



HAL
open science

Monocristaux YVO4:Ln à l'échelle nanométrique : Mécanismes de fluorescence et “ upconversion ”

Geneviève Mialon

► **To cite this version:**

Geneviève Mialon. Monocristaux YVO4:Ln à l'échelle nanométrique : Mécanismes de fluorescence et “ upconversion ”. Physics [physics]. Ecole Polytechnique X, 2009. English. NNT: . pastel-00005661

HAL Id: pastel-00005661

<https://pastel.hal.science/pastel-00005661>

Submitted on 6 Jan 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse présentée pour obtenir le titre de

Docteur de L'Ecole Polytechnique

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Geneviève MIALON

Monocristaux $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ à l'échelle nanométrique : Mécanismes de fluorescence et « upconversion »

Soutenue le 15 Octobre 2009, devant le jury composé de :

J.-F. ROCH	Professeur (ENS Cachan)	Président
C. DUJARDIN	Professeur (Université Lyon 1)	Rapporteur
F. GRASSET	Maître de Conférences (Université Rennes 1)	Rapporteur
A. ALEXANDROU	Directrice de Recherches (Ecole Polytechnique)	Examineur
T. GACOIN	Directeur de Recherches (Ecole Polytechnique)	Directeur de Thèse
J.-P. BOILOT	Professeur (Ecole Polytechnique)	Directeur de Thèse

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier les membres du jury qui ont évalué mon travail pour m'accorder le titre de docteur : Jean-François Roch qui m'a fait l'honneur de présider cette commission, Christophe Dujardin et Fabien Grasset pour avoir accepté le rôle de rapporteurs, et les responsables du projet, Antigoni Alexandrou et mes deux directeurs de thèse Thierry Gacoin et Jean-Pierre Boilot.

Je tiens d'ailleurs à remercier chaleureusement Thierry et Jean-Pierre pour leur accueil au sein du groupe de « Chimie du Solide ». Je leur suis très reconnaissante de la confiance, de l'autonomie et du soutien qu'ils m'ont accordé au cours de ces trois années. En particulier, merci à Thierry pour son enthousiasme scientifique et Jean-Pierre pour son sens de la pédagogie, cela m'a souvent aidé lors des conf' que j'ai pu faire.

Cette thèse s'est déroulée au laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique. Je tiens à remercier François Ozanam pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. J'en profite pour remercier également tous les membres du laboratoire, permanents ou non, qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ces trois années de thèse. Je tiens exprimer ma gratitude à Didier et Dominique avec qui j'ai partagé mon bureau et qui m'ont supportée au cours de cette thèse.

Merci au personnel ITA qui participe fortement au bon fonctionnement du laboratoire et qui fait de PMC un laboratoire très agréable.

Merci aux nombreux thésards et post-docs, anciens ou actuels, pour les bons moments passés ensemble et pour l'ambiance qu'ils mettent au sein du labo. En particulier, je voudrais remercier les thésards et post-docs du groupe de chimie pour tout ce que nous avons partagé ensemble en salle de manips, ou en pause café, ou à la cantine, ou durant les nombreux pots, ou durant les trajets du RER... : Lauriane, Gabriel, Domitille (qui m'a formé sur ce sujet), Cédric, Anne-Laure, Caroline, Laetitia, Rodaina, Audrey, Lorraine, Rodolphe, Mathieu, Géraldine, Morgan (bon courage pour la soutenance), François, Hugues, Amélie, Joëlle, Morgane, Charlotte, Blaise et Sébastien (assimilé à un thésard ou post-doc, il choisira).

Merci à Fouad pour avoir pris le temps de me former au MEB.

Merci à Isabelle et ses conseils en diffraction RX.

Merci à Géraldine, fraîchement embauchée au CNRS, pour son intérêt pour mon travail de thèse et qui m'a aidée sur les dernières manips de caractérisation d'upconversion (malheureusement non présentes dans ce manuscrit)

Un immense merci à Mélanie pour tout le travail qu'elle a accompli durant toutes ces années de thèse, souvent ingrat mais ô combien indispensable. Je n'ai

d'ailleurs pas assez de mots pour exprimer toute ma reconnaissance pour tout ce qu'elle a accompli.

Cette thèse m'a également permis de rencontrer de nombreuses personnes extérieures à PMC à travers de collaborations aussi riches scientifiquement qu'humainement.

Tout d'abord, je voudrais remercier toute l'équipe d'Antigoni au LOB pour tout le travail effectué sur l'utilisation de ces nanoparticules en biologie. En particulier, je voudrais témoigner ma gratitude à Antigoni pour son soutien et son écoute durant toute ma thèse malgré son emploi du temps souvent très serré. Merci aux thésards d'Antigoni pour les discussions que nous avons pu avoir, scientifiques ou non ainsi que pour les manip réalisées conjointement : Didier (le 1^{er} thésard et pas le moindre à observer ces particules), Liem (pour ses manip H_2O_2), Silvan (pour les manip de déclin et d'upconversion), Markus (pour le dosage FITC réalisé à la dernière minute avant le dépôt de ce manuscrit).

Je remercie François Beuneu du LSI pour son aide pour les mesures de RPE que je n'ai malheureusement pas pu mettre dans ce manuscrit.

Je suis très reconnaissante à Christophe Dujardin lorsqu'il m'a accueillie et aidée à Lyon pour l'étude des propriétés optiques de $YVO_4:Eu$.

Je tiens à remercier le professeur Richard S. Meltzer et Sergey Feofilov qui m'ont accueilli au laboratoire de « Physics and Astronomy, University of Georgia » (Athens, USA) durant un mois et demi pour me faire découvrir autre chose que les nanoparticules YVO_4 , ainsi que la vie américaine.

Merci également à Daniel Collins et au professeur R. Taylor pour leur accueil enthousiaste à Oxford ainsi que leur précieuse aide pour les dernières caractérisations d'upconversion.

De manière plus personnelle, je tiens à remercier tous mes amis PC1 avec lesquels j'ai partagé les joies et peines que peut entraîner une thèse. Bon courage à ceux qui ne sont pas encore docteurs. Merci en particulier pour ceux qui ont fait le déplacement jusqu'à Palaiseau pour me soutenir ce jour-là : Nono de Toulouse, Ibon de Utrecht, Hélène de Londres, Max de Bordeaux (en pensée, j'en suis sûre), Solène de Paris et Franceii des Ulis.

Enfin, je remercie du fond du coeur ma famille pour leur soutien et leur confiance sans faille au cours de toutes mes études, quoi que je leur en dise. Merci à Damien qui supporte mon stress quotidien depuis bientôt 6 ans et qui m'a beaucoup aidé à prendre du recul durant cette thèse.

Table des matières

Chapitre 1. Contexte et état de l'art	9
I. Intérêt du « nano »	10
II. Nanocristaux : Synthèse et limites	13
II.A. « Top-down » : voie physique	13
II.B. « Bottom-up » : voie chimique	14
III. Les nanoparticules d'oxydes dopés terres rares	17
III.A. Les avantages des oxydes dopés par des lanthanides	17
III.B. Synthèses des particules $YVO_4:Ln^{3+}$	18
III.C. Etat de l'art au laboratoire	20
III.C.1. Applications des nanoparticules dopées par Ln^{3+}	20
III.C.2. Limitations	22
III.C.3. Défauts liés à la synthèse	25
Chapitre 2. Synthèse de nanoparticules $YVO_4:Ln^{3+}$	29
I. Chimie des colloïdes	31
I.A. Formation des colloïdes : Modèle de nucléation-croissance	31
I.B. Stabilisation des colloïdes : théorie DLVO	32
I.B.1. Les forces attractives	33
I.B.2. Les forces répulsives	33
II. Synthèse par coprécipitation de $YVO_4:Ln^{3+}$	36
II.A. Formation des nanoparticules $YVO_4:Ln^{3+}$	36
II.A.1. Protocole de synthèse	36
II.A.2. Renforcement de la stabilisation	37
II.B. Caractérisations	37
II.B.1. Caractérisations structurales	37
II.B.2. Etat de dispersion des solutions colloïdales	44
II.C. Conclusions	47
III. Comment améliorer la cristallinité des particules ?	48
III.A. Traitement thermique dans une matrice de silice mésoporeuse	48
III.A.1. La silice mésoporeuse comme milieu de dispersion inerte	49
III.A.2. Protocole	50
III.A.3. Choix de la température de recuit	52
III.A.4. Effet du contre-ion du polymère PAA	55
III.A.5. Dispersion des particules	57
III.B. Caractérisations	60
III.B.1. Cristallinité	60
III.B.2. Taille et morphologie des nanoparticules après recuit	62
III.B.3. Etat de dispersion des solutions colloïdales	65
III.B.4. Observations inattendues	67
III.C. Conclusions	69

Chapitre 3. Propriétés optiques des nanoparticules $YVO_4:Eu$ et $YVO_4:Yb,Er$	71
I. Spectroscopie des terres rares	73
I.A. Présentation des terres rares	73
I.B. Niveaux d'énergie	73
I.C. Processus mis en jeu lors de l'excitation de Ln^{3+}	76
I.C.1. Excitation	76
I.C.2. Désexcitation	76
I.D. Transitions radiatives	77
I.D.1. Règles de sélection des transitions optiques	77
I.D.2. Théorie de Judd-Ofelt	78
I.E. Transitions non radiatives	79
I.E.1. Relaxation multiphonon	80
I.E.2. Transfert d'énergie	81
I.F. Optimum de concentration	85
II. Propriétés optiques de $YVO_4:Eu$	85
II.A. Généralités	85
II.B. Excitation des nanoparticules $Y_{1-x}Eu_xVO_4$	89
II.C. Emission des nanoparticules $Y_{1-x}Eu_xVO_4$	89
II.C.1. Transition ${}^5D_0-{}^7F_2$ et largeurs de raies	90
II.C.2. Transition ${}^5D_0 - {}^7F_0$	93
II.C.3. Cas des nanoparticules individuelles	94
II.D. Rendement de luminescence	95
II.D.1. Mesure du rendement quantique des colloïdes	95
II.D.2. Valeurs expérimentales	96
II.D.3. Modélisation	97
II.D.4. Détermination de k_r et k_{nr}	100
II.E. Déclin de fluorescence	102
II.E.1. Valeurs expérimentales	102
II.E.2. Modélisation	103
II.F. Lien entre rendement quantique et temps de vie	106
II.G. Comparaison entre les nanoparticules et le massif	108
II.G.1. Effet de l'indice du milieu	108
II.G.2. Effet de la relaxation non radiative	110
II.H. Conclusions	110
III. Propriétés optiques de $YVO_4:Yb,Er$	113
III.A. Généralités	114
III.B. Emission des nanoparticules $YVO_4:Yb,Er$	122
III.B.1. Sous excitation UV	123
III.B.2. Sous excitation NIR	124
III.C. Conclusion	130
Chapitre 4. Fonctionnalisation et applications biologiques	131
I. Fonctionnalisation	134
I.A. Silicatation	135
I.A.1. Protocole	135
I.A.2. Caractérisations	135

I.B. Fonctionnalisation par condensation de trialkoxysilanes	140
I.B.1. Protocole	141
I.B.2. Caractérisations	142
II. Particule YVO₄:Eu en tant que sonde biologique	151
II.A. Montage optique	151
II.A.1. Observations d'objets luminescents	152
II.A.2. Détection de particules luminescentes uniques	153
II.B. Photostabilité	154
II.C. Optimum d'observation	156
II.D. Diminution de la taille limite de détection	157
III. Conclusion	158
<i>Conclusion générale</i>	<i>159</i>
<i>Annexe</i>	<i>163</i>

Chapitre 1. Contexte et état de l'art

I. Intérêt du « nano »	10
II. Nanocristaux : Synthèse et limites	13
II.A. « Top-down » : voie physique	13
II.B. « Bottom-up » : voie chimique	14
III. Les nanoparticules d'oxydes dopés terres rares	17
III.A. Les avantages des oxydes dopés par des lanthanides	17
III.B. Synthèses des particules $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$	18
III.C. Etat de l'art au laboratoire	20
III.C.1. Applications des nanoparticules dopées par Ln^{3+}	20
III.C.2. Limitations	22
III.C.3. Défauts liés à la synthèse	25

I. Intérêt du « nano »

Nanotechnologies, nanosciences, nanomatériaux... Jamais sans doute le terme «nano», faisant référence au nanomètre (un milliardième de mètre), n'a fait autant parler de lui. En effet, depuis quelques décennies, les chercheurs explorent le comportement de la matière à l'échelle nanométrique, aux frontières de l'échelle atomique (un atome mesure environ 0,1 nm) ce qui en fait un sujet d'étude touchant à la fois à la physique, la chimie et la biologie.¹

Dans le domaine des nanomètres, le matériau n'est constitué que d'agrégats d'atomes ou de molécules. Du fait des dimensions caractéristiques mises en jeu, il apparaît ainsi de nouveaux comportements physico-chimiques de la matière qui sortent des modèles « classiques » du monde macroscopique. Un abaissement du point de fusion,² une dureté exceptionnelle^{3,4} ou encore des propriétés magnétiques,^{5,6} catalytiques⁷ et optiques⁸ originales sont couramment observés. Deux raisons principales permettent généralement d'expliquer ces phénomènes : la diminution de la taille des entités en

¹ Joachim, C. *Nat. Mater.*, **2005**, *4*, 107

² Miao, L.; Bhethanabotla, V. R. & Joseph, B. *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*, 134109

³ Greer, A. L. *Nature*, **1994**, *368*, 688

⁴ Sammakorpi, M *et al. Phys. Rev. B*, **2004**, *70*, 245416

⁵ Lu, A. H.; Salabas, E. L. & Schüth, F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1222

⁶ Néel, L. *Ann. Géophys.*, **1949**, *5*, 99-136

Néel, L. *C. R. Acad. Sci.*, 1949, *228*, 604

⁷ Wang, D.; Xie, T. & Li, Y. *Nano Res*, **2009**, *2*, 30

⁸ Murray, C. B.; Norris, D. J. & Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8706

deçà de la grandeur caractéristique des phénomènes physiques impliqués⁹ et l'augmentation de la contribution des atomes de surface aux propriétés du matériau.¹⁰ De ce fait, la réduction de taille d'un objet à l'échelle de quelques nanomètres se traduit par de fortes modifications de ses propriétés qui dépendent alors de sa taille, de sa forme, de sa structure et de son environnement.

Il est alors apparu dans la littérature scientifique plusieurs sous-champs spécifiques qui étudient ces nouveaux phénomènes et qui se croisent plus ou moins souvent. On peut ainsi citer la « nanobiologie » s'articulant autour des biosciences et de la pharmacologie, les « nanomatériaux » issus de la synthèse des matériaux à l'échelle nanométrique ou encore la « nanoélectronique » qui est issue de la microélectronique. Parallèlement à l'étude des propriétés de ces « nouveaux » matériaux, de nombreux domaines industriels utilisent ou souhaitent utiliser ces objets de taille comprise entre quelques dizaines de nanomètres et un micron, qu'ils soient métalliques, semi-conducteurs, céramiques, polymères ou composites constitués de l'un ou l'autre des éléments cités afin d'en exploiter les propriétés bio-physico-chimiques. On peut ainsi citer les nanoparticules d'oxyde de titane dans les crèmes solaires et les verres autonettoyants, les nanoparticules d'oxydes de fer dans le packaging alimentaire ou dans l'imagerie médicale, les nanoparticules d'oxyde de zinc dans les enduits extérieurs et peintures, les nanoparticules d'oxyde de cérium intervenant comme catalyseur de carburant, les films semi-conducteurs (silicium et arséniure de gallium pour les exemples les plus connus) qui constituent les circuits intégrés... Les potentialités sont nombreuses car les propriétés sont elles-mêmes nombreuses (mécaniques, optiques, électroniques, magnétiques...), ce qui justifie l'étude approfondie de leurs propriétés fondamentales.

Toutefois, dans toutes ces technologies, les systèmes sont plus submicroniques que nanométriques. Si de nombreuses études ont également été menées sur des particules d'un ordre de grandeur encore plus petit (dans la gamme entre 1 et 10 nm), rares sont cependant les applications industrielles qui les exploitent. L'explication en est qu'avec de tels matériaux, les industriels se heurtent encore à des problèmes liés aux difficultés d'élaboration, de manipulation et de conservation de ces matériaux, soit pour éviter une détérioration de la composition chimique et de la structure des particules (oxydation, décomposition), ou pour simplement éviter une agglomération ou une croissance progressive des cristallites, ce qui a pour conséquence de perdre la propriété souhaitée. Par ailleurs, il a été établi que certains objets de taille nanométrique présentent une toxicité différente de celle des mêmes composés sous forme micro ou macroscopique. Cette toxicité peut se révéler d'autant plus dangereuse que les nano-objets peuvent pénétrer dans l'organisme humain par plusieurs voies (respiratoire, cutanée et digestive) contrairement à des objets plus

⁹ Ball, P. & Garwin, L. *Nature*, **1992**, 355, 761

¹⁰ Sudarsan, F. C. J. M.; Herring, R. A. & Raudsepp, M. *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 1332

Chapitre 1

gros.¹¹ Or, en raison du caractère récent de ces nanotechnologies, peu d'études épidémiologiques ont été faites sur les risques apportés par les nanomatériaux sur la santé, freinant ainsi l'implication des industriels sur le développement et l'utilisation des nanomatériaux.

Secteur d'activité	Exemples d'applications actuelles et envisagées
Automobile, aéronautique et espace	matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, antirayures, anticorrosion et antisalissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables
Electronique et communications	mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats
Chimie et matériaux	pigments; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; vitres antisalissures et autonettoyantes ; textiles et revêtements antibactériens et ultrarésistants ; membranes pour la séparation des matériaux (traitement de l'eau) ; couches ou multicouches fonctionnelles (isolation thermique)
Santé, pharmacie, biomédical et biotechnologie	appareils et moyens de diagnostic miniaturisés (kit) et nanodétection ; capteurs multi-fonctionnels ; analyses d'ADN; membranes pour dialyse ; destruction de tumeurs par chauffage; thérapie génique ; microchirurgie et médecine réparatrice : nano-implants et prothèses avec des surfaces adhésives médicales anti-allergènes et biocompatibles ; médicaments et agents actifs sur mesure délivrés uniquement à des organes précis; vaccins oraux
Cosmétique	crèmes solaires transparentes ; pâtes dentifrices plus abrasives
Energie	cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; photosynthèse artificielle (énergie « verte ») ; entreposage d'hydrogène combustible
Environnement et écologie	diminution des émissions de dioxyde de carbone; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; couches non toxiques fonctionnelles de capteurs pour la dépollution environnementale ; récupération et recyclage des ressources existantes ; analyseurs chimiques spécifiques
Défense	détecteurs et correcteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes
Secteur manufacturier	ingénierie de précision pour la production de nouvelles générations de microscopes et d'instruments de mesure et de nouveaux outils pour manipuler la matière au niveau atomique

Tableau 1.1: Exemples d'utilisation des nanotechnologies, par secteur d'activité¹¹

¹¹<http://www.inrs.fr/>

II. Nanocristaux : Synthèse et limites

Depuis ces dernières décennies, de nombreuses techniques ont été développées pour synthétiser des matériaux à l'échelle nanométrique. Toutes ont le même souci. Du fait du fort rapport surface sur volume induit par la taille nanométrique, les interactions des atomes de surface avec le milieu extérieur ne sont pas négligeables et peuvent ainsi dégrader les propriétés remarquables du nanomatériau formé. Ainsi toute synthèse de nano-objets doit permettre de contrôler la taille de celui-ci mais aussi de maîtriser son interface avec son environnement. Pour ce faire, il existe deux types d'approche. L'une est fondée sur une vision descendante « top-down » et l'autre une vision ascendante « bottom-up ». La première consiste à partir d'un matériau « massif » (à savoir d'une taille supérieure au micromètre) et de réduire au fur et à mesure la taille de l'objet. L'autre, en revanche, part de l'atome ou de la molécule et se caractérise par une suite de processus qui apportent chacun une partie fondamentale de l'édifice qu'on synthétise.

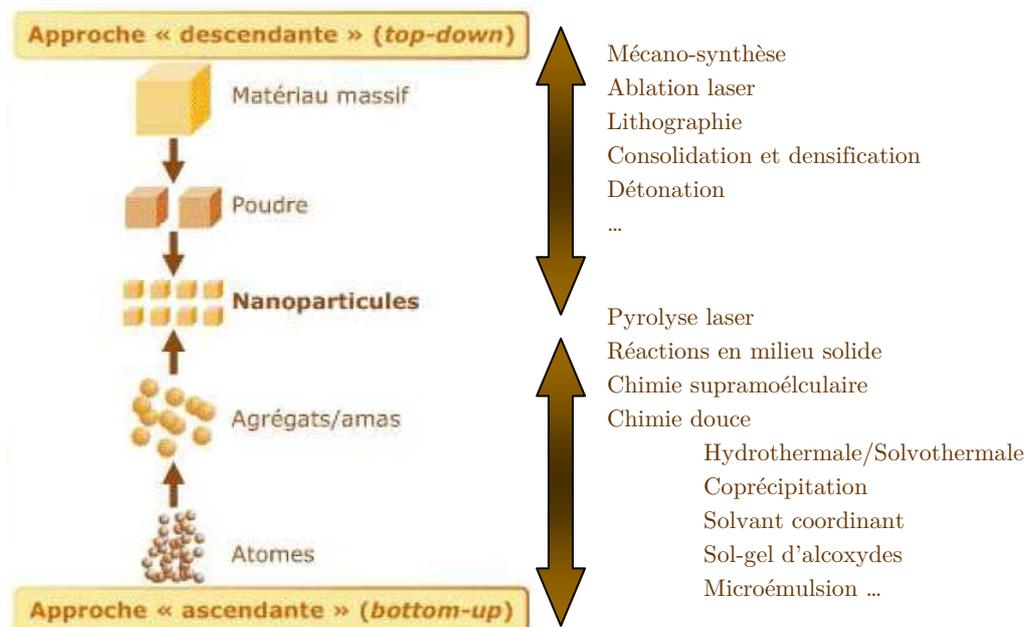


Figure 1.1: Les 2 approches d'élaboration des nano-objets et des nanomatériaux manufacturés¹¹

II.A. « Top-down » : voie physique

L'approche top-down peut être considérée du fait de sa procédure d'exécution comme la voie physique de fabrication des nanomatériaux.

Dans le cadre de la microélectronique avec les circuits intégrés ou de la biotechnologie avec les biopuces, les matériaux sont construits par croissance à partir d'un substrat

ou déposés à partir d'une cible à l'aide d'un canon à électrons, d'une source laser intense, par simple évaporation thermique. La taille des objets et leur disposition sont définies par la lithographie puis par la gravure. L'effort de miniaturisation a d'abord conduit à des composants de dimensions micrométriques et est maintenant descendu en dessous des 100 nm. Ces technologies permettent donc d'intégrer de très nombreux composants (transistors, filtres...). Mais l'inconvénient majeur de cette approche est sa limite de résolution qui dépend des limites de résolutions des techniques employées et de leurs optimisations. Elle peut atteindre, par exemple, quelques dizaines de nanomètres pour la lithographie électronique associée à une gravure mais elle empêche le contrôle de la rugosité de bord ce qui a des conséquences néfastes sur les propriétés des nanostructures.¹²

Il existe également des techniques un peu plus « grossières » pour fabriquer des objets à l'échelle nanométrique. Par exemple, pour synthétiser des nanodiamants, on procède à une détonation d'explosifs (mélange de TNT et d'hexogène) surcarbonés dans un confinement d'eau suivie d'un chauffage progressif sous vide jusqu'à 1500°C. La partie carbone du mélange se transforme sous l'action d'un pic de température et de pression en particules de diamant qui ont une taille de 5 nm.^{13,14} L'inconvénient de cette technique est qu'elle aboutit à une poudre d'agglomérats de particules et que donc il est difficile d'utiliser les nanodiamants à l'échelle de la particule unique.

II.B. « Bottom-up » : voie chimique

L'approche bottom-up, du fait de la procédure d'exécution, est généralement une voie chimique de synthèse de nanomatériaux. Elle exploite les propriétés physico-chimiques des entités élémentaires qui constituent le nano-objet et qui peuvent s'auto-organiser dans un milieu donné ou sur une surface.

Du fait de la multiplicité des réactions possibles mises en jeu et donc du grand nombre de publications sur le sujet, il est difficile d'établir une liste exhaustive de toutes les synthèses par l'approche bottom-up. On peut toutefois distinguer différentes catégories selon la nature de l'entité élémentaire mise en jeu (organique/inorganique) et selon les conditions de synthèse (basse/haute température). On peut ainsi noter la chimie supramoléculaire¹⁵ qui repose sur les

¹² A. Martinez-Gil, thèse de l'Université Paris-Sud XI, **2005**, *Nanostructuration de surfaces de silicium pour guider la croissance auto-organisée de nanostructures métalliques*

¹³ Danilenko, V. V. *Phys. Solid State*, **2004**, *46*, 595

¹⁴ Krueger, A. *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2445

¹⁵ Lehn, J. M. *Leçon inaugurale* au Collège de France, 7 mars 1980

H. Bertrand, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, **2008**, *Hétérocycles aromatiques étendus: variations structurales pour l'auto-assemblage bi-dimensionnel et la reconnaissance d'ADN G-quadruplexe*

Bünzli, J. C. G. & Piguet, C. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 1048

interactions faibles (Van der Waals, hydrogène ...) entre atomes au sein d'une même molécule ou entre molécules elles-mêmes, au sein d'un ensemble moléculaire. Sous des conditions contrôlées, les briques moléculaires s'autoassemblent pour former des édifices complexes de taille nanométrique.

Dans le cadre de l'élaboration de nanomatériaux inorganiques ou hybrides, c'est la voie de la « chimie douce »¹⁶ qui est généralement privilégiée du fait de sa « simplicité » et de sa maîtrise sur le matériau optimal pour une application donnée. Cette chimie met en oeuvre des procédés sol-gel au sens large du terme, basés sur la condensation à température ambiante ou moyenne de précurseurs moléculaires en solution. Ils s'opposent aux méthodes traditionnelles de chimie du solide qui mettent en jeu des réactions à haute température (par exemple la méthode de Czochralski dont la synthèse de monocristal se fait généralement autour de 1500°C). Les principaux avantages de ce type de synthèse résident dans l'homogénéité chimique et cristalline, ainsi que dans le contrôle des étapes de germination et de croissance des particules obtenues. En effet, les précurseurs moléculaires en solution condensent en des systèmes plus réticulés sous l'effet d'une force chimique (par exemple, variation de pH) ou physique (par exemple, augmentation de la température). La versatilité des procédés permet ainsi de préparer des matériaux "taillés sur mesure" par rapport aux applications escomptées pour eux (film, mousse, poudre, monolithe...).

Durant ces dernières années, ces synthèses colloïdales se sont surtout développées pour préparer des particules semi-conductrices¹⁷ ou métalliques¹⁸ avec une taille et forme contrôlée. Pour les semi-conducteurs, par exemple, il est maintenant possible de fabriquer grâce à ces techniques des particules à base de matériaux très divers (CdSe, CdTe, HgS, Si, PbSe, InP...) et aux géométries variables (sphères, bâtonnets, tétrapodes...) (Figure 1.2).¹⁹

Sanchez, C.; Arribart, H. & Giraud-Guille, M. M. *Nat. Mater.*, **2005**,*4*, 277

¹⁶ Rouxel, J.; Tournoux, M. & Brec, R. *Soft Chemistry routes to new Materials*, **1994**

Sanchez, C. Lettre de l'Académie des Sciences n°23

¹⁷ Murray, C. B.; Norris, D. J. & Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8706

Colvin, V. L.; Schlamp, M. C. & Alivisatos, A. P. *Nature*, **1994**, *370*, 354

Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 13226

Michalet, X., *et al. Science*, **2005**, *307*, 538

Mahler, B., *et al. Nat. Mater.*, **2008**, *7*, 659

¹⁸ Türkevich, J., Stevenson, P. & Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.*, **1951**, *11*, 55

Kreibig, U. & Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*, **1996**, Springer-Verlag

Mock, J. J., *et al. J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*, 6755

¹⁹ Manna, L.; Scher, E. C. & Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 12700

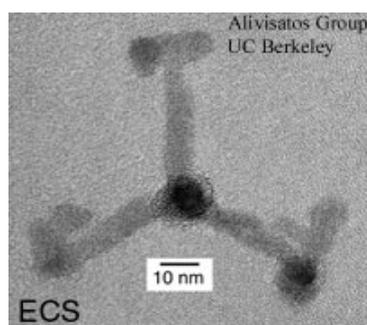


Figure 1.2: Nanocrystal CdSe avec une forme en tétrapode¹⁹

Le contrôle de la taille et de la forme de ces nanomatériaux est primordial puisque leurs propriétés physiques si originales à l'échelle nanométrique n'existent pas pour le matériau à l'état massif. Par exemple, les nanocristaux d'or et d'argent donnent des solutions colloïdales dont la couleur est due à l'absorption bande plasmon surfacique du matériau qui est dépendante du milieu diélectrique, de la taille et de la forme de la cristallite²⁰ (Figure 1.3).

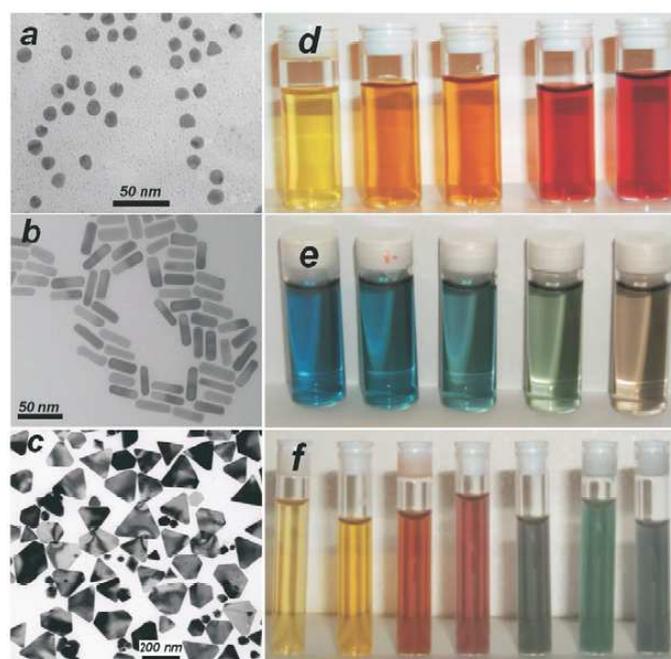


Figure 1.3: (gauche) Images de microscopie électronique en transmission de particules d'or de forme sphérique (a) et bâtonnet (b), et de particules d'argent de forme prismatique (c). (droite) Photographies des solutions colloïdales d'un mélange de nanoparticules d'or et d'argent avec une concentration en or croissante (d), de bâtonnets d'or avec un aspect croissant (e) et de nanoprismes d'argent avec une taille latérale croissante (f)²⁰

²⁰ Liz-Marzán, L. M. *Mater. Today*, **2004**, 7 (2), 26

III. Les nanoparticules d'oxydes dopés terres rares

Si, dans le cas des particules métalliques et semiconductrices, les travaux ont été fortement motivés par la découverte de leurs propriétés originales intrinsèques à la petite taille, de nombreuses études se sont également portées sur un autre type de particules dont les propriétés physiques (optiques, magnétiques ...) du matériau sont moins sensibles à la réduction de la taille et sont bien connues à l'échelle micrométrique. C'est le cas en particulier des oxydes dopés par des lanthanides.²¹

III.A. Les avantages des oxydes dopés par des lanthanides

L'étude de ces nanoluminophores est en effet fortement motivée par la recherche de nouveaux matériaux spécifiques comme par exemple la réalisation de composites luminescents transparents. Ces nanomatériaux possèdent de nombreux avantages comme leur « facilité » de fabrication, leur mise en forme très souple et leur transparence, dans le cas où ils sont suffisamment petits et bien dispersés dans leur milieu. De nombreuses applications ont été ainsi envisagées pour ces nanoparticules luminescentes.²² Les domaines potentiels d'utilisation les plus classiques sont ceux de l'éclairage et des écrans. D'autres applications peuvent être citées comme les scintillateurs RX pour le secteur médical²³ ou les vitrocéramiques transparentes pour les fibres optiques de silice utilisées dans les télécommunications.²⁴ Une autre application particulièrement intéressante de ces nanoluminophores est celui du marquage que ce soit dans le domaine de la sécurité (billets de banque de dernière génération...), dans le domaine de l'environnement (suivi d'eaux interstitielles...) ou celui de la biologie (localisation d'une entité biologique au sein de la cellule...)²⁵ Dans tous ces exemples d'applications, le point clé est la réalisation de nanoparticules individuelles, bien cristallisées, dispersées dans un solvant ou une matrice, et de petite taille (typiquement inférieure à la vingtaine de nanomètres).

²¹ Shionoya, S. & Yen, W. M *Phosphor Handbook*, **1999**, CRC Press

Blasse, G. & Grabmaier, B.C. *Luminescent Materials*, **1994**, Springer-Verlag,

²² Lahmani, M.; Bréchnignac, C. & Houdy, P. *Les nanosciences 2. Nanomatériaux et nanochimie*, **2006**, Belin

²³ Garcia-Murillo, A.; LeLuyer-Urlacher, C.; Dujardin, C.; Pédrini, C. & Mugnier, J. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2003**, *26*, 957

²⁴ G. Dantelle, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, **2006**, *Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides - Matériaux nano-composites luminescents à 1,5 μm*

²⁵ Shen, J.; Sun, L. D. & Yan, C. H. *Dalton Trans.*, **2008**, *42*, 5687

III.B. Synthèses des particules $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$

Pour obtenir une suspension de nanoparticules, deux stratégies sont possibles : soit on synthétise une poudre qu'on redisperse dans un solvant bien choisi (synthèse de poudre), soit on synthétise les nanoparticules directement dans un solvant adapté (synthèse colloïdale). Ces deux techniques ont leurs avantages et inconvénients. Par exemple, les synthèses colloïdales sont limitées aux basses températures (typiquement inférieures à 250°C), ce qui est un obstacle dans la réalisation des luminophores, qui sont le plus souvent des oxydes cristallisant à très haute température (typiquement entre 1000°C et 1500°C) mais on obtient généralement des objets bien dispersés. Au contraire, les synthèses de poudre qui se font à plus haute température permettent d'obtenir facilement des objets cristallisés mais avec un mauvais contrôle de la taille et de la dispersion du fait de la température de synthèse (entre 700°C et 1200°C) qui peut induire un frittage irréversible entre particules.

Le choix fait historiquement au laboratoire au cours de la thèse d'A. Huignard a été de développer une synthèse colloïdale aqueuse de nanoparticules de vanadate d'yttrium dopé par des ions lanthanides.²⁶ Le but était de développer une nouvelle synthèse colloïdale simple et performante, d'apporter une compréhension des phénomènes de luminescence pour des systèmes nanométriques, et de réaliser des matériaux nanocomposites luminescents. Le choix du composé $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ s'est ainsi justifié par ses excellentes propriétés de luminescence sous excitation UV à l'état massif et par le fait qu'il puisse cristalliser à basse température.

Depuis la thèse de A. Huignard, de nombreuses techniques de synthèses se sont développées pour fabriquer ce matériau à l'échelle nanométrique qui s'est révélé très prometteur. Les plus usitées sont les synthèses hydrothermales^{27,28,29,30,31,32,33} et de coprécipitation^{34,35,36} du fait de leurs conditions opératoires « douces ». Bien que les conditions de synthèse (concentration des précurseurs, surfactant, pH, température de synthèse, temps de synthèse...) soient généralement différentes, la taille finale des particules se situe souvent autour de 10 et 60 nm. Les conditions de synthèse jouent

²⁶ A.Huignard, Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2001**, *Nanoparticules de vanadate d'yttrium : synthèse colloïdale et luminescence des ions lanthanides*

²⁷ Riwotzki, K. & Haase, M. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 10129

²⁸ Wu, H.; Xu, H.; Su, Q.; Chen, T. & Wu, M. *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 1223

²⁹ Chen, L. M.; Liu, Y. N. & Huang, K. L. *Mater. Res. Bull.*, **2006**, *41*, 158

³⁰ Wu, X.; Tao, Y.; Song, C.; Mao, C.; Dong, L. & Zhu, J. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 15791

³¹ Ma, J.; Wu, Q. & Ding, Y. M. *Mater. Lett.*, **2007**, *61*, 3616

Wang, G. *et al. J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 17042

³² Kaowphong, S.; Petrykin, V.; Thongtem, S. & Kakihana, M. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2009**, *117*, 273

³³ Zheng, Q. X. *et al. J. Supercrit. Fluids*, **2008**, *46*, 123

³⁴ Huignard, A.; Gacoin, T. & Boilot, J. P. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1090

³⁵ Huignard, A.; Buissette, V.; Laurent, G.; Gacoin, T. & Boilot, J. P. *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 2264

³⁶ Li, Y. H. & Hong, G. Y. S *J. Solid State Chem.*, **2005**, *178*, 645

surtout sur la forme des particules (Tableau 1.2) et donc sur les propriétés de luminescence.^{30,37} Une autre synthèse classique pour les particules céramiques est la méthode dite de Pechini³⁸ qui dans le cas de YVO_4 , donne de bons résultats avec des particules bien cristallisées de 30–50 nm redispersables dans l'éthanol.³⁹ Pour les synthèses solvothermales^{40,41} et les synthèses de poudre,^{42,43,44,45} les particules obtenues sont généralement agglomérées ce qui les rend difficilement utilisables à l'échelle de la particule unique. Pour obtenir des particules YVO_4 en suspension avec une taille inférieure à 10 nm, il existe, à notre connaissance, une seule technique. Celle-ci fait appel à des micelles inverses par microémulsion^{46,47} et a montré son efficacité sur toutes sortes de nanoparticules (métal,⁴⁸ semiconducteur⁴⁹...). Grâce au confinement induit par les gouttelettes dans lesquelles se produit la précipitation des précurseurs et donc la formation de la nanoparticule, la taille peut être parfaitement contrôlée avec une distribution étroite. Pour cette approche, une étape-clé est donc de développer des microémulsions, qui restent stables et transparentes lors de précipitations de particules.

³⁷ Ray, S.; Banerjee, A. & Pramanik, P. *Mater. Sci. Eng., B*, **2009**, 156, 10

³⁸ Pechini, M. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. [3330697], **1967**, US Patent

³⁹ Zhang, H.; Fu, X.; Niu, S.; Sun, G. & Xin, Q. *Mater. Lett.*, **2007**, 61, 308

⁴⁰ Chen, L. M.; Liu, G. C.; Liu, Y. & Huang, K. L. *J. Mater. Process. Technol.*, **2008**, 198, 129

⁴¹ Kaowphong, S. *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, **2009**, 92, S16

⁴² Xu, H.; Wang, H.; Meng, Y. & Yan, H. *Solid State Commun.*, **2004**, 130, 465

⁴³ Zhang, H.; Fu, X.; Niu, S.; Sun, G. & Xin, Q. *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177, 2649

⁴⁴ Zhang, H. W.; Fu, X. Y.; Niu, S. Y. & Xin, Q. *J. Alloys Compd.*, **2008**, 457, 61

⁴⁵ Han, S. D.; Khatkar, S. P.; Taxak, V. B.; Sharma, G. & Kumar, D. *Mater. Sci. Eng. B*, **2006**, 129, 126

⁴⁶ Althues, H.; Simon, P. & Kaskel, S. *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 758

⁴⁷ Sun, L.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Yan, C.; Liao, C. & Lu, Y. *Solid State Commun.*, **2002**, 124, 35

⁴⁸ Lopez-Quintela, M. A.; Rivas, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 158, 446

⁴⁹ Lianos, P.; Thomas, J. K. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 125, 299

	Synthèse	Conditions de synthèse	Taille	Forme	Ref
Colloïde	Coprécipitation	T amb, eau	40 nm	Ovoïde	34
		60°C, eau	10 nm	Sphérique	35
		60°C, eau	5 nm	Sphérique	36
	Hydrothermale	120°C	100 - 200 nm	Ovoïde, Losange	29
		170°C	20 - 50 nm	Sphérique, Bâtonnet, Pomme de Pin	30,31
		200°C	10 - 30 nm	~ Sphérique	27
		140°C - 220°C	10 - 50 nm	~ Sphérique	28
		200°C	40 - 60 nm	Sphérique	32
		380°C	50 nm	Cubique	33
	Solvothermale	150°C, propanol-eau	30 * 60 nm	Ovoïde	40
		150°C - 300°C, méthanol-eau	10 - 20nm (400 - 600nm)	Sphérique (agrégats)	41
	Microémulsion	50°C, eau	1 - 5 nm	Sphérique	46
150°C, autoclave		9 - 50 nm	Ovoïde, Losange	47	
Méthode Pechini	90°C puis 800°C	30 - 50 nm	~ Sphérique	39	
Poudre	Irradiation micro-onde	T amb	5 - 18 nm	~Sphérique	42
	Sol-gel	80°C puis 800°C	20 nm	~ Sphérique	43
		50°C puis 800°C	50 - 100 nm	Pavé	44
	Précipitation puis calcination	60°C puis 600°C	25 nm	Ovoïde	36
	Combustion	500°C	50 nm	~ Sphérique	45

Tableau 1.2: Bilan sur les différentes synthèses des nanoparticules $YVO_4:Ln^{3+}$ avec leurs caractéristiques associées

III.C. Etat de l'art au laboratoire

III.C.1. Applications des nanoparticules dopées par Ln^{3+}

Parallèlement au développement de ces synthèses, les propriétés de luminescence ont été bien évidemment étudiées. Les premiers résultats obtenus sur les particules $YVO_4:Eu^{3+}$ ont montré effectivement que celles-ci étaient globalement

semblables à celles du matériau massif avec une forte émission dans le rouge (619 nm) sous excitation UV (280 nm) ou visible (466 nm).^{27,50} C'est ainsi que durant leurs thèses, V. Buissette et D. Giaume se sont intéressées à l'application de ce type de nanoparticules en exploitant la dispersion des nanocristaux dans un solvant ou une matrice, soit pour réaliser des matériaux transparents et luminescents utilisables dans les systèmes d'éclairage ou d'affichage,⁵¹ soit pour développer de nouvelles sondes biologiques fortement luminescentes et photostables.⁵²

La Figure 1.4 montre deux exemples d'utilisation des particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ réalisées au laboratoire. La Figure 1.4.II. montre une photographie d'un substrat de verre sur lequel on a déposé un film contenant les particules. Sous lumière blanche, le substrat reste bien transparent tandis que sous lampe UV (254 nm), le film luminesce fortement. Les images de la Figure 1.4.III. représentent une image en lumière blanche (gauche) et en fluorescence (droite) d'un cardiomyocyte de grenouille incubé pendant 5 minutes dans une solution Ringer contenant 10^{11} nanoparticules fonctionnalisées par ml, puis rincé par une solution Ringer pure afin d'éliminer toute nanoparticule non attachée à la membrane. La fonctionnalisation des particules s'est faite avec de la guanidine afin qu'il puisse y avoir une interaction spécifique entre les particules et les canaux sodiques de la cellule. L'image en fluorescence montre la présence de nombreux points lumineux représentant les nanoparticules attachées sur la membrane, ainsi qu'une fluorescence diffuse due à l'autofluorescence du cardiomyocyte. Les nanoparticules fonctionnalisées avec de la guanidine réagissent donc bien avec la membrane du cardiomyocyte. Des expériences plus poussées ont montré que les particules fonctionnalisées avec de la guanidine étaient bien greffées de manière spécifique avec les canaux sodiques de la membrane et montrent ainsi la possibilité d'utiliser ces particules comme marqueurs biologiques.

⁵⁰ Huignard, A.; Gacoin, T. & Boilot, J. P. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1090

⁵¹ V. Buissette, Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2004**, *Nanoluminophores d'oxydes dopés par des lanthanides*

⁵² D. Giaume, Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2006**, *Nanoparticules d'orthovanadate d'yttrium : Fonctionnalisation et application comme sondes luminescentes pour la biologie*

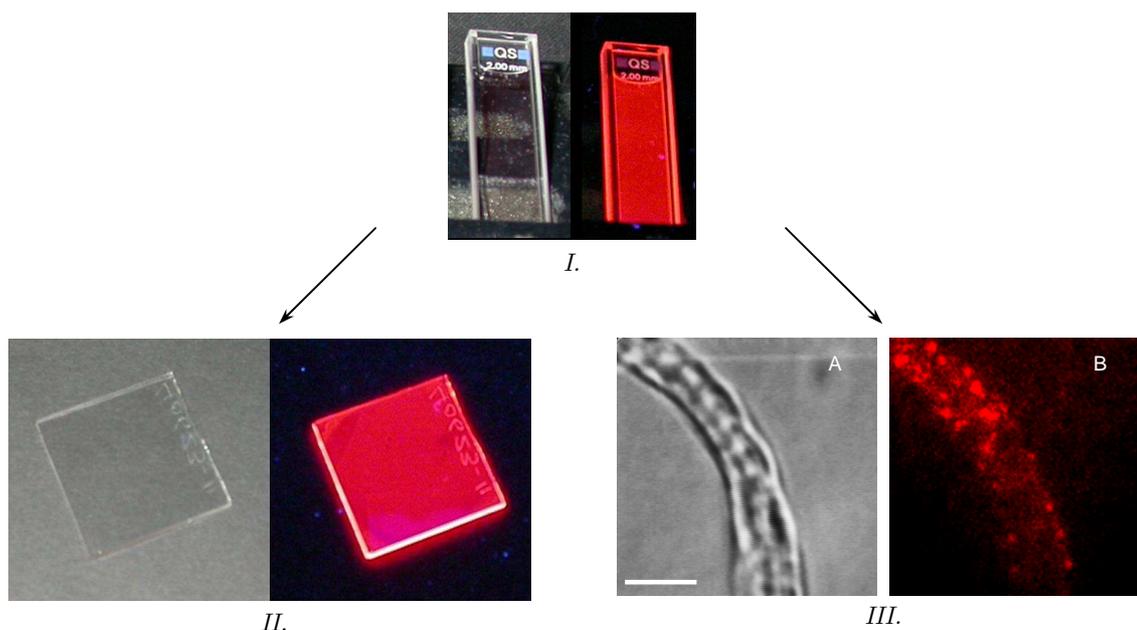


Figure 1.4: Exemples d'applications des nanoluminesphores (I.) Solutions colloïdales de $YVO_4:Eu$ sous lumière blanche (gauche) et sous excitation UV (droite) (II.) Photographie d'un film $YVO_4:Eu$ sur substrat verre sous lumière blanche (gauche) et UV (droite)⁵³ (III.) Cardiomyocyte de grenouille incubé dans une solution Ringer contenant des nanoparticules $YVO_4:Eu$ greffées avec de la guanidine. (A) Image en lumière blanche. (B) Image de fluorescence en champ large. $\lambda_{ex} = 466 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$. Intensité incidente : 5 kW.cm^{-2} ; temps d'intégration : 1 s ; échelle : $5 \mu\text{m}$ ⁵⁴

III.C.2. Limitations

Toutefois, durant les études faites sur les propriétés de luminescence de ces nanocristaux, il est apparu que ces colloïdes présentaient certaines limitations.

a) Rendement de luminescence plus faible que prévu^{55,56}

La première limitation concerne l'efficacité de luminescence. En effet, celle-ci est plus faible pour les solutions colloïdales que pour le matériau massif, comme en témoigne la Figure 1.5. Pour le matériau massif, le rendement de luminescence maximal est de 0,68⁵⁷ pour une concentration en europium de 5% et décroît fortement pour des taux de dopage élevés. En revanche, pour les particules après synthèse, les rendements de luminescence obtenus valent au maximum 0,15 et dépendent peu de la concentration en ions dopants.

⁵³ Buissette, V.; Giaume, D.; Gacoin, T. & Boilot, J. P. *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 529

⁵⁴ Beaurepaire, E. *et al. Nano Lett.*, **2004**, *4*, 2079

⁵⁵ Riwotzki, K. & Haase, M. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 12709

⁵⁶ Ropp, R. C. *J. Electrochem. Soc. Solid State Sci.*, **1968**, *115*, 940

⁵⁷ Ropp, R. C. *Luminescence and the Solid State*, **1991**, Elsevier, Amsterdam

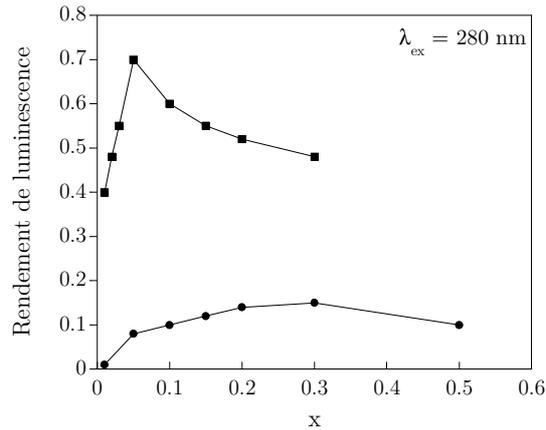


Figure 1.5: Evolution du rendement de luminescence de $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ en fonction du taux d'euprium x (●) pour le colloïde et (■) pour le massif⁵⁶

b) Limite de détection des particules uniques en biologie⁵⁸

C'est ainsi que D. Casanova a montré que, du fait de cette valeur de rendement de luminescence, certaines particules ne pouvaient être observées par leur émission sous microscope optique.⁵⁹

Pour ce faire, il a comparé les populations visualisées sous le microscope électronique à transmission (MET) et sous le microscope optique (MO) utilisé pour les expériences de biologie. Différents clichés de MET ont donc été analysés pour déterminer la 1^{ère} distribution en taille. Pour déterminer la 2^{ème} population, il a étudié les différentes images obtenues par microscopie de fluorescence (Figure 1.6).

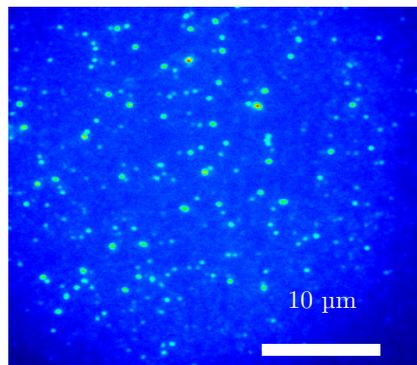


Figure 1.6: Image typique de fluorescence obtenue sous le microscope optique. Les particules sont déposées sur un substrat de verre par spin-coating ($\lambda_{ex} = 466 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$, Temps d'acquisition : 500 ms, Puissance laser : 3-4 kW.cm^{-2})

Il a été démontré que chaque spot lumineux correspond à une nanoparticule individuelle luminescente et qu'il est possible de relier le nombre de photons détectés par seconde du spot N_{det} avec la taille D de la particule selon la formule suivante :

⁵⁸ Casanova, D. *et al. Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 253103

⁵⁹ D. Casanova, Thèse de l'École Polytechnique, **2008**, *Nanoparticules d'oxyde dopées par des ions lanthanides : développements et applications comme sondes biologiques*

$$N_{\text{det}} = q\eta \frac{\sigma I}{h\nu} 4x \frac{4\pi(D/2)^3}{3V} \quad (1.1)$$

avec q le rendement quantique interne de luminescence des particules

η l'efficacité de détection du montage optique (9,6 %)

I l'intensité du faisceau incident (2,8-4,4 kW.cm⁻²)

σ la section efficace d'absorption à 466 nm (1,41.10⁻²¹ cm²)

$h\nu$ l'énergie d'un photon exciteur

x la teneur en europium des particules

D le diamètre équivalent de la nanoparticule

V le volume d'une maille (0,321 nm³)

Ainsi, comme l'intensité du spot dépend de la taille de la particule, celle-ci est donc proportionnelle au nombre de centres émetteurs contenus dans la particule, *i.e.* aux ions europium. Comme le taux de dopage est fixé, ceci implique qu'une grosse particule apparaît plus lumineuse qu'une petite particule.

Ainsi, à partir de clichés tels que la Figure 1.6 et de cette formule, la population des particules détectées par le montage optique peut être déterminée et comparée avec celle obtenue à partir des clichés MET (Figure 1.7, gauche).

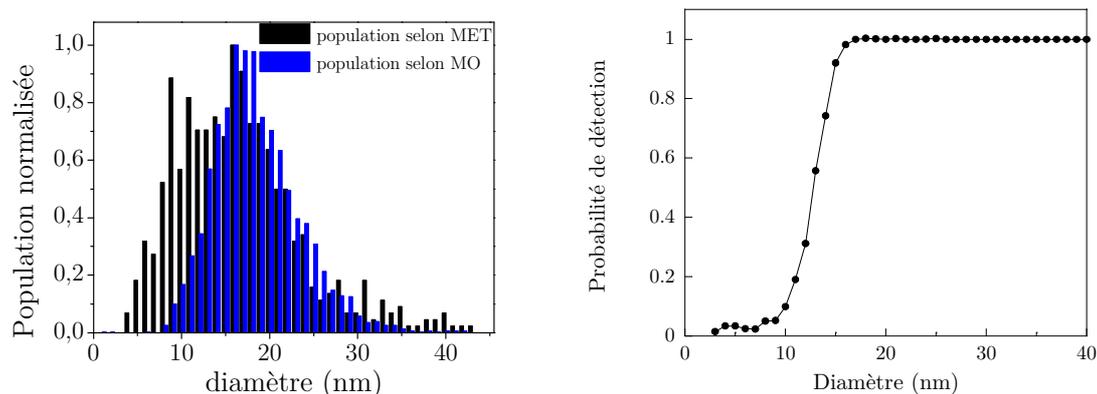


Figure 1.7: (gauche) distribution de la taille des colloïdes (noir) selon le Microscope Electronique en Transmission et (bleu) selon le Microscope Optique. (droite) Evolution de la probabilité de détection du montage optique en fonction de la taille des particules⁵⁸

On remarque que s'il existe une parfaite corrélation entre les deux distributions pour les grandes tailles, la distribution en taille mesurée par MET présente en revanche un nombre de petites particules nettement plus important. Ceci s'explique par le fait que les petites particules, qui ont peu d'ions luminescents, sont difficilement détectables par microscopie de fluorescence du fait du trop faible rapport signal/bruit. Dans le cas de cette expérience ($x = 0.40$ et $q = 0.07$), il a ainsi été montré que le dispositif optique avait une limite de détection de 13 nm (Figure 1.7, droite).

Pour diminuer cette valeur, il faudrait donc augmenter, d'après l'équation (1.1), soit le rendement quantique (q), soit l'efficacité de détection du montage optique (η , difficilement réalisable), soit l'intensité incidente (I).

c) Photostabilité

La deuxième limitation de ces particules concerne leur photostabilité sous excitation continue. En effet, comme le montre la Figure 1.8, une nanoparticule de $YVO_4:Eu^{3+}$ excitée continûment n'émet pas le même nombre de photons au cours du temps. L'évolution de sa photoluminescence décroît selon une loi multiexponentielle et cette photodégradation est d'autant plus forte que l'intensité incidente est forte. Ainsi, si on souhaite utiliser les particules comme marqueurs en biologie, ce phénomène de photodégradation limite dans le temps la durée des expériences.⁶⁰

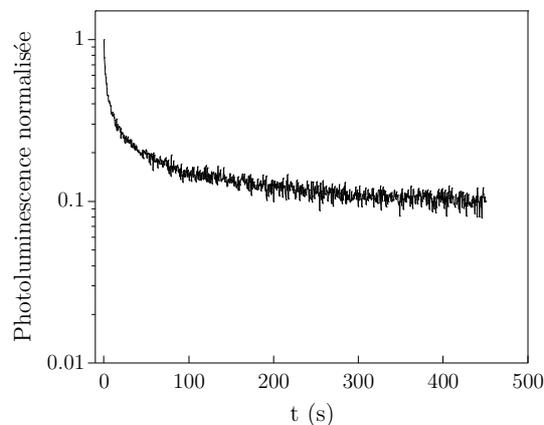


Figure 1.8: Photoluminescence détectée d'une nanoparticule individuelle $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ ($\lambda_{em} = 617\text{ nm}$, $\lambda_{ex} = 466\text{ nm}$, Intensité incidente 15 kW.cm^{-2})

III.C.3. Défauts liés à la synthèse

L'ion Eu^{3+} étant une sonde locale de l'environnement du site occupé par l'ion lanthanide, il a pu être montré que ces limitations étaient dues à des défauts induits par la synthèse colloïdale.⁶¹ Pour mettre en évidence la nature de ces défauts, divers traitements sur les particules ont été réalisés : recuit hydrothermal et/ou transfert dans l'eau lourde (D_2O). On peut ainsi distinguer deux types de défauts : les effets de chimie de surface et les défauts de volume. La 1^{ère} catégorie de défauts est constituée en partie par les groupements hydroxyles qui sont des « quenchers » bien connus de la luminescence des ions lanthanides.⁶² La 2^{ème} est liée à la présence de distorsions structurales induites par la mauvaise cristallisation des particules et résultant des conditions de synthèse à basse température (température ambiante).

⁶⁰ phénomène bien connu en biologie sous le terme de « photoblanchiment » où l'utilisation des colorants organiques comme sondes fluorescentes n'est possible que pour quelques dizaines de secondes d'observation.

⁶¹ Huignard, A. *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 6754

⁶² Kropp, J. L. & Windsor, M. W. *J. Chem. Phys.*, **1965**, 42, 159

Si les particules subissent un recuit hydrothermal à 130°C et sont transférées dans l'eau lourde (D₂O), ces défauts sont en partie éliminés et les propriétés de luminescence sont fortement améliorées comme le montre la Figure 1.9. Le rendement de luminescence augmente pour atteindre la valeur maximale de 0,38 et l'optimum de concentration se décale de 0,30 à 0,15.

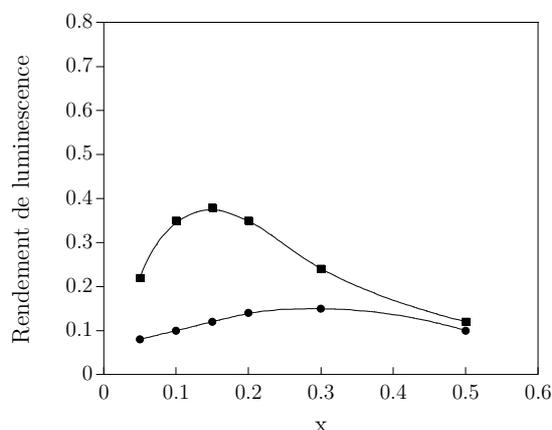


Figure 1.9: Evolution du rendement de luminescence de la solution colloïdale $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ en fonction du taux d'euporium x (●) après synthèse et (■) après recuit hydrothermal (130°C) et transfert dans l'eau lourde

Néanmoins, ces valeurs restent différentes de celles du matériau massif (rendement maximum 0,68 et optimum de concentration autour de 0,05).

Certes, ces limitations induites par la synthèse colloïdale n'empêchent pas d'obtenir des résultats intéressants pour les particules $YVO_4:Eu$ en tant qu'objets luminescents. Mais pour d'autres ions lanthanides tels que le néodyme (Nd) ou le couple ytterbium/erbium (Yb/Er), cet environnement défavorable empêche de voir aisément leurs propriétés de luminescence qui sont particulièrement intéressantes à l'état massif. Par exemple le codopage par Yb^{3+}/Er^{3+} permet d'obtenir des luminophores visibles excités sous infrarouge. Ce phénomène non linéaire appelé « upconversion » suscite beaucoup d'intérêt par les possibilités d'utilisation qu'il offre, notamment en biologie. Du fait de la nocivité des UV pour les tissus cellulaires, les nanoparticules d'oxyde dopées terre rare utilisées comme marqueurs biologiques sont excitées dans le visible mais luminescent beaucoup moins du fait de leur faible coefficient d'absorption dans cette gamme de longueurs d'onde.⁶³ Un tel dopage permettrait d'exciter les nanoparticules à une longueur d'onde pour laquelle le coefficient d'absorption est plus élevé que celui de la longueur d'onde du visible utilisée,⁶⁴ qui est non nocive pour les tissus biologiques et qui éviterait l'autofluorescence de ces derniers.

⁶³ σ (280 nm) = 10^{-17} cm² et σ (466 nm) = $1,4 \cdot 10^{-21}$ cm², thèse V. Buissette, Thèse de l'Ecole Polytechnique, 2004

⁶⁴ σ (980 nm) = $8 \cdot 10^{-20}$ cm², Tolstik, N. A. *et al Appl. Phys. B*, 2007, 86, 275

Comme la synthèse de $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ à basse température conduit à la formation de particules avec des propriétés de luminescence non optimisées, l'objectif de cette thèse a donc été d'améliorer significativement ces propriétés afin d'utiliser les nanoparticules luminescentes dans de nouveaux systèmes, voire même de retrouver les propriétés optiques du matériau massif en solution aqueuse. Nous nous sommes alors proposé de mettre au point un procédé qui n'engendre pas les mêmes défauts induits par la synthèse de coprécipitation. Après avoir cerné les conditions expérimentales que cela impliquait, il s'est alors avéré que seule une synthèse à haute température permet d'atteindre un tel but. Le procédé à mettre en œuvre doit alors remplir plusieurs consignes. La première est de synthétiser des objets de taille comprise entre 10 et 100 nm pour lesquels le nombre d'atomes de surface est faible (en théorie moins de 10% au-dessus de 10 nm) pour limiter les effets de surface. La deuxième est de maintenir un état colloïdal durant la formation des cristallites afin d'éviter la coalescence irréversible qui a lieu généralement dans les procédés à haute température classiques et de pouvoir utiliser aisément les nouvelles particules pour des applications diverses (films, sondes biologiques...). Pour ce faire, la solution adoptée a été de partir de la synthèse des nanoparticules polycristallines et de développer une méthode permettant un traitement thermique de celles-ci tout en maintenant l'état colloïdal durant le chauffage.

Ce mémoire s'organise de la façon suivante. Après un rappel de la synthèse colloïdale des nanocristaux $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$, il sera présenté un procédé original permettant de les disperser dans une matrice solide, d'effectuer un recuit à haute température (1000°C) sans les dégrader et enfin de les récupérer en solution aqueuse colloïdale. L'accent sera porté sur les conséquences de ce procédé sur les propriétés structurales et sur la dispersion des particules après traitement. La suite de ce travail sera consacrée aux propriétés de luminescence des particules traitées thermiquement. En particulier, un modèle sera proposé pour relier l'efficacité de luminescence et les déclin de luminescence de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Suite aux améliorations d'émission observées sur les particules recuites $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sous excitation UV, les particules ont été codopées par les ions Yb^{3+} et Er^{3+} afin d'étudier le phénomène d'upconversion (émission dans le visible sous excitation IR) rarement visible en solution aqueuse. Enfin, le dernier chapitre portera sur l'utilisation de ces nouvelles particules $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ et les potentialités qu'elles offrent en tant que sondes biologiques.

Chapitre 2. Synthèse de nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$

I. Chimie des colloïdes	31
I.A. Formation des colloïdes : Modèle de nucléation-croissance	31
I.B. Stabilisation des colloïdes : théorie DLVO	32
I.B.1. Les forces attractives	33
I.B.2. Les forces répulsives	33
II. Synthèse par coprécipitation de $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$	36
II.A. Formation des nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$	36
II.A.1. Protocole de synthèse	36
II.A.2. Renforcement de la stabilisation	37
II.B. Caractérisations	37
II.B.1. Caractérisations structurales	37
II.B.2. Etat de dispersion des solutions colloïdales	44
II.C. Conclusions	47
III. Comment améliorer la cristallinité des particules ?	48
III.A. Traitement thermique dans une matrice de silice mésoporeuse	48
III.A.1. La silice mésoporeuse comme milieu de dispersion inerte	49
III.A.2. Protocole	50
III.A.3. Choix de la température de recuit	52
III.A.4. Effet du contre-ion du polymère PAA	55
III.A.5. Dispersion des particules	57
III.B. Caractérisations	60
III.B.1. Cristallinité	60
III.B.2. Taille et morphologie des nanoparticules après recuit	62
III.B.3. Etat de dispersion des solutions colloïdales	65
III.B.4. Observations inattendues	67
III.C. Conclusions	69

Ce chapitre est dédié à la synthèse de particules $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ de 40 nm environ parfaitement monocristallines. Celle-ci se déroule en deux temps. La première étape fait appel à la chimie des colloïdes et a été mise au point par A. Huignard. En rappelant le protocole de cette synthèse par coprécipitation à température ambiante, nous allons voir comment ce procédé permet d'engendrer des nanoparticules de 40 nm environ par agrégation d'unités primaires monocristallines plus petites (< 10 nm). La seconde étape consiste alors de recuire à haute température ces particules polycristallines afin d'éliminer les distorsions structurales et joints de grain. Nous verrons donc les détails de synthèse de ces deux étapes et les caractérisations des particules qui s'y sont associées.

I. Chimie des colloïdes

La synthèse des nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ mise au point par A. Huignard fait appel à la chimie des colloïdes. Un *colloïde* désigne toute substance comportant deux phases distinctes, l'une discontinue constituée de « particules » et l'autre continue formant le milieu de suspension. Dans notre cas, il s'agit donc d'une phase solide obtenue par réaction de précipitation en solution.

I.A. Formation des colloïdes : Modèle de nucléation-croissance

De manière générale, lors de la synthèse de particules, on peut distinguer deux processus qui se déroulent plus ou moins de manière concomitante : la formation de germes et la croissance des particules. Il existe plusieurs modèles pour expliquer le mécanisme de ces deux processus.⁶⁵

Le premier modèle, celui de La Mer et Dinegar, est le plus simple.⁶⁶ A partir d'une solution sursaturée d'espèces dissoutes, le processus de précipitation se déroule en trois étapes (Figure 2.1 Courbe I) : une étape de prénucléation, une phase de nucléation et une phase de croissance. Durant la 1^{ère} phase, la concentration des espèces dissoutes (« solutés ») est inférieure à la concentration de sursaturation et aucun précipité ne se forme. Dès lors que cette concentration critique est atteinte, la phase de nucléation commence spontanément avec la formation de germes (nucléation homogène). Si la vitesse de nucléation est beaucoup plus rapide que celle à laquelle le soluté est généré, alors la nucléation fait subitement baisser sa concentration en dessous du seuil de solubilité, stoppant ainsi la nucléation. Dans ces conditions, la phase de nucléation est très brève et est suivie par une 3^{ème} phase avec une croissance uniforme de ces germes. Cette croissance par diffusion du soluté vers les particules peut se faire aussi longtemps que le soluté est généré assez lentement pour ne pas atteindre de nouveau la concentration critique.

⁶⁵ Tartaj, P. *et al. J. Phys. D*, **2003**, 36, R182

⁶⁶ La Mer, V. K. & Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4847

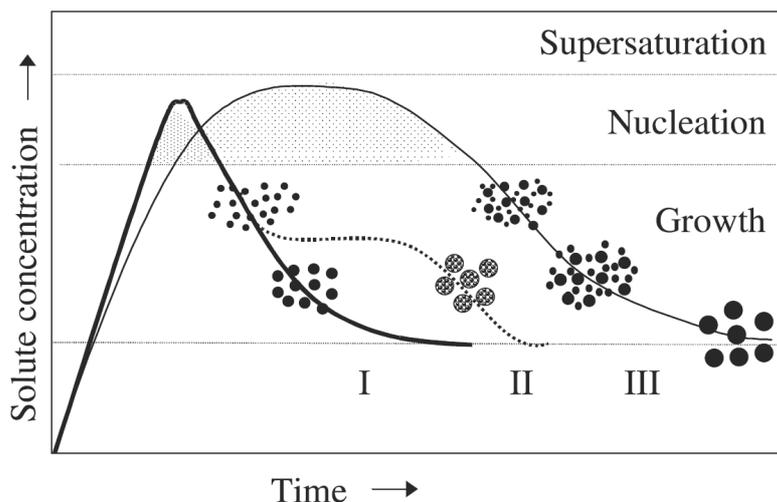


Figure 2.1: Différents modèles expliquant la formation de particules uniformes en taille. I. Modèle de La Mer (nucléation brève puis croissance uniforme par diffusion) II. Modèle d'Ocana (nucléation, croissance et agrégation de plusieurs germes). III. Modèle de Sugimoto (multiples nucléations et croissance par maturation d'Ostwald)⁶⁵

Toutefois il a été montré que ce modèle n'était applicable que dans un nombre limité de cas et ce, souvent seulement dans les premières étapes de la nucléation. En effet, le concept d'une nucléation brève et rapide est souvent inadéquat pour des solutions contenant des espèces chimiques complexes. Si celle-ci n'est pas assez rapide, l'étape de croissance peut débuter alors que la formation des germes est en cours. Le temps de croissance est alors différent d'un germe à l'autre, ce qui aboutit à une forte dispersion en taille des particules formées. Il existe ainsi divers modèles pour expliquer le mécanisme de croissance après la formation des germes :

- Sugimoto et al.⁶⁷ ont développé une théorie basée sur une croissance par coalescence de petits germes instables par un processus du type maturation d'Ostwald (Figure 2.1 Courbe III).

- Ocana et al.⁶⁸ ont proposé un modèle combinant nucléation et agrégation. Dans ce modèle, les particules sont obtenues par agrégation de particules plus petites (Figure 2.1 Courbe II).

I.B. Stabilisation des colloïdes : théorie DLVO

L'état final d'une réaction de précipitation en solution est généralement un précipité formé par l'agglomération non contrôlée des particules. L'obtention d'une solution colloïdale stable de particules ne peut être envisagée que dans certaines conditions, décrites par la théorie DLVO (Deryaguin, Landau, Verwey et Overbeek).

⁶⁷ Sugimoto, T. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1987**, 28, 65

⁶⁸ Ocana, M.; Rodriguez, C. & Serna, C. J. *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 212

Cette théorie s'appuie sur un bilan des forces attractives et répulsives s'exerçant en solution entre particules.⁶⁹

I.B.1. Les forces attractives

Les principales forces attractives entre particules sont les interactions de Van der Waals, dont l'origine provient de la fluctuation de distribution de charge électronique autour d'un atome. L'interaction de deux atomes distants de r est alors de type dipôle induit/dipôle induit et varie en r^{-6} . Dans le cas de deux particules sphériques identiques, Hamaker a montré que ce potentiel attractif s'écrit :

$$V_{\text{vdW}} = -A \frac{a}{12d}$$

avec A la constante de Hamaker qui dépend fortement de la nature des particules et du milieu (généralement entre 0,25 et 25 $k_B T$)

a rayon de la particule

d distance entre les deux particules

La zone d'action des forces de Van der Waals est typiquement comprise entre 0,2 et 10 nm.

I.B.2. Les forces répulsives

Il existe deux types de forces répulsives qui peuvent s'opposer aux forces de Van der Waals et permettre ainsi de stabiliser une solution colloïdale :

- les forces électrostatiques
- l'encombrement stérique

a) Répulsion électrostatique

La répulsion électrostatique est due à l'existence d'une charge nette à la surface des particules. Cette charge peut provenir soit de l'adsorption préférentielle d'ions chargés sur la surface, soit de la dissociation ou de l'ionisation de groupements de surface. Compte tenu de la nécessité de conserver l'électroneutralité au sein de la solution, la situation est complexe et peut être décrite par un modèle de double couche (Figure 2.2) :

– La couche interne se situe au voisinage immédiat de la surface des particules et est appelée couche de Stern. Elle est constituée de contre-ions fortement adsorbés et de molécules de solvant structurées à la surface des particules. Le rayon extérieur de cette couche de Stern correspond sensiblement au rayon hydrodynamique de la particule (délimitation du plan de cisaillement du solvant lorsque la particule est en mouvement). Le potentiel électrique correspondant ϕ_d est sensiblement égal au potentiel zêta ζ mesuré par mobilité électrophorétique des particules.

⁶⁹ Overbeek, J. Th. G. *Colloidal dispersions*, **1982**, J. W. Goodwin (ed.), The Royal Society of Chemistry

– La couche externe est appelée *couche diffuse*. Elle est constituée de contre-ions qui sont soumis au potentiel électrique de la surface et à l'agitation thermique. Au sein de cette couche, le potentiel décroît exponentiellement en fonction de la distance à la surface, avec une distance caractéristique κ^{-1} . κ , qui est l'inverse de la longueur d'écrantage de Debye-Hückel, est proportionnelle à la racine carrée de la force ionique du milieu.

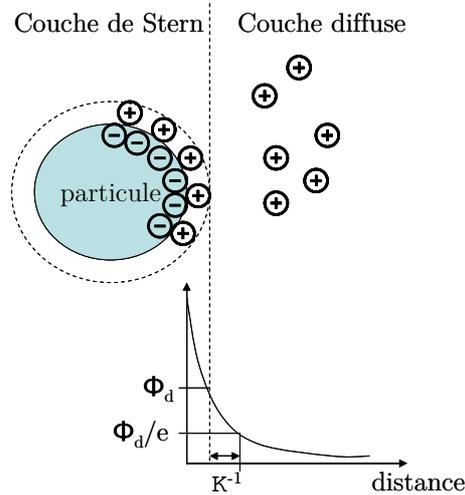


Figure 2.2: Modèle double couche et évolution du potentiel électrique.

Lorsque deux particules chargées sont en interaction, leurs couches diffuses s'interpénètrent, ce qui provoque une augmentation locale de la concentration en contre-ions. Le potentiel répulsif résultant est alors donné approximativement par la relation suivante :⁶⁹

$$V_{\text{élect}} = 2\pi a \epsilon \left(\frac{4RT}{zF} \gamma \right)^2 e^{-\kappa d}$$

avec a rayon de la particule

ϵ constante diélectrique du milieu

z charge des contre-ions

F constante de Faraday

κ inverse de la longueur d'écrantage de Debye-Hückel

d distance entre les deux particules

$\gamma = \tanh\left(\frac{zF\phi_d}{4RT}\right)$ où ϕ_d potentiel électrique à l'interface de la couche de Stern et de la couche diffuse

Le bilan des forces attractives et électrostatiques est reporté sur la Figure 2.3. Aux courtes et aux grandes distances entre particules, ce sont les forces de Van der Waals qui prédominent (minima primaire et secondaire). En revanche, pour des distances voisines de la longueur d'écrantage de Debye-Hückel, la répulsion électrostatique peut prévaloir et conduire à l'existence d'une barrière d'énergie. La

stabilité de la solution colloïdale dépend alors de la comparaison de la hauteur de cette barrière avec l'énergie d'activation thermique $k_B T$.

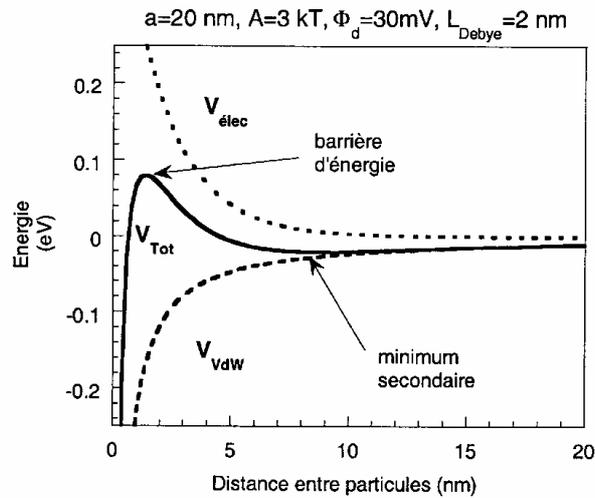


Figure 2.3: Bilan des forces attractives et électrostatiques

La hauteur de cette barrière d'énergie dépend essentiellement de la charge de surface (ζ) des particules et de la force ionique I du milieu, cette dernière fixant la longueur d'écrantage de Debye-Hückel ($L_{Debye} = \kappa^{-1} \sim I^{-1/2}$). Ainsi la solution colloïdale est stable sous les conditions suivantes :

- une force ionique du milieu faible
- une charge des particules élevée (potentiel zêta $|\zeta| \geq 30\text{ mV}$)

b) Répulsion stérique

La présence de molécules organiques adsorbées ou chimiquement liées à la surface des particules est une deuxième voie de stabilisation des solutions colloïdales : c'est la stabilisation par *encombrement stérique*. Ces molécules organiques permettent de limiter la distance d'approche entre particules jusqu'à rendre négligeables les forces attractives de Van der Waals (Figure 2.4).

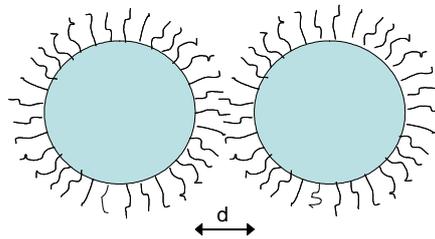


Figure 2.4: Limitation de la distance d'approche entre deux particules par répulsion stérique

Le traitement semi-quantitatif de ce type de répulsion est plus complexe que celui de la répulsion électrostatique et fait appel à des notions développées en chimie des polymères. Les principales conditions nécessaires à l'obtention d'une solution colloïdale stabilisée par répulsion stérique sont alors les suivantes :

– les molécules organiques utilisées, qui sont des molécules simples ou des polymères, doivent avoir une forte interaction avec la surface des particules.

– il doit exister une affinité élevée entre le solvant de redispersion et les molécules greffées à la surface des particules.

II. Synthèse par coprécipitation de $\text{YVO}_4\text{:Ln}^{3+}$

II.A. Formation des nanoparticules $\text{YVO}_4\text{:Ln}^{3+}$

Dans le cas particulier de $\text{YVO}_4\text{:Ln}^{3+}$, A. Huignard a montré que, pour former uniformément ces nanocristaux dans l'eau, le contrôle du pH du milieu réactionnel et la vitesse de coprécipitation étaient des paramètres-clés.⁷⁰ Les études menées ont montré que, le composé YVO_4 étant constitué d'un enchaînement de groupements orthovanadates tétraédriques VO_4^{3-} et la nature des espèces vanadates étant fortement dépendante du pH, la formation de nanocristaux YVO_4 doit être réalisée dans une gamme de pH pour laquelle l'espèce prédominante est VO_4^{3-} , soit pour un pH compris entre 13 et 8.

II.A.1. Protocole de synthèse

C'est ainsi qu'il a été établi le protocole suivant pour synthétiser les nanoparticules $\text{YVO}_4\text{:Ln}^{3+}$ en solution aqueuse et à température ambiante.

Une solution aqueuse de Na_3VO_4 à 0,1 M est fraîchement préparée. Le pH doit être compris entre 12,5 et 13. Un volume de solution de $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{NO}_3)_3$ à 0,1 M en ions ($\text{Y}^{3+} + \text{Ln}^{3+}$) est ajouté goutte à goutte à la pompe péristaltique dans la solution de Na_3VO_4 sous agitation. Un précipité blanc laiteux apparaît dès l'ajout de la solution de $\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{NO}_3)_3$. Dès que le pH est inférieur à 9, on arrête l'ajout pour rétablir le pH autour de 10,5 par ajout de NaOH 1M et on poursuit ensuite l'ajout de ($\text{Y}^{3+} + \text{Ln}^{3+}$). A la fin de l'ajout de ($\text{Y}^{3+} + \text{Ln}^{3+}$), la solution est laissée sous agitation pendant 30 min avant d'être purifiée des nombreux contre-ions présents dans la solution finale.

La purification peut se réaliser soit par trois centrifugations à 11000 tr/min pendant 20 minutes suivies chacune d'une redispersion dans l'eau distillée, soit par dialyse. La solution finale a une conductivité inférieure à $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, un aspect diffusant et floccule après quelques jours.

Durant ce process, il a été montré que se formait dans un 1^{er} temps une phase non luminescente $\text{Y}(\text{OH})_3\text{:Ln}^{3+}$ et que dans un 2^{ème} temps (30 minutes après la fin de

⁷⁰ A. Huignard, Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2001**, *Nanoparticules de vanadate d'yttrium : synthèse colloïdale et luminescence des ions lanthanides*.

l'ajout) apparaissait la phase $YVO_4:Ln^{3+}$. Ainsi, à l'issue de ce process, les particules se forment par agrégation d'unités primaires.

II.A.2. Renforcement de la stabilisation

Bien que l'élimination des contre-ions par dialyse ou centrifugations permette de rétablir une répulsion électrostatique entre les particules, celles-ci sont partiellement agrégées comme en témoigne l'aspect diffusant de la solution. Ainsi, pour renforcer la stabilité des particules, il a été proposé d'augmenter leur charge de surface par l'ajout d'espèces chargées tels que l'ion silicate ou un polymère. Dans le cas du polymère, 0,05 équivalents d'acide polyacrylique (PAA, Figure 2.5)⁷¹ par rapport à la quantité en vanadate sont ajoutés à la solution colloïdale qui est ensuite sonifiée à l'aide d'un sonificateur Branson 450W.

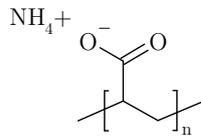


Figure 2.5: Formule chimique de l'acide polyacrylique PAA

A l'issue de cette étape, la solution devient translucide : les agrégats de particules ont donc bien été rompus.

II.B. Caractérisations

II.B.1. Caractérisations structurales

Pour étudier les caractéristiques structurales des particules formées, les mesures ont été faites :

- par diffraction $\theta/2\theta$ des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Philips XPert de géométrie Bragg-Brentano, opérant à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$)

- par microscopie électronique en transmission à l'aide d'un microscope électronique à transmission Philips CM 30, muni d'une cathode LaB₆, fonctionnant à 300 kV, et présentant une résolution de 0,235 nm

La diffraction RX permet de déterminer la nature de la phase des cristallites obtenues, la taille des domaines cristallins et de mettre en évidence la présence éventuelle de distorsions structurales au sein du nanocristal, alors que la microscopie donne des informations sur la morphologie et l'état de cristallinité des particules, et permet de déterminer la distribution en taille des particules.

⁷¹ La solution d'acide polyacrylique utilisée au cours de cette thèse a été obtenue à partir d'acide polyacrylique de poids 1800 g.mol^{-1} (PAA₁₈₀₀) dissous dans un mélange H₂O/NH₃, de pH=8,40 pour atteindre une concentration de 79,3 mM

a) Cristallinité des nanoparticules

La Figure 2.6.A. représente le diagramme de diffraction RX d'une poudre de nanoparticules avec la référence de l'orthovanadate d'yttrium massif (fichier JCPDS 17-341). Ce dernier cristallise selon le groupe d'espace $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}), dans la structure quadratique de type zircon (ou xenotime) dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = b = 7,1192 \text{ \AA}$ et $c = 6,2898 \text{ \AA}$. Les pics observés sur ce diagramme ont pu être attribués aux raies de diffraction de la phase zircon ce qui confirme que les particules cristallisent uniquement sous la forme du matériau massif YVO_4 et qu'il n'y a pas de phase cristalline parasite.

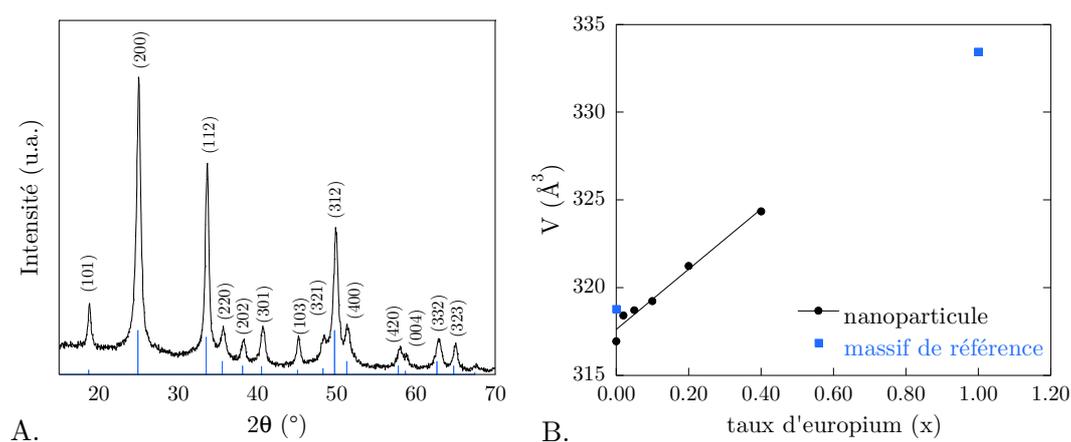


Figure 2.6: A. Diagramme de diffraction RX d'une poudre de nanocristaux YVO_4 avec sa référence (bleu, fichier JCPDS 17-341). B. Variation du volume de la maille quadratique des nanoparticules $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ en fonction de x .

Connaissant la structure cristallographique des nanocristaux $(Y,Eu)VO_4$, le volume moyen de la maille quadratique des nanocristaux a été déterminé par affinement des données de diffraction de chaque échantillon à l'aide du logiciel U-fit. Comme le montre la Figure 2.6.B, le volume de la maille varie linéairement avec le taux d'euprium x . Conformément à la loi de Vegard, cette évolution indique que l'incorporation des ions Eu^{3+} au sein de YVO_4 est quantitative et conduit à la formation d'une seule phase $Y_{1-x}Eu_xVO_4$. L'ion Eu^{3+} s'est donc bien substitué à l'ion Y^{3+} pour rentrer dans la structure zircon et occupe donc un site cristallographique non-centrosymétrique de symétrie D_{2d} . Il en est de même pour les autres ions lanthanides qui ont tous un rayon ionique voisin de celui de l'yttrium (Tableau 2.1).

Nature de l'ion	Ce ³⁺	Nd ³⁺	Eu ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Y ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺
Rayon ionique (Å)	1,143	1,109	1,066	1,04	1,027	1,019	1,015	1,004	0,994	0,985

Tableau 2.1: Rayons ioniques de Y^{3+} et de divers ions lanthanides Ln^{3+} en coordination 8 ⁷²

⁷² Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751

b) Distorsions structurales

Le diagramme présenté précédemment montre des pics élargis par rapport aux pics qu'on peut obtenir pour une poudre massive.⁷³ Cet élargissement est dû principalement à deux effets :

- L'un lié à la taille finie du domaine de diffraction cohérente
- L'autre lié à l'existence de microdéformations dans le réseau liées à la présence de défauts cristallins.

Il existe plusieurs méthodes basées sur le profil des pics de diffraction qui permettent d'analyser ces deux sources d'élargissement.⁷⁴ Nous nous sommes intéressés aux cas les plus simples pour lesquels les pics de diffraction expérimentaux ont un profil lorentzien et les contributions apportées par les effets de taille et de distorsions ont une distribution lorentzienne. Ainsi, en supposant que le profil d'une raie de diffraction est purement lorentzien, on en déduit la position du pic 2θ et sa largeur à mi-hauteur β_{exp} (Tableau 2.2).

Les valeurs de β_{exp} tenant compte de la contribution instrumentale β_i , il faut déconvoluer β_{exp} de β_i . Dans le cas d'un profil lorentzien, on a la relation suivante :

$$\beta = \beta_{\text{exp}} - \beta_i$$

La contribution expérimentale a été déterminée en prenant le diagramme de diffraction d'une poudre de silicium micronique de référence pour 2θ compris entre 15° et 70° .

Raie	2θ ($^\circ$)	β_{exp} largeur à mi-hauteur ($^\circ$)
(101)	18,727	0,400
(200)	24,965	0,574
(112)	33,475	0,491
(220)	35,581	0,677
(202)*	38,045	0,438
(301)	40,557	0,504
(103)	44,872	0,350
(321)	48,333	1,040
(312)	49,708	0,676
(400)	51,274	0,906
(332)	62,634	0,770
(323)	64,575	0,634

Tableau 2.2: Position et largeur à mi-hauteur des raies de diffraction expérimentales d'une poudre de nanocristaux $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$

⁷³ La poudre massive est synthétisée par recuit à 1000°C d'une poudre de nanocristaux de composition identique. La taille des cristallites obtenues est supérieure à 100 nm.

⁷⁴ Pannetier, J. *Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons par les poudres* Formation permanente CNRS **1995**

i. Longueur de cohérence

En première approximation, l'élargissement des raies de diffraction est dû à la dimension finie des domaines cristallins, dont la taille peut être calculée à partir de la formule de Scherrer :

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

avec L_c , longueur de cohérence (Å)

K constante de Scherrer qui dépend de la morphologie des cristallites et vaut 0,9 pour des cristallites sphériques

λ longueur d'onde de la raie $K\alpha$ du cuivre (1,54 Å)

β largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (rad)

θ angle de diffraction (rad)

Ainsi, pour toutes les raies de diffraction identifiées, les longueurs de cohérence associées ont été calculées à partir du Tableau 2.2. Les résultats obtenus sont montrés sur le Tableau 2.3.

Raie	L_c longueur de cohérence (nm)
(101)*	27
(200)**	17
(112)	21
(220)	14
(202)*	25
(301)	21
(103)	34
(321)	9
(312)	15
(400)**	11
(332)	14
(323)	18

Tableau 2.3: Longueurs de cohérence des domaines cristallins des nanocristaux $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$

La longueur de cohérence moyenne mesurée est de 19 nm avec un écart-type de 6 nm. Cet écart-type est relativement élevée et rend compte de la dispersion de L_c d'une direction cristallographique à une autre. Ainsi, la famille de plans réticulaires (101) (noté *) semble présenter une longueur de cohérence moyenne de 26 nm, alors que celle des plans (200) vaut environ 14 nm. Ainsi, selon la direction cristallographique, la dimension du domaine monocristallin varie.

Cette dispersion des longueurs de cohérence peut être expliquée par deux phénomènes :

- L'existence de défauts cristallins, orientés selon certaines directions de croissance

– Une anisotropie de forme des particules

La première hypothèse peut être confirmée par une simple analyse fondée sur l’exploitation des valeurs expérimentales de 2θ et β (diagramme de Williamson-Hall). La deuxième hypothèse peut être facilement vérifiée en observant les particules par microscopie électronique.

ii. Diagramme de Williamson – Hall

Afin de tenir compte de l’élargissement induit par les défauts cristallins, nous avons donc utilisé le modèle proposé par Williamson et Hall⁷⁵ permettant de déterminer la taille moyenne D des domaines cristallins et le taux de déformation ϵ engendré par les microdistorsions selon la formule suivante :

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \epsilon \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

avec β largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (rad)

θ angle de diffraction (rad)

λ longueur d’onde de la raie $K\alpha$ du cuivre (1,54 Å)

D taille du domaine cristallin

ϵ taux de déformation

Un tracé de Williamson-Hall consiste à tracer $\beta \cos\theta / \lambda$ en fonction de $\sin\theta / \lambda$ pour chaque raie de diffraction. Ainsi, en faisant une interpolation linéaire de la courbe obtenue, on peut déterminer les valeurs de D qui est l’inverse de l’ordonnée à l’origine et de ϵ qui est la pente de la régression linéaire. La Figure 2.7 montre un tracé de Williamson-Hall typique pour une poudre de nanocristaux $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$.

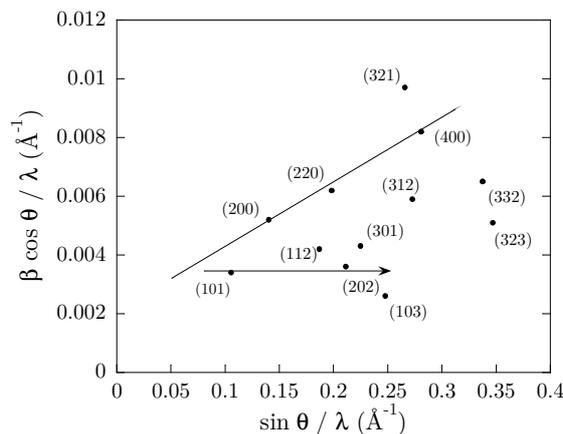


Figure 2.7: Tracé de Williamson-Hall pour une poudre de nanocristaux $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$

A partir d’un tel diagramme, les valeurs de D et ϵ ont pu être déterminées :

$$D = 38 \pm 29 \text{ nm et } \epsilon = 1,18 \cdot 10^{-2} \pm 8,1 \cdot 10^{-3}.$$

Par conséquent, les particules sont donc bien le siège de distorsions structurales avec une valeur de ϵ positive. Nous pouvons noter qu’il est difficile de déterminer une

⁷⁵ Langford, J. I. & Louër, D. *Powder Diffraction*, **1986**, 1, 211

taille moyenne des domaines cristallins, l'interpolation faite du diagramme de Williamson-Hall donnant une très grande incertitude sur la valeur de D .

Les familles des plans réticulaires (101) et (200) rendent de nouveau compte de la dispersion en taille des domaines cristallins selon les directions cristallographiques. Si l'interpolation linéaire est réalisée pour chaque famille de plans réticulaires, on obtient les valeurs suivantes :

- Pour celle de (101), $D = 31 \text{ nm}$ et $\varepsilon = 1,9 \cdot 10^{-3}$
- Pour celle de (200), $D = 45 \text{ nm}$ et $\varepsilon = 2,13 \cdot 10^{-2}$

Les valeurs de D et ε diffèrent donc selon les directions cristallographiques des particules. Ces observations suggèrent donc que les particules ont une forme anisotrope du fait de l'anisotropie de la taille des domaines cristallins et du taux de déformation.

c) Taille et morphologie des nanocristaux

Des clichés de microscopie électronique en transmission (MET) d'une solution colloïdale ont été pris afin d'obtenir des renseignements sur la forme, la taille et l'état des cristallites (Figure 2.8).

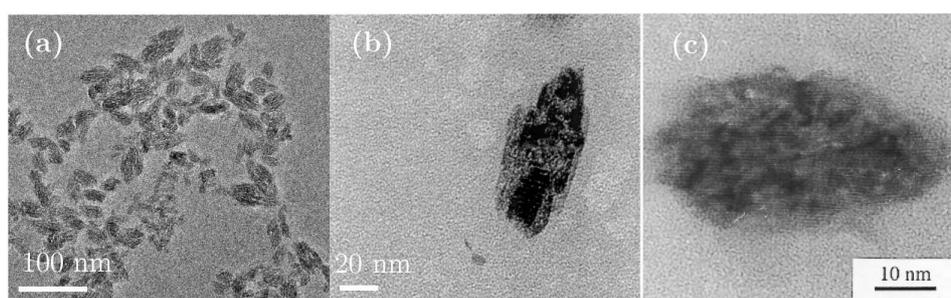


Figure 2.8: Clichés de microscopie électronique en transmission d'une solution colloïdale $YVO_4:Eu$ (a) image d'un ensemble de particules (b) et (c) clichés en haute résolution d'une particule isolée

Sur ces clichés, les nanoparticules sont soit isolées soit agrégées. Elles présentent une forme ovale et les différences de contraste de diffraction au sein des entités suggèrent que les particules présentent des défauts cristallins. Notamment sur la Figure 2.8.c où les plans cristallins sont bien visibles mais de façon discontinue. Par ailleurs, une même particule présente des nets contrastes de diffraction en son sein.

Les différentes observations faites sur le diagramme RX et sur ces clichés de microscopie électronique montrent donc des particules polycristallines avec de nombreux défauts cristallins. Les particules semblent se former par agrégation d'entités primaires suivant des directions cristallographiques déterminées selon le modèle proposé par Ocana.⁶⁸ Cette agrégation plus ou moins contrôlée engendre alors des particules de surface rugueuse (Figure 2.8.c). Des mesures par BET ont donc été

réalisées afin d'évaluer cette rugosité.⁷⁶ La surface spécifique mesurée est de $206 \text{ m}^2/\text{g}$. Or une telle surface spécifique est compatible pour des particules sphériques de 7 nm parfaitement lisses. Les particules sont donc des agrégats d'entités primaires d'environ 7 nm qui ensuite coalescent entre elles selon certaines directions cristallographiques pour former des plans cristallins sur une vingtaine de nanomètres.

Pour compléter les renseignements obtenus avec le MET, des clichés de microscopie électronique à balayage⁷⁷ (MEB) ont également été réalisés (Figure 2.9).

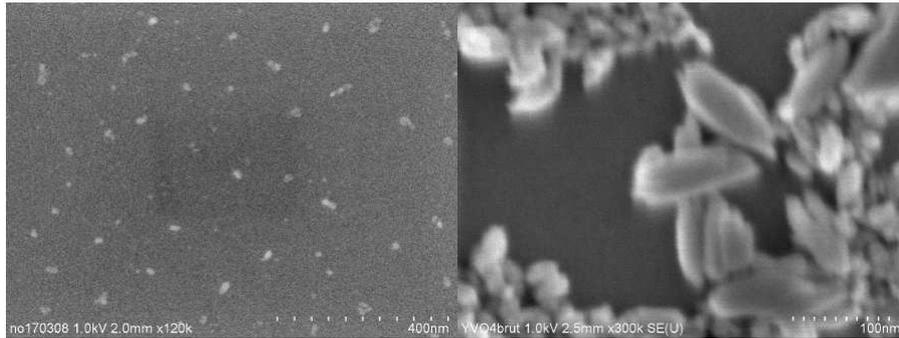


Figure 2.9: Clichés de microscopie électronique à balayage d'une solution colloïdale $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

Comme pour le MET, les particules peuvent être bien discernables de manière individuelle et présentent une forme ovale avec deux grandeurs caractéristiques.

A partir des clichés MET et MEB, la longueur et la largeur de plusieurs particules (118) ont été mesurées afin de déterminer la distribution en taille des nanoparticules. Les résultats sont montrés sur la Figure 2.10.

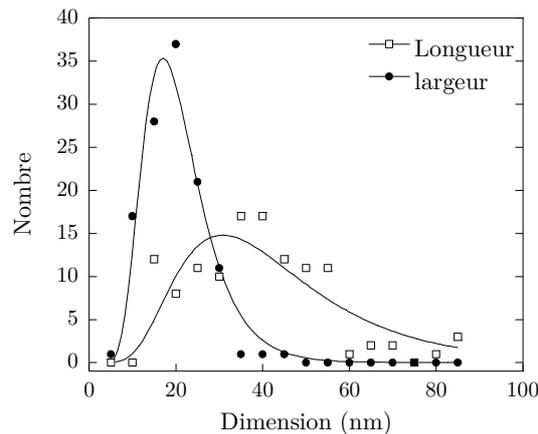


Figure 2.10: Distribution en taille des nanoparticules calculée à partir des clichés de microscopie électronique (MET et MEB)

⁷⁶ La mesure de la surface spécifique est mesurée à l'aide de l'appareil Micromimetic ASAP 2000 utilisant la méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller)

⁷⁷ microscope Hitachi S4800 UHR FE-SEM

Les courbes de distributions des longueurs caractéristiques ont été modélisées par une loi log-normale :

$$P(d) = \frac{\alpha}{d\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln(d) - \mu}{\sigma}\right)^2\right]$$

avec $P(d)$ probabilité d'obtenir la taille d

α constante

σ déviation standard de la distribution de $\ln(d)$

μ moyenne de la distribution de $\ln(d)$

De cette courbe modélisée, les valeurs de μ et σ ont pu être déterminées pour les distributions de la longueur et de la largeur des particules. Les valeurs moyennes en taille ainsi que leur écart-type ont été ensuite calculés selon les formules suivantes :

$$\langle D \rangle = e^{\mu + \sigma^2/2} \quad \text{et} \quad \sigma_D = \sqrt{(e^{\sigma^2} - 1)e^{2\mu + \sigma^2}}$$

Les particules ont ainsi une longueur moyenne de $\langle L \rangle = 39$ nm ($\sigma_L = 16$ nm) et une largeur moyenne de $\langle l \rangle = 20$ nm ($\sigma_l = 7$ nm).

Une comparaison de ces valeurs avec les longueurs déterminées par les analyses effectuées sur le diagramme RX des nanoparticules confirme que celles-ci sont polycristallines et comportent des joints de grains. Par ailleurs, avec une telle distribution de taille, la surface spécifique attendue est de 77 m².g⁻¹ pour des particules assimilées à des ovoïdes lisses. Comme la surface spécifique mesurée est beaucoup plus élevée (206 m².g⁻¹), les particules YVO₄:Ln issues de la coprécipitation de Na₃VO₄ et (Y,Ln)(NO₃)₃ sont donc fortement poreuses.

II.B.2. Etat de dispersion des solutions colloïdales

Comme une des applications visées pour ces nanoparticules est leur utilisation en tant que sondes biologiques, il faut s'assurer que celles-ci restent dispersées et stables en solution aqueuse. Pour ce faire, le rayon hydrodynamique moyen des particules en solution a été mesuré par diffusion dynamique de la lumière, ainsi que le potentiel zêta (ζ) qui en valeur absolue doit être supérieur à 30 mV.

Les mesures de rayon hydrodynamique et de potentiel zêta ont été réalisées avec l'appareil Malvern Zetasizer NanoZS (laser He-Ne 4mV, 633 nm)

a) Etat de surface

Selon la nature de la surface des particules (SiOH, VOH, AlOH, NH₂...), le potentiel zêta ζ , qui correspond au potentiel électrique à l'interface entre la couche de Stern et la couche diffuse, peut changer avec le pH du milieu. Ainsi, pour caractériser l'état de surface, il est usuel de déterminer le pH pour lequel le potentiel ζ s'annule.

En ce point particulier appelé « Point de Charge Nulle » (PCN), les charges positives et négatives de la surface se compensent ou sont nulles.⁷⁸

Le potentiel ζ est déterminé par une mesure électrophorétique (U_e) en utilisant la formule suivante :

$$U_e = \frac{2\varepsilon \zeta f(\kappa R)}{3\eta}$$

avec U_e mobilité électrophorétique

ε constante diélectrique du milieu ($\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$ avec ε_r 78,5 pour l'eau)

ζ potentiel zêta

f désignant la fonction d'Henry

κ^{-1} longueur de Debye-Hückel ($\kappa^{-1} \sim I^{-1/2}$, I force ionique du milieu)

R rayon de la particule

η viscosité du milieu (0,8872 cPo pour l'eau)

D'après cette formule, la mobilité électrophorétique d'une solution colloïdale peut donc varier selon la force ionique du milieu ou selon le potentiel de surface du colloïde. La détermination du PCN des colloïdes a par conséquent toujours été effectuée à force ionique constante (conductivité moyenne 13 mS.cm⁻¹) en introduisant les colloïdes dans une solution KCl 0,1M.

Comme le montre la Figure 2.11, le PCN des particules après synthèse et purifications se trouve autour de 7,4.

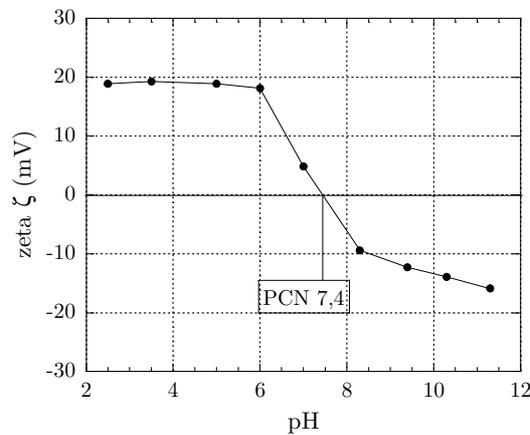


Figure 2.11: Variation du potentiel zêta ζ d'une solution colloïdale $Y_{0,9}Eu_{0,1}VO_4$ en fonction du pH à force ionique constante (KCl 0,1M)

Dans la littérature,⁷⁸ les oxydes V_2O_5 et Y_2O_3 ont un PCN autour de 1-2 et 9, respectivement. Une comparaison de ces valeurs avec celle pour les particules $YVO_4:Eu$ nous suggère que la majorité des atomes en surface est constituée de groupements YOH (et donc dans une certaine proportion $EuOH$).

⁷⁸ Jolivet, J. P. *De la solution à l'oxyde*, 1994, InterEditions

Par ailleurs, cette étude confirme que les colloïdes ne sont pas stables à pH neutre du fait de leur faible valeur de charge de surface. Pour augmenter cette valeur, nous avons donc rajouté un polymère chargé (PAA) qui permet d'assurer à la fois des interactions électrostatiques fortes entre les particules mais aussi un encombrement stérique.

L'effet de l'adsorption de l'acide polyacrylique à la surface des nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ est reporté sur le Tableau 2.4. Pour deux solutions colloïdales de pH identique, le potentiel ζ des particules en présence de PAA est nettement plus élevé que celui des particules nues.

Etat du colloïde	Potentiel ζ (mV)
Avant adsorption	6
Après adsorption	-53

Tableau 2.4: Effet de l'adsorption de l'acide polyacrylique sur le potentiel ζ à $\text{pH} \sim 7,5$

L'introduction du polymère PAA dans la solution colloïdale permet donc bien de stabiliser les particules ce qui confirme les observations expérimentales. Cette stabilisation est maintenue tant que le pH de la solution est supérieur à 4 (à condition que la force ionique du milieu reste faible).

b) Taille des particules en suspension

Après stabilisation des particules avec le polymère PAA, les particules ne s'agrègent plus et donc diffusent peu la lumière. Le rayon hydrodynamique moyen des nanoparticules peut donc être aisément déterminé par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

L'analyse du signal enregistré par l'appareil de DDL est fondée sur un algorithme NNLS (Non-Negative Least Squares) qui permet de rendre compte de la polydispersité de l'échantillon. Il y a ainsi trois types de répartition en taille des particules (Figure 2.12) :

- répartition en intensité qui est proportionnelle à l'intensité diffusée et donc à R^6 . Elle limite donc l'influence des petits objets sur la distribution en taille
- répartition en volume qui est proportionnel à R^3
- répartition en nombre qui est proportionnel à R . Elle limite donc l'influence des gros objets sur la distribution en taille.

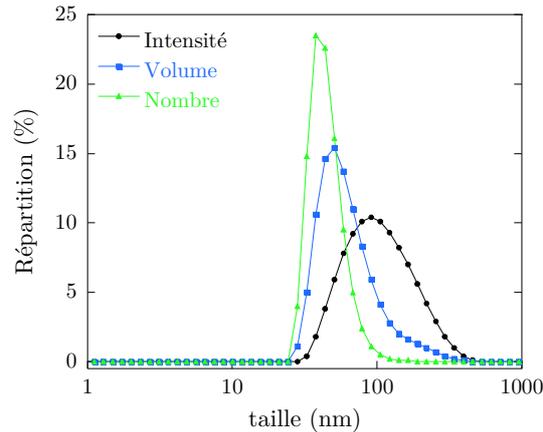


Figure 2.12: Distribution en taille d'une solution colloïdale par intensité (●), par volume (■) et par nombre (▲)

Lorsque les particules sont sphériques et monodisperses, les trois analyses donnent des résultats comparables. Dès lors qu'on sort de ce cadre idéal, les analyses n'aboutissent pas au même résultat. Comme les particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ont une forme ovale, ces trois analyses diffèrent. Les répartitions en intensité, en volume et en nombre indiquent un diamètre hydrodynamique moyen de 118 nm, 72 nm et 47 nm respectivement.

II.C. Conclusions

La synthèse par coprécipitation contrôlée de sels métalliques d'orthovanadate de sodium et de nitrate de lanthanide à température ambiante permet d'aboutir à une solution colloïdale d'orthovanadate d'yttrium dopé par des ions lanthanides. Les nanoparticules formées sont cristallisées avec une forme ovoïde, de tailles moyennes 39 ± 16 nm en longueur et 20 ± 7 nm en largeur. La suspension n'étant pas stable, les particules sont stabilisées par un polymère chargé (PAA) assurant une répulsion électrostatique et un encombrement stérique entre celles-ci.

Les mesures obtenues par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique indiquent que les particules formées sont polycristallines avec des joints de grains. La mauvaise cristallinité de ces nanocristaux peut s'expliquer par la trop basse température de synthèse pour le matériau, l'orthovanadate d'yttrium micronique étant obtenu à partir de 1200°C .⁷⁹ Les observations faites en microscopie électronique en transmission et la valeur de la surface spécifique tendent à montrer que les particules se forment par agrégation d'unités primaires de 7 nm selon des directions cristallographiques déterminées selon le modèle d'Ocana. Cette agrégation étant néanmoins imparfaite, des défauts et des discontinuités au niveau des plans cristallins sont créés et la surface des particules devient poreuse.

⁷⁹ Brecher, C.; Samelson, H.; Lempicki, A.; Riley, R. & Peters, T. *Phys. Rev.*, **1967**, 155, 178

III. Comment améliorer la cristallinité des particules ?

Or, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, ces défauts de cristallisation des particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ induisent des altérations de leurs propriétés de luminescence et limitent leur efficacité d'émission. Différentes études réalisées au laboratoire ont montré que, pour améliorer la cristallinité des particules, un traitement thermique était nécessaire.^{70,80} Toutefois, si les recuits à haute température réalisés sur des poudres de particules permettent effectivement d'éliminer les distorsions structurales, ils induisent également un grossissement et un frittage irréversible des nanocristaux, empêchant toute redispersion ultérieure en solution. Il faut donc trouver un procédé permettant d'effectuer un traitement thermique à haute température tout en maintenant la taille et l'état colloïdal des nanoparticules.

Différentes stratégies ont été ainsi abordées. La première consistait à faire un recuit hydrothermal à 130°C mais il s'est avéré qu'un tel traitement n'était pas suffisant pour éliminer tous les défauts.⁷⁰ Ensuite, des traitements ont été effectués dans des solvants à haut point d'ébullition, tel que le diphényl éther, afin d'atteindre des températures de traitement comprises entre 150°C et 260°C . Mais les expériences accomplies se sont révélées décevantes avec soit une détérioration soit une forte agrégation des particules. Enfin, des études ont été réalisées sur des particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ de 8 nm enrobées d'une coquille de silice et recuites à 600°C .^{80,81} Dans ce cas, les distorsions structurales ont bien été éliminées par un tel traitement mais la longueur de cohérence a augmenté pour atteindre une valeur de 25 nm indiquant de cette manière une agrégation des particules durant le recuit.

III.A. Traitement thermique dans une matrice de silice mésoporeuse

A défaut de pouvoir recristalliser parfaitement les nanoparticules dans un milieu liquide, une stratégie possible est d'effectuer cette recristallisation dans un milieu solide permettant des recuits à haute température (entre 400°C et 1200°C) tout en conservant l'état colloïdal et d'ensuite détruire ce milieu solide afin de récupérer les particules traitées en solution. Le choix s'est alors porté sur un système bien connu au laboratoire : la silice mésoporeuse.⁸²

⁸⁰ V. Buissette, Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2004**, *Nanoluminophores d'oxydes dopés par des lanthanides*

⁸¹ Huignard, A. *et al. J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 6754

⁸² S. Besson, Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2002**, *Films organisés de structure mésoporeuse : Synthèse, caractérisation structurale et utilisation pour la croissance de nanoparticules*

E. Allain, Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2005**, *Films composites nanoparticules d'oxyde de titane/silice mésoporeuse pour la photocatalyse*

III.A.1. La silice mésoporeuse comme milieu de dispersion inerte

Tout d'abord, la matrice de silice est élaborée suivant un procédé de sol-gel par hydrolyse/condensation de précurseurs d'alcoxydes de silicium (par exemple, le tétraéthylorthosilicate ou TEOS de formule $\text{Si}(\text{OEt})_4$), comme le montre la Figure 2.13.

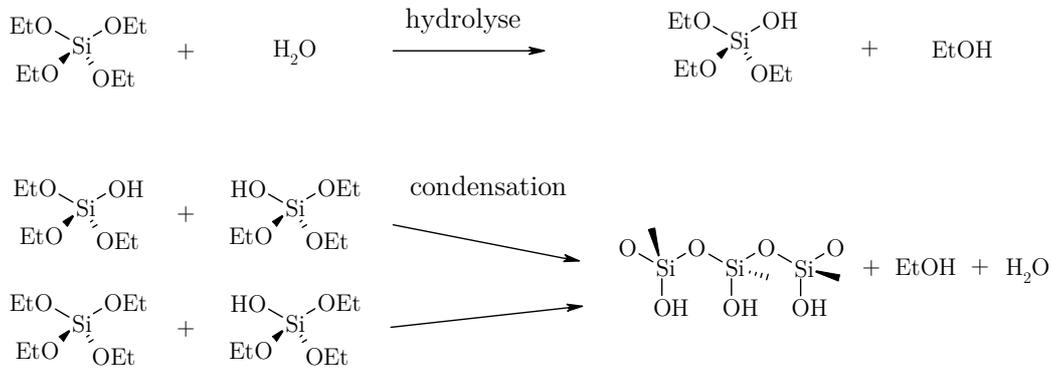


Figure 2.13: Principe du procédé sol-gel

La polymérisation des précurseurs peut être catalysée aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique. Le premier cas favorise la condensation en bout de chaîne alors que la seconde privilégie une réticulation du système. Ainsi, selon le pH du milieu, on favorise soit l'élaboration de gels polymériques soit la formation de colloïdes.

Pour disperser les particules dans la matrice de silice, la solution colloïdale doit être donc mélangée au sol de silice qui se condense ensuite pour former un gel. Les conditions doivent être judicieusement choisies afin de maintenir l'état colloïdal des nanocristaux pendant la gélification.

Ensuite, la matrice de silice mésoporeuse est synthétisée à partir du mélange du sol de silice avec des molécules tensioactives qui s'auto-organisent en micelles et autour desquelles la silice condense. Les micelles sont ensuite éliminées par calcination vers 450°C pour laisser apparaître un réseau de pores présentant une organisation périodique bi ou tridimensionnelle. Plusieurs organisations de pores et plusieurs tailles de pores sont susceptibles d'être obtenues (hexagonale, cubique ou lamellaire) en fonction du tensioactif utilisé et du rapport tensioactif/précurseur inorganique.

Le réseau formé par les pores présente essentiellement deux avantages lorsque les nanoparticules y sont incorporées afin de subir un traitement thermique. Le premier est que les pores peuvent freiner la diffusion des particules dans la matrice et donc la coalescence de celles-ci lors de la hausse de température. On peut ainsi espérer calciner au-delà de 600°C , température limite lorsque des particules sont enrobées dans une coquille de silice et ensuite recuites.⁸¹ La deuxième est que le réseau poreux possède une grande surface spécifique facilitant ainsi l'élimination de la matrice lors de la récupération des nanoparticules en solution.

Nous nous sommes donc arrêtés sur une synthèse de silice mésoporeuse dont la synthèse était maîtrisée et décrite exhaustivement au laboratoire. La matrice de silice est réalisée à partir du tétraéthylorthosilicate (TEOS). Le tensioactif utilisé est un copolymère tribloc de type poly(éthylène oxyde)-poly(propylène oxyde)-poly(éthylène oxyde), appelé PE6800 et de masse molaire $M \approx 8080 \text{ g.mol}^{-1}$ (Figure 2.14).

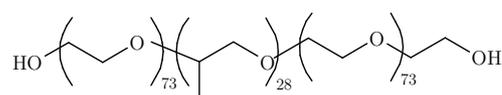


Figure 2.14: Formule chimique du copolymère PE6800

Un premier exemple de dispersion de particules de TiO_2 dans un film d'une telle silice mésoporeuse avait été réalisé montrant le potentiel de ce milieu en tant que milieu de dispersion (Figure 2.15).

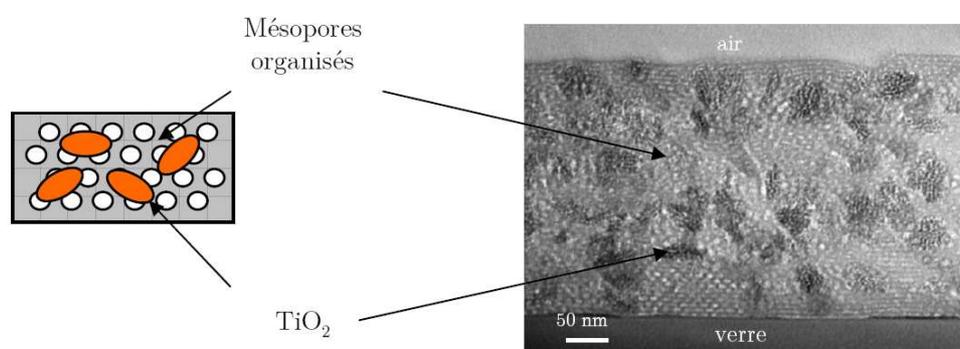


Figure 2.15: Cliché de microscopie électronique en transmission d'une coupe d'un film de silice mésoporeuse recuite à 450°C contenant des particules TiO_2 (paramètres PE6800/Si = 0,01 et Si /Ti = 4)⁸³

Sur ce cliché, on observe bien les pores organisés dans la matrice et la dispersion des particules de TiO_2 modifiant peu la structure des trous dans la silice.

Les conditions optimales de synthèse et de structuration de la silice mésoporeuse étant déterminées durant les thèses de S. Besson et E. Allain, nous avons conservé leurs paramètres de synthèse et seulement étudié dans quelle mesure la matrice de silice mésoporeuse est un milieu de dispersion idéal pour traiter thermiquement les particules $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$.

III.A.2. Protocole

a) Préparation du sol de TEOS

Le précurseur de silice (TEOS) est dilué dans l'éthanol dans les proportions molaires 1:3,8. L'hydrolyse et la condensation de la silice sont déclenchées par ajout d'eau

⁸³ Allain, E. *et al. Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 549

acide ($\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ pH = 1,25) (Tableau 2.5). On laisse ensuite le sol se condenser partiellement pendant 1h à 60°C.

réactifs	TEOS	$\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ pH = 1,25	EtOH
Volume (mL)	10	4,1	10

Tableau 2.5: Proportions des réactifs entrant dans la préparation du sol de silice

b) Préparation de l'agent structurant

Le copolymère PE6800, qui se présente sous de forme de poudre, est dilué dans l'éthanol à la concentration de 40,4 g.L⁻¹.

c) Incorporation des particules dans le sol de silice

Dans la solution colloïdale $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ stabilisée par le polymère PAA sont mélangés le sol de silice puis la solution de PE6800 selon les proportions suivantes $\text{Si}/\text{V} = 5$ et $\text{PE6800}/\text{V} = 0,05$. Dans les conditions usuelles, cela revient à respecter les proportions affichées dans le Tableau 2.6.

réactifs	$\text{YVO}_4:\text{Ln}$ (50 mM)	Sol de silice	PE6800
Volume (mL)	10	1,34	5

Tableau 2.6: Proportions des réactifs lors du mélange des particules dans la silice mésoporeuse

Après mélange des solutions, la solution obtenue est homogène à l'œil nu et aucune démixtion du système n'est observée. La solution est mise à sécher à l'étuve à 90°C jusqu'à obtention d'une poudre. Durant le séchage, la silice se condense pour former un gel qui reste translucide, les particules restant dispersées dans la matrice de silice au cours du séchage.

d) Calcination à haute température

La poudre est ensuite calcinée en deux étapes :

- 1^{ère} calcination à 500°C (montée à 500°C en 5h, palier 1h)
- 2^{ème} calcination à 1000°C (montée à 500°C en 5h, palier 2h puis montée à 1000°C en 5h et palier de 10min).

e) Dispersion des particules recuites dans l'eau

La poudre est ensuite attaquée pendant 3h en présence d'un excès d'acide fluorhydrique à 2% ($\text{HF}/\text{Si} = 9$) afin de dissoudre la matrice de silice. La solution est ensuite purifiée par deux centrifugations successives à 14000g, la 1^{ère} pendant 1 min et la 2^{ème} pendant 10min. Les précipités sont dispersés dans l'eau distillée et quelques gouttes de soude afin de fixer le pH autour de 10 – 11. La solution finale est stabilisée par ajout de PAA ($\text{PAA}/\text{V} = 0,05$) suivie d'une sonification pendant 5 minutes.

III.A.3. Choix de la température de recuit

Une première calcination est réalisée à 500°C afin d'éliminer toutes les composantes organiques du système (copolymère PE6800 et polymère PAA) et obtenir la structure mésoporeuse. Après cette 1^{ère} calcination, le composé formé par la silice mésoporeuse et les nanoparticules possède une surface spécifique de 446 m²/g avec des pores de 8 nm.

Le choix de la température de chauffe lors de la 2^{ème} calcination résulte d'un compromis. D'une part, la température doit être au moins supérieure à 600°C afin d'espérer pouvoir éliminer toutes les distorsions structurales et obtenir des nanoparticules parfaitement monocristallines.⁸¹ D'autre part, celle-ci ne doit pas être trop élevée afin d'éviter la cristallisation de la matrice de silice sous forme cristobalite, comme le montre la Figure 2.16.

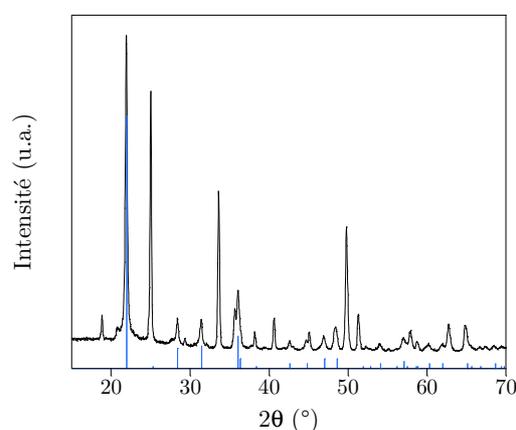


Figure 2.16: Diagrammes de diffraction RX d'une poudre de nanocristaux $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ incorporés dans la matrice de silice mésoporeuse traitée à 1500°C avec la référence de la silice cristobalite (bleu, fichier JCPDS 39-1425)

Lorsque le système est porté à 1500°C, la matrice de silice a perdu sa porosité et est cristallisée avec des grains de taille micronique. Les expériences menées ont montré que, dans ces conditions, il était alors impossible de disperser les nanoparticules traitées en solution sans dégrader ces dernières.

L'étude du 2^{ème} recuit a donc été réalisée pour des températures de recuit entre 500°C et 1100°C, température pour laquelle la matrice de silice commence à cristalliser (Figure 2.17).

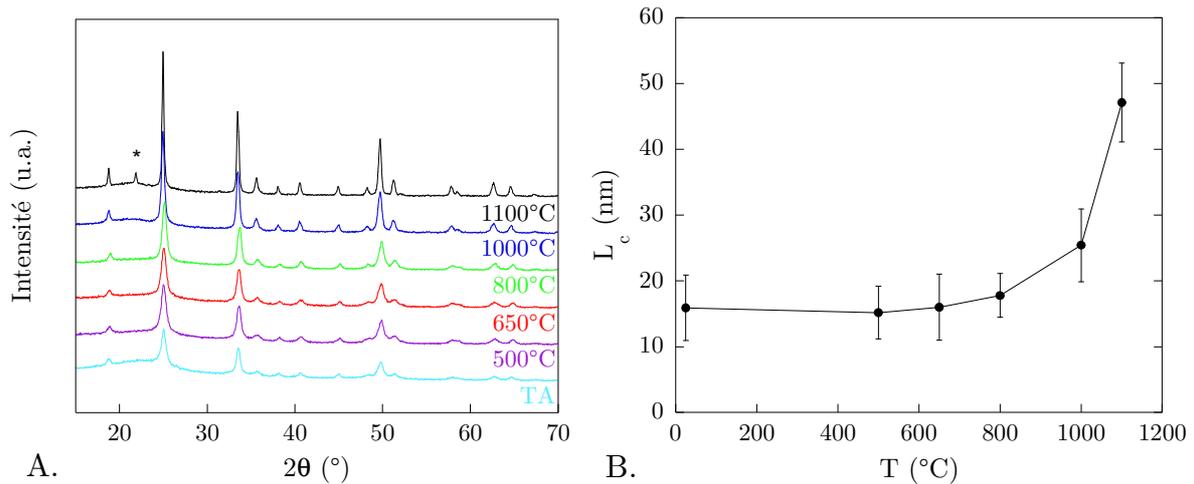


Figure 2.17: A. Diagrammes de diffraction RX d'une poudre de nanocristaux $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ incorporés dans la matrice de silice mésoporeuse selon la température de recuit. Le pic majoritaire de la silice cristobalite est repéré par *. B. Evolution de la longueur de cohérence moyenne des nanocristaux en fonction de la température de recuit.

Sur la Figure 2.17.A. sont représentés les diagrammes de diffraction RX de la poudre constituée de la silice mésoporeuse et des nanoparticules pour différentes températures de recuit. Chaque diagramme est constitué d'une bosse correspondant à la matrice de silice amorphe et de plusieurs pics de diffraction correspondant tous à la structure zircon de YVO_4 . Par conséquent, quelque soit la température de recuit, l'allure du diagramme reste inchangée. Aucune réaction chimique entre les nanoparticules et la silice n'est donc notable sur ces diagrammes RX. Au cours du traitement thermique, la matrice de silice ne forme pas de nouvelle phase avec les nanoparticules et reste amorphe jusqu'à 1000°C, tandis que les nanoparticules conservent leur structure cristalline initiale. Toutefois, la largeur de ces pics diminue significativement avec la température de recuit. De la même manière que précédemment, la longueur de cohérence moyenne des nanoparticules a pu être calculée à partir de l'élargissement des pics de diffraction (Figure 2.17.B). La taille des domaines monocristallins change peu pour des températures de recuit inférieures à 800°C et vaut environ 16 nm. Jusqu'à 800°C, la longueur de cohérence est donc toujours inférieure à la taille réelle des particules (environ 30 nm). Pour cette gamme de température, aucune amélioration de la cristallinité n'est donc observée. En revanche, pour un recuit à 1100°C, c'est l'effet inverse, la longueur de cohérence valant environ 50 nm et étant ainsi supérieure à la taille initiale des particules. Il semblerait donc qu'à partir de 1100°C, les particules s'agrègent partiellement, la matrice de silice ne jouant plus son rôle de milieu de dispersion.

Or, la matrice de silice mésoporeuse en l'absence de particules commence à cristalliser dès 1000°C (Figure 2.18). Pour un recuit inférieur à 800°C, le diagramme RX de la poudre de silice mésoporeuse pure étant caractéristique d'un système amorphe, nous pouvons conclure que la matrice reste amorphe jusqu'à cette température. En

revanche, pour un traitement thermique à 1000°C, la silice mésoporeuse pure commence à cristalliser sous sa forme cristobalite, contrairement à la silice contenant les nanoparticules YVO₄:Eu qui reste amorphe (Figure 2.17). Lorsque les particules sont incorporées dans la silice, celle-ci ne commence à cristalliser qu'à partir de 1100°C.

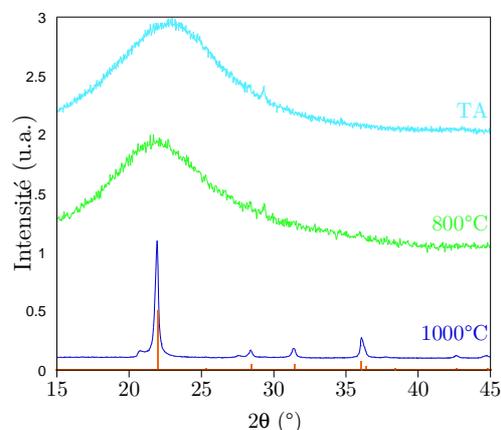


Figure 2.18: Diagrammes de diffraction RX de la poudre de silice mésoporeuse pure selon de température de recuit avec la référence de la silice cristobalite (orange, fichier JCPDS 39-1425)

Par ailleurs, pour un recuit à 1000°C, la surface spécifique est de 75 m².g⁻¹ pour le système constitué de la silice mésoporeuse et des nanoparticules, et 2,5 m².g⁻¹ pour la silice mésoporeuse pure (450 m².g⁻¹ après la 1^{ère} calcination à 500°C) Le traitement thermique densifie donc le système dans tous les cas. Une telle différence de surface spécifique nous permet de conclure que les particules sont des inhibiteurs de frittage pour la silice mésoporeuse. En revanche, à 1100°C, la matrice de silice commençant à se cristalliser, le réseau de pores a donc disparu détruisant ainsi l'état de dispersion des particules dans la matrice. A partir de 1100°C, les particules s'agrègent donc partiellement et la longueur de cohérence obtenue devient ainsi supérieure à la taille initiale des nanoparticules.

Comme la poudre constituée des nanoparticules et de la matrice de silice et traitée à 1000°C reste poreuse après le traitement thermique (Figure 2.19), une telle porosité est très avantageuse par la suite. En effet, l'élimination ultérieure de la matrice afin de récupérer les nanocristaux traités en solution en sera facilitée.

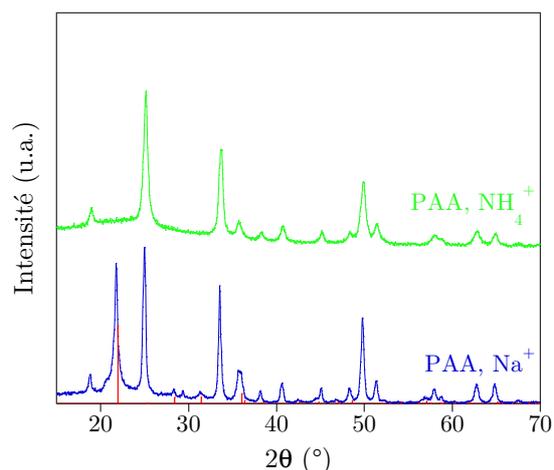


Figure 2.21: Effet du contre-ion du polymère PAA sur les diagrammes de diffraction RX d'une poudre de nanocristaux $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ incorporés dans la matrice de silice mésoporeuse traitée à $800^\circ C$ avec la référence de la silice cristobalite (rouge, fichier JCPDS 39-1425)

Comme le montre la Figure 2.21, la matrice de silice cristallise dès $800^\circ C$ sous sa forme cristobalite quand les particules sont préalablement stabilisées par le polymère de contre-ion Na^+ et reste amorphe quand le contre-ion est NH_4^+ . Les mêmes observations peuvent être faites en l'absence de particules (Figure 2.22). Si le sodium Na^+ est introduit seul ou avec le polymère dans le mélange formé par le sol de silice et le copolymère PE6800, la matrice cristallise à partir de $800^\circ C$. En revanche, la matrice de silice reste amorphe à $800^\circ C$ en l'absence de Na^+ . Cet effet a pu déjà être observé sur des gels de silice et sur le système $SiO_2-TiO_2-ZrO_2$.⁸⁵

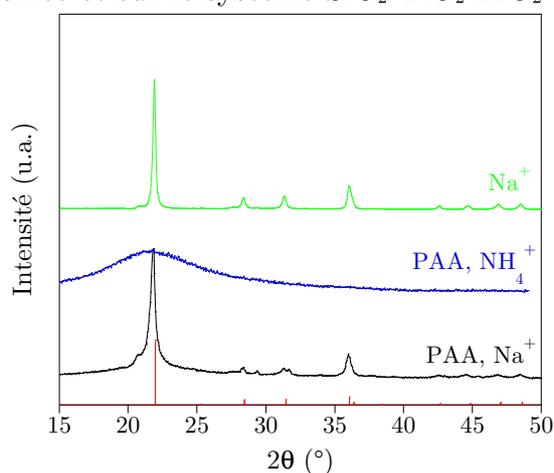


Figure 2.22: Diagrammes de diffraction RX de la poudre de silice mésoporeuse traitée à $800^\circ C$ en présence de (PAA, Na^+) , (PAA, NH_4^+) et Na^+ avec la référence de la silice cristobalite (rouge, fichier JCPDS 39-1425)

⁸⁵ Wannagon, A.; Ota, R.; Wakasugi, T. & Fukunaga, J. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2000**, 19, 795-798

III.A.5. Dispersion des particules

Il existe différentes méthodes pour dissoudre la silice dans l'eau et ainsi récupérer en solution aqueuse les nanoparticules traitées.⁸⁶ Les modes opératoires diffèrent selon la nature de la phase de silice : amorphe,⁸⁷ cristobalite,⁸⁸ quartz⁸⁹... Toutefois, ils peuvent être regroupés en deux catégories selon la nature du catalyseur utilisé. La première se déroule en milieu très basique ($\text{pH} > 12$) et fait intervenir l'ion hydroxyle OH^- comme catalyseur de la dissolution de la silice.⁹⁰ La deuxième est réalisée en présence d'acide hydrofluorique (HF) où la réaction commence par une chimisorption de l'ion F^- .⁹¹

Dans un 1^{er} temps, nous avons testé l'attaque de la matrice par de la soude ou de la potasse. L'étude s'est portée sur le rapport molaire OH^-/Si à respecter, la température du milieu réactionnel et le temps de réaction. Les résultats obtenus ont montré que les expériences étaient non reproductibles d'un échantillon à un autre et que les conditions opératoires engendraient une dégradation de la luminescence des nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Nous nous sommes alors tournés vers le 2^{ème} protocole avec l'attaque de la silice par HF. Cette élimination met en jeu 6 équivalents de HF par rapport à SiO_2 selon la réaction globale $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$.⁸⁶ Afin de s'assurer que la matrice soit entièrement solubilisée, l'acide est introduit en léger excès avec un rapport molaire $\text{HF}/\text{Si} = 9$.

La dissolution de la matrice a été suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sur des composés de silice mésoporeuse et de nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ qui ont été attaqués par HF pour différents temps de réaction et purifiés par centrifugations. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 2.23.⁹² Chaque spectre infrarouge est constitué de différentes bandes

⁸⁶Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*, **1979**, Wiley : New-York

⁸⁷Roelofs, F. & Vogelsberger, W. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 11308

Alexander, G. B.; Heston, W. M. & Iler, R. K. *J. Phys. Chem.*, **1954**, *58*, 453

Blumberg, A. A. & Stavrinous, S. C. *J. Phys. Chem.*, **1960**, *64*, 1438

⁸⁸Renders, P. J. N.; Gammons, C. H. & Barnes, H. L. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1995**, *59*, 77

Bergman, I. *J. Appl. Chem.*, **1962**, *12*, 336

⁸⁹Van Lier, J. A.; De Bruyn, P. L. & Overbeek, J. T. G. *J. Phys. Chem.*, **1960**, *64*, 1675

Bergman, I. *J. Appl. Chem.*, **1963**, *13*, 356

⁹⁰Niibori, Y.; Kunita, M.; Tochiyama, O. & Chida, T. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **2000**, *37*, 349

⁹¹Knotter, D. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 4345

Trucks, G. W.; Raghavachari, K.; Higashi, G. S. & Chabal, Y. J. *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, *65*, 504

⁹²Pour prendre le spectre infrarouge de la solution, une goutte de solution est déposée sur une plaque de silicium et mise à sécher à l'étuve. L'appareil de spectroscopie infrarouge utilisé est un Equinox 55 de Bruker fonctionnant entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} sous flux d'azote. 200 scans sont réalisés pour faire un spectre.

d'absorption, qui sont essentiellement caractéristiques des vibrations des liaisons SiO et VO (Tableau 2.7).

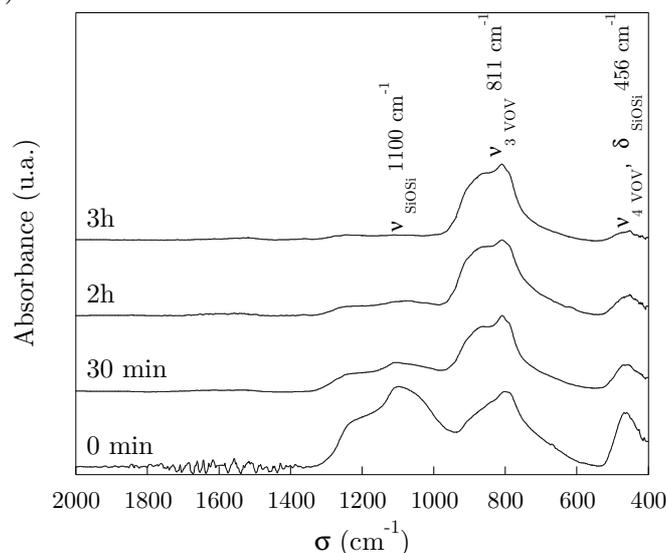


Figure 2.23: Suivi par spectroscopie infrarouge de l'attaque HF 2% sur la matrice de silice contenant les particules $YVO_4:Eu$ recuites à $1000^\circ C$

Vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Référence
ν_{as} SiOSi	1100-1000	93,94
ν SiOH	920-830	93,95
ν VOsi	835	96
	960-910	97
	1000-800	94
ν_3 VOV	830	95,98
ν_s SiOSi	807	95
ν_1 VOV	786	98
δ SiO	471	95
ν_4 VOV	480-440	99

Tableau 2.7: Caractéristiques des vibrations des liaisons SiO et VO

Bien que la perte de silice autour des nanoparticules soit difficilement quantifiable du fait de la complexité du signal, les deux bandes vers 1100 cm^{-1} et 810 cm^{-1} permettent de faire une estimation qualitative de la dissolution de la matrice. Ces dernières sont en effet caractéristiques des vibrations de valence asymétrique de SiOSi et de VOV,

⁹³ Lien-Vien, D; Colthup, N. B.; Fateley, W. G. & Grasselli, J G. *The Handbook of Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*, **1991**, Academic Press

⁹⁴ Alonso, B. & Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 377

⁹⁵ Yu, M.;Lin, J. & Fang, J. *Chem.Mater.* **2005**, *17*, 1783

⁹⁶ Anaissi, F. J. *et al. Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 289

⁹⁷ Luca, V.;MacLachlan, D. J. & Morgan, K. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2720

⁹⁸ Touboul, M. & Popot, A. *Rev. Chim. Min.* **1985**, *22*, 610

⁹⁹ Krašovec, U. O.; Orel, B.; Šurca, A.; Bukovec, N. & Reisfeld, R. *Solid State Ionics* **1999**, *118*, 195

respectivement. Par conséquent, la diminution seule de l'intensité relative due à SiO au cours du temps permet de rendre compte de la cinétique de l'attaque de la matrice par HF. Il a été ainsi estimé que la dissolution totale de la silice est atteinte au bout de 3h.

Par la suite, tous les échantillons constitués de silice mésoporeuse et de nanoparticules ont donc été traités de la manière suivante : attaque pendant 3h par de l'acide fluorhydrique à 2% avec HF/Si = 9, suivie d'une purification par trois centrifugations et d'une dispersion des particules dans l'eau. L'élimination de la matrice a toujours été observée en spectroscopie infrarouge, les particules recuites ayant une seule bande d'absorption vers 810 cm⁻¹ à l'issue de ce traitement de purification.

Cette recherche du temps optimum pour dissoudre la matrice est très importante puisqu'il s'avère que les particules avant traitement thermique sont aussi dissoutes en pH acide (pH < 2,5) et qu'elles peuvent être totalement détruites au bout de 24h dans une solution de HF 2%. Toutefois, nous avons constaté qu'avec le traitement thermique à 1000°C, les nanocristaux gagnaient en stabilité chimique. La Figure 2.24 montre une cinétique de dissolution des particules avant et après recuit à 1000°C dans une solution d'acide peu concentré (HCl 0,02 M).

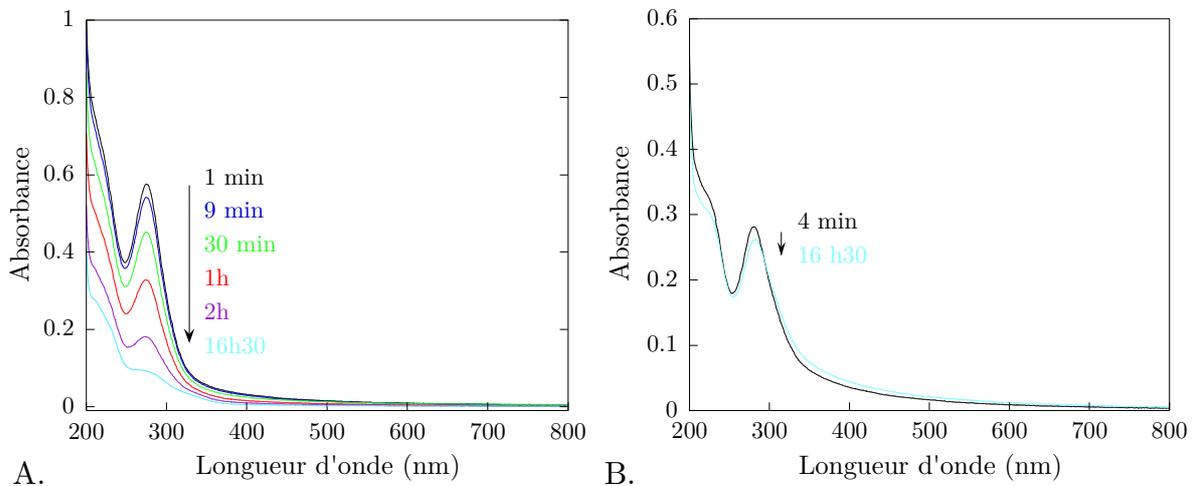


Figure 2.24: Stabilité chimique des nanoparticules YVO₄:Eu. Suivi par spectroscopie d'absorption UV-visible de la dissolution des nanoparticules YVO₄:Eu brutes (A) et traitées thermiquement à 1000°C (B) en milieu acide (HCl, 0,02 M) avec la diminution de l'absorbance UV des groupements vanadates au cours du temps.

Les nanoparticules YVO₄ absorbent fortement dans l'UV avec une bande d'absorption autour de 280 nm, caractéristique du groupement vanadate VO₄³⁻. Cette bande diminue rapidement lorsque les particules initiales sont introduites dans l'acide chlorhydrique HCl (0,02 M), alors que dans les mêmes conditions, elle change peu pour les particules traitées à 1000°C. La dégradation des nanocristaux en milieu acide est modifiée après le recuit à 1000°C dans la matrice de silice mésoporeuse. Ce

traitement thermique permet donc de renforcer la stabilité chimique des nanocristaux pouvant être seulement détruits partiellement dans des solutions d'acide concentré. Nous pouvons formuler deux hypothèses à propos de l'origine de cette stabilité des particules recuites en pH acide. Tout d'abord, malgré l'élimination de la matrice de silice par HF, les particules peuvent être passivées par une fine couche de silice non détectée en spectroscopie infrarouge. Des mesures complémentaires sur l'état de surface sont nécessaires pour confirmer ou invalider cette option (III.B.3.a). Ensuite, il est possible que suite au traitement thermique, la porosité des particules initiales soit perdue. Les particules recuites auraient alors une surface spécifique plus faible rendant ainsi difficile l'attaque de la surface des particules en milieu acide (III.B.4).

III.B. Caractérisations

Cette étude sur les conditions de synthèse optimales pour récupérer des particules recuites à 1000°C en solution aqueuse a donc également révélé que les propriétés physiques et chimiques des nanocristaux ont bien été modifiées par le traitement thermique. Il s'agit donc ici d'évaluer dans quelles proportions ces modifications sont importantes d'un point de vue structural, morphologique et surfacique.

III.B.1. Cristallinité

Comme nous l'avons déjà vu précédemment (III.A.3), la structure cristallographique des particules n'est pas modifiée avec le traitement thermique (Figure 2.25.A) et la phase observée est toujours du type zircon. Aucune raie parasite correspondant à d'autres composés tels que Y_2O_3 , V_2O_5 ou Y_2SiO_5 n'est visible. Le traitement thermique n'induit donc pas la formation d'autres phases cristallines.

Par ailleurs, la stoechiométrie des particules est conservée, le volume de la maille quadratique obéissant toujours à une loi de Végard (Figure 2.25.B).

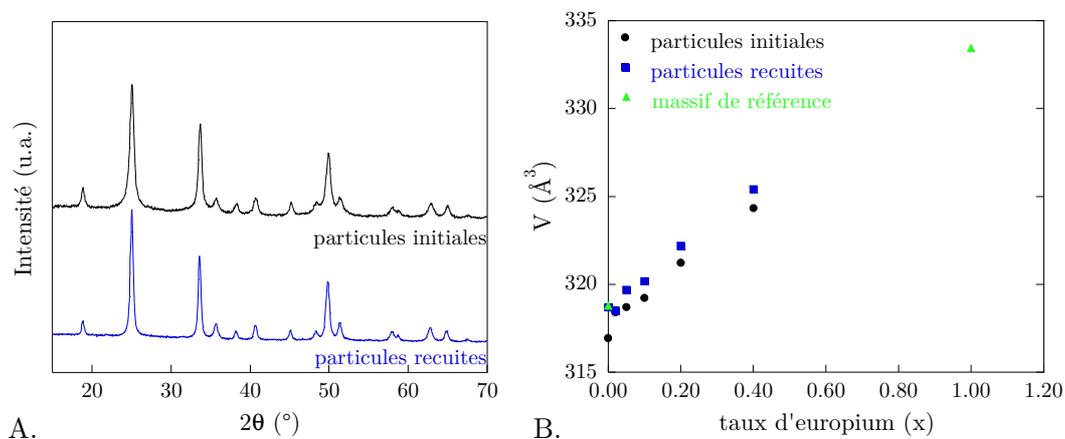


Figure 2.25: A. Diagramme de diffraction RX d'une poudre de nanocristaux YVO_4 avant (noir) et après traitement thermique à 1000°C (bleu). B. Variation du volume de la maille quadratique des nanoparticules $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ en fonction de x .

Le taux de dopage de $YVO_4:Ln^{3+}$ est donc inchangé lorsque les particules sont recuites à $1000^\circ C$ dans une matrice de silice mésoporeuse.

Bien que les pics de diffraction de la poudre des nanocristaux recuits à $1000^\circ C$ s'affinent avec le traitement, ceux-ci sont toujours plus larges que ceux d'une poudre massive. Nous avons alors regardé si cet élargissement était seulement dû à la taille finie des cristallites (formule de Scherrer) ou aussi à la présence de microdéformations résiduelles (tracé de Williamson-Hall).

Les longueurs de cohérence associées aux raies de diffraction ont donc été calculées à partir des largeurs à mi-hauteur et à l'aide de la formule de Scherrer (Tableau 2.8). La longueur de cohérence moyenne L_c ainsi mesurée est de 34 nm avec un écart-type de 5 nm. Pour mieux appréhender l'intérêt de ces résultats, ceux-ci sont comparés avec les mesures obtenues précédemment pour les particules avant traitement thermique. Tout d'abord, la dispersion en taille est plus faible indiquant ainsi une homogénéisation en taille et en forme des nanocristaux mais aussi une diminution des microdistorsions au sein des cristallites. De plus, la valeur de L_c augmente avec le recuit à $1000^\circ C$ pour avoisiner celle de la taille moyenne des particules initiales. Le traitement thermique induit donc soit un grossissement soit une amélioration de la cristallinité des nanoparticules.

Raie	2θ ($^\circ$)	β largeur à mi-hauteur ($^\circ$)	L_c longueur de cohérence (nm)
(101)	18,754	0,308	39
(200)	24,954	0,338	34
(112)	33,501	0,325	37
(220)	35,602	0,409	27
(202)	38,087	0,310	40
(301)	40,545	0,343	35
(103)	44,942	0,290	45
(321)	48,212	0,432	26
(312)	49,693	0,396	30
(400)	51,228	0,367	33
(332)	62,622	0,470	25
(323)	64,629	0,389	33

Tableau 2.8: Longueurs de cohérence des domaines cristallins des nanocristaux $Y_{0,9}Eu_{0,1}VO_4$ traités à $1000^\circ C$

Toutefois, l'analyse de Williamson-Hall pour les nanocristaux traités thermiquement à $1000^\circ C$ (Figure 2.26) indique clairement une forte diminution des contraintes avec $D = 51 \pm 12$ nm et $\epsilon = 3,3 \cdot 10^{-3} \pm 1,9 \cdot 10^{-3}$, soit un taux de déformation divisé par 3.

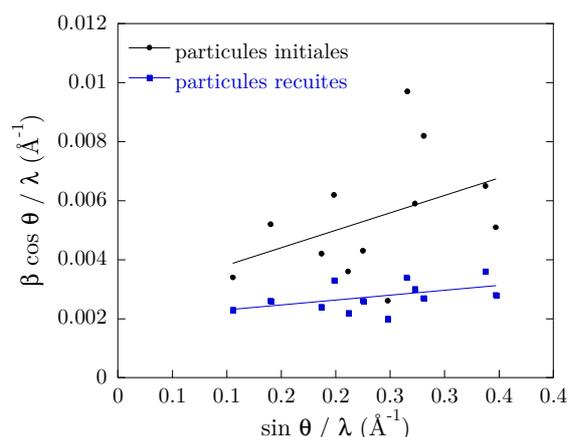


Figure 2.26: Tracé de Williamson-Hall pour une poudre de nanocristaux $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ avant (noir) et après recuit à 1000°C (bleu).

Par conséquent, ces différentes observations suggèrent de préférence que le recuit à haute température dans une matrice de silice mésoporeuse induit une amélioration de la cristallinité et non une coalescence des particules.

La distribution en taille des nanoparticules après recuit a alors été déterminée pour confirmer ces conclusions.

III.B.2. Taille et morphologie des nanoparticules après recuit

La distribution en taille des nanoparticules après recuit à 1000°C et dispersion en solution aqueuse a été mesurée à partir des clichés de microscopie électronique tels que la Figure 2.27.

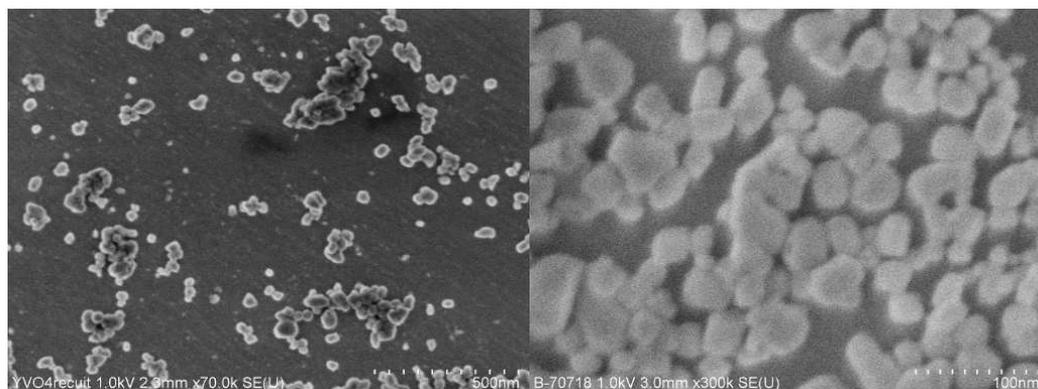


Figure 2.27: Clichés de microscopie électronique à balayage des nanoparticules après traitement thermique à 1000°C et dispersion dans l'eau.

Les particules y apparaissent soit de manière individuelle soit agrégée. La distribution en taille des nanoparticules suit toujours une loi log-normale comme le montre la Figure 2.28. Les particules ont une longueur moyenne de $\langle L \rangle = 39 \text{ nm}$ ($\sigma_L = 15 \text{ nm}$) et une largeur moyenne de $\langle l \rangle = 29 \text{ nm}$ ($\sigma_l = 9 \text{ nm}$).

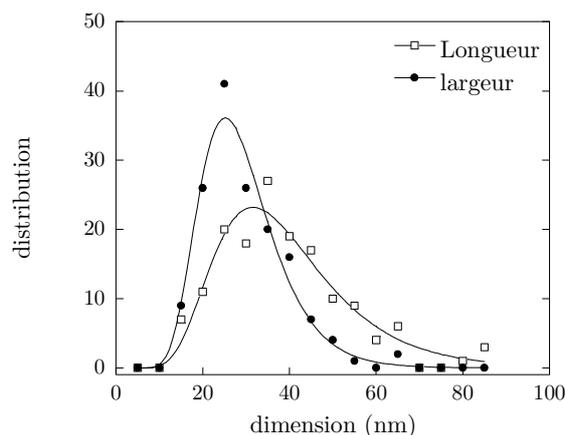


Figure 2.28: Distribution en taille des nanoparticules recuites calculée à partir des clichés de microscopie électronique (MET et MEB)

La taille moyenne déterminée à partir des clichés de microscopie électronique est donc très proche de la valeur moyenne de la longueur de cohérence déterminée à partir de la diffraction RX. Par ailleurs, cette distribution en taille des nanoparticules traitées thermiquement à 1000°C est semblable à celle des particules initiales. Le recuit dans une matrice de silice mésoporeuse permet donc bien d'améliorer la cristallinité des nanocristaux tout en évitant la coalescence de ceux-ci.

Sur les clichés de MET, les objets observés apparaissent sous la forme de grains avec un contraste homogène en leur sein. La forme ovoïde des nanoparticules a disparu pour laisser place à une multitude de formes : carré, rectangle, pentagone ou hexagone (Figure 2.29).

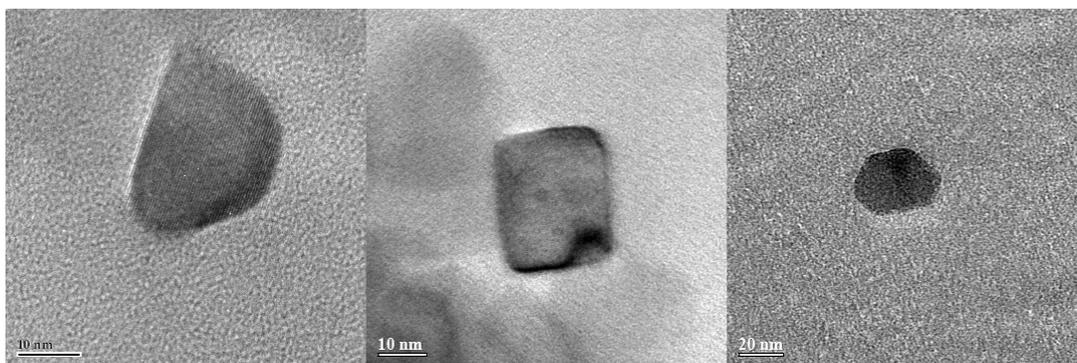


Figure 2.29: Clichés de microscopie électronique en transmission des nanoparticules après traitement thermique à 1000°C et dispersion dans l'eau.

Les particules présentent ainsi toutes une surface facettée avec des faces planes, tout comme les cristaux à l'échelle macroscopique ou microscopique (Figure 2.30).

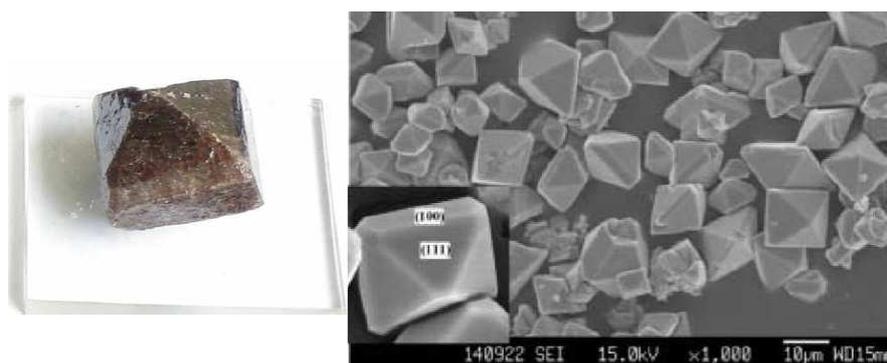


Figure 2.30: (gauche) Photographie d'un cristal micrométrique $ZrSiO_4$. (droite) Cliché MEB de cristaux YVO_4 préparés selon une synthèse hydrothermale¹⁰⁰

Ces cristaux ont une forme cristalline typique de la structure $ZrSiO_4$. La forme cristalline dominante du minéral, c'est-à-dire le mode d'association le plus fréquent de ses faces cristallines est dite dipyramidale ditétragonale¹⁰¹ (schéma Figure 2.31).

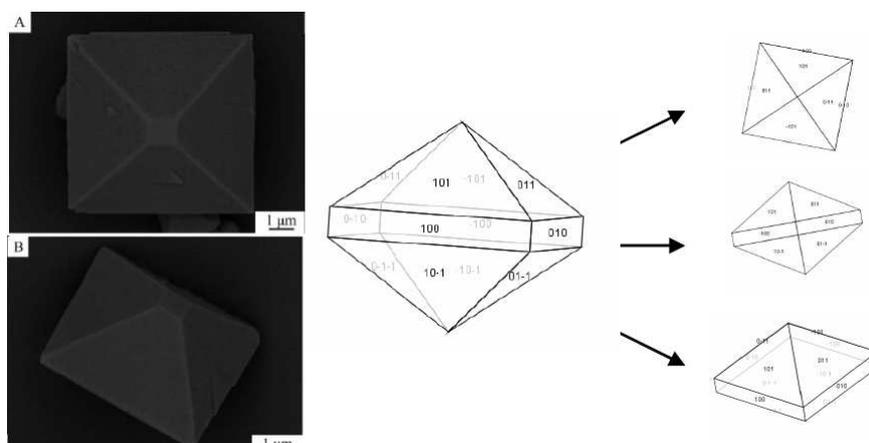


Figure 2.31: Clichés MEB de cristaux micrométriques YVO_4 préparés selon une synthèse hydrothermale avec en schéma la forme dipyramidale ditétragonale et certaines projections de la structure sur des plans particuliers¹⁰²

Durant le traitement thermique, les nanoparticules $YVO_4:Eu$ recristallisent par un processus d'auto-frittage selon des directions privilégiées afin de devenir de parfaits monocristaux. Sur la Figure 2.29 (gauche), la nanoparticule compte 48 plans diffractants, soit une distance réticulaire $d_{hkl} \sim 4,43 \text{ \AA}$. Or la distance réticulaire dans le système quadratique suit la formule :

$$(d_{hkl}^2)^{-1} = (h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2 \quad (2.1)$$

avec $a = b = 7,12 \text{ \AA}$ et $c = 6,29 \text{ \AA}$

¹⁰⁰ Wu, H.; Xu, H.; Su, Q.; Chen, T. & Wu, M. *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 1223

¹⁰¹ Van Meerssche, M. & Feneau-Dupont, J. *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, **1976**, Oyez Editeur

¹⁰² Li, G.; Chao, K.; Peng, H. & Chen, K. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 6228

Les premières valeurs possibles de d_{hkl} sont rassemblées dans le Tableau 2.9. Par comparaison entre la distance réticulaire mesurée et les valeurs théoriques, nous pouvons conclure que les indices de Miller sont $h = 1, k = 0, l = 1$.

indices de Miller	[100]	[001]	[110]	[101]	[111]	[200]
d_{hkl} (Å)	7,12	6,29	5,03	4,71	3,93	3,56

Tableau 2.9

III.B.3. Etat de dispersion des solutions colloïdales

Après l'attaque de la matrice de silice par HF et purifications, les nanoparticules ont été redispersées dans l'eau afin d'évaluer leur potentiel en tant que marqueur biologique performant. Il faut par conséquent vérifier que celles-ci restent dispersées et stables en solution aqueuse.

a) Etat de surface

Une première étape est donc de mesurer le Point de Charge Nulle (PCN) de la solution colloïdale afin de déterminer la gamme de pH de stabilité des nanoparticules traitées thermiquement. Celui-ci est caractéristique de la nature chimique surfacique, valant entre 2 et 4 pour SiO_2 et 9 pour Y_2O_3 .⁷⁸ Comme le montre la Figure 2.32, le PCN des particules est inchangé et vaut 7,4 après un recuit dans la silice mésoporeuse et l'attaque HF suivi de purifications. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus en FTIR et confirme la dissolution totale de la silice autour des particules par le protocole établi.

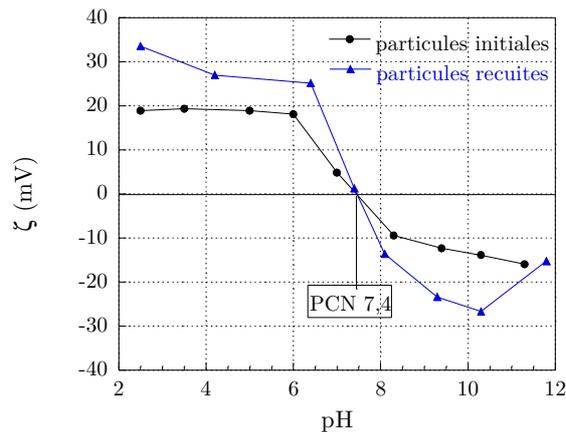


Figure 2.32: Variation du potentiel zêta ζ d'une solution colloïdale $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ en fonction du pH à force ionique constante (KCl 0,1 M)

Par ailleurs, nous avons vu que les particules recuites sont insolubles en pH acide, contrairement aux particules initiales (III.A.5). Etant donnée la valeur du point de charge nulle, cette stabilité chimique ne peut pas être due à une passivation de la surface par de la silice non éliminée durant l'attaque HF.

Pour renforcer la stabilité des particules en solution, l'acide polyacrylique est rajouté dans la solution colloïdale afin d'augmenter la charge surfacique des particules et assurer un encombrement stérique entre celles-ci. Le potentiel zêta vaut alors environ -46 mV.

b) Taille des particules en suspension

Toutefois, après stabilisation, il reste souvent quelques gros grains qui sont visibles à l'œil nu et qui donc faussent la mesure de taille par diffusion dynamique de la lumière. L'élimination de ces agrégats peut se faire soit par filtration de la solution soit par des centrifugations sélectives en taille. Toutefois, les expériences menées ont montré que la sélection en taille par centrifugations pouvait s'avérer délicate, les agrégats se dispersant aisément en solution. En revanche, une simple filtration de la solution à travers un filtre pour seringues Acrodisc® (fibre de verre, 1 μm) permet de séparer aisément ces agrégats de l'ensemble des particules.¹⁰³ La solution colloïdale est donc généralement filtrée préalablement à la détermination en taille des particules en suspension. Les résultats obtenus sont affichés sur la Figure 2.33.

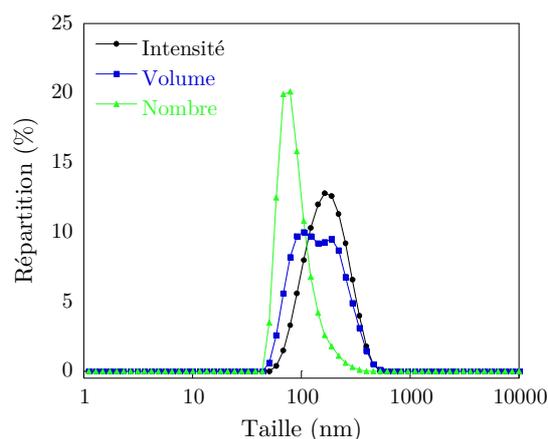


Figure 2.33: Distribution en taille d'une solution colloïdale des particules recuites à 1000°C par intensité (●), par volume (■) et par nombre (▲)

Les répartitions en intensité, en volume et en nombre indiquent un diamètre hydrodynamique moyen de 186 nm, 161 nm et 85 nm respectivement. Ces valeurs sont mises en comparaison avec celles obtenues pour les particules initiales. Comme le traitement thermique n'induit pas de grossissement des cristallites, l'état de dispersion de la solution colloïdale finale n'est donc pas optimal, les agrégats n'ayant pas été tous rompus après l'ajout du PAA et la sonification.

¹⁰³ Après une telle filtration, entre 80% et 40% des particules recuites $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ sont récupérées en solution

III.B.4. Observations inattendues

Parallèlement à la recristallisation des particules durant le recuit, un autre phénomène se produit à en juger certains clichés obtenus en MET (Figure 2.34).

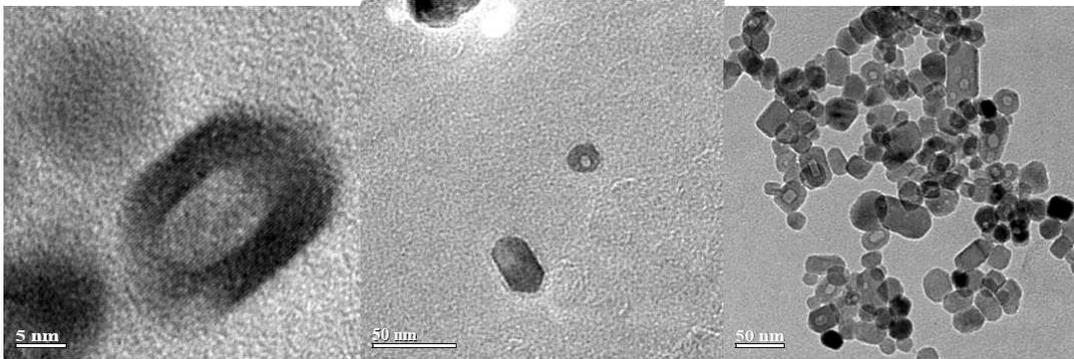


Figure 2.34: Clichés de microscopie électronique en transmission des nanoparticules $YVO_4:Eu$ après traitement thermique à $1000^\circ C$ et dispersion dans l'eau.

En effet, après traitement thermique à $1000^\circ C$ et élimination de la matrice, une quantité non négligeable de nanoparticules présente une structure en cœur-coquille avec des contours bien réguliers. Les objets semblent être parfaitement cristallisés puisque les plans cristallins sont bien visibles tout au long de la particule sur le cliché gauche de la Figure 2.34. Comme le cœur apparaît plus clair que la coquille sur les clichés de microscopie, il est donc moins dense que la coquille. Or les précédentes caractérisations (FTIR, zétamétrie, diffraction RX) n'ont pas mis en évidence la présence d'une phase autre que celle de YVO_4 , nous pouvons donc supposer que le cœur est vide et que la coquille est constituée de $YVO_4:Eu$. Par conséquent, durant le traitement thermique à $1000^\circ C$, des trous se forment à l'intérieur des particules. L'apparition de ces trous a pu être suivie par microscopie électronique en transmission. La Figure 2.35 présente à cet effet des clichés de MET de particules qui ont été traitées thermiquement dans une matrice de silice à $500^\circ C$ et $800^\circ C$. A $500^\circ C$, les particules commencent à se facetter mais les différences de contraste au sein de la cristallite indiquent encore la présence de défauts cristallins et non de trous. A $800^\circ C$, les clichés de MET révèlent une évolution dans le contraste des particules. Certaines semblent comporter des trous à l'intérieur d'elles-mêmes mais aussi des défauts cristallins dans la coquille.

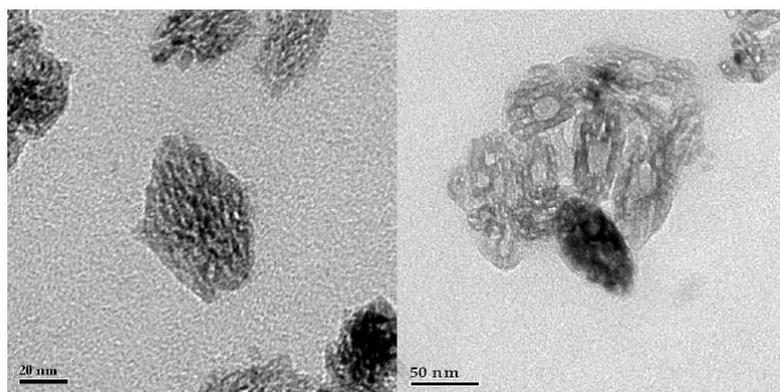


Figure 2.35: Clichés de microscopie électronique en transmission des nanoparticules $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ après traitement thermique à $500^\circ C$ (gauche) et à $800^\circ C$ (droite) suivi d'une dispersion dans l'eau.

Comme les trous apparaissent au cours de l'auto-frittage des nanocristaux, l'explication la plus plausible est que ceux-ci existent déjà avant le recuit et qu'ils grossissent au cours du process. Or, nous avons vu précédemment que les particules initiales, avant le recuit, possédaient une forte surface spécifique ($206 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cette porosité est perdue avec le traitement thermique à $1000^\circ C$, la surface spécifique des particules recuites n'étant plus que de $11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ d'après les mesures BET.¹⁰⁴ L'explication la plus plausible pour l'origine de ces trous est donc la suivante. La synthèse par coprécipitation induit non seulement des défauts cristallins comme des joints de grains mais aussi des lacunes qui en surface forment des pores. Ensuite, le recuit à haute température fait intervenir des mécanismes analogues à l'effet Kirkendall. Ce phénomène a déjà été observé sur certains systèmes, notamment sur des nanoparticules de $3 - 5 \text{ nm}$.¹⁰⁵ Durant l'autofrittage des particules sous l'effet du recuit, les pores coalescent entre eux. Théoriquement, les pores de la particule doivent aller à l'interface entre la matrice de silice et la particule. Comme la matrice est ensuite éliminée, ces trous ne peuvent être visualisés par la suite. Toutefois, il semblerait que d'autres phénomènes de diffusion interviennent puisque les pores initiaux s'agglomèrent également à l'intérieur de la particule et non à sa surface. Il est probable qu'il y ait alors des interactions entre la silice et les particules, qui freinent ainsi la diffusion des pores vers l'extérieur de la particule. Du fait ces interactions, les pores initiaux ne pourraient alors que se regrouper dans le volume de la particule pour former ainsi des trous. Les parois de ces trous semblent par ailleurs répondre aux mêmes lois que les surfaces libres, à savoir qu'elles se regroupent de manière à diminuer l'énergie de surface. Elles sont donc en général planes suivant des plans denses du cristal (Figure 2.29).

¹⁰⁴ Compte tenu de la distribution en taille déterminée à partir des clichés de microscopie, la surface spécifique théorique vaut au maximum $56 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

¹⁰⁵ Yin, Y. *et al. Science*, **2004**, *304*, 711

Le traitement thermique dans la silice mésoporeuse permet donc d'améliorer la cristallinité des nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ par auto-frittage et densification de la matière mais aussi d'éliminer la porosité initiale par diffusion lacunaire. Toutefois, sous l'effet probable d'interactions entre la matrice de silice et la surface des particules, les pores peuvent se regrouper à l'intérieur de la particule engendrant alors la formation de « nano-boîtes » de $\text{YVO}_4:\text{Ln}$.

III.C. Conclusions

Nous avons donc mis au point une méthode originale pour obtenir de parfaits monocristaux de taille nanométrique (30 - 50 nm). La synthèse se déroule en deux étapes majeures :

– Dans un premier temps, des nanoparticules polycristallines sont obtenues par simple coprécipitation de sels d'yttrium, d'euporium et d'orthovanadate suivie d'une purification par centrifugations ou par dialyse.

– Dans un deuxième temps, des monocristaux nanométriques sont obtenus à partir des particules polycristallines après un recuit à 1000°C dans une matrice de silice mésoporeuse. L'optimisation des différentes phases du procédé a permis de disperser les particules dans un milieu inerte, de prévenir leur coalescence durant la calcination, d'éliminer de nombreux défauts de synthèse liés à la première étape (joints de grain et lacunes) et de restabiliser les particules traitées thermiquement en solution aqueuse.

Le protocole expérimental pour recuire les particules à haute température est résumé sur la Figure 2.36.

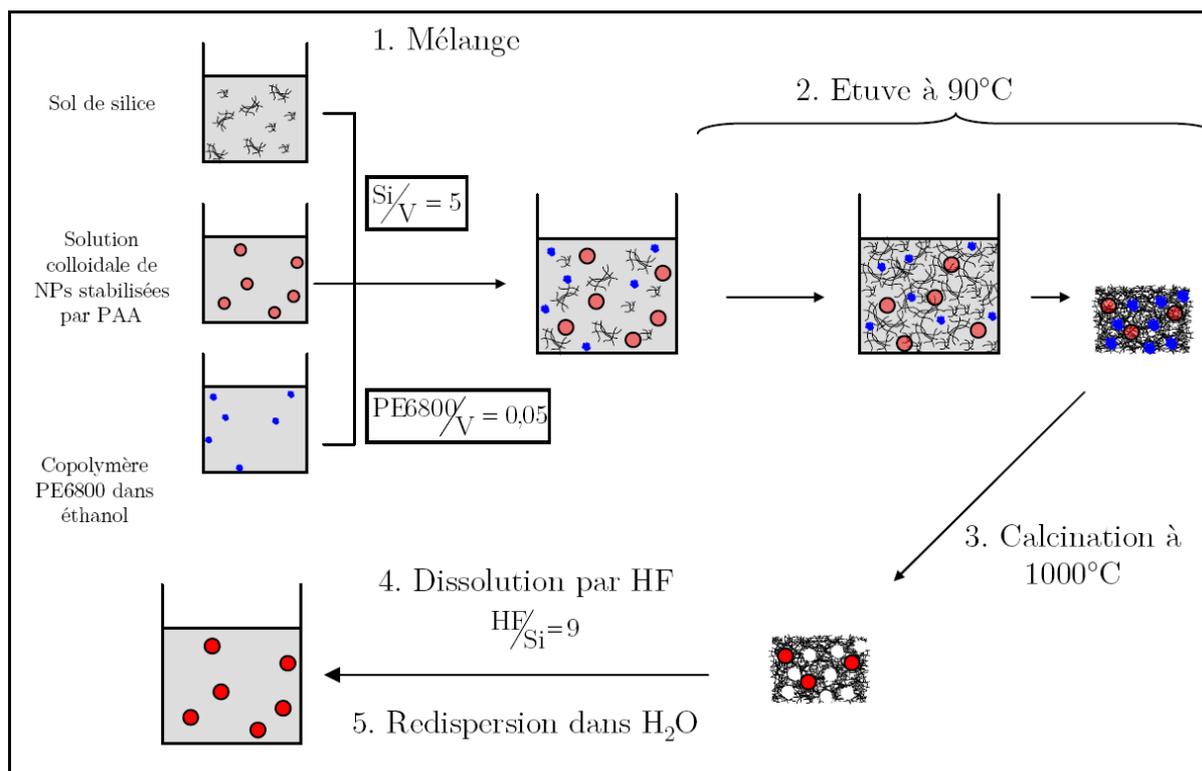


Figure 2.36: Les différentes étapes pour recuire à 1000°C les nanoparticules dans une matrice de silice mésoporeuse et les disperser en solution aqueuse

**Chapitre 3. Propriétés optiques
des nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ et
 $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$**

I. Spectroscopie des terres rares	73
I.A. Présentation des terres rares	73
I.B. Niveaux d'énergie	73
I.C. Processus mis en jeu lors de l'excitation de Ln^{3+}	76
I.C.1. Excitation	76
I.C.2. Désexcitation	76
I.D. Transitions radiatives	77
I.D.1. Règles de sélection des transitions optiques	77
I.D.2. Théorie de Judd-Ofelt	78
I.E. Transitions non radiatives	79
I.E.1. Relaxation multiphonon	80
I.E.2. Transfert d'énergie	81
I.F. Optimum de concentration	85
II. Propriétés optiques de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$	85
II.A. Généralités	85
II.B. Excitation des nanoparticules $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$	89
II.C. Emission des nanoparticules $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$	89
II.C.1. Transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ et largeurs de raies	90
II.C.2. Transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$	93
II.C.3. Cas des nanoparticules individuelles	94
II.D. Rendement de luminescence	95
II.D.1. Mesure du rendement quantique des colloïdes	95
II.D.2. Valeurs expérimentales	96
II.D.3. Modélisation	97
II.D.4. Détermination de k_r et k_{nr}	100
II.E. Déclin de fluorescence	102
II.E.1. Valeurs expérimentales	102
II.E.2. Modélisation	103
II.F. Lien entre rendement quantique et temps de vie	106
II.G. Comparaison entre les nanoparticules et le massif	108
II.G.1. Effet de l'indice du milieu	108
II.G.2. Effet de la relaxation non radiative	110
II.H. Conclusions	110
III. Propriétés optiques de $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$	113
III.A. Généralités	114
III.B. Emission des nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$	122
III.B.1. Sous excitation UV	123
III.B.2. Sous excitation NIR	124
III.C. Conclusion	130

Du fait de l'amélioration de la cristallinité et des modifications structurales en surface, l'environnement des ions dopants (Ln^{3+}) au sein des particules $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ est

donc fortement modifié. Or, dans le Chapitre 1, nous avons vu que les défauts induits par la synthèse de coprécipitation étaient source de limitations pour les rendements de luminescence de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Par conséquent, les changements structuraux induits par le recuit, aussi bien en volume qu'en surface, doivent avoir des conséquences sur les propriétés de luminescence des particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, et de $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ de manière générale.

Ce chapitre est donc dédié à l'étude des propriétés optiques des nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ et du rôle de la cristallinité de celles-ci dans les processus d'émission. En s'appuyant sur les résultats obtenus sur $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, nous étudierons ensuite les propriétés d'émission des nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ qui jusqu'ici n'ont jamais été encore observées en solution aqueuse.

I. Spectroscopie des terres rares

I.A. Présentation des terres rares

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides constitué de quinze éléments dont le numéro atomique varie de $Z = 57$ (lanthane) à $Z = 71$ (lutécium), auxquels s'ajoutent l'yttrium (Y) et le scandium (Sc) ayant des propriétés chimiques voisines.

La configuration électronique des lanthanides s'écrit $[\text{Xe}]6s^25d^14f^n$ où Xe désigne le Xénon et n varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium. Sous la forme d'ions trivalents Ln^{3+} , les lanthanides possèdent donc une couche électronique $4f^n$ incomplète qui au premier ordre est protégée de l'environnement et donc du champ cristallin par les orbitales pleines $5s^2$ et $5p^6$. Les structures électroniques de ces ions lanthanides ne diffèrent donc que par le nombre d'électrons 4f, ce qui leur confère des propriétés physico-chimiques communes.

Le caractère écranté des orbitales 4f est ainsi responsable des propriétés optiques particulières de ces ions. On distingue ainsi les transitions intraconfigurationnelles $4f^n \rightarrow 4f^n$ et interconfigurationnelles $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$. Les transitions internes 4f-4f sont particulièrement intéressantes sur le plan spectroscopique :

- Bandes d'absorption et d'émission étroites (de l'ordre du cm^{-1})
- Durée de vie des états excités relativement longs (entre la μs et ms)
- Emission s'étalant de l'UV à l'IR

I.B. Niveaux d'énergie

Les transitions internes se font entre les niveaux d'énergie de la sous-couche 4f. Chaque niveau d'énergie résulte de la levée de dégénérescence du niveau 4f par les interactions suivantes :

– Interactions coulombiennes résultant des répulsions entre les électrons 4f. Les moments orbitaux s’ajoutent pour donner le moment orbital résultant $\vec{L} = \sum \vec{l}$, de même les moments cinétiques de spin donnent $\vec{S} = \sum \vec{s}$. La configuration 4f est ainsi décomposée en différents termes spectraux ^{2S+1}L , où :

- L, valeur du moment orbital total, est un nombre entier égal à 0, 1, 2, 3... auquel on fait correspondre respectivement les lettres S, P, D, F...

- S, valeur du spin total, est un nombre entier ou demi-entier. Le nombre $2S+1$ traduit la multiplicité du terme ^{2S+1}L .

Chaque état caractérisé par L et S est $(2S+1)(2L+1)$ fois dégénéré.

– Interactions spin-orbite caractérisées par le moment angulaire total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ avec $|\vec{L} - \vec{S}| \leq J \leq |\vec{L} + \vec{S}|$. Ce couplage dit L-S ou de Russel-Saunders décompose chaque terme spectral ^{2S+1}L en $2S+1$ ou $2L+1$ (selon que $S < L$ ou $L < S$) niveaux notés $^{2S+1}L_J$.

– Champ cristallin. Les niveaux $^{2S+1}L_J$ sont décomposés en sous niveaux énergétiques par l’effet Stark. Cette décomposition dépend de la symétrie du champ cristallin qui est similaire à celle du site occupé par l’ion Ln^{3+} dans le cristal. Il y a $2J+1$ composantes Stark si n est pair et $J+1/2$ composantes si n est impair.

Les levées de dégénérescence successives sont schématisées sur la Figure 3.1.

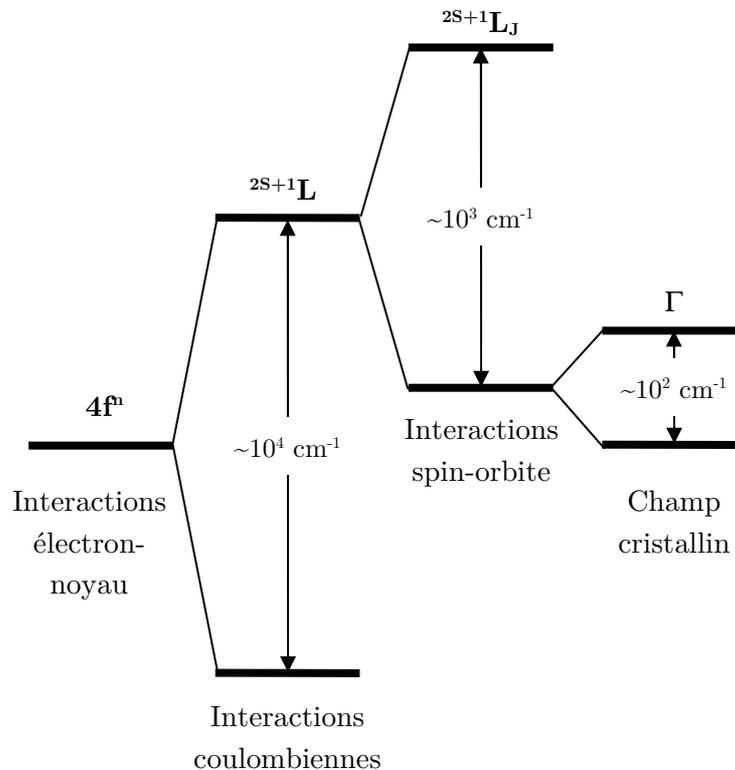


Figure 3.1: Eclatement des niveaux d’énergie de la configuration $4f^n$ sous l’effet de différentes interactions

Toutefois, du fait de l'effet d'écrantage des électrons 4f par les couches 5s et 5p, la levée de dégénérescence par le champ cristallin reste faible. Les énergies des transitions internes sont très peu dépendantes des matériaux hôtes dans lesquels les ions Ln^{3+} sont incorporés comme ions dopants. Ainsi, un même diagramme regroupant les niveaux $4f^n$ de Ln^{3+} peut servir de référence en spectroscopie des terres rares, quelque soit la matrice hôte (Figure 3.2).

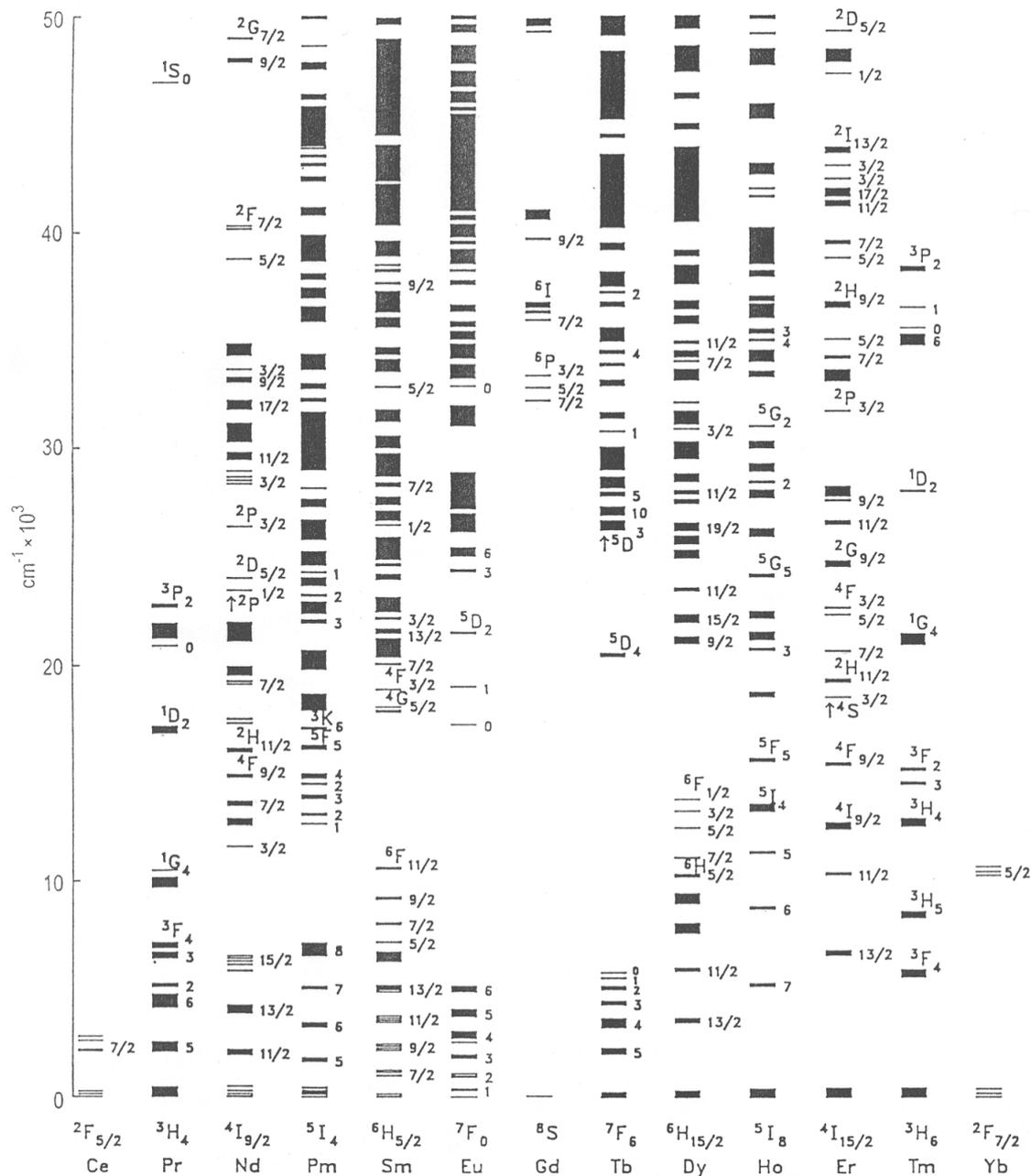


Figure 3.2: Diagramme de Dieke : Niveaux d'énergie des ions lanthanides Ln^{3+} dans LaF_3 ¹⁰⁶

¹⁰⁶ Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K. & Rana, R. S. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 3443

I.C. Processus mis en jeu lors de l'excitation de Ln^{3+}

Les propriétés optiques des matériaux dopés par des ions lanthanides découlent des transitions entre les niveaux $^{2S+1}L_J$ de la configuration $4f^n$ de l'ion dopant. Ces transitions internes mettent en jeu de nombreux processus que nous allons rappeler.^{107,108}

I.C.1. Excitation

Lorsqu'un ion de terres rares est soumis à un rayonnement électromagnétique de fréquence ν , il peut absorber un photon passant de son état fondamental E_1 vers un état excité E_2 tels que $E_2 - E_1 = h\nu$ (Figure 3.3).

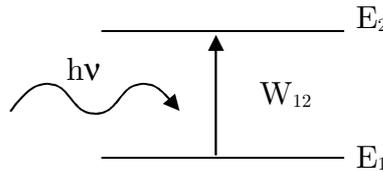


Figure 3.3: Processus d'absorption

Si $N_1(t)$ et $N_2(t)$ représentent les populations respectives des niveaux fondamental (énergie E_1) et excité (E_2), la variation de $N_1(t)$ du fait du seul mécanisme d'absorption est régie par :

$$\frac{dN_1}{dt} = -W_{12}N_1(t) \quad (3.1)$$

où W_{12} désigne la probabilité d'excitation par unité de temps. Ce paramètre s'exprime en fonction de la section efficace d'absorption σ (cm^2) et du flux de photons incidents ϕ par unité de temps ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) $W_{12} = \sigma \phi$.

I.C.2. Désexcitation

Lorsque l'ion se trouve à l'état excité d'énergie E_2 , il retourne à son état fondamental :

- soit en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ (Figure 3.4)

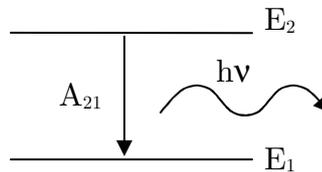


Figure 3.4: Emission spontanée

La contribution du processus d'émission spontanée à la variation de la population de $N_2(t)$ est donnée par :

¹⁰⁷ Shionoya, S. & Yen, W. M. *Phosphor Handbook*, 1998, CRC Press

¹⁰⁸ Blasse, G. & Grabmaier, B. C. *Luminescent materials*, 1994, Springer-Verlag

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2(t) \quad (3.2)$$

où A_{21} (s^{-1}) désigne le coefficient d'Einstein d'émission spontanée. La transition est dite radiative (I.D).

– soit en transférant son énergie au sein du système. La transition est dite non radiative (I.E).

La transition radiative (ou non radiative) est alors caractérisée par un taux de recombinaison ou une probabilité de désexcitation radiative (ou non radiative) k_r (ou k_{nr}). Ainsi, l'efficacité d'émission du centre luminescent est décrite par un rendement quantique q défini comme le rapport entre le taux de recombinaisons radiatives k_r et le taux de recombinaisons total $k_T = k_r + k_{nr}$.

$$q = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (3.3)$$

La détermination de k_r et k_{nr} permet donc d'évaluer l'efficacité d'émission de l'ion luminescent.

Par ailleurs, comme k_T est le taux de désexcitation total du fluorophore, il caractérise donc le temps de vie τ de l'état excité pour l'ion luminescent de la manière suivante :

$$\tau = \frac{1}{k_T} = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (3.4)$$

I.D. Transitions radiatives

I.D.1. Règles de sélection des transitions optiques

Le rayon lumineux étant une onde électromagnétique composée d'un champ électrique et d'un champ magnétique orthogonaux, les transitions optiques sont soit du type dipolaire électrique (DE), soit du type dipolaire magnétique (DM).

Dans le cas particulier des ions Ln^{3+} , les transitions internes $4f^n \rightarrow 4f^n$ ne s'accompagnent pas de changement de parité entre les orbitales de départ et d'arrivée ($\Delta l=0$). D'après les règles de Laporte, dans le cas d'un ion libre, seules les transitions dipolaires magnétiques sont permises et les transitions dipolaires électriques sont interdites. Toutefois, lorsque l'ion Ln^{3+} est inséré dans la matrice YVO_4 , celui-ci occupe un site cristallographique non centrosymétrique (symétrie D_{2d}). L'action du champ cristallin provoque alors un mélange des niveaux $4f$ avec les niveaux $5d$ et lève ainsi partiellement l'interdiction. Les transitions dipolaires électriques sont dites forcées. Les transitions optiques obéissent donc aux règles données dans le Tableau 3.1.

Transition DE	Transition DM
$\Delta J = \pm 2, \pm 4, \pm 6$ $0 \leftrightarrow 0$ interdite, mais permise dans les groupes de symétrie C_s, C_n et C_{nv}	$\Delta J = 0, \pm 1$ $0 \leftrightarrow 0$ interdite

Tableau 3.1: Règles de sélection des transitions possibles pour l'ion Ln^{3+} occupant un site non centrosymétrique

Les transitions $\Delta J = \pm 2$ sont hypersensibles à cet effet, et même un faible écart à la centrosymétrie peut les rendre prédominantes par rapport aux transitions dipolaires magnétiques. Les transitions dipolaires magnétiques sont en général beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques et ne dépendent pas de la nature du cristal.

I.D.2. Théorie de Judd-Ofelt¹⁰⁹

Dans le cas particulier d'un champ cristallin non centrosymétrique, la théorie de Judd-Ofelt permet d'évaluer les intensités respectives des transitions radiatives à partir des coefficients d'Einstein d'émission spontanée, ainsi que leur taux de recombinaison.

Pour une transition entre l'état J (terme spectral $^{2S+1}L_J$) et l'état J' (terme spectral $^{2S'+1}L'_{J'}$), l'intensité émise par unité de temps s'écrit :¹¹⁰

$$I(J; J') = h\nu(J; J') A(J; J') N(J) \quad (3.5)$$

où $h\nu(J; J')$ correspond au gap énergétique entre les états J et J' (Joule)

$A(J; J')$ désigne le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de J vers J' (s^{-1})

$N(J)$ correspond à la population de l'état J

Le coefficient d'Einstein $A(J; J')$ est calculé à partir de la formule suivante :¹¹¹

$$A(J; J') = \frac{64\pi^4 \nu^3(J; J')}{3(2J+1)hc^3} \chi S(J; J') \quad (3.6)$$

où $S(J; J')$ correspond à la force de la raie spectrale $J \rightarrow J'$ (cm^2)

$\nu(J; J')$ est la fréquence moyenne de la transition $J \rightarrow J'$ (s^{-1})

χ est un facteur correctif du champ local induit par le matériau hôte caractérisé par son indice de réfraction n

h correspond à la constante de Planck et c à la célérité de la lumière dans le vide

¹⁰⁹ Judd, B. R. *Phys. Rev.*, **1962**, 127, 750

Ofelt, G. S. *J. Chem. Phys.*, **1962**, 37, 511

¹¹⁰ Bednarkiewicz, A.; Mech, A.; Karbowski, M. & Streck, W. *J. Lumin.*, **2005**, 114, 247

¹¹¹ Weber, M. J.; Varitimos, T. E. & Matsinger, B. H. *Phys. Rev. B*, **1973**, 8, 47

Gschneider, K. A., Bünzli, J. C. G. & Pecharsky, V. K. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, **2007**, 37, 99

De manière générale, $S(J; J')$ est défini de la manière suivante $S(J; J') = \langle J | V | J' \rangle^2$ avec V opérateur du moment dipolaire. Ainsi, selon si la transition dipolaire $J \rightarrow J'$ est électrique (DE) ou magnétique (DM), l'opérateur V a une expression différente. Dans le cas des ions Ln^{3+} subissant un champ non centrosymétrique, les expressions de $S(J; J')$ et χ pour les transitions DE et DM sont les suivantes (Tableau 3.2) :

Transition DE	Transition DM
$S_{DE}(J; J') = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle J U^{(t)} J' \rangle^2$	$S_{DM}(J; J') = \mu_B^2 \langle J \vec{L} + 2\vec{S} J' \rangle^2$
$\chi_{DE} = n(n^2 + 2)^2 / 9$	$\chi_{DM} = n^3$

Tableau 3.2: Détermination de la force des raies spectrales $J \rightarrow J'$ pour les ions lanthanides Ln^{3+} situés dans un site non centrosymétrique

- Les éléments de matrice réduits $\langle J || U^{(t)} || J' \rangle^2$ caractérisent de façon intrinsèque la transition dipolaire électrique $J \rightarrow J'$, indépendamment de toute action du champ de ligands et sont tabulés.¹¹²
- Les paramètres de Judd-Ofelt Ω_t traduisent l'interaction de l'ion Ln^{3+} avec son environnement et donc la force du champ cristallin.¹¹³

Le taux de recombinaison radiative pour un niveau J , $k_r(J)$, est égal à la somme des coefficients d'Einstein $A(J; J')$:

$$k_r(J) = \sum_{J'} A(J; J') \quad (3.7)$$

I.E. Transitions non radiatives

Lorsque l'ion excité se désexcite de manière non radiative, son énergie est captée soit par un autre ion luminescent soit par un piège de luminescence

¹¹² Kaminskii, A. A. *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*, **1996**, CRC Press

¹¹³ Krupke, W. *Phys.Rev.*, **1966**, 145, 325

Carnall, W. T.; Fields, P. R. & Rajnak, K. *J. Chem. Phys.*, **1968**, 49, 4412

Capobianco, J. *et al. Chem. Phys.*, **1997**, 214, 329

Savoini, B.; Muñoz Santiuste, J. E. & González, R. *Phys. Rev. B*, **1997**, 56, 5856

Guillot-Noël, O.; Bellamy, B.; Viana, B. & Gourier, D. *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, 1668

Sereniga, E. A. & Seregin, A. A. *Opt. Spectrosc.*, **2002**, 92, 726

Liu, C.; Liu, J. & Dou, K. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 20277

Lisiecki, R. *et al. Phys. Rev. B*, **2006**, 74, 035103

(Figure 3.5). Pour les ions lanthanides incorporés dans des nanoparticules, il existe deux types de pièges :¹¹⁴

– piège en surface. Pour les ions lanthanides dans les oxydes, il s’agit en particulier des groupements hydroxyles.¹¹⁵

– piège en volume. Cela peut être des impuretés¹¹⁶ mais aussi des défauts cristallins ou le réseau lui-même.

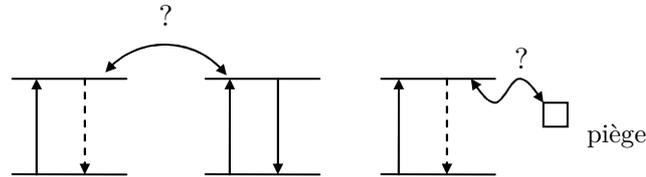


Figure 3.5: Transferts d'énergies non radiatifs

Il existe différents processus possibles pour caractériser ces transferts non radiatifs.

I.E.1. Relaxation multiphonon

Lors de la désexcitation de l’ion Ln^{3+} , celui-ci peut transférer directement son surplus d’énergie au réseau cristallin par création de phonons. C’est le phénomène de relaxation multiphonon.¹¹⁷ Pour les transitions internes $J \rightarrow J'$ d’une configuration $4f^n$, le taux de recombinaison associé à ce processus k_{MP} dépend de la température :

$$k_{\text{MP}}(T) = k_{\text{MP}}(0)(n(T) + 1)^p \quad (3.8)$$

avec p le nombre de phonons d’énergie $h\nu$ nécessaire pour combler l’écart énergétique entre les niveaux J et J'

$k_{\text{MP}}(0)$ le taux de relaxation à 0K

$$n \text{ le nombre de Bose-Einstein } n = \left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)^{-1}$$

Le nombre de phonons p est donc égal à $p = \Delta E / h\nu$, ΔE étant l’écart énergétique entre les niveaux J et J' et $h\nu$ l’énergie d’un phonon.¹¹⁸ Le taux $k_{\text{MP}}(0)$ suit la loi semi-empirique $k_{\text{MP}}(0) = C e^{-\alpha \Delta E}$ avec C (s^{-1}) et α (cm) constantes positives caractéristiques de la matrice.¹¹⁹

La nature de la matrice joue donc un rôle très important pour la relaxation multiphonon des états excités de Ln^{3+} (Tableau 3.3).

¹¹⁴ Huignard, A.; Gacoin, T. & Boilot, J. P. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1090

¹¹⁵ Haas, Y. & Stein, G. *J. Phys. Chem.*, **1972**, *76*, 1093

Kropp, J. L. & Windsor, M. W. *J. Chem. Phys.*, **1965**, *42*, 1599

¹¹⁶ Bhatti, H. S. *et al. J. Phys. D*, **2006**, *39*, 1754

¹¹⁷ Ermeneux, F. S. *et al. Phys. Rev. B*, **2000**, *61*, 3915

Reed, E. D. & Moos, H. W. *Phys. Rev. B*, **1973**, *8*, 980

¹¹⁸ Riseberg, L. A. & Moos, H. W. *Phys. Rev.*, **1968**, *174*, 429

¹¹⁹ van Dijk, J. M. F. & Schuurmans, M. F. H. *J. Chem. Phys.*, **1983**, *78*, 5317

Matrice	$h\nu_{\max}$ (cm ⁻¹)
LaBr ₃	175
NaYF ₄	360
Y ₂ O ₃	600
YVO ₄	950
H ₂ O	3500

Tableau 3.3: Valeurs de l'énergie maximale des phonons pour certaines matrices

I.E.2. Transfert d'énergie

Lorsque la concentration en ions actifs devient élevée, la distance R entre ces ions diminue. Ils peuvent alors interagir et donner naissance à des transferts d'énergie. On distingue alors un donneur D et un accepteur A qui sont distants de R. Ces ions peuvent différer, par exemple, par leur nature chimique ou par leur site cristallographique.¹²⁰ Dans le cas de YVO₄:Ln, il existe deux types de donneur : le groupement VO₄³⁻ issu de la matrice et Ln³⁺ l'ion dopant lui-même. L'accepteur est toujours l'ion Ln³⁺ dans ce cas-là.

Ces transferts d'énergie peuvent s'effectuer de manière soit résonante soit non résonante avec assistance de phonons (Figure 3.6).

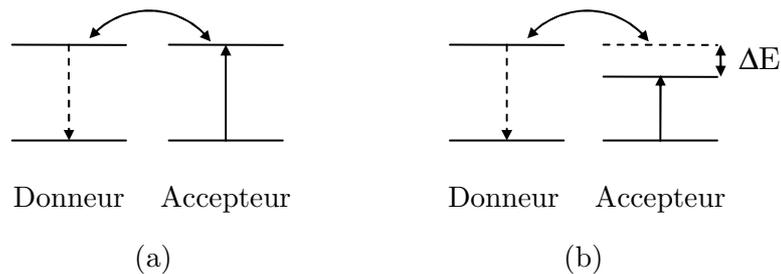


Figure 3.6: Transferts d'énergie non radiatifs résonant (a) et non résonant (b)

Dans le cadre de ce travail, on supposera que les transferts d'énergie sont résonants.

a) Description microscopique

Selon la distance R entre le donneur D et l'accepteur A, le transfert d'énergie se fait soit par interactions multipolaires soit par échange. Le premier cas intervient pour des interactions lointaines (i.e. 20 Å) alors que le deuxième cas fait seulement intervenir les proches voisins.¹²¹

L'interaction par échange a lieu lorsqu'il y a recouvrement des orbitales de D et A, qui sont impliquées dans le transfert. La probabilité de ce type de transfert est alors dépendante de la distance R entre D et A, et d'un rayon de Bohr effectif L de la manière suivante :¹⁰⁷

¹²⁰ Kellendonk, F. & Blasse, G. *J. Chem. Phys.*, **1981**, 75, 561

Buijs, M.; Meyerink, A. & Blasse, G. *J. Lumin.*, **1987**, 37, 9

¹²¹ Van Uitert, L. G.; Dearborn, E. F. & Rubin, J. J. *J. Chem. Phys.*, **1967**, 46, 420

$$k_{\text{ex}} \propto \exp\left(-2R/L\right) \quad (3.9)$$

Dans le cas de $\text{YVO}_4:\text{Ln}$, étant donné la structure cristallographique et les paramètres de maille, l'interaction par échange entre ions lanthanides est négligeable : la distance minimale R entre ions dopants est environ de 4 Å et L ne dépasse pas 1,15 Å. En revanche, la plupart des transferts $\text{VO}_4^{3-}-\text{VO}_4^{3-}$ et $\text{VO}_4^{3-}-\text{Ln}^{3+}$ se fait via des interactions d'échange, ces transferts étant d'autant plus favorisés que les recouvrements énergétiques et orbitaux sont efficaces.^{122,123}

En ce qui concerne les transferts d'énergie entre ions lanthanides, ce sont les interactions multipolaires qui sont favorisées, notamment à fort taux de dopage.

La probabilité de transfert par unité de temps s'écrit alors :^{124,125}

$$k_{\text{DA}}(R) = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^s \quad (3.10)$$

où s correspond à la multiplicité de l'interaction multipolaire

R_0 est la distance critique pour laquelle le taux de transfert d'énergie est égal au taux de désexcitation du donneur D

τ_0 est le temps de vie de l'état excité du donneur D en l'absence d'interactions avec A

Le terme s vaut 6 pour une interaction dipôle-dipôle, 8 pour une interaction dipôle-quadrupôle et 10 pour une interaction quadrupôle-quadrupôle.

Si N est le nombre d'accepteurs A interagissant avec le donneur D et $V = 4\pi R^3/3$ le volume occupé par ces mêmes accepteurs, la concentration c en accepteurs A interagissant avec D s'écrit :

$$c = N/V = 3N/4\pi R^3 \quad (3.11)$$

La concentration critique c_0 pour laquelle il peut y avoir interactions multipolaires s'écrit :

$$c_0 = 3/4\pi R_0^3 \quad (3.12)$$

De (3.11) et (3.12), on en déduit que $R/R_0 = \left(c/Nc_0 \right)^{1/3}$. Le transfert d'énergie k_{DA} peut donc se réécrire :

$$k_{\text{DA}} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{c}{Nc_0} \right)^{s/3} \quad (3.13)$$

¹²² Blasse, G. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *45*, 2356-2360

¹²³ Van Uitert, L. G. & Johnson, L. F. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *44*, 3514

¹²⁴ Förster, T. *Ann. Phys.*, **1948**, *2*, 55

Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.*, **1953**, *21*, 836

¹²⁵ Inokuti, M. & Hirayama, F. *J. Chem. Phys.*, **1965**, *43*, 1978

Or la concentration en A est proportionnelle au taux de dopage x du matériau de la manière suivante $c = \alpha x$. Le transfert d'énergie par interactions multipolaires k_{DA} s'écrit finalement :

$$\boxed{k_{DA} = k_{DA}^* x^{s/3}} \text{ avec } \boxed{k_{DA}^* = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{\alpha}{Nc_0} \right)^{s/3}} \quad (3.14)$$

b) Description macroscopique

Le transfert d'énergie entre D et A est soit direct,¹²⁵ soit indirect avec une migration de l'énergie par diffusion de l'excitation.¹²⁶

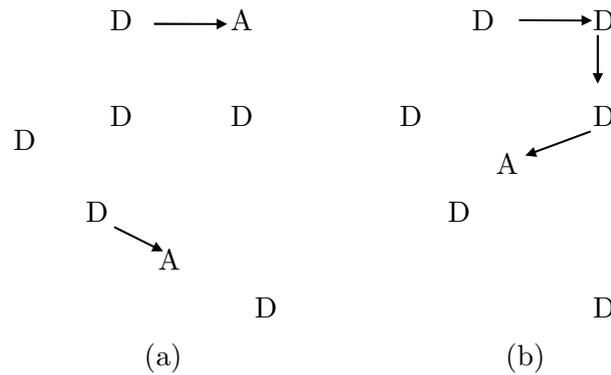


Figure 3.7: Transfert d'énergie direct (a) et avec migration (b)

Dans le cas où VO_4^{3-} est le donneur, les deux types de transfert, direct ou indirect, sont possibles. En revanche, dans le cas où Ln^{3+} est le donneur, seul le transfert direct a lieu étant donné que le taux de dopage est toujours inférieur à 40% et qu'il s'agit du transfert le plus courant entre ions lanthanides.

Lorsque D transfère directement son énergie à A par une interaction multipolaire selon la formule (3.10), Inokuti et Hirayama ont montré que l'intensité émise par D au cours du temps suit la loi suivante :¹²⁵

$$I(t) = I_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - C t^{3/s}\right] \text{ avec } C = \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \frac{c}{c_0} \left(\frac{1}{\tau_0}\right)^{3/s} \quad (3.15)$$

avec τ_0 le temps de vie du niveau excité de D en l'absence d'interaction avec A

Γ la fonction gamma

s la multiplicité de l'interaction multipolaire

c la concentration en A

c_0 la concentration critique en A

Comme la concentration c est proportionnelle au taux de dopage x ($c = \alpha x$), le paramètre C est donc proportionnel au taux de dopage x :

¹²⁶ Yokota, M. & Tanimoto, O. *J. Phys. Soc. Jap.*, **1967**, 22, 779
 Martín, V. D. *et al. J.Chem.Phys.*, **1999**, 111, 1191

$$C = C^* x \text{ avec } C^* = \Gamma \left(1 - \frac{3}{s}\right) \frac{\alpha}{c_0} \left(\frac{1}{\tau_0}\right)^{3/s} \quad (3.16)$$

En comparant (3.14) et (3.16), les paramètres microscopique k_{DA}^* et macroscopique C^* sont reliés par la formule :

$$C^* = N \Gamma \left(1 - \frac{3}{s}\right) k_{DA}^* \frac{3}{s} \quad (3.17)$$

c) Différents mécanismes de transfert d'énergie

Dans le cas particulier des nanoparticules YVO_4 dopées par des lanthanides, plusieurs processus de transfert sont possibles puisque deux centres sont excitable, soit VO_4^{3-} dans l'UV, soit Ln^{3+} dans le visible ou le proche IR. Dans le cadre de ce travail, nous avons identifié quatre types de transfert d'énergie (Figure 3.8) :

- Le transfert direct
 - entre VO_4^{3-} et Ln^{3+}
 - entre $Ln^{3+(1)}$ et $Ln^{3+(2)}$ ¹²⁷
- La migration de l'excitation
 - entre VO_4^{3-} et VO_4^{3-}
 - entre Ln^{3+} et Ln^{3+} ¹²⁸
- La relaxation croisée entre Ln^{3+} et Ln^{3+}
- L'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) entre $Ln^{3+(1)}$ et $Ln^{3+(2)}$

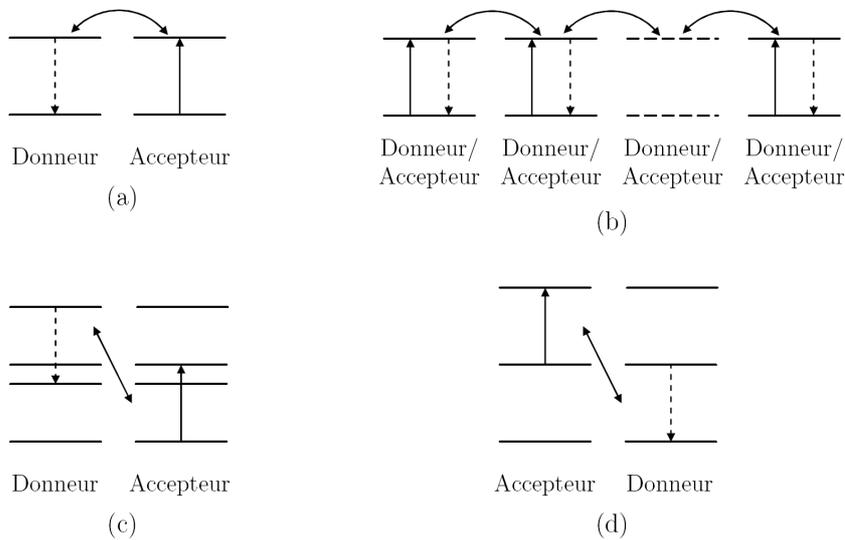


Figure 3.8: Transferts d'énergie pour $YVO_4:Ln^{3+}$ (a) direct (b) par migration (c) par relaxation croisée (d) par addition de photons

¹²⁷ Les chiffres (1) et (2) indiquent la possibilité que les ions Ln^{3+} soient de nature différente soit par leur symétrie de site soit par leur nature chimique.

¹²⁸ Dans le cas de $YVO_4:Eu$, nous avons supposé et vérifié expérimentalement que ce processus n'a pas lieu, excepté pour la poudre massive dopée par 40% en Eu^{3+}

I.F. Optimum de concentration

Quand la concentration en ions dopants dépasse une certaine valeur, l'émission du matériau luminescent diminue généralement. Cette diminution du rendement de luminescence pour de fortes concentrations en ions actifs est appelée « extinction de concentration » et résulte d'interactions entre les ions luminescents sous au moins l'une des trois formes suivantes :

– L'énergie excitatrice est perdue depuis le niveau émetteur par des phénomènes de relaxation croisée entre les ions activateurs.

– L'énergie excitatrice peut migrer au sein du solide par transfert d'énergie résonant entre les ions activateurs. La probabilité de rencontrer un piège de luminescence (défaut cristallin ou surface) augmente alors fortement, ce qui induit une diminution substantielle du rendement de luminescence du matériau.

– Les ions activateurs peuvent s'apparier et former des centres non luminescents

La probabilité de ces différents phénomènes augmente lorsque la concentration des ions activateurs augmente. A partir d'un certain taux d'ions dopants, appelé optimum de concentration ou concentration d'extinction, ces phénomènes deviennent prédominants et entraînent une diminution du rendement de luminescence.

II. Propriétés optiques de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

Cette partie est consacrée à la présentation des propriétés de luminescence des nanoparticules colloïdales de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, et à leur comparaison avec celles du matériau massif. Dans un premier temps, cette étude sera consacrée à la compréhension des différences spectrales entre les particules issues de la coprécipitation et celles issues du traitement thermique à 1000°C . Dans un deuxième temps seront abordées les modifications induites par le recuit dans une matrice de l'efficacité et du déclin de luminescence des nanoparticules en solution.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de luminescence des nanoparticules de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, les propriétés du matériau massif seront d'abord présentées brièvement.

II.A. Généralités

Les spectres d'excitation et d'émission d'une poudre massive de composition $\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_4$ sont présentés sur la Figure 3.9.

Le spectre d'excitation possède deux contributions. La raie large et intense, dont le pied de bande est situé vers 350 nm, correspond à l'absorption des groupements vanadates VO_4^{3-} . Les raies fines et peu intenses observées, par exemple à 396 nm et 467 nm, correspondent à des transitions $4f^n - 4f^n$ de l'euporium. Ainsi, il existe deux mécanismes de luminescence de l'ion euporium dans la matrice YVO_4 :

– Une excitation directe des ions Eu^{3+} , dans le visible ou le proche UV. Cette excitation est peu efficace, car le nombre de photons absorbés est faible, mais peut être utile pour les études spectroscopiques.

– Une excitation via la matrice vanadate, à plus haute énergie, suivie d'un transfert d'énergie entre les groupements VO_4^{3-} et les ions Eu^{3+} . C'est ce mécanisme de luminescence qui fait de ce composé un luminophore rouge efficace sous excitation UV.

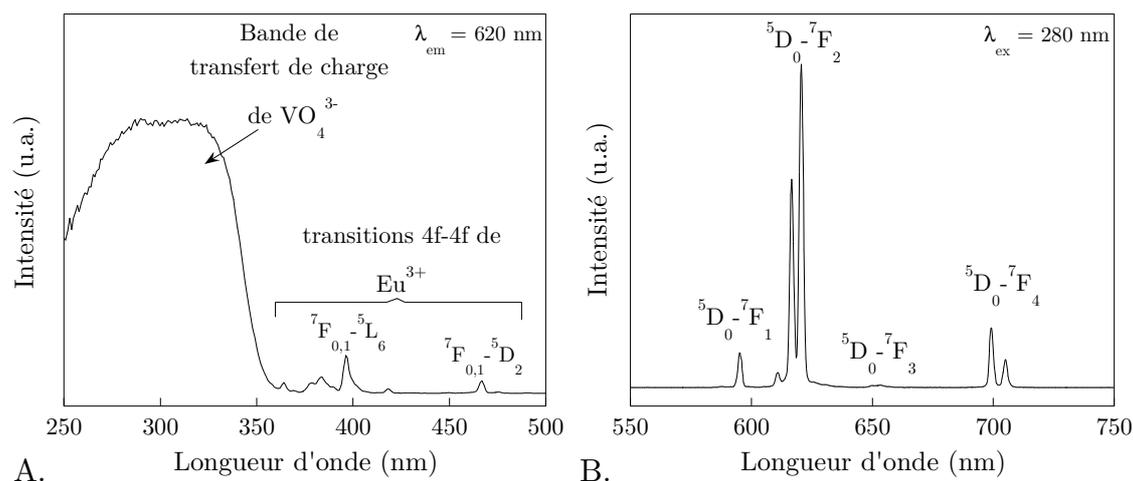


Figure 3.9: Spectres d'excitation (A, $\lambda_{em} = 620 \text{ nm}$,) et d'émission (B, $\lambda_{ex} = 280 \text{ nm}$) d'une poudre massive $\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_4$

Le spectre d'émission pour une excitation UV (à 280 nm) est composée de plusieurs raies fines correspondant aux transitions 4f - 4f de l'ion Eu^{3+} , les plus intenses étant issues du niveau $^5\text{D}_0$.¹²⁹ Les niveaux $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_2$ se désexcitent essentiellement de manière non radiative vers le niveau $^5\text{D}_0$ par relaxation multiphonon. La matrice YVO_4 ne possédant pas de centre d'inversion pour le site de l'ion Eu^{3+} , les transitions dipolaires électriques ne sont pas strictement interdites, et la transition hypersensible $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$, constituée de deux composantes principales à $^5\text{D}_0(\text{A}_1) - ^7\text{F}_2(\text{B}_2)$ vers 615 nm et $^5\text{D}_0(\text{A}_1) - ^7\text{F}_2(\text{E})$ vers 619 nm, est prépondérante. Notons enfin que la transition $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ est de très faible intensité voir invisible dans les poudres massives, conformément aux règles de sélection qui l'interdisent. Toutefois, si une modification de la symétrie du site vient à se produire, les règles de Laplace sont modifiées et cette transition peut ne plus être interdite. Cette transition présente donc un intérêt majeur en spectroscopie pour l'utilisation de l'ion europium comme sonde structurale.

Le mécanisme d'émission sous excitation UV (Figure 3.10) a été étudié en détail¹³⁰ et peut se décomposer en quatre étapes successives :

¹²⁹ Brecher, C.; Samelson, H.; Lempicki, A.; Riley, R. & Peters, T. *Phys. Rev.*, **1967**, 155, 178

¹³⁰ Hsu, C. & Powell, R. C. *J. Lumin.*, **1975**, 10, 273-293.

Venikouas, G. E. & Powell, R. C. *J. Lumin.*, **1978**, 16, 29-45.

- Absorption de l'énergie excitatrice par les groupements vanadates (hôte)
- Migration de l'énergie absorbée au sein de la matrice
- Capture de l'énergie par un ion Eu^{3+} (activateur)
- Emission de l'euporium

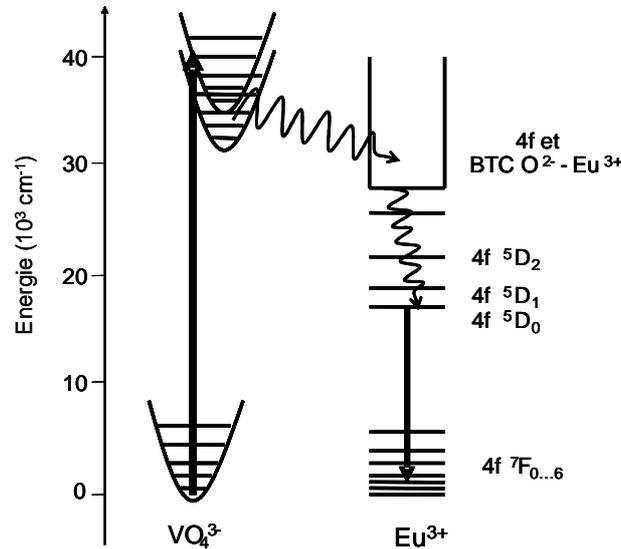


Figure 3.10: Mécanisme d'émission de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ massif et position des différents niveaux d'énergie mis en jeu

L'absorption par les groupements vanadates est due à un transfert de charge entre l'oxygène (2p) et le vanadium (3d). Cette absorption, résultant d'une interaction forte entre le vanadium et ses ligands, est permise par les règles de Laporte. Ce transfert de charges conduit à la formation d'un exciton de Frenkel localisé sur un site du réseau cristallin. Cet exciton peut alors migrer thermiquement de site en site sur le sous-réseau des vanadates, les transferts d'énergie impliqués entre groupements vanadates étant attribués à des interactions d'échange via les oxygènes. Sa longueur de diffusion est de 9 nm à température ambiante, ce qui correspond à une dizaine de mailles cristallines.¹³¹ Au cours de cette migration, l'exciton peut être piégé soit par un centre de recombinaison non radiative, soit par un ion europium. Le transfert énergétique entre la matrice et l'ion émetteur, gouverné par des interactions d'échange,¹²² est ici particulièrement favorable. Les ions Eu^{3+} excités se désexcitent ensuite de façon non radiative par émission de phonons vers le niveau émetteur ${}^5\text{D}_0$. Enfin, comme le site occupé par Eu^{3+} est non centrosymétrique, conformément aux règles de sélection, la transition radiative la plus intense est ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ ($\Delta J = 2$).

Ce type de mécanisme par transfert d'énergie a des conséquences importantes sur l'efficacité d'émission du matériau :

¹³¹ Powell, R. C. & Blasse, G. *Struct. Bond.*, **1980**, *42*, 43-96

– La migration de l'énergie absorbée au sein du matériau permet d'atteindre des ions Eu^{3+} éloignés du groupement vanadate absorbeur.

– Du fait de la très forte absorption des groupements vanadates dans l'UV et de cette migration d'énergie, l'intensité émise par les ions Eu^{3+} est alors plus élevée que lors d'une excitation directe.¹³²

– Toutefois, une proportion de l'énergie peut être absorbée par des défauts cristallins ou des pièges en surface au cours de la migration.

Il existe des mécanismes similaires de transfert d'énergie entre les ions Eu^{3+} eux-mêmes :

– L'énergie excitatrice est perdue lors de la relaxation croisée entre les niveaux de Eu^{3+} selon $\text{Eu}^{3+}({}^5\text{D}_1) + \text{Eu}^{3+}({}^7\text{F}_0) \rightarrow \text{Eu}^{3+}({}^5\text{D}_0) + \text{Eu}^{3+}({}^7\text{F}_3)$ ¹⁰⁸

– L'énergie excitatrice peut migrer au sein du solide par transfert d'énergie résonant entre les ions activateurs.^{123,133} La probabilité de rencontrer un piège de luminescence (défaut cristallin ou surface) augmente alors fortement.

Il en résulte que pour la poudre massive $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, le rendement quantique de luminescence est fortement dépendant du taux de dopage et atteint une valeur maximale de 68% pour un optimum de concentration situé à $x = 0,05$.

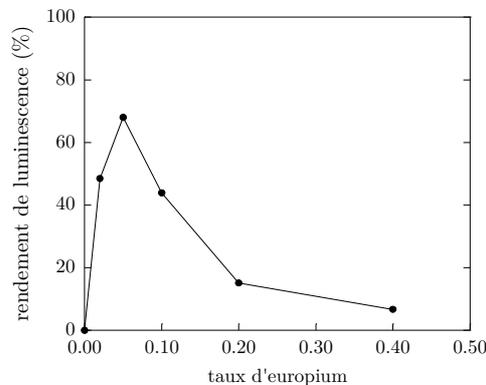


Figure 3.11: Evolution du rendement de luminescence de la poudre massive $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ en fonction du taux d'europium x ¹³⁴

¹³² $\sigma(\text{VO}_4^{3-}@ 280 \text{ nm}) = 10^{-17} \text{ cm}^2$ et $\sigma(\text{Eu}^{3+}@ 466 \text{ nm}) = 1,4 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$, thèse V. Buissette, Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2004**

¹³³ Poluektov, N. S. & Gava, S. A. *Opt. Spectros.*, **1971**, 31, 45

¹³⁴ Faute de données sur cette évolution pour la poudre massive, nous avons mesuré le rendement externe de luminescence (rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons envoyés) et supposé que pour 5% d'europium, il valait 68%, soit la valeur maximale du rendement quantique.

II.B. Excitation des nanoparticules $Y_{1-x}Eu_xVO_4$

Sur la Figure 3.12, sont montrés les spectres d'absorption et d'excitation des solutions des nanoparticules avant et après le recuit à 1000°C . Pour chaque type de nanoparticules, ceux-ci sont parfaitement superposables. Ainsi, comme pour le matériau massif, le mécanisme d'émission des nanoparticules par excitation dans l'UV procède d'un transfert d'énergie entre les groupements VO_4^{3-} , responsables de l'absorption de l'énergie excitatrice, et les ions Eu^{3+} .

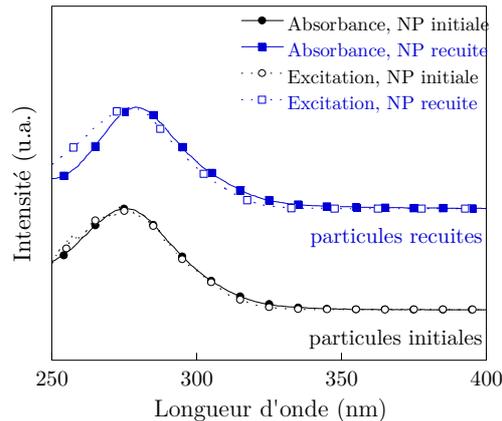


Figure 3.12: Spectres normalisés d'absorption (trait plein) et d'excitation (trait pointillé, $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$) d'une solution de nanoparticules $YVO_4:Eu$ avant (\bullet) et après recuit à 1000°C (\blacksquare)

Les larges bandes d'absorption ont la même allure que celle pour les ions vanadates libres en solution dont le maximum se situe autour de 268 nm . Les maxima se situent à 275 nm et 279 nm pour les particules initiales et recuites, respectivement. Comme le maximum d'excitation pour la poudre massive se situe autour de 320 nm ,¹²² ces différences de position de bande d'absorption peuvent s'expliquer par des effets de modification de champ cristallin en fonction de la taille¹³⁵ ou de la forme¹³⁶ et par des effets de diffusion de la lumière.¹³⁷

Toutefois les spectres d'excitation possèdent dans les deux cas un maximum vers 275 nm . Le recuit des nanoparticules dans la matrice ne modifie donc pas les propriétés d'excitation de celles-ci. Le mécanisme de luminescence reste donc le même que dans le matériau massif.

II.C. Emission des nanoparticules $Y_{1-x}Eu_xVO_4$

Du fait des règles de sélection pour les transitions optiques, l'ion Eu^{3+} est communément considéré comme une sonde appropriée de la structure d'un matériau.

¹³⁵ Xu, H.; Wang, H. & Yan, H. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *144*, 82

¹³⁶ Wu, X.; Tao, Y.; Song, C.; Mao, C.; Dong, L. & Zhu, J. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 15791

¹³⁷ Hiemenz, P. C. & Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, **1997**, M. Dekker, Inc.

En effet, la largeur et l'intensité relative des pics d'émission sont directement liées à la cristallinité¹³⁸ et à la symétrie¹³⁹ des sites occupés par les ions lanthanides. Ainsi, si les positions des pics d'excitation et le mécanisme de luminescence sont en accord avec les données de la littérature pour le matériau massif,¹²⁹ les spectres d'émission des nanoparticules comportent certaines différences sur plusieurs points que nous allons développer ici.

II.C.1. Transition ${}^5D_0 - {}^7F_2$ et largeurs de raies

a) Rapport asymétrique

La première différence entre les nanoparticules et le matériau massif concerne la transition hypersensible ${}^5D_0 - {}^7F_2$ (Figure 3.13) rendant compte de la symétrie du site occupé par l'euporium (I.D.1). Pour évaluer les variations de symétrie de site, l'intensité relative de ${}^5D_0 - {}^7F_2$ est comparée avec celle de ${}^5D_0 - {}^7F_1$ à l'aide d'un paramètre appelé rapport asymétrique.^{140,141,142} Ce paramètre est défini comme le rapport des aires des pics attribués à ${}^5D_0 - {}^7F_2$ et ${}^5D_0 - {}^7F_1$, respectivement. Pour ce faire, les spectres d'émission (Figure 3.13) ont alors été modélisés par une somme de fonctions pseudo-Voigt afin de déterminer l'aire du pic pour chaque transition (ainsi que leur largeur de raie).

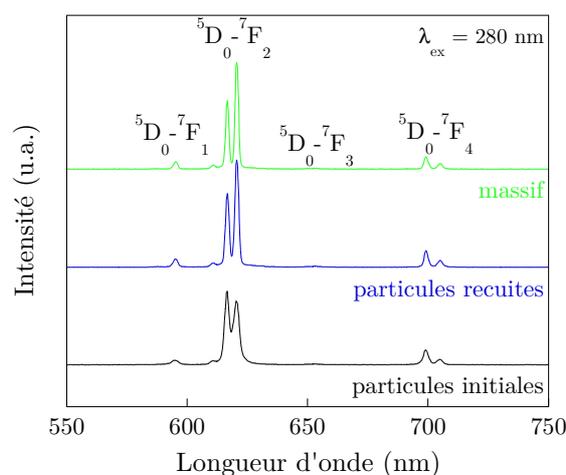


Figure 3.13: Spectres d'émission d'une poudre de nanocristaux $Y_{0.98}Eu_{0.02}VO_4$ avant et après traitement thermique à $1000^\circ C$, en comparaison avec la poudre massive ($\lambda_{ex} = 280 \text{ nm}$)

¹³⁸ Boyer, J. et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 20137

Williams, D. K.; Yuan, H. & Tissue, B. *J. Lumin.*, **1999**, *83-84*, 297-300

¹³⁹ Buijs, M.; Meyerink, A. & Blasse, G. *J. Lumin.*, **1987**, *37*, 9-20

¹⁴⁰ ${}^5D_0 - {}^7F_1$ étant une transition dipolaire magnétique est insensible au champ cristallin subi par Eu^{3+}

¹⁴¹ Boyer, J. et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 20137-20143

Wei, Z. et al. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10610-10617

Stouwdam, J. W.; Raudsepp, M. & van Veggel, F. C. J. M. *Langmuir* **2005**, *21*, 7003-7008

¹⁴² Sudarsan, V. et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 1332-1342

Les valeurs de ce rapport asymétrique sont reportées dans le Tableau 3.4. Ces résultats révèlent deux points. Tout d'abord, la symétrie moyenne du site occupé par les ions Eu^{3+} dans les nanoparticules diffère peu de celle dans la poudre massive, que ce soit avant ou après le traitement thermique, la transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ étant fortement majoritaire sur tous les spectres d'émission (symétrie de site D_{2d}). Ensuite, l'environnement cristallin des ions Eu^{3+} dans les nanoparticules est néanmoins légèrement modifié par le traitement thermique et devient identique à celui dans la poudre massive. La transition dipolaire électrique rend donc bien compte de la modification de cristallinité entre les particules initiales et les particules recuites. L'amélioration de la cristallinité des nanocristaux aboutit à une homogénéisation du champ cristallin auquel sont soumis les ions dopants.

	particules initiales	particules recuites	massif
$I({}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2) / I({}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1)$	$21,8 \pm 1,2$	$13,4 \pm 3,1$	$14,9 \pm 1,1$

Tableau 3.4: Valeurs du rapport asymétrique ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ pour les particules avant et après traitement thermique et pour la poudre massive

b) Effet du recuit

Pour visualiser les modifications spectroscopiques induites par le recuit, les spectres d'émission des nanoparticules $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ recuites à différentes températures selon le protocole explicité Chapitre 2 ont été enregistrés (Figure 3.14).

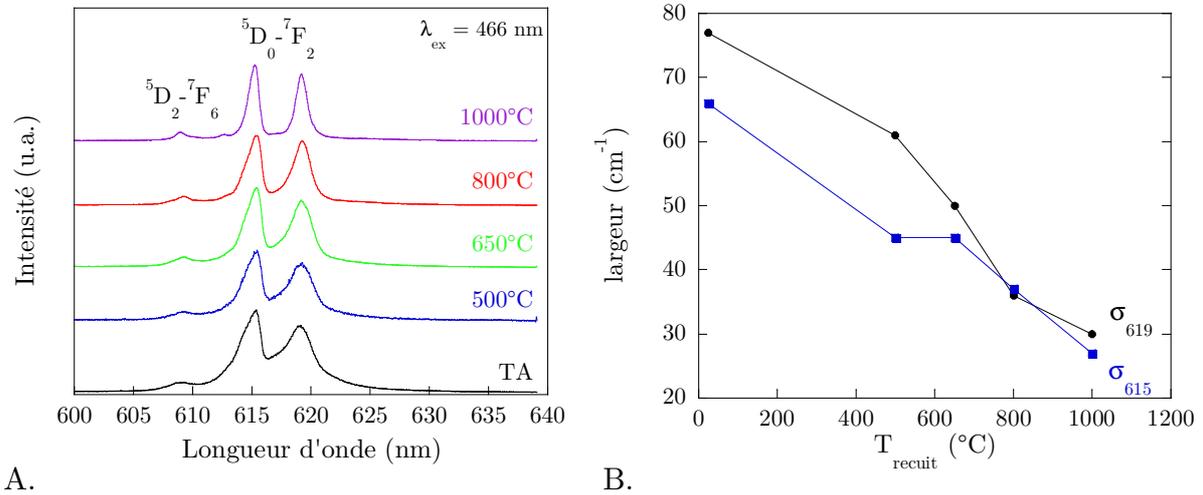


Figure 3.14: (A) Spectres d'émission d'une solution colloïdale $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ ($\lambda_{\text{ex}} = 466 \text{ nm}$) ayant été traitée à différentes températures de recuit. (B) Largeurs des raies de la transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ à 615 nm et 619 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 466 \text{ nm}$). Résolution spectrale 0,02 nm

Comme le montre la Figure 3.14, les raies d'émission s'affinent avec le recuit avec une diminution des largeurs des pics situés à 615 nm et 619 nm.

Avant tout traitement thermique, du fait de la mauvaise cristallinité des nanoparticules, les ions dopants occupent chacun un site légèrement différent et sont soumis à des fluctuations de champs cristallin. Leurs niveaux d'énergie se déplacent légèrement par rapport à ceux des ions en position intrinsèque idéale, soit vers les plus hautes énergies, soit vers les plus basses énergies. Ainsi l'émission d'une solution de nanoparticules résulte de la somme de fluorescence émise par l'ensemble des ions actifs créant ainsi une dispersion énergétique. La dispersion énergétique et l'inhomogénéité du champ cristallin agissent alors ensemble pour provoquer l'élargissement des raies de fluorescence. Avec le traitement thermique, les distorsions du réseau sont éliminées ce qui réduit le désordre structural subi par les ions dopants. C'est ainsi que les particules recuites en solution ont des raies d'émission plus fines.

c) Effet du taux de dopage

Afin de pouvoir comparer les nanoparticules avec la poudre massive, les spectres d'émission des poudres de nanocristaux $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ ont été effectués dans les mêmes conditions que celles du matériau de référence (exemple, Figure 3.13) et les largeurs des raies à 615 nm et 619 nm mesurées (Figure 3.15). Pour les particules recuites, les deux raies ont une même largeur, valant en moyenne 50 cm^{-1} . Cette valeur est proche de celle obtenue dans le cas de la poudre massive valant 44 cm^{-1} . En revanche, pour les particules initiales, les raies ont des largeurs à mi-hauteur qui sont légèrement différentes, croissantes avec le taux de dopage en europium et supérieures à 60 cm^{-1} .

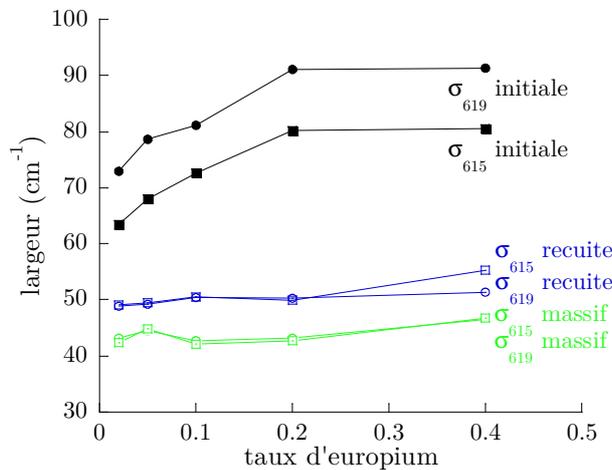


Figure 3.15: Evolution des largeurs de raies à 620 nm et 617 nm en fonction du taux de dopage pour la poudre de nanocristaux avant (noir) et après traitement thermique (bleu), et pour la poudre massive (vert) ($\lambda_{ex} = 280\text{ nm}$). Résolution spectrale 1 nm

Plusieurs conclusions peuvent être faites à partir de ces observations. Tout d'abord, l'affinement des raies d'émission avec le recuit confirme que le désordre structural induit un élargissement des raies d'émission. Ensuite, du fait de l'évolution des largeurs en fonction du taux de dopage pour les particules initiales et recuites, les

distorsions du réseau sont dues en partie à la présence des ions europium. Or il a été vérifié que ces derniers sont incorporés de manière homogène au sein des nanoparticules,¹⁴³ nous pouvons supposer que l'incorporation de Eu^{3+} au cours de la coprécipitation induit ces distorsions structurales et qu'ainsi l'environnement cristallin des ions Eu^{3+} est inhomogène.

II.C.2. Transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$

Du fait de la symétrie D_{2d} du site Y^{3+} dans le monocristal YVO_4 , la transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ est théoriquement strictement interdite par les règles de sélection (I.D.1). Son observation seulement dans le cas de l'émission des nanoparticules non recuites nous fournit donc deux renseignements intéressants (Figure 3.16).

L'apparition d'une telle transition signifie une levée de l'interdiction des règles de Laporte et correspond alors à un abaissement de symétrie, les symétries possibles étant alors du type C_s , C_n et C_{nv} .^{138,139,144}

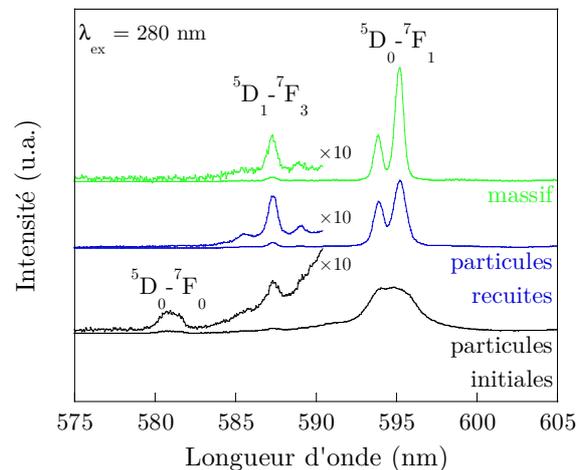


Figure 3.16: Spectres d'émission d'une poudre de nanocristaux $\text{Y}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_4$ avant et après traitement thermique à 1000°C , en comparaison avec la poudre massive, au voisinage de la transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ ($\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$)

Elle peut donc être attribuée soit à des ions Eu^{3+} dans des environnements distordus soit à des Eu^{3+} de surface de coordination incomplète.^{142,145} Comme un transfert dans l'eau deutérée des nanoparticules ne conduit pas à une exaltation de cette transition, il s'agirait plutôt d'ions au voisinage de défauts qui sont responsables de l'émission de ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$.

Par ailleurs, l'absence de cette transition dans le cas des particules recuites confirme les observations faites sur la transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$. Le recuit permet une

¹⁴³ Dans le Chapitre 2, il a été montré que la distribution des ions europium dans la matrice YVO_4 suit bien la loi de Vegard

¹⁴⁴ Williams, D.; Bihari, B.; Tissue, B. & Mc Hale, J. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 916-920

¹⁴⁵ Wei, Z. *et al. J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 10610-10617

Lehmann, O.; Kompe, K. & Haase, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14935-14942

homogénéisation des sites cristallins occupés par Eu^{3+} , les ions europium initialement proches de défauts étant ainsi mieux incorporés dans le site de Y^{3+} de symétrie D_{2d} .

II.C.3. Cas des nanoparticules individuelles

Les effets décrits précédemment sont également observables à l'échelle de la particule unique (Figure 3.17), notamment l'affinement de la transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ avec le recuit.

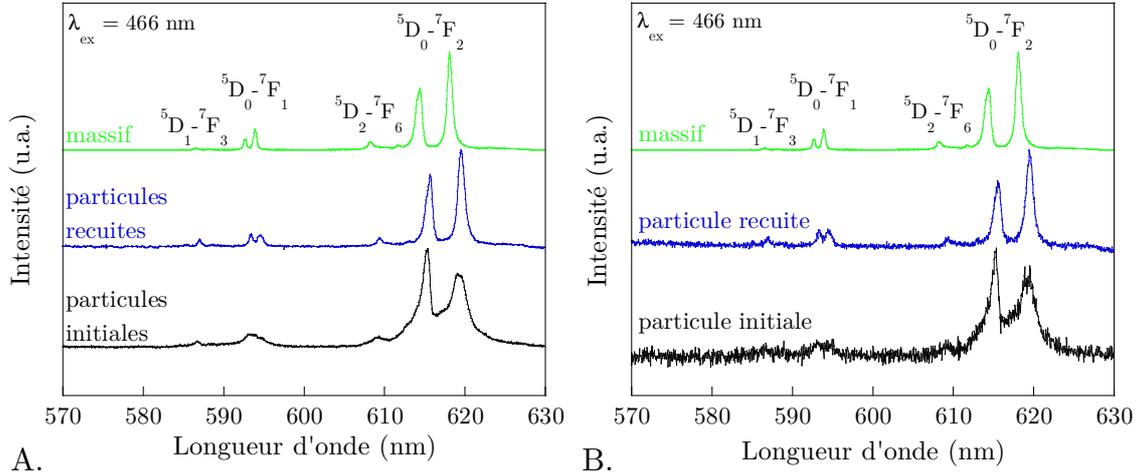


Figure 3.17: Spectres d'émission d'un ensemble de nanoparticules $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ (A) et d'une particule individuelle (B) avant et après traitement thermique à 1000°C , en comparaison avec la poudre massive ($\lambda_{\text{ex}} = 466 \text{ nm}$)

Comme le montrent les spectres d'émission, la nanoparticule individuelle présente un spectre semblable à celui d'un ensemble de particules. Par ailleurs, dans le cas des particules recuites, les largeurs de raies sont du même ordre de grandeur que celles de la poudre massive, que ce soit sur un ensemble de particules ou sur particule unique (Tableau 3.5).

	particule initiale		particule recuite		massif
	individuelle	ensemble	individuelle	ensemble	
$\sigma_{619} (\text{cm}^{-1})$	63	67	28	25	20
$\sigma_{615} (\text{cm}^{-1})$	74	81	27	21	21

Tableau 3.5: Largeur de raies de la transition ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ pour les particules avant et après le traitement thermique à l'échelle de l'objet unique et d'un ensemble d'objets, en comparaison avec la poudre massive

Ainsi, l'élargissement des pics n'est pas dû à la taille nanométrique de l'objet qui, par sa distribution, induirait un élargissement inhomogène significatif. Les distorsions structurales causées par la mauvaise cristallinité initiale des particules sont les seules responsables de l'élargissement des pics d'émission. Pour une taille supérieure à 20 nm, les atomes de volume sont prépondérants et, donc leur émission également, ce qui aboutit à des spectres semblables à ceux obtenus avec le massif de référence.¹³⁸

Dans le cas des particules initiales, leur synthèse aboutit donc bien à une distribution homogène des ions dopants mais la mauvaise cristallinité provoque une distribution inhomogène de l'environnement cristallin vu par les ions Eu^{3+} , d'où un élargissement des raies d'émission.

II.D. Rendement de luminescence

Pour caractériser l'efficacité de luminescence des nanoparticules en solution, des mesures de rendement interne de luminescence ont été effectuées. Ce rendement ρ , également appelé rendement quantique, est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés :

$$\rho = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Comme l'émission des ions Eu^{3+} est très efficace sous excitation UV, nous avons mesuré ce paramètre pour une excitation à 280 nm pour différentes solutions colloïdales de composition $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ($0,02 < x < 0,4$) ayant subi ou non un traitement thermique à 1000°C. Ainsi, la comparaison entre les rendements quantiques des échantillons permet :

- d'évaluer l'efficacité du transfert d'énergie entre les groupements vanadates et les ions europium
- de caractériser les voies de désexcitations non radiatives des ions europium
- d'évaluer le transfert d'énergie entre les ions europium

II.D.1. Mesure du rendement quantique des colloïdes

Le rendement de luminescence mesuré sur des colloïdes compare le nombre de photons émis par rapport au nombre de photons absorbés. Il s'agit donc d'un rendement interne de luminescence. La mesure s'appuie sur la comparaison de la luminescence du colloïde à un colorant de référence ayant la même absorbance. Cette technique est classiquement utilisée pour des colorants organiques et pour les suspensions colloïdales luminescentes. Les colorants classiques utilisés dans la littérature comme référence sont la Rhodamine 6G dans l'éthanol ($Q = 94\%$) ou bien la Quinine bisulfate dans H_2SO_4 1 M ($Q = 54\%$).

Le rendement interne de luminescence des nanoparticules colloïdales ρ peut s'écrire :

$$\rho = \frac{n^2_{\text{colloïde}}}{n^2_{\text{colorant}}} \cdot \frac{I_{\text{colloïde}}}{I_{\text{colorant}}} \cdot \frac{A_{\text{colorant}}}{A_{\text{colloïde}}} \cdot Q_{\text{colorant}} \quad (3.18)$$

avec n l'indice de réfraction du milieu de dispersion

I l'intensité d'émission pour une excitation à λ

A l'absorbance à cette même longueur d'onde λ

Une calibration de l'émission de la Rhodamine 6G est réalisée en fonction de son absorbance dans l'éthanol à 280 nm, longueur d'onde d'absorption des groupements vanadates. Celle-ci suit une loi linéaire $I = f(A)$ pour des faibles valeurs d'absorbance ($A < 0,3$). Les mesures de rendement quantique des solutions colloïdales sont donc réalisées pour des colloïdes d'absorbance inférieure à 0,3. Le rendement de luminescence des particules en solution suit alors la formule suivante :

$$\rho = \frac{n^2_{\text{colloïde}}}{n^2_{\text{colorant}}} \cdot \frac{I_{\text{colloïde}}}{f(A_{\text{colloïde}})} \cdot Q_{\text{colorant}} \quad (3.19)$$

II.D.2. Valeurs expérimentales

Les groupements hydroxyles étant des sources d'extinction de luminescence bien connues pour les ions Eu^{3+} ,¹⁴⁶ les mesures de rendement ont été réalisées dans l'eau et dans l'eau lourde. Le transfert des colloïdes dans D_2O entraîne un échange des groupements OH situés à la surface des particules par des groupements OD, pièges 200 fois moins efficaces de la luminescence de Eu^{3+} , et permet ainsi d'améliorer l'efficacité lumineuse des nanoparticules.^{115, 147} Les résultats sont affichés sur la Figure 3.18.

Dans le cas des particules non traitées, le rendement de luminescence présente un maximum autour de 16% pour une concentration optimale en ions dopants de 20%. Après transfert dans l'eau lourde, il augmente fortement avec une valeur maximale autour de 40%. Les groupements hydroxyles sont donc bien des centres de recombinaisons non radiatives efficaces pour ces nanoparticules.

Pour les nanoparticules recuites à 1000°C, le rendement quantique présente un maximum autour de 40% pour une concentration optimale en ions dopants de 5%. Les défauts cristallins sont donc également des centres de recombinaisons non radiatives efficaces. Par ailleurs, comme la poudre massive possède un rendement quantique maximum de 68% pour une concentration de 5% en ions europium, ces résultats montrent que la solution aqueuse des nanoparticules recuites a une efficacité lumineuse qui se rapproche de celle du massif. De plus, le transfert des particules dans l'eau deutérée n'a pas de conséquence sur le rendement quantique. Or, l'état de la surface n'ayant pas changé,¹⁴⁸ l'échange de OH par OD doit se réaliser aussi bien pour les particules initiales que les particules recuites. Comme le traitement thermique conduit à une diminution de la surface spécifique des colloïdes, de telles observations impliquent qu'après le recuit, le nombre de groupements OH de surface

¹⁴⁶ A. Huignard, Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2001**, *Nanoparticules de vanadate d'yttrium : synthèse colloïdale et luminescence des ions lanthanides*

¹⁴⁷ Kropp, J. L. & Windsor, M. W. *J. Chem. Phys.*, **1965**, *42*, 1599-1608

¹⁴⁸ Point de Charge Nulle 7,4 pour les particules initiales et recuites à 1000°C, Chapitre 2

diminue suffisamment pour ne plus piéger la luminescence de Eu^{3+} de façon significative.

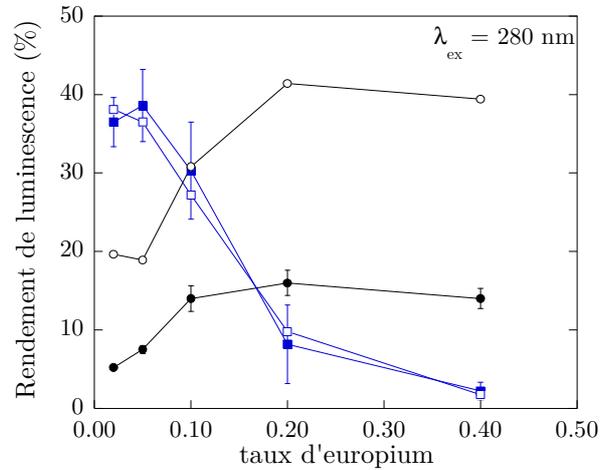


Figure 3.18: Evolution du rendement de luminescence des colloïdes $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ en fonction du taux d'europium x : particules initiales dans H_2O (●) et dans D_2O (○) et particules recuites dans H_2O (■) et dans D_2O (□)

II.D.3. Modélisation

Comme nous l'avons rappelé pour la poudre massive $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ (II.A), l'émission des ions Eu^{3+} dans une matrice YVO_4 sous excitation UV fait appel à de nombreux mécanismes de transfert d'énergie. Afin de mieux comprendre le rôle des groupements OH et des défauts cristallins dans ces transferts, nous avons repris le modèle de luminescence de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ proposé par Hsu et Powell¹⁴⁹ pour l'appliquer au cas des particules $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ avant et après traitement thermique (Figure 3.19).

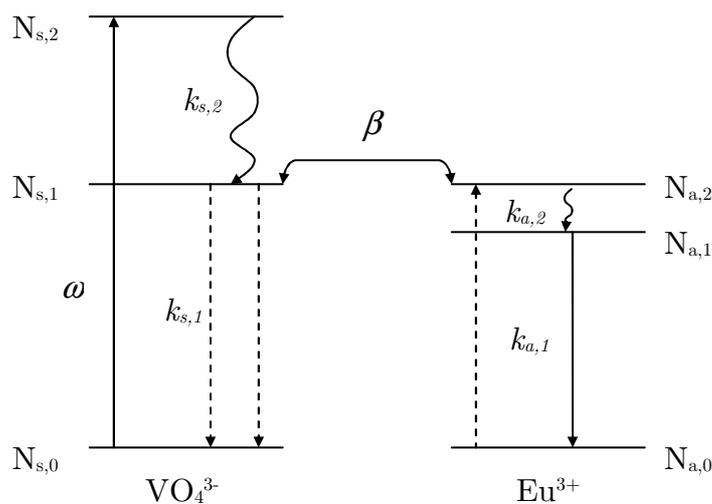


Figure 3.19: Modèle du mécanisme d'émission de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ sous excitation UV

¹⁴⁹ Hsu, C. & Powell, R. C. *J. Lumin.*, **1975**, 10, 273-293

Les hypothèses simplificatrices du modèle proposé par Hsu et Powell sont les suivantes. Le système est composé d'un ion absorbeur VO_4^{3-} (*s*, *sensitizer*) et d'un ion Eu^{3+} émetteur (*a*, *activator*). Chaque ion *i* (*i* = *s* pour VO_4^{3-} et *a* pour Eu^{3+}) possède globalement trois niveaux d'énergie *n* (*n* = 0, 1 et 2). Le niveau d'énergie *n* de l'ion *i* est occupé par une population $N_{i,n}$ obéissant aux équations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{dN_{s,2}}{dt} = \omega N_{s,0} - k_{s,2} N_{s,2} \\ \frac{dN_{s,1}}{dt} = k_{s,2} N_{s,2} - k_{s,1} N_{s,1} - \beta N_{s,1} N_{a,0} \\ \frac{dN_{a,2}}{dt} = \beta N_{s,1} N_{a,0} - k_{a,2} N_{a,2} \\ \frac{dN_{a,1}}{dt} = k_{a,2} N_{a,2} - k_{a,1} N_{a,1} \\ \frac{dN_{a,0}}{dt} = -\beta N_{s,1} N_{a,0} + k_{a,1} N_{a,1} \end{cases} \quad (3.20)$$

avec ω taux d'excitation de VO_4^{3-} (s^{-1})

$k_{i,n}$ taux de recombinaison pour la population de $N_{i,n}$ (s^{-1})

β taux de transfert d'énergie de VO_4^{3-} vers Eu^{3+} (s^{-1})

A température ambiante, la luminescence ne provenant que des ions Eu^{3+} , les transitions issues de VO_4^{3-} sont toutes non radiatives et celles de Eu^{3+} sont radiatives et non radiatives. Les taux de recombinaison $k_{a,1}$ et $k_{s,1}$ sont alors reformulés de la manière suivante :

$$\begin{aligned} k_{a,1} &= k_r + k_{nr} \\ k_{s,1} &= k_s \end{aligned} \quad (3.21)$$

Ainsi, sous excitation UV, le rendement quantique des nanoparticules s'écrit :

$$\rho = \frac{k_r N_{a,1}}{\omega N_{s,0}} \quad (3.22)$$

Les mesures du rendement se faisant sur des échelles de temps longues, les états des niveaux d'énergie sont quasi-stationnaires $\left(\frac{dN_{i,n}}{dt} = 0 \right)$ et donc à partir des équations

(3.20) et (3.22), le rendement de luminescence suit la formule :

$$\rho = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \frac{\beta N_{a,0}}{k_h + \beta N_{a,0}} \quad (3.23)$$

$N_{a,0}$ étant la population de l'état fondamental des ions Eu^{3+} , il est donc proportionnel au taux de dopage en europium *x* des particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. L'équation (3.23) se réécrit :

$$\rho = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \frac{\beta^* x}{k_s + \beta^* x} \quad \text{où } \beta N_{a,0} = \beta^* x \quad (3.24)$$

Le rendement quantique de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ sous excitation UV est donc une combinaison du rendement quantique de Eu^{3+} excité directement avec un facteur caractérisant l'efficacité du transfert d'énergie de VO_4^{3-} à Eu^{3+} .

Comme nous l'avons déjà vu, il existe pour les ions lanthanides de nombreuses voies de désexcitation non radiative (I.E). Dans le cas du monocristal $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, il a été montré que l'énergie d'un niveau excité de Eu^{3+} pouvait se transférer à un autre ion Eu^{3+} par interactions multipolaires^{123,133} et être piégé par des quencher de luminescence par relaxation multiphonon.¹¹⁷ Le taux de recombinaisons non radiatives pour les ions europium, k_{nr} , est alors fonction du taux de dopage x selon la formule suivante :

$$k_{nr} = k_D + k_{CR}x^{s/3} \quad (3.25)$$

avec k_D taux de recombinaison par des pièges de luminescence (groupements OH et défauts cristallins)

k_{CR} taux de recombinaison par interactions multipolaires¹⁵⁰
s la multiplicité de l'interaction multipolaire

Dans le cas de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, Poluektov et Gava ont montré que l'interaction $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ est du type quadrupôle-quadrupôle et que s vaut alors 10.¹³³ Le rendement quantique est donc dépendant du taux de dopage x selon l'équation :

$$\rho = \frac{k_r}{k_r + k_D + k_{CR}x^{10/3}} \frac{\beta^* x}{k_s + \beta^* x} \quad (3.26)$$

Ainsi, les évolutions du rendement quantique montrées sur Figure 3.18 ont été simulées par la formule suivante :

$$\rho(x_{\text{Eu}}) = \frac{m_1 x}{(1 + m_2 x^{10/3})(m_3 + x)} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} m_1 = \frac{k_r}{k_r + k_D} \\ m_2 = \frac{k_{CR}}{k_r + k_D} \\ m_3 = \frac{k_s}{\beta^*} \end{cases} \quad (3.27)$$

Les résultats concernant l'ajustement des courbes expérimentales du rendement en fonction du taux d'europium sont montrés sur la Figure 3.20.

¹⁵⁰ d'après la formule (3.14) où k_{DA}^* est remplacé par k_{CR}

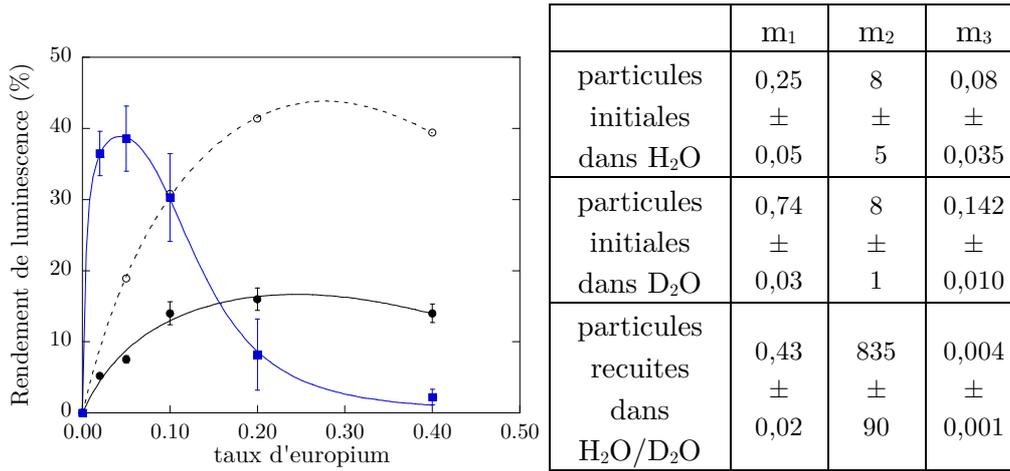


Figure 3.20: Ajustement des points expérimentaux selon la formule (3.27) et paramètres issus de cet ajustement. (●) particules initiales dans H₂O, (○) particules initiales dans D₂O, (■) particules recuites dans H₂O ou D₂O

La comparaison des paramètres m_i pour les différentes particules permet d'évaluer les conséquences du transfert dans D₂O et du traitement thermique sur les transferts d'énergie du système. Tout d'abord, pour les particules initiales, le transfert dans D₂O aboutit essentiellement à une augmentation du paramètre m_1 , soit une diminution de k_D/k_r . Par conséquent, l'extinction de l'émission par les groupements OH est bien représentée par le taux k_D . Ensuite, le traitement thermique conduit à une modification de tous les paramètres m_i . Le rapport k_s/β^* diminue d'un facteur 20 impliquant soit une large amélioration des transferts entre les groupements vanadates eux-mêmes et entre VO₄³⁻ et Eu³⁺ (augmentation de β^*) soit une diminution du taux de recombinaisons non radiatives de VO₄³⁻ (diminution de k_s). Ce résultat peut être interprété de la manière suivante : l'amélioration de la cristallinité a rétabli l'angle optimal de 170° pour l'ensemble des liaisons V-O-Y et V-O-Eu et donc un recouvrement optimal des orbitales.¹²² De plus, la forte augmentation du rapport $k_{CR}/(k_r+k_D)$ par rapport au léger accroissement de $k_r/(k_r+k_D)$ nous permet de supposer que les transferts d'énergie entre ions europium sont également améliorés et que le rapport k_D/k_r diminue légèrement.

II.D.4. Détermination de k_r et k_{nr}

Afin de déterminer tous les taux de recombinaison pour Eu³⁺, k_r a été tout d'abord déterminé à partir de la théorie de Judd-Ofelt (I.D.2).

Comme les raies d'émission des nanoparticules résultent essentiellement des transitions ⁵D₀ - ⁷F_J (J = 1, 2, 3 et 4), le taux k_r est assimilé au taux de recombinaison radiative du niveau ⁵D₀, somme des coefficients d'Einstein A_{0-J} selon :

$$k_r = k_r(^5D_0) = \sum_J A_{0-J} \quad (3.28)$$

Comme l'intensité de la transition ${}^5D_0 - {}^7F_J$ s'écrit en fonction de A_{0-J} , de la population $N({}^5D_0)$ et de la fréquence ν_{0-J} selon $I({}^5D_0 - {}^7F_J) = h\bar{\nu}_{0-J} A_{0-J} N({}^5D_0)$, l'équation peut s'écrire :

$$k_r = A_{0-1} \sum_J \frac{I_{0-J}}{I_{0-1}} \frac{\bar{\nu}_{0-1}}{\bar{\nu}_{0-J}} \quad (3.29)$$

Dans le cas des nanoparticules, les coefficients d'Einstein sont également sensibles à l'indice du milieu n ,¹⁵¹ ainsi k_r prend une valeur différente selon que les particules sont en solution ($n_{\text{milieu}} = 1,33$) ou sous forme de poudre ($n_{\text{milieu}} = 1$). La somme $\sum_J \frac{I_{0-J}}{I_{0-1}} \frac{\bar{\nu}_{0-1}}{\bar{\nu}_{0-J}}$ a donc été déterminée dans les deux cas (Tableau 3.6).

	particules initiales		Particules recuites		massif
	solution	poudre	solution	poudre	
$\sum_J \frac{I_{0-J}}{I_{0-1}} \frac{\bar{\nu}_{0-1}}{\bar{\nu}_{0-J}}$	14,8±1,8	27,3±1,6	12,0 ±1,6	18,6±1,02	19±1,3

Tableau 3.6

Or dans le cas de la poudre massive $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$, le rendement quantique Q vaut 68% et le temps de vie τ du niveau 5D_0 0,597 ms. En supposant que $Q \approx \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau$, le coefficient A_{0-1} pour la poudre massive vaut donc 60 s⁻¹. D'après la théorie de Judd-Ofelt, ce coefficient est proportionnel à n^3 . Cette dépendance de k_r en fonction de n vient du changement de la densité d'états pour les photons et de la modification de la polarisabilité du milieu. L'échelle caractéristique pour n est la longueur d'onde de la transition optique, soit quelques centaines de nanomètres. Par conséquent, comme les nanoparticules ont une taille inférieure à 100 nm et qu'elles sont en suspension aqueuse diluée, l'indice vu par les ions Eu^{3+} vaut environ 1,33 pour les nanoparticules et 2 pour la poudre massive.¹³⁸ Le taux de recombinaison radiative k_r pour les particules en solution aqueuse vaut donc 0,260 ms⁻¹ et 0,213 ms⁻¹ pour les particules initiales et recuites, respectivement. Ainsi, les paramètres k_D et k_{CR} peuvent être déterminés à partir des résultats obtenus sur la Figure 3.20 et de la valeur de k_r (Tableau 3.7).

¹⁵¹ Meltzer, R. S.; Feofilov, S. P.; Tissue, B. & Yuan, H. B. *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, 14012

Le Bihan, V.; Pillonnet, A.; Amans, D.; Ledoux, G.; Marty, O. & Dujardin, C. *Phys. Rev. B*, **2008**, 78, 113405

	k_r (ms^{-1})	k_D (ms^{-1})	k_{CR} (ms^{-1})
particules initiales dans H_2O	0,260	0,780	8
particules initiales dans D_2O	0,260	0,091	3
particules recuites dans $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$	0,213	0,282	414

Tableau 3.7: Valeurs des taux de recombinaison pour le niveau 5D_0 de Eu^{3+}

Les valeurs obtenues pour k_D montrent bien l'influence des groupements hydroxyyles sur le rendement quantique, ainsi que les défauts cristallins. Toutefois, la qualité de la cristallinité des nanoparticules joue surtout sur les transferts d'énergie entre Eu^{3+} - Eu^{3+} (k_{CR} multiplié par 50 avec le recuit), entre VO_4^{3-} - VO_4^{3-} et entre VO_4^{3-} - Eu^{3+} (k_s/β^* divisé par 20 avec le recuit).

II.E. Déclin de fluorescence

Comme les taux de recombinaison du niveau 5D_0 pour les particules sont fortement modifiés avec le recuit, ces effets sont donc également visibles sur les déclins de fluorescence des solutions colloïdales.

II.E.1. Valeurs expérimentales

Afin de simplifier l'exploitation des données expérimentales, les déclins de fluorescence des particules en solution ont été réalisés pour une excitation directe des ions europium à 466 nm (transition $^7F_{0,1}$ - 5D_2). Ainsi, les mesures sont affranchies des transferts d'énergie entre groupements vanadates et du transfert entre VO_4^{3-} et Eu^{3+} . La Figure 3.21 montre les déclins de fluorescence pour les particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ dopées avec 2% et 40% en Eu^{3+} . Dans le cas du dopage à 2%, le déclin semble suivre une loi monoexponentielle. Le temps de vie des nanoparticules est rallongé lors du transfert dans l'eau lourde, diminue avec le recuit et est toujours plus faible que celui de la poudre massive de référence. Dans le cas du dopage à 40%, les résultats sont similaires mais le déclin ne suit pas toujours une loi simplement monoexponentielle.

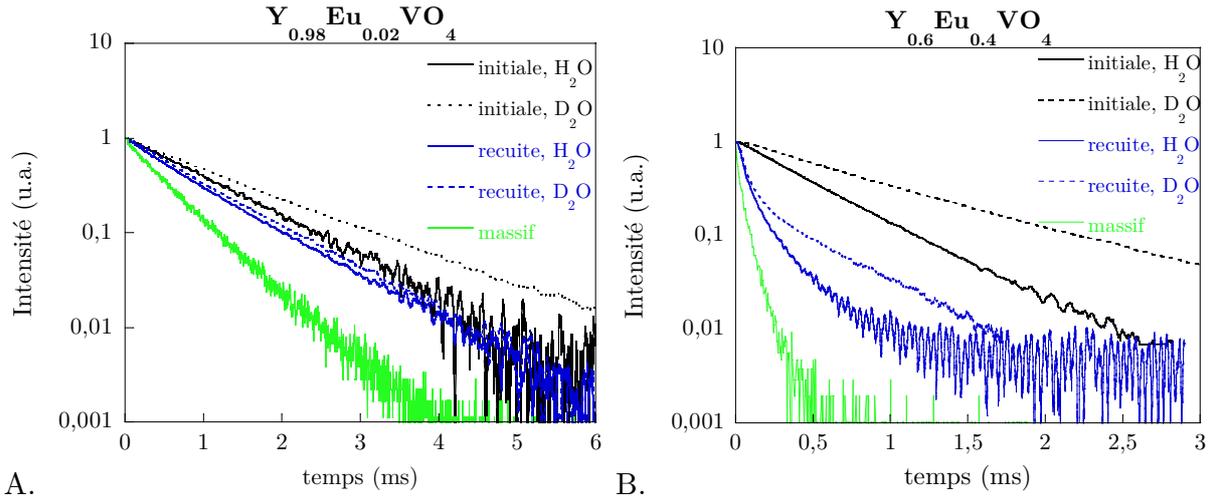


Figure 3.21: Déclins de fluorescence des nanoparticules $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ (A, $x = 0.02$ et B, $x = 0.40$) avant (noir) et après traitement thermique à 1000°C (bleu) dans H_2O (—) et D_2O (- - -), en comparaison avec la poudre massive (—); $\lambda_{em} = 617\text{ nm}$, $\lambda_{ex} = 466\text{ nm}$

En effet, pour les particules recuites et la poudre massive de référence, les courbes semblent être caractérisées par deux temps de vie distincts chacune. Toutefois, ces résultats ne sont pas surprenants si nous prenons en considération les résultats précédents. L'étude du rendement de luminescence a révélé que les nanoparticules traitées thermiquement sont le siège de transfert d'énergie par interactions multipolaires entre ions europium sous excitation UV. Or ce type de transfert a des répercussions sur le modèle du déclin de fluorescence des terres rares, comme l'ont montré Inokuti et Hirayama (I.E.2.b).

II.E.2. Modélisation

Nous avons donc repris la formule d'Inokuti et Hirayama en tenant compte du fait que les ions Eu^{3+} dans nos systèmes interagissent de manière quadrupôle-quadrupôle (multiplicité s égale à 10) et sont quenchés par des groupements hydroxyles et défauts cristallins. En reprenant les équations (3.15) et (3.16), le déclin de fluorescence suit la loi suivante :

$$I(t) = A_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - C t^{3/10}\right] \quad (3.30)$$

$$\text{avec } \begin{cases} 1/\tau_0 = k_r + k_D \\ C = C^* x \end{cases}$$

Rappelons que le paramètre C^* est lié au taux de recombinaison par interactions multipolaires k_{CR} précédemment calculé (Tableau 3.7) selon $C^* = N \Gamma\left(1 - \frac{3}{10}\right) k_{CR}^{3/10}$.

Les résultats obtenus pour C et τ_0 sont montrés sur la Figure 3.22 et la Figure 3.23, respectivement.

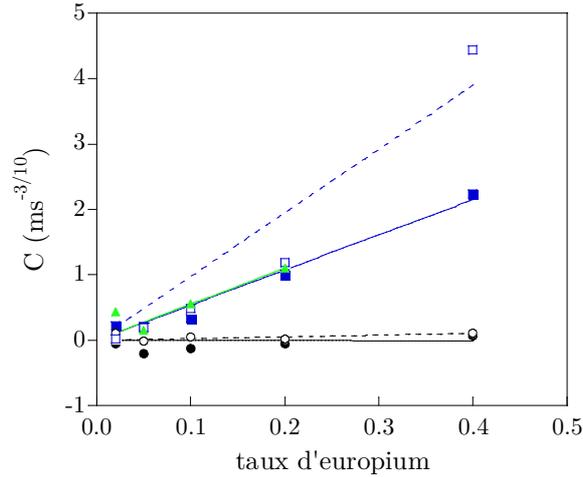


Figure 3.22: Evolution du paramètre C en fonction du taux d'europium x pour les particules initiales dans H_2O (●) et dans D_2O (○) et pour les particules recuites dans H_2O (■) et dans D_2O (□), en comparaison pour la poudre massive (▲)

Comme prévu, le paramètre C est une fonction linéaire du taux de dopage en ions europium x avec une pente C^* (Tableau 3.8). Pour les particules initiales, C^* est quasiment nul, confirmant ainsi qu'il n'y pas d'interactions multipolaires entre ions dopants pour ces dernières, la résonance d'énergie étant impossible par la mauvaise cristallinité. Pour les particules recuites, C^* n'est pas négligeable et a une valeur voisine de celle de la poudre massive. Toutefois, pour les forts taux de dopage (au-delà de 20%), le déclin ne suit pas parfaitement la loi d'Inokuti-Hirayama dans le cas du massif rendant difficile l'estimation de C^* . Dans de tels cas, la chute du déclin est telle qu'il est probable que d'autres phénomènes tels que le transfert d'énergie par migration apparaissent, rendant l'analyse plus complexe (I.E.2.b).

	particules initiales		particules recuites		massif
	H_2O	D_2O	H_2O	D_2O	
C^* ($ms^{-3/10}$)	$-0,03 \pm 0,29$	$0,26 \pm 0,12$	$5,38 \pm 0,29$	$9,75 \pm 1,20$	$5,53 \pm 0,88$

Tableau 3.8: Valeurs de la pente C^* pour $C = C^*x$

En revanche, en ce qui concerne le temps de vie du niveau 5D_0 , il apparaît que τ_0 dépend également du taux de dopage x pour les nanoparticules $Y_{1-x}Eu_xVO_4$.

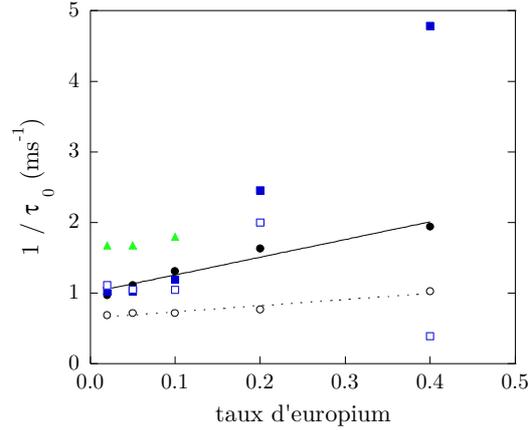


Figure 3.23: Evolution du temps de vie τ_0 en fonction du taux d'europium x pour les particules initiales dans H_2O (●) et dans D_2O (○) et pour les particules recuites dans H_2O (■) et dans D_2O (□), en comparaison pour la poudre massive (▲)

Cette dépendance peut globalement être modélisée par la relation de Stern-Volmer :¹⁵²

$$\frac{\Phi^0}{\Phi} = \frac{\tau^0}{\tau} = 1 + K_{sv}[Q] \quad (3.31)$$

avec Φ^0 et Φ respectivement les rendements quantiques du fluorophore en l'absence et en présence de quenchers Q

τ^0 et τ les temps de vie associés à ces rendements quantiques

$[Q]$ la concentration des quenchers

K_{sv} la constante de Stern-Volmer

Pour les nanoparticules $YVO_4:Eu$, les quenchers sont en partie les groupements surfaciques OH . Comme les ions Eu^{3+} sont répartis de manière homogène au sein des nanocristaux, une certaine proportion est donc au voisinage de ces groupements. La concentration $[Q]$ est donc proportionnelle au taux de dopage x et à la surface spécifique des particules. Le temps de vie τ_0 du niveau 5D_0 se réécrit donc de la manière suivante :

$$\frac{1}{\tau_0} = k_r + k_D + k_D^*x \quad (3.32)$$

avec k_r , taux de recombinaison radiative

k_D , taux de recombinaisons non radiatives

k_D^* , taux de recombinaison non radiative par des groupements hydroxyles

Les valeurs de $k_r + k_D$ et k_D^* issues de l'ajustement des courbes expérimentales (Figure 3.23) selon l'équation (3.32) sont affichées dans le Tableau 3.9.

¹⁵² Boaz, H. & Rollefson, G. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 3435-3443

	particules initiales		particules recuites		massif
	H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	
k _r +k _D (ms ⁻¹)	1,01 ± 0,07	0,65 ± 0,03	1,09 ± 0,09	1,07 ± 0,04	1,71 ± 0,07
k _D * (ms ⁻¹)	2,51 ± 0,33	0,87 ± 0,14	0	0	0

Tableau 3.9: Valeurs des paramètres de l'équation (3.32)

Comme τ_0 dépend du taux de dopage x pour les nanoparticules $Y_{1-x}Eu_xVO_4$, il convient alors de réévaluer la modélisation du rendement de luminescence. Ainsi, les résultats obtenus à partir du rendement de luminescence et du déclin de fluorescence devront être coordonnés.

II.F. Lien entre rendement quantique et temps de vie

En reprenant les équations (3.26) pour le rendement quantique et (3.30) pour le déclin, ρ et $I(t)$ doivent donc vérifier les relations suivantes :

$$\rho = \frac{k_r}{k_r + k_D + k_D^*x + k_{CR}} \frac{x}{x^{10/3} \frac{k_s}{\beta^*} + x} \quad (3.33)$$

$$\frac{I(t)}{I_0} = \exp\left[-(k_r + k_D + k_D^*x)t - x.C^*.t^{3/10}\right] \quad (3.34)$$

Etant donnée la précision de nos données, de telles formules sont difficilement ajustables sur nos mesures expérimentales. Toutefois, les précédents résultats obtenus permettent d'avoir un ordre de grandeur de la valeur de chaque paramètre intervenant dans les équations (3.33) et (3.34) (Tableau 3.7, Tableau 3.8 et Tableau 3.9). Nous avons donc repris ces valeurs et les avons ajustées au mieux afin que les équations (3.33) et (3.34) correspondent au mieux aux mesures expérimentales (Figure 3.24 et Figure 3.25).

L'ajustement fait sur la Figure 3.24 permet de faire les conclusions suivantes :

- Le taux de recombinaison radiative change peu avec le traitement thermique.
- Le recuit permet d'éliminer les pièges de luminescence caractérisés par k_D^* .
- Les particules traitées thermiquement à 1000°C possèdent toujours un taux de recombinaisons non radiatives non nul, probablement dû à la relaxation multiphonon inhérente au système.
- Les transferts d'énergie entre les différents ions mis en jeu dans le processus d'émission sont largement améliorés avec le traitement thermique des nanoparticules.

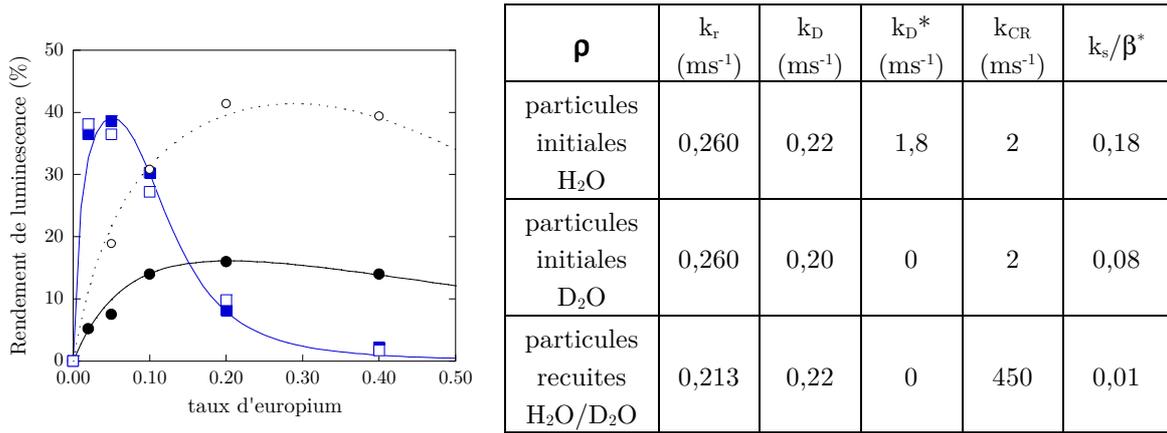


Figure 3.24: Ajustement des points expérimentaux selon la formule (3.33) et paramètres issus de cet ajustement. (●) particules initiales dans H_2O , (○) particules initiales dans D_2O , (■) particules recuites dans H_2O ou D_2O

En ce qui concerne les déclins de fluorescence, les ajustements ont été réalisés sur les matériaux $\text{Y}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{VO}_4$ et $\text{Y}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{VO}_4$ et sont montrés sur la Figure 3.25.

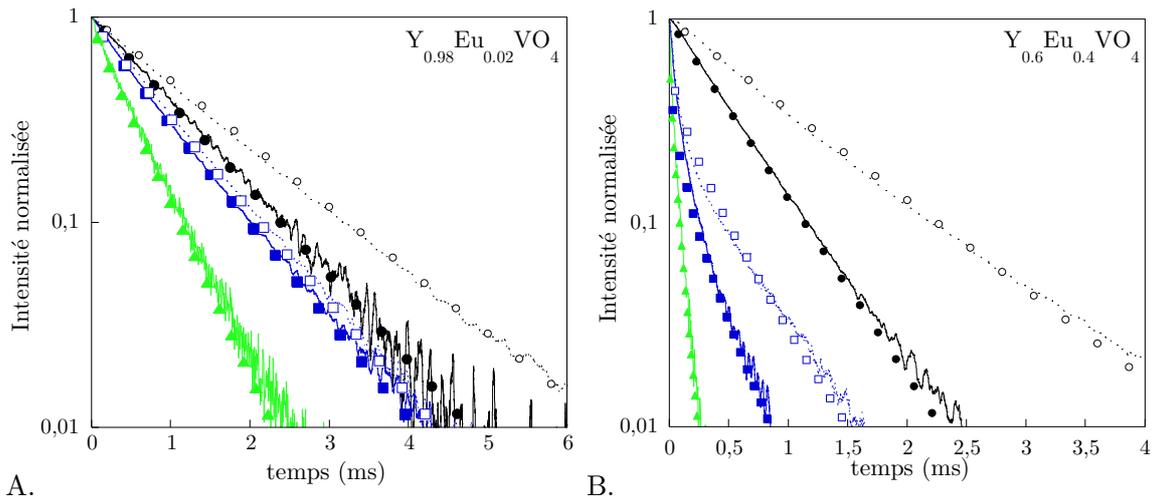


Figure 3.25: Déclins de fluorescence des nanoparticules $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ expérimentaux (courbe) et théoriques (symbole) avant (noir) et après traitement thermique à 1000°C (bleu) dans H_2O (— et ●) et D_2O (- - et ■), en comparaison avec la poudre massive (— et ▲); $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$, $\lambda_{ex} = 466 \text{ nm}$

Les paramètres permettant de réaliser ces extrapolations selon la formule (3.34) sont affichés sur le Tableau 3.10. Les résultats obtenus aboutissent aux mêmes conclusions faites sur l'étude du rendement quantique :

- k_r est peu modifié avec le traitement thermique et est inférieur à celui du massif
- k_D^* est le taux d'extinction par les groupements hydroxyles en surface
- k_D est non nul quelque soit le système et est donc inhérent au matériau
- les transferts d'énergie par interactions multipolaires entre les ions europium sont bien rétablis avec le traitement thermique. L'amélioration de la cristallinité induit donc un meilleur recouvrement orbitalaire entre les ions.

τ		particules initiales		particules recuites		massif
		H ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	
k _r (ms ⁻¹)		0,260	0,260	0,213	0,213	1,138
k _D (ms ⁻¹)	2%	0,65	0,45	0,8	0,8	0,75
	40%	0,65	0,75	0,8	0,8	5
k _D [*] (ms ⁻¹)	2%	2,7	0	3	0	0
	40%	2,7	0	3	0	0
C ^{*10/3} (ms ⁻¹)	2%	0,0005	0,0005	450	450	2000
	40%	0,0005	0,0005	450	450	2000

Tableau 3.10: Paramètres d'ajustement selon l'équation (3.34) pour les déclins de fluorescence de $Y_{0.98}Eu_{0.02}VO_4$ et $Y_{0.6}Eu_{0.4}VO_4$

Par ailleurs, la comparaison des résultats obtenus pour la solution des particules recuites et pour la poudre massive permet de conclure que les mécanismes d'émission mis en jeu dans le déclin de luminescence sont identiques, quelque soit la taille des cristaux : même valeur de k_D et k_D^{*} et valeurs similaires de C^{*}.

II.G. Comparaison entre les nanoparticules et le massif

Ainsi, les évolutions du rendement de luminescence de la poudre massive et des nanoparticules recuites en solution aqueuse en fonction du taux de dopage¹³⁴ ont été comparées (Figure 3.26 et Figure 3.27).

II.G.1. Effet de l'indice du milieu

Comme le montre la Figure 3.26, les particules recuites en solution ont le même taux de recombinaisons non radiatives caractérisé par k_D (et k_D^{*}) que la poudre massive, et quasiment le même taux de transfert d'énergie de VO₄³⁻ à Eu³⁺ (k_s/β^{*}). En revanche, en ce qui concerne k_r et k_{CR}, les valeurs sont différentes entre les particules recuites et la poudre massive.

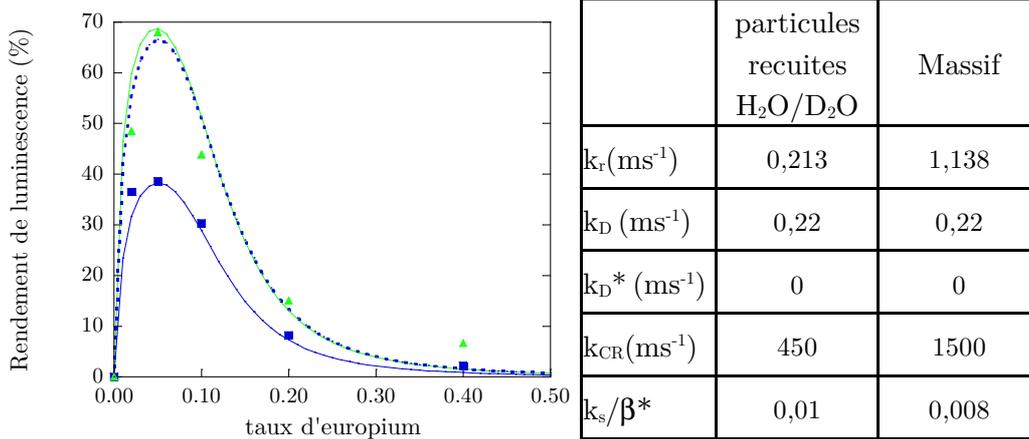


Figure 3.26: Ajustement des points expérimentaux selon la formule (3.33) et paramètres issus de cet ajustement. (■) particules recuites dans H₂O ou D₂O et (▲) poudre massive

D'après la formule (3.14), le paramètre k_{CR} est proportionnel à $\frac{1}{\tau_0} = k_r + k_D + k_D^*$.

Par conséquent, toute modification sur le taux de recombinaison radiative doit induire une modification sur le taux d'interactions multipolaires. Dans le cas présenté ici, si k_r vaut 1,138 ms⁻¹ pour les nanoparticules, alors k_{CR} doit valoir 1411 ms⁻¹. Cette valeur de k_{CR} est très voisine de celle obtenue pour la poudre massive (1500 ms⁻¹).

Par ailleurs, nous avons remarqué que si k_r prend la valeur de celui du massif (1,138 ms⁻¹) et que k_{CR} est modifié en conséquence, la courbe de ρ en fonction de x dans le cas des nanoparticules recuites en solution atteint la valeur maximale 67% pour 5% d'europium, soit une valeur très proche que celle de la poudre massive (Figure 3.26, courbe en pointillé). Or, la seule différence entre les taux radiatifs des particules et de la poudre massive est l'indice du milieu n pour lequel k_r a une très grande dépendance.¹⁵³ Le paramètre k_r traduisant la force à émettre pour l'ion Eu³⁺ dans son champ cristallin, la transition optique résulte donc de l'interaction dipolaire entre l'électron à l'état excité et le milieu environnant. Cette interaction est d'autant plus forte que le milieu environnant de nature diélectrique possède une polarisabilité élevée, donc une constante diélectrique importante.¹⁵⁴ Par conséquent, le taux de recombinaison radiative k_r est d'autant plus élevé que localement le milieu possède un indice de réfraction élevé.

Ainsi, tant que les nanoparticules sont dispersées dans un milieu de faible indice, l'efficacité lumineuse des nanoparticules ne peut atteindre celle de la poudre massive. Dans le cas des nanoparticules dans l'eau, nous avons estimé qu'avec les mêmes taux de recombinaison (k_D , k_D^* , k_{CR} et k_s/β^*) que le massif, le rendement quantique ne

¹⁵³ Meltzer, R. S.; Feofilov, S. P.; Tissue, B. & Yuan, H. B. *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, 14012

¹⁵⁴ Nienhuis, G. & Alkemade, C. T. J. *Physica B+C*, **1976**, 81, 181

peut excéder 40%. C'est pourquoi, pour atteindre la même efficacité lumineuse que le massif, les nanoparticules devraient être dispersées dans un milieu de haut indice.¹⁵⁵

II.G.2. Effet de la relaxation non radiative

Comme nous avons pu le constater précédemment, la poudre massive a un taux de recombinaisons non radiatives k_D non nul limitant ainsi l'efficacité lumineuse. Si intrinsèquement il n'y avait pas de relaxation non radiative (comme la relaxation multiphonon) soit $k_D = 0$, nous avons calculé à partir de l'équation (3.33) que le rendement de luminescence maximum vaudrait 76% et 81%, pour les nanoparticules en suspension et pour la poudre massive, respectivement (Figure 3.27).

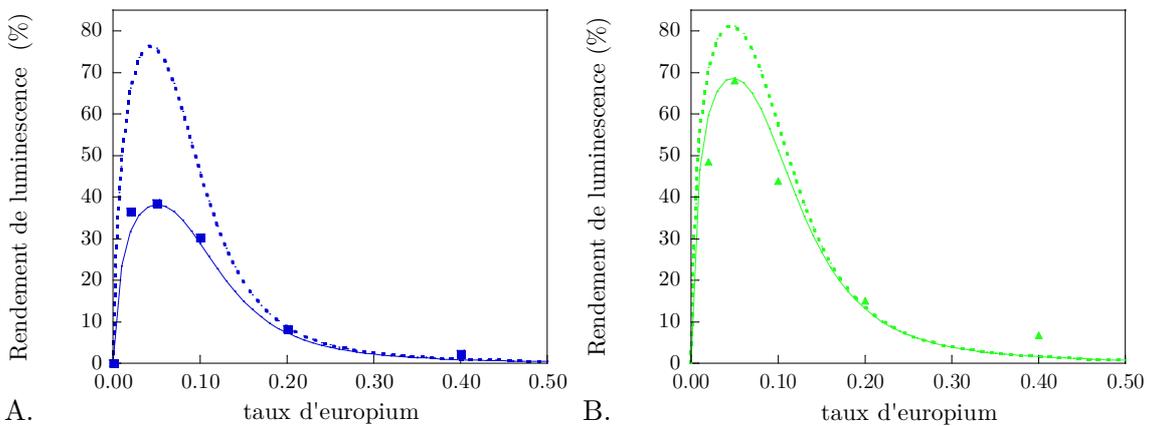


Figure 3.27: Ajustement des points expérimentaux selon la formule (3.33) avec $k_D \neq 0$ (—) et $k_D = 0$ (- - -) pour les nanoparticules recuites dans H_2O ou D_2O (A) et pour la poudre massive (B)

L'influence de la relaxation non radiative est donc très importante sur la valeur du rendement quantique du matériau. Par ailleurs, dans le cas où $k_D = 0$, la différence entre les nanoparticules recuites et le massif est fortement minimisée, comme le montre la Figure 3.27. Nous pouvons constater que la différence d'indice de milieu entre particules et massif a alors beaucoup moins d'impact sur les propriétés d'émission. Ainsi, nous pouvons donc formuler l'hypothèse suivante : pour un matériau luminescent connu pour ses faibles transitions non radiatives à l'état massif, des nanoparticules de 40 nm de ce même composé auront une efficacité de luminescence similaire, quelque soit son milieu de dispersion, tant qu'elles sont parfaitement cristallisées.

II.H. Conclusions

Conformément à ce qui était rappelé dans le Chapitre 1, l'élimination des défauts induits par la synthèse de coprécipitation aboutit effectivement à une

¹⁵⁵ sol de TiO_2 par exemple dont l'indice vaut 1,8 sous la forme amorphe et 2,5 sous la forme anatase

homogénéisation de l'environnement cristallin des ions luminescents et améliore significativement les propriétés d'émission des nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$. La comparaison des propriétés optiques des particules initiales et recuites $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ avec le matériau massif de référence a ainsi permis de mettre en évidence le rôle de la cristallinité dans les processus d'excitation et d'émission de ce matériau sur de nombreux points.

Tout d'abord, les spectres d'émission et d'excitation des deux types de nanoparticules sont comparables à ceux du massif. Le spectre d'excitation est composé essentiellement d'une large bande située dans l'UV rendant compte du transfert d'énergie entre les groupements vanadates et les ions europium. Le spectre d'émission est constitué de différentes raies correspondant aux transitions ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_J$, avec une raie majoritaire ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$. Les distorsions structurales ayant été détruites, les raies d'émission des particules s'affinent et, quelque soit le taux de dopage, leurs largeurs ont une même valeur qui est comparable à celle de la poudre massive. L'élimination de ces défauts permet donc une homogénéisation de l'environnement cristallin des ions Eu^{3+} .

Ensuite, à l'aide d'un simple modèle caractérisant le mécanisme d'émission de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ sous excitation UV, l'impact de ces défauts de synthèse sur l'efficacité de luminescence des particules a pu être caractérisé et évalué :

– Les recouvrements orbitaux sont amoindris avec la présence des distorsions structurales affectant ainsi les transferts d'énergie entre ions ($\text{VO}_4^{3-}-\text{VO}_4^{3-}$, $\text{VO}_4^{3-}-\text{Eu}^{3+}$ et $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$). Avec la restauration de la cristallinité, ces transferts sont rétablis ce qui décale l'optimum de concentration vers 5%, comme pour le matériau massif.

– Du fait de la forte surface spécifique des particules initiales, l'efficacité lumineuse est très affectée par les groupements hydroxyles inhérents à la dispersion en milieu aqueux. La microporosité des particules ayant été éliminée, le nombre de groupements hydroxyles surfaciques diminue et le rendement de luminescence n'est donc plus sensible à un transfert dans l'eau lourde.

Les mécanismes de luminescence des nanoparticules identifiés dans cette étude sont schématisés sur la Figure 3.28.

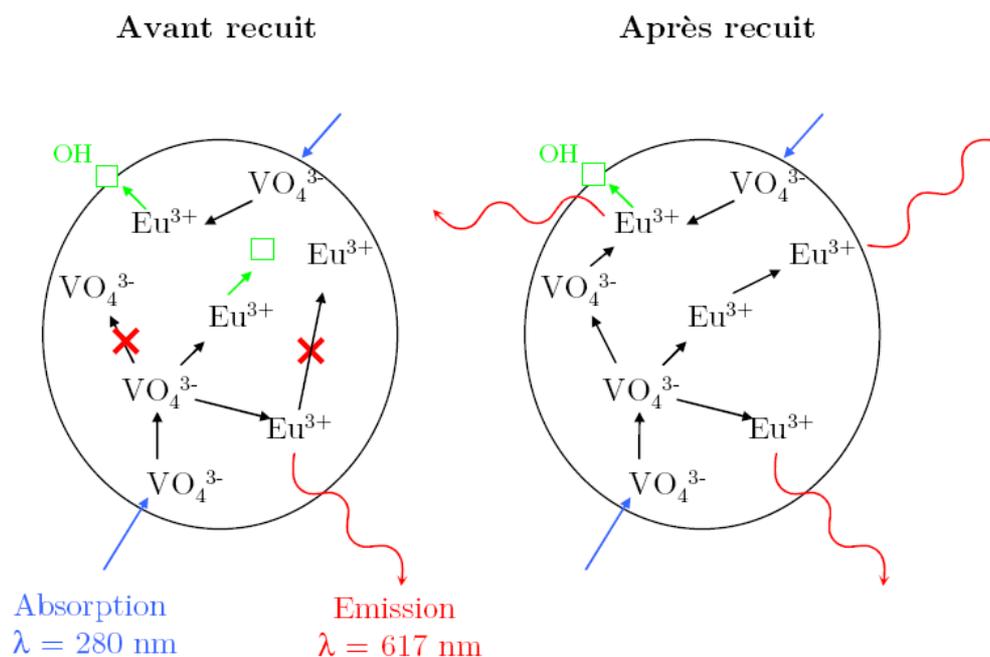


Figure 3.28: Mécanismes d'émission des nanoparticules $YVO_4:Eu$ avant et après traitement thermique

Les taux de recombinaisons non radiatives ont donc été fortement modifiés par le traitement thermique avec l'élimination un certain nombre de pièges de luminescence et sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour la poudre massive.

En revanche, le taux de recombinaison radiative des ions europium est peu modifié avec le recuit. Sa valeur est toujours plus faible dans la suspension colloïdale que dans le matériau massif et ceci à cause du faible indice de réfraction de l'eau par rapport à celui du monocristal. Cette différence a des répercussions très importantes sur l'efficacité lumineuse des nanoparticules. À l'aide du modèle caractérisant le mécanisme d'émission, il a ainsi été démontré que le rendement maximal de luminescence des nanoparticules en solution ne peut excéder 40% et la valeur maximale de la poudre massive ne peut être atteinte par les particules en solution aqueuse malgré des taux de recombinaisons non radiatives et transfert d'énergie semblables.

III. Propriétés optiques de $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$

Comme nous venons de le voir, le protocole de recuit décrit dans le Chapitre 2 permet de diminuer le nombre de groupements OH surfaciques de telle manière que ceux-ci ne quenchent plus de manière significative l'émission de Eu^{3+} . Nous nous sommes alors intéressés au codopage Yb/Er dont les propriétés optiques ont un grand intérêt technologique mais sont difficilement visibles dans l'eau. Les ions ytterbium et erbium sont en effet très sensibles vis-à-vis de l'extinction de luminescence par des oscillateurs X-H (où X = O, C et N), beaucoup plus que Eu^{3+} .¹⁴⁷ Comme le montre la Figure 3.29, la différence d'énergie entre les niveaux mis en jeu lors des processus d'émission de Yb^{3+} et Er^{3+} est plus faible que pour Eu^{3+} pouvant produire des couplages extrêmement efficaces avec les harmoniques des oscillateurs X-H. En ce qui concerne les ions Er^{3+} , ceux-ci sont très sensibles à l'extinction par les groupements OH et, à un moindre degré, par les groupements OD. L'étude de la luminescence de particules dopées par Yb et/ou Er est donc généralement menée sur des poudres ou en solvant organique.

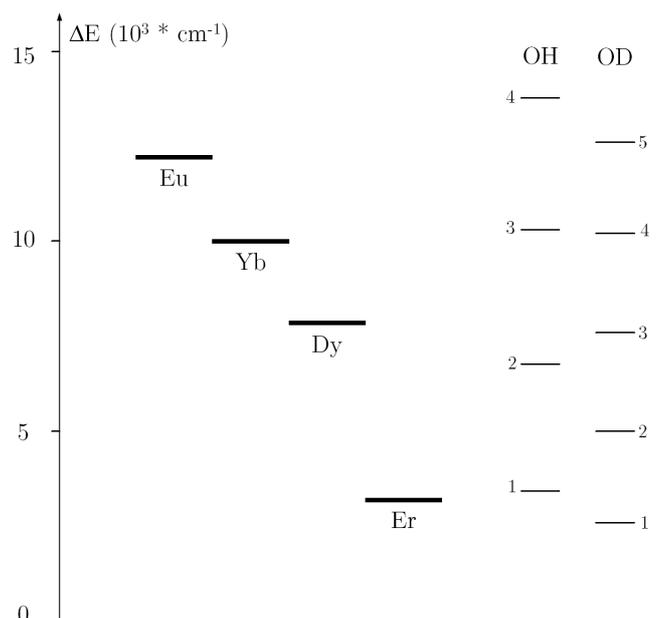


Figure 3.29: Différences d'énergie ΔE entre le niveau fluorescent le plus bas et le niveau non fluorescent le plus élevé pour différents ions lanthanides. En regard sont portés les niveaux de vibration des oscillateurs OH et OD¹⁵⁶

Sous certaines conditions, ce couple d'ions Yb/Er donne notamment lieu à un processus appelé « upconversion » dans lequel deux photons IR sont absorbés pour donner un photon dans le visible.¹⁵⁷ Il existe de nombreux mécanismes donnant lieu à un tel phénomène. Toutefois, le mécanisme le plus fréquent est que deux ions Yb^{3+}

¹⁵⁶ Stein, G. & Würzberg, E. *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, 208

¹⁵⁷ Auzel, F. *J. Lumin.*, **1990**, 45, 341

absorbent chacun un photon IR pour ensuite transférer tous deux leur énergie à un ion Er^{3+} qui se désexcite en émettant un photon dans le visible. Par conséquent, comme pour $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ les transferts d'énergie entre ions sont aussi efficaces pour les particules recuites que pour la poudre massive, nous pouvons espérer qu'il en est de même pour les particules $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ et qu'ainsi le phénomène d'upconversion est visible en solution aqueuse.

Un tel dopage des nanoparticules est particulièrement intéressant dans le domaine du marquage biologique par rapport aux systèmes conventionnels (chromophores organiques, quantum dots). La plupart des tissus biologiques possède en effet une fenêtre spectrale de transparence (dite fenêtre thérapeutique) située entre le rouge et le proche infrarouge (600 nm-1,2 μm). L'excitation dans cette fenêtre permet alors une pénétration plus profonde de la lumière dans le milieu biologique et un meilleur rapport signal sur bruit du fait de l'absence d'autofluorescence des systèmes et de la diffusion limitée de la lumière.¹⁵⁸

III.A. Généralités

Dans les composés dopés Er^{3+} ou codopés $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, l'upconversion fait appel à de nombreux processus d'efficacité différente (transfert d'énergie, relaxation croisée, effet coopératif...). Toutefois, elle résulte majoritairement de deux mécanismes :

- Soit d'une addition de photons par transferts d'énergie, appelée APTE (ou ETU pour *Energy Transfer Upconversion*). Deux ions se trouvent dans un état excité d'énergie $h\nu$. L'un d'eux se désexcite et donne son énergie au deuxième qui passe dans un état excité d'énergie $2h\nu$ (Figure 3.30(a))

- Soit d'une absorption dans l'état excité, appelée AEE (ou ESA pour *Excited State Absorption*). Un ion dans l'état excité d'énergie $h\nu$ est porté dans un état excité d'énergie $2h\nu$. Ce processus ne met donc pas en jeu de migration d'énergie (Figure 3.30(b)).

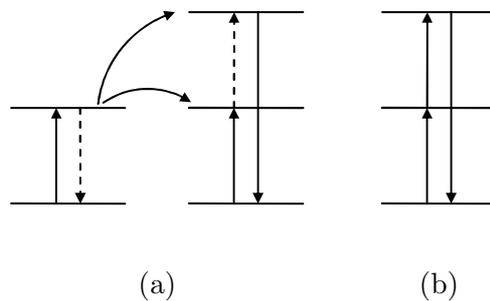


Figure 3.30: (a) Addition de photons par transferts d'énergie, APTE
 (b) Absorption dans l'état excité, AEE

¹⁵⁸ Shan, J. et al. *J. Appl. Phys.*, **2008**, 104, 094308

Les deux phénomènes sont en compétition et difficilement distinguables l'un de l'autre. Toutefois, le mécanisme par AEE nécessitant une réabsorption très rapide est moins probable, donc moins efficace. Le mécanisme d'upconversion par APTE est donc généralement considéré comme le plus efficace.¹⁵⁹ Par ailleurs, l'ion Er^{3+} ayant une section efficace d'absorption faible dans le proche IR, le matériau est généralement codopé par Yb^{3+} de section efficace d'absorption 5 fois plus élevée à 980 nm et des transferts d'énergie de Yb^{3+} vers Er^{3+} ont lieu pour une meilleure efficacité de pompage vers 980 nm. Par conséquent, les ions Er^{3+} jouent le rôle d'activateurs et les ions Yb^{3+} de sensibilisateur.

En supposant que ces deux mécanismes sont les principaux moteurs de l'upconversion, Pollnau *et al.* ont alors proposé un modèle simple permettant d'explicitier la dépendance de l'intensité issue de l'upconversion avec la puissance d'excitation P , encore appelée puissance de pompage.¹⁶⁰ Le système le plus simple pour rendre compte de la luminescence par upconversion est un système à trois niveaux montré sur la Figure 3.31.

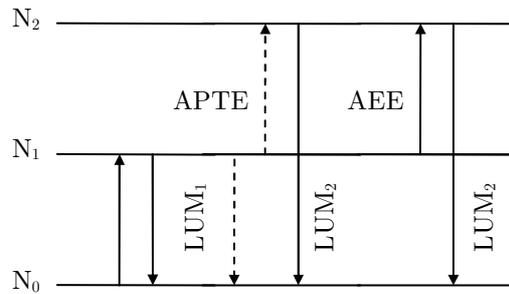


Figure 3.31: Schéma d'un système à trois niveaux mis en jeu dans l'upconversion

Le système est pompé par absorption du niveau fondamental 0. Ensuite, l'étape d'upconversion est réalisée soit par APTE soit par AEE. Les populations N_1 et N_2 des niveaux d'énergie 1 et 2 suivent alors les équations suivantes selon le mécanisme d'upconversion mis en jeu :

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_1}{dt} &= \rho_p \sigma_0 N_0 - 2W_1 N_1^2 - k_1 N_1 & \frac{dN_1}{dt} &= \rho_p \sigma_0 N_0 - \rho_p \sigma_1 N_1 - k_1 N_1 \\
 \frac{dN_2}{dt} &= W_1 N_1^2 - k_2 N_2 & \frac{dN_2}{dt} &= \rho_p \sigma_1 N_1 - k_2 N_2
 \end{aligned} \tag{3.35}$$

pour APTE
pour AAE

avec ρ_p constante de pompage qui dépend de la longueur d'onde d'excitation λ_p et de la puissance de pompage P , $\rho_p \propto \lambda_p P$

σ_i section efficace d'absorption du niveau i

W_1 constante de transfert d'énergie

k_i taux de recombinaison du niveau i

¹⁵⁹ Auzel, F. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 139

¹⁶⁰ Pollnau, M. *et al. Phys. Rev. B*, **2000**, *61*, 3337

A l'état quasi-stationnaire, selon le processus APTE ou AEE, cela conduit aux relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 k_2 N_2 &= W_1 N_1^2 & k_2 N_2 &= \rho_p \sigma_1 N_1 \\
 \rho_p \sigma_0 N_0 &= 2W_1 N_1^2 + k_1 N_1 & \rho_p \sigma_0 N_0 &= \rho_p \sigma_1 N_1 + k_1 N_1 \\
 \Rightarrow N_2 &\propto N_1^2 & \Rightarrow N_2 &\propto P N_1 \\
 &\text{pour APTE} & &\text{pour AEE}
 \end{aligned} \tag{3.36}$$

Si le dépeuplement du niveau 1 se fait majoritairement par un déclin linéaire (LUM₁), les termes d'upconversion sont négligeables. Il s'en suit d'après les relations (3.36) que les populations N₁ et N₂ sont donc proportionnelles à la puissance P, quelque soit le mécanisme d'upconversion, de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 N_1 &\propto P \\
 N_2 &\propto P^2
 \end{aligned} \tag{3.37}$$

Si en revanche, les mécanismes d'upconversion (LUM₂) sont dominants, le terme de déclin linéaire est négligeable. Par conséquent, les populations N₁ et N₂ sont proportionnelles à P de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 N_1 &\propto \sqrt{P} & N_1 &\propto P^0 \\
 N_2 &\propto P & N_2 &\propto P \\
 &\text{pour APTE} & &\text{pour AEE}
 \end{aligned} \tag{3.38}$$

Ces deux situations sont évidemment les cas extrêmes du système. Toutefois, ce simple modèle permet de rendre compte de l'évolution de l'intensité émise en fonction de la puissance de pompage. De manière générale, pour une faible efficacité de l'upconversion, l'intensité émise issue d'un processus à n photons I_n dépend de P selon I_n ∝ Pⁿ. Tout écart à cette loi témoigne d'une saturation du système et/ou d'une grande efficacité des processus d'upconversion.

Le mécanisme d'émission par codopage Er³⁺/Yb³⁺ sous excitation dans le proche infrarouge NIR est présenté sur la Figure 3.32.

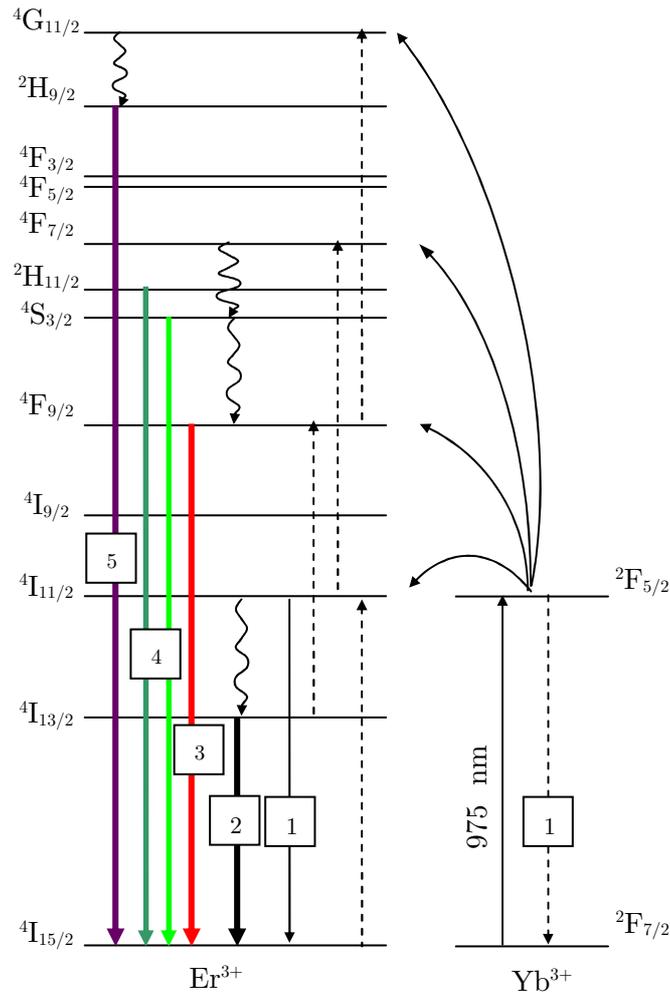


Figure 3.32: Schéma du mécanisme d'émission dans l'infrarouge ($1,5 \mu\text{m}$; —) et dans le visible (665 nm , — ; 550 nm , — ; 525 nm , — ; 410 nm , —) pour un codopage $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Un premier photon NIR est absorbé par Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{7/2} - {}^5\text{F}_{5/2}$) qui ainsi passe de son état fondamental (${}^2\text{F}_{7/2}$) à son état excité (${}^5\text{F}_{5/2}$). A ce stade, deux cas de figure sont possibles :

- Yb^{3+} se désexcite de façon radiative ou non vers son état fondamental (transition ${}^5\text{F}_{5/2} - {}^2\text{F}_{7/2}$ vers $1 \mu\text{m}$, voie 1)
- Yb^{3+} transfère son énergie à l'ion Er^{3+} qui ainsi passe de son état fondamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ à son état excité ${}^4\text{I}_{11/2}$

Quand Er^{3+} passe à l'état excité ${}^4\text{I}_{11/2}$, trois processus sont possibles :

- Er^{3+} retourne à son état fondamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ de façon radiative ou non (transition ${}^4\text{I}_{11/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ vers 990 nm , voie 1)
- Er^{3+} se désexcite de façon non radiative vers le niveau ${}^4\text{I}_{13/2}$ par relaxation multiphonon. A partir de ce niveau, l'ion Er^{3+} a de nouveau deux possibilités :
 - Il retourne à son état fondamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ de façon radiative ou non (transition ${}^4\text{I}_{13/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ vers $1,5 \mu\text{m}$, voie 2).

- Il réabsorbe l'énergie transférée par Yb^{3+} ayant absorbé un photon NIR et passe à l'état excité ${}^4\text{F}_{9/2}$ pour ensuite revenir à son état fondamental de manière radiative ou non (transition ${}^4\text{F}_{9/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ vers 665 nm, voie 3).

- Er^{3+} réabsorbe l'énergie transférée par Yb^{3+} ayant absorbé un photon NIR et passe à l'état excité ${}^4\text{F}_{7/2}$. Il se désexcite par relaxation multiphonon vers les niveaux ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$ et vers le niveau ${}^4\text{F}_{9/2}$.

- A partir des niveaux ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$, il se désexcite radiativement ou non vers son niveau fondamental (transitions ${}^2\text{H}_{11/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ vers 525 nm et 550 nm respectivement, voie 4).

- A partir du niveau ${}^4\text{F}_{9/2}$, l'ion Er^{3+} peut :

- absorber pour une troisième fois l'énergie transférée par un ion Yb^{3+} et atteindre le niveau ${}^4\text{G}_{11/2}$. Après relaxation multiphonon vers le niveau ${}^2\text{H}_{9/2}$, il se désexcite radiativement ou non vers son niveau fondamental (transition ${}^2\text{H}_{9/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ vers 410 nm, voie 5).

- se désexciter radiativement ou non vers son niveau fondamental (transition ${}^4\text{F}_{9/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ vers 665 nm, voie 3)

Le phénomène d'upconversion est donc en compétition avec le phénomène de relaxation multiphonon. Or la probabilité de cette relaxation diffère selon la nature du matériau et selon la transition considérée (I.E.1) selon la formule :

$$k_{\text{MP}} \propto C e^{-\beta \Delta E / h\nu} \quad (3.39)$$

avec C (s^{-1}) et β constantes positives caractéristiques de la matrice.

Généralement, la probabilité de la relaxation multiphonon est considérée comme faible quand plus de 5 phonons sont nécessaires pour combler l'écart énergétique de la transition considérée ΔE , et élevée dans le cas contraire. Pour le phénomène d'upconversion, la relaxation multiphonon doit être faible à partir du niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$ pour que l'ion Er^{3+} ait le temps de passer à l'état excité ${}^4\text{F}_{9/2}$. Par conséquent, les matériaux considérés comme efficaces pour l'upconversion sont généralement ceux pour lesquels plus de 5 phonons sont nécessaires pour combler la transition ${}^4\text{I}_{11/2} - {}^4\text{I}_{13/2}$ ($\Delta E = 3600 \text{ cm}^{-1}$). Gamelin et Güdel distinguent ainsi deux types de matériaux, l'un ayant des phonons à haute énergie (moins de 5 phonons nécessaires) et l'autre des phonons à faible énergie (plus de 5 phonons nécessaires).¹⁶¹ Pour YVO_4 , les phonons ont une fréquence de coupure ν d'énergie d'environ 950 cm^{-1} ce qui implique que 4 phonons sont nécessaires pour que la transition ${}^4\text{I}_{11/2} - {}^4\text{I}_{13/2}$ soit non radiative.

Du fait de la non linéarité de l'upconversion et des nombreux processus mis en jeu dans ce phénomène, il est difficile de définir et d'évaluer une efficacité de l'upconversion pour comparer les matériaux, et donc de déterminer les paramètres

¹⁶¹ Gamelin, D. & Güdel, H. *Transition Metal and Rare Earth Compounds*, **2001**, 1-56

pour une upconversion optimale.¹⁶² Toutefois, les différents états émetteurs étant peuplés par différents chemins d'excitation, les intensités relatives des transitions sont ainsi influencées par de nombreux paramètres : taux de dopage, densité de puissance d'excitation, taille des cristaux, nature chimique et cristalline de la matrice, présence ou non d'impuretés...¹⁶³ Comme les transitions radiatives résultent de processus à 1, 2 ou 3 photons, un matériau est souvent comparé à un autre à partir de ces intensités relatives des transitions issues de son spectre d'émission. Les rapports d'intensité émise étudiés sont les suivants :

– L'intensité émise dans le visible (processus à 2 photons, transitions ($^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$) - $^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$) par rapport à l'intensité émise dans l'infrarouge (processus à 1 photon, transition $^4\text{I}_{13/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$).¹⁶⁴ C'est ainsi que Suyver *et al.* ont montré que le matériau $\beta\text{-NaYF}_4$:18% Yb, 2% Er était un des plus efficaces upconvertisseurs avec 50% de photons d'excitation NIR participant à l'émission dans le visible.¹⁶⁵ Un tel rapport est généralement difficile à évaluer car il nécessite des spectres d'émission dans le visible et le proche infrarouge mesurés dans les mêmes conditions (même excitation, même système de détection).

– L'intensité émise dans le vert (processus à 2 photons, transitions ($^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$) - $^4\text{I}_{15/2}$) par rapport à l'intensité émise dans le rouge (processus à 2 photons, transition $^4\text{F}_{9/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$). C'est le rapport le plus souvent étudié du fait de la simplicité de sa détermination.¹⁶⁶ Ce rapport sera appelé par la suite GRR (*Green-to-Red Ratio*).

¹⁶² Kingsley, J. D.; Fenner, G. E. & Galginaitis, S. V. *Appl. Phys. Lett.*, **1969**, 15, 115

Geusic, J. E. *et al. J. Appl. Phys.*, **1971**, 42, 1958

Menyuk, N.; Dwight, K. & Pierce, J. W. *Appl. Phys. Lett.*, **1972**, 21, 159

Kano, T.; Yamamoto, H. & Otomo, Y. *J. Electrochem. Soc.*, **1972**, 119, 1561

Bril, A.; Sommerdijk, J. L. & de Jager, A. W. *J. Electrochem. Soc.*, **1975**, 122, 660

Auzel, F. & Pecile, D. *J. Lumin.*, **1976**, 11, 321-330

Page, R. H. *et al. J. Opt. Soc. Am. B*, **1998**, 15, 996

Di Paolo, R. E. *et al. J. Phys. Condens. Matter*, **2001**, 13, 7999

Heer, S.; Kömpe, K.; Güdel, H. U. & Haase, M. *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 2102

¹⁶³ Mai, H. X.; Zhang, Y. W.; Sun, L. D. & Yan, C. H. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 13721

¹⁶⁴ Ivanova, S. *et al. J. Lumin.*, **2008**, 128, 914

¹⁶⁵ Suyver, J. *et al. Opt. Mater.*, **2005**, 27, 1111

¹⁶⁶ Krämer, K. W. *et al. Chem. Mater.*, **2004**, 16, 1244

Wei, Y.; Lu, F. Q.; Zhang, X. R. & Chen, D. P. *J. Alloys Compd.*, **2008**, 455, 376

Wang, F. & Liu, X. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 5642

Schäfer, H.; Ptacek, P.; Zerzouf, O. & Haase, M. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18, 2913-2918

Pang, T.; Cao, W.; Fu, Y. & Luo, X. *Mater. Lett.*, **2008**, 62, 2500

Matsuura, D. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, 81, 4526

Chen, G. Y. *et al. Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 163105

Liang, L.; Wu, H.; Hu, H.; Wu, M. & Su, Q. *J. Alloys Compd.*, **2004**, 368, 94

Pires, A. M.; Serra, O. A. & Davolos, M. R. *J. Lumin.*, **2005**, 113, 174

– L’intensité émise dans le vert (processus à 2 photons, transitions (${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$) - ${}^4\text{I}_{15/2}$) par rapport à l’intensité émise dans le violet (processus à 3 photons, transition ${}^2\text{H}_{9/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$).¹⁶⁷ Toutefois, il est rare que la transition ${}^2\text{H}_{9/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ soit visible pour tous les composés. Par conséquent, ce rapport est peu souvent calculé.

L’ion Yb^{3+} présentant une large bande d’absorption entre 920 et 1010 nm avec un maximum autour de 977 nm,¹⁶⁸ le spectre d’émission visible de la poudre massive $\text{YVO}_4:25\% \text{ Yb}, 2\% \text{ Er}$ a été obtenu pour une excitation vers 975 nm et est montré sur la Figure 3.33.

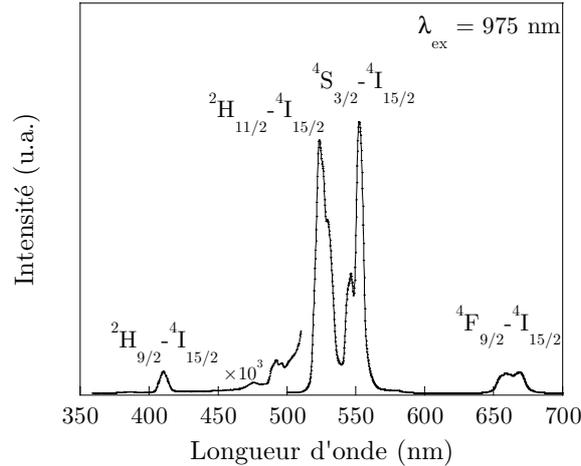


Figure 3.33: Spectre d’émission de la poudre massive $\text{YVO}_4:25\% \text{ Yb}, 2\% \text{ Er}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}, 0,8 \text{ W}$)

Le spectre d’émission visible pour une excitation NIR (975 nm) est donc composé de plusieurs raies correspondant aux transitions ${}^2\text{H}_{9/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$, (${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$) - ${}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{F}_{9/2}$ - ${}^4\text{I}_{15/2}$ de l’ion Er^{3+} , conformément à la littérature.^{169, 170} La poudre massive $\text{Y}_{0.73}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ émet donc essentiellement dans le vert avec un rapport vert sur rouge (GRR) égal à 12,8. Pour comparaison, ce rapport GRR vaut entre 1 et 5,2 pour le massif $\beta\text{-NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.18}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$,¹⁷¹ mais 30 pour des cristaux de 185 nm $\beta\text{-NaY}_{0.895}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.005}\text{F}_4$, 0,28 pour des nanocristaux $\beta\text{-NaGd}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ de 30 nm,¹⁷² 0,91 pour des particules cœur-coquille $\text{LaPO}_4:\text{Er}@\text{Yb}$,¹⁷³ 0,01 pour des nanocristaux $\text{ZrO}_2:\text{Yb},\text{Er}$ ¹⁷⁴ et 1 pour des cristaux de $\text{Y}_{1.86}\text{Yb}_{0.13}\text{Er}_{0.01}\text{O}_3$.¹⁷⁵ Ce rapport GRR prend donc différentes valeurs selon la nature chimique de la matrice hôte mais

¹⁶⁷ Labeguerie, J.; Dantelle, G.; Gredin, P. & Mortier, M. *J. Alloys Compd.*, **2008**, 451, 563

¹⁶⁸ Buissette, V. *et al. Surf. Sci.*, **2003**, 532, 444

¹⁶⁹ Capobianco, J. *et al. Chem. Phys.*, **1997**, 214, 329

¹⁷⁰ Tsuboi, T. *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 4200

¹⁷¹ Suyver, J.; Grimm, J.; Krämer, K. & Güdel, H. *J. Lumin.*, **2005**, 114, 53

¹⁷² Aebischer, A. *et al. Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 407, 124

¹⁷³ Ghosh, P. *et al. J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 9650

¹⁷⁴ Hyppänen, I.; Hölsä, J.; Kankare, J.; Lastusaari, M. & Pihlgren, L. *J. Nanomaterials*, **2007**, 16391

¹⁷⁵ Pires, A. M.; Serra, O. A. & Davolos, M. R. *J. Lumin.*, **2005**, 113, 174

aussi selon la phase cristalline et la taille des cristallites, le taux de dopage et la puissance d'excitation.^{163,176} Ainsi un moindre changement de l'un de ces paramètres peut induire une variation du GRR témoignant d'une modification dans les mécanismes d'upconversion. Dans le cas des nanoparticules en solution aqueuse il apparaît une difficulté supplémentaire du fait de la grande sensibilité de l'ion Er^{3+} vis-à-vis de l'extinction de luminescence par des oscillateurs OH.¹⁴⁷ Quelques études ont été effectuées sur des particules type NaYF_4 en solution aqueuse mais le phénomène d'upconversion semble peu efficace.¹⁷⁷

Pour étudier les mécanismes de peuplement des niveaux $^2\text{H}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ et $^4\text{F}_{9/2}$ sous excitation NIR, le spectre d'émission visible a été enregistré pour différentes puissances d'excitation P (Figure 3.34.A). Ensuite, les intensités des transitions $^2\text{H}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ et $(^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}) - ^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ ont été tracées en fonction de P afin de vérifier la formule $I_n \propto P^n$ soit $\log(I_n) \propto n \log(P)$ (Figure 3.34.B). Les valeurs obtenues de n pour l'émission violette ($^2\text{H}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$), verte ($(^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}) - ^4\text{I}_{15/2}$) et rouge ($^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$) sont 2,0, 1,57 et 1,54 respectivement. Elles sont donc légèrement en dessous de ce que nous attendions (3 pour le violet et 2 pour le vert et le rouge). Ces résultats indiquent que le système tend vers une saturation des processus par APTE,¹⁷⁸ souvent observée sur les massifs pour une trop forte puissance de pompage.^{165,179}

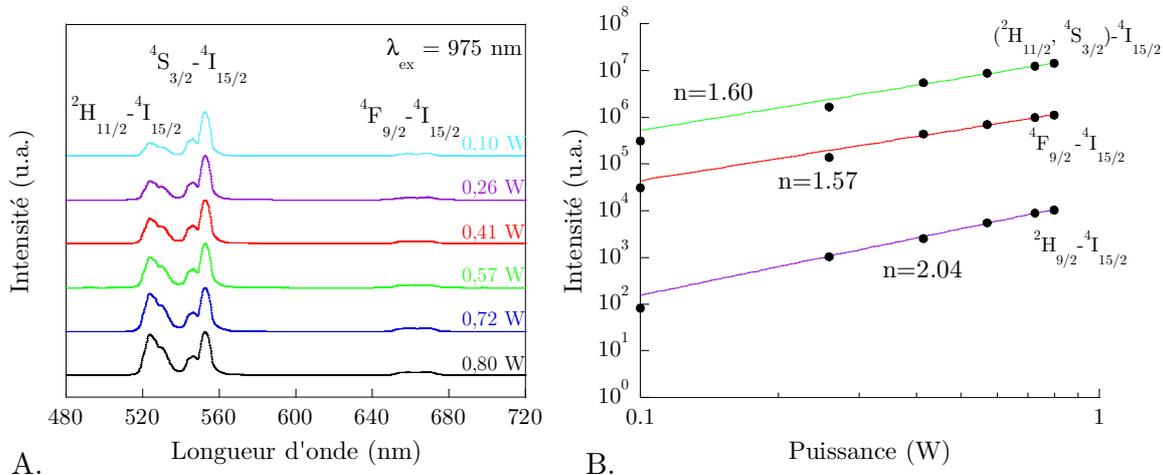


Figure 3.34: (A) Spectres d'émission de la poudre massive $\text{Y}_{0.73}\text{Yb}_{0.25}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ pour différentes puissances d'excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 975 \text{ nm}$) (B) Evolution des intensités des transitions $^2\text{H}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$, $(^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}) - ^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ en fonction de la puissance d'excitation

¹⁷⁶ Garcia-Adeva, A. J. *J. Lumin.*, **2008**, *128*, 697

¹⁷⁷ Schäfer, H.; Ptacek, P.; Kömpe, K. & Haase, M. *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 1396

Shan, J. *et al. J. Appl. Phys.*, **2008**, *104*, 094308

Wang, F.; Chatterjee, D. K.; Li, Z.; Zhang, Y.; Fan, X. & Wang, M. *Nanotechnology*, **2006**, *17*, 5786

¹⁷⁸ Suyver, J. F. *et al. Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, 125123

¹⁷⁹ Balda, R.; Garcia-Adeva, A. J.; Voda, M. & Fernandez, J. *Phys. Rev. B*, **2004**, *69*, 205203

Garcia-Adeva, A. J. *et al. Phys. Rev. B*, **2005**, *72*, 165116

Dans le cas particulier $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$, il existe également une autre méthode pour évaluer l'efficacité de luminescence du matériau. Comme la matrice YVO_4 est excitable et transfère son énergie aux ions dopants Ln^{3+} , le spectre d'émission sous UV comporte donc des similarités avec celui obtenu sous NIR (Figure 3.35). De plus, la mesure du rendement quantique de $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ permet d'évaluer l'efficacité de Er^{3+} à émettre dans le visible. Ce rendement de luminescence étant effectivement proportionnel au rendement quantique de Er^{3+} seul et à un terme caractérisant l'efficacité du transfert d'énergie de VO_4^{3-} à Er^{3+} (formule (3.24)), la comparaison des rendements quantiques sous UV permet d'évaluer la capacité de l'ion Er^{3+} à capter l'énergie transférée et à émettre dans le milieu.¹⁸⁰

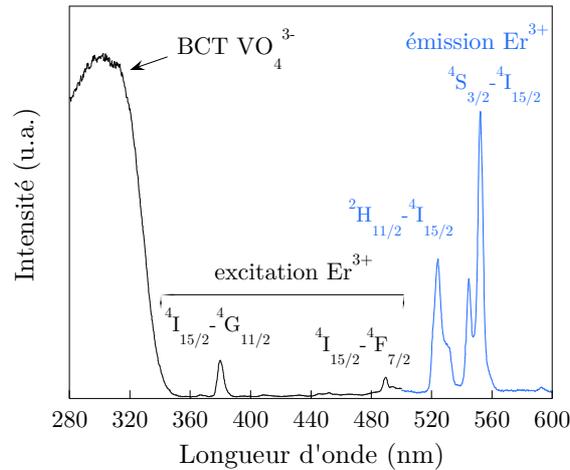


Figure 3.35: Spectres d'émission ($\lambda_{ex} = 280 \text{ nm}$) et d'excitation ($\lambda_{em} = 552 \text{ nm}$) de la poudre massive $\text{YVO}_4:25\% \text{ Yb}, 2\% \text{ Er}$

III.B. Emission des nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$

Pour analyser le phénomène d'upconversion des particules $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ dans l'eau, nous avons étudié l'influence de deux paramètres : le taux de dopage et la puissance d'excitation. Du fait des nombreux défauts de synthèse des particules initiales, aucune émission de ces solutions colloïdales n'a été visible entre 500 et 800 nm, aussi bien sous excitation UV que sous excitation NIR. Les solutions colloïdales étudiées ont donc été toutes obtenues selon le protocole de recuit décrit dans le Chapitre 2. Le choix du taux de dopage résulte de trois aspects.¹⁶⁶ Tout d'abord, le taux de dopage en Er^{3+} ne doit pas être trop élevé pour éviter la relaxation croisée entre ions $\text{Er}^{3+}(^5\text{I}_{15/2}) + \text{Er}^{3+}(^4\text{S}_{3/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{13/2}) + \text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{9/2})$ qui nuit à l'émission dans le visible. Ensuite, le taux de dopage en Yb^{3+} doit être suffisamment élevé pour des transferts d'énergie d'excitation efficaces de Yb^{3+} vers Er^{3+} . Enfin, les taux de dopage ne doivent pas être trop élevés pour éviter la migration d'énergie entre ions

¹⁸⁰ Bril, A.; Sommerdijk, J. L. & de Jager, A. W. *J. Electrochem. Soc.*, **1975**, *122*, 660

actifs et ainsi la capture de l'énergie d'excitation par un quencher de luminescence. Trois types d'échantillons $Y_{1-y-x}Yb_yEr_xVO_4$ ont donc été réalisés selon les conditions suivantes :

- $y/x = 10$ avec $x = 0.01, 0.02, 0.03$ et 0.04
- $y = 0.2$ et $x = 0.005, 0.01, 0.02, 0.03$ et 0.04
- $y = 0.05$ et $x = 0.002$

III.B.1. Sous excitation UV

Les propriétés d'émission des solutions colloïdales ont tout d'abord été observées sous excitation UV. Les spectres d'émission obtenus ont tous la même allure avec des raies situées autour de 520 et 560 nm (Figure 3.36). Les transitions ${}^2H_{11/2} - {}^4I_{15/2}$ et ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$ sont donc majoritaires et la transition ${}^4F_{9/2} - {}^4I_{15/2}$ n'est pas visible.

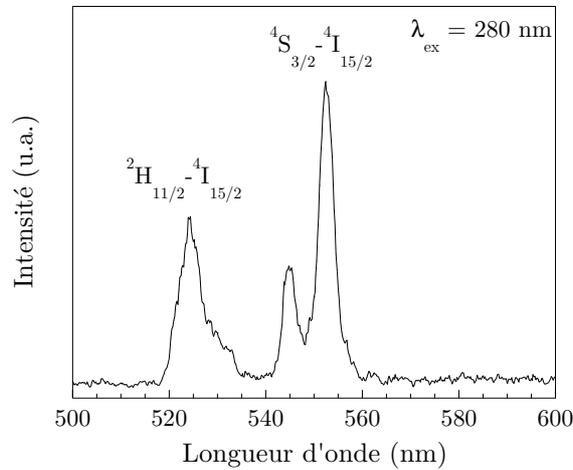


Figure 3.36: Spectre d'émission d'une solution colloïdale de nanoparticules $YVO_4:Yb,Er$ ($\lambda_{ex} = 280$ nm)

Les solutions colloïdales ont donc le même spectre d'émission que la poudre massive sous excitation UV. Par conséquent, les nanoparticules dans l'eau sont le siège des mêmes mécanismes d'émission que la poudre massive.

Pour caractériser l'efficacité de luminescence des nanoparticules $YVO_4:Yb,Er$ en solution, des mesures de rendement interne de luminescence ont été effectuées de la même manière que pour les particules $YVO_4:Eu$ (Figure 3.37).

Pour un taux d'ytterbium fixe (20%), le rendement de luminescence est une fonction croissante du taux d'erbium jusqu'à 2% en Er^{3+} puis une fonction décroissante du taux de dopage (Figure 3.37.A). D'après ce que nous savons sur $YVO_4:Eu$, ce résultat signifie donc que l'extinction par concentration se situe vers 2% d'ions Er^{3+} quand la concentration en Yb^{3+} vaut 20%. Au-delà de 2% en ions Er^{3+} , les processus non radiatifs deviennent majoritaires et des transferts d'énergie entre ions actifs ont lieu. Il peut s'agir de la relaxation croisée entre Er^{3+} mais aussi des transferts d'énergie de Er^{3+} vers Yb^{3+} . L'optimum sur cette figure étant atteint pour 2% Er^{3+} et 20% Yb^{3+} , le rapport molaire Yb/Er optimal vaut donc 10. Cependant, pour un rapport molaire

Yb/Er fixé à 10, le rendement de luminescence est une fonction décroissante du taux de dopage (Figure 3.37.B). Bien que les transferts d'énergie entre ions aient été optimisés avec Yb/Er fixé à 10, l'augmentation du taux de dopage doit donc accroître la probabilité de la migration de l'énergie au sein de la matrice. La probabilité de rencontrer un piège de luminescence (groupements hydroxyles) augmente alors fortement également.

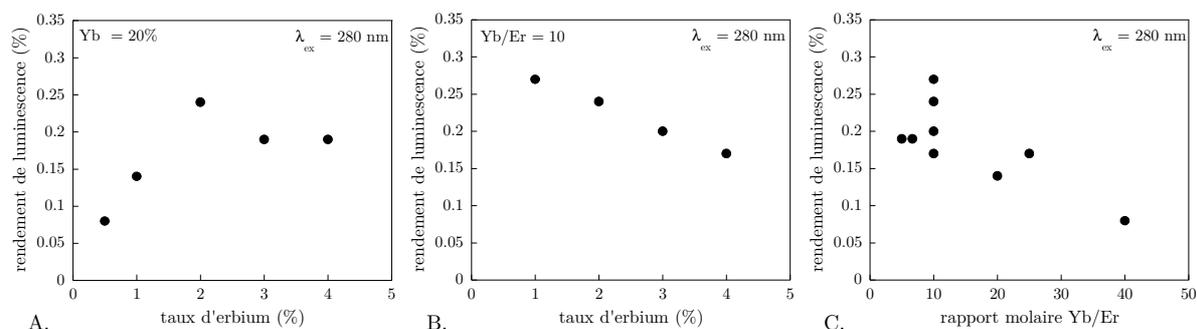


Figure 3.37: Evolution du rendement de luminescence des nanoparticules $YVO_4:Yb,Er$ dans l'eau en fonction du taux de dopage en Er^{3+} pour un taux en Yb^{3+} fixe (A) et pour un rapport molaire Yb/Er fixe (B), et en fonction du rapport molaire Yb/Er (C)

Pour déterminer le rapport molaire Yb/Er optimal des solutions $Y_{1-y-x}Yb_yEr_xVO_4$, le rendement de luminescence a été mesuré pour différentes valeurs de Yb/Er, notamment pour un rapport Yb/Er élevé mais des concentrations faibles en Er^{3+} et Yb^{3+} ($y = 0.05$ et $x = 0.002$). D'après la Figure 3.37.C, l'optimum de concentration est atteint pour un taux de dopage de 10% en Yb^{3+} et de 1% en Er^{3+} .

III.B.2. Sous excitation NIR

Les propriétés d'émission des solutions colloïdales ont ensuite été observées sous excitation NIR (vers 975 nm). Les spectres d'émission sont constitués de deux composantes, l'une située dans le visible et l'autre dans le proche infrarouge.

a) Emission dans le visible

Lorsque la solution colloïdale $YVO_4:Yb,Er$ est excitée par un rayonnement NIR, la luminescence par upconversion est visible à l'œil nu avec une forte émission dans le vert. Les mécanismes mis en jeu sont donc très efficaces malgré le probable quenching de luminescence par les groupements hydroxyles.

i. Spectres d'émission et GRR

Les spectres d'émission pour une excitation NIR (975 nm) sont composés de plusieurs raies correspondant aux transitions ($^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}$) - $^4I_{15/2}$ et $^4F_{9/2}$ - $^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} (Figure 3.38). La transition dans le violet ($^2H_{9/2}$ - $^4I_{15/2}$) n'est en revanche pas visible.

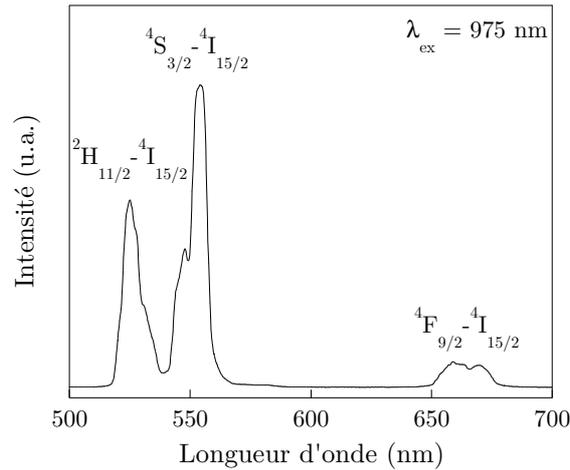


Figure 3.38: Spectre d'émission de la solution colloïdale de $Y_{0.78}Yb_{0.2}Er_{0.02}VO_4$ ($\lambda_{ex} = 975 \text{ nm}$, $0,8 \text{ W}$)

Selon le taux de dopage des nanoparticules, à puissance d'excitation égale, les intensités relatives des composantes verte et rouge sont différentes. Les mécanismes d'upconversion dépendent donc bien du taux de dopage en Er^{3+} et Yb^{3+} . Les valeurs du GRR (*Green-to-Red Ratio*) ont été déterminées pour une puissance d'excitation de $0,8 \text{ W}$ afin d'estimer quel est le meilleur taux de dopage pour observer l'upconversion (Figure 3.39).

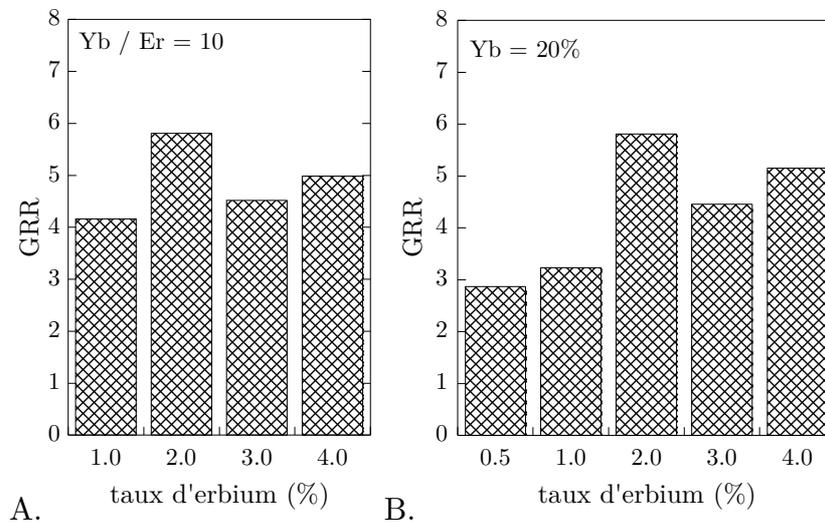


Figure 3.39: Valeurs de GRR (*Green-to-Red Ratio*) en fonction de la concentration de l'erbium pour (A) Yb/Er fixe et (B) Yb fixe ($0,8 \text{ W}$, $\lambda_{ex} = 975 \text{ nm}$)

Comme le montre la Figure 3.39, l'évolution du GRR présente un optimum de concentration situé à $20\% Yb^{3+}$ et $2\% Er^{3+}$. Quelque soit le taux de dopage en Yb^{3+} , le GRR croit avec la concentration en Er^{3+} jusqu'à atteindre sa valeur maximale puis diminue. Ainsi, au-delà de 2% en ions Er^{3+} , des processus non radiatifs nuisent fortement aux mécanismes d'upconversion. Comme cette décroissance est

indépendante de la concentration en Yb^{3+} , les pertes sont probablement dues à la relaxation croisée entre les ions Er^{3+} qui croit avec la concentration en ions dopants. Les nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er présentent donc un même taux de codopage optimal que la poudre massive $\beta\text{-NaYF}_4:18\% \text{ Yb}$, $2\% \text{ Er}$.¹⁶⁵ Pour ce taux de codopage, le rapport de l'émission verte sur l'émission rouge vaut 6. Cette valeur est relativement élevée pour des nanoparticules en suspension dans l'eau mais reste plus faible que celle obtenue pour le massif $\text{YVO}_4:25\% \text{ Yb}$, $2\% \text{ Er}$ ($\text{GRR} = 12,8$). Dans la littérature, pour des particules en solution et de taille inférieure à 100 nm, la valeur la plus élevée ($\text{GRR} = 12$) a été obtenue par Mai *et al.*¹⁶³ avec des nanoparticules $\beta\text{-NaYF}_4:20\% \text{ Yb}$, $2\% \text{ Er}$ de 47 nm dans le cyclohexane ; mais pour les mêmes particules traitées et stabilisées dans l'eau, le GRR ne dépasse guère 5.¹⁸¹ Les processus d'upconversion pour les particules $\text{Y}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ sont donc particulièrement efficaces, bien que les pertes par relaxation multiphonon soient probablement plus importantes que dans le cas de NaYF_4 (fréquence de coupure des phonons 2 fois plus élevée pour le matériau YVO_4).¹⁸²

Comme l'utilisation envisagée de ces nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ est le marquage d'entités biologiques, nous avons vérifié quel était le taux de codopage optimal pour une émission maximale dans le visible. Pour ce faire, les solutions colloïdales $\text{Y}_{89x}\text{Yb}_{10x}\text{Er}_x\text{VO}_4$ ont été mises à même concentration et excitées sous proche infrarouge vers 975 nm pour une puissance de pompage de 0,8 W.¹⁸³ Les intensités émises dans le visible en fonction de la concentration d'erbium sont montrées sur la Figure 3.40. Le flux de photons émis dans le visible est donc le plus important pour les couples de codopage (10% Yb, 1% Er) et (20% Yb, 2% Er).

¹⁸¹ Yi, G. & Chow, G. *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 341

Wang, F. *et al. Nanotechnology*, **2006**, *17*, 5786

Schäfer, H.; Ptacek, P.; Kömpe, K. & Haase, M. *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 1396

¹⁸² Suyver, J. *et al. J. Lumin.*, **2006**, *117*, 1

¹⁸³ Du fait des conditions expérimentales, une telle puissance d'excitation correspond à une densité d'excitation de 155 kW.cm⁻²

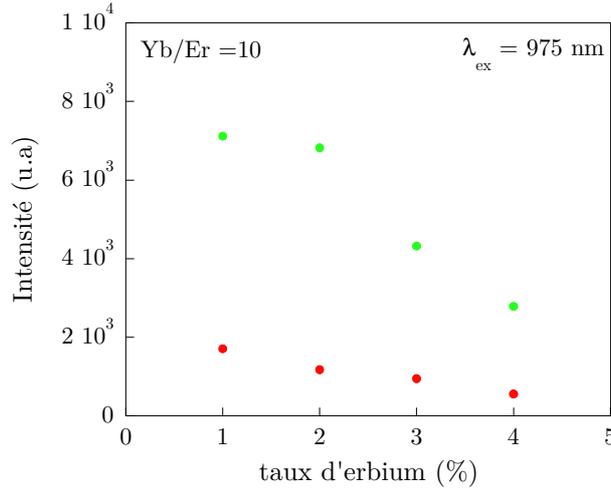


Figure 3.40: Evolution de l'intensité émise dans le vert (●) et dans le rouge (●) de la solution colloïdale $Y_{89x}Yb_{10x}Er_xVO_4$ en fonction du taux d'erbium sous excitation NIR ($\lambda_{ex} = 975$ nm, 0,8 W)

Tenant compte de ces résultats, le codage optimal pour des applications de ces nanoluminophores en biologie est de 20% en ions Yb^{3+} et 2% en ions Er^{3+} .

ii. Loi de puissance $I_n \sim P^n$

Pour déterminer le nombre de photons NIR impliqués dans le processus d'upconversion de la solution colloïdale $Y_{0.78}Yb_{0.2}Er_{0.02}VO_4$, les intensités des émissions dans le visible ont été enregistrées pour différentes puissances d'excitation à 975 nm (Figure 3.41).

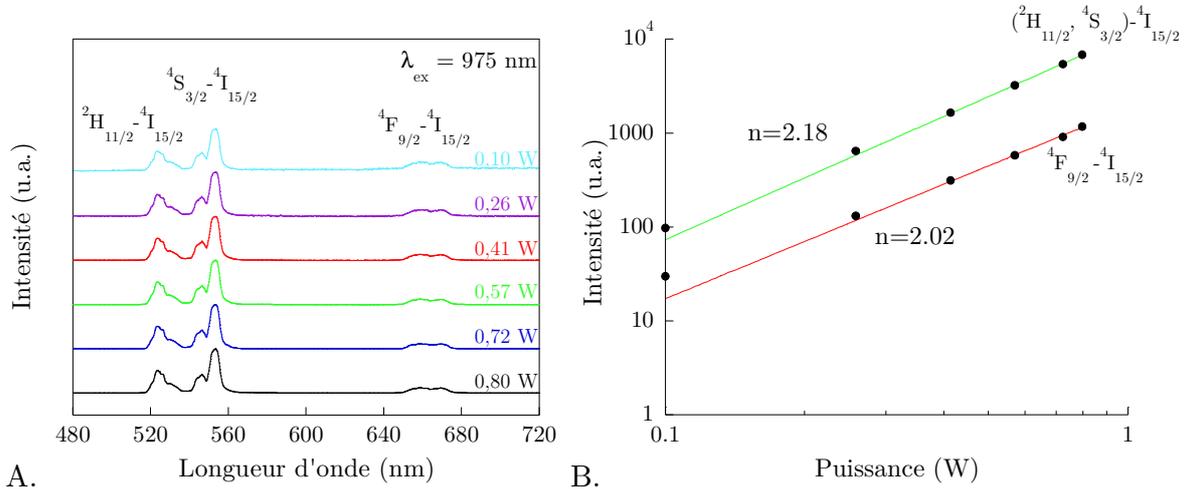


Figure 3.41: Spectres d'émission de la solution colloïdale $Y_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.02}VO_4$ pour différentes puissances d'excitation ($\lambda_{ex} = 975$ nm) (B) Evolution des intensités des transitions $^2H_{9/2} - ^4I_{15/2}$, $(^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) - ^4I_{15/2}$ et $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ en fonction de la puissance d'excitation

Pour les transitions dans le vert et rouge, l'émission varie globalement comme le carré de l'excitation. La luminescence des nanoparticules en solution aqueuse est donc bien un processus à 2 photons. Par rapport à la poudre massive, pour les mêmes

conditions d'observation, le phénomène de saturation n'est pas visible. Par conséquent, les mécanismes d'upconversion sont moins efficaces dans le cas des solutions colloïdales. Ceci rejoint les observations faites sur la valeur du GRR des nanoparticules $Y_{0.78}Yb_{0.2}Er_{0.02}VO_4$, qui est bien inférieure à celle de la poudre massive $Y_{0.73}Yb_{0.25}Er_{0.02}VO_4$ pour une même puissance d'excitation (GRR = 12,8).

Compte tenu de nos connaissances sur les propriétés d'émission des nanoparticules et du massif $YVO_4:Eu$, nous pouvons émettre certaines hypothèses sur l'origine de cette moindre efficacité. Tout d'abord, le processus d'upconversion n'est probablement pas altéré par une plus forte émission dans l'infrarouge vers $1,5 \mu m$ dans le cas des nanoparticules. En effet, du fait du faible indice de l'eau, l'efficacité lumineuse pour une excitation à λ_1 et une émission à $\lambda_2 > \lambda_1$ est toujours plus faible pour les particules par rapport à la poudre massive. En contrepartie, à cause de l'indice du milieu, les taux de recombinaison radiative des transitions (${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2}$) - ${}^4I_{15/2}$ et ${}^4F_{9/2}$ - ${}^4I_{15/2}$ sont plus faibles. La saturation du système est donc plus difficilement atteignable dans le cas des nanoparticules en solution aqueuse. Par ailleurs, du fait de la très grande sensibilité des ions erbium vis-à-vis des groupements OH et des transferts d'énergie efficaces entre ions, la luminescence est probablement piégée en surface des particules. Une étude du phénomène dans l'eau lourde D_2O permettrait d'évaluer l'importance de cette voie de recombinaison non radiative sur l'efficacité d'upconversion des particules $YVO_4:Yb,Er$.

b) Emission dans le proche IR

Bénéficiant d'un montage réalisé au laboratoire Clarendon dans l'université d'Oxford, les intensités émises dans le visible et le proche infrarouge des nanoparticules $Y_{0.78}Yb_{0.2}Er_{0.02}VO_4$ sous excitation NIR ont pu être enregistrées dans les mêmes conditions opératoires. Après un dépôt d'une goutte de solution colloïdale sur une surface de verre, l'échantillon a été mis sous le faisceau d'un laser Ti:Saphir fonctionnant à 930 nm et l'observation de la luminescence s'est faite sur un même ensemble de particules. Conformément à ce que nous attendions, l'émission est constituée de deux bandes : l'une située autour de 550 nm avec une dépendance quasi-quadratique de la puissance du laser et l'autre autour de $1,54 \mu m$ avec une dépendance linéaire de la puissance du laser (Figure 3.42).

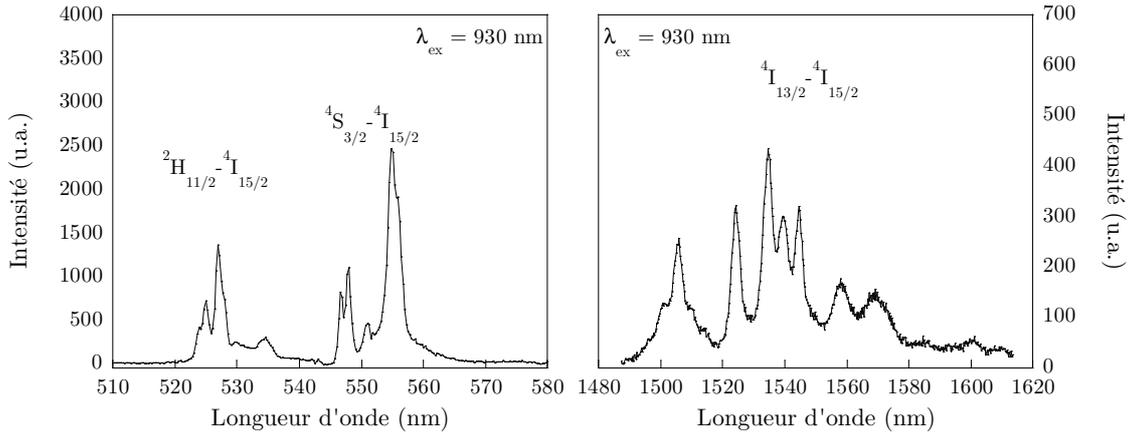


Figure 3.42: Spectres d'émission dans le visible et le proche infrarouge (9 mW, fentes 75 μm) pour une excitation à $\lambda_{\text{ex}} = 930 \text{ nm}$ des nanoparticules $\text{Y}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.02}\text{VO}_4$ déposées sur une surface de verre

Comme l'aire Φ_i de chaque bande d'émission i est proportionnelle au nombre de photons émis par cette bande, celui-ci a été évalué pour les bandes présentées sur la Figure 3.42 :

$$\Phi (550 \text{ nm}) = 58,6 \text{ u.a.}$$

$$\Phi (1,54 \mu\text{m}) = 4,93 \text{ u.a.}$$

En tenant compte de l'efficacité des réseaux et détecteurs utilisés pour la mesure de ces spectres, nous trouvons alors que 2 fois plus de photons sont émis dans la bande du visible que dans la bande située vers 1,54 μm . Pour connaître la répartition totale des photons émis et donc la fraction des photons émis par chaque bande, il nous manque des données en ce qui concerne l'émission vers 1 μm (transitions $^4\text{I}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ de Er^{3+} et $^2\text{F}_{7/2} - ^5\text{F}_{5/2}$ de Yb^{3+}). Toutefois, nous pouvons comparer ces résultats avec ceux obtenus sur la poudre $\text{NaYF}_4:18\%\text{Yb}, 2\%\text{Er}$ par l'équipe de Güdel.^{165,171,178} Quand le système est saturé ($I_n \sim P$, quelque soit la transition émise), les photons émis vers 1,5 μm sont 0,6 fois plus nombreux que ceux émis dans le visible (vert et rouge). En revanche, quand le système vérifie bien la loi de puissance $I_n \sim P^n$, il y a autant de photons émis vers 1,5 μm que dans le visible. Par conséquent, les particules $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}$ auraient une meilleure efficacité à convertir les photons NIR en photons visibles par rapport à la poudre massive $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel calcul a été fait sur des particules, probablement par la difficulté de sa mise en œuvre. Ensuite, l'upconversion est un phénomène très sensible, notamment aux effets de surface et aux groupements hydroxyles. L'obtention d'une émission dans le visible du même ordre de grandeur que dans le proche infrarouge est ainsi très prometteuse pour l'élaboration de nanoparticules à upconversion en solution.

III.C. Conclusion

L'amélioration de la cristallinité et des modifications structurales en surface induites par le protocole décrit dans le Chapitre 2 permet donc d'observer le phénomène d'upconversion pour les particules $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ dispersées dans l'eau. L'émission des particules est constituée d'une large bande dans le vert (entre 520 et 560 nm) une petite dans le rouge (autour de 665 nm) et de nouveau une grande dans l'infrarouge (vers 1,5 μm). L'intensité de l'émission visible varie bien comme le carré de la puissance de l'excitation proche infrarouge (processus à 2 photons) et celle de l'émission infrarouge dépend linéairement de cette puissance d'excitation (processus à 1 photon). Les études faites ont montré que ce phénomène était le plus efficace pour un dopage de 20% en ions Yb et 2% en ions Er pour lequel un rapport d'intensités dans le vert et le rouge vaut $\text{GRR} = 6$ et que le nombre de photons émis dans le visible est 2 fois plus important que celui vers 1,5 μm .

Ces résultats sont donc fortement encourageants en ce qui concerne l'élaboration de nanoparticules à upconversion. Jusqu'à ce jour, la majorité des études sur le sujet se sont portées sur l'élaboration de nanocristaux $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ et à leur fonctionnalisation afin de pouvoir les disperser en solution aqueuse, tout en conservant les propriétés optiques du matériau micrométrique. Cette recherche s'est justifiée par le fait que l'efficacité du matériau massif était attribuée à la faible relaxation multiphonon de ce matériau. Or, le matériau $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ est le siège de relaxation multiphonon non négligeable mais à l'échelle nanométrique, le phénomène d'upconversion est toutefois efficace. Par conséquent, le choix de la matrice pour l'élaboration des particules dopées par Yb^{3+} et Er^{3+} ne peut être fondé seulement sur la simple considération du taux de relaxation multiphonon. A l'échelle nanométrique, d'autres phénomènes apparaissent qui peuvent être bénéfiques au processus d'upconversion relativement complexe (notamment la diminution du taux de recombinaison radiative des niveaux $^4\text{I}_{11/2}$ de Er^{3+} et $^2\text{F}_{5/2}$ de Yb^{3+}). Pour cela, une étude de l'émission dans le visible et dans l'infrarouge est donc indispensable.

Chapitre 4. Fonctionnalisation et applications biologiques

I. Fonctionnalisation	134
I.A. Silicatation	135
I.A.1. Protocole	135
I.A.2. Caractérisations	135
I.B. Fonctionnalisation par condensation de trialkoxysilanes	140
I.B.1. Protocole	141
I.B.2. Caractérisations	142
II. Particule $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ en tant que sonde biologique	151
II.A. Montage optique	151
II.A.1. Observations d'objets luminescents	152
II.A.2. Détection de particules luminescentes uniques	153
II.B. Photostabilité	154
II.C. Optimum d'observation	156
II.D. Diminution de la taille limite de détection	157
III. Conclusion	158

Comme il a été rappelé dans le Chapitre 1, il existe de nombreuses applications possibles pour les particules d'oxydes dopés par des lanthanides. Dans le laboratoire, les dernières études réalisées se sont surtout portées sur l'application des particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ en tant que sondes fluorescentes dans le domaine de la biologie, en collaboration avec le Laboratoire d'Optique et Biosciences de l'Ecole Polytechnique (LOB).^{184, 185} Comme ces particules sont de nature inorganique et les entités biologiques d'origine organique, la surface des particules doit être traitée de telle manière qu'il puisse y avoir une interaction forte entre le marqueur et l'objet d'étude. Pour ce faire, le ciblage d'une entité biologique est généralement assuré par l'interaction entre deux biomolécules, l'une greffée à la sonde, et l'autre ciblée (Figure 4.1).

¹⁸⁴ D. Giaume, Thèse de l'Ecole Polytechnique, **2006**, *Nanoparticules d'orthovanadate d'yttrium : Fonctionnalisation et application comme sondes luminescentes pour la biologie*

¹⁸⁵ D. Casanova, Thèse de L'Ecole Polytechnique, **2008**, *Nanoparticules d'oxyde dopées par des ions lanthanides : développements et applications comme sondes biologiques*

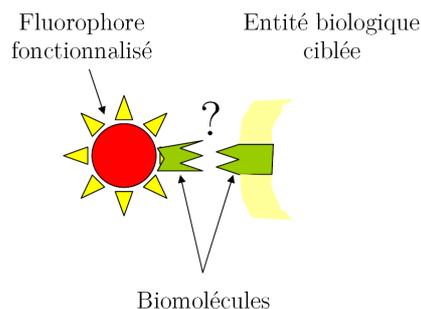


Figure 4.1: Système de reconnaissance biologique

Il existe différents systèmes de reconnaissance biologique, souvent utilisés lors du ciblage d'entités biologiques : reconnaissance anticorps-antigène, complémentarité des brins d'ADN... Pour ce faire, les particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ doivent donc être greffées à une biomolécule afin de participer à ce type de reconnaissance. En biologie, les groupes fonctionnels réactifs sont principalement les amines primaires, les acides carboxyliques, les alcools et les thiols. Pour coupler un fluorophore à une biomolécule, le fluorophore doit donc être réactif vis-à-vis de ces groupes fonctionnels (Figure 4.2). Dans le cas des sondes inorganiques, la surface n'ayant pas d'affinité particulière vis-à-vis de ces groupements, elle doit être modifiée afin de conférer une fonctionnalité spécifique à la nanoparticule.

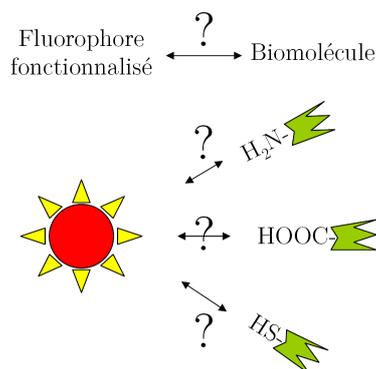


Figure 4.2: Représentation schématique de la stratégie de fonctionnalisation à adopter pour le couplage d'un fluorophore à une biomolécule.

Au cours de sa thèse, D. Giaume a ainsi opté pour une fonctionnalisation permettant d'avoir à la surface des particules soit une fonction époxy soit une fonction amine.¹⁸⁴ Le choix de ces fonctions a été motivé par le fait qu'ainsi la biomolécule est liée de façon covalente à la nanoparticule, et par la versatilité des réactions pouvant être envisagées par la suite. Pour ce faire, les particules peuvent être enrobées d'un réseau polymérique fonctionnalisé d'alcoxysilanes condensés selon deux procédés. Le procédé aboutissant à une faible épaisseur de polysiloxanes (1 - 3 nm) se déroule selon deux étapes : adsorption en surface d'un silicate puis condensation d'alcoxysilanes trifonctionnels à la surface des particules. Au final, une couche de trialcoxysilanes fonctionnels est déposée à la surface des particules, les

groupements fonctionnels du polysiloxane participant alors à la réactivité des particules vis-à-vis des biomolécules (Figure 4.3).

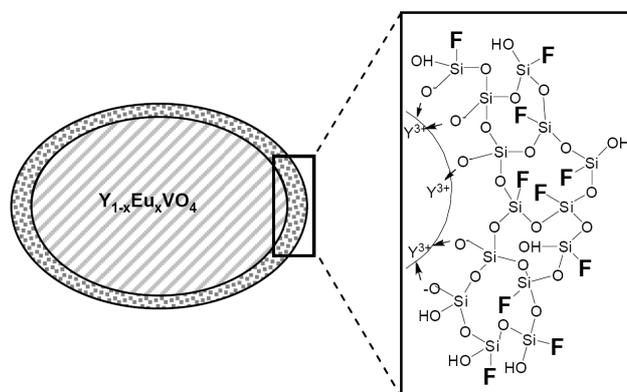


Figure 4.3: Schéma des nanoparticules $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ après fonctionnalisation par un trialcoxysilane. Les fonctions F représentent les chaînes susceptibles de participer à la réactivité de la nanoparticule fonctionnalisée

Le protocole de fonctionnalisation mis au point par D. Giaume a été réalisé sur les nanoparticules $YVO_4:Eu$ issues de la coprécipitation de sels en milieu aqueux et non sur les particules traitées thermiquement. La surface spécifique des particules recuites ayant fortement diminué, le procédé mis au point par D. Giaume n'a pas pu être directement applicable sur les particules traitées thermiquement. Cependant, les deux types de particules présentent de nombreuses similitudes, notamment un même état de surface (PCN 7,4) et une distribution en taille similaire. Suite à quelques modifications des conditions opératoires, les particules recuites ont alors été fonctionnalisées avec un trialcoxysilane aminé et utilisées comme sondes fluorescentes au niveau de la molécule unique.

I. Fonctionnalisation

La fonctionnalisation par enrobage d'un réseau polymérique de polysiloxanes autour des particules repose sur des réactions successives d'hydrolyse et de condensation des alcoxy-silanes. Or, les polysiloxanes condensés peuvent soit se déposer sur la surface des particules soit former des germes d'alcoxy-silanes en solution. De nombreux paramètres permettent de favoriser une voie plutôt qu'une autre (milieu réactionnel, nature chimique des réactifs, concentration des entités mises en jeu, pH...). La difficulté majeure de ce type de fonctionnalisation réside dans l'accrochage des groupements silanols à la surface ionique des nanoparticules. Dans le cas de la fonctionnalisation par des trialcoxysilanes, il a été montré que la surface des particules $YVO_4:Eu$ issues de la coprécipitation doit être rendue « vitreophile », *i.e.* apte au dépôt de silice. Il en a été de même pour les particules recuites qui n'ont pas pu être fonctionnalisées sans cette étape préliminaire. Pour améliorer l'affinité de la

surface vis-à-vis de la silice, nous avons donc eu recours à l'adsorption de silicate à la surface des particules selon une réaction de silicatation.

I.A. Silicatation

I.A.1. Protocole

La silice étant censée jouer un rôle équivalent à celui de l'acide polyacrylique (PAA), les particules étudiées sont donc brutes, à savoir non stabilisées par le polymère. Le mode opératoire est le suivant :

La solution colloïdale de nanoparticules recuites ($[V] = 18 \text{ mM}$, $\text{pH} = 10$) est tout d'abord sonifiée pendant 5 minutes à 450 W afin de permettre une redispersion partielle des agrégats. Ensuite, une solution de silicate de sodium à 3%¹⁸⁶ est ajoutée goutte à goutte à température ambiante dans la solution colloïdale, sous agitation vigoureuse selon les proportions $\text{Si}/V = 10$. Après 18h sous agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est mis à dialyser contre de l'eau distillée afin d'éliminer les monomères de silice n'ayant pas réagi. Le bain de dialyse est renouvelé jusqu'à ce que la conductivité de la solution soit inférieure à $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (pH final autour de 7).

Le grand excès de silicates introduit permet de déplacer l'équilibre des espèces libres et adsorbées vers l'adsorption des silicates à la surface des particules. Cependant, les silicates en solution peuvent former des entités polymériques de silice. Il est donc nécessaire de purifier la solution, afin d'éliminer l'excès de silicates. Toutefois, il faut veiller à ne pas poursuivre la dialyse trop longtemps (conductivité du milieu réactionnel inférieure à $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) au risque d'éliminer les silicates adsorbés à la surface des particules.

I.A.2. Caractérisations

a) Mise en évidence de l'adsorption de silicate

L'adsorption de silicate à la surface des particules a été mise en évidence par spectroscopie Infrarouge et par zétamétrie.

i. Spectroscopie IR

La solution colloïdale a été observée en spectroscopie Infrarouge avant et après la silicatation, mais également avant et après la purification par dialyse (Figure 4.4).

¹⁸⁶ La solution de silicate à 3% est obtenue par dilution dans l'eau d'une solution commerciale de silicate de sodium Na_2SiO_3 composée à 27% de SiO_2 et 11% de Na_2O .

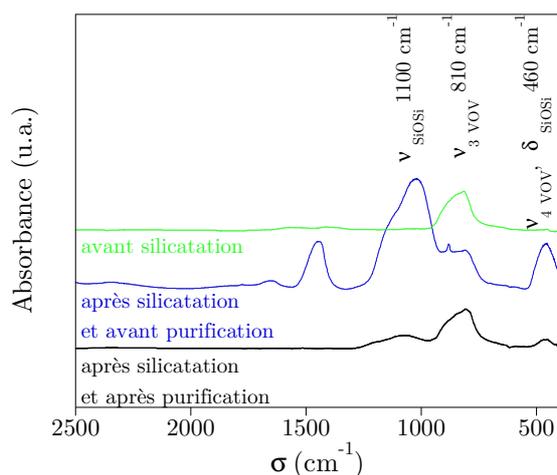


Figure 4.4: Suivi par spectroscopie Infrarouge de la purification et de la silicatisation des particules recuites $YVO_4:Eu$

Comme nous l'avons vu précédemment, les bandes situées vers 810 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} sont dues aux vibrations de valence des liaisons VOV et SiOSi, respectivement, permettant ainsi d'évaluer le nombre de silicates présents par rapport au nombre de vanadates par l'étude de leurs intensités relatives. D'après la Figure 4.4, les silicates sont introduits en fort excès par rapport aux vanadates durant la réaction de silicatisation, le signal vers 1100 cm^{-1} étant prépondérant sur le spectre infrarouge de la solution colloïdale après silicatisation et avant purification. Après dialyse du mélange réactionnel, ce signal devient minoritaire et la bande des vanadates est de nouveau majoritaire. La solution colloïdale est donc bien purifiée des ions silicates SiO_4^{4-} excédentaires. Toutefois, l'échantillon final contient toujours une bande SiOSi sur son spectre infrarouge, ce que confirme la présence de silice dans la solution après la purification, soit sous forme d'oligomères solubles, soit polymérisée à la surface des particules.

ii. Etat de surface

Afin de confirmer l'adsorption de silicate à la surface des particules et caractériser l'état de surface, le point de charge nulle (PCN) de la solution après silicatisation et purification a été déterminé (Figure 4.5).

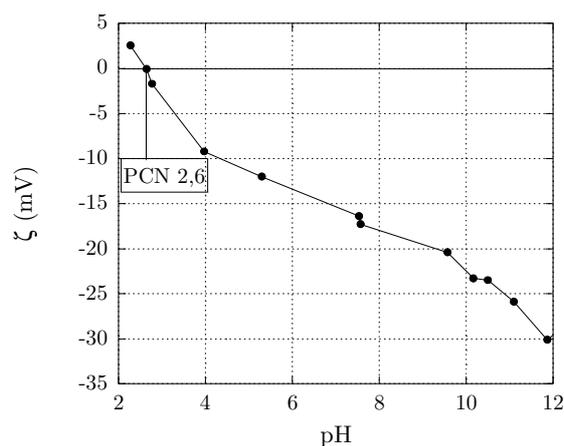


Figure 4.5: Variation du potentiel zêta ζ en fonction du pH d'une solution de particules $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ recuites et silicatées à force ionique constante (KCl 0,1 M)

Comme le montre la Figure 4.5, la solution des nanoparticules silicatées a un point de charge nulle situé vers 2,6, soit plus bas que celui des particules recuites avant silicatation (7,4). Le point isoélectrique de la silice SiO_2 se situant entre 2 et 4, la surface des particules est donc bien recouverte d'une couche de silice à l'issue de cette étape de silicatation.

Par conséquent, les pics observés en spectroscopie Infrarouge (vers 1100 cm^{-1} et 460 cm^{-1}) sont bien dus à du silicate adsorbé sur les particules. Aucune indication précise ne permet de définir la nature de l'interaction entre le silicate et la surface des particules à partir des différentes caractérisations effectuées. Cependant, le silicate étant une espèce chargée négativement, il existe probablement à la surface des ions Y^{3+} favorisant cette adsorption.

Comme le point de charge nulle est déplacé vers les pH acides, la zone de stabilité des particules est donc également élargie. L'adsorption de silicate permet ainsi d'assurer des interactions électrostatiques entre les particules mais également un encombrement stérique. A pH identique, le potentiel zêta des particules après silicatation est alors plus élevé que celui des particules avant adsorption de silicate (Tableau 4.1)

Etat du colloïde	Potentiel ζ (mV)
Avant adsorption	6
Après adsorption	-38

Tableau 4.1: Effet de l'adsorption du silicate de sodium sur le potentiel ζ à $pH \sim 7$

b) Taille des particules en suspension

Afin d'étudier l'influence de l'addition du silicate de sodium sur la taille moyenne des particules, la solution colloïdale a été observée par diffusion dynamique de la lumière (Figure 4.7) ainsi qu'en microscopie électronique (Figure 4.6).

i. Microscopie électronique à balayage

Les particules ont été observées en microscopie électronique afin de visualiser l'état de dispersion et la présence éventuelle d'une coquille de silice autour des particules faisant accroître la taille des objets (Figure 4.6).

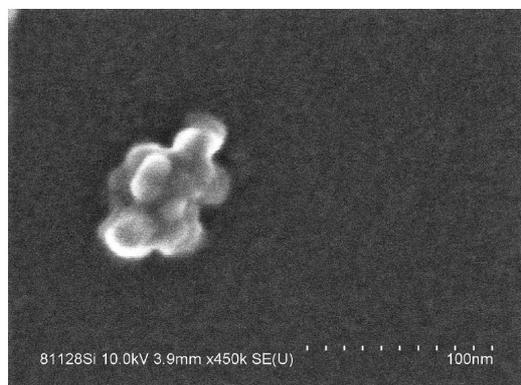


Figure 4.6: Cliché de microscopie électronique à balayage d'une solution des particules recuites $YVO_4:Eu$ après silicatation et purification.

Sur ce cliché, les particules ne semblent pas avoir grossi, conformément à ce que nous attendions d'après les résultats de D. Giaume. En revanche, les particules paraissent fortement agrégées. Cette agrégation peut s'expliquer par une mauvaise dispersion initiale des particules (malgré la sonification) mais également par le fait qu'à l'issue du process, le potentiel zêta des particules n'excède pas en valeur absolue 40 mV. Ainsi, au cours de la silicatation, la charge de surface doit être relativement faible entraînant une agrégation partielle des particules et ce, malgré l'agitation de la solution et la stabilisation du silicate progressivement adsorbé.

ii. Diffusion dynamique de la lumière

La Figure 4.7 montre la distribution en taille d'une solution des particules recuites après silicatation et purification.

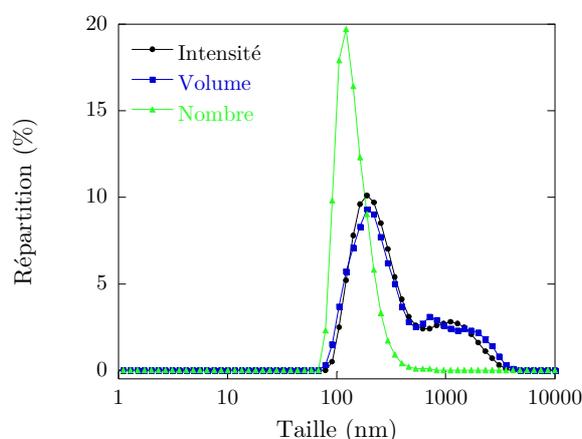


Figure 4.7: Distribution en taille d'une solution de particules $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ recuites et silicatées par intensité (\bullet), par volume (\blacksquare) et par nombre (\blacktriangle)

Les répartitions en intensité, en volume et en nombre indiquent un diamètre hydrodynamique moyen de 550 nm, 490 nm et 150 nm respectivement. Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que celles obtenues avant l'étape de silicatation (185 nm, 160 nm et 85 nm). De tels résultats confirment donc les observations faites en microscopie électronique. Afin d'éliminer les plus gros agrégats, la solution est centrifugée pendant 5 min à 300 g et de nouveau analysée par diffusion dynamique de la lumière (Figure 4.8).

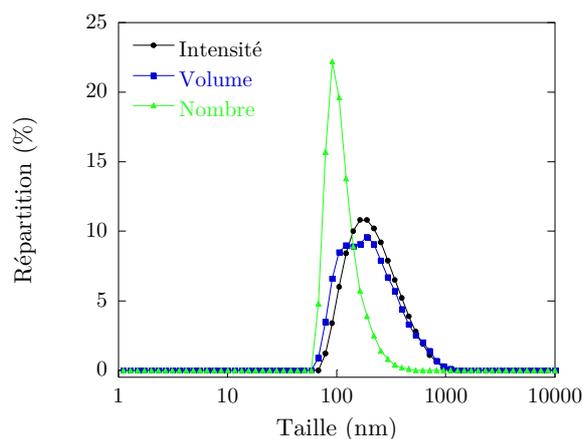


Figure 4.8: Distribution en taille d'une solution de particules $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ recuites et silicatées après un tri en taille par intensité (●), par volume (■) et par nombre (▲)

Les répartitions en intensité, en volume et en nombre indiquent un diamètre hydrodynamique moyen de 245 nm, 230 nm et 120 nm respectivement. Cette purification permet alors d'obtenir une solution colloïdale de nanoparticules dont la taille moyenne est équivalente avant et après adsorption de silicate.

c) Propriétés optiques des particules $YVO_4:Eu$ silicatées

Nous avons vérifié que l'efficacité de fluorescence des particules recuites est peu modifiée par la présence de silicate à sa surface, contrairement aux particules initiales.¹⁸⁴ Comme le montre le Tableau 4.2, le rendement de luminescence des particules $YVO_4:10\%Eu$ reste élevé après l'étape de silicatation et vaut environ 35%.

Etat de surface	Rendement de luminescence
nue	30%
silicatée	35%

Tableau 4.2: Valeurs du rendement de luminescence pour une excitation à 280 nm selon l'état de surface des particules recuites $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$

I.B. Fonctionnalisation par condensation de trialcoxysilanes

Une fois le silicate adsorbé à la surface des particules, un réseau polymérique de trialcoxysilanes a été condensé autour des particules (Figure 4.9). La fonction R à greffer comporte soit la fonction époxy soit la fonction amine. Toutefois, les études menées par D. Giaume ont montré qu'au cours de la réaction de greffage, les groupes époxy perdaient de leur réactivité par ouverture de leur cycle. Il a été ainsi déterminé que le nombre de groupements accessibles à la surface des particules est de 0,4 par nm^2 pour une fonctionnalisation par des époxy et de 1,9 par nm^2 pour une fonctionnalisation par des amines.¹⁸⁷

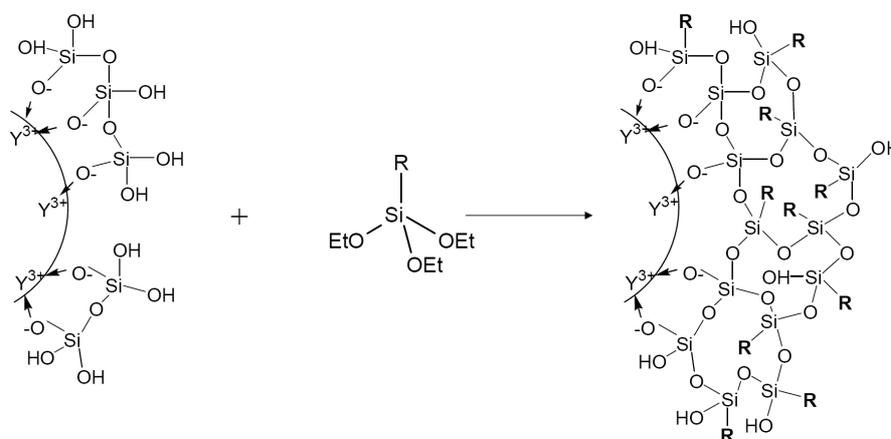


Figure 4.9: Schéma de la formation d'une couche fonctionnalisée de silice sur les nanoparticules $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ silicatées avec des trialcoxysilanes fonctionnels, R désignant le groupement réactionnel.

Par conséquent, selon la nature de la fonction greffée, la même voie de fonctionnalisation n'aboutit pas forcément à une même réactivité des particules. La fonctionnalisation par des amines apparaissant comme la voie la plus prometteuse, nous avons donc greffé des fonctions amines primaires à la surface des particules recuites par condensation de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) (Figure 4.10).

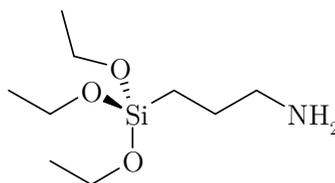


Figure 4.10: Formule semi-développée de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES)

¹⁸⁷ Giaume, D. et al. *Langmuir*, **2008**, 24, 11018

I.B.1. Protocole

Le protocole adopté pour réaliser une fonctionnalisation de la surface des particules avec de l'APTES est similaire à celui mis en place par D. Giaume pour les particules issues de la coprécipitation et ayant été silicatées.

Dans un tricol de 50 ml sont introduits 30 ml d'éthanol absolu et 20 μ l d'aminopropyltriéthoxysilane.¹⁸⁸ Le mélange est chauffé à reflux à 90°C, et une solution colloïdale de nanoparticules silicatées ($[V] = 1 - 5$ mM) dans 10 ml d'eau à pH 7 est ajoutée goutte à goutte à la pompe péristaltique. Le tout est mis sous agitation à reflux pendant 4h30.

La solution obtenue est ensuite purifiée par trois centrifugations successives à 14000 g de 15 min, 10 min et 5 min, successivement, chacune étant suivie de la redispersion du culot dans un mélange éthanol:eau 3:1. Le culot final est dispersé en milieu acide (H_2O/HCl pH 2,5).

L'ajout des nanoparticules en solution aqueuse sur une solution éthanolique contenant l'aminopropyltriéthoxysilane permet de limiter la vitesse d'hydrolyse et de condensation du trialkoxysilane. Le schéma du montage de réaction est montré sur la Figure 4.11.

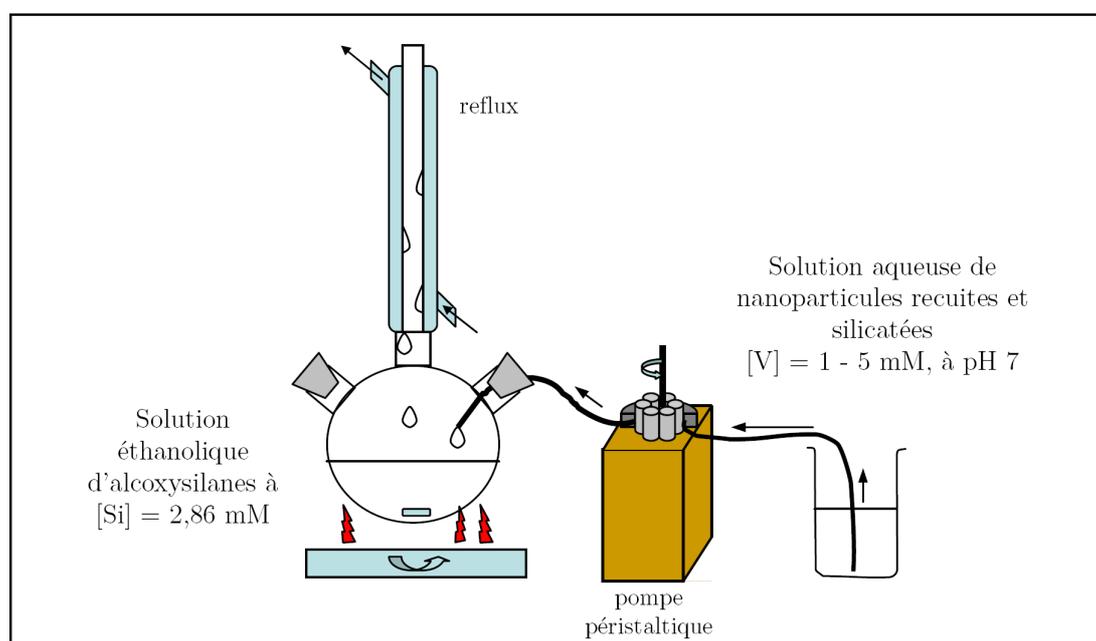


Figure 4.11: Schéma du montage de réaction

¹⁸⁸ L'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) a une densité de 0,949 et une masse molaire de 221,37 $g \cdot mol^{-1}$

I.B.2. Caractérisations

De nombreuses méthodes (spectroscopie IR, RMN du silicium, analyse thermogravimétrique...) permettent de caractériser la quantité de trialkoxysilanes greffés sur les particules. L'utilisation de l'ensemble de ces techniques a permis à D. Giaume de quantifier précisément le nombre de fonctions greffées¹⁸⁷ et ensuite de coupler efficacement les nanoparticules à des protéines.¹⁸⁹

Du fait de cette étude complète de la fonctionnalisation par des trialkoxysilanes, seules certaines mesures ont donc été réalisées sur les particules recuites et fonctionnalisées. Ces mesures ont ensuite été comparées avec celles obtenues avec les particules initiales et fonctionnalisées qui ont montré leur potentiel en tant que sondes biologiques.

a) Mise en évidence du greffage de l'alcoxysilane

i. FTIR

Comme l'aminopropyltriéthoxysilane contient des liaisons SiO, le greffage de L'APTES peut être caractérisé en spectroscopie Infrarouge par l'augmentation de la bande vers 1100 cm^{-1} par rapport à la bande située vers 810 cm^{-1} caractéristique des vibrations de valence de VOV (Figure 4.12).

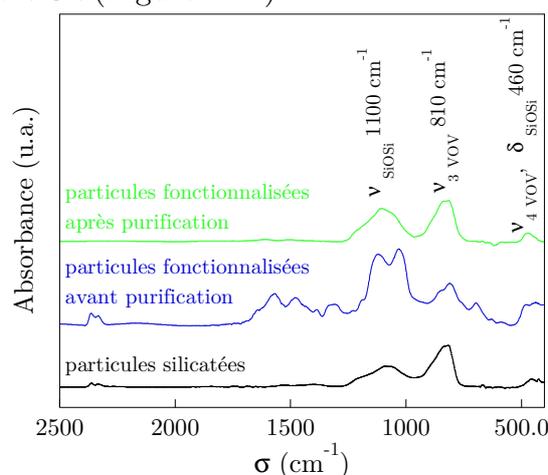


Figure 4.12: Spectres infrarouge des particules recuites $YVO_4:Eu$ silicatées, fonctionnalisées avant et après purification par centrifugations successives

Comme le montre la Figure 4.12, l'aminopropyltriéthoxysilane est introduit en fort excès par rapport au nombre de particules, la bande caractéristique des vibrations des liaisons SiOSi étant prépondérante sur le spectre Infrarouge des particules fonctionnalisées avant purification par centrifugations successives. Par ailleurs, avant la purification, d'autres bandes apparaissent vers 1570 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} , caractéristiques des modes de vibration des amines et ammoniums. Après la purification, ces bandes diminuent fortement traduisant ainsi l'élimination de

¹⁸⁹ Casanova, D. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12592

nombreux silanes n'ayant pas réagi. Toutefois, la bande vers 1100 cm^{-1} des particules fonctionnalisées et purifiées augmente par rapport à celle des particules silicatées. Ainsi, après les centrifugations successives, il reste donc bien des trialkoxysilanes accrochés à la surface des particules.

Comme la durée du reflux à 90°C détermine la quantité de fonctions greffées, différentes valeurs de ce paramètre ont été testées et les solutions colloïdales résultantes ont été analysées en spectroscopie infrarouge (Figure 4.13).

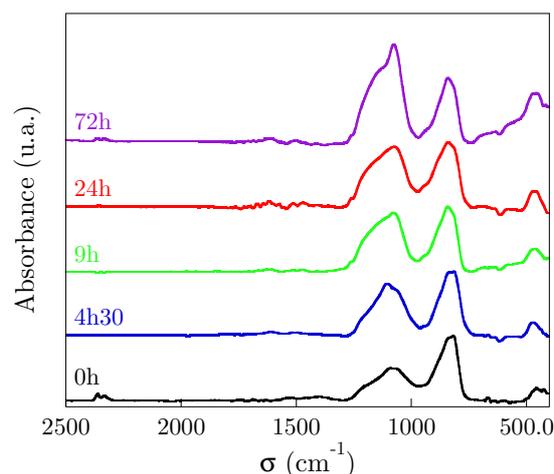


Figure 4.13: Spectres Infrarouge des particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ recuites et silicatées après réaction avec l'APTES et purifications pour différents temps de réaction. Le spectre à 0h est celui des particules n'ayant pas été fonctionnalisées et sert de référence

Au bout de 4h30 de réaction, la quantité de Si en présence est déjà multipliée par un facteur 1,6. L'aminopropyltriéthoxysilane réagit donc rapidement à la surface des particules. Toutefois, après 9h de réaction, la quantité de Si en présence change peu et est seulement multipliée par un facteur 1,1 entre les deux mesures. Si le reflux est maintenu pendant 72h, le résultat varie peu, la quantité de silice n'étant multipliée que par un facteur 2,3 par rapport à la quantité de Si avant fonctionnalisation. Par comparaison, pour les particules non recuites et silicatées, la réaction est laissée sous reflux à 90°C pendant 24h et, après purifications, le nombre de Si est multiplié par 2 entre avant et après fonctionnalisation par APTES.

Par conséquent, comme les particules sont peu stables dans le milieu réactionnel et s'agrègent fortement, il a été déterminé qu'un reflux à 90°C pendant 4h30 était suffisant pour réaliser la fonctionnalisation des particules recuites par des fonctions amines.

ii. Etat de surface

Comme la surface des particules comporte des fonctions amines greffées sur les nanoparticules, la charge de surface peut être modifiée après la fonctionnalisation des

particules, ainsi que leur stabilité. Les fonctions amines ayant un pKa compris entre 9,5 et 11,5, les particules fonctionnalisées doivent avoir une surface chargée pour un pH inférieur à ce pKa (Tableau 4.3) et nulle autour de ce pKa (Figure 4.14).

Après fonctionnalisation et purification par centrifugations, les particules dispersées en solution aqueuse à pH 9 flocculent. En revanche, un abaissement du pH à 2,5 avec de l'acide chlorhydrique permet une stabilisation des objets avec un potentiel zêta autour de 30 mV (Tableau 4.3).

Etat du colloïde	Potentiel ζ (mV)
Avant greffage	0
Après greffage	+32

Tableau 4.3: Effet du greffage d'APTES sur le potentiel ζ à pH $\sim 2,5$

Or, avant fonctionnalisation par l'aminopropyltriéthoxysilane, les particules possèdent un point de charge nulle autour de 2,5. Cette augmentation du potentiel ζ à pH 2,5 après greffage traduit donc une modification du point de charge nulle des particules ainsi fonctionnalisées. Une mesure du potentiel ζ en fonction du pH a alors été menée afin de détecter la valeur de ce PCN (Figure 4.14).

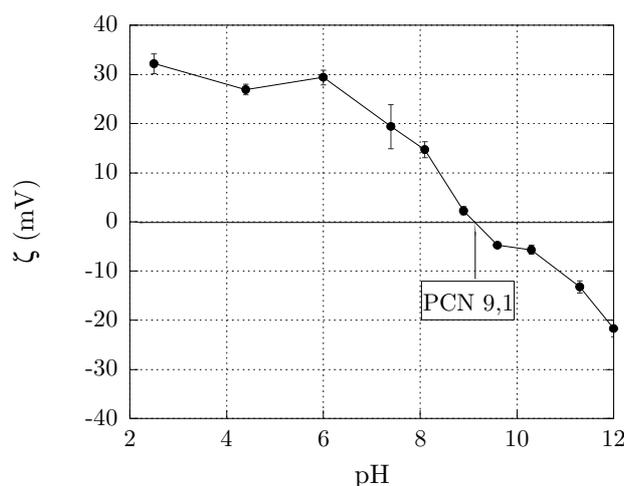


Figure 4.14: Variation du potentiel zêta ζ en fonction du pH d'une solution de nanoparticules $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ recuites et fonctionnalisées par de l'APTES (temps de réaction 4h30) à force ionique constante (KCl 0,1M)

Comme le montre la Figure 4.14, le point de charge nulle des particules fonctionnalisées se situe autour de pH 9,1, valeur voisine de celle du pKa des amines. Ceci montre ainsi que les particules sont bien recouvertes de fonctions amines à leur surface.

b) Taille des particules en suspension

La solution colloïdale des particules fonctionnalisées à pH 2,5 a ensuite été observée par diffusion dynamique de la lumière (Figure 4.15) ainsi qu'en microscopie électronique (Figure 4.16).

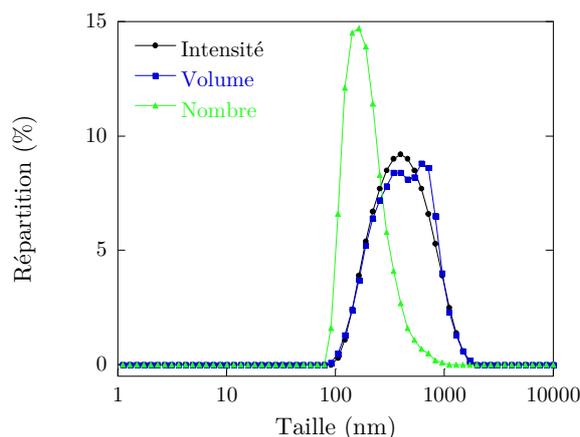


Figure 4.15: Distribution en taille d'une solution de particules $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ recuites et greffées par de l'aminopropyltriéthoxysilane à pH 2,5 par intensité (●), par volume (■) et par nombre (▲)

Les répartitions en intensité, en volume et en nombre indiquent un diamètre hydrodynamique moyen de 468 nm, 482 nm et 207 nm respectivement. La taille des objets diffusants est donc toujours très élevée, alors qu'en microscopie les particules semblent avoir grossi (Figure 4.16). La solution colloïdale comporte donc de nombreux agrégats de taille très variée, les répartitions en taille rendant compte d'une forte polydispersité d'objets.

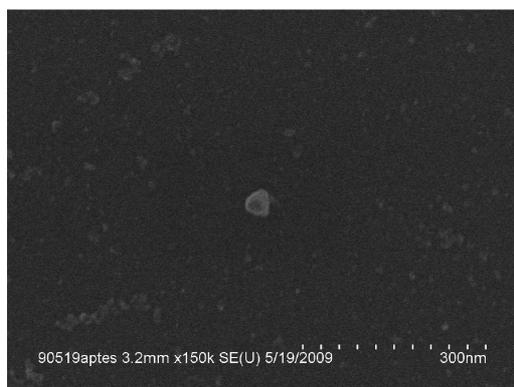


Figure 4.16: Cliché de microscopie électronique à balayage d'une solution colloïdale $YVO_4:Eu$ fonctionnalisée par de l'APTES

c) Propriétés optiques des particules $YVO_4:Eu$ fonctionnalisées

Comme après l'étape de silicatation, nous avons vérifié que les propriétés d'émission des particules n'étaient pas altérées par l'enrobage de trialkoxysilanes. Comme le montre le Tableau 4.4, le rendement de luminescence des particules $YVO_4:10\%Eu$ reste élevé après l'étape de fonctionnalisation par l'aminopropyltriéthoxysilane et vaut environ 27%.

Etat de surface	Rendement de luminescence
nue	30%
silicatée	35%
greffée APTES	27%

Tableau 4.4: Valeurs du rendement de luminescence pour une excitation à 280 nm selon l'état de surface des particules recuites $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$

d) Réactivité de surface

Toutefois, les fonctions greffées en surface des particules ne sont pas nécessairement accessibles à de futures réactions, comme nous l'avons schématisé sur la Figure 4.17. Certaines fonctions peuvent rester « prisonnières » du réseau polymérique de trialkoxysilanes et, du fait de l'encombrement stérique, ne pourront réagir avec une biomolécule.

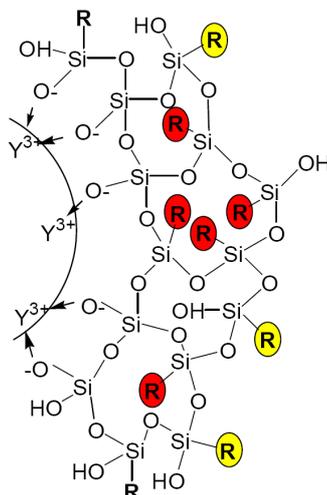


Figure 4.17: Représentation de la position des différentes fonctions R introduites en surface des particules lors de la fonctionnalisation : prisonnières du réseau (rouge) ou pointant vers l'extérieur (jaune)

Afin de quantifier le nombre de fonctions amines surfaciques apportant réellement une fonctionnalité à la nanoparticule, les particules ont été mises en présence d'un excès de fluorescéine isothiocyanate (FITC, Figure 4.18).

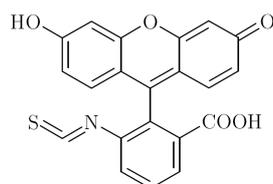


Figure 4.18: Formule chimique de la fluorescéine isothiocyanate FITC

La FITC est une molécule organique fluorescente réagissant fortement avec les amines primaires pour former une thio urée (Figure 4.19).

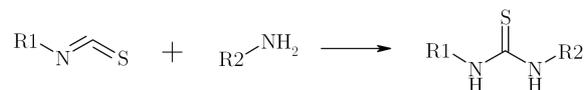


Figure 4.19: Schéma de la réaction d'un isothiocyanate sur une amine primaire

L'utilisation d'une telle molécule semble donc être appropriée pour doser les amines réactives que comportent les nanoparticules à leur surface.

i. Propriétés optiques de la FITC

Les propriétés de cette molécule dépendent fortement du solvant et du pH de la solution. En particulier, la réaction d'un isothiocyanate a lieu pour un pH compris entre 7 et 9 et les mesures optiques de la FITC doivent être réalisés dans une solution tamponnée à pH 8.¹⁹⁰ Or, les nanoparticules fonctionnalisées par des amines sont peu stables pour de tels pH du fait du point de charge nulle situé vers 9,1. Par conséquent, le greffage de l'APTES sur les nanoparticules se faisant dans un milieu hydro-alcoolique, par analogie, nous avons fait réagir les particules dans un mélange éthanol:eau 1:1. Ensuite, les propriétés optiques de la FITC (et des nanoparticules) ont été mesurées dans un milieu éthanol:tampon 1:1, le tampon étant une solution d'hydrogénophosphate de sodium à pH 8.

Les propriétés optiques de la FITC libre dans un tel milieu (éthanol:tampon 1:1) sont montrées sur la Figure 4.20.

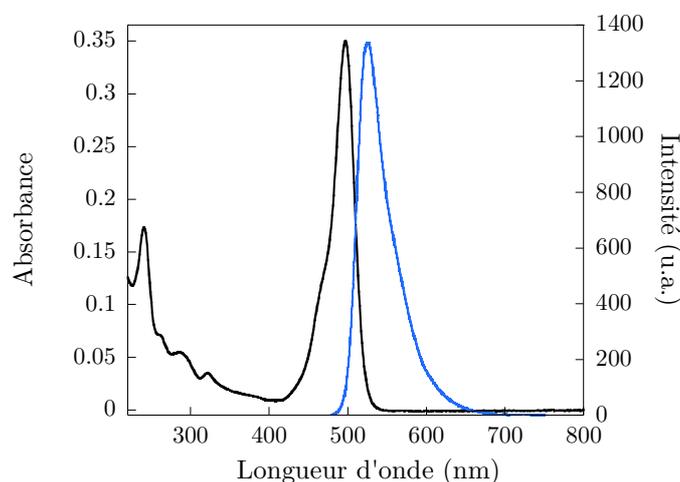


Figure 4.20: Courbes d'absorbance (noir) et d'émission (bleu, $\lambda_{ex} = 475 \text{ nm}$) de la fluorescéine isothiocyanate dans un mélange 1:1 éthanol:tampon phosphate à pH 8

Le spectre d'absorbance présente deux bandes d'absorption, l'une située à 497 nm et l'autre vers les UV. Une excitation à 497 nm (ainsi qu'à 280 nm mais avec une

¹⁹⁰ voir Piercenet, Protein Labeling > Fluorescent Labeling of Antibodies and Proteins > FITC and Fluorescein Dyes and Labeling Kits

moindre efficacité) permet d'obtenir une émission de fluorescence de la molécule vers 525 nm.

Du fait de leur positions, les bandes d'absorption et d'émission de la FITC se recouvrent peu avec les spectres d'absorption et d'émission des nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, justifiant l'utilisation de la FITC dans ce dosage. Ainsi, une excitation à 497 nm permet d'exciter la FITC seule et une excitation à 280 nm les particules et la FITC. Toutefois, l'absorption et l'émission de la FITC se recouvrant entre 480 nm et 530 nm, il est nécessaire d'exciter la FITC à une longueur d'onde inférieure à 480 nm pour quantifier correctement le signal d'émission de la FITC. Les courbes d'étalonnage de l'intensité d'émission de fluorescence de la FITC en fonction de la concentration de la FITC ont donc été réalisées pour une excitation à 280 nm et à 475 nm (Figure 4.21.A).

La quantification de la FITC peut également se faire par mesure d'absorbance. Comme celle-ci absorbe dans l'UV et vers 500 nm, la calibration de l'absorbance de la FITC en solution en fonction de sa concentration a été réalisée à trois longueurs d'onde 280 nm, 475 nm et 497 nm (Figure 4.21.B).

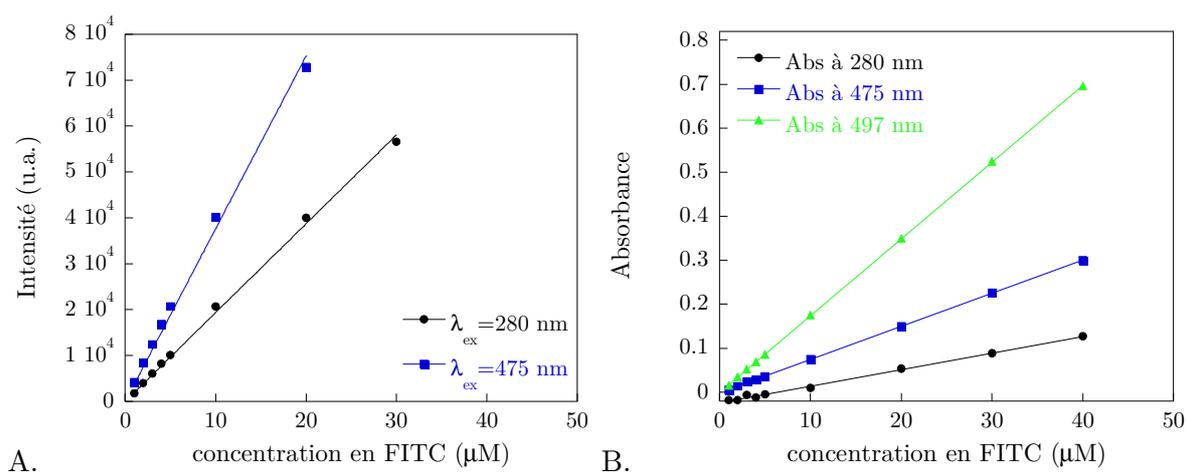


Figure 4.21: (A) Courbes d'étalonnage de l'intensité d'émission de la FITC dans le milieu éthanol:tampon phosphate 1:1 à $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$ (●) et à $\lambda_{\text{ex}} = 475 \text{ nm}$ (■).

(B) Courbes de calibration de l'absorbance de la FITC dans le milieu éthanol:tampon phosphate 1:1 à 280 nm (●), 475 nm (■) et 497 nm (▲)

Les coefficients d'extinction molaire de la fluorescéine isothiocyanate dans le milieu éthanol:tampon phosphate 1:1 à 280 nm, 475 nm et 497 nm valent respectivement $\epsilon_{280 \text{ nm}} = 18758 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{475 \text{ nm}} = 42967 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{497 \text{ nm}} = 74245 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

ii. Dosage des amines réactives des particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

Afin de doser toutes les amines réactives des particules fonctionnalisées par des amines, la fluorescéine isothiocyanate est introduite en fort excès. Le protocole de dosage est le suivant :

Sur une solution aqueuse de nanoparticules fonctionnalisées par de l'aminopropyltriéthoxysilane à pH 9 est ajouté un même volume d'éthanol contenant 50 équivalents de FITC par rapport au vanadate (FITC/V = 50). Le mélange est ensuite mis sous agitation et est chauffé à 40°C pendant 48h. La solution est ensuite sonifiée et purifiée par centrifugations (2 min, 14000 g), chacune étant suivie d'une redispersion dans le milieu éthanol:tampon phosphate 1:1.

Cinq centrifugations sont nécessaires pour éliminer toute la FITC n'ayant pas réagi avec les particules greffées. Comme le montre la Figure 4.22, l'absorption des surnageants contenant la FITC libre diminue au cours des centrifugations jusqu'à devenir négligeable après la cinquième centrifugation.

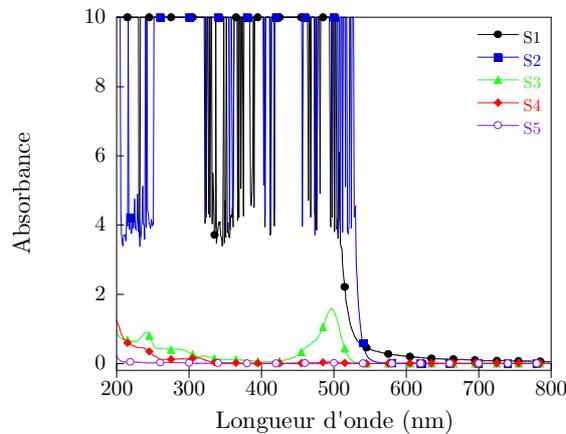


Figure 4.22: Spectres d'absorbance des surnageants 1 (●), 2 (■), 3 (▲), 4 (◆) et 5 (○) de centrifugations lors de l'élimination de la FITC libre.

Le culot issu de la cinquième centrifugation contient donc les particules recuites, fonctionnalisées avec de l'APTES et ayant réagi avec la FITC. Il est alors dispersé dans le milieu éthanol:tampon phosphate 1:1 et analysé en absorbance et spectrofluométrie (Figure 4.23).

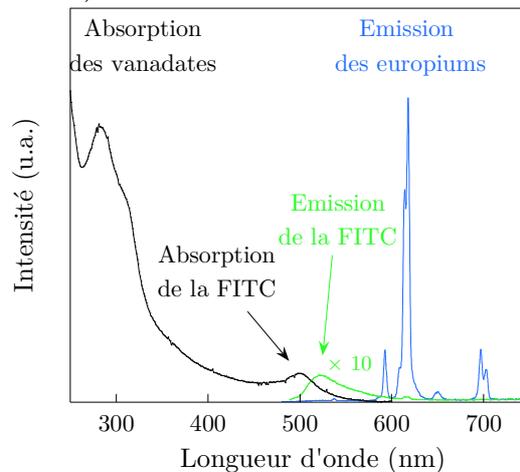


Figure 4.23: Spectres d'absorbance (—) et d'émission pour une excitation à 280 nm (—) et 475 nm (—) des particules $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ recuites, fonctionnalisées avec de l'aminopropyltriéthoxysilane et dosées par de la FITC

Sur le spectre d'absorbance, deux bandes sont visibles. La bande d'absorption située vers 280 nm est attribuée à l'absorption des vanadates (coefficient d'extinction molaire $\epsilon = 2938 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et celle vers 500 nm à l'absorption de la FITC. Les concentrations déterminées par absorbance donnent un rapport molaire $\text{FITC}/\text{V} = 3,4 - 5,8.10^{-3}$.

En excitant les nanoparticules à 280 nm, l'émission des ions Eu^{3+} est très majoritaire sur celle de la FITC greffée. En revanche, en excitant à 475 nm, la luminescence de la FITC est prédominante. Les concentrations en FITC obtenues par fluorescence donnent un rapport molaire $\text{FITC}/\text{V} = 8,6.10^{-4}$.

La concentration après greffage déduite par absorbance est supérieure à celle déterminée par fluorescence d'un facteur 6,7. Ceci est peut-être dû à un transfert d'énergie de la FITC vers les ions europium lors de l'excitation à 475 nm, du fait de leur proximité après greffage (Figure 4.24).

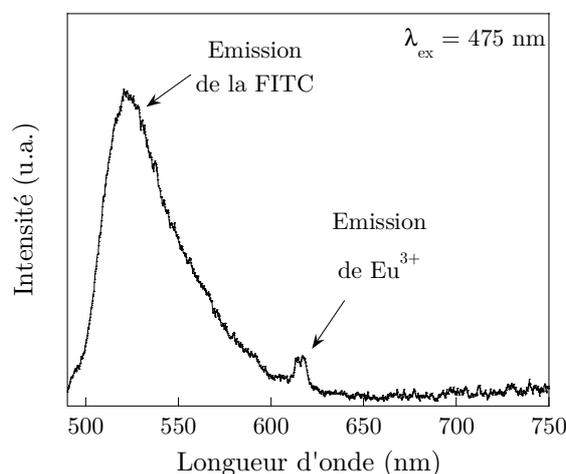


Figure 4.24: Spectre d'émission des particules $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ recuites, fonctionnalisées avec de l'aminopropyltriéthoxysilane et dosées par de la FITC pour une excitation à 475 nm

Le spectre d'émission des particules fonctionnalisées, dosées avec la FITC et excitées à 475 nm comporte effectivement une raie non négligeable et qui est attribuable à Eu^{3+} . Un tel signal n'a pas pu être visualisé sur les spectres d'émissions des surnageants contenant la FITC libre. Or, les ions europium ont une raie d'absorption vers 545 nm (transition ${}^7\text{F}_{0,1} - {}^5\text{D}_2$) et la FITC une bande d'émission s'étalant de 480 nm à 650 nm. La présence du signal de Eu^{3+} sur la Figure 4.24 rend compte donc d'un transfert d'énergie de la FITC vers des ions europium.¹⁹¹ Un tel transfert n'est possible que si la FITC et l'ion Eu^{3+} sont voisins (distants de 1 à 100 Å). La présence d'un tel signal confirme donc le greffage de la FITC à la surface des particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

¹⁹¹ Expérience de FRET (Fluorescence Resonance Energy Transfer)
Casanova, D. *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 19264

Compte tenu de la distribution en taille des particules recuites avant fonctionnalisation, celles-ci contiennent en moyenne 235000 vanadates chacune. Par conséquent, chaque nanoparticule fonctionnalisée comporte en moyenne entre 800 et 1400 amines réactives.

II. Particule $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ en tant que sonde biologique

Les particules ayant été fonctionnalisées par des fonctions amines, nous allons à présent étudier comment elles peuvent être utilisées comme marqueurs biologiques.¹⁹² L'objectif avec ces particules est l'étude de phénomènes physiques ou biologiques à l'échelle de la molécule individuelle, notamment le suivi et la dynamique de biomolécules individuelles en milieu cellulaire.

Pour ce faire, le dispositif expérimental doit remplir plusieurs critères :

- détecter la fluorescence des particules avec un microscope en champ large, permettant d'observer une large surface et ainsi de faire du suivi de molécules
- exciter les nanoparticules sans abîmer le milieu biologique, et détecter efficacement leur fluorescence
- observer les nanoparticules individuellement afin de permettre un marquage de biomolécules uniques.

II.A. Montage optique

La microscopie de fluorescence en plein champ apparaît donc être la technique la plus appropriée pour des expériences optiques sur des molécules individuelles. Un schéma du montage expérimental est montré sur la Figure 4.25. Les nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ sont excitées via la transition ${}^7\text{F}_{0,1}-{}^5\text{D}_2$ de Eu^{3+} avec un laser Argon à 465,8 nm. La section efficace d'absorption de cette transition étant très faible,¹⁹³ l'intensité du faisceau incident a été maximisée afin d'exciter efficacement les particules, et obtenir un signal facilement discernable du bruit. Après réflexion sur un filtre dichroïque (530DCXR, Chroma), un faisceau convergent arrive donc sur la face d'entrée de l'objectif d'un microscope (Axiovert 100, Zeiss) afin d'élargir le faisceau excitateur au niveau de l'échantillon. L'échantillon constitué de cellules, de particules, ... est placé sur une lamelle de microscope en verre ou en quartz. L'objectif du microscope, de grossissement 100x ou 63x et d'ouverture numérique 1,4, permet d'éclairer l'échantillon sur une zone de 30 μm par 30 μm , et les intensités incidentes sont de quelques $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ces intensités sont comparables à celles utilisées pour

¹⁹² Travail réalisé en étroite collaboration avec D. Casanova, T. L. Nguyen, S. Türkcan et A. Alexandrou du Laboratoire d'Optique et Biosciences de L'Ecole Polytechnique

¹⁹³ $\sigma(\text{Eu}^{3+}@466\text{ nm}) = 1,4 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$

l'excitation des fluorophores organiques. Une partie de l'émission des particules est ensuite collectée par l'objectif, transmise par la lame dichroïque et enfin envoyée sur une caméra CCD (Princeton Instruments, LN/CCD-400-PB, 400x1340 pixels) refroidie à l'aide d'azote liquide et illuminée par l'arrière. Afin de s'affranchir des signaux parasites (signal résiduel du laser, fluorescence de la lamelle, des cellules...), un filtre interférentiel centré autour de 617 nm (D617/8M, Chroma) est rajouté sur le chemin optique et permet de sélectionner la transition radiative 5D_0 - 7F_2 . Un système afocal de lentilles permet d'assurer un grandissement de 8/5 de l'image formée sur la CCD.

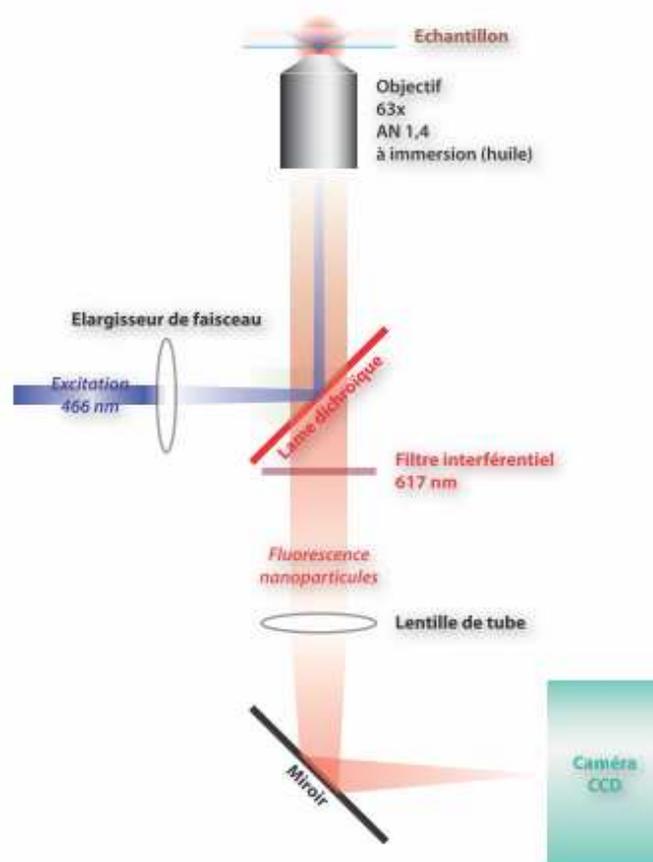


Figure 4.25: Dispositif expérimental de microscopie optique en champ large

En tenant compte de l'ensemble des pertes, 9,6 % des photons émis par les particules peuvent être ainsi récupérés par un tel dispositif.

II.A.1. Observations d'objets luminescents

Pour observer les nanoparticules avec ce dispositif optique, celles-ci sont déposées par spin-coating sur la lamelle de microscope (en verre ou en quartz). Pour détecter des objets luminescents de manière isolée, il a été vérifié expérimentalement que la concentration en nanoparticules dans la solution est adéquate pour $[V] = 0,1$ mM et le dépôt par spin-coating se fait à 2500 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 40 s. Une image de fluorescence typique obtenue est montrée sur la Figure 4.26.

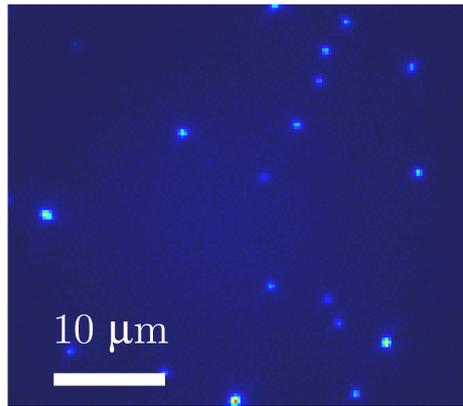


Figure 4.26: Image typique de fluorescence des nanoparticules initiales $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ obtenue par microscopie de fluorescence ($\lambda_{ex} = 466 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$, temps d'acquisition 500 ms, puissance laser 5 kW.cm^{-2})

II.A.2. Détection de particules luminescentes uniques

La détection de nanoparticules uniques est une condition *sine qua non* de leur utilisation comme marqueurs de biomolécules uniques. Les nanoparticules $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ ne peuvent être considérées comme des émetteurs uniques : elles contiennent quelques 10^5 ions émetteurs par nanoparticule, et des mesures de fluorescence sur une nanoparticule unique ne donnent alors que des informations moyennées. Afin de vérifier la détection de nanoparticules $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ uniques, les distributions en taille des objets détectés expérimentalement et théoriquement détectables ont été comparées. La première est déterminée à partir des images de fluorescence (Figure 4.26), alors que la deuxième se fait à partir des images de microscopie électronique (Chapitre 2).¹⁹⁴

La luminosité d'un objet est proportionnelle au nombre de centres émetteurs contenus dans cet objet, c'est-à-dire au nombre d'ions europium. Or, le nombre d'émetteurs dans une nanoparticule est proportionnel au volume de celle-ci et à sa teneur en europium. Il a ainsi été déterminé que le nombre de photons détectés par unité de temps pour une particule unique suit la formule suivante :

$$N_{\text{det}} = \eta \frac{\sigma I}{h\nu} q 4x \frac{4\pi(D/2)^3}{3V} f \text{ (photoblanchiment)} \quad (4.1)$$

avec q le rendement quantique interne de luminescence des particules

η l'efficacité de détection du montage optique (9,6%)

I l'intensité du faisceau incident ($2,8\text{-}4,4 \text{ kW.cm}^{-2}$)

σ la section efficace d'absorption à 466 nm ($1,4 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$)

$h\nu$ l'énergie d'un photon exciteur

x la teneur en europium des particules

D le diamètre équivalent de la nanoparticule

¹⁹⁴ Casanova, D. *et al. Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 253103

V le volume d'une maille ($0,321 \text{ nm}^3$)

f (photoblanchiment) un facteur correctif traduisant la diminution de la luminescence des particules pendant le temps d'acquisition d'une image

Après avoir ainsi déterminé la distribution en taille des objets lumineux, il est apparu que celle-ci coïncidait avec celle des particules uniques déterminée par microscopie électronique (Figure 1.7). Il a alors été déterminé qu'avec ces conditions opératoires, chaque point lumineux correspondait à une nanoparticule unique.

Or, nous l'avons vu dans le Chapitre 1, du fait des défauts des particules issues de la coprécipitation, il existait une taille limite de détection pour ce dispositif expérimental. Sur la Figure 4.26, compte tenu des conditions opératoires ($T_{\text{exp}} = 500 \text{ ms}$, $I = 3 \text{ kW.cm}^{-2}$), la taille limite de détection est de 13 nm. Mais, pour le suivi d'entités biologiques individuelles, les images de fluorescence des nanoparticules fonctionnalisées sont prises toutes les 50 ms afin d'obtenir une bonne résolution temporelle de la trajectoire de la biomolécule. Avec de telles conditions opératoires,¹⁹⁵ seules les particules de taille supérieure à 28 nm peuvent être ainsi détectées et donc utilisées comme traceurs. Pour diminuer cette limite de détection, trois moyens sont possibles :

- Augmenter le rendement quantique des particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$
- Augmenter l'intensité du faisceau du laser
- Améliorer la photostabilité des nanoparticules

La deuxième option n'est guère envisageable car elle entraîne une diminution accrue de la luminescence des particules initiales. En revanche, nous avons vu dans le Chapitre 3 qu'une fois les défauts de synthèse éliminés, les propriétés d'émission des particules recuites sont largement améliorées. Nous allons donc étudier dans quelle mesure, les particules recuites sont plus aisément détectables que les particules initiales.

II.B. Photostabilité

Pour étudier la photostabilité des particules, celles-ci ont été déposées sur une lamelle de quartz par spin-coating ($[V] = 0,1 \text{ mM}$, 2500 tr.min^{-1} , 40 s).¹⁸⁵ L'échantillon est ensuite observé par microscopie de fluorescence pour une certaine puissance de laser. Afin de déterminer l'intensité émise par chaque nanoparticule individuelle à un instant t , l'intensité de chaque spot visualisé sur l'image de la caméra CCD (Figure 4.26) est intégrée entre $t - 250 \text{ ms}$ et $t + 250 \text{ ms}$, soit sur un intervalle de 500 ms. La Figure 4.27 montre l'évolution de l'intensité émise d'une

¹⁹⁵ Le rendement de luminescence des particules non recuites et fonctionnalisées par APTES est de 7%

particule avant recuit et d'une particule recuite au cours du temps pour une même puissance d'excitation.

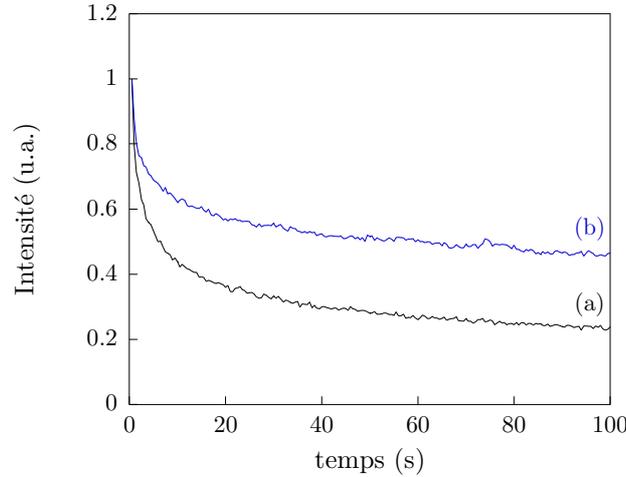


Figure 4.27: Evolution de la photoluminescence d'une particule unique $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ sous excitation continue en fonction du temps (a) avant recuit et (b) après recuit à $1000^\circ C$ ($\lambda_{ex} = 466 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 617 \text{ nm}$, $I = 14 \text{ kW.cm}^{-2}$, $T_{exp} = 500 \text{ ms}$)

Pour une forte puissance d'excitation (supérieure à 5 kW.cm^{-2}), la particule initiale (non recuite) perd presque 80% de son intensité initiale au bout de 100 s. En revanche, la particule recuite conserve presque 50% de son émission initiale après 100 s d'excitation. Pour caractériser la photostabilité, nous pouvons calculer le rapport d'intensités relatives à 0,25 s et à 100 s, $I_{100 \text{ s}}/I_{0.25 \text{ s}}$.¹⁹⁶ Comme le montre la Figure 4.28.A, ce rapport de photostabilité peut fluctuer d'une particule à une autre malgré des conditions d'observation identiques.

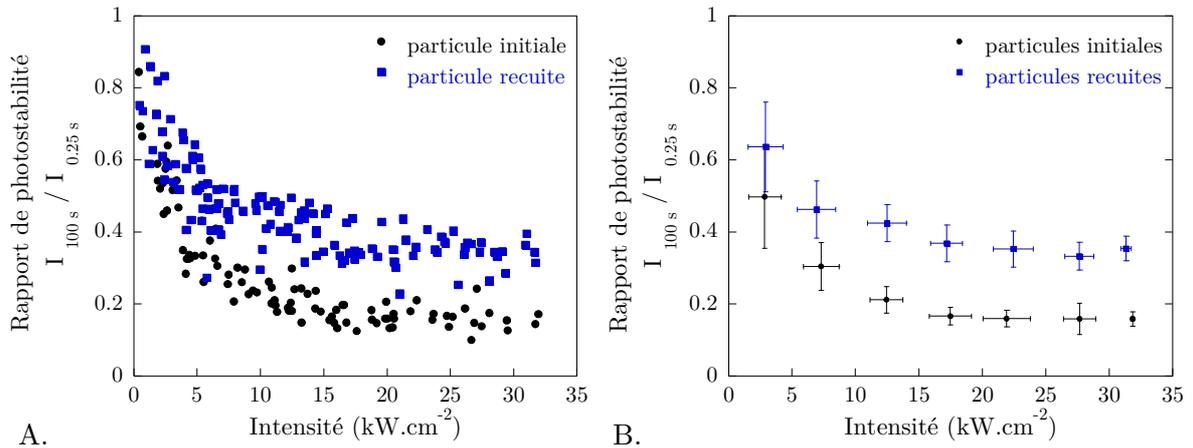


Figure 4.28: Effet du recuit sur le rapport de photostabilité des particules $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ en fonction de l'intensité incidente. A. Rapport pour chaque particule individuelle avant (\bullet) et après recuit à $1000^\circ C$ (\blacksquare). B. Moyenne de ce rapport pour des tranches de 5 kW.cm^{-2}

¹⁹⁶ $I_{0.25s}$ correspond au nombre de photons détectés pour une particule individuelle observée sur la 1^{ère} image enregistrée et I_{100s} au nombre de photons détectés de la même nanoparticule observée sur la 201^{ème} image enregistrée pour un temps d'exposition de 500 ms

Toutefois, deux observations notables peuvent être faites :

- Pour les deux types de particules, la photostabilité devient indépendante de la puissance d'excitation lorsque celle-ci dépasse 10-15 kW.cm⁻². Pour les particules initiales, 15% de l'émission initiale est conservée alors que, pour les particules recuites, il s'agit de 35%.
- Les particules recuites sont toujours plus photostables que les particules initiales et ce quelque soit la puissance d'excitation. La photostabilité des particules est en moyenne augmentée d'un facteur 2,3 suite au traitement thermique.

Le traitement thermique permet donc d'améliorer la photostabilité des particules YVO₄:Eu et donc de faciliter leur observation à l'échelle de la molécule unique.

II.C. Optimum d'observation

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 3, le traitement thermique induit de fortes modifications des propriétés d'émission des particules YVO₄:Eu. Notamment, sous excitation UV, le rendement quantique peut atteindre des valeurs de 40% et l'optimum de concentration se situe autour de 5% en ions europium. Or, le nombre de photons détectés par nanoparticule dépend du rendement quantique q de la particule $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ et de son taux de dopage selon $I \propto qx$. Du fait que l'excitation est à 466 nm et non à 280 nm, l'optimum de concentration et la valeur du rendement de luminescence peuvent être alors différents de ce que nous avons déjà vu dans le Chapitre 3. En effet, en excitant à 466 nm, l'ion europium est excité directement et donc le transfert d'énergie des groupements vanadates vers les ions europium n'a pas lieu. Le rendement quantique des particules sous excitation à 466 nm s'écrit alors :

$$q = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{k_r}{k_r + k_D + k_D^*x + k_{CR} x^{10/3}} \quad (4.2)$$

Les paramètres de l'équation (4.2) ont été calculés précédemment dans le Chapitre 3 (Figure 3.24) et sont rappelés dans le Tableau 4.5.

	k_r (ms ⁻¹)	k_D (ms ⁻¹)	k_D^* (ms ⁻¹)	k_{CR} (ms ⁻¹)
particules initiales	0,260	0,22	1,8	2
particules recuites	0,213	0,22	0	450

Tableau 4.5: Valeurs des paramètres de l'équation (4.2)

Du fait de ces différences entre particules initiales et recuites, le taux de dopage de 40% n'est plus le plus optimal pour observer les particules à l'échelle de la molécule unique.

Nous avons donc comparé les intensités émises par des solutions colloïdales $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ sous excitation à 466 nm, ayant une même concentration ($[\text{V}] = 0,5 \text{ mM}$) et ayant subi ou non un traitement thermique à 1000°C (Figure 4.29).

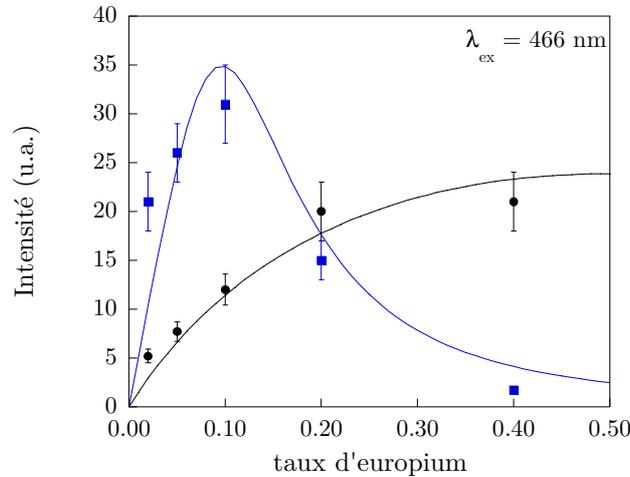


Figure 4.29: Evolution de l'intensité émise en fonction du taux de dopage pour une solution de nanoparticules $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ avant (●) et après recuit à 1000°C (■) ($[\text{V}] = 0,5 \text{ mM}$, $P = 150 \text{ mW}$, $\lambda_{\text{ex}} = 466 \text{ nm}$)

Plusieurs points intéressants sont à relever sur cette figure :

- L'optimum d'observation se situe vers 40% en ions Eu^{3+} pour les particules initiales et 10% pour les particules recuites. Le traitement thermique modifie donc l'optimum de concentration des particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

- L'intensité émise par les particules recuites $\text{Y}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{VO}_4$ est bien plus élevée que celle des particules initiales $\text{Y}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{VO}_4$. Le traitement thermique subi par les colloïdes permet donc d'augmenter le nombre de photons détectés par nanoparticule.

- Les évolutions de l'intensité émise en fonction du taux de dopage suivent bien une loi $I \propto qx$ avec q défini selon la formule (4.2) et avec ses paramètres associés pour chaque type de particules (Tableau 4.5).

Par conséquent, l'amélioration de l'émission des particules sous excitation UV est également visible pour une excitation directe des ions Eu^{3+} à 466 nm. Le traitement thermique permet d'obtenir des particules plus lumineuses et donc théoriquement plus facilement détectables.

II.D. Diminution de la taille limite de détection

Comme le rendement quantique est plus élevé et la photostabilité accrue grâce au traitement thermique, le nombre de photons détectés par nanoparticule recuite est donc supérieur à celui par particule initiale de taille égale. Par conséquent, la taille limite de détection des particules est théoriquement plus faible.

	particule initiale $Y_{0.6}Eu_{0.4}VO_4$	particule recuite $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$
$T_{\text{exp}} = 500 \text{ ms}$	13 nm	8 nm
$T_{\text{exp}} = 50 \text{ ms}$	28 nm	18 nm

Tableau 4.6: Taille limite théorique de détection ($\lambda_{\text{ex}} = 466 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$,
 $I = 2,8\text{-}4,4 \text{ kW.cm}^{-2}$)

Nous avons ainsi calculé que, pour des temps d'acquisition de 500 ms et 50 ms, la taille limite de détection des particules recuites $YVO_4:10\%Eu$ est de 8 nm et 18 nm, respectivement. Ces valeurs sont donc inférieures à celles obtenues pour les particules initiales $YVO_4:40\%Eu$.

Le traitement thermique des particules $YVO_4:Eu$ permet donc bien de diminuer la taille limite de détection en particule unique.

III. Conclusion

Un des procédés de fonctionnalisation mis au point par D. Giaume sur les particules issues de la coprécipitation de sels de lanthanides a été repris avec succès avec les particules traitées thermiquement à 1000°C. Cette méthode permet de réaliser un enrobage d'aminopropyltriéthoxysilanes autour des particules et de greffer à leur surface des fonctions amines. Les particules ainsi fonctionnalisées peuvent être alors utilisées comme marqueurs fluorescents d'entités biologiques, notamment pour le suivi de la dynamique de protéines.

Par ailleurs, les particules recuites et fonctionnalisées ayant un fort rendement quantique dans l'eau (autour de 30%), elles sont facilement détectables en microscopie optique en champ large. La taille limite de détection est alors de 18 nm pour une densité d'excitation moyenne de 3 kW.cm⁻² et une résolution temporelle de 50 ms, alors qu'elle atteint 28 nm pour les particules non recuites dans les mêmes conditions d'observation. Le traitement thermique permet également d'améliorer la résistance des particules à de fortes puissances de laser. Pour des densités d'excitation supérieures à 15 kW.cm⁻², 35% de l'émission initiale est conservée après 100 s d'exposition.

Conclusion générale

Conclusion générale

Parmi les systèmes nanométriques luminescents, les oxydes dopés par des lanthanides présentent de nombreux avantages comme leur facilité de fabrication, leur mise en forme très souple mais aussi leurs propriétés optiques intrinsèques à la nature des ions dopants et non à la taille du matériau. Pour de nombreuses applications, le point clé est la réalisation d'objets de taille nanométrique, individuels, bien cristallisés, fonctionnalisés et dispersables dans un milieu donné. Pour ce faire, l'élaboration par voie colloïdale est généralement la méthode la mieux adaptée. Toutefois, ce type de synthèse reste difficile pour ces matériaux du fait de leur température de cristallisation élevée et peut générer des objets mal cristallisés altérant ainsi leurs propriétés d'émission.

Ce travail de thèse a donc été consacré à la synthèse de nanoparticules d'oxydes parfaitement monocristallines et à la compréhension de l'influence des paramètres tels que les défauts cristallins, la taille de l'objet et la chimie de surface sur leurs propriétés d'émission de lumière.

Le choix du système s'est porté sur l'orthovanadate d'yttrium dopé europium connu pour être un luminophore efficace sous forme massive. Les nanoparticules de ce composé, dont la synthèse par simple coprécipitation de sels a été mise au point au laboratoire il y a quelques années, sont ovoïdes (en moyenne 39 nm sur 20 nm) et polydisperses. Cette synthèse de $YVO_4:Ln$ à basse température conduit à la formation de particules polycristallines et poreuses avec une forte surface spécifique. L'élimination des défauts cristallins tels que les joints de grains et les lacunes a pu être réalisée par un traitement thermique des particules à 1000°C. Afin de prévenir la coalescence et le frittage des particules entre elles, phénomènes inhérents à cette température, les particules ont été dispersées dans une matrice de silice mésoporeuse tout au long du recuit. Après l'élimination de cette matrice par une attaque d'acide fluorhydrique, les particules sont dispersées à nouveau en solution aqueuse. A l'issue de ce traitement thermique, les particules sont monocristallines, de taille moyenne 39 nm sur 29 nm et ont perdu leur porosité.

L'élimination des défauts induits lors de la synthèse de coprécipitation a abouti à une homogénéisation de l'environnement cristallin des ions luminescents et amélioré ainsi significativement les propriétés d'émission des nanoparticules $YVO_4:Eu$. Les particules $YVO_4:Eu$ avant et après recuit ont alors été comparées avec le matériau massif de référence sur plusieurs points.

Tout d'abord, les spectres d'émission et d'excitation des deux types de nanoparticules sont comparables à ceux du massif, mettant ainsi en évidence de mêmes processus d'émission de lumière. Les raies d'émission des particules s'affinent avec le recuit et leurs largeurs ont une valeur comparable à celle de la poudre massive. Ainsi, malgré leur taille nanométrique (inférieure à 100 nm), les particules recuites présentent les caractéristiques spectroscopiques de la poudre micrométrique.

Ensuite, nous avons proposé un modèle caractérisant le mécanisme d'émission de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ sous excitation UV afin de caractériser et évaluer l'impact des défauts de synthèse sur l'efficacité de luminescence des particules. Avec la disparition des distorsions structurales, les transferts d'énergie entre ions ($\text{VO}_4^{3-}-\text{VO}_4^{3-}$, $\text{VO}_4^{3-}-\text{Eu}^{3+}$ et $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$) sont rétablis décalant ainsi l'optimum de concentration vers 5% d'euporium, comme pour le matériau massif. La diminution de la surface spécifique des particules provoque également une réduction du taux de recombinaison non radiative par les groupements hydroxyles situés à la surface. En revanche, le taux de recombinaison radiative des nanoparticules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ est peu modifié par le recuit et reste plus faible que celui du matériau massif du fait du faible indice de réfraction de l'eau par rapport à celui du monocristal. Par conséquent, il a alors été montré, à l'aide du modèle caractérisant le mécanisme d'émission, que le rendement maximal de luminescence des nanoparticules en solution ne pouvait excéder 40%. Nous avons alors remarqué que la différence de rendement quantique entre les nanoparticules et le massif pouvait être atténuée si les taux de recombinaisons non radiatives étaient nuls (76% pour l'un et 81% pour l'autre).

L'amélioration des transferts d'énergie et la diminution des pièges de luminescence ont permis également d'observer le phénomène d'upconversion sur les particules $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ dispersées dans l'eau. Sous excitation IR, celles-ci émettent essentiellement dans le vert (entre 520 et 560 nm) dans la gamme du visible mais également dans l'infrarouge (vers 1,54 μm). L'intensité de l'émission visible varie bien comme le carré de la puissance de l'excitation proche infrarouge (processus à 2 photons) et celle de l'émission infrarouge dépend linéairement de cette puissance d'excitation (processus à 1 photon). Les études faites ont montré que ce phénomène était le plus efficace pour un dopage de 20% en ions Yb et 2% en ions Er pour lequel un rapport d'intensités dans le vert et le rouge vaut 6 et que le nombre de photons émis dans le visible est 2 fois plus important que celui vers 1,54 μm .

Un des procédés de fonctionnalisation mis au point précédemment au laboratoire sur les particules issues de la coprécipitation a été repris avec succès avec les particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ traitées thermiquement à 1000°C. Cette méthode permet de réaliser un enrobage d'aminopropyltriéthoxysilanes autour des particules et de greffer à leur surface des fonctions amines. Les particules ainsi fonctionnalisées peuvent être envisagées comme marqueurs fluorescents d'entités biologiques, notamment pour le suivi de la dynamique de protéines.

Par ailleurs, les particules recuites et fonctionnalisées ayant un fort rendement quantique dans l'eau (autour de 30%), elles sont donc plus facilement détectables en microscopie optique en champ large. La taille limite de détection est alors de 18 nm pour une densité d'excitation moyenne de 3 $\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une résolution temporelle de 50 ms, alors qu'elle atteint 28 nm pour les particules non recuites dans les mêmes conditions d'observation. Le traitement thermique permet également d'améliorer la

Conclusion générale

résistance des particules à de fortes puissances de laser. Pour des densités d'excitation supérieures à 15 kW.cm^{-2} , 35% de l'émission initiale est conservée après 100 s d'exposition.

Ainsi, les nanocristaux de vanadate d'yttrium dopé par des lanthanides paraissent très prometteurs en tant que sondes biologiques fluorescentes pour le suivi de biomolécules individuelles. En ce qui concerne les particules $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, celles-ci sont fonctionnalisables et aisément détectables à l'échelle de la molécule unique du fait de leur forte efficacité d'émission et de leur bonne photostabilité. L'un des enjeux qui s'en suit est de faire de même pour les particules $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$. De tels systèmes permettraient d'exciter fortement les sondes biologiques sous un rayonnement infrarouge absorbé faiblement par les tissus, d'augmenter ainsi la profondeur de pénétration de l'excitation et de limiter le bruit de fond des images de fluorescence.

Par ailleurs, le procédé de traitement thermique des particules dans une matrice inerte ouvre de nouvelles perspectives quant à la réalisation de nanocristaux d'oxydes de parfaite cristallinité dispersables en solution aqueuse. Des expériences préliminaires ont ainsi été menées sur des particules de maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et ont révélé une amélioration des propriétés magnétiques par un tel procédé.

Annexe

I. Spectroscopie des solutions colloïdales $\text{YVO}_4:\text{Ln}$

I.A. Spectres d'absorption

Les particules $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ peuvent absorber sur une large gamme spectrale : soit dans l'UV par le groupement VO_4^{3-} , soit dans le visible par les ions Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Er}$), soit dans le proche infrarouge (Er^{3+} et Yb^{3+}). Toutefois, l'absorption des vanadates est nettement plus importante que celle des ions lanthanides Ln^{3+} . Les courbes d'absorbance des particules ont été obtenues entre 200 et 800 nm à l'aide du spectrophotomètre UV-visible Cary 50 (Varian).

I.B. Spectres d'excitation

Les spectres d'excitation sont réalisés sur un spectrofluorimètre Hitachi F-4500 fonctionnant entre 200 nm et 600 nm. L'appareil est constitué de :

1. une lampe Xenon de 150 W
2. un photomultiplicateur (R3788), tension = 700 V
3. un monochromateur Hitachi F-4500 (fentes d'ouverture : 2,5 nm)

I.C. Spectre d'émission

I.C.1. Dans le domaine du visible

a) Sous excitation UV

Les spectres d'émission sont réalisés sur un spectrofluorimètre Hitachi F-4500 fonctionnant entre 200 nm et 900 nm. L'appareil est constitué de :

1. une lampe Xenon de 150 W
2. un photomultiplicateur (R3788), tension = 700 V
3. un monochromateur Hitachi F-4500 (fentes d'ouverture : 2,5 nm)
4. un filtre passe-bas en longueur d'onde (coupure à 375 nm)

b) Sous excitation NIR

Ces expériences de luminescence ont été réalisées au laboratoire d'Optique et Biosciences de l'Ecole Polytechnique. Les spectres d'émission sont réalisés à l'aide du montage (Figure 1) constitué de :

1. une diode laser Thorlabs L975P1WJ ($\lambda_{em} = 975 \pm 10$ nm) couplée à un générateur de courant Thorlabs LDC240C ($I = 0,5 - 1,7$ A) et un contrôleur de température Thorlabs TEC 2000 ($T = 24^\circ\text{C}$)
2. un monochromateur Jobin Yvon H25 (1 réseau utilisé : 1200 traits /mm)
3. un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu R636-10 relié à un ordinateur
4. un filtre passe-bas 700LP (coupure à 700 nm) pour éliminer les raies parasites de la diode laser
5. un ensemble de lentilles permettant de focaliser le faisceau d'excitation sur l'échantillon (tache focale $2,5$ mm \times $0,25$ mm) et de récupérer le signal de fluorescence au niveau de la fente d'entrée du monochromateur.

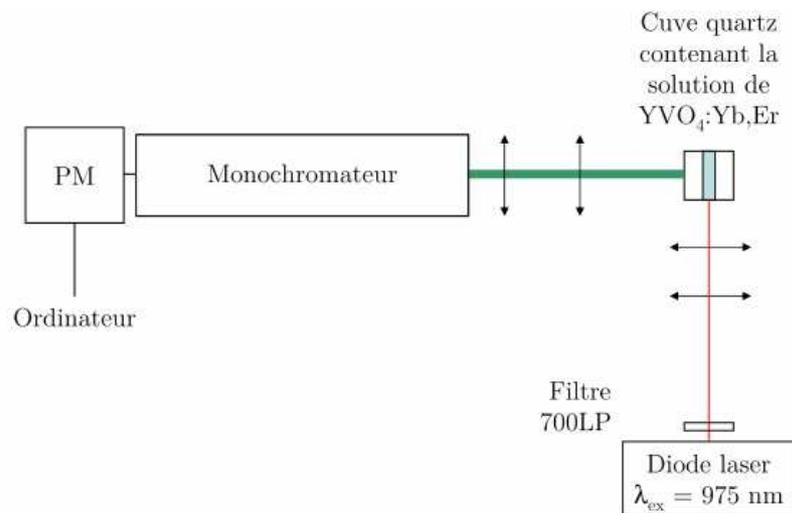


Figure 1: Montage optique pour enregistrer le spectre d'émission visible de la solution de nanoparticules $YVO_4:Yb,Er$ sous excitation NIR

I.C.2. Dans le domaine de l'infrarouge

Bénéficiant d'un montage réalisé au laboratoire Clarendon dans l'université d'Oxford chez le Pr. R. Taylor, les spectres d'émission dans le visible et le proche infrarouge des nanoparticules $Y_{0.78}Yb_{0.2}Er_{0.02}VO_4$ sous excitation NIR ont pu être enregistrés dans des conditions opératoires similaires. Après un dépôt d'une goutte de solution colloïdale sur une surface de verre, l'échantillon a été mis sous le faisceau d'un laser Ti:Saphir fonctionnant à 930 nm et l'observation de la luminescence s'est faite sur un même ensemble de particules :

- Le spectre d'émission dans le visible est enregistré à l'aide d'un monochromateur de 1200 traits/mm et d'un détecteur de silicium (efficacité 60%)
- Le spectre d'émission dans le proche infrarouge à l'aide d'un même monochromateur de 1200 traits/mm et d'un détecteur InGaAs (efficacité 85%)

I.D. Déclins de fluorescence

Les expériences ont été réalisées au laboratoire d'Optique et Biosciences de l'Ecole Polytechnique. Les déclins de fluorescence de $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ dans l'eau ont été obtenus pour une excitation de la solution colloïdale à 465,8 nm à l'aide d'un laser Argon (Coherent Innova 306). L'émission des colloïdes est détectée avec un photomultiplicateur (Hamamatsu R636-10) à travers un filtre passe-bande (Chroma D617/8M) à 90° du faisceau d'excitation. Le faisceau d'excitation est modulé à l'aide d'un chopper mécanique (Princeton Applied Research Model 197) et les déclins sont enregistrés sur un oscilloscope numérique (Tektronix TDS 3032).

II. Spectroscopie de la particule unique $YVO_4:Eu$

A l'aide du montage optique du laboratoire d'Optique et Biosciences, il a été possible d'étudier les propriétés de fluorescence d'une particule seule (Figure 2). Les particules sont déposées sur une lamelle de verre et excitées par un laser Argon à 465,8 nm. L'émission des particules est collectée au niveau de l'objectif du microscope optique, transmise par une lame dichroïque et envoyée sur une caméra CCD (Princeton Instruments, LN/CCD-400-PB, 400x1340 pixels) refroidie à l'aide d'azote liquide et illuminée par l'arrière. Sur le trajet optique est rajouté une séparatrice permettant ensuite d'envoyer une partie de l'émission sur un spectrophotomètre (Jobin Yvon H25, 1200 traits/mm).

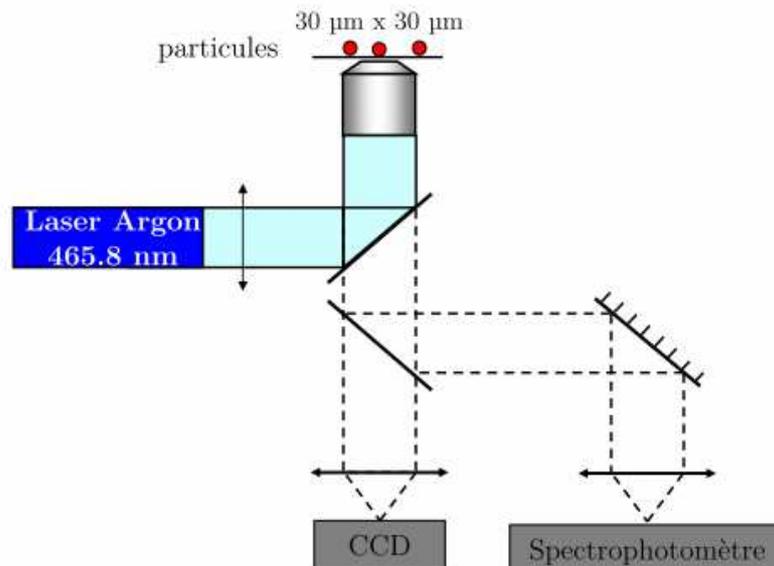


Figure 2: Montage optique permettant de mesurer le spectre de fluorescence d'une particule $YVO_4:Eu$ unique.

A l'aide de la caméra CCD, nous vérifions que la zone éclairée sous le faisceau du laser ne comporte qu'un seul point lumineux. L'image typique obtenue est montrée

sur la Figure 3. Ensuite, comme le nombre de photons détectés par spot lumineux est proportionnel au volume de l'objet (formule 4.1, Chapitre 4), nous pouvons déterminer la taille de l'objet luminescent pour lequel le spectre d'émission a été enregistré au niveau du spectrophotomètre. Si la taille obtenue est inférieure à 50 nm, alors le point lumineux de l'image est une nanoparticule $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ unique et son spectre associé, celui d'une particule unique.

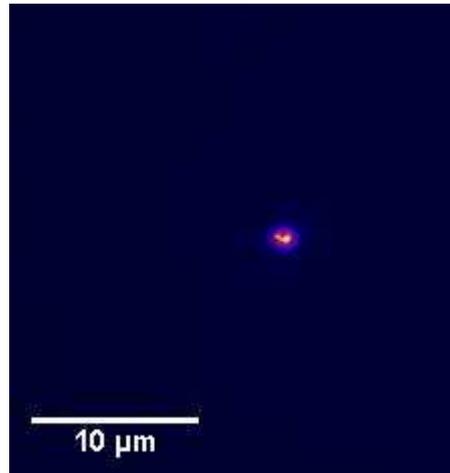


Figure 3: Image obtenue au microscope à champ large pour réaliser le spectre de luminescence d'une particule unique $\text{YVO}_4:\text{Eu}$

III. Spectroscopie des poudres $\text{YVO}_4:\text{Ln}$

Les expériences de luminescence sur les poudres de cristaux $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ont été réalisées au laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'Université Lyon I.

III.A. La spectroscopie UV-Visible

L'ensemble des spectres d'émission et d'excitation dans le domaine d'énergie UV-visible a été réalisé à l'aide du montage composé de :

1. une lampe Xénon de 450W couplée à un monochromateur HD10 Jobin- Yvon comme source d'excitation de 200 nm à 800 nm (dispersion de 4 nm/mm) ou une source de rayon X Inel.
2. une fibre optique collectant la fluorescence.
3. un monochromateur Triax 320 Jobin-Yvon (2 réseaux utilisés : 1200 traits/mm (dispersion de 2,64 nm/mm) et 300 traits/mm (dispersion de 10,56 nm/mm)) associé soit à une caméra CCD 3000 refroidie (spectres d'émission) ou soit à un photomultiplicateur (PM) EMI 9789, tension = 1200 V, (spectres d'excitation) qui assure la détection.

4. un filtre passe-bas en longueur d'onde : Schott OG 550 (coupure à 550 nm).

Ce dispositif expérimental permet d'effectuer des spectres d'émission rapidement grâce à la caméra CCD. Sa modularité permet d'y associer un PM pour l'acquisition de spectres d'excitation.

III.B. Déclin de fluorescence

L'ensemble des déclins de fluorescence des poudres a été réalisé à l'aide du montage (Figure 4) composé de :

1. Un laser Excimer XeCl (Lumonics 527) excité par décharges électriques, émettant à 308 nm sur une durée de 100 ns. La puissance utilisée lors des expériences était de 10 μJ par pulse.
2. Un ensemble de lentilles permettant de focaliser le faisceau d'excitation sur l'échantillon et de récupérer le signal de fluorescence au niveau de la fente d'entrée du monochromateur.
3. Un monochromateur permettant de sélectionner la transition ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ à 620 nm avec une résolution spectrale de 0.8 nm/mm de fente (largeur des fentes 1 mm)
4. Un photomultiplicateur AsGa (PM) refroidi par effet Peltier
5. Un compteur multicanal SR 430 pour l'enregistrement des déclins de fluorescence.

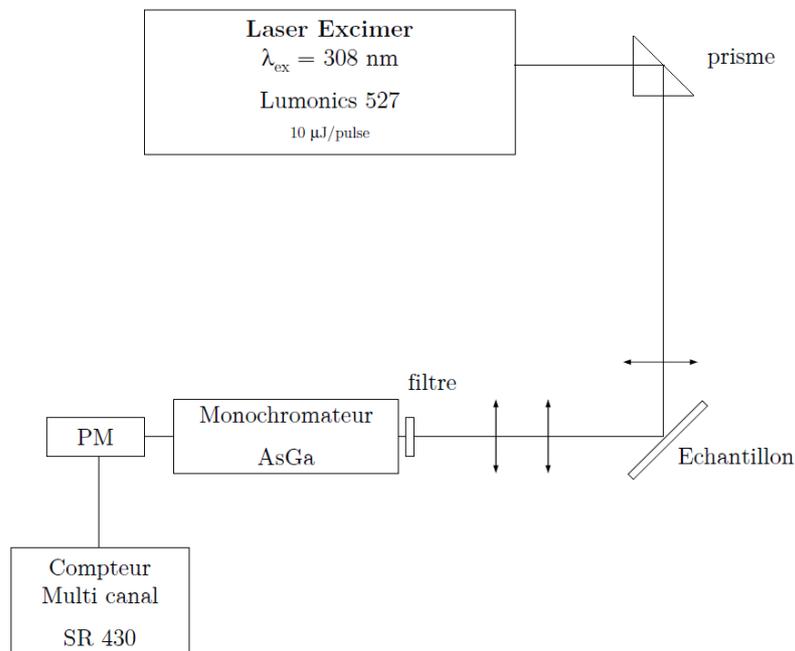


Figure 4: Montage optique pour mesurer le déclin de fluorescence des poudres nanométriques et micrométriques $Y_{1-x}Eu_xVO_4$