la silice fonctionnalisée afin de déprotéger ces fonctions -COO^tBu (traitement à l'acide trifluoroacétique). Malheureusement, aucun signal significatif provenant de la molécule greffée n'a pu être mis en évidence par spectroscopie Raman. A la suite de cette étape de déprotection, les sels inorganiques Y(NO₃)₃, VOSO₄ et Eu(NO₃)₃ ont été placés en solution aqueuse en quantités appropriées (rapport molaire Y/V/Eu: 0,96/1/0,04) et la solution mixte obtenue a été ajoutée à une suspension aqueuse de silice fonctionnalisée et déprotégée. L'objectif de cette étape est de conduire à la complexation des ions par le ligand greffé. Après complexation, la

suspension est filtrée et il apparaît que le filtrat recueilli est incolore alors que la solution aqueuse de départ contenant les différents sels inorganiques présente une coloration verte persistante. La silice a ensuite été lavée durant 24h avec de l'eau distillée et les eaux de lavage sont également incolores. Ceci suggère une interaction importante entre les ions inorganiques et la silice fonctionnalisée. Le solide recueilli et séché sous vide a alors été calciné durant 2h à 700°C. La luminescence rouge et intense caractéristique de l'ion Eu^{3+} est observée à l'œil nu lorsque la poudre blanche obtenue est placée sous une lampe à rayons ultra-violets ($\lambda_{\text{ex}} = 254$ et 365 nm). En outre, cette poudre a été caractérisée par spectroscopie d'émission UV-Vis. Le spectre d'émission, présenté à la Figure VI.21, correspond au spectre d'émission de l'ion Eu^{3+} au sein du réseau $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. Il est intéressant également de remarquer que les intensités relatives des différentes composantes de la transition $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ (vers 620 nm) sont significativement différentes entre le matériau massif et le matériau « supporté » sur silice. Cette différence d'intensité relative semble indiquer une variation de la symétrie autour de l'ion Eu^{3+} entre les deux échantillons. Cela avait par ailleurs déjà été observé au sein d'autres séries d'échantillons comme $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4:\text{Eu}$. En outre, bien que constitué de bandes larges et peu intenses, le spectre Raman du matériau final est identique à celui du composé YVO_4 massif (Figure VI.22).

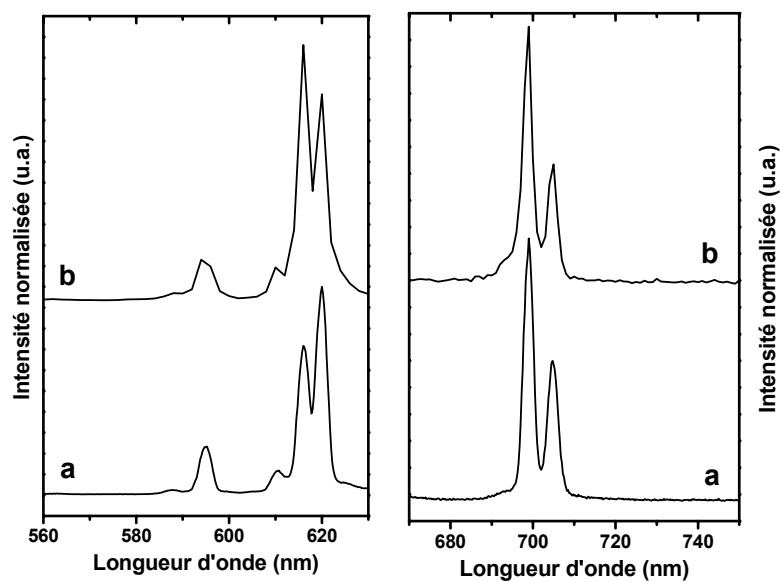


Figure VI.21. Spectres d'émission UV-Vis à l'état solide normalisés (a) du composé $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ massif préparé par la méthode des précurseurs moléculaires et (b) de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ « supporté » sur silice ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$)

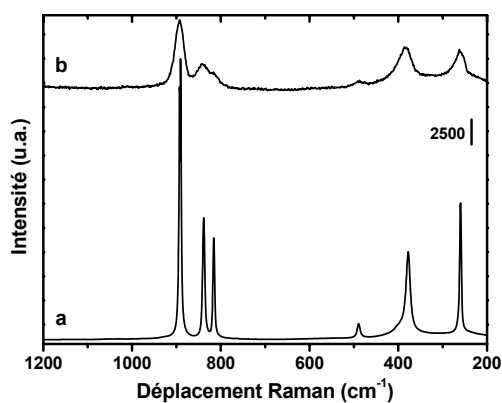


Figure VI.22. Spectres Raman (a) du composé YVO_4 massif préparé par la méthode des précurseurs moléculaires et (b) de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ « supporté » sur silice

b) Particules submicrométriques

Après avoir étudié le greffage d'une molécule modèle et celui du ligand Gp sur une silice de chromatographie, nous nous sommes intéressés finalement au greffage de ce ligand Gp sur les particules de silice sphériques préparées par la méthode de Stöber. Les étapes de greffage et de déprotection ont été suivies, comme précédemment par spectroscopie Raman mais, malheureusement, aucun signal significatif n'a pu être enregistré que ce soit avant ou après l'étape de déprotection. Cette silice supposée fonctionnalisée a été alors utilisée afin de complexer les ions Y^{3+} , V^{4+} et Eu^{3+} . Après lavage et séchage, celle-ci a ensuite été calcinée sous air afin de former le matériau $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. De même que pour la silice de chromatographie, la luminescence bien que légèrement moins intense que dans le cas précédent, est observée à l'œil nu lors de l'irradiation du matériau par des rayons ultra-violets. L'échantillon a finalement été caractérisé par spectroscopie Raman et spectroscopie d'émission UV-Vis. La spectroscopie Raman n'a pu malheureusement fournir un signal se détachant du bruit de fond. Ce résultat est probablement dû à la faible quantité de vanadate présent au sein de l'échantillon. La spectroscopie d'émission par contre a mis en évidence les bandes caractéristiques de l'ion Eu^{3+} au sein du réseau YVO_4 (Figure VI.23).

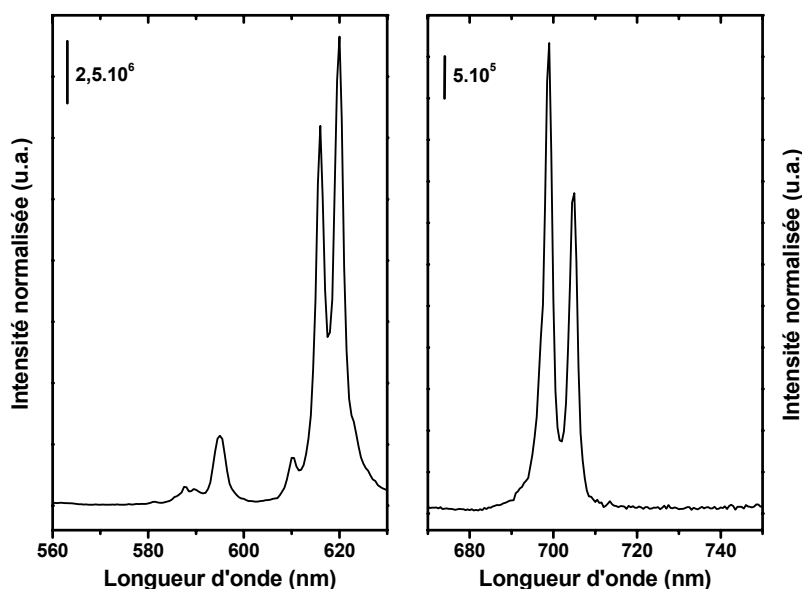


Figure VI.23. Spectres d'émission UV-Vis à l'état solide de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ « supporté » sur particules de silice sphériques submicrométrique ($\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$)

VI.5. Résumé

Dans ce chapitre, nous avons pu montrer l'applicabilité de la méthode développée pour la préparation de nanosphères lumineuses. En préliminaire à l'étude de cette méthode, nous avons mis en évidence les potentialités du motif PAC choisi pour la complexation des ions d'intérêt, à savoir les ions Y^{3+} , Eu^{3+} et V^{5+} . Dans le cas du vanadium(V), nous avons pu montrer qu'une réduction du vanadium(V) en vanadium(IV) a lieu lors de la réaction de complexation. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à deux méthodes de préparation de sphères de silice de différentes tailles. Sur base de leur morphologie et de la facilité de leur mise en œuvre pour l'étape de greffage, nous avons choisi la méthode dite de Stöber pour la préparation des particules de silice. Nous avons pu ensuite déterminer les conditions les plus appropriées pour le greffage d'une molécule organique

simple choisie comme molécule modèle. Les conditions ainsi définies ont ensuite été utilisées pour le greffage d'un ligand organique présentant un motif polyaminocarboxylate et après déprotection, complexation des ions d'intérêt et calcination, les matériaux $\text{YVO}_4:\text{Eu}/\text{SiO}_2$ ont été obtenus.

Chapitre VII.

Conclusions générales et perspectives

VII.1. Rappel des objectifs

L'objectif général de cette thèse était la mise au point de méthodes de chimie douce permettant la préparation de métallates à base d'éléments du groupe 5 et d'yttrium, de lanthanide et/ou de bismuth. Par l'utilisation de ces méthodes, le but final était de rendre possible le contrôle de la composition de matériaux luminescents et ainsi de certaines de leurs propriétés spécifiques d'émission. L'objectif de la thèse était également de diversifier la nature des matériaux inorganiques préparés par la méthode des précurseurs moléculaires afin de montrer l'universalité de celle-ci et de mettre en évidence le grand nombre d'applications potentielles dans lesquelles cette voie de synthèse pourrait être employée. En outre, l'intérêt de la diversification des formes sous lesquelles ces matériaux peuvent être préparés nous a poussés à tenter la synthèse de ces composés sous forme de films minces.

Dans ce contexte, il était nécessaire de synthétiser des composés de coordination à base d'un grand nombre d'ions de lanthanide(III) ainsi que des complexes à base d'yttrium(III), de lanthane(III), d'éléments du groupe 5 et de bismuth. Ces composés de coordination étaient alors destinés à servir de précurseurs moléculaires pour la préparation :

1. de vanadates AVO_4 non dopés et dopés
2. de composés mixtes $Y_{1-x}A_xVO_4$ dopés et non dopés
3. de niobates $ANbO_4$ non dopés et dopés

A cette liste de métallates s'est ajoutée ultérieurement la préparation de niobates de formule A_3NbO_7 . Ce choix s'est imposé sur base de la disponibilité des précurseurs et de l'intérêt de ces phases dans le domaine de la conductivité ionique.

L'inaccessibilité de certaines phases mixtes par la méthode des précurseurs moléculaires multiples (PMM) originale nous a ensuite poussé à rechercher d'autres conditions ou des adaptations afin d'atteindre ces formulations sans pour autant modifier complètement l'esprit de la méthode PMM. Nous recherchions donc une méthode permettant l'utilisation des composés de coordination comme précurseurs ainsi qu'une méthode impliquant un passage en solution permettant ainsi d'obtenir une grande homogénéité à l'échelle moléculaire au sein des précurseurs. C'est lors d'une présentation des travaux de K. Traina qu'une adaptation adéquate a été trouvée, à savoir l'addition d'un dérivé cellulosique qui, en l'associant à un processus de lyophilisation, permettait de jouer sur la morphologie des précurseurs et ainsi sur les phénomènes de diffusion lors de la calcination. Un nouvel objectif était donc apparu, développer une nouvelle méthode de préparation basée sur la méthode PMM et sur la méthode HPMC mise au point par K. Traina, le but final étant l'obtention des phases inaccessibles par la première méthode. L'intérêt de préparer ces matériaux sous forme de films et les propriétés de viscosifiant de l'HPMC ont logiquement conduit à l'étude de l'application de cette nouvelle méthode pour la préparation de films oxydes et métallates.

Enfin, la dernière partie de ce travail s'articule autour d'un projet né comme le précédent en cours de thèse. Celui-ci se situe dans le cadre d'une recherche d'un meilleur contrôle de la morphologie des matériaux obtenus. En effet, il est apparu à la suite de nombreuses recherches bibliographiques et lectures qu'une morphologie particulière pouvait, d'une part, influencer

les propriétés d'émission des matériaux luminescents et, d'autre part, était adaptée à une application particulière. Dans ce contexte, il apparaît que des particules sphériques de taille et de forme homogènes sont particulièrement bien adaptées pour la fabrication d'écrans de télévision. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes fixés un dernier objectif, celui de préparer des nanosphères de silice, facilement synthétisables, et de réussir à former une couche de luminophores $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ à la surface de celles-ci. Afin de rester dans une optique méthode des précurseurs moléculaires, l'idée était d'y parvenir en y greffant un ligand de type PAC qui pourrait complexer les ions Y^{3+} , V^{5+} et Eu^{3+} . La calcination des nanosphères de silice ainsi obtenues conduirait à la formation du luminophore à la surface de la silice.

VII.2. Résumé des résultats

Les premiers résultats présentés dans cette thèse concernent la synthèse des différents complexes utilisés comme précurseurs moléculaires. Ces synthèses se basent sur des modes opératoires décrits précédemment dans la littérature et seules quelques légères adaptations des conditions originales ont été adoptées (comme par exemple, l'ajout d'ammoniaque pour former le complexe anionique). Les composés de coordination obtenus ont été caractérisés et les formules chimiques déterminées au moyen d'analyses élémentaires et d'analyses thermiques. Les complexes à base d'ions de lanthanide ont fait l'objet d'une attention particulière et, pour certains d'entre eux, des mesures optiques de temps de vie ont indiqué la présence de trois molécules d'eau de coordination en solution.

Ces complexes ont donc par la suite été utilisés comme précurseurs moléculaires de métallates. Les premières études axées sur la synthèse de matériaux AVO_4 ont indiqué, comme attendu, une grande similitude entre les différents vanadates de lanthanide et d'yttrium. Ainsi, outre des spectres

Raman et des diffractogrammes extrêmement semblables, nous avons pu observer une évolution linéaire des paramètres de maille et de la position de bandes Raman en fonction du rayon ionique des ions A^{3+} . Nous avons également pu montrer que la méthode permettait la préparation aisée de solutions solides $\text{Y}_{1-x}\text{A}_x\text{VO}_4$ ($\text{A} = \text{Ln}$) sur tout le domaine de composition mais que celle-ci ne permettait pas la stabilisation de telles solutions solides pour les systèmes $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4$ et $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$. En outre, les matériaux dopés $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ ($\text{A} = \text{Eu, Er, Dy, Sm et Tm}$), $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4:\text{Eu}$ et $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4:\text{Eu}$ ont pu être préparés par cette méthode.

Les seconds types de métallates étudiés furent des niobates de lanthanide et d'yttrium de type ANbO_4 et A_3NbO_7 . Dans le cas des niobates ANbO_4 , la méthode des précurseurs a permis de stabiliser dans des conditions douces de température et à pression normale, une phase quadratique distordue non accessible avec des méthodes conventionnelles. Une forme fluorine lacunaire des matériaux A_3NbO_7 a été obtenue systématiquement quel que soit l'ion de lanthanide considéré.

L'adaptation de la méthode des précurseurs originale par l'ajout d'HPMC a ensuite été développée. La mise au point des conditions expérimentales nous a permis d'obtenir, après lyophilisation des solutions de précurseurs, un matériau extrêmement peu dense et possédant comme désiré une morphologie très ouverte limitant les phénomènes de diffusion. La calcination de ce matériau a ensuite permis la préparation et l'étude des systèmes $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4$ et $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$. Dans le cas du système $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$, l'utilisation de cette méthode a permis d'élargir la gamme de composition dans laquelle la stabilisation de solutions solides est possible. Sur cette base, des matériaux dopés $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4:\text{Eu}$ ont été préparés et une influence significative de la proportion en bismuth au sein de l'échantillon sur les propriétés optiques a été mise en évidence. Malheureusement, dans le cas du

système $Y_{1-x}La_xVO_4$, aucune amélioration n'a été observée après ajout d'HPMC au sein de la méthode.

Ces deux méthodes, avec et sans HPMC, ont permis la préparation de films sur support en quartz. Les films réalisés dans cette thèse sont des films à base de Y_2O_3 , V_2O_5 , YVO_4 et $YVO_4:Eu$ ainsi que des films à base des complexes correspondants. Une influence significative de la présence d'HPMC sur la morphologie des films a été observée et, en particulier, l'utilisation de cet additif a permis la préparation de films présentant une meilleure homogénéité en terme de morphologie.

Finalement, l'utilisation de la méthodologie greffage-complexation-calcination a permis la préparation de sphères submicrométriques luminescentes de type $YVO_4:Eu/SiO_2$. Nous avons ainsi pu montrer dans un premier temps que le motif PAC choisi était capable de coordonner les ions métalliques Y^{3+} , Eu^{3+} et V^{4+} . Ensuite, nous avons pu déterminer des conditions appropriées pour le greffage d'une molécule organique simple sur les sphères de silice synthétisées et ces conditions ont été appliquées au greffage du motif PAC choisi. A la suite de différentes étapes de déprotection, complexation et calcination, nous avons pu finalement montrer d'une part que les matériaux obtenus étaient luminescents et d'autre part qu'ils étaient constitués du vanadate YVO_4 dopé avec l'ion Eu^{3+} .

VII.3. Conclusions

Comme annoncé dans les objectifs, cette thèse a permis l'utilisation de la méthode des précurseurs moléculaires multiples pour la préparation de métallates à base d'éléments du groupe 5 et d'yttrium, de lanthanide et/ou de bismuth. En particulier, des vanadates de lanthanide et d'yttrium ont pu être obtenus sous forme massique et sous forme de films minces. De même,

des niobates de lanthanide massiques ont été synthétisés par cette méthode, diversifiant encore davantage le parc de composés accessibles par cette voie et le nombre d'applications potentielles associées.

Un des objectifs principaux de cette thèse était de mettre à profit la voie des précurseurs moléculaires pour, d'une part, la préparation de matériaux luminescents, et d'autre part, contrôler finement la composition des réseaux hôtes de ce type de matériaux. Nous avons pu ainsi étudier des matériaux luminescents comme $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4:\text{Eu}$ dont les propriétés d'émission se sont révélées être fortement influencées par la proportion d'ions Gd^{3+} au sein du réseau. L'adaptation de cette méthode par l'ajout d'HPMC a permis dans une certaine mesure d'élargir la gamme de solutions solides accessibles pour la préparation de ce type de matériaux.

De manière générale, l'incorporation de cations A^{3+} au sein du réseau YVO_4 dopé avec Eu^{3+} semble être un paramètre crucial permettant de contrôler les propriétés optiques de ces matériaux (absorption, transfert d'énergie, probabilité d'émission, intensités relatives de différentes bandes d'émission). Cela met clairement en évidence l'intérêt des méthodes utilisées puisqu'un contrôle fin de la composition et ainsi des propriétés finales des matériaux peut être obtenu. En outre, la nature de l'ion A^{3+} aura également une grande importance sur l'effet rencontré. En particulier, aucune généralisation ne semble pouvoir être faite sur base, par exemple, des paramètres de maille mesurés car la nature même de l'ion A^{3+} pourra conduire à des divers phénomènes comme une distorsion du site, une augmentation de l'absorbance, un transfert d'énergie plus efficace,...

La préparation de films par la voie des précurseurs moléculaires classique et par la voie des mélanges hybrides à base d'HPMC rejoint également un des objectifs de cette thèse, à savoir la diversification de la

mise en forme des matériaux pouvant être obtenus par ces méthodes non conventionnelles dites « de chimie douce ».

Finalement, la préparation de sphères de silice entourée d'une couche du vanadate $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ semble être un succès et les résultats obtenus indiquent que la méthodologie basée sur le greffage d'un ligand organique à la surface de la silice permet l'obtention relativement facile de ce type de matériaux.

VII.4. Perspectives

Au terme de ce travail, de nombreuses perspectives à court ou moyen termes peuvent être envisagées.

La recherche de nouvelles formulations de matériaux luminescents et la recherche d'un contrôle fin de leurs compositions pourraient être complétées par l'étude d'autres solutions solides de type $\text{Y}_{1-x}\text{A}_x\text{VO}_4:\text{Ln}$. En particulier, les solutions solides $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4$, $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_4$ et $\text{Y}_{1-x}\text{La}_x\text{VO}_4$ qui ont pu être stabilisées dans ce travail pourraient être utilisées comme réseau hôte d'ions de lanthanide autres que l'ion Eu^{3+} . L'étude de l'impact de la composition du réseau hôte sur ces ions activateurs permettrait ainsi d'étoffer la discussion et d'évaluer de manière plus pertinente les effets de cette composition sur les propriétés d'émission des matériaux. En outre, la solution solide $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{VO}_4$ pourrait également être rentabilisée comme réseau hôte pour différents ions de lanthanide.

Dans le même contexte, des réseaux hôtes au sein desquels la composition de la partie anionique est finement modifiée pourraient être envisagés. Il s'agit notamment des réseaux $\text{YV}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_4$ où B est, par exemple, un ion Nb^{5+} . Finalement, les méthodes de chimie douce développées ici pourraient également être utilisées pour préparer différents niobates ANbO_4

dopés avec des ions de lanthanide tels que l'ion Eu^{3+} et des solutions solides $\text{Y}_{1-x}\text{A}_x\text{NbO}_4$ ($\text{A} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Bi}, \text{Lu}$) pourraient être envisagées comme réseau hôte d'ions Ln^{3+} .

Outre l'étude de matériaux à propriétés optiques intéressantes, cette thèse a permis également l'étude de niobates A_3NbO_7 ($\text{A} = \text{Y}, \text{Ln}$) présentant des propriétés de conductivité. Dans ce cadre, les méthodes développées ici permettraient également de moduler la composition de ces composés et ainsi moduler leurs propriétés de conductivité. Ces méthodes pourraient ainsi permettre, par exemple, la synthèse de solutions solides $\text{Y}_{3-x}\text{Ln}_x\text{NbO}_7$. Des tests préliminaires ont par ailleurs été réalisés dans ce sens et semblent indiquer la possibilité de stabiliser ce type de matériaux massiques par la méthode des précurseurs moléculaires classique. Les tests n'ont pas été réalisés avec la méthode à base d'HPMC.

En ce qui concerne cette dernière méthode, les perspectives d'études sont également nombreuses et concernent essentiellement la compréhension des phénomènes impliqués dans la combustion des matériaux hybrides et la formation des oxydes. Dans ce contexte, l'étude de l'homogénéité à l'échelle microscopique des matériaux hybrides est relativement limitée de par l'absence de cristallinité des complexes après lyophilisation (voir chapitre IV, Figure IV.9, p169). L'analyse dispersive en énergie des rayonnements X couplée à la microscopie électronique à balayage (SEM-EDS) serait une des techniques à mettre en œuvre pour caractériser de manière plus complète l'homogénéité des mélanges hybrides. Cette technique permettrait en effet d'analyser la dispersion des complexes de coordination au sein de la matrice HPMC en étudiant les spectres obtenus à différents endroits de l'échantillon.

Afin d'analyser plus en profondeur les paramètres pouvant influencer la morphologie et la nature des phases obtenues, il semblerait également

intéressant de modifier la viscosité des solutions de départ en variant les concentrations en HPMC et d'étudier l'influence de celle-ci sur les caractéristiques finales des matériaux. Dans la même optique, modifier la nature de l'agent cellulosique est une perspective à considérer.

Enfin, une étude plus approfondie du comportement thermique des mélanges hybrides pourrait être réalisée notamment par analyse thermogravimétrique couplée à un spectromètre de masse. L'idée de mettre en place des études par spectroscopie Raman in situ est également séduisante. Cependant, des essais préliminaires nous montrent que les limitations de cette technique sont rapidement atteintes puisque les mélanges hybrides deviennent rapidement noirs lors de la montée de la température absorbant ainsi la majorité de la lumière incidente et empêchant la détection de tout signal Raman. Même la dispersion de l'échantillon au sein d'une matrice comme la silice ne permet pas de contourner ce problème.

En termes de perspectives, la dernière partie de cette thèse n'est pas en reste. Le projet n'est en effet qu'une mise en bouche et, de part le succès de celui-ci, de nombreuses études plus approfondies peuvent maintenant être envisagées. Dans un premier temps, une caractérisation plus complète et systématique des différentes étapes de la procédure semble être nécessaire afin de mieux comprendre les phénomènes physiques et chimiques mis en jeu et d'évaluer, notamment, l'efficacité avec laquelle le ligand organique est greffé à la surface de la silice. L'application de cette méthodologie à des sphères de différentes tailles ainsi que la variation des conditions expérimentales (température de calcination,...) sont également des pistes de recherche à suivre. Enfin, l'utilisation de ligands plus facilement synthétisables semble nécessaire car la plus grosse difficulté de ce projet réside plus dans la synthèse du ligand à greffer lui-même que dans le

greffage proprement dit. Les ligands de type polyaminocarboxylate portant à la fois une fonction adaptée au greffage et un nombre de sites de coordination important sont peu nombreux et il semble nécessaire de s'orienter vers d'autres types de ligands. Les éthers couronnes comme le 18-crown-6 paraissent être des pistes à étudier en priorité. Ceux-ci sont en effet bien connus pour complexer de manière efficace les ions de lanthanide. En particulier, la coordination d'ions de lanthanide par des dérivés du type DOTA (1,4,7,10-tetraazacyclododecane- N,N',N'',N''' -tetraacetate) a été excessivement étudiée.^{312,313} En outre, des dérivés éthers-couronnes portant des fonctions alcools sont disponibles commercialement. L'exemple de l'éther couronne 18-crown-6 est illustré à la Figure VII.1. Le ligand organique obtenu par réaction avec l'isocyanate de (triéthoxysilyl)propyle pourrait alors être envisagé pour le greffage sur silice.

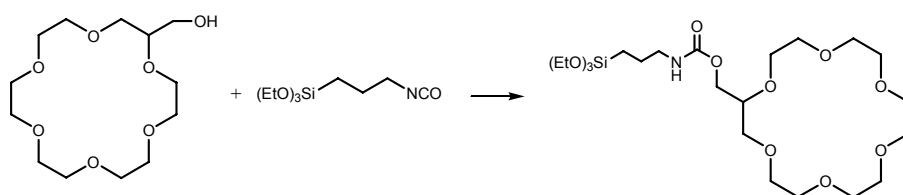


Figure VII.1. Proposition de ligand commercialement disponible pour le greffage sur silice et stratégie de synthèse envisagée

Chapitre VIII. Annexes

VIII.1. Réactifs utilisés, synthèse et caractérisation des complexes

VIII.1.1 Réactifs utilisés

Métavandate d'ammonium, NH_4VO_3 , Fluka, p.a., > 99%

Oxyde de vanadium(V), V_2O_5 , Riedel-de Haën (Aldrich), puriss., $\geq 99\%$

Nitrate d'yttrium hexahydraté, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99,9%

Carbonate d'yttrium(III), $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ §§§,

Carbonate d'erbium(III), $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ §§§, Alfa Aesar, 99,99%

Oxyde d'euprimum(III), Eu_2O_3 , Alfa Aesar, REacton, 99,9%

Nitrate d'euprimum(III), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, REacton, 99,9%

Carbonate de gadolinium(III), $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 99%

Oxyde de gadolinium(III), Gd_2O_3 , Alfa Aesar, REacton, 99,9%

Carbonate de praséodyme(III), $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 99,9%

Oxyde de samarium(III), Sm_2O_3 , Alfa Aesar, REacton, 99,9%

Carbonate de dysprosium(III), $\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 99,9%

Oxyde de lanthane(III), La_2O_3 , Rocc, 99,99%

Nitrate de lanthane(III), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 99,9%

Oxyde de thulium(III), Tm_2O_3 , Alfa Aesar, REacton, 99,9%

Oxyde de lutétium(III), Lu_2O_3 , Aldrich, 99,9%

Oxocarbonate de bismuth(III), $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, Rocc, p.a.

Oxyde de bismuth(III), Bi_2O_3 , Acros, 99,9%

Acide éthylènediaminetétraacétique, H_4EDTA , Fluka, p.a.

Carbonate de guanidinium, $(\text{gu})_2\text{CO}_3$, Aldrich, 99%

§§§ Degré d'hydratation variable déterminé expérimentalement par ATG avant utilisation

Acide niobique, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CBMM, référence HY-340

Ammoniaque 28%, VWR, Normapur

Eau oxygénée, H_2O_2 , ACROS, solution aqueuse stabilisée à 35%

HPMC, (Hydroxypropyl)-méthylcellulose, Fluka, DS = 19-24%; MS = 7-12%

Tétraéthylorthosilicate, $\text{Si}(\text{OEt})_4$, Aldrich, 98%

Silicagel, 60 Å, pour colonne de chromatographie, 99,5%, $S_{\text{BET}} = 500 \pm 50 \text{ m}^2/\text{g}$

Allyltriéthoxysilane, Aldrich, 97%

Sulfate de vanadyle, $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Fluka, purum

Les réactifs utilisés pour la synthèse des molécules organiques employées dans le chapitre VI sont présentés au sein d'un rapport interne rédigé par le Dr A. Naïk qui a réalisé les synthèses.

Sauf indication contraire, les solvants sont de qualité p.a. et utilisés sans purification supplémentaire.

VIII.1.2 Synthèse des complexes

$(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Une masse de 5 g de NH_4VO_3 est placée en suspension dans 150 ml d'eau distillée. Par la suite, on y ajoute 10 ml d'ammoniaque (18 mol.l⁻¹). La solution est agitée et chauffée à ébullition jusqu'à dissolution complète. 12,5 g d' H_4EDTA sont ajoutés à cette solution petit à petit. Une solution d'ammoniaque 6 mol.l⁻¹ est ensuite utilisée pour régler le pH entre 6 et 8. Après 3 minutes d'agitation à chaud, la solution jaune limpide obtenue est évaporée à l'évaporateur rotatif jusqu'à un volume d'environ 80 ml. On additionne par la suite 150 ml d'éthanol technique, jusqu'à apparition d'un trouble persistant. La solution est ensuite placée au congélateur durant 24 heures. Le précipité jaune obtenu est finalement filtré sur fritté, lavé à l'éthanol technique puis à l'éther et séché sous rampe à vide durant 1 heure. R = 80%

(NH₄)M(EDTA)(H₂O)_x où M = Y, La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Lu, Bi. Une suspension d'acide éthylènediaminetétraacétique, H₄EDTA, dans de l'eau distillée (100 ml/g H₄EDTA) est portée à ébullition jusqu'à dissolution du ligand. A cette solution chaude est ajouté, petit à petit, 1 équivalent du dérivé métallique M (carbonate, nitrate ou oxyde suivant les cas). Lorsque la solution devient limpide, l'ajout goutte à goutte d'une solution de NH₃ 6 mol.l⁻¹ est utilisée afin d'ajuster le pH à une valeur comprise entre 7 et 8. Le mélange est alors porté à reflux durant 24h. Le solvant est ensuite évaporé sous vide afin de concentrer la solution. L'ajout d'éthanol ou d'acétone technique et la conservation du mélange à 5°C pendant une nuit conduit à l'apparition d'un précipité qui est filtré, lavé à l'éthanol puis à l'éther technique et séché pendant quelques heures à la trompe à vide. Le Tableau VIII.1 reprend les conditions typiques utilisées lors de ces synthèses.

(gu)₃[Nb(O₂)₄]. 3 g d'acide niobique (Nb₂O₅.nH₂O) et 5,18 g de (gu)₂CO₃ sont dissous à température ambiante dans un mélange de 75 ml d'H₂O₂ (aq) 35% et de 25 ml d'eau distillée (gu = guanidinium). On obtient une solution limpide à laquelle on ajoute 120 ml d'acétone technique. Après stockage au frigo pendant 2 h, le précipité obtenu est filtré puis lavé à l'acétone et séché à la trompe à vide. R = 85%

(gu)₃[Nb(O₂)₂(EDTAO₂)]·2H₂O. On engage 0,5 g de tétraperoxoniobate de guanidinium (gu)₃[Nb(O₂)₄] dans 40 ml d'eau distillée et 5ml d'H₂O₂ (aq) à 35 %. 0,36 g d'H₄EDTA sont ensuite ajoutés par petites fractions. La solution limpide jaune pâle est ensuite chauffée modérément (T < 60°C) pendant 15 minutes, puis évaporée sous vide jusqu'à un volume final d'environ 20 ml. L'ajout de 100 ml d'éthanol technique provoque l'apparition d'un précipité jaune pâle. Celui-ci est filtré, lavé à l'éthanol puis à l'éther diéthylique et finalement séché à la trompe à vide. R = 87%

Tableau VIII.1. Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse des complexes $(\text{NH}_4)\text{M}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_x$ où M = Y, La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Lu, Bi.

Complexe	Réactif de départ	m (g) de réactif	m (g) de H_4EDTA	Solvant de précipitation	Rendement (%)
$(\text{NH}_4)\text{Y}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3$	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$	2,62	2,00	éthanol	79
$(\text{NH}_4)\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$	2,96	2,00	acétone	70
$(\text{NH}_4)\text{Pr}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_7$	$\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \bullet 8\text{H}_2\text{O}$	5,18	5,00	éthanol	37
$(\text{NH}_4)\text{Sm}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_8$	Sm_2O_3	1,79	3,00	éthanol	79
$(\text{NH}_4)\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{7,5}$	Eu_2O_3	0,60	1,00	éthanol	84
$(\text{NH}_4)\text{Gd}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{7,5}$	$\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \bullet \text{H}_2\text{O}$	0,88	1,00	éthanol	73
$(\text{NH}_4)\text{Dy}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_6$	$\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$	0,99	1,00	éthanol	43
$(\text{NH}_4)\text{Er}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3$	$\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3 \bullet 2,1\text{H}_2\text{O}$	0,95	1,01	éthanol	71
$(\text{NH}_4)\text{Tm}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{2,5}$	Tm_2O_3	0,66	1,00	éthanol	46
$(\text{NH}_4)\text{Lu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_6$	Lu_2O_3	0,34	0,50	acétone	87
$(\text{NH}_4)[\text{Bi}(\text{EDTA})] \bullet \text{H}_2\text{O}$	$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	<u>2,41</u>	2,51	acétone	76

VIII.1.3 Thermogrammes, analyses élémentaires et spectrométrie de masse des complexes synthétisés

Figure VIII.1. Thermogrammes sous air des complexes synthétisés

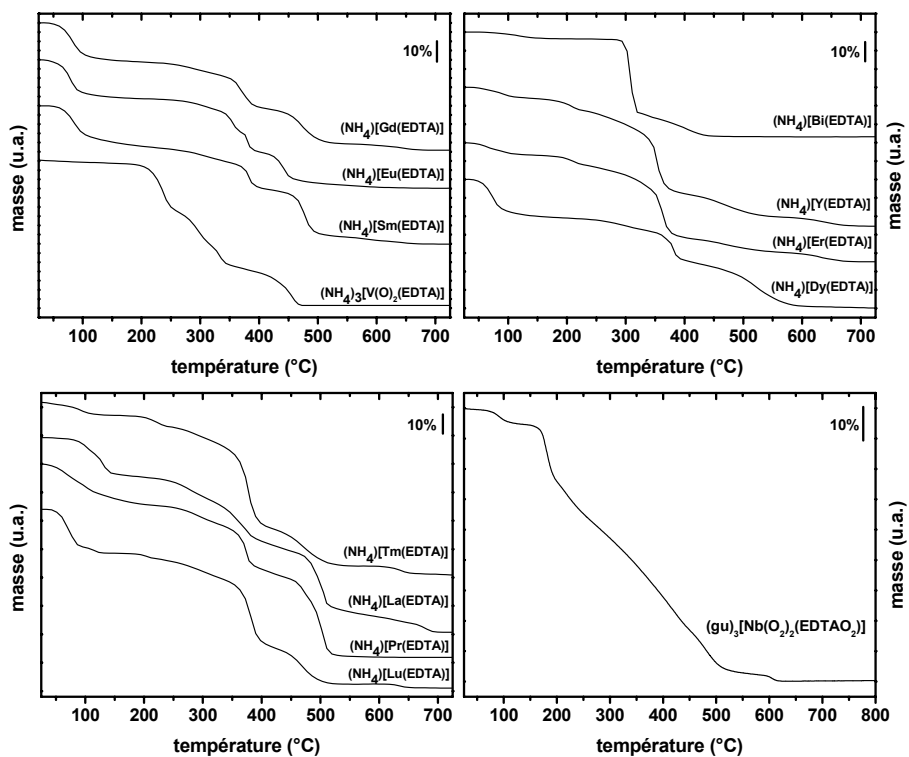


Tableau VIII.2. Pourcentages atomiques en C, H, N et H₂O déterminés par analyse élémentaire et ATG

Complexes		C (%)	H (%)	N (%)	H ₂ O (%)
(NH ₄)[Y(EDTA)] • 3H ₂ O	<i>calc.</i>	26,7	4,9	9,4	12,0
	<i>exp.</i>	26,5	4,6	8,7	11,9
(NH ₄)[La(EDTA)] • 4H ₂ O	<i>calc.</i>	23,2	4,7	8,1	13,9
	<i>exp.</i>	23,4	4,5	8,8	13,8
NH ₄ [Pr(EDTA)] • 7H ₂ O	<i>calc.</i>	21,0	5,3	7,3	24,4
	<i>exp.</i>	21,3	4,8	7,3	23,7
(NH ₄)[Sm(EDTA)] • 8H ₂ O	<i>calc.</i>	20,0	5,4	7,0	23,9
	<i>exp.</i>	20,7	4,6	6,9	24,0
(NH ₄)[Eu(EDTA)] • 7,5H ₂ O	<i>calc.</i>	20,2	5,3	7,1	22,8
	<i>exp.</i>	20,4	5,2	7,0	22,9
(NH ₄)[Gd(EDTA)] • 7,5H ₂ O	<i>calc.</i>	20,1	5,2	7,0	22,6
	<i>exp.</i>	20,4	4,9	6,9	22,5
(NH ₄)[Dy(EDTA)] • 6H ₂ O	<i>calc.</i>	20,8	4,9	7,3	18,7
	<i>exp.</i>	20,9	4,8	6,4	19,1
(NH ₄)[Er(EDTA)] • 3H ₂ O	<i>calc.</i>	22,8	4,2	8,0	10,2
	<i>exp.</i>	22,4	3,8	8,0	11,2
(NH ₄)[Tm(EDTA)] • 2,5H ₂ O	<i>calc.</i>	23,1	4,1	8,1	8,7
	<i>exp.</i>	22,8	3,9	7,7	8,4
(NH ₄)[Lu(EDTA)] • 6H ₂ O	<i>calc.</i>	20,4	4,8	7,1	18,3
	<i>exp.</i>	20,3	4,4	7,0	18,3
(gu) ₃ [Nb(O) ₂ (EDTAO ₂)] • 2H ₂ O	<i>calc.</i>	22,5	4,9	22,2	5,2
	<i>exp.</i>	21,9	4,8	21,8	5,1
(NH ₄) ₃ [V(O) ₂ (EDTA)] • 0,5H ₂ O	<i>calc.</i>	28,2	5,6	16,2	2,1
	<i>exp.</i>	28,2	5,6	16,5	1,4
(NH ₄)[Bi(EDTA)] • 1H ₂ O	<i>calc.</i>	22,5	3,4	7,9	3,4
	<i>exp.</i>	22,5	3,4	7,7	4,2

Tableau VIII.3. Position et attribution des principaux fragments anioniques observés en spectrométrie de masse des complexes synthétisés

Complexe	Principaux fragments anioniques observés	<i>m/z exp.</i>	<i>m/z calc.</i>
(NH ₄)[Y(EDTA)].3H ₂ O	[Y(EDTA)] ⁻	376,6	377,0
	[Y(EDTA)(CH ₃ OH)] ⁻	408,7	409,0
	dimère [Y ₂ (EDTA) ₂ +H] ⁻	754,5	754,9
(NH ₄)[Pr(EDTA)].7H ₂ O	[Pr(EDTA)] ⁻	428,7	423,0
	dimère [Pr ₂ (EDTA) ₂ +H] ⁻	858,4	858,9
(NH ₄)[Sm(EDTA)].8H ₂ O	[Sm(EDTA)] ⁻	439,6	440,0
	[Sm(EDTA)(CH ₃ OH)] ⁻	471,7	472,0
(NH ₄)[Eu(EDTA)].7,5H ₂ O	[Eu(EDTA)] ⁻	440,6	441,0
	[Eu(EDTA)(CH ₃ OH)] ⁻	472,7	473,0
(NH ₄)[Gd(EDTA)].7,5H ₂ O	[Gd(EDTA)] ⁻	445,2	446,0
	[Gd(EDTA)(CH ₃ OH)] ⁻	477,6	478,0
(NH ₄)[Dy(EDTA)].6H ₂ O	[Dy(EDTA)(CH ₃ OH)] ⁻	483,5	484,0
(NH ₄)[Er(EDTA)].3H ₂ O	[Er(EDTA)(CH ₃ OH)] ⁻	485,6	486,0
(gu) ₃ [Nb(O ₂) ₂ (EDTAO ₂)].2H ₂ O	[Nb(O ₂) ₂ (EDTAO ₂)] ³⁻	158,9	159,0
(NH ₄) ₃ [V(O) ₂ (EDTA)].0,5H ₂ O	[V(O) ₂ (EDTA)] ⁻	372,6	373,0
(NH ₄)[Bi(EDTA)].1H ₂ O	[Bi(EDTA)] ⁻	496,7	497,0

VIII.1.4 Spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman et résonance magnétique nucléaire

Tableau VIII.4. Position et attributions des bandes infrarouge caractéristiques des complexes synthétisés

	$\nu_{as}(\text{COO}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu_s(\text{COO}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{C-N}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{N-O}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{V-O}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{O-O}) (\text{cm}^{-1})$
H ₄ EDTA	1693	1420	1134	/	/	/
Na ₄ EDTA	1608	1404	1122	/	/	/
(NH ₄)[Y(EDTA)]•3H ₂ O	1608	1404	1103	/	/	/
(NH ₄)[La(EDTA)]•4H ₂ O	1667,1589,1562	1407	1099	/	/	/
(NH ₄)[Pr(EDTA)]•7H ₂ O	1588	1406	1097	/	/	/
(NH ₄)[Sm(EDTA)]•8H ₂ O	1589	1408	1091	/	/	/
(NH ₄)[Eu(EDTA)]•7,5H ₂ O	1596	1401	1099	/	/	/
(NH ₄)[Gd(EDTA)]•7,5H ₂ O	1589	1411	1091	/	/	/
(NH ₄)[Dy(EDTA)]•6H ₂ O	1593	1411	1095	/	/	/
(NH ₄)[Er(EDTA)]•3H ₂ O	1608	1400	1103	/	/	/
(NH ₄)[Tm(EDTA)]•2,5H ₂ O	1666, 1597	1400	1099	/	/	/
(NH ₄)[Lu(EDTA)]•6H ₂ O	1662, 1596	1404	1099	/	/	/
(gu) ₃ [Nb(O ₂) ₂ (EDTAO ₂)]•2H ₂ O	1624	1385	/	906	/	872/856
(NH ₄) ₃ [V(O) ₂ (EDTA)]•0,5H ₂ O	1620	1400	1092	/	891	/
(NH ₄)[Bi(EDTA)]•1H ₂ O	1581	1388	1091	/	/	/

Tableau VIII.5. Position et attributions des bandes Raman caractéristiques des complexes synthétisés

	$\nu_{as}(\text{COO}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu_s(\text{COO}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{C-N}) (\text{cm}^{-1})$	n.a.	$\nu(\text{V-O}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{O-O}) (\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{O-Nb-O}) (\text{cm}^{-1})$
H_4EDTA	1682	1469, 1449, 1391	1131	906	/	/	/
Na_4EDTA	~1620*	1452, 1405	~1147	909	/	/	/
$(\text{NH}_4)[\text{Y}(\text{EDTA})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	~1628*	1467, 1441, 1420	1110	931	/	/	/
$(\text{NH}_4)[\text{La}(\text{EDTA})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~1610*	1453, 1410	1122, 1110	925	/	/	/
$(\text{NH}_4)[\text{Pr}(\text{EDTA})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	~1620*	1457, 1413	1120, 1108	920	/	/	/
$(\text{NH}_4)[\text{Sm}(\text{EDTA})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	~1640*	1456, 1409	1117	925	/	/	/
$(\text{NH}_4)[\text{Eu}(\text{EDTA})] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$	~1625*	1458, 1416	1121, 1108	922	/	/	/
$(\text{NH}_4)[\text{Gd}(\text{EDTA})] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$	~1620*	1458, 1417	1121, 1108	922	/	/	/
$(\text{NH}_4)[\text{Dy}(\text{EDTA})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	~1620*	1473, 1438, 1416	1108	934	/	/	/
$(\text{NH}_4)[\text{Er}(\text{EDTA})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	~1620*	1468, 1439, 1422	1114	935	/	/	/
$(\text{NH}_4)[\text{Tm}(\text{EDTA})] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	~1640*	1465, 1439, 1413	1109	927	/	/	/
$(\text{NH}_4)[\text{Lu}(\text{EDTA})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	~1630*	1466, 1414	1110	928	/	/	/
$(\text{gu})_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_2(\text{EDTAO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1678, 1628, 1577	1447, 1407	/	1013	/	871	563
$(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	1627	1466, 1440	1107	912 ou 902	912 ou 902	/	/
$(\text{NH}_4)[\text{Bi}(\text{EDTA})] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	1590	1466, 1447, 1428	1096	922	/	/	/

n.a. = non attribué ; * bandes larges et peu intenses

Tableau VIII.6. Déplacements chimiques observés sur les complexes diamagnétiques par RMN ^1H et attribution

	Déplacement chimique (ppm)					
	N-CH ₂ -COO ⁻			N-CH ₂ -CH ₂ -N		
Na ₄ EDTA	3,24 (s)			2,65		
(NH ₄)[Y(EDTA)]•3H ₂ O	3,50 (d, J = 16,7 Hz)		3,28 (d, J = 16,7 Hz)		2,82	
NH ₄ [La(EDTA)]•4H ₂ O	3,39 (d, J = 16,5 Hz)		3,31 (d, J = 16,5 Hz)		2,67	
NH ₄ [Lu(EDTA)]•6H ₂ O	3,52 (d, J = 16,7 Hz)		3,29 (d, J = 16,7 Hz)		2,84	
(NH ₄) ₃ [V(O) ₂ (EDTA)]•0,5H ₂ O	4,14 (d, J = 17,2 Hz)	3,96 (d, J = 17,8 Hz)	3,86 (d, J = 17,8 Hz)	3,59 (d, J = 17,2 Hz)	3,21 (d, J = 10,7)	2,85 (d, J = 10,7)
(NH ₄)[Bi(EDTA)]•1H ₂ O	4,23 (d, J = 16,7 Hz)		4,12 (d, J = 16,7 Hz)		3,59	

s = singulet, d = doublet, J = constante de couplage

Tableau VIII.7. Déplacements chimiques observés sur les complexes diamagnétiques par RMN ^{13}C et attribution

	Déplacement chimique (ppm)		
	C=O	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$	$\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$
Na_4EDTA	179,4	59,0	52,3
$(\text{NH}_4)[\text{Y}(\text{EDTA})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	180,7	63,7	58,7
$(\text{NH}_4)[\text{La}(\text{EDTA})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	180,9	62,5	55,1
$(\text{NH}_4)[\text{Lu}(\text{EDTA})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	181,1	63,5	58,8
$(\text{gu})_3[\text{Nb}(\text{O})_2(\text{EDTAO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170,5; 169,3	71,7; 65,7	58,2
$(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O})_2(\text{EDTA})] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	182,5; 177,5	63,4; 61,4	54,4
$(\text{NH}_4)[\text{Bi}(\text{EDTA})] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	179,4	60,3	56,8

VIII.1.5 Liste des bandes d'absorption et d'émission des complexes à base de lanthanide à l'état solide et attribution

$(\text{NH}_4)\text{Pr}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_7$

ABS 210, 448 ($^3\text{H}_4\text{-}^3\text{P}_2$), 472 ($^3\text{H}_4\text{-}^1\text{I}_6$), 487 ($^3\text{H}_4\text{-}^3\text{P}_0$), 594 ($^3\text{H}_4\text{-}^1\text{D}_2$)

EM ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$) 527 ($^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_5$), 611 ($^1\text{D}_2\text{-}^3\text{H}_4$), 643 ($^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_6$)

$(\text{NH}_4)\text{Sm}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_8$

ABS 210, 346-363-376-404-419-441-465-479 ($^6\text{H}_{5/2}\text{-F}$ à P')

EM ($\lambda_{\text{ex}} = 404 \text{ nm}$) 562 ($^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_{5/2}$), 596 ($^4\text{G}_{5/2}\text{-}^6\text{H}_{7/2}$), 642 ($^4\text{G}_{5/2}\text{-}^6\text{H}_{9/2}$)

$(\text{NH}_4)\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{7.5}$

ABS 240, 376 ($^7\text{F}_0\text{-H}$), 381 ($^7\text{F}_0\text{-G}$), 386 ($^7\text{F}_0\text{-F}$), 395 ($^7\text{F}_0\text{-E}$), 465 ($^7\text{F}_0\text{-}^5\text{D}_2$)

EM ($\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$) 580 ($^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$), 590 ($^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_1$), 620 ($^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$), 680-700 ($^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_4$)

$(\text{NH}_4)\text{Gd}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{7.5}$

ABS 210, 274 ($^8\text{S}\text{-}^6\text{I}_{x/2}$)

EM ($\lambda_{\text{ex}} = 275 \text{ nm}$) 312 $^6\text{P}_{7/2}\text{-}^8\text{S}$

$(\text{NH}_4)\text{Dy}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_6$

ABS 210, 275-325-350-365-388 ($^6\text{H}_{15/2}\text{-Z}$ à J), 750-800-900 ($^6\text{H}_{15/2}\text{-}^3\text{F}_x$)

EM ($\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$) 480-486 ($^4\text{F}_{9/2}\text{-}^6\text{H}_{15/2}$), 576 ($^4\text{F}_{9/2}\text{-}^6\text{H}_{13/2}$)

$(\text{NH}_4)\text{Er}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3$

ABS 255 ($^4\text{I}_{15/2}\text{-U}$), 356 ($^4\text{I}_{15/2}\text{-}^2\text{G}_{7/2}$), 365 ($^4\text{I}_{15/2}\text{-}^2\text{K}_{15/2}$), 377 ($^4\text{I}_{15/2}\text{-}^4\text{G}_{11/2}$), 407 ($^4\text{I}_{15/2}\text{-}^2\text{H}_{9/2}$), 442-450 ($^4\text{I}_{15/2}\text{-}^4\text{F}_{3/2}$ et $^4\text{I}_{15/2}\text{-}^4\text{F}_{5/2}$), 487 ($^4\text{I}_{15/2}\text{-}^4\text{F}_{7/2}$), 520 ($^4\text{I}_{15/2}\text{-}^2\text{H}_{11/2}$), 542 ($^4\text{I}_{15/2}\text{-}^4\text{S}_{3/2}$), 650 ($^4\text{I}_{15/2}\text{-}^4\text{F}_{9/2}$), 790 ($^4\text{I}_{15/2}\text{-}^4\text{I}_{9/2}$), 972-988 ($^4\text{I}_{15/2}\text{-}^4\text{I}_{11/2}$)

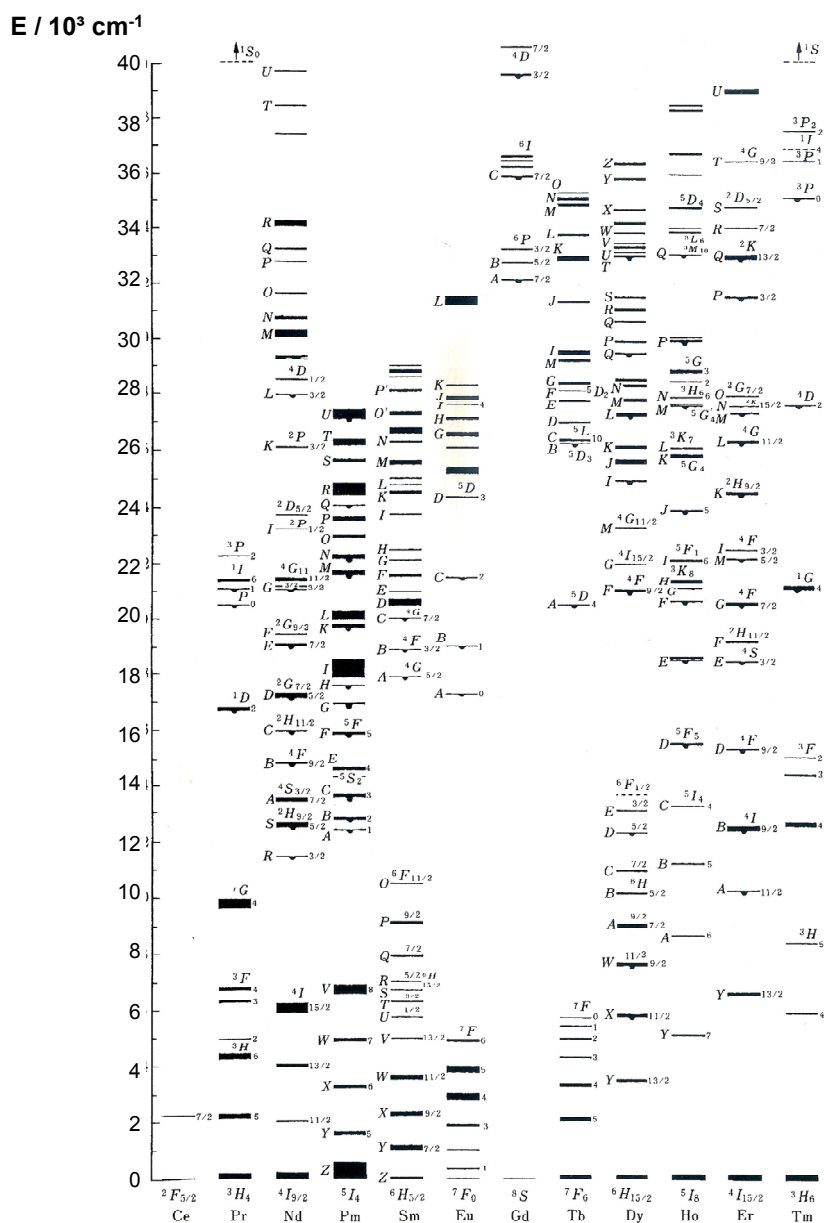
EM non observée, même à 77K

$(\text{NH}_4)\text{Tm}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_{2.5}$

ABS 210, 262 ($^3\text{H}_6\text{-}^3\text{P}_2$), 276 ($^3\text{H}_6\text{-}^3\text{P}_2$), 287($^3\text{H}_6\text{-}^3\text{P}_0$), 360($^3\text{H}_6\text{-}^1\text{D}_2$), 465-473 ($^3\text{H}_6\text{-}^1\text{G}_4$), 664 ($^3\text{H}_6\text{-}^3\text{F}_2$), 690 ($^3\text{H}_6\text{-}^3\text{F}_3$), 793($^3\text{H}_6\text{-}^3\text{F}_4$)

EM ($\lambda_{\text{ex}} = 265 \text{ nm}$) 347 ($^1\text{D}_2\text{-}^3\text{H}_6$), 453 ($^1\text{G}_4\text{-}^3\text{H}_6$)

VIII.2. Niveaux d'énergie 4f des ions Ln^{3+}



VIII.3. Techniques d'analyses physico-chimiques

VIII.3.1 Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires (pourcentages en masse de carbone, d'hydrogène et d'azote) ont été réalisées à l'University College of London par le service de Chimie Analytique.

VIII.3.2 Analyses thermiques

Les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles ont été enregistrées au moyen d'un appareil TA instrument SDT 2960 simultaneous DSC-TGA. La référence utilisée est de l'alumine (Al_2O_3) et le porte-échantillon est une capsule, elle aussi en alumine. Les échantillons sont chauffés sous atmosphère d'air sec avec un débit de 100 ml/min et la rampe de température est de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 900°C . Les quantités engagées varient suivant le composé étudié. Elles se situent entre 5 mg pour les complexes et 1 mg pour les mélanges complexes-HPMC.

VIII.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR)

Les spectres ont été enregistrés sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR-8400S. Les échantillons sont étudiés sous forme de pastilles KBr (1 % en masse de produit) préparées sous une pression d'environ $8\text{ T}/\text{cm}^2$.

VIII.3.4 Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été réalisés en utilisant un mode d'ionisation du type electrospray (température du capillaire : 110°C , tension 5,5 kV), sur un spectromètre Finnigan MAT LCQ en mode anionique. Les échantillons sont introduits par injection du complexe dissous dans un mélange

CH₃OH/H₂O (1:1 en volume) de manière à obtenir une concentration de 10⁻³ mol.l⁻¹.

VIII.3.5 Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique ¹H et ¹³C a été effectuée sur un appareil Bruker Avance II 300 MHz équipé d'une sonde BBFO 5mm gradients-Z, le déplacement chimique étant calibré sur le pic du solvant (D₂O, CDCl₃, CD₃OD). Les valeurs des déplacement chimiques, pour les spectres RMN ¹³C pris dans l'eau, ont été calibrées sur le pic des groupements méthyls du 2,2-diméthyl-2-silapentane-5-sulfonate de sodium (DSS) fixé à -2 ppm. Les spectres pris dans d'autres solvants ont été calibrés sur les pics du solvant (CDCl₃).

VIII.3.6 Spectroscopie Raman de vibration

Deux spectromètres Raman différents ont été utilisés dans le cadre de cette thèse. Les spectres Raman de la plupart des échantillons solides ont été enregistrés sur une gamme de 4000 à 100 cm⁻¹ à l'aide d'un spectromètre Bruker RFS100/S muni d'un laser Nd :YAG (1064 nm) avec une puissance de laser de 400 mW. Les échantillons sont disposés dans une cupule en aluminium pour analyse. Les films, certains complexes et certains oxydes solides ont été analysés au moyen d'un microscope Raman confocal Renishaw équipé d'une caméra CCD et d'un laser à diodes faible puissance émettant à 785 nm. Les spectres Raman sont ainsi enregistrés entre 4000 et 100 cm⁻¹ et la zone de l'échantillon à analyser est déterminée par focalisation de l'image à travers un objectif 50x. En outre, 4 à 5 zones différentes sont analysées afin de vérifier si le spectre enregistré est bien représentatif de l'échantillon. Dans ce travail, la comparaison de différents spectres sur un

même graphique est toujours réalisée entre des analyses enregistrées sur un même spectromètre.

VIII.3.7 Diffraction des rayons X sur poudre

L'appareillage utilisé est un diffractomètre Siemens D5000 avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) et de géométrie Bragg-Brentano en mode d'utilisation θ/θ . L'échantillon sous forme de poudre est déposé sur un monocristal de silicium. Les mesures sont réalisées pour des valeurs de 2 theta allant de 10 à 80 degrés avec un pas de 0,04 degrés en 4 secondes. Les films sont analysés en fixant la plaque en quartz au porte-échantillon par de la plasticine amorphe.

La thermodiffractométrie permet de suivre l'évolution du diffractogramme d'un échantillon en fonction de la température. Pour cela, la poudre est dispersée dans une résine ANTON PAAR® qui est déposée sur une plaque de platine. Celle-ci est portée à différentes températures mesurées au moyen d'un thermocouple. La température est maintenue constante pendant deux heures avant chaque mesure. Les diffractogrammes sont pris de 10 à 60 degrés avec un pas de 0,02 degrés en 2 secondes.

Les diffractogrammes obtenus sont analysés au moyen du programme Diffract AT afin de les comparer à la base de données JCPDS-ICDD ainsi que pour déterminer la position des pics de diffraction suivis. Les diffractogrammes n'ont été soumis en aucun cas à un affinement par la méthode de Rietveld.

VIII.3.8 Microscopie électronique à balayage

Les images MEB ont été prises sur un appareil Gemini Digital Scanning Microscope 982. La tension d'accélération du faisceau d'électrons primaires utilisée ici est de 1 kV. Les échantillons solides sont placés en une fine

couche sur un adhésif à base de carbone afin d'assurer la conductivité et disposés dans une enceinte fermée sous ultra haut vide (10^{-9} hPa). Les films sont simplement analysés en collant la plaque de quartz sur l'adhésif en carbone.

VIII.3.9 Spectroscopie de réflectance diffuse UV-Visible

Les propriétés d'absorption UV-Visible des poudres ont été étudiées par spectroscopie de réflectance diffuse au moyen d'un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Cary 5^E sur une gamme de longueur d'onde allant de 200 à 1100 nm. Les mesures réalisées sont traitées sur base de la théorie de Kubelka-Munk³¹⁴ et le facteur $F(R_{\infty})$ est donc obtenu par la formule :

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s}$$

où R_{∞} est la réflectance diffuse mesurée sur une couche d'échantillon infiniment épaisse (en pratique, quelques mm) à laquelle est soustrait la réponse d'un échantillon standard n'absorbant pas ou peu (ici, le PTFE), k est le coefficient d'absorption molaire et s est le coefficient de diffusion. Les échantillons n'ont pas été dilués avant analyse ce qui implique que les résultats obtenus ne sont que qualitatifs et en aucun cas quantitatifs.

VIII.3.10 Spectrométrie d'émission sur solide

L'appareil utilisé pour l'enregistrement des spectres d'excitation et d'émission des poudres est un fluorimètre en mode d'utilisation « front face ». Les spectres ont été enregistrés en plaçant le solide dans une cuvette en quartz de 1 mm d'épaisseur dans laquelle on a veillé à introduire la même masse et le même volume de produit à analyser afin de garder constants au cours des différentes analyses les aspects géométriques dus à l'échantillonnage. Le spectromètre utilisé est un Fluorolog-3 (Jobin-Yvon-

Spex). La tension appliquée au détecteur est de 600 V en excitation et de 750 V en émission. Le temps d'intégration est de une seconde dans les deux cas et l'incrément est de 1 nm en excitation et de 0,25 nm en émission. Pour les mesures à basse température, un cryostat OptistatDN de chez « Oxford Instruments » a été adapté sur le fluorimètre. Ce cryostat fonctionnant à l'azote liquide permet de couvrir une gamme de température allant de 77K à 500K.

VIII.3.11 Mesure des temps de vie en solution

Les mesures de temps de vie ont été réalisées en utilisant un laser à azote pulsé ($\lambda_{\text{ex}} = 337$ nm, durée de l'impulsion 800 ps, fréquence de pulse 1Hz) et un amplificateur CCD à 1024 canaux (Andor Technology) associé à un monochromateur Ebert. La longueur d'onde d'excitation du laser à azote peut être déplacée vers des longueurs d'onde plus élevées en utilisant une extension de type laser à colorants, le laser à azote servant de source primaire pour cette extension. Pour les complexes à base d' Eu^{3+} et de Dy^{3+} , l'excitation est réalisée directement avec le laser à azote (337 nm). Par contre, le complexe de Sm^{3+} a été analysé en utilisant l'extension et en fixant la longueur d'onde excitatrice vers 400 nm. Les intensités mesurées et portées en graphique en fonction du temps sont les intensités intégrées sur l'ensemble des bandes d'émission observées et correspondent ainsi à des bandes d'émission provenant de la désexcitation de plusieurs niveaux d'énergie différents.

VIII.3.12 Spectrométrie des photoélectrons X (XPS)

Les analyses par spectrométrie des photoélectrons X ont été réalisées à température ambiante sur un spectromètre Kratos Axis Ultra muni d'une source en aluminium (10 mA et 15 kV). La pression résiduelle dans la

chambre d'analyse est de l'ordre de 10^{-6} Pa. Les échantillons sont pressés dans des cupules en acier inoxydable de 4 mm de diamètre et de 0,5 mm de profondeur et placés sur une barre porte-échantillon également en acier inoxydable. La charge se développant à la surface des échantillons isolants est stabilisée grâce à l'injection d'électrons de faible énergie dans le champ de la lentille magnétique.

Pour les échantillons de type AVO_4 , les spectres enregistrés sont les suivants : un spectre général (de 1300 eV à -3 eV) avec une énergie de passage au niveau de l'analyseur de 160 eV et des spectres « individuels » avec une énergie de passage de 40 eV (C_{1s} , $O_{1s}+V_{2p}$, Y_{3d} ou Pr_{3d}). La fenêtre par défaut utilisée pour le C_{1s} a été adaptée afin d'enregistrer sur le même spectre les signaux C_{1s} et V_{2p} (de 543 eV à 510 eV).

Pour les échantillons de type silice, les spectres enregistrés sont les suivants : un spectre général (de 1300 eV à -3 eV) et les spectres individuels C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} et Si_{2p} .

Les résultats obtenus sur les métallates ont ensuite été traités grâce au programme CasaXPS et les signaux obtenus ont été décomposés en fixant les contraintes suivantes :

Pic analysé	Contraintes imposées		
	Largueur à mi-hauteur	Aire	Position
C _{1s}	identique pour toutes les composantes	aucune	calibration de l'échelle en fixant la composante C-(C,H) à 284,8 eV
O _{1s}	identique pour toutes les composantes	aucune	aucune
V 2p _{3/2}	identique pour toutes les composantes	aucune	aucune
Y _{3d}	identique pour toutes les composantes	$Y\ 3d_{3/2} = 0,667 \times Y\ 3d_{5/2}$	$Y\ 3d_{3/2} = Y\ 3d_{5/2} + 2,05$
Pr 3d _{5/2}	une seule composante		

Pour la quantification des éléments V et Pr, seules les composantes V 2p_{3/2} et Pr 3d_{5/2} ont été prises en compte et le facteur de sensibilité a été adapté en conséquence.

Pour les échantillons de type silice, la calibration de l'échelle d'énergie a été réalisée en fixant le pic Si_{2p} à 130,5 eV. Les pics n'ont pas été décomposés et la quantification est faite sur l'ensemble des composantes d'un même pic.

VIII.3.13 Mesure de surface spécifique par adsorption/désorption d'azote gazeux

Les mesures de surface spécifique ont été réalisées à 77K sur base de la théorie BET et à l'aide d'un analyseur Micromeritics TriStar 3000. Les analyses ont été précédées d'un dégazage pendant une nuit à 150°C sous une pression de 50 mTorr. Les masses d'échantillon introduites sont de l'ordre de 150 à 200 mg.

VIII.3.14 Porosimétrie à pénétration de mercure

Les mesures de porosimétrie à pénétration de mercure ont été réalisées sur un appareil Thermo Finnigan Pascal 140 (entre 0,01 et 0,1 MPa) et sur un appareil Thermo Finnigan Pascal 240 (entre 0,1 et 200 MPa) avec un pas de 0,25 Pa.

VIII.3.15 Mesures de viscosité

Les mesures de viscosité ont été réalisées à 25°C à l'aide d'un rhéomètre rotationnel cône-plan Kinexus de la firme Malvern. Le cône utilisé possède un angle de 0,5° et un diamètre de 40 mm. La viscosité est mesurée pour des vitesses de cisaillement comprises entre 10^{-1} et 10^4 s⁻¹ avec un temps d'analyse total de deux minutes pour chaque échantillon. Les solutions analysées ont été préparées en plaçant 0,25 g d'HPMC dans 25 ml d'eau distillée. A cette solution sont ajoutées 0,5 mmol de métal au total.

VIII.3.16 Diffusion de lumière dynamique (Dynamic Light Scattering, DLS)

Le rayon hydrodynamique des particules de silice a été déterminé au moyen d'un système Malvern ALV-CGS3 équipé d'un laser He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm). Trois angles d'analyse différents ont été utilisés (45°, 90° et 135°) et, pour chacun d'entre eux, trois mesures ont été systématiquement réalisées. Les mesures ont été enregistrées à 25,5°C.

VIII.4. Calcul des barres d'erreur en DRX

Pour le calcul des barres d'erreur utilisées dans ce travail, nous avons approximé l'erreur sur la valeur de 2θ enregistrée comme étant égale au pas de l'analyse, à savoir 0,04°. L'erreur sur la valeur de θ est donc considérée comme égale à 0,02° (ou 0,00035 radians). Afin de déterminer l'erreur (δ) sur

les paramètres de maille calculés à partir de cette valeur de θ , nous avons utilisé les formules de dérivation détaillées ci-dessous et basées sur le système tétragonal.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$\rightarrow \delta d = \left| \frac{\partial d}{\partial \theta} \right| \times \delta \theta = \frac{\lambda}{2} \times \left(\frac{1}{\sin \theta} \right)' \times \delta \theta = -\frac{\lambda}{2} \times \frac{1}{\sin^2 \theta} \times \cos \theta \times \delta \theta$$

$$a = 2 \times d$$

$$\rightarrow \delta a = 2 \times \delta d$$

$$c = \sqrt{4 \times \left(\frac{a^2 \times d^2}{a^2 - 2d^2} \right)}$$

$$\rightarrow \delta c = \left| \frac{\partial c}{\partial d} \right| \times \delta d + \left| \frac{\partial c}{\partial a} \right| \times \delta a = \frac{(a-2)}{(a^2 - 2d^2)^{\frac{3}{2}}} \times [(d^3 \times \delta a) - (a^3 \times \delta d)]$$

VIII.5. Spectre de réflectance diffuse des oxydes commerciaux V_2O_5 et V_2O_4

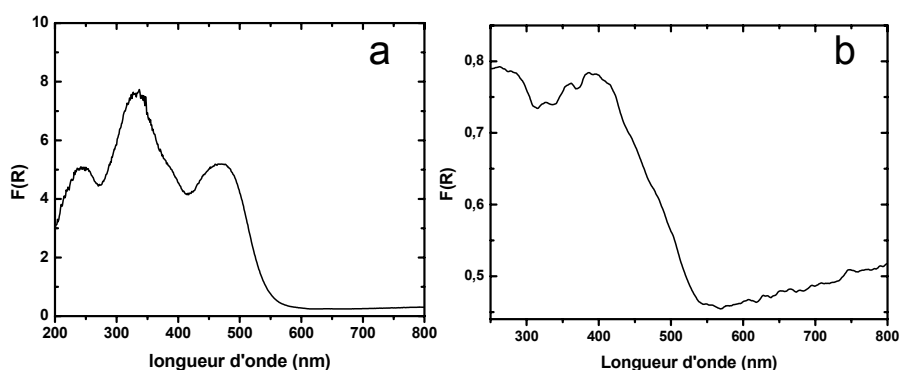


Figure VIII.2. Spectres de réflectance diffuse des poudres commerciales (a) V_2O_5 [Riedel-de Haën (Aldrich), puriss., $\geq 99\%$] et de (b) V_2O_4 [Aldrich, 99,9%] diluée à 10% en masse dans KBr [Aldrich, FT-IR grade]

VIII.6. Méthode HPMC

VIII.6.1 Calcul de la masse molaire d'une unité répétitive moyenne d'HPMC

Afin d'exprimer la proportion molaire complexes/HPMC au sein des mélanges hybrides, nous avons défini une unité répétitive moyenne (u.r.m.) d'HPMC. L'HPMC utilisé dans ce travail présente une substitution molaire en groupements méthyles comprise entre 19 et 24%, la moyenne prise en considération dans ce calcul étant égale à 21,5%. La substitution molaire en groupements hydroxypropyles est quant à elle située entre 4 et 12%, la moyenne prise en considération étant de 8%. Sur base de ces valeurs, on peut estimer qu'en moyenne, 21,5% des groupements hydroxyles sont fonctionnalisés par des groupements méthyles, 8% des groupements

hydroxyles sont fonctionnalisés par des groupements hydroxypropyles et le reste des groupements hydroxyles (70,5%) ne sont pas fonctionnalisés.

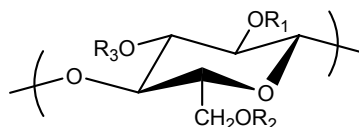


Figure VIII.3. Représentation de la structure moléculaire d'une unité répétitive d'HPMC

Au motif de base représenté ci-dessus ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$), et en considérant les trois sites (R_1 , R_2 et R_3) pouvant être fonctionnalisés par des groupements méthyles, ou hydroxypropyles, il convient donc d'ajouter en moyenne:

- 3*0,215 groupements méthyles (CH_3)
- 3*0,08 groupements hydroxypropyles ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$)
- 3*0,705 hydrogènes

Le bilan par élément de l'unité répétitive moyenne devient donc :

- **C** : 6 + (3*0,215) + (3*3*0,08) = 7,365
- **H** : 7 + (3*3*0,215) + (3*7*0,08) + (3*0,705) = 12,73
- **O** : 5 + (3*0,08) = 5,24

La stœchiométrie globale de l'unité répétitive moyenne (u.r.m.) devient donc: $\text{C}_{7,365}\text{H}_{12,73}\text{O}_{5,24}$. Cette formule brute correspond à une masse molaire de 185,13 g.mol⁻¹. C'est cette masse molaire qui est prise en considération pour le calcul des proportions complexe/HPMC présentées dans ce travail.

VIII.6.2 Modes opératoires pour la préparation des mélanges hybrides

Dans un ballon de 100 ml, 0,2 g d'HPMC sont dissous petit à petit dans 20 ml d'eau distillée. Lorsque tout l'HPMC est dissous, on ajoute progressivement le complexe synthétisé en quantité appropriée. La solution homogène obtenue après agitation durant 1 heure est ensuite congelée à l'aide d'azote liquide et lyophilisée durant 2 jours jusqu'à obtention d'un matériau peu dense et floconneux. En plus d'un lyophilisateur conventionnel (lyophilisateur Qlab Alpha 1-2 LD), un cryostat à immersion (cryostat Thermon Electron Corporation Immersion Cooler HAAKE EK45) a été installé afin de limiter le phénomène de fusion de la solution congelée. Ce cryostat permet de refroidir un bain d'éthanol à -16°C. Les ballons contenant le mélange à lyophiliser sont plongés dans ce bain d'éthanol et refroidis ainsi à cette température. En effet, sans ce système, la présence d'HPMC en solution conduit, après un certain temps, à la décongélation du milieu et empêche ainsi la lyophilisation.

VIII.7. Films minces

VIII.7.1 Prétraitement des plaques en quartz

Avant dépôt, les plaques en quartz (Quartz Suprasil – Hellma) ont été découpées en carrés de 1 cm x 1 cm au moyen d'un couteau à pointe de diamant. Ces plaques ont été ensuite plongées dans un bain d'éthanol et soumises à une irradiation par ultra-sons pendant 15 minutes suivie d'un traitement au mélange piranha [$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:2 (v:v)] pendant une nuit. Elles ont alors été nettoyées minutieusement à l'eau ultrapure (18,2 M Ω) et séchées par un flux d'azote gazeux. Finalement, un traitement UV/O₃ a été appliqué pendant 15 minutes (Jelight's UVO-Cleaner 42, $\lambda = 254$ nm) afin

d'obtenir un angle de contact proche de zéro. Les supports ainsi traités ont été immédiatement utilisés pour la préparation des films.

VIII.7.2 Préparation des solutions et dépôt

Les complexes synthétisés sont dissous dans 10 ml d'eau distillée en proportions appropriées avec une concentration totale en métal de 0,25 mol.l⁻¹. Pour une partie des échantillons, 0,04 g d'HPMC, sont ajoutés à la solution de départ. Quelques gouttes de cette solution précédemment filtrée (filtre millipore 0,45 µm) sont alors déposées sur le support en quartz afin de former un film liquide recouvrant toute la surface de la plaque. Cette dernière subit ensuite une rotation pendant 60 secondes à 1000, 2000 ou 3000 rpm (rotations par minute) grâce à un spin-coater conventionnel (Spincoater Model P6700 Series). Les échantillons sont alors séchés à 110°C pendant 15 minutes pour former le film précurseur. Celui-ci est finalement calciné pendant deux heures pour former le film oxyde. Les températures de calcination sont les suivantes : 600°C pour V₂O₅ et YVO₄ préparés avec addition d'HPMC, et 800°C pour Y₂O₃ et YVO₄ préparés sans addition d'HPMC.

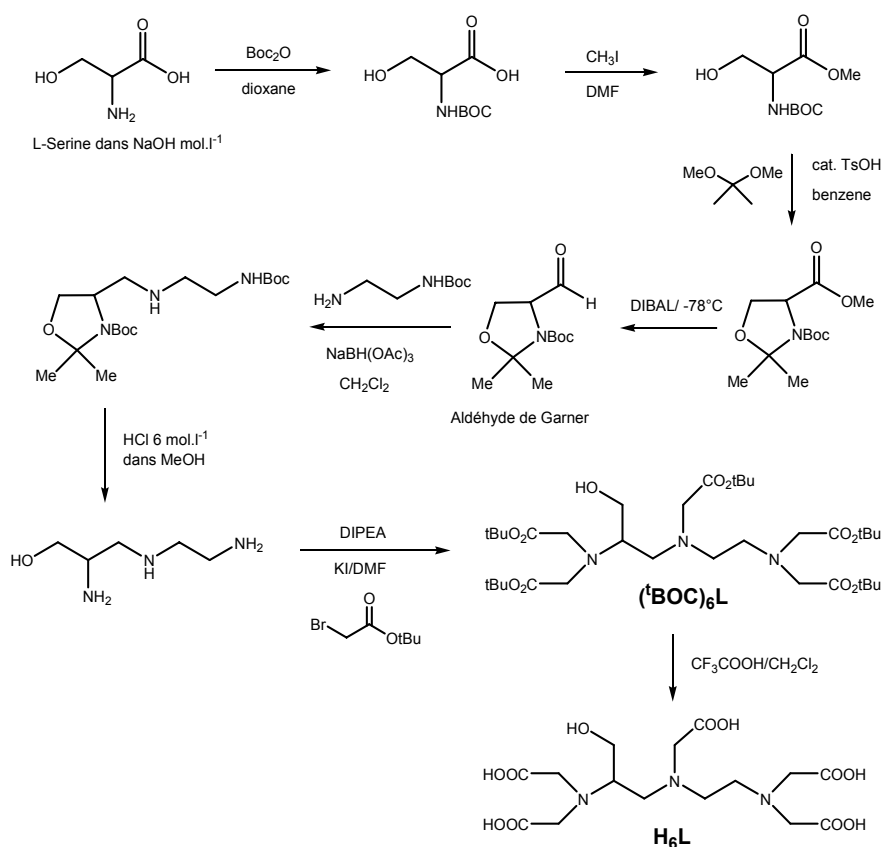
VIII.8. Greffage sur silice

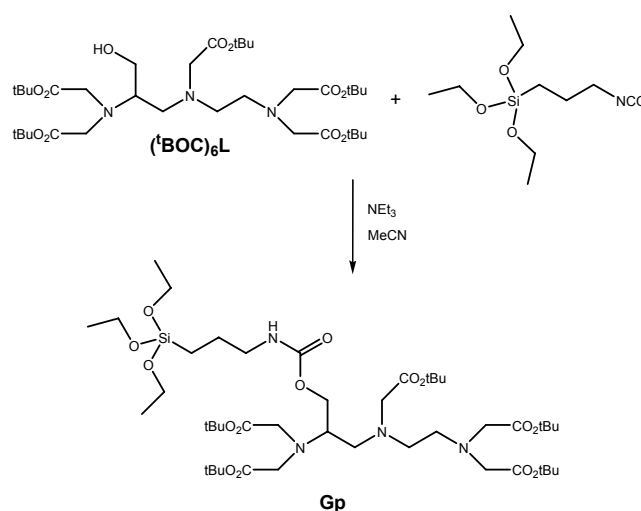
VIII.8.1 Schémas réactionnels utilisés pour la synthèse des ligands

Les molécules organiques de type PAC utilisées pour le greffage (**Gp**) sur silice et pour les tests de complexation (**H₆L**) ont été synthétisées au sein de notre laboratoire par le Dr Anil Naïk. Les schémas réactionnels suivis sont présentés ci-dessous. Ceux-ci se basent sur des modes opératoires décrits dans la littérature pour des composés analogues.^{315,316} Les modes

opérateurs détaillés ne sont pas décrits dans cette thèse mais font l'objet d'un rapport interne rédigé par le Dr A. Naïk qui a réalisé ces synthèses.

a) Synthèse de la molécule H_6L



b) Synthèse de la molécule Gp**VIII.8.2 Complexes Eu(H₃L), Y(H₃L) et [V(O)H₄L]****a) Modes opératoires**

Y(H₃L). 0,063g (0,16 mmol) de ligand H₆L sont dissous dans 40 ml d'eau distillée. A la solution limpide obtenue est ajouté 0,050g (0,12 mmol) de nitrate d'yttrium, Y(NO₃)₃.6H₂O. Après agitation pendant 2h à t.a., le mélange est porté à reflux pendant 24h. Après refroidissement à t.a., le solvant est évaporé sous vide à l'évaporateur rotatif jusqu'à un volume d'approximativement 10 ml. L'ajout de 30 ml d'acétone et le stockage de la solution à 5°C pendant un week-end provoque l'apparition d'un précipité blanc qui est filtré, lavé à l'acétone puis à l'éther et séché quelques heures à la rampe à vide.

Eu(H₃L). 0,051g (0,12 mmol) de ligand H₆L sont dissous dans 20 ml d'eau distillée. A la solution limpide obtenue est ajouté 0,021g (0,06 mmol) d'oxyde d'euporium, Eu₂O₃. Après agitation pendant 2h à t.a., le mélange est

porté à reflux pendant 72h. La solution limpide obtenue est refroidie à t.a. puis le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif jusqu'à un volume d'approximativement 5 ml. L'ajout de 10 ml d'acétone et le stockage de la solution à 5°C pendant 24h provoque l'apparition d'un précipité blanc qui est filtré, lavé à l'acétone et séché quelques heures à la rampe à vide.

V(O)H₄L. 0,078g (0,18 mmol) de ligand H₆L sont dissous dans 5 ml d'eau distillée. A cette solution, on ajoute petit à petit 0,047g (0,18mmol) de VOSO₄.5H₂O. La solution limpide obtenue est portée à reflux pendant une nuit puis le volume est réduit à l'évaporateur rotatif jusqu' à un volume d'approximativement 5 ml. L'ajout de 5 ml d'éthanol et le stockage de la solution à 5°C pendant 24h provoque l'apparition d'un précipité bleu qui est filtré et séché quelques heures à la rampe à vide.

b) Spectres de masse**Tableau 8.** Principaux fragments anioniques observés par spectrométrie de masse sur les complexes à base du ligand H₆L

Complexe	Principaux fragments anioniques observés	<i>m/z exp.</i>	<i>m/z calc.</i>
[Eu(H ₃ L)]	[Eu(H ₂ L)+K-2H] ⁻	610	610,0
	[Eu(H ₂ L)+Na-2H] ⁻	594,1	594,0
	[Eu(H ₂ L)] ⁻	572,1	572,0
	[Eu(H ₂ L)-H ₂ O] ⁻	554,1	554,0
	[Eu(H ₂ L)-H] ²⁻	285,5	285,5
[Y(H ₃ L)]	[Y(H ₂ L)] ⁻	508,2	508,0
	[Y(H ₂ L)-H ₂ O] ⁻	490,1	490,0
	[Y(H ₂ L)-H] ²⁻	253,4	253,5
[V(O)(H ₄ L)]	[V(O)H ₃ L] ⁻	487,0	487,1

VIII.8.3 Préparation des nanosphères de silice**a) Méthode de Stöber**

A x ml d'éthanol absolu sont ajoutés 4 ml de tétraéthoxysilane, TEOS. On ajoute ensuite y ml d'ammoniaque 25%. L'ensemble est agité à 500 rpm pendant deux heures. Le déroulement de la réaction se traduit par l'apparition d'un précipité blanc. Celui-ci est filtré sur fritté puis lavé à l'éther et séché sous vide pendant deux heures. Les quantités d'éthanol x et d'ammoniaque y utilisées sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 9. Quantités d'éthanol et d'ammoniaque 25% utilisées pour la préparation des sphères de silice par la méthode de Stöber pour chaque composition étudiée

$a \text{ NH}_3 : b \text{ H}_2\text{O} : c \text{ TEOS} : d \text{ EtOH}$	$x \text{ (éthanol)} / \text{ml}$	$y \text{ (ammoniaque)} / \text{ml}$
$a = 7 : b = 42 : c = 1 : d = 15$	16	20
$a = 3,5 : b = 21 : c = 1 : d = 25$	26	10
$a = 1,75 : b = 10,5 : c = 1 : d = 30$	31	5

b) Méthode de Stöber modifiée avec ajout de L-Lysine

0,15 g (1 mmol) de L-Lysine sont dissous dans 146 g (8,1 mol) d'eau distillée par chauffage à 60°C. Une fois la solution limpide, on y ajoute en une fois 10,42 g (50 mmol) du composé tétraéthoxysilane, TEOS. Le mélange réactionnel est ensuite agité à 500 rpm à 60°C pendant 24h. La solution limpide obtenue est ensuite refroidie à température ambiante en maintenant l'agitation. Une fois la solution refroidie, celle-ci est transvasée dans un cristalliseur et placée au four à 100°C pendant une nuit afin d'obtenir un solide blanc cristallin formé d'un ensemble de petits fils.

VIII.8.4 Greffage de molécules organiques sur silice**a) Prétraitement de la silice**

La silice flash et la silice préparée par la méthode de Stöber sont prétraitées de la même manière, à savoir un lavage au Soxhlet au méthanol p.a. puis à l'éther p.a. pendant 24 heures chacun. La silice est ensuite séchée à l'étuve sous vide à 150°C pendant une nuit.

b) Molécule modèle, l'allyltriéthoxysilane

La réaction de greffage de cette molécule a été réalisée sur la silice flash uniquement. Cette réaction a été menée, comme toutes les réactions de greffage présentées dans cette thèse, sous atmosphère inerte dans une verrerie séchée, sous vide, à la flamme et refroidie sous N₂(g). Sauf mention

contraire, les solvants utilisés sont distillés avant utilisation. Le mode opératoire utilisé est le suivant :

0,6g de silice flash prétraitée sont placés sous atmosphère inerte dans 10 ml d'acétonitrile. A cette suspension, on ajoute 2 ml de triéthylamine distillée. Après agitation pendant 2h à t.a., la suspension est filtrée puis le solide est rincé deux fois avec 5 ml d'acétonitrile et filtré. On replace ensuite le solide en suspension dans 10 ml d'acétonitrile et on y ajoute 500 μ l du composé allyltriéthoxysilane. La suspension est agitée et chauffée à 65°C pendant 24h. Après filtration, le solide est lavé à l'acétonitrile p.a. puis à l'éther p.a. pendant 24h au moyen d'un système Soxhlet. La poudre blanche obtenue est finalement séchée à l'étuve sous vide à 90°C pendant 24h.

c) Greffon protégé synthétisé Gp

La molécule **Gp** basée sur un motif de type PAC protégé et portant une fonction triéthoxysilane a été greffée à la fois sur une silice flash prétraitée et sur une silice Stöber également prétraitée. Comme précédemment, les synthèses ont été menées sous atmosphère inerte dans une verrerie séchée sous vide à la flamme et refroidie sous N₂(g). Etant donné la grande sensibilité de ce greffon à l'humidité, tous les solvants utilisés sont distillés, même lors du lavage de la silice réalisé après greffage.

Silice Flash

0,16g de silice flash prétraitée sont placés sous atmosphère inerte dans 3 ml d'acétonitrile. A cette suspension, on ajoute 0,7 ml de triéthylamine distillée. Après agitation pendant 2h à t.a., la suspension est filtrée puis le solide est rincé deux fois avec 5 ml d'acétonitrile et filtré. On replace ensuite le solide en suspension dans 5 ml d'acétonitrile et on y ajoute 0,5g (0,53 mmol) du composé **Gp**. La suspension est agitée et chauffée à 65°C pendant

24h. Après filtration, le solide est lavé à l'acétonitrile puis à l'éther pendant 24h au moyen d'un système Soxhlet. La poudre blanche obtenue est finalement séchée à l'étuve sous vide à 60°C pendant une nuit.

Silice Stöber

0,7g de silice Stöber prétraîtée sont placés sous atmosphère inerte dans 5 ml d'acétonitrile. A cette suspension, on ajoute 50 µl de triéthylamine distillée. Après agitation pendant 2h à t.a., le solvant et la triéthylamine en excès sont éliminés à l'évaporateur rotatif. On replace ensuite le solide en suspension dans 5 ml d'acétonitrile et on y ajoute 0,04g (0,04 mmol) du composé **Gp**. La suspension est agitée et chauffée à 65°C pendant 24h. Après filtration, le solide est lavé à l'acétonitrile puis à l'éther pendant 24h au moyen d'un système Soxhlet. La poudre blanche obtenue est finalement séchée à l'étuve sous vide à 60°C pendant une nuit.

d) Déprotection de la molécule Gp greffée

0,1 g de silice greffée sont placés en suspension sous atmosphère inerte dans un mélange contenant 15 ml de CH₂Cl₂ distillé et 1,5 ml d'acide trifluoroacétique. La suspension est agitée pendant 24 h à t.a. Après filtration, le solide est lavé successivement pendant 24h au moyen d'un système Soxhlet par du CH₂Cl₂ et de l'éther. La poudre blanche obtenue est finalement séchée à l'étuve sous vide à 60°C pendant une nuit.

VIII.8.5 Complexation et calcination de la silice fonctionnalisée

Préparation d'une solution stock.

Pour la complexation sur silice flash. 0,35 g de VOSO₄·5H₂O (1,4 mmol), 0,51 g de Y(NO₃)₃·6H₂O (1,344 mmol) et 0,025 g de Eu(NO₃)₃·6H₂O (0,056 mmol) sont dissous dans 100 ml d'eau distillée. *Pour la complexation sur silice*

de Stöber. 0,51 g de $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol), 0,74 g de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,92 mmol) et 0,036 g de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,08 mmol) sont dissous dans 100 ml d'eau distillée.

Complexation

Pour la complexation sur silice flash. 0,06 g de silice fonctionnalisée et déprotégée sont placés dans 10 ml d'eau distillée. A cette suspension, sont ajoutés 10 ml de la solution aqueuse mixte correspondante. Après agitation une nuit, le mélange est porté à reflux pendant 24h. Après filtration, le solide obtenu est lavé à l'eau distillée durant 24 h au moyen d'un système Soxhlet, puis séché à l'étuve sous vide à 60°C pendant une nuit.

Pour la complexation sur silice de Stöber. 0,08 g de silice fonctionnalisée et déprotégée sont placés dans 10 ml d'eau distillée. A cette suspension, sont ajoutés 10 ml de la solution aqueuse mixte correspondante. Après agitation une nuit, le mélange est porté à reflux pendant 24h. Après filtration, le solide obtenu est lavé à l'eau distillée durant 24 h au moyen d'un système Soxhlet, puis séché à l'étuve sous vide à 60°C pendant une nuit.

Calcination

Après greffage, déprotection et complexation, les silices obtenues sont calcinées sous air sec durant 2h à 700°C.

VIII.9. Bibliographie

1. Smart, L. E.; Moore, E. A. "Solid State Chemistry, an introduction"; third edition; Taylor and Francis: Boca raton, **2005**.
2. Gao, W.; Sammes, N. M. "Ionic Properties of Materials". In An introduction to electronic and ionic materials, World Scientific: Singapore, **1999**; pp 248-305.
3. Watanabe, A., Kikuchi, T. *Solid State Ionics* **1986**, 21, 287-291.
4. Ishihara, T., Sato, K., Mizuhara, Y., Takita, Y. *Solid State Ionics* **1992**, 50 (3-4), 227-231.
5. Okubo, T., Kakihana, M. *J. Alloy. Compd.* **1997**, 256 (1-2), 151-154.
6. Centi, G.; Cavani, F.; Trifiro, F. "Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis"; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, **2001**.
7. "Industrial Inorganic Pigments"; Second; Wiley: Weinheim, **1997**.
8. Fouassier, C. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, 2 (2), 231-235.
9. Ronda, C. R., Srivastava, A. *Electrochem. Soc. Interface* **2006**, Spring 2006, 55.
10. Issler, S. L., Torardi, C. C. *J. Alloy. Compd.* **1995**, 229 (1), 54-65.
11. Blasse, G.; Grabmaier, B. C. "Luminescent Materials"; Springer-Verlag: **1994**.
12. "Luminescent materials and applications"; Wiley: Chichester, **2008**.
13. "Phosphor Handbook, second edition"; CRC Press: Boca Raton, **2007**.
14. Milbrath, B. D., Peurrung, A. J., Bliss, M., Weber, W. J. *J. Mater. Res.* **2008**, 23, 2561-2581.
15. Adachi, C.; Tsutsui, T. "Fundamentals of Luminescence". In Phosphor Handbook, Yen, W. M., Shionoya, S., Yamamoto, H., Eds.; CRC Press: Boca Raton, **2007**; pp 61-69.
16. Yao, Y. S., Zhou, Q. X., Wang, X. S., Wang, Y., Zhang, B. W. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16 (34), 3512-3520.
17. Kamtekar, K. T., Monkman, A. P., Bryce, M. R. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 572-582.
18. Evans, R. C., Douglas, P., Winscom, C. J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250 (15-16), 2093-2126.
19. Chen, L. Q., You, H., Yang, C. L., Zhang, X. W., Qin, J. G., Ma, D. G. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16 (32), 3332-3339.

20. Levine, A. K., Palilla, F. C. *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 5, 118-120.
21. Elbanowski, M., Makowsaka, B. *J. Photochem. Photobiol. , A.* **1996**, 99 (2-3), 85-92.
22. Wells, A. F. "Structural Inorganic Chemistry"; 5th; Oxford University Press, London.: **1986**.
23. Jak, M. J. G., Verhoeven, V. W. J., de Schepper, I. M., Mulder, F. M., Kelder, E. M., Schoonman, J. *Physica B* **1999**, 266, 108-111.
24. Philippot, E., Armand, P., Yot, P., Cambon, O., Goiffon, A., McIntyre, G. J., Bordet, P. *J. Solid State Chem.* **1999**, 146, 114-123.
25. Parhi, P., Manivannan, V. *J. Alloy. Compd.* **2009**, 469, 558-564.
26. Biswas, S., Hait, S. K., Bhattacharya, S. C., Moulik, S. P. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2004**, 25, 801-816.
27. Werndrup, P., Seisenbaeva, G. A., Westin, G., Persson, I., Kessler, V. G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1413-1422.
28. Ding, Y., Wan, Y., Min, Y. L., Zhang, W., Yu, S. H. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7813-7823.
29. Theissmann, R., Ehrenberg, H., Weitzel, H., Fuess, H. *Solid State Sci.* **2005**, 7, 791-795.
30. Ananta, S., Brydson, R., Thomas, N. W. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, 19, 489-496.
31. Flores, J. C. P., Garcia-Alvarado, F. *Solid State Sci.* **2009**, 11, 207-213.
32. Hsiao, Y. J., Chang, Y. H., Fang, T. H., Chang, Y. S., Chai, Y. L. *J. Alloy. Compd.* **2006**, 421, 240-246.
33. Touboul, M., Toledano, P. *Acta Crystallogr.* **1980**, B36, 240.
34. Baran, E. J., Escobar, M. E. *Spectrochim. Acta* **1985**, 41A, 415.
35. Touboul, M., Popot, A. *Rev. Chim. Miner.* **1985**, 22, 610-624.
36. Touboul, M., Melghit, K., Benard, P., Louer, D. *J. Solid State Chem.* **1995**, 118, 93-98.
37. Wang, Y., Cao, G. Z. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17 (9), 894-899.
38. Gotic, M., Music, S., Ivanda, M., Soufek, M., Popovic, S. *J. Mol. Struct.* **2005**, 744, 535-540.
39. Kudo, A., Ueda, K., Kato, H., Mikami, I. *Catal. Lett.* **1998**, 53 (3-4), 229-230.
40. Tokunaga, S., Kato, H., Kudo, A. *Chem. Mater.* **2001**, 13 (12), 4624-4628.
41. Kudo, A., Omori, K., Kato, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (49), 11459-11467.

42. Wood, P., Glasser, F. R. *Ceram. Int.* **2004**, 30 (6), 875-882.
43. Bhattacharya, A. K., Mallick, K. K., Hartridge, A. *Mater. Lett.* **1997**, 30 (1), 7-13.
44. He, Z. Z., Yamaura, J. I., Ueda, Y. *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 2346-2349.
45. Poizot, P., Baudrin, E., Laruelle, S., Dupont, L., Touboul, M., Tarascon, J. M. *Solid State Ionics* **2000**, 138, 31-40.
46. Melghit, K., Al-Mungi, A. S. *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, 136, 177-181.
47. Deng, J. H., Jiang, J. Y., Zhang, Y. Y., Lin, X. P., Du, C. M., Xiong, Y. *Appl. Catal., B.* **2008**, 84, 468-473.
48. Leyer, B., Schmelz, H., Gobel, H., Meixner, H., Scherg, T., Knozinger, H. *Thin Solid Films* **1997**, 310, 228-233.
49. Arisi, E., Sanchez, S. A. P., Leccabue, F., Watts, B. E., Bocelli, G., Calderon, F., Calestani, G., Righi, L. *J. Mater. Sci.* **2004**, 39, 2107-2111.
50. Castro-Rodriguez, R., Pena, J. L., Ares, O., Leccabue, F., Watts, B. E., Melioli, E. *Mater. Lett.* **2005**, 59, 3027-3032.
51. Quinn, C., Wusirika, R. *J. Amer. Ceram. Soc.* **1991**, 74 (2), 431-432.
52. Tsunekawa, S., Kamiyama, T., Sasaki, K., Asano, H., Fukuda, T. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1993**, 49, 595-600.
53. Mather, S. A., Davies, P. K. *J. Amer. Ceram. Soc.* **1995**, 78 (10), 2737-2745.
54. Bayot, D. A., Dupont, A. M., Devillers, M. M. *J. Solid State Chem.* **2007**, 180 (3), 1141-1148.
55. Buth, A. H., Blasse, G. *Phys. Status Solidi A* **1981**, 64, 669-676.
56. Schipper, W. J., Hoogendorp, M. F., Blasse, G. *J. Alloy. Compd.* **1993**, 202, 283-287.
57. Arellano, I., Nazarov, M., Byeon, C. C., Popovici, E. J., Kim, H., Kang, H. C., Noh, D. Y. *Mat. Chem. Phys.* **2010**, 119, 48-51.
58. Xiao, X. Z., Yan, B. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 1649-1653.
59. Xiao, X., Yan, B. *Appl. Phys. A* **2007**, 88, 333-339.
60. Jing, X. P., Gibbons, C., Nicholas, D., Silver, J., Vecht, A., Frampton, C. S. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9 (11), 2913-2918.
61. Han, C. H., Kim, H. J., Chang, H., Lee, S. K., Park, J. D. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147 (7), 2800-2804.
62. Shin, S. H., Jeon, D. Y., Suh, K. S. *J. Appl. Phys.* **2001**, 90 (12), 5986-5990.

63. Lee, S. K., Chang, H., Han, C. H., Kim, H. J., Jang, H. G., Park, H. D. *J. Solid State Chem.* **2001**, 156 (2), 267-273.
64. Bahng, J. H., Oh, E. S., Seo, S. H., Kim, J. S., Lee, M., Park, H. L., Lee, C. I., Kim, G. C., Kim, K. J. *Phys. Status Solidi A* **2002**, 191 (1), 291-295.
65. Xiao, X. Z., Yan, B. J. *Non-Cryst. Solids* **2006**, 352 (28-29), 3047-3051.
66. Xiao, X. Z., Yan, B. J. *Alloy. Compd.* **2006**, 421 (1-2), 252-257.
67. Nishiyama, K., Abe, T., Sakaguchi, T., Momozawa, N. *J. Alloy. Compd.* **2003**, 355, 103-107.
68. Yuh, S. D., Lai, Y. C., Chou, C. C., Lee, H. Y. *J. Mater. Sci.* **2001**, 36, 2303-2311.
69. Yuh, S. D., Chou, C. C. *Mater. Lett.* **2002**, 52, 69-74.
70. Haugsrud, R., Norby, T. *Nat. Mater.* **2006**, 5 (3), 193-196.
71. Mokkelbost, T., Lein, H. L., Vullum, P. E., Holmestad, R., Grande, T., Einarsrud, M. A. *Ceram. Int.* **2009**, 35 (7), 2877-2883.
72. Kim, D. W., Kwon, D. K., Yoon, S. H., Hong, K. S. *J. Amer. Ceram. Soc.* **2006**, 89, 3861-3864.
73. Nyman, M., Rodriguez, M. A., Rohwer, L. E. S., Martin, J. E., Waller, M., Osterloh, F. E. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4731-4737.
74. Wang, X., Loa, I., Syassen, K., Hanfland, M., Ferrand, B. *Phys. Rev. B* **2004**, 70 (6), 064109-1-064109-6.
75. Chakoumakos, B. C., Abraham, M. M., Boatner, L. A. *J. Solid State Chem.* **1994**, 109 (1), 197-202.
76. Li, L. P., Li, G. S., Xue, Y. F., Inomata, H. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148 (9), J45-J49.
77. Jia, C. J., Sun, L. D., You, L. P., Jiang, X. C., Luo, F., Pang, Y. C., Yan, C. H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (8), 3284-3290.
78. Huignard, A., Gacoin, T., Boilot, J. P. *Chem. Mater.* **2000**, 12 (4), 1090-1094.
79. Huignard, A., Buissette, V., Franville, A. C., Gacoin, T., Boilot, J. P. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (28), 6754-6759.
80. Sun, Y. J., Liu, H. J., Wang, X., Kong, X. G., Zhang, H. *Chem. Mater.* **2006**, 18 (11), 2726-2732.
81. Lu, G. W., Li, C. X., Wang, W. C., Wang, Z. H., Xia, H. R., Zhao, P. *Mater. Sci. Eng. B* **2003**, 98 (2), 156-160.
82. Goutaudier, C., Ermeneux, F. S., Cohen-Adad, M. T., Moncorge, R., Bettinelli, M., Cavalli, E. *Mater. Res. Bull.* **1998**, 33 (10), 1457-1465.
83. Tang, X. D., Ding, Z. J., Zhang, Z. M. *J. Lumin.* **2007**, 122-123, 66.

84. Buissette, V., Huignard, A., Gacoin, T., Boilot, J. P., Aschehoug, P., Viana, B. *Surf. Sci.* **2003**, 532, 444-449.
85. Boutinaud, P., Pinel, E., Oubaha, M., Mahiou, R., Cavalli, E., Bettinelli, M. *Opt. Mater.* **2006**, 28, 9-13.
86. Boutinaud, P., Mahiou, R., Cavalli, E., Bettinelli, M. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 418 (1-3), 185-188.
87. Golab, S., Solarz, P., Dominiak-Dzik, G., Lukasiewicz, T., Ryba-Romanowski, W. *J. Alloy. Compd.* **2002**, 341 (1-2), 165-169.
88. Zhang, H. W., Fu, X. Y., Niu, S. Y., Sun, G. Q., Xin, Q. *Solid State Comm.* **2004**, 132 (8), 527-531.
89. Jensen, T., Ostroumov, V. G., Meyn, J. P., Huber, G., Zagumennyi, A. I., Shcherbakov, I. A. *Appl. Phys. B.* **1994**, 58 (5), 373-379.
90. Yan, B., Su, X. Q. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, 352 (30-31), 3275-3279.
91. Su, X. Q., Yan, B., Huang, H. H. *J. Alloy. Compd.* **2005**, 399 (1-2), 251-255.
92. Su, X. Q., Yan, B. *Mat. Chem. Phys.* **2005**, 93 (2-3), 552-556.
93. Yan, B., Su, X. Q. *J. Alloy. Compd.* **2007**, 431, 342-347.
94. Lai, H. S., Chen, B. J., Xu, W., Xie, Y. H., Wang, X. J., Di, W. H. *Mater. Lett.* **2006**, 60 (11), 1341-1343.
95. Yu, M., Lin, J., Zhou, Y. H., Pang, M. L., Han, X. M., Wang, S. B. *Thin Solid Films* **2003**, 444 (1-2), 245-253.
96. Wu, C. C., Chen, K. B., Lee, C. S., Chen, T. M., Cheng, B. M. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3278-3285.
97. Hou, Z. Y., Yang, P. P., Li, C. X., Wang, L. L., Lian, H. Z., Quan, Z. W., Lin, J. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 6686-6696.
98. Danielson, E., Golden, J. H., McFarland, E. W., Reaves, C. M., Weinberg, W. H., Wu, X. D. *Nature* **1997**, 389, 944-948.
99. Sohn, K. S., Zeon, I. W., Chang, H. J., Lee, S. K., Park, H. D. *Chem. Mater.* **2002**, 14 (5), 2140-2148.
100. Bowden, G. J. *Aust. J. Phys.* **1998**, 51 (2), 201-236.
101. Gaur, K., Tripathi, A. K., Lal, H. B. **1983** *J.Mater.Sci.Lett.* 2, 371-374.
102. Gaur, K., Tripathi, A. K., Lal, H. B. **1983** *J.Mater.Sci.Lett.* 2, 161-162.
103. Gaur, K., Lal, H. B. **1983** *J.Mater.Sci.Lett.* 2, 744-746.
104. Gaur, K., Lal, H. B. *J. Mater. Sci.* **1985**, 20, 3167-3176.
105. Zhang, W. D., Au, C. T., Wan, H. L. *Appl. Catal. A* **1999**, 181 (1), 63-69.

106. Fang, Z. M., Hong, Q., Zhou, Z. H., Dai, S. J., Weng, W. Z., Wan, H. L. *Catal. Lett.* **1999**, 61 (1-2), 39-44.
107. Barbero, B. P., Cadus, L. E. *Appl. Catal. A* **2003**, 252 (1), 133-147.
108. Krasovec, U. O., Orel, B., Reisfeld, R. *Electrochem. Solid-Sate Lett.* **1998**, 1 (2), 104-106.
109. Wang, H., Meng, Y. Q., Yan, H. *Inorg. Chem. Comm.* **2004**, 7 (4), 553-555.
110. Watanabe, A. J. *Solid State Chem.* **2000**, 153 (1), 174-179.
111. Gerlach, S., Cardoso-Gil, R., Milke, E., Schmidt, M. Z. *anorg. allg. Chem.* **2007**, 633, 83-92.
112. Pirnat, U., Valant, M., Jancar, B., Suvorov, D. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5155-5160.
113. Valant, M., Suvorov, D. J. *Amer. Ceram. Soc.* **2003**, 86 (6), 939-944.
114. Valant, M., Jancar, B., Pirnat, U., Suvorov, D. J. *Eur. Ceram. Soc.* **2005**, 25 (12), 2829-2834.
115. Krok, F., Abrahams, I., Wrobel, W., Chan, S. C. M., Kozanecka, A., Ossowski, T., Dygas, J. R. *Solid State Ionics* **2004**, 175 (1-4), 335-339.
116. Doi, Y., Harada, Y., Hinatsu, Y. J. *Solid State Chem.* **2009**, 182 (4), 709-715.
117. Cai, L., Nino, J. C. J. *Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27 (13-15), 3971-3976.
118. Lee, J. H., Yashima, M., Kakihana, M., Yoshimura, M. J. *Amer. Ceram. Soc.* **1998**, 81 (4), 894-900.
119. Rossell, H. J. J. *Solid State Chem.* **1979**, 27, 115-122.
120. Rooksby, H. P., White, E. A. D. J. *Amer. Ceram. Soc.* **1964**, 47 (2), 94-96.
121. Paranthaman, M., Bhuiyan, M. S., Sathiyamurthy, S., Zhai, H. Y., Goyal, A., Salama, K. J. *Mater. Res.* **2005**, 20 (1), 6-9.
122. Barker, W. W. J. *Mater. Sci. Lett.* **1984**, 3, 492-494.
123. Yashima, M., Lee, J.-H., Kakihana, M., Yoshimura, M. J. *Phys. Chem Solids* **1997**, 58 (10), 1593-1597.
124. Kovyazina, S. A., Perelyaeva, L. A., Leonidov, I. A., Bakhteeva, Y. A. J. *Struct. Chem.* **2003**, 44 (6), 975-979.
125. Zhang, H. W., Fu, X. Y., Niu, S. Y., Sun, G. Q., Xin, Q. J. *Solid State Chem.* **2004**, 177 (8), 2649-2654.
126. Natarajan, V., Dhobale, A. R., Lu, C. H. J. *Lumin.* **2009**, 129, 290-293.
127. Zhou, X. J., Zhao, L., Feng, Q. C., Wei, X. T., Duan, C. K. *Mater. Res. Bull.* **2009**, 44, 1935-1938.

128. Amantea, R., Ghigna, P., Mustarelli, P., Tartara, V. J. *Solid State Chem.* **2005**, 178, 1692-1696.
129. Wang, N., Zhao, M. Y., Li, W., Yin, Z. W. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2003**, 42 (6A), 3514-3518.
130. Zaslavskaya, L. V., Nakhodnova, A. P., Pitsyuga, V. G. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1983**, 28 (3), 358-362.
131. Ropp, R. C., Carroll, B. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39, 1303-1307.
132. Arbit, E. A., Serebrennikov, V. V. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1965**, 10 (2), 220-222.
133. Massabni, A. M. G., Montandon, G. J. M., Couto dos Santos, M. A. *Mater. Res.* **1998**, 1 (1), 1-4.
134. Rao, K. J., Vaidhyanathan, B., Ganguli, M., Ramakrishnan, P. A. *Chem. Mater.* **1999**, 11 (4), 882-895.
135. Parhi, P., Manivannan, V. *Solid State Sci.* **2008**, 10, 1012-1019.
136. Byrappa, K., Nirmala, B., Yoshimura, M. *Rare Earths '98* **1999**, 315-3, 506-513.
137. Riwoitzki, K., Haase, M. J. *Phys. Chem. B* **1998**, 102 (50), 10129-10135.
138. Wu, H., Xu, H. F., Su, Q., Chen, T. H., Wu, M. M. J. *Mater. Chem.* **2003**, 13 (5), 1223-1228.
139. Liu, J. F., Li, Y. D. J. *Mater. Chem.* **2007**, 17 (18), 1797-1803.
140. Liu, J. F., Li, Y. D. *Adv. Mater.* **2007**, 19 (8), 1118-1122.
141. Sun, L. D., Zhang, Y. X., Zhang, J., Yan, C. H., Liao, C. S., Lu, Y. Q. *Solid State Comm.* **2002**, 124 (1-2), 35-38.
142. Ma, J., Wu, Q. S., Ding, Y. P. *Mater. Lett.* **2007**, 61, 3616-3619.
143. Schwarz, J. A., Contescu, C., Contescu, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95 (3), 477-510.
144. Au, C. T., Zhang, W. D., Wan, H. L. *Catal. Lett.* **1996**, 37 (3-4), 241-246.
145. Pechini, M. P. *US Patent* 3 330 697 **1967**.
146. Sanchez, C., Soler-Illia, G. J. D. A., Ribot, F., Lalot, T., Mayer, C. R., Cabuil, V. *Chem. Mater.* **2001**, 13 (10), 3061-3083.
147. Yan, B., Su, X. Q. *Mater. Lett.* **2007**, 61 (2), 482-484.
148. Devillers, M., Lebrun, S., Tirions, O., Wullens, H. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1999**, 547, 203-208.
149. Wullens, H., Leroy, D., Devillers, M. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3 (4-5), 309-321.
150. Bayot, D., Devillers, M. *Chem. Mater* **2004**, 16, 5401-5407.

151. Bayot, D., Tinant, B., Devillers, M. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (5), 1554-1562.
152. Bayot, D., Degand, M., Devillers, M. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178 (9), 2635-2642.
153. Bayot, D. A., Devillers, M. M. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (11), 4407-4412.
154. Vullum, F., Grande, T. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5434-5437.
155. Zhang, L. W., Fu, H. B., Zhang, C., Zhu, Y. F. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179 (3), 804-811.
156. Zhang, S. C., Zhang, C., Yang, H. P., Zhu, Y. F. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179 (3), 873-882.
157. Song, H. W., Wang, J. W. *J. Lumin.* **2006**, 118 (2), 220-226.
158. Lee, M.-H. *Anal. Sci.* **2001**, 17, a235-a238.
159. Scheidt, W. R., Countryman, R., Hoard, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93 (16), 3878-3882.
160. Summers, S. P., Abboud, K. A., Farrah, S. R., Palenik, G. J. *Inorg. Chem.* **1994**, 33 (1), 88-92.
161. Nakamura, K., Kurisaki, T., Wakita, H., Yamaguchi, T. *Acta Crystallogr. , Sect. C* **1995**, 51, 1559-1563.
162. Wang, J., Zhang, X. D., Zhang, Y., Liu, Z. R. *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.* **2003**, 8 (4), 1131.
163. Wang, J., Fan, D. M., Zhang, X. D., Ma, R. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60 (3), 536-540.
164. Nassimbeni, L. R., Wright, M. R. W., Van Niekerk, J. C., McCallum, P. A. *Acta Crystallogr.* **1979**, B35, 1341-1345.
165. Templeton, L. K., Templeton, D. H., Zalkin, A., Ruben, H. W. *Acta Crystallogr.* **1982**, B38, 2155-2159.
166. Sakagami, N., Yamada, Y., Konno, T., Okamoto, K. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 288 (1), 7-16.
167. Wang, J., Zhang, X. D., Jia, W. G., Zhang, Y., Liu, Z. R. *Russ. J. Coord. Chem.* **2004**, 30 (2), 130-136.
168. Beeby, A., Clarkson, I. M., Dickins, R. S., Faulkner, S., Parker, D., Royle, L., de Sousa, A. S., Williams, J. A. G., Woods, M. J. *Chem. Soc. , Perkin Trans. 2* **1999**, (3), 493-503.
169. Lis, S. J. *Alloy. Compd.* **2002**, 341 (1-2), 45-50.
170. Brittain, H. G., Choppin, G. R., Barthelemy, P. P. *J. Coord. Chem.* **1992**, 26 (2), 143-153.
171. Kimura, T., Kato, Y. *J. Alloy. Compd.* **1998**, 277, 806-810.

172. Mathur, J. N., Thakur, P., Dodge, C. J., Francis, A. J., Choppin, G. R. *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (20), 8026-8035.
173. Kimura, T., Kato, Y. *J. Alloy. Compd.* **1995**, 225 (1-2), 284-287.
174. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. "Some descriptive chemistry of the metals - The lanthanide and actinide elements". In *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity - Fourth Edition*, HarperCollins College Publishers; New York, **1993**; p 609.
175. Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. , Sect. A* **1976**, 32, 751-767.
176. Terki, R., Bertrand, G., Aourag, H. *Microelectron. Eng.* **2005**, 81 (2-4), 514-523.
177. Ni, Y. X., Hughes, J. M., Mariano, A. N. *American Mineralogist* **1995**, 80 (1-2), 21-26.
178. Jayaraman, A., Kourouklis, G. A., Espinosa, G. P., Cooper, A. S., Vanuitert, L. G. *J. Phys. Chem. Solids* **1987**, 48 (8), 755-759.
179. Duclos, S. J., Jayaraman, A., Espinosa, G. P., Cooper, A. S., Maines, R. G. *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, 50 (8), 769-775.
180. Voron'ko, Y. K., Sobol', A. A., Shukshin, V. E., Zagumennyi, A. I., Zavartsev, Y. D., Kutovoi, S. A. *Phys. Solid State* **2009**, 51, 1886-1893.
181. Escobar, M. E., Baran, E. J. *Z. Naturforsch. , A: Phys. Sci.* **1980**, 35 (10), 1110-1111.
182. Galtayries, A., Blanco, G., Cifredo, G. A., Finol, D., Gatica, J. M., Pintado, J. M., Vidal, H., Sporken, R., Bernal, S. *Surf. Interface Anal.* **1999**, 27 (10), 941-949.
183. Silversmit, G., Depla, D., Poelman, H., marin, G. B., De Gryse, R. *J. Electron Spectrosc. Rel. phenom.* **2004**, 135, 167-175.
184. Wullens, H., "Préparation d'oxydes mixtes à base de bismuth au départ de complexes de type polyaminocarboxylate" Louvain-la-Neuve, **2002**; Thèse de doctorat.
185. Kruczek, M., Talik, E., Sakowska, H., Szyrski, W., Ujma, Z., Skrzypek, D. *J. Cryst. Growth* **2005**, 275, e1715-e1720.
186. Wiame, H., Bois, L., Lharidon, P., Laurent, Y., Grange, P. *Solid State Ionics* **1997**, 101, 755-759.
187. Curelaru, I. M., Suonien, E., Minni, E., Strid, K. G., Ronnhult, T. *J. Lumin.* **1983**, 28, 241-256.
188. Curelaru, I. M., Suoninen, E., Ahlqvist, P., Apell, P., Minni, E., Rönnhult, T., Strid, K.-G. *Phys. Rev. B* **1980**, 22 (10), 4698.

189. Pawlak, D. A., Wozniak, K., Frukacz, Z., Barr, T. L., Fiorentino, D., Seal, S. J. *Phys. Chem. B* **1999**, 103 (9), 1454-1461.
190. Pawlak, D. A., Wozniak, K., Frukacz, Z., Barr, T. L., Fiorentino, D., Hardcastle, S. J. *Phys. Chem. B* **1999**, 103 (17), 3332-3336.
191. Vasquez, R. P. J. *Electron Spectrosc. Rel. phenom.* **1990**, 50 (1-2), 167-170.
192. Novosselov, A., Talik, E., Pajackowska, A. J. *Alloy. Compd.* **2003**, 351 (1-2), 50-53.
193. Narula, C. K., Haack, L. P., Chun, W., Jen, H. W., Graham, G. W. J. *Phys. Chem. B* **1999**, 103 (18), 3634-3639.
194. He, H., Dai, H., Au, C. T. *Catal. Today* **2004**, 90 (3-4), 245-254.
195. Cybulski, A.; Moulijn, J. A.; Sharma, M. M.; Sheldon, R. A. "Catalysis In Fine Chemicals". In *Fine Chemicals Manufacture: Technology and Engineering*, Elsevier: Amsterdam, **2001**.
196. Chen, K. D., Bell, A. T., Iglesia, E. J. *Phys. Chem. B* **2000**, 104 (6), 1292-1299.
197. Skaggs, S. R. *High Temp. Sci.* **1977**, 9 (3), 197-207.
198. Jang, M. S., Lee, M. S., Lee, H. C., Hur, J. W., Kim, H. K., Kang, K. Y. *Ferroelectrics* **1990**, 109, 185-190.
199. Touboul, M., Vachon, C. *Thermochim. Acta* **1988**, 133, 61-66.
200. Blin, J. L., Lorriaux-Rubbens, A., Wallart, F., Wignacourt, J. P. J. *Mater. Chem.* **1996**, 6 (3), 385-389.
201. Lorriaux-Rubbens, A., Corset, J., Ghamri, J., Baussart, H. *Advanced Materials Research* **1994**, 1-2, 433-446.
202. Pan, G. H., Song, H. W., Bai, X., Liu, Z. X., Yu, H. Q., Di, W. H., Li, S. W., Fan, L. B., Ren, X. G., Lu, S. Z. *Chem. Mater.* **2006**, 18 (18), 4526-4532.
203. Datta, R. K. J. *Electrochem. Soc.* **1967**, 114 (10), 1057.
204. Ghamri, J., Baussart, H., Lebras, M., Leroy, J. M. J. *Phys. Chem. Solids* **1989**, 50 (12), 1237-1244.
205. Andreetta, M. R. B., de Camargo, A. S. S., Nunes, L. A. O., Hernandez, A. C. J. *Cryst. Growth* **2006**, 291, 117-122.
206. Blasse, G., Bril, A. J. *Chem. Phys.* **1969**, 50 (7), 2974.
207. Errandonea, D., Manjon, F. J. *Mater. Res. Bull.* **2009**, 44 (4), 807-811.
208. Morozov, V. A., Mironov, A. V., Lazoryak, B. I., Khaikina, E. G., Basovich, O. M., Rossell, M. D., Van Tendeloo, G. J. *Solid State Chem.* **2006**, 179 (4), 1183-1191.

209. Giuseppetti, G., Tadini, C. *TMPM* **1978**, 25, 57.
210. Yokogawa, Y., Yoshimura, M., Somiya, S. *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22 (11), 1449-1456.
211. Kozak, G., Raykova, V. *Proceedings of the 26th International annual Conference of ICT (Pyrotechnics)* **1995**, 47, 1-11.
212. Bayot, D. "Etude de nouveaux complexes hydrosolubles du niobium et de leur mise en oeuvre comme précurseurs d'oxydes multimétalliques"; CIACO: Louvain-la-Neuve, **2005**; Thèse de doctorat.
213. Yamaguchi, O., Matsui, K., Kawabe, T., Shimizu, K. *J. Amer. Ceram. Soc.* **1985**, 68, C275.
214. Limage, H., Traina, K., Vanoerbeek, C., Duvigneaud, P. H., Soupart, J. B., Cloots, R., Vertruyen, B. **2007** *Proc.10th ECerS Conf.* 761-764.
215. Traina, K., Steil, M. C., Pirard, J. P., Henrist, C., Rulmont, A., Cloots, R., Vertruyen, B. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27, 3469-3474.
216. Hussain, S., Keary, C., Craig, D. Q. M. *Polymer* **2002**, 43, 5623-5628.
217. Sarkar, N. *Carbohydr. Polym.* **1995**, 26, 195-203.
218. PerezMarcos, B., Ford, J. L., Armstrong, D. J., Elliott, P. N. C., Rostron, C., Hogan, J. E. *J. Pharm. Sci.* **1996**, 85, 330-334.
219. Nilsson, S. *Macromolecules* **1995**, 28, 7837-7844.
220. Basumallick, L., Ji, J. A., Naber, N., Wang, Y. J. *J. Pharm. Sci.* **2009**, 98 (7), 2464-2471.
221. Burdock, G. A. *Food Chem. Toxicol.* **2007**, 45, 2341-2351.
222. Schulz, M. B., Daniels, R. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2000**, 49, 231-236.
223. Soare, L. C., Bowen, P., Lemaitre, J., Hofmann, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (36), 17763-17771.
224. Jongen, N., Bowen, P., Lemaitre, J., Valmalette, J. C., Hofmann, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 226 (2), 189-198.
225. Yamashita, T., Alarco, J. A., Riches, J., Bhargava, A., Barry, J. C., Mackinnon, I. D. R. *Physica C* **1998**, 298 (3-4), 159-165.
226. Rullens, F., Laschewsky, A., Devillers, M. *Chem. Mater.* **2006**, 18 (3), 771-777.
227. Gaboriaud, R. J., Pailloux, F., Guerin, P., Paumier, F. *Thin Solid Films* **2001**, 400, 106-110.
228. Wang, X. J., Zhang, L. D., Zhang, J. P., He, G., Liu, M., Zhu, L. Q. *Mater. Lett.* **2008**, 62, 4235-4237.
229. Rao, R. P. *Solid State Comm.* **1996**, 99 (6), 439-443.

-
230. Kumar, A., Singh, P., Kulkarni, N., Kaur, D. *Thin Solid Films* **2008**, 516, 912-918.
231. Watanabe, H., Itoh, K., Matsumoto, O. *Thin Solid Films* **2001**, 386, 281-285.
232. Su, Q., Lan, W., Wang, Y. Y., Liu, X. Q. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 4177-4179.
233. Bai, G. R., Zhang, H., Foster, C. M. *Thin Solid Films* **1998**, 325, 115-122.
234. Korzenski, M. B., Lecoecur, P., Mercey, B., Raveau, B. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1545-1551.
235. Kang, W. Y., Park, J. S., Kim, D. K., Suh, K. S. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2001**, 22, 921-924.
236. Yi, S., Bae, J. S., Choi, B. C., Shim, K. S., Yang, H. K., Moon, B. K., Jeong, J. H., Kim, J. H. *Opt. Mater.* **2006**, 28, 703-708.
237. Wang, F., Zhu, S. N., Cheah, K. W. J. *Appl. Phys.* **2006**, 99, 096103-1-096103-3.
238. Shim, K. S., Yang, H. K., Moon, B. K., Jeong, J. H., Yi, S. S., Kim, K. H. *Appl. Phys. A* **2007**, 88, 623-626.
239. Milev, D. R., Atanasov, P. A., Dikovska, A. O., Dimitrov, I. G., Petrov, K. P., Avdeev, G. V. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 8250-8253.
240. Yang, H. K., Chung, J. W., Moon, B. K., Choi, B. C., Jung, J. H., Yi, S. S., Kim, J. H., Kim, K. H. *Surf. Rev. Lett.* **2007**, 14, 873-878.
241. Yang, H. K., Shim, K. S., Moon, B. K., Choi, B. C., Jeong, J. H., Yi, S. S., Kim, J. H. *Thin Solid Films* **2008**, 516, 5577-5581.
242. Li, H. X., Wu, X., Song, R. G. *Mater. Charact.* **2008**, 59, 1066-1069.
243. Yang, H. K., Chung, J. W., Moon, B. K., Choi, B. C., Jeong, J. H., Yi, S. S., Kim, J. H. *Appl. Phys. A* **2008**, 92, 337-340.
244. Cali, C., Cornacchia, F., Di Lieto, A., Marchetti, F., Tonelli, M. *Opt. Mater.* **2009**, 31, 1331-1333.
245. Jang, K. H., Sung, W. K., Kim, E. S., Shi, L., Jeong, J. H., Seo, H. J. *J. Lumin.* **2009**, 129, 1853-1856.
246. Yu, M., Lin, J., Wang, Z., Fu, J., Wang, S., Zhang, H. J., Han, Y. C. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2224-2231.
247. Hirano, S., Yogo, T., Kikuta, K., Sakamoto, W., Koganei, H. *J. Amer. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 3041-3044.

248. Bauer, E., Mueller, A. H., Usov, I., Suvorova, N., Janicke, M. T., Waterhouse, G. L. N., Waterland, M. R., Jia, Q. X., Burrell, A. K., McCleskey, T. M. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4704-4707.
249. Xu, H. Y., Wang, H., Jin, T. N., Yan, H. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 65-69.
250. Vanhardeveld, R. M., Gunter, P. L. J., Vanijzendoorn, L. J., Wieldraaijer, W., Kuipers, E. W., Niemantsverdriet, J. W. *Appl. Surf. Sci.* **1995**, *84*, 339-346.
251. da Costa, G. C., Simões, A. Z., Gasparotto, G., Zaghetto, M. A., Stojanovic, B., Cilense, M., Varela, J. A. *Mater. Res.* **2003**, *6* (3), 347-351.
252. Bernardi, M. I. B., Soledade, L. E., Santos, I. A., Leite, E. R., Longo, E., Varela, J. A. *Thin Solid Films* **2002**, *405*, 228-233.
253. Maia, L. J. Q., Ibanez, A., Ortega, L., Mastelaro, V. R., Hernandez, A. C. *J. Nanopart. Res.* **2008**, *10*, 1251-1262.
254. Wang, J. M., Lu, Z., Chen, K. F., Huang, X. Q., Ai, N., Hu, J. Y., Zhang, Y. H., Su, W. H. *J. Power Sources* **2007**, *164*, 17-23.
255. Weber, I. T., Garel, M., Bouquet, V., Rousseau, A., Guilloux-Viry, M., Longo, E., Perrin, A. *Thin Solid Films* **2005**, *493*, 139-145.
256. Lua, Y. Y., Cao, X. P., Rohrs, B. R., Aldrich, D. S. *Langmuir* **2007**, *23*, 4286-4292.
257. Pedley, M. E., Davies, P. B. *Vib. Spectrosc.* **2009**, *49*, 229-236.
258. Repka, M. A., Gutta, K., Prodduturi, S., Munjal, M., Stodghill, S. P. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2005**, *59*, 189-196.
259. Sakellariou, P., Rowe, R. C. *Int. J. Pharm.* **1995**, *125*, 289-296.
260. Devillers, M., Dupuis, O., Janosi, A., Soumillion, J. P. *Appl. Surf. Sci.* **1994**, *81* (1), 83-93.
261. Parajon-Costa, B. S., Piro, O. E., Pis-Diez, R., Castellano, E. E., Gonzalez-Baro, A. C. *Polyhedron* **2006**, *25* (15), 2920-2928.
262. Piro, O. E., Baran, E. J. *J. Chem. Crystallogr.* **1997**, *27* (8), 475-479.
263. Gao, X. T., Bare, S. R., Weckhuysen, B. M., Wachs, I. E. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (52), 10842-10852.
264. Panitz, J. C., Wokaun, A. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (47), 18357-18362.
265. Klisinska, A., Mamede, A. S., Gaigneaux, E. M. *Catal. Today* **2007**, *128* (3-4), 145-152.
266. Lo, C. L., Duh, J. G., Chiou, B. S., Peng, C. C., Ozawa, L. *Mat. Chem. Phys.* **2001**, *71* (2), 179-189.

-
267. Chander, H. *Mater. Sci. Eng. R.* **2005**, 49 (5), 113-155.
268. Zhang, H., Xu, Y., Yang, W., Li, Q. G. *Chem. Mater.* **2007**, 19 (24), 5875-5881.
269. Voisin, P., Ribot, E. J., Miraux, S., Bouzier-Sore, A. K., Lahitte, J. F., Bouchaud, V., Mornet, S., Thiaudiere, E., Franconi, J. M., Raison, L., Labrugere, C., Delville, M. H. *Bioconjugate Chem.* **2007**, 18, 1053-1063.
270. Na, H. B., Song, I. C., Hyeon, T. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2133-2148.
271. Wang, W. N., Widiyastuti, W., Ogi, T., Lenggoro, I. W., Okuyama, K. *Chem. Mater.* **2007**, 19 (7), 1723-1730.
272. Fu, Z. L., Zhou, S. H., Pan, T. Q., Zhang, S. Y. *J. Lumin.* **2007**, 124 (2), 213-216.
273. Nayak, A., Sahoo, R., Debnath, R. *J. Mater. Res.* **2007**, 22 (1), 35-39.
274. Bhargava, R. N., Gallagher, D., Hong, X., Nurmikko, A. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72 (3), 416-419.
275. Singh, N. S., Ningthoujam, R. S., Yaiphaba, N., Singh, S. D., Vatsa, R. K. *J. Appl. Phys.* **2009**, 105 (6).
276. Singh, N. S., Ningthoujam, R. S., Luwang, M. N., Singh, S. D., Vatsa, R. K. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 480 (4-6), 237-242.
277. Singh, N. S., Ningthoujam, R. S., Devi, L. R., Yaiphaba, N., Sudarsan, V., Singh, S. D., Vatsa, R. K., Tewari, R. *J. Appl. Phys.* **2008**, 104 (10).
278. Ningthoujam, R. S., Singh, L. R., Sudarsan, V., Singh, S. D. *J. Alloy. Compd.* **2009**, 484 (1-2), 782-789.
279. Jia, C. J., Sun, L. D., Yan, Z. G., Pang, Y. C., Lü, S. Z., Yan, C. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 18, 2626-2635.
280. Chen, L. M., Liu, Y. N., Huang, K. L. *Mater. Res. Bull.* **2006**, 41 (1), 158-166.
281. Haase, M., Riwozki, K., Meyssamy, H., Kornowski, A. *J. Alloy. Compd.* **2000**, 303, 191-197.
282. Wu, X. C., Tao, Y. R., Mao, C. J., Liu, D. J., Mao, Y. Q. *J. Cryst. Growth* **2006**, 290 (1), 207-212.
283. Li, Y. H., Hong, G. Y. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178 (3), 645-649.
284. Huignard, A., Buissette, V., Laurent, G., Gacoin, T., Boilot, J. P. *Chem. Mater.* **2002**, 14 (5), 2264-2269.
285. Althues, H., Simon, P., Kaskel, S. J. *Mater. Chem.* **2007**, 17 (8), 758-765.
286. De Canck, E., Lapeire, L., De Clercq, J., Verpoort, F., Van Der Voort, P. *Langmuir* **2010**, 26 (12), 10076-10083.

287. Clark, J. H., Macquarrie, D. J. *Chem. Comm.* **1998**, (8), 853-860.
288. Kurusu, Y. *Chin. J. Polym. Sci.* **1999**, 17 (1), 1-12.
289. Wei, G., Sasage, N., Kusanagi, Y., Fujiki, K., Yamauchi, T., Tsubokawa, N. *J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem.* **2008**, 46, 4218-4226.
290. Ogawa, K., Chemburu, S., Lopez, G. P., Whitten, D. G., Schanze, K. *S. Langmuir* **2007**, 23 (8), 4541-4548.
291. Lebret, V., Raehm, L., Durand, J. O., Smaïhi, M., Werts, M. H. V., Blanchard-Desce, M., Methy-Gonnod, D., Dubernet, C. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2008**, 48 (1-2), 32-39.
292. Ruiz-Hitzky, E. *Chem. Rec.* **2003**, 3 (2), 88-100.
293. Ayadim, M., Habib Jiwan, J. L., Soumilion, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (44), 10436-10437.
294. Ayadim, M., Habib Jiwan, J. L., deSilva, A. P., Soumilion, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37 (39), 7039-7042.
295. Paul, S., Clark, J. H. *Green Chem.* **2003**, 5 (5), 635-638.
296. Timofte, R. S., Woodward, S. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45 (1), 39-42.
297. Divya, V., Biju, S., Varma, R. L., Reddy, M. L. P. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20 (25), 5220-5227.
298. Bruno, S. M., Coelho, A. C., Ferreira, R. A. S., Carlos, L. D., Pillinger, M., Valente, A. A., Ribeiro-Claro, P., Goncalves, I. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3786-3795.
299. Wang, L. Y., Li, Y. D. *Small* **2007**, 3 (7), 1218-1221.
300. Yan, B., Li, Y. *Dalton Trans.* **2010**, 39 (6), 1480-1487.
301. Li, Y. J., Yan, B. *Dalton Trans.* **2010**, 39 (10), 2554-2562.
302. Taylor, K. M. L., Lin, W. B. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19 (35), 6418-6422.
303. Naïk, A. "Synthesis of multi-dentate chelating ligand & its alkoxysilyl derivative"; UCL, Louvain-la-Neuve, **2010**; Rapport interne.
304. Stöber, W., Fink, A., Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26 (1), 62-69.
305. Okudera, H., Hozumi, A. *Thin Solid Films* **2003**, 434 (1-2), 62-68.
306. He, Y. J., Yu, X. Y. *Mater. Lett.* **2007**, 61 (10), 2071-2074.
307. Green, D. L., Lin, J. S., Lam, Y. F., Hu, M. Z. C., Schaefer, D. W., Harris, M. T. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 266 (2), 346-358.
308. Takei, T., Kato, K., Meguro, A., Chikazawa, M. *Colloids Surf. , A* **1999**, 150 (1-3), 77-84.

-
309. Mueller, R., Kammler, H. K., Wegner, K., Pratsinis, S. E. *Langmuir* **2003**, *19*, 160-165.
310. Berthod, A. *J. Chromatogr.* **1991**, *549* (1-2), 1-28.
311. Yokoi, T., Wakabayashi, J., Otsuka, Y., Fan, W., Iwama, M., Watanabe, R., Aramaki, K., Shimojima, A., Tatsumi, T., Okubo, T. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (15), 3719-3729.
312. Viola-Villegas, N., Doyle, R. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1906-1925.
313. Jacques, V., Gilsoul, D., Comblin, V., Desreux, J. F. *J. Alloy. Compd.* **1997**, *249* (1-2), 173-177.
314. Frei, R. W.; Frodyma, M. M.; Lieu, V. T. "Diffuse Reflectance spectroscopy". In *Comprehensive Analytical Chemistry IV*, Svehla, G., Ed.; Elsevier: Amsterdam, **1975**; pp 263-344.
315. Torres, S., Martins, J. A., Andre, J. P., Pereira, G. A., Kiraly, R., Brucher, E., Helm, L., Toth, E., Geraldès, C. F. G. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007* (35), 5489-5499.
316. Torres, S., Martins, J. A., Andre, J. P., Geraldès, C. F. G. C., Merbach, A. E., Toth, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (3), 940-948.