



Nanostructures à propriétés optiques et thermiques pour l'élaboration de “ Nanothermomètres ”

Estelle Glais

► To cite this version:

Estelle Glais. Nanostructures à propriétés optiques et thermiques pour l'élaboration de “ Nanothermomètres ”. Chimie inorganique. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS496 . tel-02613761

HAL Id: tel-02613761

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02613761>

Submitted on 20 May 2020

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.

Sorbonne Université

Ecole doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

Institut de Recherche de Chimie Paris

Nanostructures à propriétés optiques et thermiques pour l'élaboration de « Nanothermomètres »

Par Estelle Glais

Thèse de doctorat de Chimie des Matériaux

Dirigée par Corinne Chanéac & Bruno Viana

Soutenue publiquement le 18 octobre 2018

Devant un jury composé de :

M. Luis Carlos	Professeur	Rapporteur
M. Thierry Gacoin	Directeur de Recherche	Rapporteur
Mme Agnès Maître	Professeure	Examinatrice
M. Stéphane Jobic	Directeur de Recherche	Examineur
M. Eric Lafontaine	Docteur HDR	Examineur
Mme Corinne Chanéac	Professeure	Directrice de thèse
M. Bruno Viana	Directeur de Recherche	Co-directeur de thèse



Except where otherwise noted, this work is licensed under
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

A mes grands-parents,

Remerciements

Je tiens en tout premier lieu à remercier Corinne Chanéac et Bruno Viana, pour m'avoir permis de me lancer dans la grande aventure de la thermométrie, ainsi que pour la confiance qu'ils m'ont accordée au cours de ces trois ans. Merci pour toutes nos discussions scientifiques et existentielles, pour votre enthousiasme communicatif et vos conseils bienveillants. Merci aussi de m'avoir donné l'opportunité de partir présenter mes travaux à Belgrade, Igalo ou encore à Joao Pessoa !

Je souhaite également adresser tous mes remerciements aux membres de mon jury de thèse, Luis D. Carlos, Thierry Gacoin, Agnès Maître, Stéphane Jobic et Eric Lafontaine pour le temps que vous avez accordé à la lecture de mon manuscrit, mais aussi pour la discussion très enrichissante que nous avons pu partager lors de la soutenance.

Merci à Florence Babonneau, directrice du LCMCP de m'avoir accueillie au sein d'un laboratoire offrant des conditions on ne peut meilleures pour l'épanouissement à la fois scientifique et personnel.

Merci au Labex Matisse et à la DGA pour le financement de cette thèse, qui m'ont permis d'entreprendre ces travaux dans des conditions très favorables.

Puisqu'au cours de ces trois ans j'ai aussi eu la chance d'être chargée de mission d'enseignement, merci à Céline Sayag, Jérémie Caillat, Karine LeGuen qui m'ont permis d'intégrer différentes équipes pédagogiques. Merci pour votre gentillesse, vos conseils et votre confiance.

Un immense merci à Patrick Aschehoug pour son aide précieuse et indispensable en salle d'optique. Merci d'avoir pris le temps de me former mais aussi pour nos discussions à la fois drôles passionnantes et interminables ;).

Merci à Nadia Touati, Laurent Binet et Didier Gourier, pour les manip' RPE, et pour les nombreuses et enrichissantes discussions qui s'en sont suivies

Pour leur patience, leur disponibilité, leur gentillesse, et leur aide, merci à Patrick Le Griel et Gervaise Mosser (TEM et Cryo-TEM), Isabelle Génois (MEB et EDX), Mohammed Selmane (DRX).

Un grand merci à Corinne Pozzo di Borgo, Hélène Gervais, Nora Abdoul-Aribi, Diana Lesueur, Simon Dadoun et Alban Politi pour leur disponibilité à toute épreuve et leur aide précieuse au quotidien.

Une merci tout particulier à Benoit Fleury, qui m'a donné le goût de la recherche et sans qui je ne me serais lancée dans cette thèse.

A tous les membres du LCMCP et de l'équipe MPOE de l'IRCP, permanents et non-permanents, que j'ai eu la chance de côtoyer au cours de ces trois années et qui les ont rendues agréables mais aussi inoubliables, MERCI.

Plus particulièrement, Christian (mon directeur d'ED préféré), Lionel N. (pour sa faculté à détecter les petits coups de moins bien et sa capacité à rassurer,

Sommaire

rebooster, et redonner confiance en soi). Sophie, et François pour leur rigueur mais aussi pour l'intérêt qu'il ont porté à mon sujet au travers leurs nombreuses questions, Olivier (#moicynique?), mais aussi Damien et Natacha les meilleurs voisins de bureau que l'on puisse rêver.

Je n'oublierai bien évidemment pas Benjamin, pour son œil de lynx mais aussi pour tout le reste. Merci à Bernard, de donner de la voix en 44-54 et pour tous les trop nombreuses tournées qu'il a payées. Muchas gracias à Mario mi pollito. Merci à Quentin (mon kudoka préféré), Sarah (la reine de la confection des saucisson au chocolat), Florent (qui aurait presque pu avoir un deuxième bureau en 426 !), Clément L. (qui n'est pas seulement un mauvais perdant mais aussi un mec adorable !), Lionel T. (pour ses efforts de rangements considérables en labo nano, sa bonne humeur, et ses chansons), Jérôme (le champion incontestable du concours culinaire CNano), Audrey (qui connaît Lyon comme sa poche !), mais aussi, Alice, Marion, Emmanuelle, Clément, Dounia, Kévin, Simon, Laura, Xavier, Florian, Lise, Nathalie, Camille, Francisco, Karol, Elise, Océane, Laetitia, Jérémie-Luc, Estelle, Théau, Ivan, Lise, Yupeng, Kankan, Widad, Milena, Kleio, Minh, Nadège, Madeleine, Kim, Binghua, Elora, Aude, Guillaume, Elisa, Igor, Guillaume, Zeinab, Chirine, Ludovic, Naïma, Sacha, Simon, Atul...

Merci à Morgane, pour tout ;), mais aussi à mon petit Victor, roi de la thermoluminescence, au style vestimentaire presque incontestable, casse-cou à ses heures perdues, mais pas que...

Merci à mes co-bureau chéris, Alexandre et Olivier sans oublier David, Antoine, Manel et Laura, pour tous ces moments partagés, pour ces souvenirs incroyables, je ne saurais vous dire à quel point ces trois ans n'auraient pas été les mêmes sans vous.

Merci à mes parents, mes grands-parents, mes oncles et tantes, parrain et marraine, mes sœurs chéries, mes cousins et cousines de m'avoir supportée et soutenue pendant ces trois ans.

Merci à Paul, Délia, Brice, Elisa, Marjorie, Solenne, Chloé et Anne-lise <3.

Merci à Carole et Pascal, Julien, Benjamin et Charlotte mais aussi Thomas et Marine sans oublier Jeannine, Claudine et Jacques.

Merci à tous ceux qui ont fait le déplacement et qui m'ont accompagnée le jour de la soutenance.

Enfin, bien sûr à Antoine, pour s'être lancé avec moi dans cette aventure, pour son soutien au quotidien, pour m'avoir appris à garder confiance en moi quoi qu'il arrive, pour tous les moments passés ensemble, et les nombreux autres à venir, merci et bravo :D !!!! « Do I love you ? I would say I do... ».

Cette liste n'est bien évidemment pas exhaustive, tant toutes les personnes que j'ai croisées au cours de ces trois années les ont rendus mémorables et presque trop courtes.

A toutes et à tous, MERCI...
Estelle.

Sommaire

Sommaire	7
Introduction Générale	11
Liste des abréviations	16
Chapitre 1 : Thermométrie à l'échelle nanométrique.....	17
Sommaire	19
I. Introduction à la thermométrie.....	21
II. Nanothermométrie : enjeux et applications	24
III. Etude de la luminescence en fonction de la température.....	26
III.1) Différentes propriétés de luminescence observées pour la détermination de température.....	26
III.2) Estimation des performances et comparaisons des systèmes	29
IV. Nanothermomètres luminescents dans la littérature.....	31
IV.1) Les quantum dots.....	31
IV.2) Les composés organiques et polymères	37
IV.3) Les composés à base de terre rare	39
IV.4) Les composés à base de métaux de transition.....	44
IV.5) Les composés à luminescence persistante.....	47
V. Cahier des charges et objectifs.....	51
Bilan	53
Bibliographie.....	55
Chapitre 2 : Nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ sondes luminescentes de la température.....	59
Sommaire	61
I. Etat de l'art des matériaux $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$	63
I.1) Structure.....	63
I.2) Origine de la luminescence	64
II. Synthèse et caractérisations.....	69
II.1) Synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde suivie d'un traitement thermique	69
II.2) Caractérisations structurales	71
II.3) Caractérisations optiques	77
III. Variation des propriétés de luminescence en fonction de la température	81

III.1) Luminescence persistante	81
III.2) Photoluminescence	88
III.2) Comparaisons et estimation des performances.....	93
IV. Ajout d'un co-dopant : le bismuth (III)	96
IV.1 Influence des co-dopants dans la littérature	96
IV.2) Synthèse et caractérisations des ZGO:Cr ³⁺ ,Bi ³⁺	97
IV.3) Variation des propriétés optiques en fonction de la température.....	101
IV.4) Origine de l'influence du bismuth	105
Conclusion	109
Bibliographie.....	112
Chapitre 3 : Modulation des propriétés des nanothermomètres.....	115
Sommaire	117
I. Introduction	119
II. Modification de la matrice	121
II.1) Effets de taille	121
II.2) Modification du champ cristallin	126
III. Co-dopage à l'Ytterbium : variation de la longueur d'onde d'excitation dans la fenêtre de transparence des tissus biologiques	138
III.1) Systèmes à up-conversion	138
III.2) Nanoparticules de composition ZGO:Cr ³⁺ ,Yb ³⁺	140
III.3) Nanoparticules de composition ZGO:Cr ³⁺ ,Yb ³⁺ ,Er ³⁺	144
III.4) Vers une meilleure compréhension du mécanisme	147
III.5) Conclusion.....	149
Conclusion	150
Bibliographie.....	152
Chapitre 4 : Mesure locale de la température : couplage entre nanosources de chaleur et nanothermomètres.....	155
Sommaire	157
I. Introduction	159
II. Nanoparticules d'or	160
II.1) Nanosources de chaleur plasmoniques dans la littérature	160
II.2) Cahier des charges et synthèse des nanosources de chaleur	170
II.3) Couplage entre nanosources de chaleur et nanothermomètres	173
II.4) Variation de l'épaisseur de la coquille de silice dans les composites ZGO@SiO ₂	181

II.5) Influence du milieu : mesures dans le glycérol	185
II.6) Conclusion	188
III. Nanoparticules magnétiques.....	190
III.1) Hyperthermie magnétique dans la littérature	190
III.2) Mise en place d'un système portatif.....	194
Conclusion.....	197
Bibliographie.....	198
Conclusion Générale et Perspectives.....	203
Valorisation scientifique	207
Annexes	I
Sommaire	I
Annexe 1 : Matériels et méthodes	III
I. Synthèse des nanothermomètres	III
II. Caractérisations structurales des nanothermomètres.....	IV
III. Caractérisations optiques des nanothermomètres.....	V
IV. Caractérisations des bâtonnets d'or	VIII
V. Dispositif portatif.....	X
Annexe 2 : Rendements quantiques de luminescence.....	XI
Annexe 3 : Diagrammes des niveaux d'énergie : méthode de P. Dorenbos	XII
Annexe 4 : Relation entre spectre d'excitation et diagramme de Tanabe-Sugano	XIII
Annexe 5 : Autre domaine spectral – nanoparticules de composition $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}_{0,5\%}$	XV
Annexe 6 : Particules cœur-coquille	XVII
Annexe 7 : Mélange nanosources de chaleur et nanothermomètres – influence de la concentration.....	XX
Résumé	XXIV

Introduction Générale

Introduction Générale

La détermination précise de la température est un enjeu fondamental dans de nombreux domaines. En effet, la température est un paramètre essentiel dans la plupart des phénomènes physiques, chimiques mais aussi biologiques. Il existe une multitude de capteurs thermiques capables de mesurer la température, les plus connus étant le thermomètre basé sur l'expansion thermique des matériaux (thermomètre à mercure ou à alcool), le thermocouple, ou encore la caméra thermique. Cependant, dans certaines conditions, l'utilisation de ces derniers peut s'avérer délicate voire impossible. C'est le cas notamment des milieux corrosifs, mais aussi des mesures de pièces difficiles d'accès dans le domaine de l'électronique, ou encore pour des mesures à l'échelle cellulaire. C'est pourquoi d'autres méthodes sont développées. Plus particulièrement, depuis 2008, les sondes basées sur les propriétés de luminescence des matériaux connaissent un essor important (voir figure 1a). En effet, les propriétés d'émission sont dépendantes de la température, et ainsi après étalonnage il est possible de déterminer précisément la température grâce à l'étude des propriétés de luminescence (émission ou temps de vie de luminescence). Plus récemment, du fait du fort développement dans le domaine des nanotechnologies, des sondes de taille nanométrique sont également développées (voir figure 1b), dans l'optique d'obtenir une mesure de température sans contact avec une résolution spatiale inférieure au micromètre.

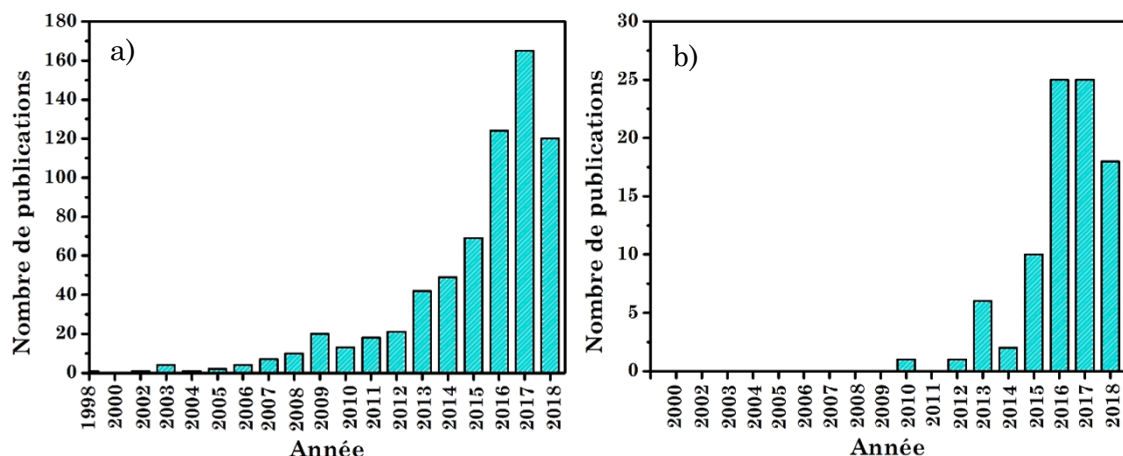


Figure 1 : a) Nombre de publications pour les termes « luminescence » et a) « thermométrie » ou b) « nanothermométrie ». Issu de apps.webofknowledge.com, en juin 2018.

Ce sujet de thèse co-financée par le Labex MATISSE et la DGA s'inscrit dans ce contexte. Il a pour objectif d'explorer les potentialités de nanoparticules à luminescence persistante comme « nanothermomètres » capable de donner une valeur précise de la température locale, rapide et sur une large gamme de température. Les avantages de ces sondes luminescentes sont leur brillance et la stabilité du signal optique couplées à une excellente stabilité chimique des composés. Deux volets d'études seront essentiels, d'une part, l'étude des sondes thermiques elles-mêmes et d'autre part la preuve de concept de la mesure locale de la température par le biais de ces « nanothermomètres ».

Ces travaux ont été réalisés entre deux laboratoires : le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP, Sorbonne Université), expert dans la synthèse, la caractérisation structurale et la mise en forme de nanomatériaux, et l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP, PSL Université) et plus particulièrement dans l'équipe MPOE, spécialisée notamment dans la caractérisation optique des matériaux.

Les travaux présentés dans ce manuscrit, portant sur l'élaboration de nanoparticules d'oxydes dopées avec des métaux de transition, sont précurseurs d'une thématique nouvelle au sein de ces deux équipes. Le choix a été fait d'étudier en premier lieu les variations de propriétés du matériau $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ en fonction de la température. En effet, ce matériau bien connu au laboratoire a été étudié pour ses propriétés de luminescence persistante pour des applications en bio-imagerie. Le développement de ces matériaux à l'échelle nanométrique en tant que nanosonde pour la bioimagerie a fait l'objet des travaux de thèse de Morgane Pellerin dans le cadre du projet ANR PEPSI (PErsistent nanoPhosphorS for bioImaging). Du fait des excellentes propriétés de photoluminescence et de luminescence persistante de ce composé mais également de la forte dépendance de l'émission de l'ion Cr^{3+} (ion émetteur) à la variation de température, ce matériau est pressenti comme un excellent candidat pour la détermination de la température à l'échelle nanométrique.

Le premier chapitre introduit le concept de nanothermométrie. Il définit dans un premier temps les enjeux de cette étude ainsi que les différentes applications. Dans une seconde partie, les différents types de composés étudiés dans la littérature

pour leurs propriétés de luminescence en tant que capteur thermique sont présentés. Enfin le cahier des charges de ces travaux est établi.

Le deuxième chapitre est axé sur la synthèse, ainsi que les caractérisations structurales et optiques du composé $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. Les propriétés de photoluminescence et de luminescence persistante sont étudiées en fonction de la température et les performances de cette nanosonde thermique sont évaluées. Dans une seconde partie, l'influence d'un codopant, l'ion Bi^{3+} , sur l'ordre structural du matériau et les propriétés de luminescence du capteur de température est étudiée.

Le troisième chapitre porte sur l'influence de la matrice sur les performances du nanocapteur. L'évolution des propriétés de luminescence de trois matériaux est étudiée en fonction de la température. Les compositions des différents matériaux sont les suivantes : $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ et $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$.

L'objectif du dernier chapitre, est de mettre en évidence la possibilité de mesurer la température localement. Pour cela, on souhaite mesurer à l'aide des nanothermomètres l'élévation de température induite par des nanoparticules ayant des propriétés plasmoniques ou magnétiques. Enfin ce chapitre présente l'élaboration d'un dispositif portatif, permettant de mesurer la température à l'aide des nanothermomètres hors du laboratoire.

Liste des abréviations

(A)S-PSB : (Anti)-Stokes Phonon Side Band
CTAB: Bromure de cétyltriméthylammonium
DRX : Diffraction des Rayons X
EDX : Energie Dispersive des rayons X
FIR : Fluorescence Intensity Ratio
LMH : Largeur à mi-hauteur
LP : Luminescence Persistante
MET : Microscope Electronique en transmission
OPO : Optical Parametric Oscillator
PL : Photoluminescence
QDs : Quantum Dots
RPE : Résonance Paramagnétique Electronique
TL : Thermoluminescence
ZGO : ZnGa_2O_4

Nomenclature

ZGO:Cr³⁺ - MW : nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ après chauffage micro-onde
ZGO:Cr³⁺ - cal : nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ après chauffage micro-onde, enrobage à la silice et traitement thermique à 1000 °C durant 2 h
ZGO:Cr³⁺ - cal 800 : nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ après chauffage micro-onde, et traitement thermique à 800 °C durant 2 h

Chapitre 1

Thermométrie à l'échelle nanométrique

Sommaire

Sommaire	19
I. Introduction à la thermométrie.....	21
II. Nanothermométrie : enjeux et applications	24
III. Etude de la luminescence en fonction de la température.....	26
III.1) Différentes propriétés de luminescence observées pour la détermination de température.....	26
III.2) Estimation des performances et comparaisons des systèmes	29
IV. Nanothermomètres luminescents dans la littérature.....	31
IV.1) Les quantum dots.....	31
IV.1.1) Rappels sur les quantum dots.....	31
IV.1.2) Quantum dots et thermométrie	32
IV.2) Les composés organiques et polymères	37
IV.3) Les composés à base de terre rare	39
IV.3.1) Intérêt des terres rares en thermométrie.....	39
IV.3.2) Terres rares et up-conversion	40
IV.3.3) D'autres matrices dopées aux terres rares pour la thermométrie	41
IV.4) Les composés à base de métaux de transition.....	44
IV.4.1) Etude du temps de vie en fonction de la température.....	44
IV.4.2) Etude de l'émission en fonction de la température	45
IV.4.3) Importance du champ cristallin.....	46
IV.5) Les composés à luminescence persistante.....	47
IV.5.1) La luminescence persistante.....	47
IV.5.2) Luminescence persistante et thermométrie dans la littérature	48
V. Cahier des charges et objectifs.....	51
Bilan	53
Bibliographie.....	55

I. Introduction à la thermométrie

Il existe de multiples méthodes pour mesurer la température. La plupart sont basées sur les propriétés physiques ou chimiques des matériaux. Parmi celles-ci on peut citer les thermomètres basés sur l'expansion thermique des matériaux comme les thermomètres bimétalliques ou les thermomètres à dilatation de gaz, l'exemple le plus connu étant le thermomètre à mercure. Ce dernier est de moins en moins courant du fait de la toxicité du liquide employé. Pour des raisons environnementales mais aussi de santé, ce type de thermomètre, bien que peu coûteux, a de plus en plus tendance à être remplacé par des thermocouples impliquant des effets thermoélectriques. Ils sont très courants car très faciles à utiliser, non toxiques et précis sur une large gamme de température. Cependant, les thermocouples sont inutilisables en milieu corrosif, et sont également perturbés par la présence d'un champ électromagnétique. Par ailleurs, ils possèdent une résolution spatiale qui ne peut pas être inférieure à la centaine de micromètres.

Des méthodes ont été développées afin d'obtenir une résolution spatiale inférieure au micromètre¹. C'est le cas de la microscopie thermique à balayage. Ce microscope fonctionne sur le même principe qu'un microscope à force atomique (AFM) mais il est équipé d'une sonde thermique (microthermocouple). Celle-ci peut se déplacer le long d'un l'échantillon à l'échelle du micromètre et donc donner une cartographie thermique précise d'un échantillon²⁻⁴.

Les capteurs de température basés sur les propriétés optiques des matériaux sont également très répandus, c'est le cas des caméras thermiques qui permettent de mesurer la température d'un objet en fonction de son rayonnement infrarouge par rapport à celui émis par un corps noir parfait (modélisé par la loi de Planck). Cette technique largement utilisée aujourd'hui a l'avantage d'être précise et, contrairement aux méthodes précédentes, permet une mesure sans contact. En revanche, le rayonnement mesuré par la caméra ne dépend pas uniquement de la température de l'objet sondé, mais aussi de la distance entre l'objet et la caméra, de l'humidité et de la température de l'atmosphère. Les caméras thermiques ne permettent pas une mesure absolue mais mettent facilement en évidence les changements rapides de température (fréquence d'image d'une dizaine de Hz).

On dénombre également d'autres capteurs, dont les propriétés optiques sont exploitées afin de déterminer la température. C'est le cas de la thermoréfectance, de la thermographie des cristaux liquides, ou encore de la thermométrie basée sur l'étude de la luminescence.

La thermoréfectance est une méthode sans contact qui utilise les variations locales de réflectivité induites par le chauffage pour déduire une mesure de la température⁵. Elle permet une résolution spatiale de l'ordre de 200 à 500 nm (limitation due à la diffraction de l'ordre de $\lambda/2$). Lorsqu'une onde incidente est réfléchi sur une surface, son amplitude et sa phase sont modifiées. Ces modifications sont propres à la surface (ellipsométrie). Une variation de température induit également une variation des propriétés du faisceau réfléchi. Les variations de phase peuvent être mesurées à l'aide de techniques interférométriques. Elles sont à la fois liées aux mouvements de la surface (notamment induits par dilatation) et aux modifications de ses propriétés optiques. Au contraire, les variations d'amplitude, ne sont liées qu'à la modification de la permittivité ϵ , ou de l'indice de réfraction n dépendant de la température.

Les cristaux liquides peuvent également être utilisés en thermographie. En effet, certains sont thermochromes, c'est-à-dire qu'ils sont capables de réfléchir sélectivement une longueur d'onde en fonction de la température. La résolution de ce genre de technique n'excède pas la dizaine de micromètres.

D'autres composés sont également étudiés pour la variation de leur propriété de luminescence en fonction de la température tels que les composés organiques, les polymères, ou encore les nanoparticules inorganiques⁶⁻⁸. Ces différents composés seront détaillés par la suite. Ils connaissent un véritable essor puisqu'ils permettent une mesure locale de la température avec une résolution spatiale de l'ordre du nanomètre et des temps de mesure de l'ordre de quelques secondes.

Cependant, il n'existe pas de capteurs thermiques universels : chaque application dans un domaine spécifique nécessite un thermomètre ayant des propriétés très précises, ce qui explique également la grande diversité de capteurs. Le tableau 1.1 présente un récapitulatif des différentes méthodes de mesure ainsi que leur résolution (spatiale et thermique).

Chapitre 1 : Thermométrie à l'échelle nanométrique

Tableau 1.1 : Différentes méthodes pour la mesure de température, principe et résolutions^{1,6,9}

Méthode	Principe	Résolution spatiale	Gamme de température	Résolution en température
Thermomètre basé sur l'expansion thermique	Expansion thermique des matériaux	$\approx 100 \mu\text{m}$	$-40 \rightarrow 380 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Thermocouple	Effet Seebeck	$\approx 100 \mu\text{m}$	$-200 \rightarrow 750 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Caméra thermique	Rayonnement du corps noir	$\approx 10 \mu\text{m}$	$-20 \rightarrow 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Microscopie thermique à balayage	AFM couplé à un microthermocouple	$\approx 100 \text{ nm}$	$0 \rightarrow 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Thermométrie Raman	Diffusion inelastique	$\approx 1 \mu\text{m}$	$-200 \rightarrow 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Thermoréflectance	Dépendance en température de l'indice de réfraction n	$\approx 100 \text{ nm}$	$20 \rightarrow 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$0,01 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Thermographie à base de cristaux liquides	Thermochromisme	$\approx 10 \mu\text{m}$	$0 \rightarrow 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Thermomètres luminescents	Dépendance en température des paramètres de luminescence	$\approx 100 \text{ nm}$	$-270 \rightarrow 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$

II. Nanothermométrie : enjeux et applications

La détermination précise de la température à une échelle inférieure à celle du micromètre trouve de nombreuses applications dans de multiples domaines. Dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique, la miniaturisation des circuits et des différents dispositifs, ainsi que l'augmentation de la vitesse de traitement sont ralentis par des problèmes d'augmentation locale de la température. Les points chauds, ayant pour origine l'effet Joule, peuvent détériorer les performances et même causer des dégâts irréversibles. Ainsi, un contrôle de la température en temps réel et avec une bonne résolution spatiale est essentiel afin d'assurer la fiabilité et les performances de tels systèmes. De plus, l'utilisation de thermomètres de taille nanométrique permettrait un contrôle de la température de pièces difficiles d'accès mais aussi un contrôle non destructif durant les conditions réelles d'utilisation, ce qui s'avère être un avantage considérable dans de nombreux systèmes. Dans le cas de capteurs thermiques facilement dispersables et stables dans l'eau, le suivi et le contrôle de la température au sein de systèmes microfluidiques peuvent également être envisagés.

Une mesure locale de la température permettrait également de mieux comprendre les transferts ou la dissipation de chaleur lors de réactions chimiques par exemple. La cartographie en température pourrait améliorer la compréhension de mécanismes, notamment en catalyse. Ainsi, il serait possible de mieux comprendre les mécanismes d'action des catalyseurs et surtout de minimiser le coût énergétique de réactions chimiques.

D'autres utilisations sont également envisageables dans le domaine médical. En effet, une des premières signatures d'une maladie est la présence d'anomalies thermiques (caractéristiques des inflammations, ou de cellules cancéreuses) qui n'excèdent pas quelques degrés (moins de 10 °C). Aussi, une modélisation précise de la température à l'échelle cellulaire faciliterait la détection précoce des maladies. Plus précisément, en oncologie, il est admis que les cellules cancéreuses possèdent une activité métabolique plus importante que les cellules saines. De cette augmentation résulte une élévation de température qui, si elle est décelée, permettrait d'une part de mieux comprendre l'évolution des cellules cancéreuses

mais surtout de diagnostiquer très tôt leur présence et donc d'anticiper le processus thérapeutique.

Une autre application médicale est envisagée, notamment suite au développement de traitements basés sur l'hyperthermie. En effet, cette thérapie de plus en plus utilisée dans le traitement de certains cancers, consiste à augmenter fortement la température de manière très locale grâce à des nanoparticules plasmoniques ou magnétiques. Ces nanoparticules ont la particularité d'induire un échauffement local après avoir été excitées respectivement par une source lumineuse ou un champ magnétique alternatif. L'augmentation de la température des nanoparticules et donc des cellules dans leur environnement proche au-delà du seuil cytotoxique conduit à la destruction de ces cellules. Cependant, ce traitement n'est pas sélectif, et c'est pourquoi il est nécessaire de cibler le traitement notamment en fonctionnalisant les nanoparticules. D'autre part, la mesure et le contrôle de l'augmentation de température permettrait d'éviter un chauffage excessif et donc de minimiser les dommages sur les tissus sains.

La thermométrie basée sur l'étude de la luminescence sera détaillée dans la suite de ce chapitre.

III. Etude de la luminescence en fonction de la température

III.1) Différentes propriétés de luminescence observées pour la détermination de température

Tous les composés luminescents ont en principe une émission dépendante de la température. D'après la loi de Boltzmann, la population des niveaux électroniques d'une molécule ou d'un matériau est fonction de la température :

$$N = e^{\left(\frac{-E}{k_B T}\right)}$$

Avec N le nombre d'électron, E l'énergie du niveau associé, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Autrement dit, plus la température augmente plus la probabilité qu'un électron se situe dans des niveaux énergétiquement élevés va augmenter (distribution de Boltzmann). Ainsi la population du niveau émetteur va être impactée, ce qui aura des conséquences sur les propriétés de luminescence du fluorophore. On rappellera, qu'un fluorophore est un élément qui est à l'origine de la luminescence, et qu'il peut être un ion, une molécule ou encore une partie d'une molécule.

Toutefois, la sensibilité vis-à-vis de la température varie d'un composé à un autre, c'est-à-dire que les variations de propriétés peuvent être plus ou moins importantes, et de ce fait seuls certains sont intéressants et étudiés en tant que

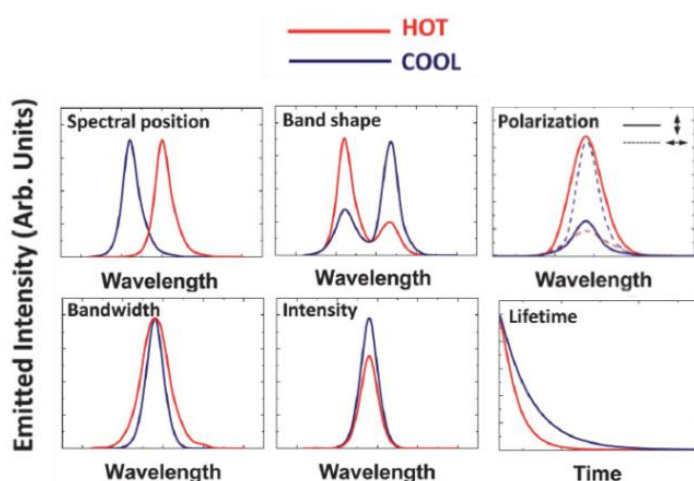


Figure 1.1 : Représentation schématique des variations de propriétés de luminescence en fonction de la température, issu de Jaque & Vetrone⁶.

capteur thermique. Différents paramètres de luminescence sont susceptibles de varier avec la température comme la largeur de la bande d'émission, la position du pic, l'intensité d'émission, la durée de vie ou encore la polarisation (figure 1.1).

La largeur d'une bande d'émission dépend des propriétés intrinsèques du fluorophore (origine de l'émission, degré de désordre). Lorsque la température augmente, la densité de phonons augmente également, ainsi la bande d'émission s'élargie.

La position spectrale du pic d'émission est déterminée par la différence énergétique des niveaux impliqués dans la transition électronique à l'origine de la luminescence. Par conséquent, une variation de la position spectrale peut avoir de multiples origines en fonction du système étudié comme la variation de l'énergie des niveaux électroniques, la dilatation du réseau cristallin ou encore la variation de l'indice de réfraction.

Il est possible de déterminer la température à partir des propriétés de polarisation des fluorophores. Lorsque des molécules sont excitées par une lumière polarisée, seules les molécules dont le moment dipolaire de transition est proche de la direction de polarisation de cette lumière sont excitées. La durée de vie de l'état excité, et la polarisation de la molécule peuvent varier à cause du mouvement brownien, mais aussi des vibrations de torsion, ou suite à des transferts d'énergie. Ainsi, la direction de polarisation de l'émission de luminescence dépend de la liberté de rotation. Les phénomènes à l'origine de la dépolarisation sont amplifiés quand la température augmente. Il est donc possible de remonter à la température en étudiant la polarisation de l'émission. La dépolarisation dépend de la taille du fluorophore mais aussi de sa polarisation intrinsèque et de son anisotropie, expliquant que ce phénomène n'est étudié que pour certains types de fluorophores comme par exemple la fluoresceine⁶.

Lorsqu'un matériau est excité, celui-ci peut se désexciter par voie radiative ou par voie non radiative. Quand la température augmente, la probabilité de transition non radiative augmente au détriment de la probabilité de transition radiative. Ainsi, généralement le rendement quantique et donc l'intensité de luminescence diminue quand la température augmente. La dépendance en

température peut être cependant bien plus complexe en fonction du type de matériau ou de molécule étudiés. En effet, l'augmentation de température peut également induire d'autres transitions engendrant la désexcitation, mais aussi permettre l'interaction entre molécules du fait de l'agitation thermique. Les deux cas de figure induisent le quenching (l'inhibition) de la luminescence.

D'autres phénomènes peuvent avoir pour conséquence l'inhibition de la fluorescence tels que l'absorption de la fluorescence émise par le fluorophore (réabsorption interne), ou encore un phénomène de dégradation photo-induite, notamment suite à des réactions photochimiques (pour des composés organiques, le plus souvent venant de l'oxygène). De plus, lorsque l'on étudie l'évolution d'une seule bande d'émission, les conditions de mesures peuvent impacter directement l'intensité de luminescence. Afin de pallier aux variations dues au dispositif expérimental, une méthode dite FIR (Fluorescence Intensity Ratio) est très couramment utilisée. Elle consiste à comparer l'intensité de luminescence de différents niveaux proches en énergie. L'intensité d'émission due aux transitions de ces deux niveaux va être influencée de la même manière quel que soit le dispositif expérimental. Dans la littérature, la plupart des systèmes utilisant cette méthode ont pour fluorophore des ions lanthanides trivalents (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}). En effet, ces ions ont la propriété de posséder certains niveaux énergétiques ayant une différence en énergie suffisamment faible. Si cette énergie est proche ou inférieure à $k_B T_A$ (avec k_B la constante de Boltzmann et T_A la température ambiante), on dit que ces niveaux électroniques sont couplés thermiquement. Dans ce cas, une faible variation de la température peut induire un changement drastique dans la répartition électronique, modifiant le ratio des intensités de ces deux états. Ce phénomène est illustré figure 1.2.

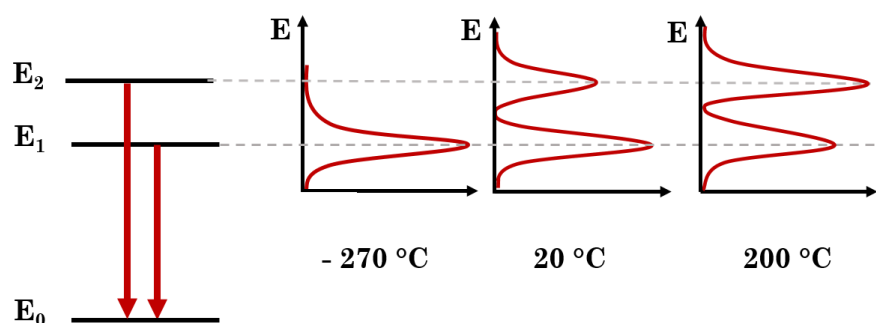


Figure 1.2 : Schéma représentatif de l'évolution du spectre d'émission en fonction de la température d'un composé ayant deux niveaux émissifs proches en énergie.

L'étude de la variation du temps de vie de luminescence est également très courante. Le temps de vie de luminescence est défini comme le temps que met l'intensité d'émission à décroître de $1/e$ (dans le cas d'un déclin mono-exponentiel) par rapport à sa valeur initiale après une excitation optique, très souvent une impulsion laser. Il est possible de relier l'intensité de luminescence I_t au temps de vie τ selon :

$$I_t = I_0 e^{(-t/\tau)}$$

Avec I_0 l'intensité de luminescence au temps $t = 0$.

Contrairement au cas de la mesure de l'intensité d'émission, l'étude de la variation du temps de vie ne dépend pas des conditions expérimentales (variation du signal ou fluctuations de l'intensité de la source excitatrice). De plus, une variation de la concentration en espèces luminescentes ne va pas directement impacter le temps de vie, à condition que les espèces luminescentes soient stables lorsque la concentration varie (pas de création d'agrégats ou de déplacement d'équilibre induisant une réaction). Ainsi, dans le cas de cette méthode, l'étude d'une seule bande d'émission est suffisante. Cependant, le dispositif expérimental est plus sophistiqué dans le cas de l'étude des temps de vie que dans celui des intensités. En effet, une source pulsée est nécessaire. Afin de limiter le coût du dispositif et de faciliter la détection, les composés étudiés doivent avoir un temps de déclin de luminescence relativement long ($> 1 \mu s$). Enfin, le déclin de luminescence ayant une allure mono-exponentielle est un cas idéal. Dans la littérature, on retrouve de nombreux exemples montrant des déclins d'allure multi-exponentielle, rendant plus complexes les exploitations et attestant d'un mécanisme de désexcitation à plusieurs voies.

III.2) Estimation des performances et comparaisons des systèmes

Il existe des critères utilisés systématiquement dans la littérature^{1,8} afin d'estimer les performances des différents capteurs thermiques, les plus courants étant la sensibilité, la résolution, la répétabilité, et la réversibilité. Dans le cas de la thermométrie basée sur la luminescence des matériaux, la température n'est pas directement mesurée, mais des paramètres caractéristiques de la luminescence sont étudiés (intensité, temps de vie, position spectrale...). L'exploitation des mesures

permet, après calibration en amont du système, de déduire la valeur de la température.

La sensibilité, notée S , est définie comme la valeur absolue de la dérivée partielle du paramètre étudié (noté Δ) en fonction de la température soit :

$$S = \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right|$$

La sensibilité est exprimée en unité du paramètre étudié par °C. Aussi, afin de pouvoir comparer les performances de systèmes utilisant des paramètres d'étude différents, on définit également la sensibilité relative (S_r) telle que :

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right|$$

La sensibilité relative est exprimée en °C⁻¹, elle est souvent présentée sous la forme d'un pourcentage % °C⁻¹. Typiquement, on peut parler de sonde thermique performante lorsque sa sensibilité est supérieure à 1 % °C⁻¹. Par la suite, lorsqu'on parlera de sensibilité, il s'agira de la sensibilité relative.

La résolution en température, notée ΔT , correspond à la plus petite variation de température provoquant une variation perceptible de la valeur de l'indicateur étudié. On la définit ainsi :

$$\Delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\sigma}{\Delta}$$

Avec S_r la sensibilité, σ l'écart type sur la mesure et Δ le paramètre mesuré. Elle est exprimée en °C, et dépend des conditions de mesure et notamment du rapport signal sur bruit du système de mesure. Expérimentalement, l'écart type est calculé à partir d'une série de mesures répétées dans les mêmes conditions et avec la même instrumentation. Plus la valeur de l'écart type est faible, meilleure sera la répétabilité de la mesure.

De même il est possible d'évaluer la réversibilité d'un système en effectuant des mesures cycliques à deux températures différentes et en comparant les valeurs mesurées à chaque cycle. Plus les valeurs à une température donnée sont proches, plus le caractère réversible du système sera important.

IV. Nanothermomètres luminescents dans la littérature

Un matériau luminescent pour des applications en tant que capteur thermique doit posséder différentes caractéristiques essentielles. Il doit tout d'abord avoir une intensité d'émission élevée afin d'être facilement détectable, ce qui limitera le coût du système de détection. Une haute sensibilité à la température dans les gammes souhaitées est une caractéristique essentielle de ce genre de matériau. Le matériau doit également être photostable, c'est-à-dire qu'il ne doit pas se dégrader ni voir ses propriétés de luminescence être altérées suite à une irradiation prolongée. Il doit également être disponible commercialement ou simple à synthétiser. Enfin, dans le cas d'applications *in vivo*, le matériau doit pouvoir être excité et émettre dans une gamme spectrale restreinte. En effet, les tissus biologiques ont la capacité de réémettre naturellement de la lumière après excitation dans le domaine UV ou visible, ce phénomène est appelé autofluorescence des tissus. Si le matériau est excité après injection, une excitation dans ces gammes spectrales engendrera ce phénomène. Le signal collecté proviendra donc de la sonde mais aussi de l'autofluorescence des tissus ce qui altèrera donc la réponse du capteur thermique. Une excitation dans une des fenêtres de transparence des tissus biologiques c'est-à-dire dans l'infrarouge ou proche infrarouge, permettra de minimiser ce type de phénomènes, mais également de pénétrer plus profondément dans les tissus et par conséquent de sonder des zones en dessous de la surface de l'épiderme¹⁰.

Beaucoup de composés répondent à ces critères. Dans cette partie, nous détaillerons les composés les plus étudiés dans la littérature : les semiconducteurs (Quantum Dots), les composés organiques, les polymères, les composés à base de terre rares et les composés à base de métaux de transition.

IV.1) Les quantum dots

IV.1.1) Rappels sur les quantum dots

Les propriétés d'absorption et d'émission de nanocristaux semiconducteurs (aussi appelés quantum dots) sont drastiquement modifiées lorsqu'ils sont confinés à l'échelle nanométrique. Ainsi, ils ont la particularité d'avoir une couleur dépendante de leur taille ou de leur forme¹¹ (voir figure 1.3).

Ce phénomène s'explique par le confinement quantique des électrons. Ce dernier entraîne une modification très profonde de la structure électronique, les niveaux d'énergie sont discrétisés contrairement au matériau massif présentant un continuum d'énergie. La différence énergétique entre la bande de conduction et la bande de valence est d'autant plus importante que la taille des nanocristaux diminue. L'excitation par des photons d'énergie égale ou supérieure au gap énergétique de ces quantum dots entraîne la création d'une paire électron-trou appelée exciton. Les électrons et les trous sont ainsi libres de se mouvoir au sein du nanocristal mais ils sont cependant confinés spatialement. Ils peuvent se recombiner en émettant un photon de longueur d'onde inversement proportionnelle à la valeur du gap énergétique. Le rendement quantique de fluorescence des quantum dots est très élevé (en moyenne 90 %) ¹², et ces derniers présentent également l'avantage d'avoir une gamme spectrale d'excitation très large.

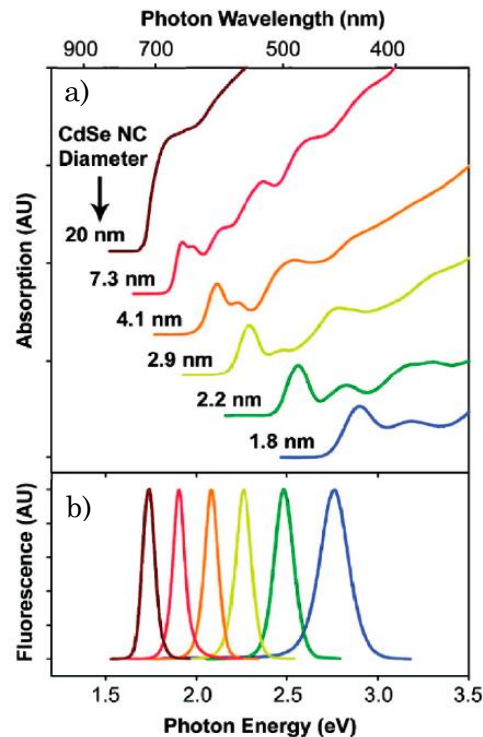


Figure 1.3 : Spectres d'absorption a) et d'émission b) de quantum dots CdSe/ZnS cœur/coquille dont le diamètre du cœur varie de 1,8 à 20 nm, issu de Chou *et al.* ¹¹.

IV.1.2) Quantum dots et thermométrie

La luminescence des quantum dots (QDs) est également dépendante de la température. Par exemple, les travaux de Liang *et al.* ¹³ montrent que l'intensité de

fluorescence diminue lorsque la température augmente pour des particules de CdTe dans un système ordonné composé d'une alternance de monocouches d'hydroxyde et de QDs de CdTe superposées successivement (figure 1.4a). Un décalage vers le rouge du maximum du pic d'émission est observé (figure 1.4b) lorsque la température augmente conjointement à la diminution de l'intensité. On notera que la mise en forme n'influence pas les propriétés de luminescence, et que le même type d'observations peut être obtenu sur des QDs en solution par exemple (voir tableau récapitulatif 1.2). Ce système montre donc la possibilité de déduire la valeur de la température en fonction de l'intensité de luminescence ou de la position spectrale. D'autres types de quantum dots sont également étudiés dans la littérature pour la dépendance de leurs propriétés de luminescence à la température, comme par exemple les nanocristaux à base de cadmium et de sélénium (CdSe) ou zinc et de soufre (ZnS) mais également des systèmes plus complexes de type cœur/coquille.

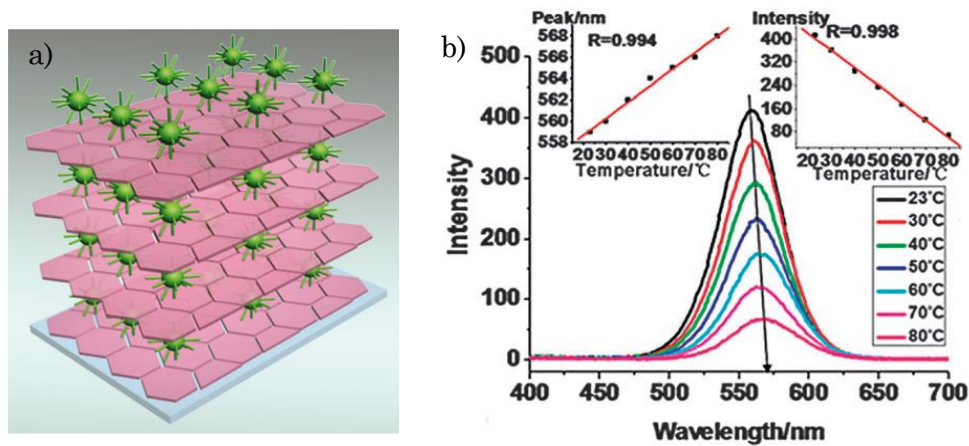


Figure 1.4 : a) Représentation schématique du système étudié (en vert les QDs et en rose les monocouches d'hydroxydes) b) Spectres de luminescence à différentes températures. Les deux droites en encadrés montrent respectivement la variation linéaire de la position spectrale et de l'intensité dans cette gamme de température, adapté de Liang *et al.*¹³.

Pour s'affranchir des problèmes liés au dispositif expérimental, d'autres études exploitent la méthode FIR en dopant les nanocristaux avec un cation luminescent afin d'obtenir deux bandes d'émission distinctes. C'est le cas par exemple dans les travaux de Vlaskin *et al.*¹⁴ qui présentent des quantum dots de type cœur coquille dopés au Mn^{2+} ($Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnCdSe$). Le spectre d'émission de ce type de système présente deux bandes, la première centrée à 580 nm correspondant à l'émission du l'ion Mn^{2+} et la seconde centrée à 500 nm provenant de la désexcitation

radiative de l'exciton (figure 1.5a). Comme représenté sur la figure 1.5b, l'émission à 223 K (-50 °C) est dominée par la transition associée à l'ion dopant Mn^{2+} . En revanche lorsque que la température augmente, la contribution de la transition excitonique augmente au détriment de la transition associée à l'ion Mn^{2+} . Ces données mettent en évidence le transfert de la population électronique d'un état excité à un autre en fonction de la température. Sur la figure 1.5c est tracée, en fonction de la taille des nanoparticules, la variation du ratio de l'intégration de l'intensité du pic excitonique sur l'intégration de l'intensité totale du spectre de photoluminescence. Ainsi cette courbe confirme la bonne sensibilité du système ($0,9 \% ^\circ C^{-1}$) vis-à-vis de la température. De plus, cette étude a été réalisée sur des particules cœur/coquille de différentes tailles, et il s'avère qu'il est possible d'ajuster la gamme de température sur laquelle le système est sensible en fonction de la taille des particules. Le développement de ce genre de système nécessite d'ajuster la position en énergie des niveaux électroniques des ions dopants avec le gap énergétique de la matrice. L'utilisation d'un système de type cœur / coquille facilite cette optimisation. En effet, tandis que le taux de dopant peut être ajusté durant la synthèse du cœur, la taille de la particule, directement liée à la valeur du gap énergétique, peut elle être ajustée en fonction de l'épaisseur de la coquille.

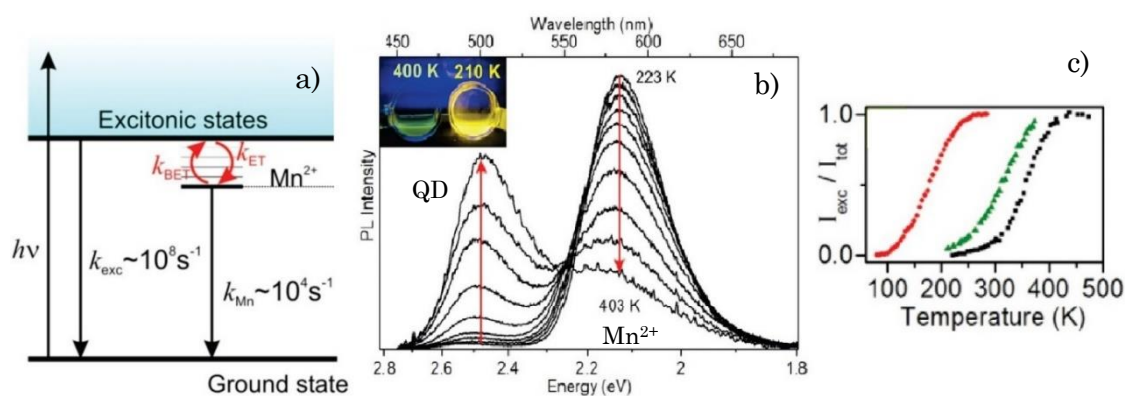


Figure 1.5 a) Représentation schématique des niveaux électroniques de quantum dots dopés Mn^{2+} ainsi que des transitions pouvant avoir lieu après excitation b) Spectre d'émission à différentes températures de particules de type $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnCdSe$ après excitation UV c) Variation du rapport des intensités en fonction de la température pour différentes tailles de particule (rouge : diamètre du cœur 4,5 nm épaisseur de la coquille 1 nm, vert : diamètre du cœur 4 nm épaisseur de la coquille 0,6 nm, et noir : diamètre du cœur 3,7 nm épaisseur de la coquille 0,4 nm, adapté de Vlaskin *et al.*¹⁴.

Les variations du temps de vie de fluorescence des quantum dots, de l'ordre de la nanoseconde sont également étudiées en fonction de la température. Par exemple, Haro-González *et al.*¹⁵ ont étudiés des QDs de tellure de cadmium en solution colloïdale. Dans ce travail, les courbes de déclin de fluorescence ont été enregistrées à différentes températures. Plus la température augmente, plus le temps de vie (extrait des courbes de déclin) diminue (figure 1.6). Plusieurs phénomènes peuvent en être à l'origine. Tout d'abord, le temps de vie peut diminuer du fait de l'augmentation de la probabilité de désexcitation non radiative avec la température. En effet, une élévation de température a pour conséquence la dilatation des quantum dots et donc une réduction du gap énergétique entre les niveaux électroniques. La probabilité de désexcitation non radiative des excitons vers les états pièges de surface augmente du fait de la diminution du gap énergétique entre les niveaux excités et les niveaux pièges¹⁵. Dans ce type de système, le temps de vie de fluorescence est court, ce qui ne facilite pas la détection et limite la précision de mesure. On notera également qu'il est délicat pour des temps de vie aussi courts de mettre en place un système de détection portatif pour effectuer des mesures à l'extérieur du laboratoire. De plus, la gamme de température reste restreinte bien qu'en accord avec les gammes de températures souhaitées pour des applications biomédicales. Il est possible à l'aide de la sensibilité et de l'écart type sur la mesure de déterminer la résolution en température. Elle est comprise dans le cas de ce système entre 2 et 5 °C en fonction de la température. Ainsi ces QDs n'ont pas une résolution en température suffisante pour la détection d'anomalies thermiques, mais sont de potentiels candidats pour la mesure de température à l'échelle locale avec une précision comprise entre ± 2 °C et ± 5 °C.

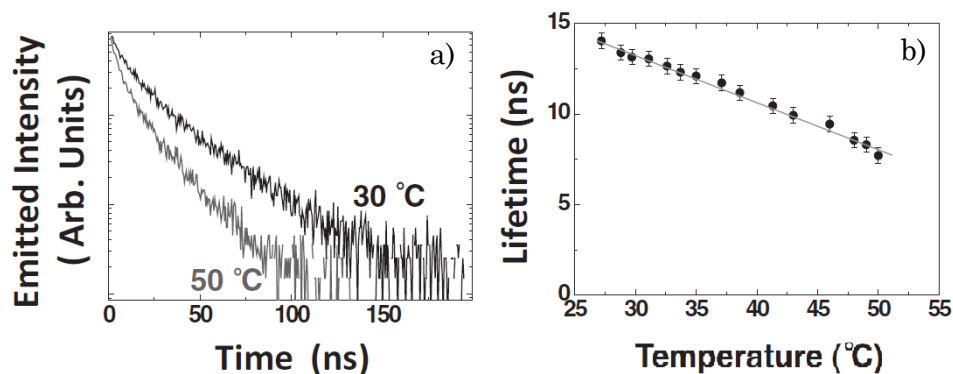


Figure 1.6 : a) Déclins de luminescence de particules de CdTe de 1 nm de diamètre à 30 °C et à 50 °C b) Variation du temps de vie en fonction de la température, adapté de González *et al.*¹⁵.

Il y a certains autres inconvénients à l'utilisation de quantum dots en tant que sonde thermique. Les quantum dots sont en effet très toxiques¹⁶⁻¹⁸, de même que les précurseurs nécessaires à leur synthèse (précurseurs de cadmium, sélénium, tellure). De plus, Zhao *et al.*¹⁹ ont montré une stabilité limitée à long terme. Des effets de surface indésirables notamment la perte de ligands ou l'oxydation de ceux-ci peuvent survenir et induire des changements dans la réponse du signal étudié à différentes températures. Aussi, certains de ces systèmes voient leurs propriétés de luminescence irréversiblement changées suite à l'irradiation trop longue et/ou trop intense de la source excitatrice (photo-blanchiment) ou encore suite à une augmentation trop élevée de la température. Sur la figure 1.7 est représentée la variation de l'intensité de fluorescence au cours de plusieurs cycles de montée et descente en température. Les auteurs expliquent la diminution de l'intensité lorsque la température augmente au sein d'un même cycle par l'augmentation de la probabilité de transition du niveau excité vers les niveaux pièges, suivie par la désexcitation non radiative vers le niveau fondamental. D'autre part, la diminution de l'intensité de luminescence d'un cycle à l'autre est expliquée par la création thermiquement induite et irréversible de nouveaux niveaux pièges. Dans ce cas, un transfert énergétique est possible du niveau excité vers les nouveaux niveaux pièges suivi également d'une désexcitation non radiative. La création de nouvelles voies de désexcitation implique une diminution de la probabilité de transition radiative et donc une diminution de l'intensité d'émission.

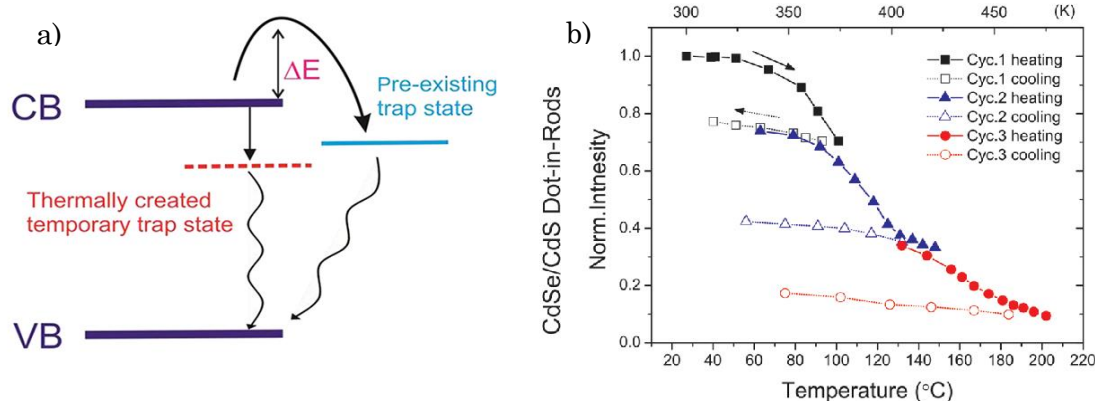


Figure 1.7 : a) Représentation schématisée des niveaux d'énergie b) Variation de l'intensité en fonction de la température au cours de plusieurs cycles de montée et descente en température, adapté de Zhao *et al.*¹⁹.

Le tableau 1.2 recense de manière non exhaustive les différents types de quantum dots étudiés dans la littérature en tant que sonde thermique. De manière

générale, les QDs permettent de sonder la température sur des gammes restreintes autour de l'ambiante. Bien que les sensibilités soient relativement compétitives, le principal frein reste la toxicité de ce type de nanomatériaux.

Tableau 1.2 : Quantum Dots étudiés dans la littérature en tant que capteur thermique.

Nanothermomètre	Paramètre étudié	Sensibilité maximale	Gamme de température	Réf
CdSe/ZnS	Intensité	1,3 % °C ⁻¹	5 °C → 40 °C	²⁰
Zn_{0,99}Mn_{0,01}Se/ZnCdSe	Ratios d'Intensités	0,9 % °C ⁻¹	-50 °C → 130 °C	¹⁴
CdSe	Intensité	-	30 °C → 70 °C	²¹
CdTe	Position spectrale	-	25 °C → 75 °C	²²
CdTe	Temps de vie	1,7 % °C ⁻¹	25 °C → 50 °C	¹⁵
CdTe-couches hydroxydes	Intensité	1,47 % °C ⁻¹	23 °C → 80 °C	¹³

IV.2) Les composés organiques et polymères

Il existe de nombreux composés organiques dont les propriétés de luminescence sont utilisées pour déterminer la température. C'est le cas, par exemple, des composés de la famille de la rhodamine. Leur utilisation est très répandue du fait de leur stabilité chimique mais aussi de leur haut rendement quantique de luminescence. Leur luminescence dépend de plusieurs facteurs environnementaux comme le solvant, la concentration ou encore le pH, mais également la température.

Comme expliqué précédemment, l'intensité de luminescence diminue lorsque la température augmente. Ce phénomène peut être dû à l'augmentation de la probabilité de désexcitation non radiative, mais aussi à la variation de la symétrie de la molécule induite par le changement de température, ayant pour conséquence la diminution de la probabilité de transition radiative.

Ross *et al.*²³ ont étudié les variations de l'intensité de fluorescence de la rhodamine dans l'eau en fonction de la température. La sensibilité obtenue est d'environ 2,3 % °C⁻¹. L'utilisation de la rhodamine permet d'explorer la gamme de

température de l'ambiante à 90 °C avec une précision d'environ 0,8 °C. Elle est utilisée dans la cartographie thermique de systèmes microfluidiques mais ne permet pas une résolution spatiale supérieure au micromètre. De plus, les molécules organiques présentent l'inconvénient de s'agréger et de ne pas conserver une concentration homogène sur l'ensemble du système étudié. Ce phénomène peut engendrer des modifications de l'intensité du fait de la répartition hétérogène des molécules mais il peut également se produire des phénomènes d'extinction de luminescence suite à l'interaction entre les molécules (délocalisation et transfert d'électrons entre molécules).

L'étude de la variation du temps de vie de luminescence de la rhodamine en fonction de la température est également répertoriée dans la littérature²⁴. De même, de nombreuses autres molécules organiques luminescentes sont étudiées en tant que capteur thermique (fluoresceine²⁵, pyranine²⁶,...). Cependant, leur luminescence dépend drastiquement du milieu dans lequel elles se trouvent. De plus, elles sont sensibles au photo-blanchiment, du fait de réactions radicalaires irréversibles en présence d'oxygène, conduisant à long terme à l'extinction de la luminescence.

Les polymères luminescents sont également étudiés du fait de leur bonne solubilité dans l'eau²⁷⁻³⁰. Ils ont généralement un faible rendement quantique de luminescence. L'intensité de luminescence est affectée par le microenvironnement de la macromolécule luminescente. En effet, elle peut varier en fonction de la symétrie mais aussi du nombre de liaisons chimiques avoisinantes. C'est pourquoi un changement des propriétés structurales du polymère engendrera une variation de l'intensité de luminescence.

Uchiyama *et al.*²⁷ présentent l'étude d'un polymère luminescent ayant une transition de phase aux alentours des 30 °C. Ainsi, l'intensité de luminescence augmente drastiquement lorsque la température augmente du fait du changement environnemental thermo-induit (figure 1.8). Une limitation de ce type de système est, outre les phénomènes de photo-blanchiment cités ci-avant, l'absence de référence intrinsèque au système. En effet, les auteurs n'étudient que la variation d'une seule bande d'émission. Cependant, la variation importante de l'intensité d'émission sur une faible gamme de température associée au changement de phase indique que le système est très sensible.

D'autres types de composés^{6,7} peuvent également être utilisés comme des complexes métal-ligand (Ru(phen)_3^{31} , Ru(bpy)_3^{32} , $\text{Ir(ppy)}_2(\text{carbac})^{33}\dots$), ou des protéines (GFP : green fluorescent protein^{34,35}). Ils ne seront pas détaillés ici, du fait respectivement de l'inhibition de leur luminescence en présence d'oxygène et des fluctuations significatives de la luminescence en fonction du pH (induite par des réactions réversibles de protonation).

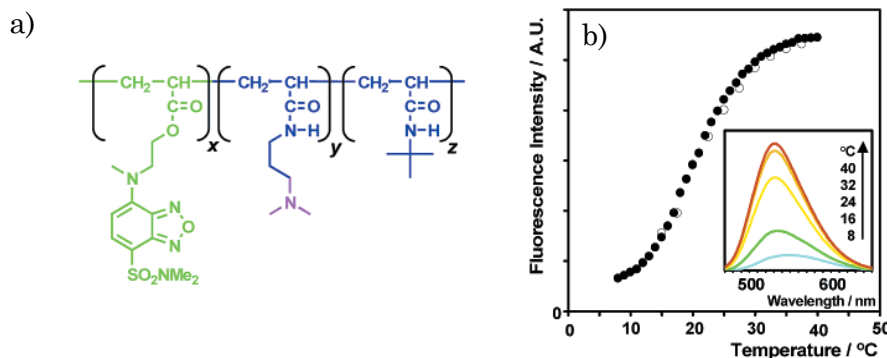


Figure 1.8: a) Structure du polymère étudié b) Variation de l'intensité d'émission en fonction de la température, l'encadré montre les spectres d'émission à différentes températures, adapté de Uchiyama *et al.*²⁷.

IV.3) Les composés à base de terre rare

IV.3.1) Intérêt des terres rares en thermométrie

Les nanothermomètres luminescents à base d'ions lanthanides ou par extension de terres rares présentent de nombreux avantages tels que leur stabilité chimique et physique, leur faible toxicité, leur raie d'émission étroite. Comme ions dopants, les terres rares se retrouvent le plus souvent sous leurs formes divalentes ou trivalentes. Les ions optiquement actifs sont les ions à couches 4f incomplètes et de configuration électronique : $[\text{Pd}] 4f^n 5s^2 5p^6$ ou $[\text{Xe}] 4f^n$. Les transitions optiques correspondant aux transitions $4f \rightarrow 4f$ sont peu élargies et se présentent donc sous forme de raies fines sur les spectres d'absorption et d'émission. En effet, l'extension radiale des fonctions d'onde associées aux électrons situés dans les orbitales 4f est plus faible que celle des électrons externes 5s et 5p, lesquels jouent le rôle d'écran. Autrement dit, les niveaux énergétiques des électrons de la couche 4f des ions liés sont proches des niveaux énergétiques de l'ion libre. Ils ne sont pas sensibles aux variations de champ cristallin ni aux vibrations du réseau (couplage électron-phonon).

La plupart des composés dopés terres rares possèdent des niveaux proches en énergie et donc couplés thermiquement. Lorsque ces niveaux sont des niveaux émetteurs, une faible variation de la température va induire un changement dans la répartition électronique au sein des niveaux, et modifier le rapport des intensités des pics correspondants.

IV.3.2) Terres rares et up-conversion

La plupart des composés dopés terres rares présentent des propriétés d'up-conversion (aussi appelé conversion ascendante). Dans ce processus, deux photons sont absorbés simultanément sous excitation. Puis, le matériau se désexcite en émettant un photon de longueur d'onde inférieure à celle de l'excitation. Les matériaux à up-conversion s'avèrent être très attractifs dans le cas d'applications biologiques (à 810 ou 980 nm). En effet, ils peuvent permettre une excitation dans la fenêtre de transparence des tissus biologiques. Travailler dans cette gamme de longueur d'onde faciliterait donc une pénétration plus profonde dans les tissus, une meilleure résolution spatiale, mais aussi de s'affranchir du phénomène d'auto fluorescence des tissus.

Dans la littérature, parmi les matériaux proposés pour l'up-conversion on retrouve très souvent des matrices d'oxyde ou des matrices fluorées au sein desquelles sont incorporées des ions luminescents en qualité de dopant³⁶⁻³⁸. L'utilisation de nanothermomètres en biologie a été pour la première fois mise en évidence par Vetrone *et al.*³⁹ avec l'étude de matériaux de type NaYF₄ co-dopé Yb³⁺, Er³⁺ (figure 1.9). L'intérêt de l'utilisation de dopants en tant que centres luminescents réside dans le fait qu'ils sont incorporés dans les nanoparticules et donc peu sensibles au photo-blanchiment. Pour que le dopage soit optimal, il est cependant important de s'assurer de la bonne insertion des ions au sein de la matrice afin qu'ils ne diffusent pas vers la surface et que l'émission reste inchangée. Il est donc nécessaire, d'une part que le diamètre des ions luminescents soit en accord avec la taille des sites cristallographiques dans lesquels ils peuvent potentiellement s'insérer, mais également que l'électroneutralité au sein de la matrice soit respectée.

La figure 1.9a représente le diagramme simplifié des niveaux d'énergies des ions dopants Yb^{3+} et Er^{3+} . Le coefficient d'extinction molaire de l'ion Yb^{3+} est dix fois plus grand que celui de l'ion Er^{3+} . Il va donc être préférentiellement excité par un laser de longueur d'onde 920 nm. L'état excité $^2\text{F}_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} est en résonance en énergie avec l'état $^4\text{I}_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} . Un transfert énergétique entre ces deux ions est donc possible permettant de peupler les états plus hauts en énergie. L'émission se fait à partir de deux états en équilibre thermique : les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ correspondant respectivement aux bandes centrées à 525 et 545 nm. L'intensité relative des deux niveaux d'énergie est donc étudiée en fonction de la température (figure 1.9b). On notera que les auteurs ont choisi ici de prendre en compte les intensités relatives à la longueur d'onde associée au milieu du pic, ce qui peut augmenter l'incertitude sur la mesure par rapport à une mesure au sommet du pic.

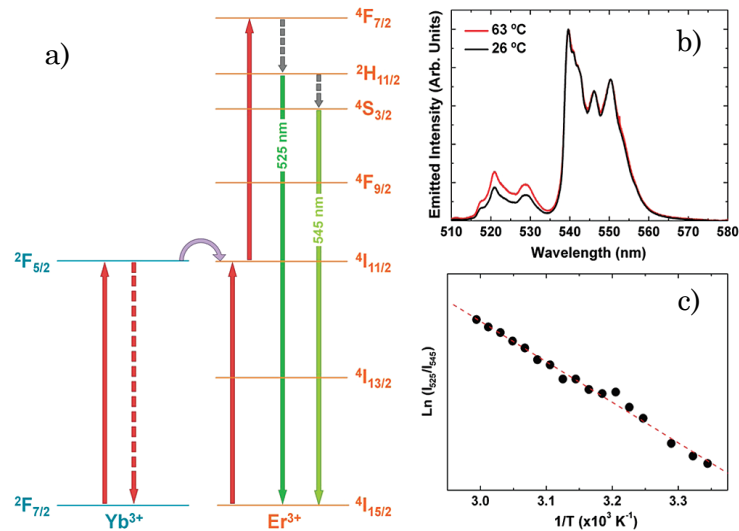


Figure 1.9 : a) Représentation schématique de l'excitation et la désexcitation au sein de nanoparticules à up-conversion b) Spectres d'émission en solution aqueuse à deux températures différentes après excitation à 920 nm c) Ratio des intensités des pics à 525 et 545 nm en fonction de $1/T$, Vetrone *et al.*³⁹.

IV.3.3) D'autres matrices dopées aux terres rares pour la thermométrie

Nikolic *et al.*⁴⁰ se sont intéressés à un autre type de matériau dopé terres rares présentant des propriétés intéressantes en thermométrie. Il s'agit de nanoparticules d'oxyde de titane dopées Eu^{3+} . Ce type de nanoparticules présente l'avantage d'être peu coûteux et stable chimiquement.

Sur le spectre d'émission représenté figure 1.10b, on distingue deux bandes. La première centrée à 438 nm correspond à l'émission de la matrice, et plus précisément à la transition électronique d'un niveau piège excité vers la bande de valence. L'intensité de cette bande varie peu avec la température. La faible diminution de l'intensité est principalement due aux variations de la position des niveaux (dilatation thermique) et donc à la variation du gap énergétique lorsque la température augmente. Cette légère sensibilité à la température fait donc de cette bande une excellente référence pour la méthode des ratios d'intensités. La deuxième bande d'émission est une bande fine et résolue caractéristique de l'ion europium (III). Contrairement à la première bande, elle est sensible à la température. Autrement dit, plus la température augmente plus l'intensité d'émission diminue. Cependant, l'émission de l'ion Eu^{3+} est peu sensible à la température, ce phénomène peut alors être dû à la diminution de la probabilité de transfert entre la matrice et l'ion Eu^{3+} (figure 1.10a). La sensibilité maximale de ces matériaux est de $2,43 \% ^\circ\text{C}^{-1}$. Elle est donc compétitive par rapport aux autres capteurs de température recensés dans la littérature. Ce sont donc d'excellents candidats pour la mesure de température à l'échelle nanométrique.

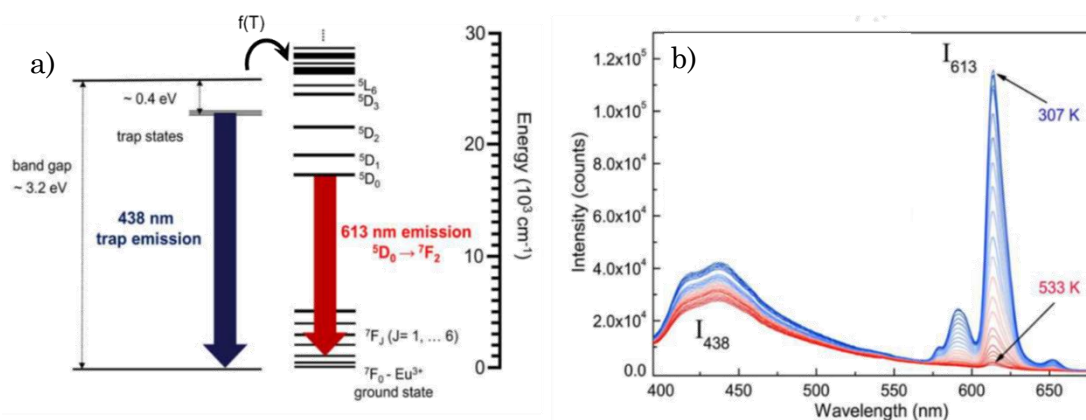


Figure 1.10 : a) Représentation schématique des niveaux énergétiques du système $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ b) Spectres d'émission à différentes températures sous excitation à 360 nm, adapté de Nikolic *et al.*⁴⁰.

D'autres types de nanothermomètres à base de terres rares sont répertoriés dans le tableau 38.9. La sensibilité et la gamme de température sur laquelle leurs variations de propriétés sont étudiées sont également présentées ainsi que les domaines spectraux sur lesquels ces systèmes peuvent être utilisés.

Chapitre 1 : Thermométrie à l'échelle nanométrique

Tableau 1.3 : Liste des principaux composés dopés terres rares de taille nanométrique étudiés en tant que capteurs thermiques.

Nanothermomètre	Paramètre étudié	Sensibilité maximale	Gamme de température	Longueurs d'onde	Réf
NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺	Ratios d'intensités	-	26 → 63 °C	$\lambda_{exc} = 920 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 525, 545 \text{ nm}$	39
NaYF₄:Nd³⁺	Ratios d'intensités	0,12 % °C ⁻¹	0 → 150 °C	$\lambda_{exc} = 920 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 525, 545 \text{ nm}$	41
TiO₂:Eu³⁺	Ratios d'intensité et Temps de vie	2,43 % °C ⁻¹	34 → 226 °C	$\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 438, 613 \text{ nm}$	40
NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺/NaYF₄:Pr³⁺ cœur/coquille	Ratios d'intensités	1,53 % °C ⁻¹	29 → 337 °C	$\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 646, 696 \text{ nm}$	38
BaYF₅:Dy³⁺	Ratios d'intensités	1,22 % °C ⁻¹	20 → 520 °C	$\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 455, 478 \text{ nm}$	42
Y₃Al₅O₁₂:Nd³⁺	Ratios d'intensités	0,15 % °C ⁻¹	15 → 70 °C	$\lambda_{exc} = 808 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 938, 945 \text{ nm}$	43
NaNbO₃:Tm³⁺,Yb³⁺	Ratios d'intensités	0,08 % °C ⁻¹	24 → 80 °C	$\lambda_{exc} = 940 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 480, 486 \text{ nm}$	44
LaF₃:Nd³⁺@LaF₃:Yb³⁺	Ratios d'intensités	1,53 % °C ⁻¹	29 → 37 °C	$\lambda_{exc} = 790 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 1000, 1350 \text{ nm}$	45
LiLaPO₄:Nd³⁺,Yb³⁺	Ratios d'intensités	0,3 % °C ⁻¹	-180 → 390 °C	$\lambda_{exc} = 808 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 870, 980, 1050 \text{ nm}$	46
YVO₄:Er³⁺,Yb³⁺	Ratios d'intensités	1,17 % °C ⁻¹	29 → 210 °C	$\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 524, 554 \text{ nm}$	37
Gd₂O₃:Nd³⁺	Ratios d'intensités	1,75 % °C ⁻¹	15 → 50 °C	$\lambda_{exc} = 580 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 820, 870 \text{ nm}$	47
GdTl₂O₇:Dy³⁺	Ratios d'intensités	1,5 % °C ⁻¹	20 → 170 °C	$\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 483, 456 \text{ nm}$	48
Gd₂O₃:Nd³⁺	Temps de vie	0,23 % °C ⁻¹	30 → 120 °C	$\lambda_{exc} = 808 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 1350 \text{ nm}$	49
SrF₂:Yb³⁺,Tm³⁺@Y@Yb³⁺,Er³⁺,Nd³⁺@Nd³⁺	Ratios d'intensités	1,62 % °C ⁻¹	20 → 60 °C	$\lambda_{exc} = 806 \text{ nm}$ $\lambda_{em} = 980, 1060 \text{ nm}$	50

IV.4) Les composés à base de métaux de transition

Peu de matériaux de taille nanométrique sont répertoriés dans la littérature pour des études thermométriques. En revanche, on recense un grand nombre de matrices d'oxydes de taille micrométrique dans lesquelles sont insérés en qualité de dopants des métaux de transition, et plus particulièrement le chrome (III)^{51–58}. Ce type de matériaux, tout comme les composés à base de terres rares, ont l'avantage d'être stables vis-à-vis de la photodégradation.

Historiquement, le Rubis de composition $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ a été étudié pour le contrôle de la température du fait de la variation des propriétés du spectre d'émission^{59,60} (ratio des intensités de raie ou largeur de bande), mais aussi de la variation du temps de vie de luminescence de l'ion Cr^{3+} ⁶¹. Il est utilisé pour le contrôle de la température au sein du micro-onde (Anton Paar) utilisé pour la synthèse de nanoparticules dans cette thèse. D'autres exemples seront présentés dans cette partie.

IV.4.1) Etude du temps de vie en fonction de la température

L'étude de la variation du temps de vie en fonction de la luminescence est davantage étudiée pour les composés à base de métaux de transition que pour les matériaux dopés terres rares. Venturini *et al.*⁵⁷ ont par exemple étudié le composé $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Cr}^{3+}$ (YAB: Cr^{3+}). Après excitation dans le visible (diode laser de longueur d'onde 405 nm), les auteurs obtiennent les spectres de déclin de fluorescence entre 5 °C et 180 °C présentés sur la figure 1.11.

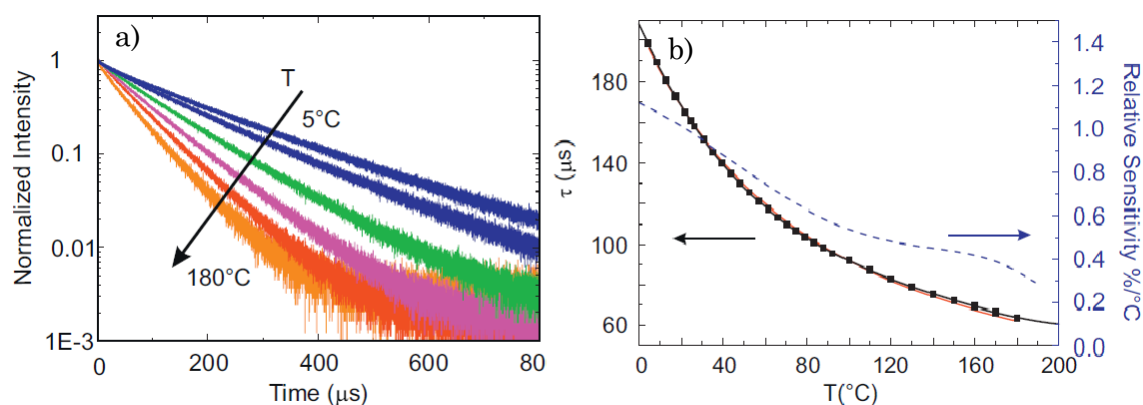


Figure 1.11 : a) Spectres de déclin de luminescence à différentes températures b) Valeur des temps de vie (carrés noirs) et de la sensibilité (pointillés bleus) en fonction de la température, adapté de Venturini *et al.*⁵⁷.

Les courbes de déclin adoptent un comportement non-exponentiel à faible température (jusqu'à 100 °C). A plus haute température, elles peuvent être approximées à une courbe mono-exponentielle. L'existence d'un déclin non-exponentiel peut être dû au fait que dans la gamme de température de l'étude, l'origine de la luminescence est multiple, plus précisément, elle provient des transitions : $^2E \rightarrow ^4A_2$ et $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$. La première est une transition interdite de spin qui correspond à une bande étroite (R-line) centrée à 685 nm à température ambiante. Cette dernière a une contribution fortement dépendante de la température. Son intensité diminue quand la température augmente. La transition $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ autorisée de spin correspond à une large bande. A haute température, l'intensité d'émission est dominée par la transition $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$. Le déclin devient alors principalement mono-exponentiel. Le niveau 2E a une durée de vie relativement élevée, tandis que le niveau 4T_2 possède un temps de vie plus court. Ainsi plus la température augmente, plus le temps de vie de luminescence sera faible.

IV.4.2) Etude de l'émission en fonction de la température

Back *et al.*⁵⁸ ont également étudié la luminescence de métaux de transition en fonction de la température. Leurs travaux se sont focalisés sur l'étude de l'émission du Cr^{3+} au sein de la matrice $Bi_2Ga_4O_9$. Le spectre de photoluminescence est composé de deux bandes fines R1 et R2, correspondant aux transitions interdites de spin $^2E \rightarrow ^4A_2$ centrées à 702 et 710 nm et une large bande centrée à 800 nm qui correspond à la transition autorisée de spin $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ (figure 1.12). Les deux niveaux 2E et 4T_2 sont en équilibre thermique à température ambiante.

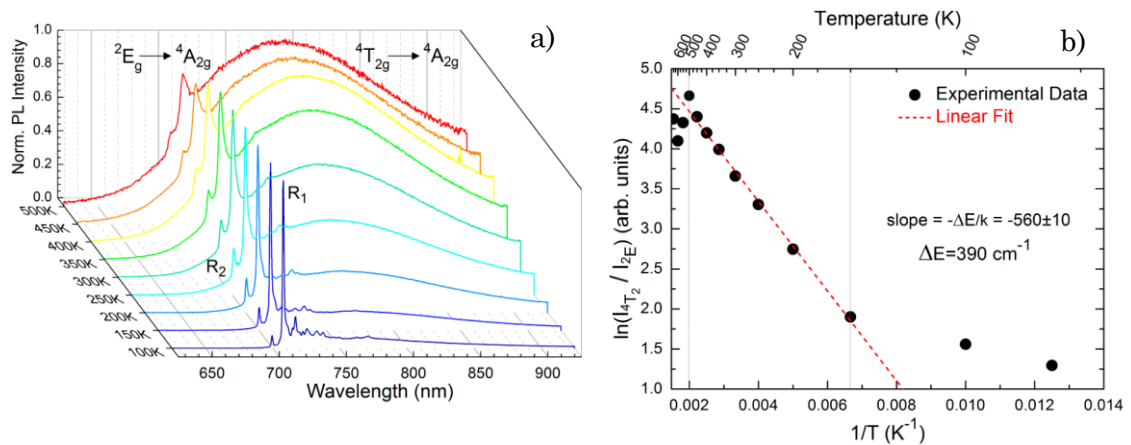


Figure 1.12 : a) Spectre de photoluminescence du composé $Bi_2Ga_4O_9:Cr^{3+}$ à différentes températures (de -193 °C (bleu) à 327 °C (rouge)) b) Ratio des intensités en fonction de la température, adapté de Back *et al.*⁵⁸.

Ainsi, comme pour l'exemple précédent basé sur l'étude des temps de vie du composé YAB:Cr³⁺⁵⁷, la densité de population du niveau ⁴T₂ va augmenter avec l'élévation de la température, conduisant à une intensité d'émission (de la bande correspondant à cette transition) plus élevée, au détriment de l'intensité de la raie R1. Les spectres sont normalisés par rapport à la raie R1 et le ratio d'intensité entre la bande large et R1 est tracé en fonction de la température (figure 1.12). La sensibilité maximale obtenue pour ce type de système est de 2,5 % °C⁻¹ à -123 °C. Dans la gamme physiologique, celle-ci atteint 0,7 % °C⁻¹ à 17 °C.

IV.4.3) Importance du champ cristallin

Contrairement aux ions terre rares, les propriétés de luminescence des métaux de transition dépendent significativement du champ cristallin. En effet, la différence énergétique entre les deux niveaux excités varie en fonction de celui-ci et donc de la matrice utilisée. La figure 1.13a présente le diagramme de Tanabe-Sugano pour les ions Cr³⁺ (formalisme d³) en environnement octaédrique. Les pointillés correspondent à la valeur Dq/B pour trois différentes matrices présentant des champs cristallins différents.

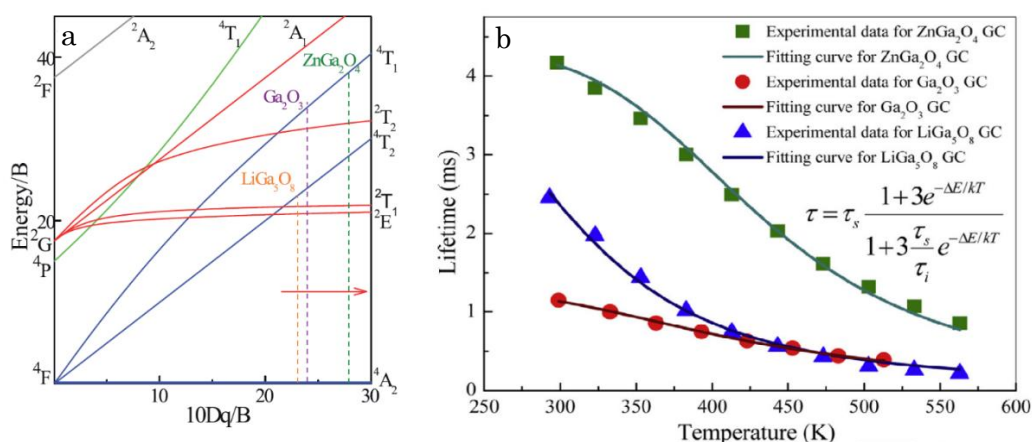


Figure 1.13 : a) Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion d³ en symétrie octaédrique b) Temps de vie en fonction de la température pour trois composés de taille micrométrique différents : ZnGa₂O₄ (en vert), Ga₂O₃ (en bleu), et LiGa₅O₈ (en rouge), adapté de Chen *et al.*⁶².

La différence énergétique entre les niveaux ²E et ⁴T₂ est d'autant plus faible que la valeur de Dq/B se rapproche du point de croisement. Ainsi en jouant sur la matrice, il est possible de faire varier les contributions des deux différents niveaux dans les processus de désexcitation radiative et donc d'obtenir une réponse différente en fonction de la température⁵⁵.

La figure 1.13b met effectivement en évidence la variation des temps de vie en fonction de la température selon la matrice dans laquelle est incorporé l'ion luminescent. Plus les niveaux 2E et 4T_2 sont proches en énergie, plus la contribution du niveau 4T_2 sera importante et plus le temps de vie sera court.

Le taux de dopant est également un facteur important à prendre en compte. En effet, il existe, en fonction du type de dopant et de la matrice associée, un taux optimal permettant une intensité d'émission maximale. Au-delà de ce seuil, des phénomènes de quenching, dus à des interactions de type dopant-dopant vont avoir lieu entraînant une diminution de l'intensité d'émission. Suite à ces interactions dopant-dopant, le temps de vie sera également impacté du fait de la création d'une voie de désexcitation non radiative supplémentaire.

Des matrices dopées à la fois avec des métaux de transition et des terres rares ont également été récemment étudiées^{62–64}. L'intérêt de ce type de matériau sera étudié et discuté dans le chapitre 3.

IV.5) Les composés à luminescence persistante

IV.5.1) La luminescence persistante

D'autres composés peuvent également être étudiés pour des applications en thermométrie du fait de leurs propriétés particulières. Il s'agit de matériaux présentant des propriétés de luminescence persistante, ayant la particularité d'émettre plusieurs minutes voire plusieurs heures après avoir stoppé la source d'excitation. Ces matériaux trouvent déjà des applications dans de nombreux domaines comme la peinture, la signalétique, les jouets, ou encore l'horlogerie (figure 1.14).



Figure 1.14 : Exemples d'objets utilisant la luminescence persistante, issu de nemoto.co.jp et krea-broderie.com.

Le phénomène de luminescence persistante possède un mécanisme différent des phénomènes mieux connus de fluorescence ou de phosphorescence. Il a pour origine le stockage transitoire d'électrons ou de trous dans des pièges présents dans le matériau. Lors de l'excitation du matériau par un rayonnement lumineux, les électrons (respectivement les trous) sont piégés permettant ainsi la création d'un état métastable. Une fois la source excitatrice coupée, les porteurs de charge stockés sont dépiégés et sont transférés au centre luminescent qui émet alors de la lumière. Les mécanismes à l'origine de la luminescence persistante restent aujourd'hui partiellement méconnus. En effet, l'étape de piégeage/dépiégeage, qui est le processus clé de la luminescence persistante, est complexe. De plus, l'origine des pièges est multiple : ils peuvent être dus à des défauts au sein de la matrice (lacune d'oxygène, défaut d'antisite, défaut de surface) ou liés à la présence d'impuretés ou encore de co-dopants. Les différents défauts ponctuels rencontrés au sein des matériaux sont résumés sur la figure 1.15⁶⁵.

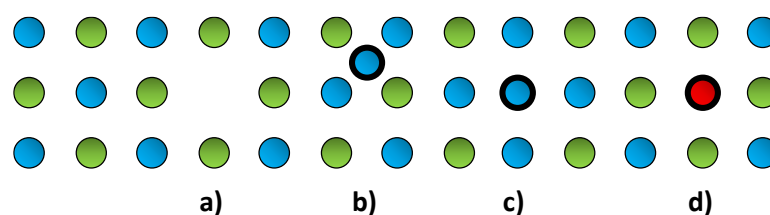


Figure 1.15 : Représentation schématique des défauts ponctuels : a) lacune, b) défaut interstitiel, c) défaut de substitution d) défaut de dopant en substitution, issu du manuscrit de Morgane Pellerin⁶⁵.

IV.5.2) Luminescence persistante et thermométrie dans la littérature

Les nanoparticules présentant des propriétés de luminescence persistante sont principalement étudiées pour des applications en bio-imagerie. Du fait de leur capacité à émettre de la lumière sans excitation continue (contrairement à la plupart des sondes luminescentes utilisées en biomédecine), elles permettent de s'affranchir de problèmes liés notamment à l'autofluorescence des tissus biologiques. Sous une certaine longueur d'onde d'excitation, des fluorophores endogènes peuvent émettre un signal parasite masquant celui des nanosondes luminescentes.

Peu d'études ont été menées sur l'utilisation de nanoparticules présentant des propriétés de luminescence persistante pour mesurer la température. Des travaux récents ont été effectués par Martin Rodriguez *et al.*⁶⁶ sur la luminescence de l'aluminate de strontium à différentes températures. La composition du nanomatériau étudié est la suivante $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Cr}^{3+},\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$. Le mécanisme simplifié de luminescence persistante de ce composé est présenté figure 1.16a. L'ion Cr^{3+} est le centre émetteur, l'ion Eu^{2+} joue dans ce cas le rôle de centre absorbeur et l'ion Nd^{3+} permet essentiellement le piégeage des électrons. Dans cet exemple, deux types de pièges sont identifiés correspondant aux deux niveaux notés Nd-1 et Nd-2. Ces pièges correspondent, selon les auteurs, à des niveaux d'énergie de l'ion Nd^{3+} dans des environnements différents. La profondeur des pièges par rapport à la bande de conduction est un paramètre clé de la luminescence persistante. En effet, comme représenté schématiquement figure 1.16a, sous excitation UV, les électrons promus dans le niveau excité 5d de l' Eu^{2+} vont pouvoir passer dans la bande de conduction si l'énergie thermique est suffisamment importante. Autrement dit, si $k_B T$ est supérieure à la différence énergétique entre le niveau excité 5d et la bande de conduction (avec T la température à laquelle s'effectue la mesure). Les électrons vont ensuite pouvoir être piégés puis dépiégés et peupler de nouveau le niveau 5d. Il s'en suit un transfert énergétique de l'ion europium (II) vers l'ion chrome (III) qui est le centre de recombinaison émetteur.

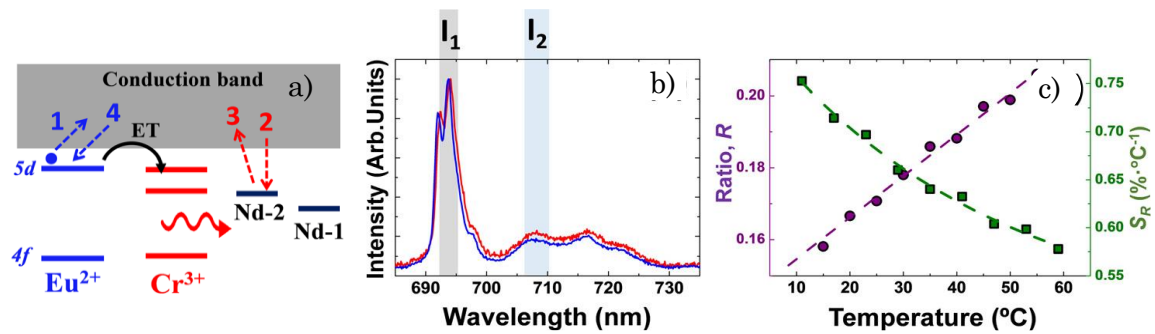


Figure 1.16: a) Représentation schématique du mécanisme de luminescence persistante dans le composé $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Cr}^{3+},\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ b) Spectre d'émission de la luminescence persistante à différentes températures (10 °C en bleu et 60 °C en rouge) c) Variation du ratio des intensités I_2/I_1 en fonction de la température et sensibilité associée, adapté de Martin Rodriguez *et al.*⁶⁶.

Le spectre d'émission de la luminescence persistante est enregistré à différentes températures. Il s'avère que le profil obtenu présente une variation quantifiable. En effet, il est possible d'utiliser dans ce cas le ratio des intensités de deux pic indexés I_1 et I_2 (figure 1.16b et 1.16c) correspondant respectivement (selon les auteurs) aux transitions ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ et ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. L'origine de cette variation relative en intensité de ces deux bandes est la même que celle exposée dans la partie précédente. Bien que les matrices au sein desquelles sont insérés les ions chromes soient différentes, la différence énergétique entre les niveaux 2E et 4T_2 reste toujours de l'ordre de $k_B T$. De même, dans ce cas, les étapes supplémentaires de piégeage/dépiégeage n'influencent pas l'émission du chrome. Les niveaux impliqués sont tous dans la bande interdite du matériau, la désexcitation est donc identique au cas de la fluorescence ou de la phosphorescence. La sensibilité obtenue avec ce type de système est de $0,75\ \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à $20\ ^\circ\text{C}$. Cependant, il est important de discuter le fait que les niveaux de l'ion Cr^{3+} ne sont pas les seuls dont la population est influencée par la température. En effet, le facteur cinétiquement déterminant de ce type de mécanisme est l'étape de dépiégeage. Celle-ci va être fortement dépendante de la température. Autrement dit, plus la température sera importante, plus la cinétique de dépiégeage des électrons sera rapide. L'étude de la variation du déclin de luminescence persistante en fonction de la température pourrait donc être tout aussi intéressante.

V. Cahier des charges et objectifs

La mesure précise de la température à l'échelle nanométrique est un enjeu majeur dans de nombreux domaines. Les sondes basées sur les propriétés optiques des matériaux sont des candidates de choix pour permettre une mesure précise, locale et en temps réel de la température.

Le cahier des charges de ce type de matériau est très précis. Pour permettre une mesure locale et donc diminuer au maximum la distance entre le capteur et l'objet sondé, les sondes doivent d'une part être de taille nanométrique. Elles doivent également être stables chimiquement, mais aussi stables en solution aqueuse afin de pouvoir être utilisées dans les milieux biologiques. Le premier objectif de cette thèse est donc la synthèse et la caractérisation structurale de nanoparticules de diamètre inférieur à quelques dizaines de nanomètre, et présentant les meilleures propriétés de luminescence possible, en se basant sur le savoir-faire développé au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), notamment en terme de synthèse par voie hydrothermale assistée par chauffage micro-onde.

Les propriétés de luminescence doivent également répondre à un certain nombre de critères. Tout d'abord les nanoparticules doivent présenter une forte luminosité pour faciliter la mise en œuvre de la détection, et également être photostables. Elles doivent être réutilisables et donc ne pas voir leurs propriétés s'altérer au cours du temps ou après plusieurs cycles de mesure. Pour permettre la mesure précise de la température, elles doivent également présenter une forte sensibilité thermique, sur une large gamme de température. Au vu des valeurs répertoriées dans la littérature, on pourra considérer qu'au-delà d'une sensibilité de $1\ \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, et d'une résolution en température inférieure à $2\ ^\circ\text{C}$, le capteur de température est compétitif. Toujours dans un souci de faciliter la mise en œuvre des mesures, mais également d'obtenir un capteur robuste, celui-ci devra être autoréférencé, ce qui permettra d'obtenir une mesure absolue de la température. Le second objectif est donc d'optimiser les propriétés de luminescence, mais aussi d'obtenir la meilleure sensibilité thermique possible. Plusieurs axes seront explorés au cours de ces travaux comme l'influence de la matrice, ou la pertinence de l'insertion d'un co-dopant.

Dans le cadre de l'application dans le domaine médical, une contrainte supplémentaire est imposée sur la longueur d'onde d'émission du capteur. En effet, il existe des gammes de longueur d'onde, appelées fenêtres de transparence des tissus biologiques dans lesquelles l'absorption du rayonnement lumineux sera minimisée. La figure 1.17 présente les spectres d'absorption de l'eau, des lipides et du sang qui sont les principaux constituants du corps humain. Les domaines du rouge profond et du proche infrarouge, sont donc les domaines privilégiés pour les études *in vivo*⁶⁷. Plus précisément, on peut définir 3 fenêtres de transparence des tissus biologiques : entre 650 et 950 nm, entre 1000 et 1350 nm, et entre 1500 et 1800 nm

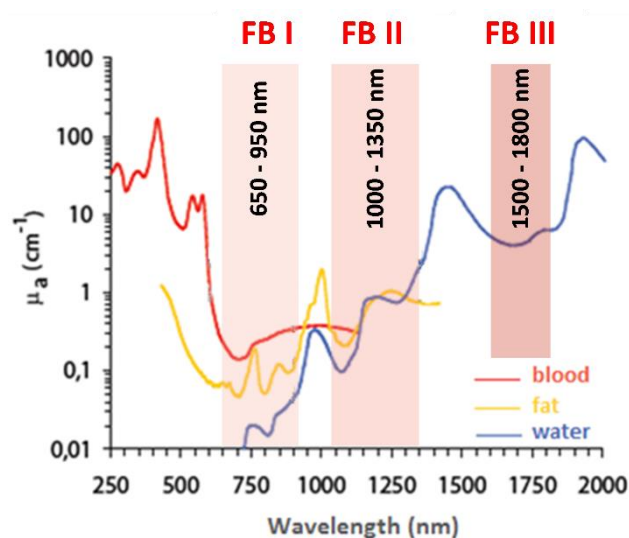


Figure 1.17 : Spectres d'absorption de l'eau, des lipides et du sang. Les fenêtres de transparence des tissus biologiques sont notées (FB I, FB II et FB III), adapté de Smith *et al.*⁶⁷.

1800 nm^{67,68}.

Le troisième objectif est de réaliser la preuve de concept de nanothermomètre, autrement dit de montrer la possibilité de mesurer localement la température. Pour cela, l'idée est de synthétiser des sources de chaleur de taille nanométrique afin de mesurer des élévations de température à l'échelle du nanomètre. Deux types de nanosources de chaleur sont envisagées : les nanosources de chaleur plasmoniques, ou magnétiques. A plus long terme, l'objectif est de mettre en œuvre des systèmes de type cœur/coquille, nanosource de chaleur/nanothermomètre.

Bilan

Il existe de nombreuses techniques pour mesurer la température à différentes échelles. Le développement de nouveaux nanothermomètres durant les dernières années met en évidence l'intérêt d'une mesure thermique sans contact à l'échelle nanométrique, pour des applications dans de nombreux domaines. Dans ce chapitre, un aperçu des différentes techniques utilisées a été présenté. De nombreux systèmes basés sur la luminescence de différents composés (composés organiques, polymères, quantum dots, nanoparticules à base de terres rares ou de métaux de transition) sont de potentiels nanothermomètres.

Il n'existe pas de capteur thermique universel, en fonction de la taille du système, de sa sensibilité, de la gamme de température dans laquelle il est sensible, un nanothermomètre pourra avoir différentes applications. Dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique, ainsi que pour la compréhension des mécanismes de réactions chimiques, des nanothermomètres ayant une bonne résolution spatiale et une grande sensibilité sur une large gamme de température sont nécessaires. Dans le cas d'applications dans le domaine médical, les matériaux doivent présenter une émission dans la fenêtre de transparence des tissus, être de la plus petite taille possible, avec la meilleure résolution et la meilleure sensibilité possible sur une gamme de température de 30 à 50 °C.

Les nanothermomètres luminescents basés sur les métaux de transition sont particulièrement prometteurs. De récentes études mettent en évidence leur meilleure sensibilité vis-à-vis de la température (supérieure à 1,5 % °C⁻¹) comparée aux systèmes à base de terre rare (voir tableau 1.3). De plus, du fait de leur sensibilité par rapport au champ cristallin, les propriétés des matériaux à base de métaux de transition apparaissent comme plus modulables. Aussi, des modifications de la matrice laissent envisager la possibilité d'obtenir des matériaux capables de donner une mesure précise de la température sur différentes gammes de température, en fonction de la différence énergétique des niveaux impliqués dans le phénomène de luminescence.

Actuellement il n'existe dans la littérature que peu d'études à propos de la luminescence persistante en thermométrie. Un travail exploratoire sur l'intérêt de

cette méthode par rapport à la fluorescence ou la phosphorescence est également pertinente.

Enfin, dans le cas d'applications dans le domaine médical, suite aux récents développements en terme de savoir-faire dans le domaine des nanomatériaux, des systèmes « deux en un » comprenant à la fois une nanosource de chaleur et un nanothermomètre pourraient connaître un essor. Ils permettraient, dans un premier temps, de valider le concept de nanothermomètre, en mesurant un échauffement local à l'échelle du nanomètre, mais également *in fine* d'améliorer l'efficacité de traitements médicaux par hyperthermie. Cette perspective bien que très attractive présente encore quelques freins. Le défi est de développer un système nanosource de chaleur-nanothermomètre biocompatible, possédant une émission dans la fenêtre de transparence des tissus, de la plus petite taille possible, avec la meilleure résolution et sensibilité possible.

Bibliographie

1. L. D. Carlos & F. Palacio, *Thermometry at the Nanoscale: Techniques and Selected Applications*. Royal Society of Chemistry, (2015).
2. A. Majumdar, J. P. Carrejo & J. Lai, Thermal imaging using the atomic force microscope. *Applied Physics Letters* **62**, 2501–2503 (1993).
3. G. Le Palec, *Microscopie thermique à balayage*. Ed. Techniques Ingénieur, (1996).
4. G. Mills, H. Zhou, A. Midha, L. Donaldson & J. M. R. Weaver, Scanning thermal microscopy using batch fabricated thermocouple probes. *Applied Physics Letters* **72**, 2900–2902 (1998).
5. G. Tessier, M-L Polignano, S. Pavageau, C. Filloy, D. Fournier, F. Cerutti & I. Mica, Thermoreflectance temperature imaging of integrated circuits: calibration technique and quantitative comparison with integrated sensors and simulations. *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 4159–4166 (2006).
6. D. Jaque, & F. Vetrone, Luminescence nanothermometry. *Nanoscale* **4**, 4301 (2012).
7. X. Wang, O. S. Wolfbeis, & R. J. Meier, Luminescent probes and sensors for temperature. *Chemical Society Reviews* **42**, 7834 (2013).
8. M. D. Dramićanin, Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review. *Methods and Applications in Fluorescence* **4**, 042001 (2016).
9. C. D. S. Brites, P. L. Lima, N. J. O. Silva, A. Millan, V. S. Amaral, F. Palacio & L. D. Carlos, Thermometry at the nanoscale. *Nanoscale* **4**, 4799 (2012).
10. J. V. Frangioni, In vivo near-infrared fluorescence imaging. *Current Opinion in Chemical Biology* **7**, 626–634 (2003).
11. K. F. Chou & A. M. Dennis, Förster Resonance Energy Transfer between Quantum Dot Donors and Quantum Dot Acceptors. *Sensors* **15**, 13288–13325 (2015).
12. J. A. Gaj & J. Kossut, *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors*. Springer Science & Business Media, (2011).
13. R. Liang, R. Tian, W. Shi, Z. Liu, D. Yan, M. Wei, D. G. Evan & X. Duan, A temperature sensor based on CdTe quantum dots–layered double hydroxide ultrathin films via layer-by-layer assembly. *Chem. Commun.* **49**, 969–971 (2013).
14. V. A. Vlaskin, N. Janssen, J. van Rijssel, R. Beaulac & D. R. Gamelin, Tunable Dual Emission in Doped Semiconductor Nanocrystals. *Nano Letters* **10**, 3670–3674 (2010).
15. P. Haro-González, L. Martínez-Maestro, I. R. Martín, J. García-Solé & D. Jaque, High-Sensitivity Fluorescence Lifetime Thermal Sensing Based on CdTe Quantum Dots. *Small* **8**, 2652–2658 (2012).
16. A. M. Derfus, W. C. W. Chan & S. N. Bhatia, Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots. *Nano Letters* **4**, 11–18 (2004).
17. J. Lovrić, H. S. Bazzi, Y. Cuie, G. R. A. Fortin, F. M. Winnik & D. Maysinger, Differences in subcellular distribution and toxicity of green and red emitting CdTe quantum dots. *Journal of Molecular Medicine* **83**, 377–385 (2005).
18. N. Chen, Y. He, Y. Su, X. Li, Q. Huang, H. Wang, X. Zhang, R. Tai & C. Fan, The cytotoxicity of cadmium-based quantum dots. *Biomaterials* **33**, 1238–1244 (2012).
19. Y. Zhao, C. Riemersma, F. Pietra, R. Koole, C. de Mello Drogena & A. Meijerink, High-Temperature Luminescence Quenching of Colloidal Quantum Dots. *ACS Nano* **6**, 9058–9067 (2012).
20. G. W. Walker, V. C. Sundar, C.M. Rudzinski, A. W. Wun, M. G. Bawendi & D. G. Nocera, Quantum-dot optical temperature probes. *Applied Physics Letters* **83**, 3555–3557 (2003).

21. L. M. Maestro, E. M. Rodriguez, F. S. Rodriguez, M. C. Iglesias de la Cruz, A. Juarranz, R. Naccache, F. Vetrone, D. Jaque, J. A. Capobianco & J. Garcia Solé, CdSe Quantum Dots for Two-Photon Fluorescence Thermal Imaging. *Nano Letters* **10**, 5109–5115 (2010).
22. L. M. Maestro, C. Jacinto, U. R. Silva, F. Vetrone, J. A. Capiobianco, D. Jaque & J. Garcia Solé, CdTe Quantum Dots as Nanothermometers: Towards Highly Sensitive Thermal Imaging. *Small* **7**, 1774–1778 (2011).
23. D. M. Ross, Gaitan & L. E. Locascio, Temperature Measurement in Microfluidic Systems Using a Temperature-Dependent Fluorescent Dye. *Analytical Chemistry* **73**, 4117–4123 (2001).
24. R. K. P. Benninger, Y. Koç, O. Hofmann, J. Requejo-Isidro, M. A. A. Neil, P. M. W. French & A. J. deMello, Quantitative 3D Mapping of Fluidic Temperatures within Microchannel Networks Using Fluorescence Lifetime Imaging. *Analytical Chemistry* **78**, 2272–2278 (2006).
25. X. Guan, X. Liu, Z. Su & P. Liu, The preparation and photophysical behaviors of temperature/pH-sensitive polymer materials bearing fluorescein. *Reactive and Functional Polymers* **66**, 1227–1239 (2006).
26. F. H. C. Wong & C. Fradin, Simultaneous pH and Temperature Measurements Using Pyranine as a Molecular Probe. *Journal of Fluorescence* **21**, 299–312 (2011).
27. S. Uchiyama, N. Kawai, A. P. de Silva & K. Iwai, Fluorescent Polymeric AND Logic Gate with Temperature and pH as Inputs. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 3032–3033 (2004).
28. C. Gota, K. Okabe, T. Funatsu, Y. Harada & S. Uchiyama, Hydrophilic Fluorescent Nanogel Thermometer for Intracellular Thermometry. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 2766–2767 (2009).
29. F. Ye, C. Wu, Y. Jin, Y-H. Chan, X. Zhang & D. T. Chiu, Ratiometric Temperature Sensing with Semiconducting Polymer Dots. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 8146–8149 (2011).
30. D. Gong, T. Cao, S-C. Han, X. Zhu, A. Iqbal, W. Liu, W. Qin & H. Guo, Fluorescence enhancement thermoresponsive polymer luminescent sensors based on BODIPY for intracellular temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical* **252**, 577–583 (2017).
31. G. Liebsch, I. Klimant & O. S. Wolfbeis, Luminescence Lifetime Temperature Sensing Based on Sol-Gels and Poly(acrylonitrile)s Dyed with Ruthenium Metal-Ligand Complexes. *Advanced Materials* **11**, 1296–1299 (1999).
32. K. Maruszewski, D. Andrzejewski & W. Strek, Thermal sensor based on luminescence of Ru(bpy)³²⁺ entrapped in sol-gel glasses. *Journal of Luminescence* **72–74**, 226–228 (1997).
33. L. H. Fischer, S. M. Borisov, M. Schaeferling, I. Klimant, & O. S. Wolfbeis, Dual sensing of p O₂ and temperature using a water -based and sprayable fluorescent paint. *Analyst* **135**, 1224–1229 (2010).
34. J. S. Donner, S. A. Thompson, M. P. Kreuzer, G. Baffou, & R. Quidant, Mapping Intracellular Temperature Using Green Fluorescent Protein. *Nano Lett.* **12**, 2107–2111 (2012).
35. K. Miyata, Y. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi & Y. Hasegawa, Chameleon Luminophore for Sensing Temperatures: Control of Metal-to-Metal and Energy Back Transfer in Lanthanide Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 6413–6416 (2013).
36. R. G. Geitenbeek, P.T. Prins, W. Albrecht, A. von Blaaderen, B. M. Weckhuysen & A. Meijerink, NaYF₄:Er³⁺, Yb³⁺/SiO₂ Core/Shell Upconverting Nanocrystals for Luminescence Thermometry up to 900 K. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 3503–3510 (2017).

37. M. K. Mahata, K. Kumar & V. K. Rai, Er³⁺–Yb³⁺ doped vanadate nanocrystals: A highly sensitive thermographic phosphor and its optical nanoheater behavior. *Sensors and Actuators B: Chemical* **209**, 775–780 (2015).
38. S. Zhou, G. Jiang, X. Li, S. Jiang, X. Wei, Y. Chen, M. Yin & C. Duan, Strategy for thermometry via Tm³⁺-doped NaYF₄ core-shell nanoparticles. *Optics Letters* **39**, 6687 (2014).
39. F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarron, A. Juarranz de la Fuente, F. Sanz-Rodriguez, L. M. Maestro, E. M. Rodriguez, D. Jaque, J. Garcia Solé & J. A. Capiobianco, Temperature Sensing Using Fluorescent Nanothermometers. *ACS Nano* **4**, 3254–3258 (2010).
40. M. G. Nikolić, Ž. Antić, S. Čulubrk, J. M. Nedeljković & M. D. Dramićanin, Temperature sensing with Eu³⁺ doped TiO₂ nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical* **201**, 46–50 (2014).
41. D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. Nyk, W. Strek & M. Samoc, Neodymium(iii) doped fluoride nanoparticles as non-contact optical temperature sensors. *Nanoscale* **4**, 6959 (2012).
42. Z. Cao, S. Zhou, G. Jiang, Y. Chen, C. Duan & M. Yin, Temperature dependent luminescence of Dy³⁺ doped BaYF₅ nanoparticles for optical thermometry. *Current Applied Physics* **14**, 1067–1071 (2014).
43. A. Benayas, B. del Rosal, A. Pérez-Delgado, K. Santacruz-Gomez, D. Jaque, G. A. Hirata & F. Vetrone, Nd:YAG Near-Infrared Luminescent Nanothermometers. *Advanced Optical Materials* **3**, 687–694 (2015).
44. A. F. Pereira, K. U. Kumar, W. F. Silva, W. Q. Santos, D. Jaque & C. Jacinto, Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped NaNbO₃ nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers. *Sensors and Actuators B: Chemical* **213**, 65–71 (2015).
45. E. C. Ximendes, U. Rocha, K. U. Kumar, C. Jacinto & D. Jaque, LaF₃ core/shell nanoparticles for subcutaneous heating and thermal sensing in the second biological-window. *Applied Physics Letters* **108**, 253103 (2016).
46. L. Marciniak, A. Berdnarkiewicz, M. Stefanski, R. T. D. Hreniak & W. Strek, Near infrared absorbing near infrared emitting highly-sensitive luminescent nanothermometer based on Nd³⁺ to Yb³⁺ energy transfer. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 24315–24321 (2015).
47. S. Balabhadra, M. L. Debasu, C. D. S. Brites, L. A. O. Nunes, O. L. Malta, J. Rocha, M. Bettinelli & L. D. Carlos, Boosting the sensitivity of Nd³⁺-based luminescent nanothermometers. *Nanoscale* **7**, 17261–17267 (2015).
48. S. Čulubrk, V. Lojpur, S. P. Ahrenkiel, J. M. Nedeljković & M. D. Dramićanin, Non-contact thermometry with Dy³⁺ doped Gd₂Ti₂O₇ nano-powders. *Journal of Luminescence* **170**, 395–400 (2016).
49. S. Balabhadra, M. L. Debasu, C. D. S. Brites, J. Rocha & L. D. Carlos, Implementing luminescence thermometry at 1.3μm using (GdNd)₂O₃ nanoparticles. *Journal of Luminescence* **180**, 25–30 (2016).
50. P. Cortelletti, A. Skripka, C. Facciotti, M. Pedroni, G. Caputo, N. Pinna, M. Quintanilla, A. Benayas, F. Vetrone & A. Speghini, Tuning the sensitivity of lanthanide-activated NIR nanothermometers in the biological windows. *Nanoscale* **10**, 2568–2576 (2018).
51. F. Anghel, C. Iliescu, K. T. V. Grattan, A. W. Palmer & Z. Y. Zhang, Fluorescent-based lifetime measurement thermometer for use at subroom temperatures (200–300 K). *Review of Scientific Instruments* **66**, 2611–2614 (1995).
52. H. Aizawa, T. Katsumata, Y. Kiyokawa, T. Nishikawa, T. Sasagawa, S. Komuro, T. Morikawa, H. Ishizawa & E. Toba, Evaluation of Cr-doped yttrium aluminum garnet crystals for hybrid fiber-optic thermometer application. *Measurement* **39**, 147–152 (2006).

53. S. M. Borisov, K. Gatterer, B. Bitschnau & I. Klimant, Preparation and Characterization of Chromium(III)-Activated Yttrium Aluminum Borate: A New Thermographic Phosphor for Optical Sensing and Imaging at Ambient Temperatures. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 9118–9124 (2010).
54. X. Li, G. Jiang, S. Zhou, X. Wei, Y. Chen & C. K. Duan, Luminescent properties of chromium(III)-doped lithium aluminate for temperature sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* **202**, 1065–1069 (2014).
55. D. Chen, Z. Wan, Y. Zhou & Z. Ji, Cr³⁺-doped gallium-based transparent bulk glass ceramics for optical temperature sensing. *Journal of the European Ceramic Society* **35**, 4211–4216 (2015).
56. D. Chen, Z. Wan & Y. Zhou, Optical spectroscopy of Cr³⁺-doped transparent nano-glass ceramics for lifetime-based temperature sensing. *Optics Letters* **40**, 3607 (2015).
57. F. Venturini, R. Bürgi, S. M. Borisov & I. Klimant, Optical temperature sensing using a new thermographic phosphor. *Sensors and Actuators A: Physical* **233**, 324–329 (2015).
58. M. Back, E. Trave, J. Ueda & S. Tanabe, Ratiometric Optical Thermometer Based on Dual Near-Infrared Emission in Cr³⁺-Doped Bismuth-Based Gallate Host. *Chemistry of Materials* **28**, 8347–8356 (2016).
59. D. E. McCumber & M. D. Sturge, Linewidth and Temperature Shift of the *R* Lines in Ruby. *Journal of Applied Physics* **34**, 1682–1684 (1963).
60. W. H. Fonger & C. W. Struck, Temperature dependences of Cr³⁺ radiative and nonradiative transitions in ruby and emerald. *Physical Review B* **11**, 3251 (1975).
61. Z. Zhang, Temperature dependences of fluorescence lifetimes in Cr³⁺-doped insulating crystals Phys. Rev. B **48**, 7772 (1993).
62. D. Chen, Z. Wan, & S. Liu, Highly Sensitive Dual-Phase Nanoglass-Ceramics Self-Calibrated Optical Thermometer. *Analytical Chemistry* **88**, 4099–4106 (2016).
63. L. Marciniak, A. Bednarkiewicz & W. Strek, The impact of nanocrystals size on luminescent properties and thermometry capabilities of Cr, Nd doped nanophosphors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **238**, 381–386 (2017).
64. L. Marciniak & A. Bednarkiewicz, Nanocrystalline NIR-to-NIR luminescent thermometer based on Cr³⁺, Yb³⁺ emission. *Sensors and Actuators B: Chemical* **243**, 388–393 (2017).
65. M. Pellerin, Manuscrit de Thèse - Élaboration de nanoparticules à luminescence persistante pour l'imagerie optique dans le domaine du rouge profond et du proche infra-rouge. (2017).
66. E. Martín Rodríguez, G. Lopez-Pana, E. Montes, G. Lifante, J. Garcia Solé, D. Jaque, L. A. Diaz-Torres & P. Salas, Persistent luminescence nanothermometers. *Applied Physics Letters* **111**, 081901 (2017).
67. A. M. Smith, M. C. Mancini, & S. Nie, Bioimaging: Second window for *in vivo* imaging. *Nature Nanotechnology* **4**, 710–711 (2009).
68. R. Weissleder, *A clearer vision for in vivo imaging*. (Nature Publishing Group, 2001).

Chapitre 2

Nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ sondes luminescentes de la température

Sommaire

Sommaire	61
I. Etat de l'art des matériaux $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	63
I.1) Structure.....	63
I.2) Origine de la luminescence	64
I.2.1) Origine de la photoluminescence.....	65
I.2.2) Origine de la luminescence persistante	66
II. Synthèse et caractérisations.....	69
II.1) Synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde suivie d'un traitement thermique	69
II.2) Caractérisations structurales	71
II.2.1) Microscopie électronique en transmission.....	72
II.2.2) Diffraction des rayons X.....	73
II.2.3) Résonance paramagnétique électronique	74
II.3) Caractérisations optiques	77
III. Variation des propriétés de luminescence en fonction de la température	81
III.1) Luminescence persistante	81
III.1.1) Emission.....	81
III.1.2) Déclin de la luminescence persistante	84
III.1.3) Thermoluminescence	85
III.2) Photoluminescence	88
III.2.1) Emission.....	88
III.2.2) Temps de vie.....	91
III.2) Comparaisons et estimation des performances	93
IV. Ajout d'un co-dopant : le bismuth.....	96
IV.1 Influence des co-dopants dans la littérature	96
IV.2) Synthèse et caractérisations des $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$	97
IV.3) Variation des propriétés optiques en fonction de la température	101
IV.3.1) Luminescence persistance.....	101
IV.3.2) Photoluminescence.....	103

IV.4) Origine de l'influence du bismuth (III)	105
IV.4.1) Thermoluminescence.....	105
IV.4.2) RPE.....	107
Conclusion	109
Bibliographie.....	112

I. Etat de l'art des matériaux $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

Les matériaux étudiés dans la suite de cette thèse sont des nanoparticules de gallate de zinc dopées au chrome (III) : $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (notées $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$). Ces matériaux luminescents ont été largement étudiés jusqu'alors à l'état massif¹⁻⁵, mais aussi plus récemment à l'échelle nanométrique⁶⁻¹⁰, notamment pour leurs propriétés de luminescence persistante dans le rouge profond (centrée à 700 nm).

I.1) Structure

Le gallate de zinc possède une structure de type spinelle directe (réseau de type cubique faces centrées d'oxygène, groupe d'espace O_h^7 (Fd-3m)). Les ions Zn^{2+} occupent préférentiellement les sites tétraédriques tandis que les ions Ga^{3+} occupent les sites octaédriques (voir figure 2.1). Lorsque ces nanoparticules sont dopées avec des ions chrome (III), elles présentent des propriétés de photoluminescence et de luminescence persistante.

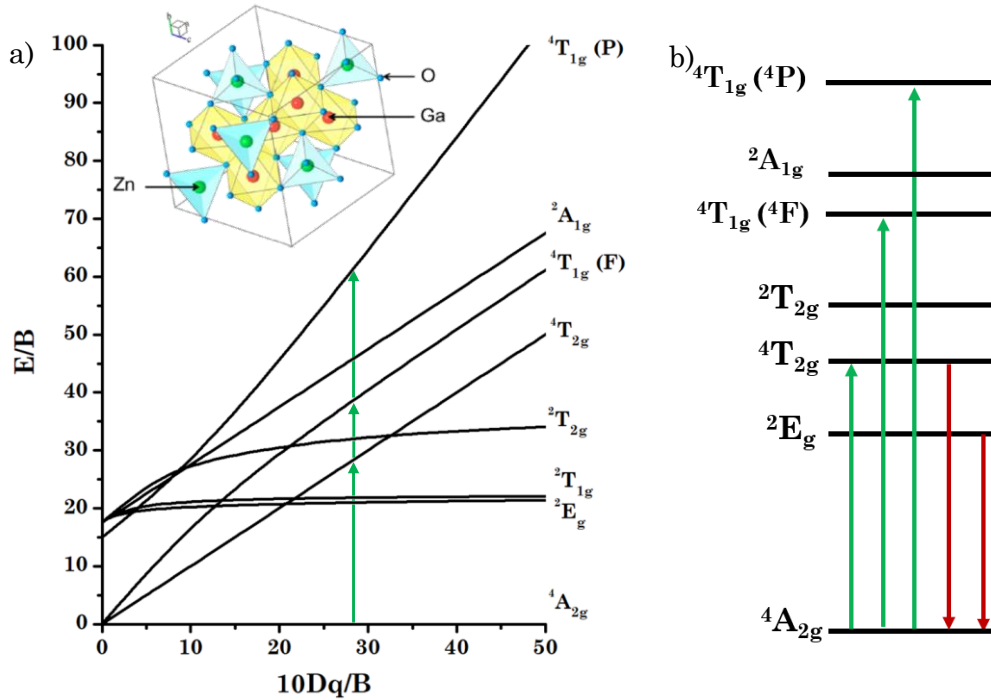


Figure 2.1 : a) Diagramme de Tanabe-Sugano pour l'ion Cr^{3+} en environnement octaédrique d^3 , les flèches correspondent aux transitions permises pour une valeur de $10Dq/B$ associée à la matrice spinelle ZnGa_2O_4 dont la structure est également présentée, adapté de Brik *et al.*¹². b) Représentation schématique des niveaux de l'ion Cr^{3+} au sein de la matrice ZnGa_2O_4 .

Les ions chrome (III) sont très sensibles à leur environnement, autrement dit la position relative des niveaux énergétiques va être dépendante de la matrice au sein de laquelle ils sont insérés¹¹. Dans le cas du gallate de zinc, ils occupent préférentiellement les sites octaédriques (sites gallium). Du fait de leur configuration électronique, ils sont plus fortement stabilisés dans cet environnement, et adoptent donc la configuration d^3 . D'autre part, leurs rayons ioniques sont identiques : celui de l'ion Cr^{3+} vaut 0,61 Å contre 0,62 Å pour l'ion Ga^{3+} , et 0,60 Å pour l'ion Zn^{2+} . Le diagramme de Tanabe-Sugano est présenté figure 2.1a. Des calculs ont été réalisés par Brik *et al.*^{12,13}, ils permettent de déterminer théoriquement les niveaux d'énergie du Cr^{3+} inséré dans une matrice ZnGa_2O_4 . Ainsi, il est possible de placer cette matrice sur le diagramme de Tanabe-Sugano en fonction du champ cristallin et du paramètre de répulsion électronique B. Les niveaux du Cr^{3+} sont, d'après les travaux de Brik *et al.*^{12,13}, situés dans la bande interdite du matériau (voir annexe 3), les transitions susceptibles de s'y produire sont représentées par les flèches vertes sur la figure 2.1 soit les transitions $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$, $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1 (\text{F})$ et $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1 (\text{P})$. Le champ cristallin est suffisamment fort ($10\text{Dq}/\text{B} > 22$) pour que les niveaux ^2E soient de plus faible énergie que les niveaux $^4\text{T}_2$. La luminescence de ces matériaux peut donc provenir de deux transitions mettant en jeu ces deux niveaux et le niveau fondamental $^4\text{A}_2$: la transition $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ qui d'après la règle de sélection ($\Delta S = 0$) est une transition dite interdite de spin et la transition $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ qui elle est autorisée (voir figure 2.1b).

I.2) Origine de la luminescence

Le matériau $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ peut, en fonction du type d'excitation, présenter différents types de luminescence. La première, comme évoqué précédemment, est la luminescence persistante. Le matériau est en effet capable d'émettre des photons pendant quelques minutes voire quelques heures après l'arrêt de l'excitation du fait du stockage transitoire des électrons dans des niveaux pièges. La luminescence « directe » du chrome, c'est-à-dire sans passage par des niveaux pièges, peut également être détectée. Les temps de vie sont alors de l'ordre de la milliseconde. Lorsqu'on évoquera cette dernière, on parlera de photoluminescence.

I.2.1) Origine de la photoluminescence

Le spectre de photoluminescence du composé $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ est présenté figure 2.2a. Il est composé de transitions caractéristiques de l'ion Cr^{3+} en site octaédrique :

- La raie R ou raie zéro phonon ($\lambda_R = 680 \text{ nm}$) correspond à l'émission d'un ion Cr^{3+} en environnement octaédrique non distordu. Elle correspond à la transition ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$. Cette raie est accompagnée de bandes satellites de phonons (Phonon Side Band (PSB) en anglais), qui ont pour origine la structure de bande vibrationnelle des niveaux du chrome. Les figures 2.2b et 2.2c mettent en évidence l'origine de ces raies. La raie zéro phonon (représentée en vert) est théoriquement, d'après le principe de Franck-Condon, la raie la plus intense. Les raies PSB correspondent à des transitions entre les sous-niveaux vibrationnels des niveaux ${}^2\text{E}$ et ${}^4\text{A}_2$. Elles sont appelées raies Stokes (S-PSB) (respectivement anti-Stokes (AS-PSB)) lorsque l'énergie de la transition est plus faible (respectivement plus élevée) que la transition zéro phonon. Lorsque la résolution du détecteur le permet, et notamment à basse température, il est possible de distinguer deux raies R appelées R1 et R2 (qui ont une différence énergétique de 40 cm^{-1})^{11,14}. Elles proviennent de la levée de dégénérescence des niveaux ${}^2\text{E}$, principalement due au couplage spin-orbite.

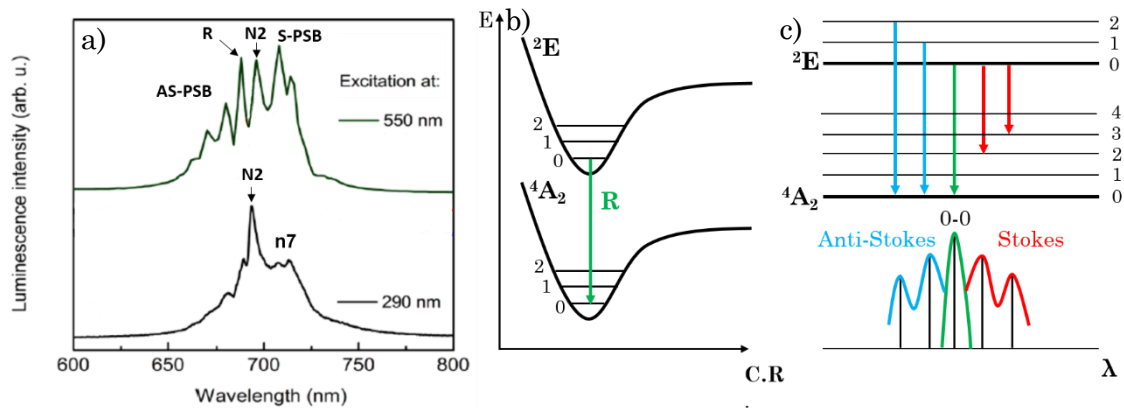


Figure 2.2 : a) Spectres d'émission de la photoluminescence (en vert) et de la luminescence persistante (en noir) à température ambiante, adapté de Bessière *et al.*¹⁵, et représentations schématiques des niveaux d'énergie de l'ion Cr^{3+} illustrant b) l'origine de la raie zéro phonon et c) les bandes satellites de phonons.

- La raie N2 ($\lambda_{\text{N2}} = 695 \text{ nm}$) peut être attribuée à un ion Cr^{3+} dans un environnement distordu, et plus précisément un ion Cr^{3+} au voisinage d'un défaut d'anti-site, c'est-à-dire d'un cation en substitution d'un autre par rapport à la structure parfaite. En effet, la présence de défauts dans un environnement proche du Cr^{3+} (première ou deuxième sphère de coordination) va induire une variation en énergie des niveaux du chrome ayant pour conséquence une émission vers les plus grandes longueurs d'onde. On notera, que dans le cas d'un matériau synthétisé par voie solide environ 3 % d'ions zinc sont en antisite (ils occupent des sites octaédriques), et inversement 3 % des ions gallium occupent les sites tétraédriques^{15,16}.

I.2.2) Origine de la luminescence persistante

Le spectre d'émission de la luminescence persistante est lui majoritairement composé de la raie N2 (figure 2.2a). Ces ions Cr_{N2} dans cet environnement particulier (proche d'un défaut d'antisite) sont donc principalement responsables de la luminescence persistante.

Maldiney *et al.*¹⁷ ont proposé un mécanisme pour ce phénomène, illustré en figure 2.3. Après excitation optique (étape 1), les charges sont piégées (étape 2). S'en suit un dépiégeage progressif, dont la cinétique est dépendante de la température (étape 3). La dernière étape correspond à la désexcitation radiative de l'ion Cr^{3+} qui donne lieu à une émission centrée à 695 nm.

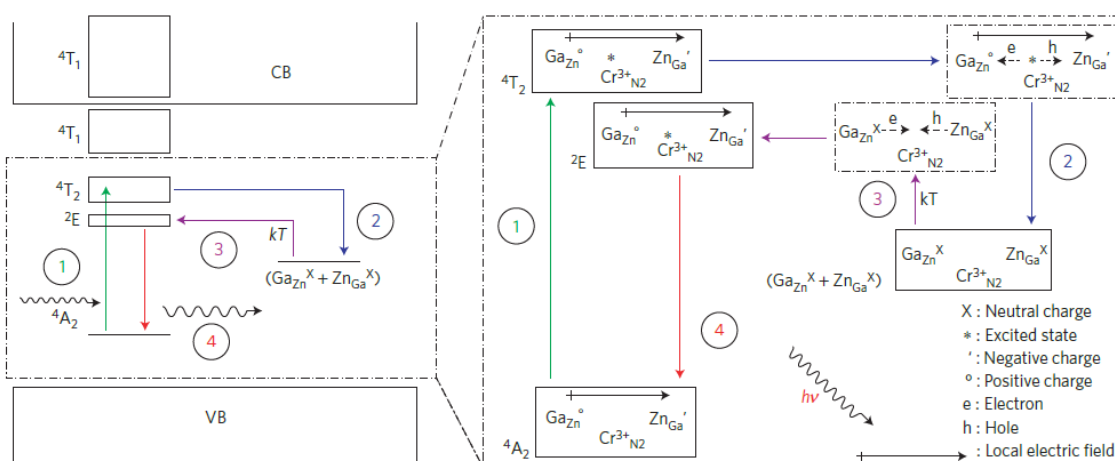
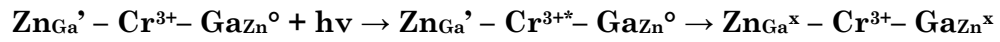


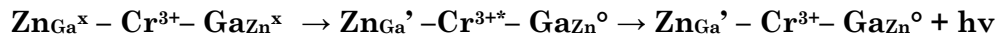
Figure 2.3 : Représentation schématique du mécanisme de luminescence persistante dans le composé $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ proposée par Maldiney *et al.*¹⁷.

Pour expliciter plus en détails ce mécanisme, la notation de Kröger-Vink est utilisée. Elle consiste à porter en indice le symbole de l'atome occupant le site dans le cristal parfait, et en exposant la charge effective de l'élément, c'est-à-dire la différence entre sa charge réelle et celle que l'élément aurait eu dans le cristal parfait. Elle est notée ' , x ou ° ce qui équivaut respectivement à une charge de -1, 0 et +1. Plus précisément, un zinc en site gallium est noté Zn_{Ga}' , il se comporte comme un donneur d'électrons. Un gallium en site zinc est noté $\text{Ga}_{\text{Zn}}^\circ$ et se comporte comme un accepteur d'électrons^{15,16,18}.

Aussi, après excitation, le piégeage des porteurs de charge est assuré par les défauts d'anti-sites voisins de charge opposée, permettant au chrome de retourner dans son état fondamental :



Les paires électrons-trous sont ensuite dépiégées et localisées sur les niveaux de l'ion Cr^{3+} , permettant ensuite l'émission correspondant à la transition $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ (après relaxation non radiative du niveau $^4\text{T}_2$ vers le niveau ^2E):



La distance entre deux charges piégées opposées peut varier en fonction de la longueur d'onde d'excitation. La figure 2.3 illustre le cas d'une excitation dans le visible. Dans le cas d'une excitation à haute énergie, les niveaux de la matrice peuvent également être impliqués, le mécanisme n'est alors plus seulement localisé autour des ions Cr^{3+} , ce qui permet d'expliquer pourquoi les pics correspondant aux transitions R et N2 sont présents sur le spectre d'émission de luminescence persistante. En effet, le Cr_R , bien qu'éloigné des défauts pièges, reste tout de même un potentiel centre émetteur, du fait de la délocalisation des charges possible via un passage par la bande de conduction.

Sur la figure 2.2a, on remarque également la présence d'une raie large notée n7, qui correspond à l'émission de clusters de chrome (III)^{18,19}. Bien que la quantité de dopant soit faible, il existe tout de même au sein du matériau des agrégats d'ions chrome ayant une émission décalée de quelques nanomètres vers les plus grandes longueurs d'onde.

Le mécanisme de luminescence persistante au sein des matériaux $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ fait donc intervenir des pièges qui peuvent être vidés à température ambiante. L'augmentation de la température va influencer l'étape de dépiégeage, et donc avoir une répercussion sur les propriétés de luminescence persistante du matériau (intensité et temps de vie de luminescence). L'étude de la variation de ces propriétés en fonction de la température fera l'objet de la partie III de ce chapitre, de même que l'étude de la variation des propriétés de photoluminescence.

II. Synthèse et caractérisations

Les nanoparticules de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ sont synthétisées par voie hydrothermale assistée par chauffage micro-onde. Cette synthèse a été principalement optimisée par Morgane Pellerin au cours de ses travaux de thèse²⁰. C'est une synthèse facile à mettre en œuvre et qui permet d'obtenir en milieu aqueux des nanoparticules monodisperses avec un diamètre inférieur à 10 nm.

II.1) Synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde suivie d'un traitement thermique

Le chauffage micro-onde permet un chauffage plus rapide et plus homogène. En effet, dans le cas d'un chauffage standard, l'équilibre thermique qui résulte de la convection ou de la diffusion, peut être long à atteindre. Comme représenté figure 2.4, par chauffage micro-onde le gradient thermique est différent²¹. L'efficacité de chauffage par micro-onde va dépendre de la capacité de l'espèce à absorber l'énergie micro-onde, et va s'exercer instantanément dans toute la matière présente dans le réacteur. Les matériaux utilisés pour les réacteurs micro-onde (dans notre cas le téflon) sont considérés comme transparents vis-à-vis des micro-ondes, c'est pourquoi le gradient de température est inversé. De plus, avec le micro-onde utilisé au laboratoire (voir annexe 1), il est possible d'effectuer un suivi constant de la température et de la pression au sein du réacteur tout au long du chauffage, et également d'imposer une rampe de température ce qui renforce la reproductibilité des synthèses. Le protocole suivi pour la synthèse de ces particules est reporté dans l'encadré suivant.

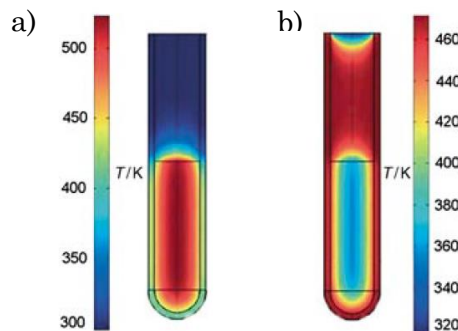


Figure 2.4 : Gradient de température (en K) pour a) un chauffage micro-onde b) un chauffage classique dans un bain d'huile, adapté de Schanche²¹.

Protocole de synthèse des particules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{0.5\%}$ (ZGO:Cr³⁺)

Les solutions de chlorures de zinc, gallium et chrome (respectivement ZnCl_2 ($\geq 98\%$, 0,328 M), GaCl_3 ($\geq 99.999\%$, 0,709 M), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, 0,01 M)), sont mélangées à 10 mL d'eau à pH 8 en quantités stœchiométriques pour obtenir la composition nominale $\text{ZnGa}_{1.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4$. Le pH est ensuite ajusté à 8 avec de la soude à 4 mol.L⁻¹ pour permettre la co-précipitation des précurseurs. La solution est ensuite transférée dans un réacteur micro-onde en téflon, et chauffée pendant 1 h à 200 °C avec une rampe de montée en température de 8 min. Le composé obtenu est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau distillée par centrifugation jusqu'à l'obtention d'un pH neutre du surnageant. Les particules sont ensuite séchées sous flux d'air et broyées manuellement pour obtenir une poudre homogène afin de faciliter les différentes caractérisations.

Le pH = 8 est choisi afin d'optimiser la co-précipitation des différents cations²⁰. Après chauffage micro-onde, le pH du surnageant a une valeur d'environ 6, ce qui indique que lors de la formation des nanoparticules de structure spinelle, une étape d'hydroxylation a eu lieu.

Les nanoparticules obtenues présentent une intensité de luminescence (photoluminescence et luminescence persistante) très faible. Afin d'améliorer les propriétés de luminescence des particules un traitement thermique est nécessaire. Cependant, pour prévenir les phénomènes de démixtion et le frittage des particules, ces dernières sont enrobées par une couche de silice protectrice. Le protocole utilisé, inspiré du procédé Stöber²², est décrit ci-dessous. Il consiste en l'hydrolyse puis la condensation de précurseur de silice (TEOS : pour tetraethyl orthosilicate en anglais) en milieu basique. Les nanoparticules de ZGO:Cr³⁺ jouent le rôle de centres de nucléation.

Protocole d'enrobage des particules par la silice

53 mg de particules sont dispersées par sonication dans 10 mL d'eau distillée, 180 μL d'ammoniaque (28 % massique) sont ajoutés. La solution est agitée, et 5 mL d'une solution de TEOS:Ethanol (1:4) est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est agité 24 h puis lavé plusieurs fois à l'eau distillée par centrifugation. Les particules enrobées de silice sont ensuite séchées sous flux d'air et broyées manuellement avant calcination.

Il est possible de jouer sur l'épaisseur de la couche de silice en faisant varier les quantités de précurseur de silice ou encore la quantité d'ammoniaque. Cependant, à partir d'une certaine épaisseur, il est préférable de réaliser des enrobages successifs en utilisant le même protocole afin de prévenir la formation parasite de billes de silice par nucléation homogène.

Une fois enrobées, les particules subissent un traitement thermique dans un four à moufle à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h avec une rampe en température de $10\text{ }^\circ\text{C}$ par minute. On notera qu'il est possible de détruire la couche de silice après le traitement thermique par une attaque alcaline (NaOH 2 M) pendant 12 h sous agitation à température ambiante suivi de lavages par centrifugation.

Un schéma récapitulatif de la synthèse de nanoparticules est présenté figure 2.5. Les particules sont caractérisées après l'étape de chauffage micro-onde mais également après le traitement thermique, elles seront notées respectivement $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - MW et $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal. Les caractérisations structurales et optiques des particules sont détaillées dans la partie suivante.

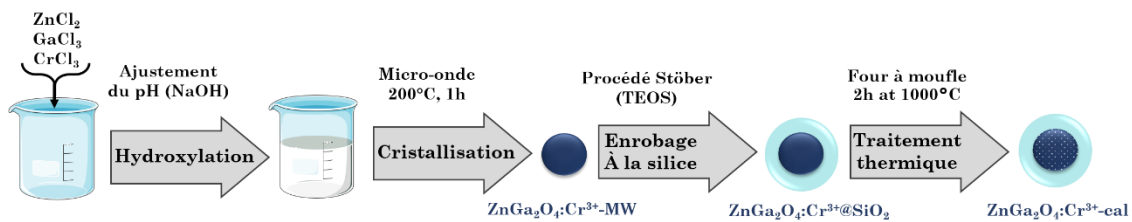


Figure 2.5 : Schéma récapitulatif du protocole de synthèse des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

II.2) Caractérisations structurales

L'étude détaillée de l'influence du traitement thermique sur la structure et l'ordre local au sein de la particule a fait l'objet de la thèse de Morgane Pellerin²⁰. Dans cette partie, le rôle de la calcination sera simplement résumé au travers de caractérisations telles que la microscopie électronique en transmission (MET), la diffraction des rayons X sur poudre (DRX), la résonance paramagnétique électronique (RPE) ou encore la thermoluminescence (TL).

II.2.1) Microscopie électronique en transmission

Les nanoparticules synthétisées par voie hydrothermale assistée par micro-onde sont caractérisées à différentes étapes de la synthèse. Sur la figure 2.6, des clichés de Microscopie Electronique en Transmission (MET) sont présentés, après le chauffage micro-onde, ainsi qu'après le traitement thermique. Les particules sont sphériques et monodisperses en taille. Les diagrammes de distribution en taille associés sont présentés figures 2.6c et 2.6d. La taille moyenne des particules après la synthèse hydrothermale assistée par micro-onde est de $5,7 \text{ nm} \pm 0,4 \text{ nm}$. Après habillage des particules à la silice et traitement thermique, les particules ont un diamètre moyen de $11,4 \text{ nm} \pm 1,8 \text{ nm}$ comprenant une couche de silice de 3 nm d'épaisseur en moyenne. Les clichés confirment que cette couche protectrice permet d'éviter la décomposition ainsi que le frittage des particules. Ainsi, elles conservent une taille nanométrique après avoir subi un traitement thermique à haute température (1000°C durant 2 h). Les indices de polydispersité sont respectivement de $0,071$ et $0,154$ pour les $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - MW et $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal.

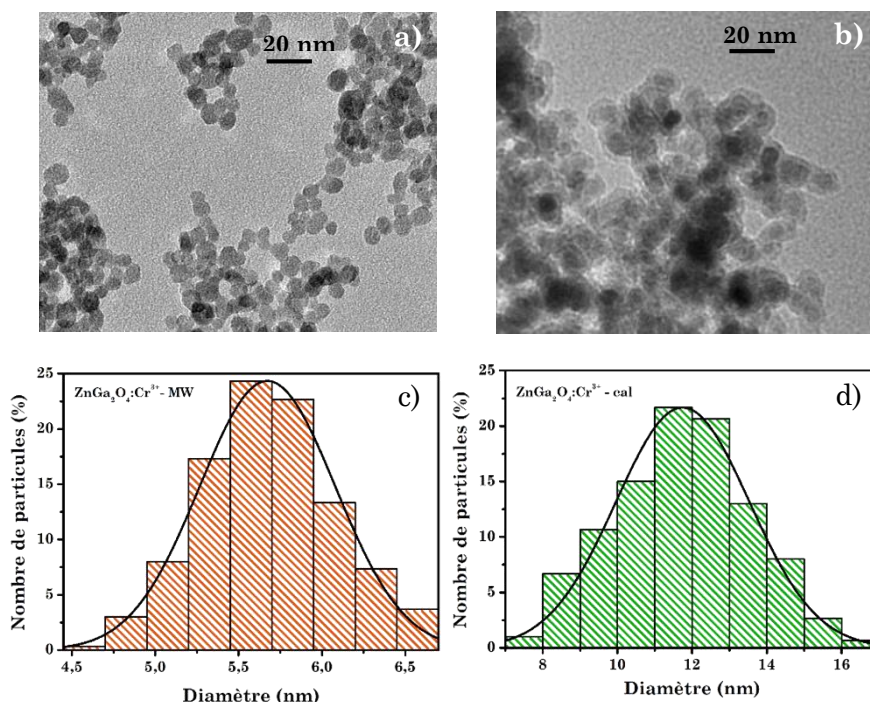


Figure 2.6 : Clichés MET de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ a) après chauffage micro-onde b) après enrobage à la silice et traitement thermique à 1000°C pendant 2 h et c) d) diagrammes de distributions associées correspondant au diamètre moyen du cœur des nanoparticules.

II.2.2) Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X des nanoparticules après synthèse micro-onde ($\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - MW) et après traitement thermique ($\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal) sont présentés figure 2.7. Ils mettent en évidence qu'après le chauffage micro-onde, les particules obtenues sont cristallisées dans une phase spinelle (fiche JCPDS n°01-071-0843). Aucune autre phase parasite n'est identifiée. Après calcination les mêmes pics sont observés. En revanche, on remarque un affinement de ces derniers ainsi qu'un faible décalage vers les grands angles. L'affinement des pics a pour origine l'augmentation de la taille des particules tandis que le déplacement vers les grands angles correspond à une diminution du paramètre de maille.

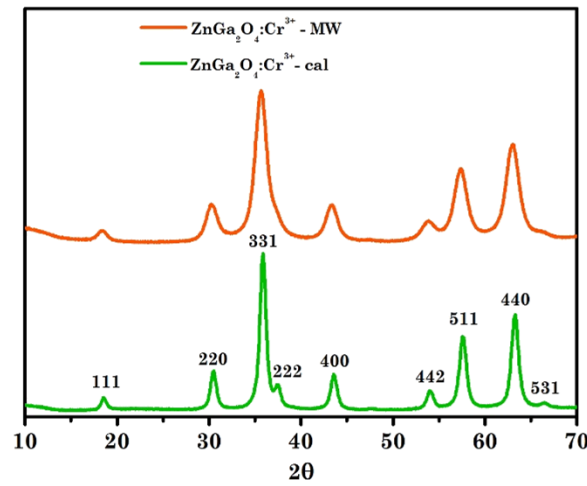


Figure 2.7 : Diffractogrammes des RX de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ après synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde (orange) et après enrobage à la silice et calcination (vert).

Il est possible à partir des diffractogrammes de déterminer précisément le paramètre de maille et la taille de cristallites (voir tableau 2.1)²³. En effet, le paramètre de maille (noté a) est déterminé à partir de la relation suivante :

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Avec h , k et l les indices de Miller des différents plans cristallographiques et d la distance interréticulaire définie à l'aide de la loi de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$). De même, on remonte à la taille des cristallites (notée L) grâce à l'équation de Scherrer :

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

Avec K le facteur de forme ($K = 0,9$, pour des sphères), λ (en Å) la longueur d'onde des rayons X, β (en rad) la largeur de pic et θ (en rad) l'angle associé. Le paramètre de maille et la taille des cristallites sont déterminés pour les différents plans (hkl), les valeurs présentées dans le tableau 2.1 sont donc une moyenne de celles obtenues pour chacun des pics de diffraction.

Les valeurs des tailles de cristallites sont en accord avec celles déterminées à l'aide des clichés MET. L'augmentation de la taille des particules après traitement thermique peut être expliquée par l'enrobage de plusieurs particules par la silice, engendrant une reconstruction de l'agrégat lors de l'élévation de température. Ce phénomène est en accord avec l'augmentation de l'indice de polydispersité après traitement thermique. Cette augmentation de taille relativement faible, est accompagnée de la diminution du paramètre de maille. Ce phénomène est expliqué par la réorganisation des cations au sein de la matrice. En effet, il a été montré par RMN du ^{71}Ga au cours des travaux de thèse de Morgane Pellerin²⁰ que le nombre de défauts d'antisite diminuait considérablement au cours du traitement thermique. Ainsi, le pourcentage de gallium en antisite (Ga_{Zn}) passe de 15 % après chauffage micro-onde à 7 % après traitement thermique. Ainsi, cette réorganisation permet d'augmenter la compacité de la structure en accord avec la diminution du paramètre de maille.

Tableau 2.1 : Valeurs du paramètre de maille et de la taille des cristallites issues des diffractogrammes des rayons X.

Particules	Paramètre de maille a	Taille des cristallites L
$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ - MW	$8,364 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$6,2 \pm 0,2 \text{ nm}$
$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ - cal	$8,291 \pm 0,001 \text{ \AA}$	$9,2 \pm 0,2 \text{ nm}$

II.2.3) Résonance paramagnétique électronique

L'étude de la RPE du chrome (III) est un outil bien connu pour caractériser les matériaux $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$. En effet, Gourier *et al.*¹⁸ ont mis en évidence pour des matériaux micrométriques que le chrome était une bonne sonde du désordre local de la matrice au sein duquel il est inséré.

Pour mieux comprendre son rôle, il est important de revenir sur le diagramme des niveaux d'énergies de l'ion Cr^{3+} présenté figure 2.8a. Comme expliqué partie I.2 dans ce chapitre, au sein de la matrice ZnGa_2O_4 les niveaux ${}^2\text{E}$ du Cr^{3+} ne sont pas iso-énergétiques ce qui donne lieu aux deux transitions R1 et R2. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur une levée de dégénérescence du niveau ${}^4\text{A}_2$ est également observable, donnant lieu à de nouvelles transitions. En RPE, la fréquence d'analyse est fixée à 9,4 GHz ($0,3 \text{ cm}^{-1}$) en bande X et 35 GHz ($1,2 \text{ cm}^{-1}$) en bande Q. Dans le cadre de cette thèse on s'attardera exclusivement sur les résultats obtenus en bande X. Des travaux récents ont été publiés sur l'étude de matériaux similaires en bande Q dans le cadre de la thèse de Victor Castaing²⁴.

Les transitions en bandes X sont représentées en vert sur la figure 2.8a, de même que le spectre obtenu pour le matériau massif ($\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$), il constitue pour la suite de notre étude le spectre de référence. Lors des simulations¹⁸, deux composantes principales sont utilisées, une composante axiale notée D qui correspond au cas où l'ion Cr^{3+} est dans un environnement octaédrique parfait, et une composante non axiale notée E. Le rapport E/D est compris entre 0 (environnement octaédrique parfait) et 1/3 (environnement distordu). Ainsi, le cas E/D = 1/3 correspond à un grand nombre de défauts au voisinage des ions Cr^{3+} au sein de la matrice (antisite, défaut de surface, lacune d'oxygène...).

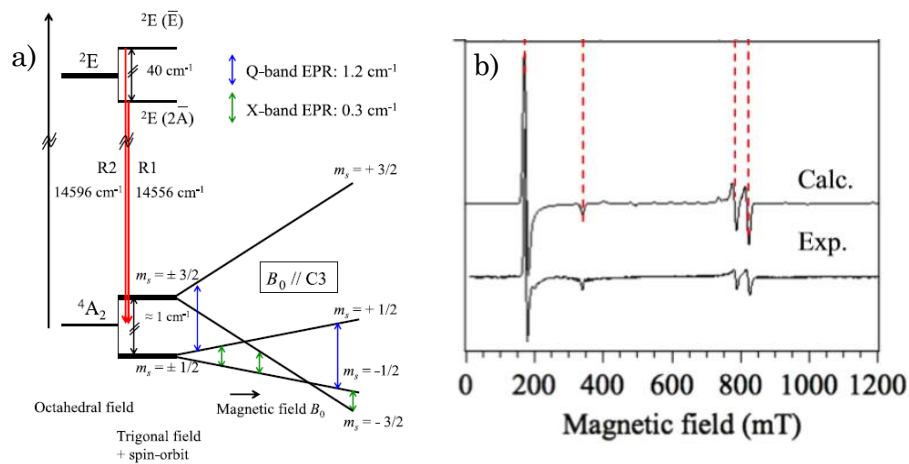


Figure 2.8 : a) Représentation schématique des niveaux du Cr^{3+} en environnement octaédrique, dans la matrice spinelle et sous l'effet d'un champ magnétique b) Spectres RPE en bande X expérimental (Exp.) et simulé (Calc.) de composition $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ massif, adapté de Gourier *et al.*¹⁸.

Le spectre simulé sur la figure 2.8b correspond au cas $E/D = 0$. Il est très proche du spectre expérimental de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ massif indiquant donc que l'ion Cr^{3+} est dans environnement octaédrique parfait et que par conséquent ce composé est très bien ordonné localement.

Si l'on s'attarde à présent sur les spectres RPE enregistrés durant cette thèse, correspondant aux nanoparticules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - MW et $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal, et présentés figure 2.9, on remarque que ces derniers sont très différents. Il est important de noter que pour permettre une meilleure comparaison, ces deux spectres sont normalisés par le gain, la puissance, le facteur de qualité ainsi que par la masse de l'échantillon (plus de détails sont fournis en annexe 1 (Matériel & méthodes)).

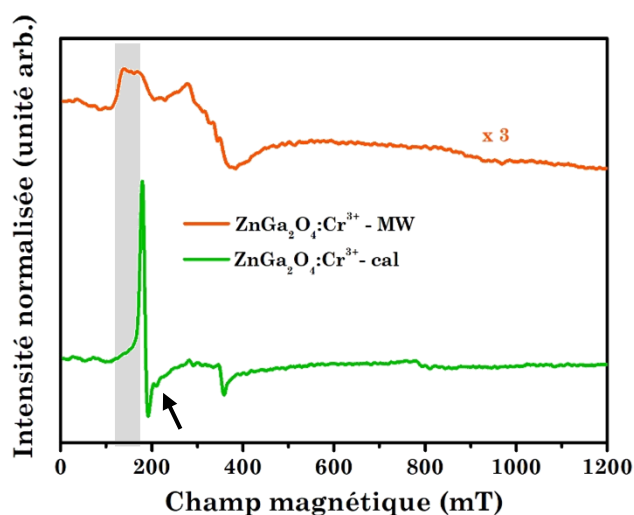


Figure 2.9 : Spectres RPE en bande X à température ambiante de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ après synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde (orange) et après enrobage à la silice et calcination (vert).

Dans le cas de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - MW, les raies sont élargies et différentes de celles observées dans le cas d'un Cr^{3+} en symétrie octaédrique (voir figure 2.8), il n'est pas possible de les attribuer à un ion Cr^{3+} en symétrie particulière, mettant en évidence le désordre local au voisinage de ce dernier. Après traitement thermique en revanche, le spectre ressemble davantage à celui obtenu pour le matériau massif. Cependant, plusieurs composantes peuvent être identifiées correspondant respectivement à des ions Cr^{3+} dans des environnements différents :

- Un épaulement à 150 mT, également présent sur le spectre de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - MW (bande grise sur la figure 2.9), montre la présence d'ions Cr^{3+} dans un environnement distordu.

- L'épaulement présent aux alentours de 215 mT (flèche noire figure 2.9) correspond à des paires $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$.

- Dans la région des 800 mT les raies sont peu marquées et élargies contrairement au spectre du matériau massif (figure 2.8). Cette région est très sensible au désordre structural, ce qui indique que les particules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal n'ont pas une structure parfaitement ordonnée à longue distance.

Le traitement thermique permet donc d'augmenter l'ordre local autour de l'ion Cr^{3+} , ce qui est en accord avec la diminution du paramètre de maille. Cependant, les ions Cr^{3+} ne sont pas exclusivement en symétrie octaédrique du fait de la présence de l'épaulement à 150 mT et des raies peu résolues centrées à 800 mT. Ils ne sont pas tous soumis au même champ cristallin, indiquant donc qu'il reste du désordre au sein de la structure.

II.3) Caractérisations optiques

Comme montré précédemment, la méthode de synthèse utilisée permet l'obtention de particules de morphologie et de taille contrôlée. Au cours de cette synthèse, il est également possible de contrôler le taux d'ions Cr^{3+} au sein de la matrice ZGO en jouant sur la quantité initiale de précurseur (CrCl_3). En effet, la concentration en Cr^{3+} est un paramètre très important, les propriétés de luminescence varient en fonction de celle-ci. Une optimisation de la concentration est donc nécessaire, et a fait l'objet des travaux de Sharma *et al.*²⁵. Les auteurs ont mis en évidence pour les matériaux $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ massifs que l'augmentation de la concentration en chrome engendrait tout d'abord une exaltation des propriétés de luminescence. Cependant, si la concentration est trop importante (au-dessus de 0,5 % at), des défauts supplémentaires sont introduits dans la matrice, augmentant le désordre local. De même, la probabilité de paires $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ est plus importante entraînant ainsi une voie de désexcitation supplémentaire, et une diminution des propriétés de luminescence persistante dans le temps²⁵. La même étude a été réalisée sur les matériaux nanométriques au cours de la thèse de Morgane Pellerin²⁰, aboutissant aux mêmes conclusions. C'est pourquoi les études de la luminescence en

fonction de la température seront réalisées sur des matériaux de composition optimisée : $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{0,5\%}$.

Les spectres d'excitation et d'émission du composé $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal sont présentés figure 2.10a. Ils ont été réalisés à température ambiante. Sur ces spectres, on retrouve les transitions caractéristiques d'un ion Cr^{3+} en environnement octaédrique. Ces dernières sont reportées sur le diagramme simplifié des niveaux d'énergies de l'ion Cr^{3+} au sein de la matrice ZGO (figure 2.10b).

L'émission du chrome est centrée à 700 nm. Elle a pour origine la transition interdite de spin du niveau ${}^2\text{E}$ vers le niveau ${}^4\text{A}_2$. Sur ce spectre, il est possible d'identifier les mêmes raies que celles présentes dans le cas du matériau massif : la raie zéro phonon R accompagnée des bandes satellites phonons stokes (S-PSB) et anti-stokes (AS-PSB) de même que la raie N2. Leur origine a été détaillée précédemment (I.2.1, chapitre 2).

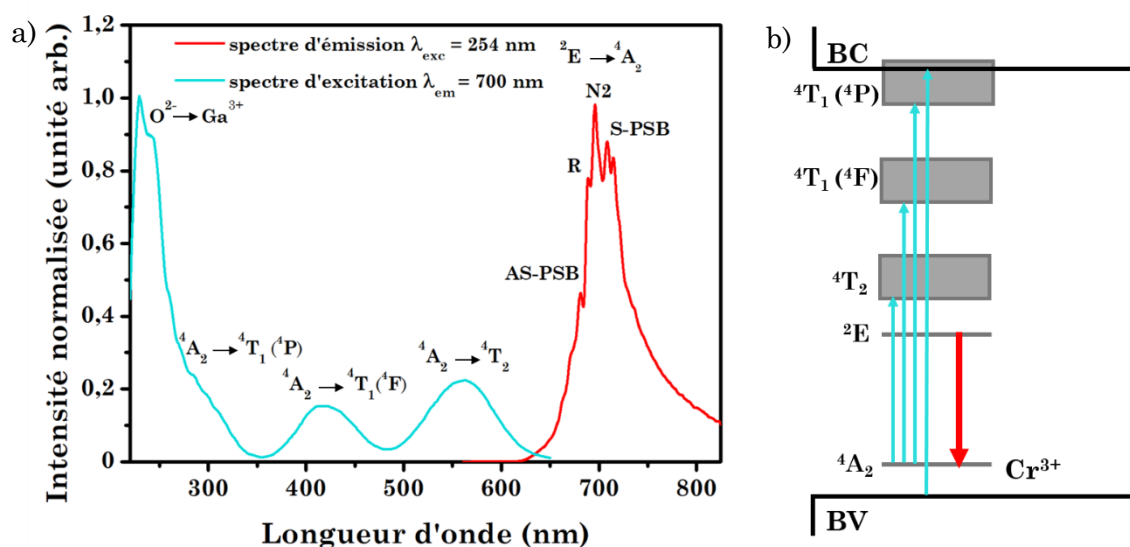


Figure 2.10 : a) Spectres d'excitation (en bleu) et d'émission (en rouge) des nanoparticules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal à température ambiante b) Diagramme d'énergie simplifié des niveaux de l'ion Cr^{3+} inséré dans la matrice ZnGa_2O_4 .

Le spectre d'émission de la figure 2.10a est obtenu après excitation UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Il est également possible d'obtenir cette même émission en excitant l'ion Cr^{3+} à d'autres longueurs d'onde, notamment dans les gammes de longueur d'onde correspondant aux transitions ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ ou ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$. Dans le cadre de cette thèse, l'étude des propriétés de photoluminescence se fera sous excitation à 430 nm.

En revanche, le processus de luminescence persistante nécessite, dans le cas de ce matériau, une excitation d'énergie plus élevée. En effet, la délocalisation des électrons vers les niveaux pièges nécessite le piégeage des électrons peut avoir lieu après leur passage dans la bande de conduction du matériau. Le spectre d'excitation de la luminescence persistante de ce composé n'est pas présenté ici. Il a été réalisé par Morgane Pellerin au cours des travaux de thèse²⁰. Ainsi, par la suite, dans ce manuscrit, lorsque la luminescence persistante sera étudiée, l'excitation se fera à 254 nm (pour plus de détails, se référer à l'annexe 1).

Les caractérisations structurales ont mis en évidence l'influence du traitement thermique sur l'ordre local des particules. Comme évoqué précédemment, les propriétés de luminescence sont exaltées suite à ce traitement thermique. D'une part, figure 2.11a sont présentés les spectres de photoluminescence avant et après traitement thermique. Les deux spectres sont normalisés et réalisés dans les mêmes conditions (réseau et largeur de fente identiques). On notera qu'à quantité de particules égale, l'intensité de photoluminescence des $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - MW est beaucoup plus faible que celle des $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal. De plus, on remarque que sur le spectre d'émission des $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - MW on ne distingue pas la structure fine des raies contrairement au spectre des $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal. D'autre part, comme en attestent les courbes de déclin présentées figure 2.11b, les propriétés de luminescence

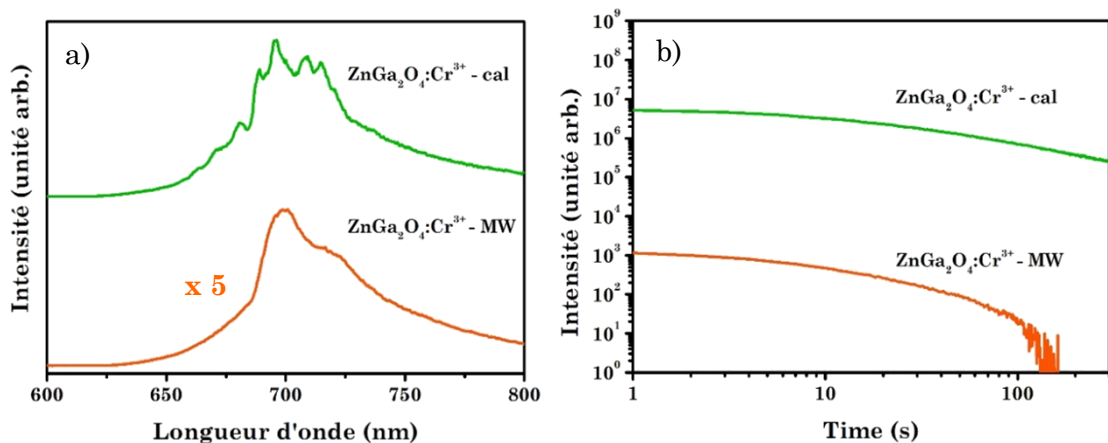


Figure 2.11: a) Spectres d'émission de photoluminescence et b) déclin de luminescence persistante des particules de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ après micro-onde (orange) et après traitement thermique (vert), pour des quantités de particules et des conditions expérimentales similaires.

persistante sont exaltées, tant en intensité qu'en durée de vie suite au traitement thermique.

Ces différences de propriétés ont pour origine principale la modification de la cristallinité des particules. En effet, avant traitement thermique, le nombre de défauts (lacune d'oxygène, défaut de surface...) est plus important, impliquant des voies de désexcitation non radiative supplémentaires.

Pour la suite, seules les particules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal, présentant de meilleures propriétés de luminescence, seront étudiées. On notera que la présence de la silice n'influe pas sur les propriétés optiques du fait de sa transparence sur toute la gamme de longueur d'onde explorée. En effet, les spectres d'émission de même que les déclins de photoluminescence et de luminescence persistante ont été réalisés après dissolution de la couche de silice, aucune différence n'a été observée. Par conséquent, la couche de silice n'a pas d'influence sur les effets de surface des nanoparticules.

III. Variation des propriétés de luminescence en fonction de la température

Une fois synthétisées et caractérisées structuralement, les propriétés optiques de photoluminescence et de luminescence persistante des particules ont été étudiées et optimisées. Dans cette partie, l'étude des propriétés optiques des particules en fonction de la température est réalisée.

III.1) Luminescence persistante

III.1.1) Emission

Il est possible, comme évoqué au chapitre 1, d'étudier la variation de la position spectrale, ou de la largeur à mi-hauteur (LMH) d'une bande d'émission en fonction de la température. Les décalages induits doivent être suffisamment importants, autrement dit la sensibilité vis-à-vis de la température doit être élevée.

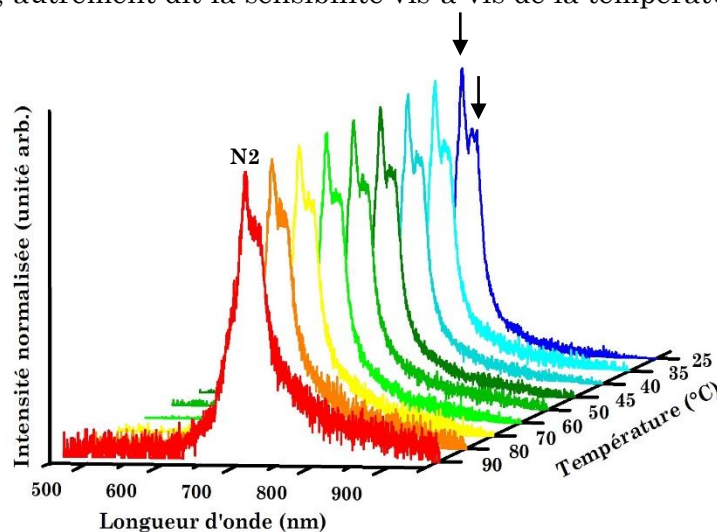


Figure 2.12 : Spectres d'émission de la luminescence persistante de particules de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal en fonction de la température après 5 min d'excitation continue à 254 nm, les flèches correspondent aux deux contributions utilisées pour le ratio des intensités.

Pour la plupart des matériaux dopés avec des ions terres rares ou des métaux de transition, ces variations sont seulement de quelques nanomètres sur une gamme de température de plusieurs dizaines de degrés, ce qui rend cette méthode peu précise. Cependant, le développement d'instruments ayant une haute résolution

permet de faciliter la détection et donc d'augmenter la précision de ce type de méthode. Au laboratoire, un monochromateur SpectraPro 2150i (Princeton Instruments), équipé d'un réseau 300 traits/mm blazé à 500 nm couplé à une caméra CCD est utilisé.

Les spectres d'émission de la luminescence persistante à différentes températures sont présentés figure 2.12. Les nanoparticules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal sont excitées durant 5 min à 254 nm. Les spectres sont enregistrés aussitôt après l'extinction de la source excitatrice. Ils sont normalisés par rapport à la raie N2. Il est important de noter que les spectres sont enregistrés rigoureusement dans les mêmes conditions (masse, surface et position de l'échantillon et conditions d'excitation identiques). La réponse lumineuse et notamment le rapport entre les différentes contributions peut effectivement varier en fonction du temps entre l'extinction de la source excitatrice et le début de la mesure mais aussi du temps d'excitation, de la puissance de la source, ou encore de la distance entre la source excitatrice et l'échantillon.

Les nanoparticules présentent une émission persistante centrée à 700 nm. Lorsque la température augmente, l'intensité d'émission diminue, comme en atteste l'augmentation du bruit observé sur les spectres. Dans le cas de cette étude, la position spectrale ne varie que très peu en fonction de la température aussi, elle ne sera pas un paramètre exploitable pour le suivi de la température.

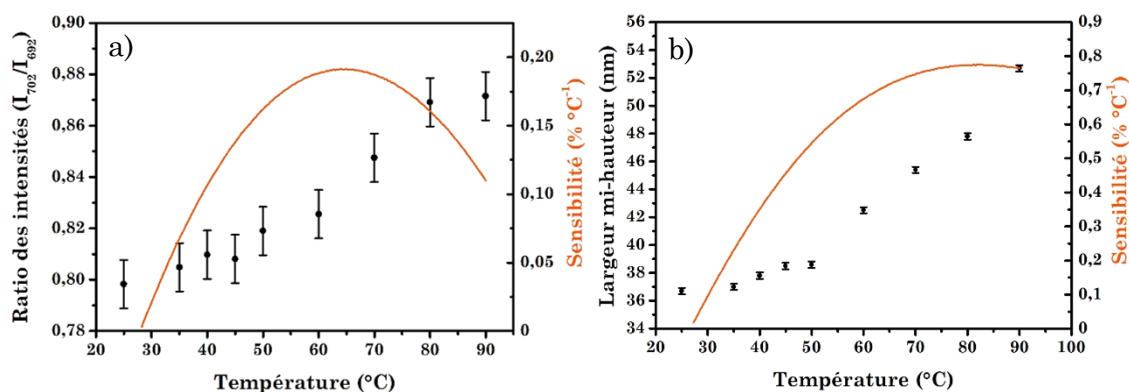


Figure 2.13 : a) Ratios des intensités de la luminescence persistante entre les pics centrés 692 et 702 nm et b) largeurs à mi-hauteur associées au spectre d'émission (figure 2.12) en fonction de la température (les courbes de sensibilités sont représentées en orange).

En revanche, la variation de largeur à mi-hauteur et du ratio des intensités des pics centrés à 692 et 705 nm (indiqués par les flèches noires sur la figure 2.12) est suffisamment importante pour être détectée. L'évolution de ces deux paramètres en fonction de la température est présentée figure 2.13a et 2.13b.

L'élargissement du signal avec l'élévation de la température est attribué à l'augmentation des interactions électrons-phonons. En effet, lorsque la température augmente, davantage de niveaux vibrationnels sont peuplés, correspondant à autant de nouvelles transitions (voir figure 2.2). La variation relative des intensités des deux pics est due à la variation des contributions des différentes transitions. En effet, la raie centrée à 692 nm correspond à la raie N2, c'est-à-dire à l'émission d'un ion Cr^{3+} spatialement proche d'un défaut d'antisite, tandis que la raie centrée à 705 nm, notée n7, correspond à la superposition de l'émission d'agrégats d'ions Cr^{3+} et des bandes Stokes. L'origine précise de cette variation n'est pour lors pas bien comprise. En effet, les ions $\text{Cr}_{\text{N}2}$ et $\text{Cr}_{\text{n}7}$ sont spatialement éloignés, une redistribution de la population par effet thermique entre ces deux niveaux n'est donc pas envisageable.

Dans les deux cas, les spectres sont enregistrés plusieurs fois afin de déterminer la précision de la mesure. Les écarts types sont représentés sur les figures 2.13a et 2.13b. L'erreur sur la mesure est beaucoup plus importante dans le cas de la méthode du ratio des intensités ($\sigma = 0,0056$, 0,7 %) ce qui traduit une moins bonne répétabilité que dans le cas de la mesure de la largeur à mi-hauteur ($\sigma = 0,12$ nm, 0,3 %). La sensibilité relative (définie dans le chapitre 1) est également utilisée pour comparer les différentes méthodes :

$$S_r = \frac{1}{\Delta} \left| \frac{\partial \Delta}{\partial T} \right|$$

Avec Δ le paramètre étudié. Elle est calculée à partir de la modélisation des courbes et est représentée en orange. On notera que dans la plupart des cas au cours de ces travaux, les courbes seront modélisées par les polynômes. Avec la méthode LMH, il est possible d'atteindre une sensibilité maximale de 0,85 % $^{\circ}\text{C}^{-1}$ à 73 $^{\circ}\text{C}$, tandis qu'avec la méthode du ratio des intensités, la sensibilité ne dépasse pas 0,2 % $^{\circ}\text{C}^{-1}$. Par conséquent, pour cette étude, la largeur à mi-hauteur du spectre d'émission est un paramètre plus sensible que le ratio des intensités pour mesurer la température.

Au-delà de 100 °C le ratio signal sur bruit est trop faible, le signal obtenu n'est donc pas exploitable. Ce phénomène est d'autant plus marqué du fait de l'utilisation de système de détection haute résolution (réseau et faible ouverture de fentes). L'étude de l'émission de la luminescence persistante permet de sonder la température uniquement de 20 à 100 °C. L'étude des temps de vie qui fait l'objet de la partie suivante ne présente pas cette limitation, la gamme de température associée est donc plus large (de 20 à 200 °C).

III.1.2) Déclin de la luminescence persistante

Les courbes de déclin de la luminescence persistante à différentes températures sont présentées figure 2.14a. Les particules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal sont excitées durant 2 minutes ($\lambda = 254$ nm), les déclins de luminescence persistante sont enregistrés 5 secondes après avoir stoppé la source excitatrice. On notera que l'allongement du temps d'excitation conduit à l'allongement du temps de vie de luminescence persistante. Par conséquent, dans le cas de l'enregistrement des déclins, le temps d'excitation sera plus court que dans la partie précédente, afin de diminuer le temps d'acquisition. En effet, il est nécessaire d'enregistrer le signal jusqu'à l'extinction complète de la luminescence, afin d'extraire les temps de vie moyens des courbes de déclin. Pour cela, l'équation suivante est utilisée :

$$\tau = \frac{\int I(t)tdt}{\int I(t)dt}$$

La figure 2.14a met en évidence la diminution de l'intensité de la luminescence persistante ainsi que la diminution du temps de vie lorsque la température augmente. En effet, la luminescence persistante, est gouvernée par l'énergie nécessaire pour dépiéger les porteurs de charge. Dans notre cas, l'énergie d'activation est l'énergie thermique. Ainsi, plus la température augmente, plus la durée de vie de l'état métastable est courte. Les temps de vie extraits des courbes de déclins sont présentés figure 2.14b. L'erreur sur la mesure est de 3,3 %. Elle est plus importante que dans le cas des études précédente. En revanche, la gamme de température exploitable est plus large et la sensibilité maximale atteint les 2 % °C⁻¹.

Entre chaque mesure, par souci de reproductibilité, les pièges sont vidés, c'est-à-dire que le nanomatériau est chauffé au-dessus de 200 °C, pour permettre aux

porteurs de charge de se relaxer. En effet, les propriétés de luminescence persistante (intensité d'émission ou durée de vie) sont dépendantes de la quantité de porteurs de charge piégés. Il est donc indispensable que les pièges soient dépeuplés de manière identique avant chaque nouvelle ré-excitation, ce qui constitue une des principales limitations de cette méthode.

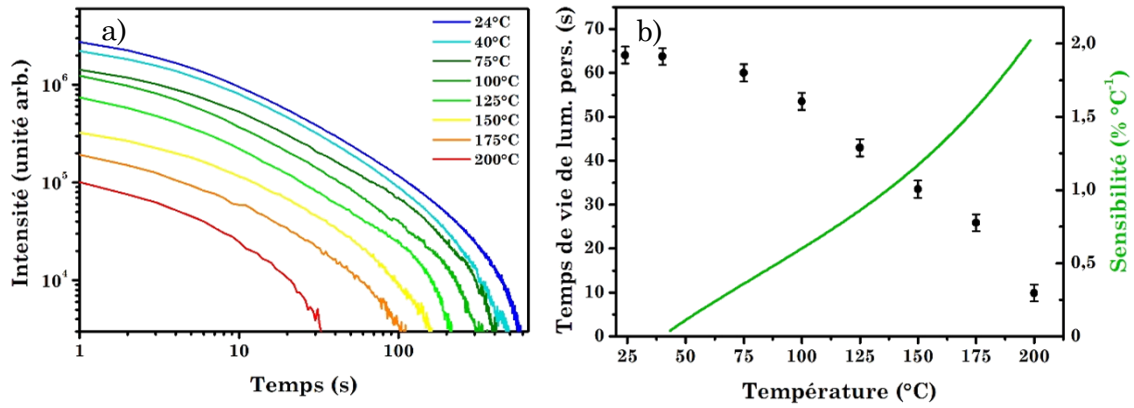


Figure 2.14 : a) Courbes de déclin de luminescence persistante de nanoparticules de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal en fonction de la température après 2 min d'excitation continue à 254 nm b) Temps de vie de luminescence persistante extraits des courbes de la figure a et sensibilité associée.

L'objectif de la partie suivante est de mieux comprendre la variation des propriétés de luminescence persistante en fonction de la température. En effet, les mesures de thermoluminescence donnent de nombreuses indications sur l'énergie et la quantité relative des pièges. Les mesures de thermoluminescence permettront également d'expliquer pourquoi la température de 200 °C a été choisie comme température de dépiégeage.

III.1.3) Thermoluminescence

III.1.3.1) Principe

La thermoluminescence est un outil optique qui permet de sonder la profondeur et la distribution des pièges au sein d'un matériau. Grâce à cette technique, il est possible de mieux comprendre l'origine de la luminescence persistante et de déterminer la gamme de température sur laquelle elle est observable. Elle est basée sur l'étude de la variation de l'émission d'un matériau en fonction de la température.

La figure 2.15 met en évidence le principe de la thermoluminescence. Après excitation (étape 1), les charges sont piégées dans des pièges d'énergies différentes (étape 2). L'étape de dépiégeage (étape 3) est dépendante de la température. En effet, un dépiégeage avec passage des électrons dans la bande de conduction (dépiégeage délocalisé) sera effectif si la différence énergétique entre le niveau piège et la bande de conduction (ΔE) est inférieure à $k_B T$. La valeur de ΔE est donc très importante, plus précisément :

- Si $\Delta E > k_B T$, le dépiégeage n'aura quasiment pas lieu ou bien se fera très lentement, la constante de temps de luminescence sera très grande.
- Si $\Delta E \leq k_B T$, le dépiégeage aura lieu donnant lieu à la luminescence persistante du matériau.
- Si $\Delta E \ll k_B T$, le dépiégeage sera très rapide (de l'ordre de la milliseconde), le matériau ne présentera pas de luminescence persistante.

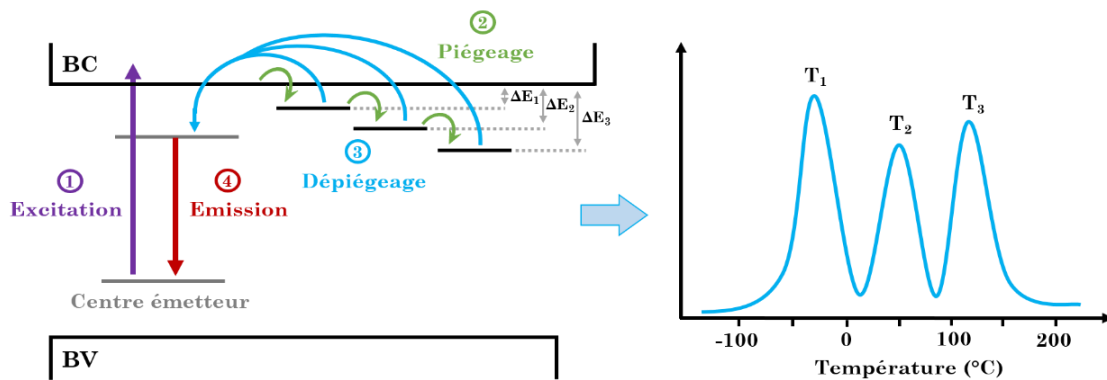


Figure 2.15 : Schéma simplifié illustrant le principe de la thermoluminescence.

Si les différentes populations de pièges sont suffisamment séparées énergétiquement, elles seront différenciables sur le spectre de thermoluminescence. Dans le cas de l'exemple de la figure 2.15, trois types de pièges sont observables indiquant que le matériau peut présenter des propriétés de luminescence persistante sur une large gamme de température.

Il est important de préciser que le dépiégeage peut également être localisé, c'est-à-dire sans passage par la bande de conduction. Ce type de dépiégeage est aussi dépendant de la température puisqu'il est dépendant de l'agitation thermique du réseau, de plus il a lieu uniquement lorsque les pièges sont spatialement proches du centre émetteur.

III.1.3.2) Résultats

Le spectre de thermoluminescence est réalisé pour les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ayant subi un traitement thermique. Il est présenté figure 2.16. On remarque la présence d'un seul pic centré à 40 °C. Ce pic est relativement large, ce qui met en évidence une distribution énergétique des pièges importante.

Ce spectre indique donc que la position énergétique des niveaux pièges par rapport à la bande de conduction de ce composé est adaptée pour l'obtention de luminescence persistante à partir de 0 °C. Le maximum du pic est à 40 °C, les propriétés de luminescence persistante sont donc optimales à cette température. En revanche, à partir de 200 °C, tous les pièges sont dépeuplés. C'est pourquoi les nanoparticules sont chauffées à cette température entre chaque mesure pour revenir à un état initial identique pour chaque nouvelle mesure.

Les paramètres d'excitation vont également être très importants, notamment le temps d'excitation ou encore la distance entre la source excitatrice et l'échantillon, mais aussi entre l'échantillon et le détecteur. C'est pourquoi il apparaît difficile de mettre en place un système de mesure absolue de température à partir des propriétés de luminescence persistante de nanocapteurs. Par la suite, on se focalisera sur les propriétés de photoluminescence des $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal.

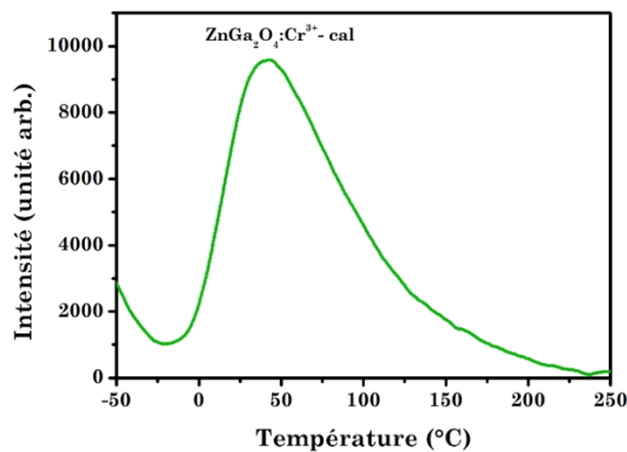


Figure 2.16 : Spectre de thermoluminescence de nanoparticules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal, excitation continue 5 min à 0 °C ($\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm), montée en température (10 °C.min⁻¹).

III.2) Photoluminescence

III.2.1) Emission

Les spectres d'émission des nanoparticules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal sont enregistrés à différentes températures sous excitation pulsée à 430 nm. Ils sont tous réalisés dans les mêmes conditions et présentés figure 2.17. Différentes contributions sont observables. Pour mieux comprendre leur origine, il est nécessaire de s'attarder sur le schéma simplifié des niveaux d'énergie de l'ion Cr^{3+} dans la matrice ZGO (représenté figure 2.18a).

Les niveaux de l'ion Cr^{3+} se situent dans la bande interdite de la matrice hôte¹³. Comme représenté sur le diagramme de Tanabe-Sugano pour l'ion d^3 en environnement octaédrique (voir partie I.1, chapitre 2), le champ cristallin est intermédiaire. Le niveau ^2E peu sensible au champ cristallin a donc une énergie plus faible que le niveau $^4\text{T}_2$. L'émission observée sur les spectres de la figure 2.17 est centrée à 700 nm. A basse température elle provient majoritairement de la transition $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$. En revanche, lorsque la température est plus élevée, la transition $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ devient également possible. C'est le cas à température ambiante, ces deux niveaux sont donc en équilibre thermique.

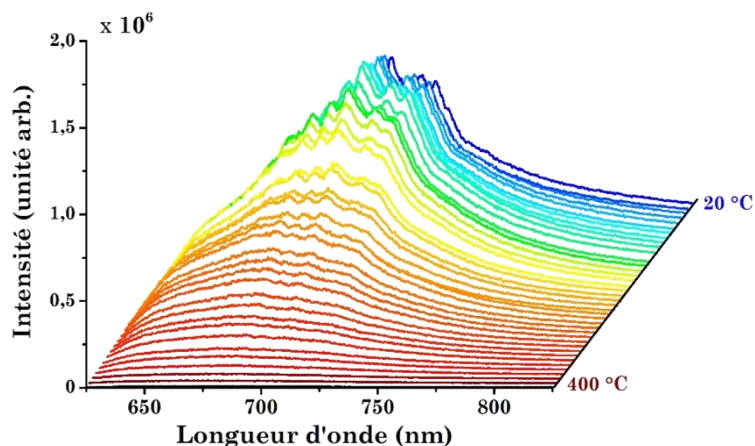


Figure 2.17 : Spectres d'émission en fonction de la température des nanoparticules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal.

Sur le spectre d'émission les deux transitions sont observables. La transition $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ est facilement identifiable via ses raies R et N caractéristiques. L'identification de la transition $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ est plus délicate. Elle est en effet attribuée à la bande large. Cette bande n'a donc pas pour unique origine les bandes satellites

liées aux phonons. Bien que la raie zéro phonon soit à une longueur d'onde plus faible, l'élargissement de cette dernière induit le recouvrement spectral des deux transitions.

Plus la température augmente, plus la probabilité de la transition ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ augmente au détriment de la transition ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$. De plus, on remarque qu'à partir de 60°C , plus la température augmente plus l'intensité d'émission diminue. En effet, l'augmentation de la température a pour conséquence l'augmentation de la population dans les niveaux vibrationnels énergétiquement plus élevés au sein du niveau ${}^4\text{T}_2$ de l'ion Cr^{3+} . Si la probabilité de présence des électrons est non nulle dans des niveaux vibrationnels élevés qui sont au-delà du point de croisement entre le niveau fondamental ${}^4\text{A}_2$ et le niveau ${}^4\text{T}_2$, alors un processus de désexcitation non radiatif peut avoir lieu (voir figure 2.18b). Cette hypothèse permet d'expliquer la diminution progressive de l'intensité d'émission observée au sein des $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal du fait de la présence d'une nouvelle voie de désexcitation non radiative induite par l'élévation de température.

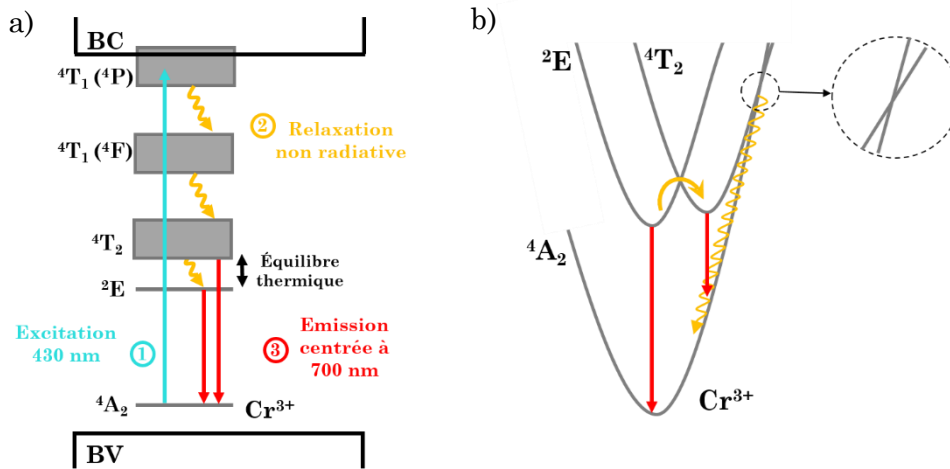


Figure 2.18 : Représentation schématique des niveaux de l'ion Cr^{3+} dans la matrice ZGO a) Diagramme énergétique b) Coordonnées de configuration.

Il est très délicat de déconvoluer les différentes contributions issues des deux transitions. En revanche, il est possible de suivre facilement l'évolution de la largeur à mi-hauteur de l'émission en fonction de la température. Elle est représentée figure 2.19. Dans ce cas, la sensibilité maximale ne dépasse pas $0,6\ \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à $90\ ^\circ\text{C}$.

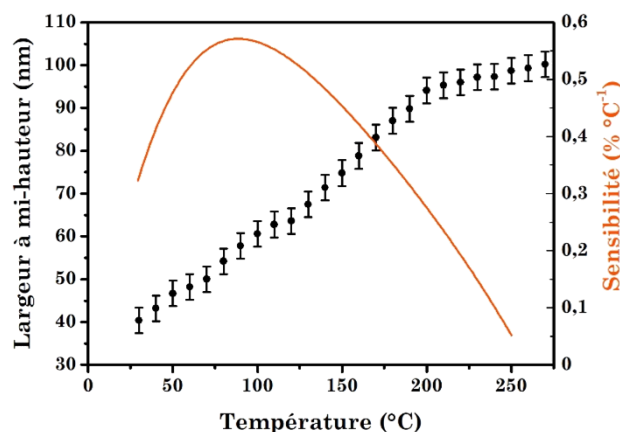


Figure 2.19 : Largeurs à mi-hauteur associées au spectre d'émission (figure 2.17) en fonction de la température (la sensibilité est représentée en orange).

A basse température, il est possible d'obtenir des spectres d'émission bien mieux résolus (figure 2.20a). Plusieurs raies sont identifiables : les raies zéro phonon R1 et R2 provenant de la levée de dégénérescence du niveau ^2E (voir partie I.2), la raie N1 attribuée à l'émission d'un ion Cr^{3+} proche d'une lacune de zinc^{18,19,26} et la raie N2 qui provient de l'émission d'un ion Cr^{3+} ayant un antisite dans sa sphère de coordination¹⁸. Les spectres sont représentés figure 2.20a. Ils sont enregistrés à différentes températures allant de -250 à -70 °C, et normalisés par rapport à la raie R1. Il est possible de suivre l'évolution de la température dans cette gamme en se focalisant sur le ratio $I_{\text{R2}}/I_{\text{R1}}$. En effet, la variation de population de ces niveaux proches en énergie en fonction de la température est régie par la loi de Boltzmann. Plus la température augmente, plus l'intensité de la raie R2 (d'énergie plus grande) sera importante selon le modèle suivant :

$$\frac{I_{\text{R2}}}{I_{\text{R1}}} = C \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \text{ ou encore } \ln\left(\frac{I_{\text{R2}}}{I_{\text{R1}}}\right) = \ln(C) - \frac{\Delta E}{k_B T}$$

Avec C le ratio des probabilités de transitions radiatives correspondant aux raies R1 et R2 ($^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$), et k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 0,695 \text{ cm}^{-1}$), ΔE l'énergie d'activation est la différence énergétique entre les deux niveaux ^2E suite à la levée de dégénérescence. La variation du ratio des intensités entre les raies R1 et R2 est représenté figure 2.20b ainsi que sa modélisation à partir de la relation de Boltzmann énoncé ci-dessus. Grâce à cette expression, il est possible de déterminer expérimentalement ΔE égale à $35 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, la valeur calculée étant de 40 cm^{-1} . La sensibilité est également déterminée pour cette méthode. Elle est supérieure à $0,5 \text{ \% } ^\circ\text{C}^{-1}$ de -250 à -175 °C.

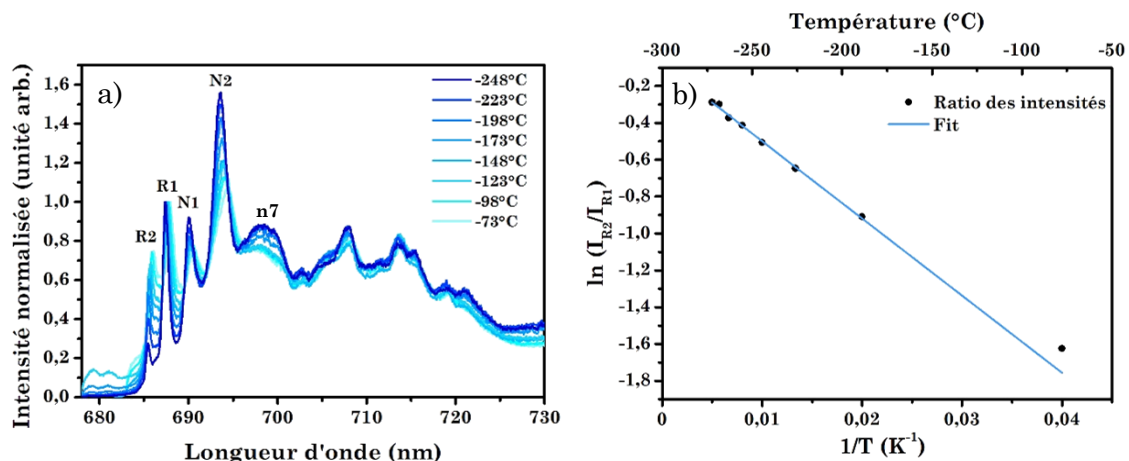


Figure 2.20 : a) Spectres d'émission de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal à basse température normalisés par rapport à la raie R1 et b) ratios des intensités (I_{R2}/I_{R1}) associés (la droite bleue correspond au fit par la loi de Boltzmann).

Ainsi en fonction du paramètre observé, il est possible de sonder différentes gammes de température. L'étude de l'évolution de la largeur à mi-hauteur permet de déterminer la température de 20 à 200 °C tandis que le suivi du ratio des intensités des raies R1 et R2 permet de mesurer des températures comprises entre -250 et -100 °C.

II.2.2) Temps de vie

Le suivi du temps de vie de photoluminescence en fonction de la température est également réalisé. Les déclins de luminescence sont enregistrés sous excitation pulsée à 430 nm (voir figure 2.21a). Les transitions à l'origine de la luminescence sont les mêmes que celles présentées précédemment (voir figure 2.18a, partie III.2.1). En effet, le photomultiplicateur utilisé est centré à 700 nm, les photons collectés proviennent donc des deux niveaux $^4\text{T}_2$ et ^2E comme en atteste l'allure multiexponentielle des déclins. Pour rappel, la transition du niveau ^2E vers le niveau $^4\text{A}_2$ est une transition interdite de spin, elle a donc un temps caractéristique relativement long, de l'ordre de la milliseconde. La transition $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ est en revanche autorisée de spin, son temps de vie est donc de l'ordre de la microseconde.

Les temps de vie extraits des courbes de déclins présentés figure 2.21b sont donc une moyenne des deux contributions. Plus précisément, le temps de vie mesuré expérimentalement, noté τ_{exp} , résulte des contributions radiatives (τ_{rad}) et non radiatives (τ_{nr}) mais aussi de celle d'autres mécanismes d'extinction de la

luminescence comme par exemple les transferts d'énergie entre ions Cr^{3+} (compris dans le terme τ_Q). Ainsi il est possible d'écrire :

$$\frac{1}{\tau_{exp}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_Q}$$

Les temps de vie expérimentaux sont obtenus via la même formule utilisée pour les déclins de luminescence persistante :

$$\tau_{exp} = \frac{\int I(t)tdt}{\int I(t)dt}$$

Ainsi, plus la température augmente, plus la densité de population du niveau $^4\text{T}_2$ est importante, plus la contribution de la transition $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ est favorisée. Cette transition ayant un temps de vie plus court que la transition $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$, le temps de vie moyen diminue.

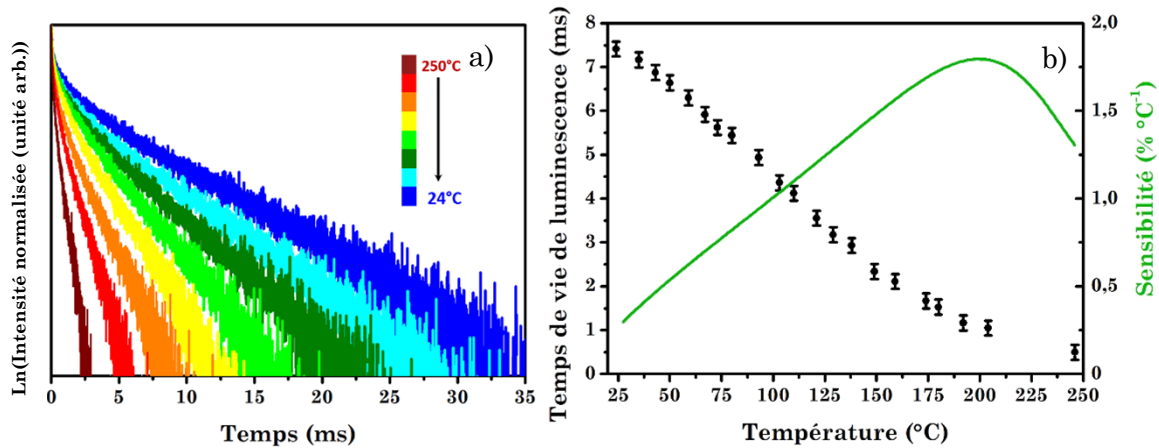


Figure 2.21 : a) Courbes de déclins de luminescence de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ - cal en fonction de la température sous excitation pulsée à 430 nm b) Temps de vie de luminescence extrait des courbes de la figure a et sensibilité associée (vert).

La variation du temps de vie moyen est significative de 25 °C à 200 °C. On notera que les déclins ont également été enregistrés à des températures plus faibles, et qu'en dessous de 20 °C le temps de vie moyen oscille autour de 7,5 ms. La sensibilité maximale est de 1,9 % °C⁻¹. Afin de mettre en évidence la répétabilité de la mesure, les déclins sont également enregistrés plusieurs fois (20 fois) et l'erreur de la mesure est estimée à 0,8 % à température ambiante ($\sigma = 0,06$ ms).

La question de la contribution de la luminescence persistante sur de telles mesures de temps de vie peut également se poser. En effet, ces particules présentant également des propriétés de luminescence persistante, la présence d'un fond continu induit par cette dernière est envisageable. Cependant, le spectre de luminescence des particules de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal²⁰ met en évidence que sous excitation à 430 nm les particules ne présentent pas de propriétés de luminescence persistante levant donc le doute sur cette incertitude. De plus, Pareja *et al.*²⁷ ont également soulevé ce problème sur des matériaux similaires. Les auteurs ont réalisé une comparaison de deux matériaux $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+},\text{Ce}^{3+}$. Le premier présente des propriétés de luminescence persistante tandis que la présence de cérium (III) dans le second la défavorise. Il s'avère que les temps de vie issus des déclin de luminescence enregistrés à différentes températures pour ces deux composés sont similaires. Dans tous les cas, la calibration du système à différentes températures permet de s'affranchir de ce problème.

III.3) Comparaisons et estimation des performances

Les différentes méthodes présentées jusqu'à présent dans ce chapitre pour déterminer la température à partir des propriétés de luminescence des nanoparticules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal sont répertoriées dans le tableau 2.2. La sensibilité maximale et la gamme de température associée, de même que le pourcentage d'erreur sont également reportées.

Tableau 2.2 : Tableau récapitulatif des valeurs de sensibilités du nanocapteur $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ ainsi que des gammes de températures associées pour les différentes méthodes utilisées.

	Méthode	Sensibilité maximale	Gamme de température	% d'erreur
Luminescence persistante	LIR	0,2 % °C ⁻¹	20 → 100 °C	0,7 %
	LMH	0,8 % °C ⁻¹	20 → 100 °C	0,3 %
	Temps de vie	2,0 % °C ⁻¹	20 → 200 °C	3,3 %
Photo- luminescence	LIR	2,0 % °C ⁻¹	-250 → -100 °C	3,8 %
	LMH	0,9 % °C ⁻¹	20 → 200 °C	3,6 %
	Temps de vie	1,9 % °C ⁻¹	20 → 200 °C	0,8 %

Il apparait que de manière générale, les méthodes basées sur l'étude des temps de vie ont une meilleure sensibilité que celles basées sur l'étude des variations des propriétés du spectre d'émission. La sensibilité maximale est tout à fait comparable à celles obtenues pour d'autres systèmes basés sur la luminescence des matériaux (voir tableaux récapitulatifs 1.2 et 1.3). Pour le suivi à basses températures la méthode du ratio des intensités sera utilisée. En revanche, pour des mesures de l'ambiante à 200 °C la variation des temps de vie sera préférée à l'étude des largeurs à mi-hauteur du fait de sa meilleure sensibilité et de son faible pourcentage d'erreur.

De plus, comme évoqué précédemment, la mise en œuvre des mesures de luminescence persistante est contraignante. Les propriétés dépendent énormément des conditions de mesures, notamment la distance entre la source excitatrice et l'échantillon ainsi que celle entre l'échantillon et le détecteur, mais aussi du taux d'occupation des niveaux pièges avant la mise en place de la mesure. Il est donc indispensable, pour avoir une mesure précise et reproductible, de vider entièrement les niveaux pièges entre chaque mesure, ce qui constitue une contrainte supplémentaire pour ce type de méthode.

Avant de chercher à mettre en évidence l'influence d'un co-dopant tel que l'ion Bi^{3+} sur les propriétés du nanothermomètre, les performances de celui-ci sont estimées. Il a déjà été mis en évidence dans le paragraphe précédent que la répétabilité des mesures était tout à fait correcte. Des mesures de reproductibilité sont également effectuées. Elles consistent en la répétition de cycles de mesures entre deux températures. Les résultats sont présentés figure 2.22 dans le cas de l'étude des temps de vie de photoluminescence.

Il s'avère que le système est réversible et que les propriétés de luminescence ne sont pas altérées suite aux changements de température. Ce résultat était attendu. En effet, lors de la synthèse, les particules ont subi un traitement thermique dans des conditions plus extrêmes (1000 °C, 2 h) que lors des mesures où la température ne dépasse pas 300 °C.

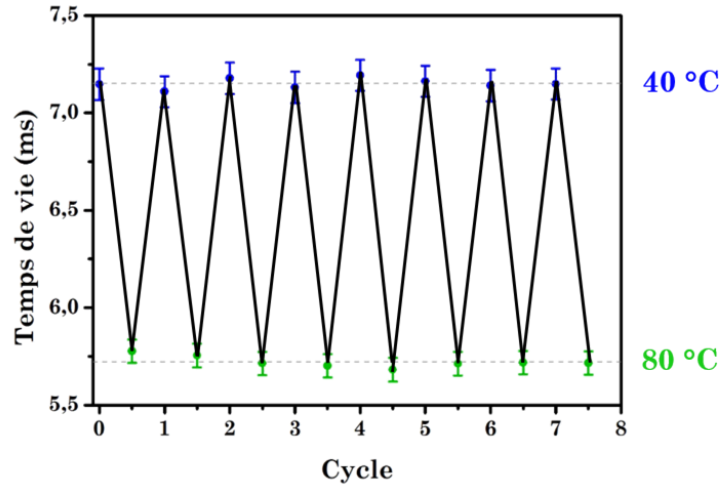


Figure 2.22 : Temps de vie extraits des courbes de déclins de photoluminescence enregistrées alternativement de manière cyclique entre deux températures différentes (40 °C et 80 °C).

La résolution en température est également un critère important, elle permet de définir la plus petite variation de température perceptible par le nanothermomètre. Comme détaillé dans le chapitre 1 (partie III.2), elle s'exprime selon la relation suivante :

$$\Delta T = \frac{1}{S_r} \frac{\sigma}{\Delta}$$

Avec S_r la sensibilité, σ l'écart type et Δ le paramètre mesuré. La valeur de la résolution en température n'est donc pas la même sur toute la gamme de température sondée. Dans le cas de l'étude de la variation du temps de vie de luminescence des $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal, la valeur de ΔT est égale à 3 °C à l'ambiante et est inférieure à 2 °C de 70 °C à 230 °C.

Ainsi, le nanomatériau $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal présente tous les critères requis pour la détermination locale de la température. Nous avons pu démontrer dans cette première partie que ce dernier était un nanocapteur à la fois compétitif et robuste. Dans la partie suivante, on s'attardera à mettre en évidence les bénéfices de l'ajout d'un co-dopant sur les propriétés de ces nanothermomètres.

IV. Ajout d'un co-dopant : le bismuth (III)

Dans cette partie, l'influence du co-dopage au bismuth est étudiée, tant au niveau des propriétés de luminescence persistante que de photoluminescence, et ce à différentes températures. L'origine de l'influence de l'ion Bi^{3+} est également étudiée au travers de mesures de thermoluminescence et de RPE.

IV.1 Influence des co-dopants dans la littérature

L'ajout d'un codopant est une stratégie connue et largement développée dans la littérature afin d'exalter les propriétés de luminescence. C'est le cas notamment pour les matériaux présentant des propriétés de luminescence persistante comme l'aluminate de strontium^{28,29} ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$) ou le gallate de zinc ($\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$)^{3,30}.

Le premier exemple est un matériau référence dans le domaine de la luminescence persistante qui émet dans le vert (émission de l'ion Eu^{2+}). Matsuzawa *et al.*²⁹ ont démontré que l'ajout du Dy^{3+} en tant que co-dopant avait un rôle clé dans le mécanisme de la luminescence puisqu'il est à l'origine du piégeage des porteurs de charge rendant possible la persistance.

Le rôle du Bismuth dans les matériaux ZnGa_2O_4 est plus compliqué à mettre en évidence. En effet, la matrice spinelle possède des niveaux intrinsèques à une profondeur adéquate assurant le piégeage des porteurs de charge. Ce matériau, dopé uniquement avec des ions Cr^{3+} présente donc des propriétés de luminescence persistante. En présence de Bi^{3+} , ces propriétés sont exaltées (raies d'absorption et d'émission plus intenses et temps de vie de luminescence persistante allongé). Les courbes de déclin de luminescence persistante issues des travaux de Zhuang *et al.*³⁰ sont présentées figure 2.23. On remarque qu'avec l'insertion de l'ion Bi^{3+} l'allure des courbes de déclin reste inchangée. C'est pourquoi, Zhuang *et al.*³⁰ émettent l'hypothèse d'un effet stabilisant de l'ion Bi^{3+} sur les ions Cr^{3+} plutôt que la création de nouveaux niveaux pièges.

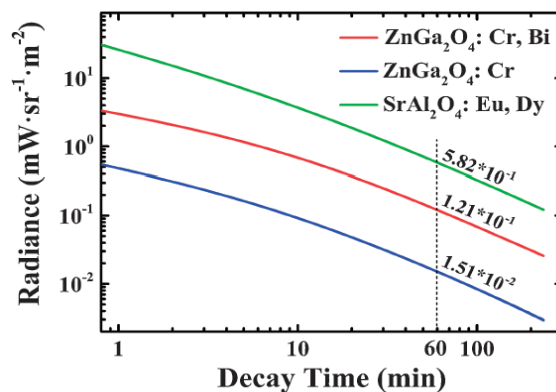


Figure 2.23 : Courbes de déclin de luminescence persistante des matériaux massifs $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (en bleu) et $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ (en rouge), ainsi que du matériau référence $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ (en vert), adapté de Zhuang *et al.*³⁰.

Dans le cadre de cette étude, l'objectif n'est pas seulement d'améliorer les propriétés de luminescence du matériau mais surtout de mettre en évidence l'influence d'un co-dopant sur la qualité du nanocapteur de température et notamment l'amélioration de ses performances.

IV.2) Synthèse et caractérisations des $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$

La synthèse des nanoparticules co-dopées au Bi^{3+} est identique à celle présentée précédemment (voir protocole partie II.1 et schéma récapitulatif figure 2.5). La seule différence réside dans l'incorporation du précurseur de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en quantités stœchiométriques lors de la première étape de la synthèse. Les particules obtenues après habillage à la silice suivi d'un traitement thermique de composition nominale $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{0,5\%},\text{Bi}^{3+}_{0,5\%}$ seront notées par la suite $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal. Cette composition a été choisie après optimisation. En effet, plusieurs taux d'ions Bi^{3+} ont été testés allant de 0,1 % à 1 %. Jusqu'à 0,5 %, plus le taux d'ions Bi^{3+} est important, plus les propriétés de luminescence sont exaltées. Au-delà, la luminescence des composés est moins intense. En effet, le rayon ionique des ions Bi^{3+} est plus élevé que celui des ions Zn^{2+} ou Ga^{3+} (1,03 Å contre 0,60 et 0,62 Å respectivement³¹), son insertion induit donc des distorsions au sein de la matrice. C'est pourquoi on ne choisira pas un taux d'ions Bi^{3+} plus élevé que 0,5 % afin de limiter le désordre induit par l'insertion d'un co-dopant de rayon ionique plus important.

On notera que les ions Bi^{3+} s'insèrent préférentiellement dans les sites octaédriques. Pour rappel, plus la proportion d'ion Cr^{3+} est importante, plus l'intensité de luminescence est importante. On notera que ceci reste vrai en dessous d'un certain taux d'ions Cr^{3+} (voir optimisation de la composition, partie II.3).

Les particules obtenues ont une structure spinelle identique à celle des matériaux dopés uniquement Cr^{3+} , comme en atteste le diffractogramme des rayons X présenté figure 2.24a. La structure n'est donc pas modifiée par l'insertion des ions Bi^{3+} , et aucune autre phase n'est identifiée. Le paramètre de maille extrait du diffractogramme des rayons X est de $8,343 \pm 0,001 \text{ \AA}$, il est donc supérieur à celui des particules dopées uniquement avec des ions Cr^{3+} ($8,291 \pm 0,001 \text{ \AA}$). Le rayon ionique de l'ion Bi^{3+} étant plus grand que celui des ions Ga^{3+} à la place desquels ils s'insèrent, cette observation est en accord avec l'insertion de ces ions Bi^{3+} au sein de la matrice. De même, le cliché obtenu par MET présenté figure 2.24b atteste que ni la forme, ni la taille ne sont affectées par l'ajout d'un second dopant, indiquant donc que l'insertion d'ions Bi^{3+} n'influe pas sur le mécanisme de nucléation / croissance des nanoparticules.

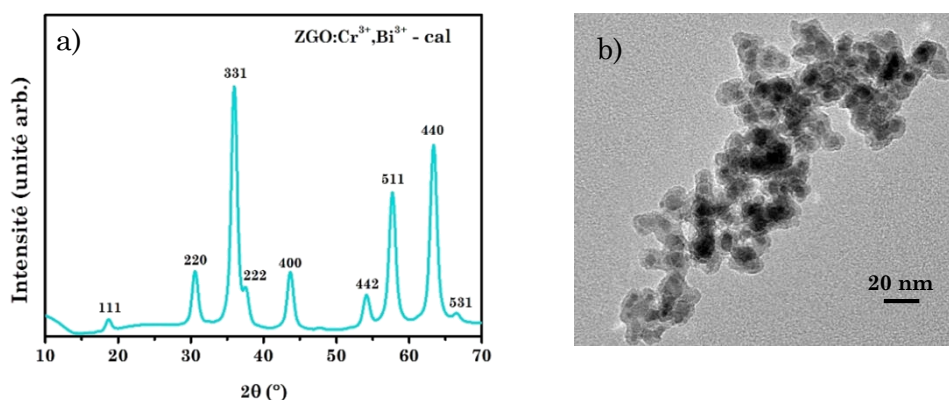


Figure 2.24 : a) Diffractogramme des RX et b) cliché MET de nanoparticules de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal.

Les spectres d'émission de luminescence persistante et de photoluminescence sont représentés respectivement figure 2.25a et 2.25b. Dans un souci de comparaison, les spectres correspondants aux composés dopés seulement Cr^{3+} et co-dopés Cr^{3+} et Bi^{3+} sont présentés, ils sont normalisés par rapport à la raie N2. On notera que, l'intensité d'émission de la luminescence persistante est plus importante en présence d'ions Bi^{3+} . Sur ces spectres, on retrouve dans les deux cas les mêmes raies avec des intensités relatives similaires. Les niveaux de l'ion Cr^{3+} impliqués

dans les transitions étudiées ont donc la même position énergétique. De même, aucune variation n'est observée sur le spectre d'excitation des particules³², autrement dit, l'insertion d'ions Bi^{3+} à de telles concentration (0,5 %) n'induit pas de variation du champ cristallin. Ainsi, à courte distance, l'insertion de l'ion Bi^{3+} n'a pas d'influence directe ni sur la largeur de la bande interdite du matériau ni sur l'environnement de l'ion Cr^{3+} .

L'origine de l'augmentation de l'intensité d'émission de la luminescence persistante suite au co-dopage sera rediscutée par la suite dans la partie IV.4.

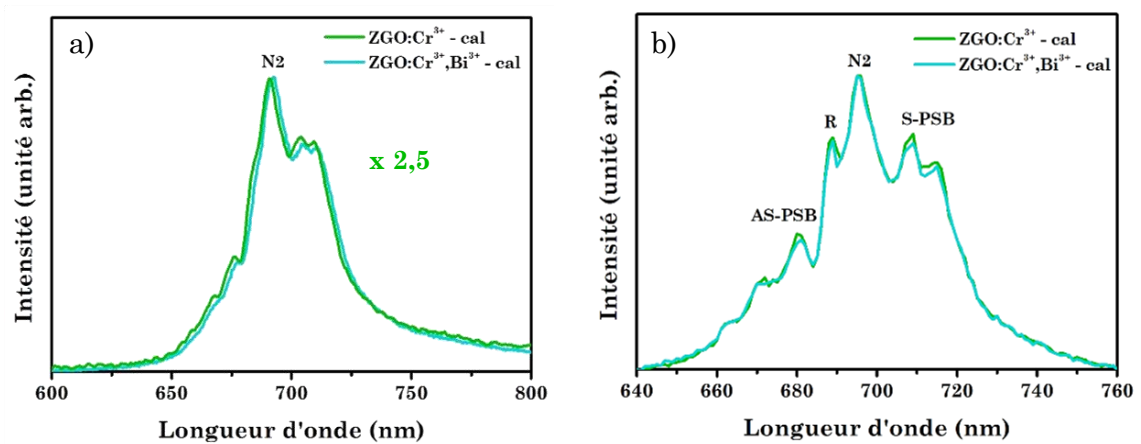


Figure 2.25 : Spectres d'émission normalisés a) de luminescence persistante ($\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm, 5 min régime continu) et b) de photoluminescence ($\lambda_{\text{exc}} = 430$ nm, régime pulsé) à température ambiante pour les nanoparticules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal (vert) et $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal (bleu).

Les déclins de luminescence sont également enregistrés, ils sont présentés figure 2.26. Avec l'insertion d'ions Bi^{3+} , les propriétés de luminescence persistante des nanoparticules sont exaltées comme dans le cas du matériau massif présenté dans la partie précédente (partie IV.1). En effet, l'intensité de luminescence persistante augmente d'environ un ordre de grandeur. De même, l'étude des déclins de photoluminescence met en évidence l'allongement du temps de vie suite à l'insertion de l'ion Bi^{3+} au sein de la matrice ($8,4 \pm 0,2$ ms pour $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal contre $7,4 \pm 0,2$ ms pour $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal).

Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer l'amélioration des propriétés de luminescence persistante. Tout d'abord, l'ion Bi^{3+} peut permettre la stabilisation de l'ion Cr^{3+} , c'est-à-dire améliorer la symétrie du site dans lequel il est inséré. De plus, l'ion Bi^{3+} pourrait modifier la répartition des niveaux pièges d'énergie appropriée au dépiégeage à température ambiante. Plus ces niveaux pièges sont nombreux, plus les propriétés de luminescence persistante seront améliorées.

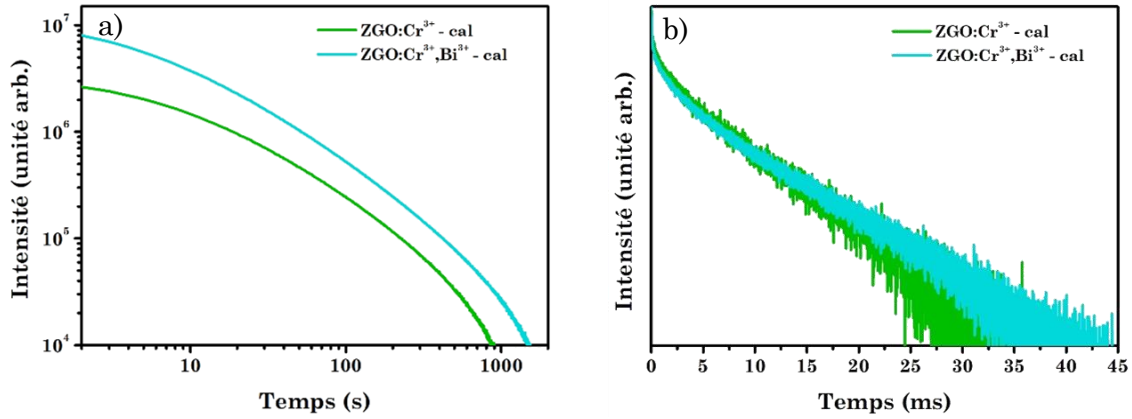


Figure 2.26 : Spectres de déclin a) de luminescence persistante ($\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm, 2 min régime continu) et b) de photoluminescence ($\lambda_{\text{exc}} = 430$ nm, régime pulsé) à température ambiante pour les nanoparticules ZGO:Cr³⁺ - cal (vert) et ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal (bleu).

L'augmentation du temps de vie de photoluminescence, est également en accord avec l'hypothèse de l'amélioration de la symétrie du site dans lequel l'ion Cr^{3+} est inséré. Celle-ci peut également être corrélée à la diminution des processus de désexcitation non radiative au profit des processus radiatifs, conduisant à l'augmentation du temps de vie expérimental, somme de ces différentes contributions.

Avant de discuter ces différentes hypothèses et de mieux comprendre l'origine de ces variations de propriétés, via des mesures de TL et de RPE présentées dans la partie VI.4, la variation des propriétés de luminescence des nanoparticules ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal est étudiée en fonction de la température.

IV.3) Variation des propriétés optiques en fonction de la température

IV.3.1) Luminescence persistance

Comme développée dans la partie III.1, l'étude des propriétés de luminescence persistante n'est pas optimale pour la détermination absolue de la température. Pour rappel, bien que celle-ci permette de déterminer la température avec une sensibilité compétitive comparée à d'autres systèmes étudiés dans la littérature, elle est délicate à mettre en œuvre.

L'étude de la variation du spectre d'émission de la luminescence persistante a également été réalisée avec les nanoparticules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal, mais elle ne présente pas de différence ni d'intérêt supplémentaire par rapport à celle effectuée sur les nanoparticules de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal, c'est pourquoi elle n'est pas présentée dans ce manuscrit.

En revanche, il est intéressant de s'attarder sur l'étude des courbes de déclin de luminescence persistante issues des nanoparticules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal. Ces dernières sont présentées figures 2.27b. Pour plus de clarté, les courbes de déclin des $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal étudiées dans la partie précédente (figure 2.14a partie III.1.2) sont de nouveau représentées figure 2.27a. On notera que l'allure des courbes vers les temps les plus longs est liée à la soustraction du bruit de fond. Pour une meilleure comparaison les échelles sont identiques pour les deux graphes.

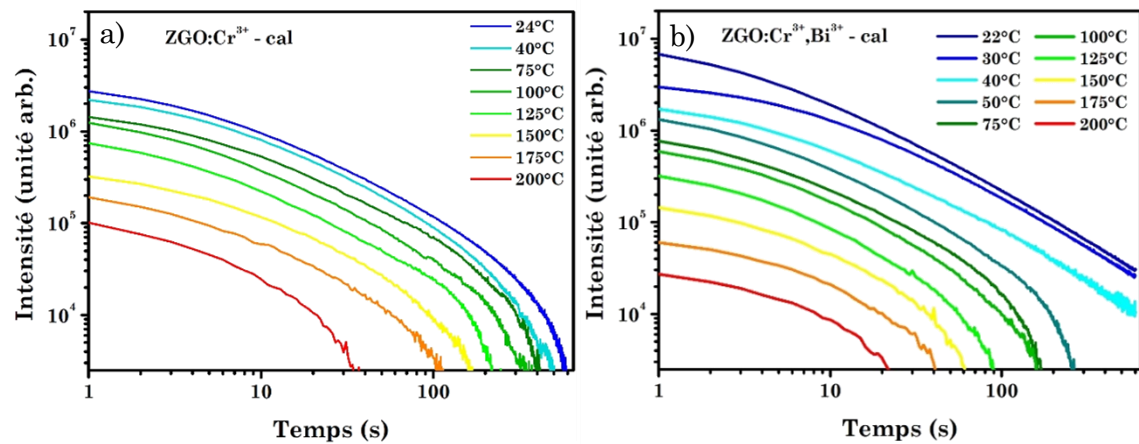


Figure 2.27 : Courbes de déclin de luminescence persistante enregistrées dans les mêmes conditions de nanoparticules de a) $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal b) $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal en fonction de la température après 2 min d'excitation à 254 nm.

Ces courbes de déclin à différentes températures des matériaux $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal et $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal apportent plusieurs informations sur la répartition relative des niveaux pièges au sein des deux matériaux. Tout d'abord, il semble qu'à température ambiante (courbes en bleu foncé figure 2.27a et 2.27b), le piégeage des électrons soit plus efficace dans le cas du matériau $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal. En revanche, à plus haute température (au-delà de 40 °C) les propriétés de luminescence persistantes (en intensité et en temps de vie) sont meilleures dans le cas du matériau $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal, indiquant un nombre d'électrons plus important, dans des pièges plus profonds.

Pour mieux comprendre l'influence du bismuth sur la position énergétique des pièges, il est possible de raisonner en termes d'énergie d'activation, comme illustré sur le schéma de la figure 2.28. Les courbes de potentiels traduisent deux cas possibles, le cas d'un ion Cr^{3+} excité à proximité d'un défaut piège (noté Cr^*-D) et le cas d'un ion Cr^{3+} ayant transféré son énergie à un défaut piège ($\text{Cr}-\text{D}^*$). Le passage entre ces deux configurations nécessite une certaine énergie qu'on appellera énergie d'activation (E_a). Après excitation UV, les deux configurations sont possibles, mais seule la configuration Cr^*-D permet une désexcitation radiative. Dans le cas du co-dopage avec l'ion Bi^{3+} , au vu de la variation de l'allure des courbes de déclin de luminescence persistante en fonction de la température (figure 2.27b), cette énergie d'activation est abaissée, ce qui facilite le changement de configuration.

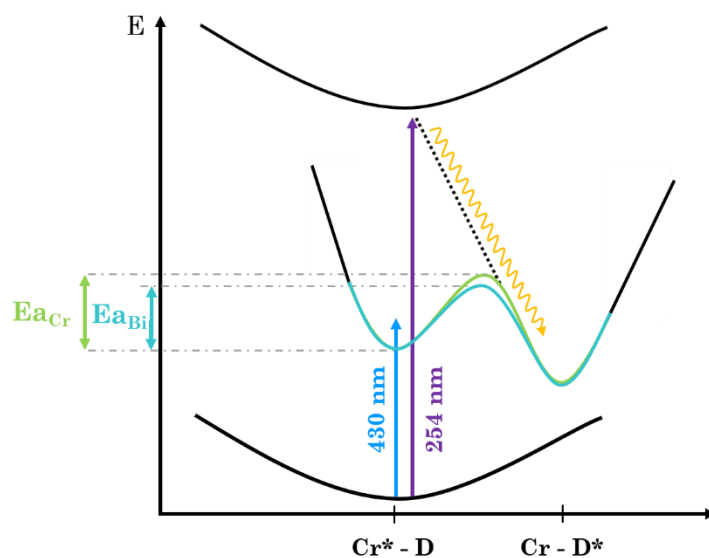


Figure 2.28 : Schéma simplifié des configurations possibles dans les particules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal (vert) et $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal (bleu).

A partir d'une certaine température correspondant à E_{aBi} , le passage d'une configuration à une autre sera facilité, donnant lieu à une diminution de l'intensité et du temps de vie de luminescence persistante. Dans le cas du dopage au Cr^{3+} seul, étant donné que la variation de l'allure des courbes de déclin de luminescence persistante varie plus lentement avec la température, la barrière (E_{aCr}) est plus importante, par conséquent, la température à partir de laquelle les propriétés de luminescence persistante seront altérées sera plus élevée. Les positions relatives des niveaux pièges seront rediscutées dans la partie IV.4.1 lors de la présentation des résultats des mesures de thermoluminescence.

IV.3.2) Photoluminescence

L'évolution des propriétés de photoluminescence est également étudiée en fonction de la température pour les particules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal. Comme pour les propriétés de luminescence persistante, l'étude de la variation des propriétés du spectre d'émission ne présente pas d'intérêt supplémentaire par rapport aux résultats obtenus pour les particules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal (figures 2.17, 2.19 et 2.20).

La luminescence des particules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal résulte, comme dans le cas du matériau dopé uniquement avec les ions Cr^{3+} , des transitions $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ et $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$. De nouveau, lorsque la température augmente, la densité de population

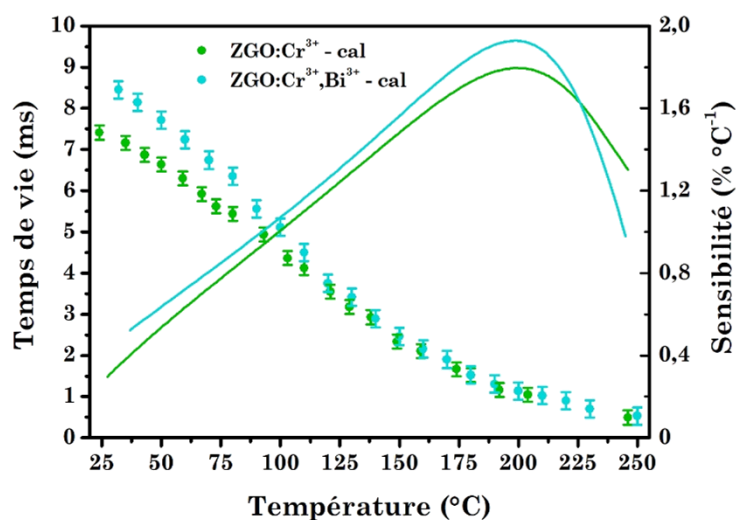


Figure 2.29 : Temps de vie de photoluminescence extraits des courbes de déclin et sensibilités associées des nanoparticules de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal (vert) et $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal (bleu).

du niveau $^4\text{T}_2$ augmente, conduisant à l'augmentation de la probabilité de transition $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ ayant un temps caractéristique plus court. Ainsi, le temps de vie moyen expérimental extrait des courbes de déclin présenté sur la figure 2.29 diminue donc lorsque la température augmente.

De plus, comme présenté partie VI.2 (figure 2.26b) l'insertion d'ions Bi^{3+} a pour conséquence une augmentation du temps de vie moyen de photoluminescence à température ambiante, et ce jusqu'à 150 °C. Au-delà, les temps de vie de photoluminescence des nanoparticules dopées uniquement avec des ions Cr^{3+} et co-dopées avec des ions Cr^{3+} et Bi^{3+} sont comparables.

Ce phénomène peut de nouveau être expliqué par l'hypothèse développée dans la partie précédente. En effet, le temps de vie expérimental correspond à la somme des contributions des différents processus de désexcitation. Une des explications possibles de cette augmentation du temps de vie est la diminution de la probabilité de désexcitation des ions Cr^{3+} par un processus non radiatif, ayant un temps caractéristique plus court de l'ordre de la microseconde. Cette relaxation parasite peut être induite par des défauts ou encore une mauvaise cristallinité du réseau. L'insertion des ions Bi^{3+} pourrait donc améliorer l'ordre au sein du matériau et donc augmenter la probabilité de désexcitation par voie radiative ayant un temps caractéristique de l'ordre de la milliseconde. Cette hypothèse sera rediscutée lors des études de RPE présentées dans la partie suivante.

Avec l'insertion d'ions Bi^{3+} dans le matériau, la variation du temps de vie moyen est plus importante, ce qui a pour conséquence une augmentation de la sensibilité du nanocapteur de température (1,9 % °C⁻¹ pour $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal contre 1,8 % °C⁻¹ pour $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal). On notera que la répétabilité des mesures est similaire à celle obtenue pour les matériaux dopés uniquement Cr^{3+} de même que la précision (0,8 % d'erreur) et la résolution en température (de 2 à 3 °C).

Le co-dopage au bismuth permet donc d'améliorer sensiblement les performances du nanothermomètre. La partie suivante a pour objectif de mieux comprendre l'influence de ce dopage.

IV.4) Origine de l'influence du bismuth

IV.4.1) Thermoluminescence

Les spectres de thermoluminescence (figure 2.30) permettent de sonder la distribution ainsi que la profondeur des pièges présents dans les deux matériaux. Les deux courbes ont été enregistrées dans les mêmes conditions, après 5 minutes d'excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$) à 0°C . Elles sont normalisées au maximum d'intensité afin de faciliter la comparaison de la largeur de bande. On notera cependant, que l'intensité est environ 5 fois supérieure dans le cas des nanoparticules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+} - \text{cal}$, traduisant donc un nombre de pièges bien plus important. Le maximum d'intensité est centré à 32°C pour les particules co-dopées Cr^{3+} et Bi^{3+} , contre 41°C pour les particules dopées uniquement Cr^{3+} . A température ambiante, l'intensité de la courbe de thermoluminescence est aussi plus importante dans le cas des nanoparticules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+} - \text{cal}$. Ceci explique les meilleures performances de ce matériau à température ambiante en terme d'intensité et de temps de vie de la luminescence persistante.

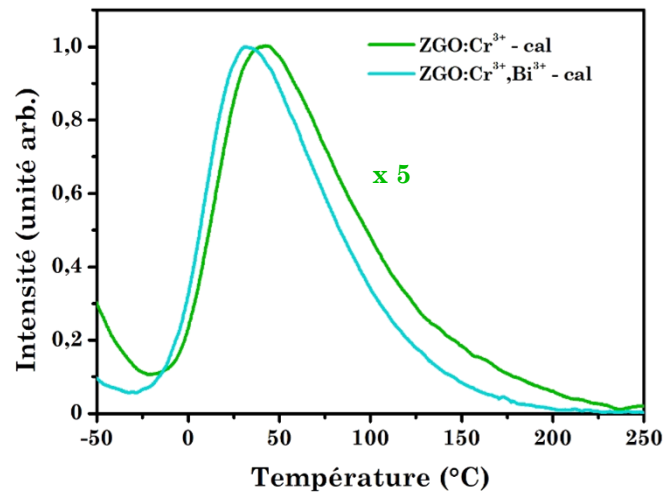


Figure 2.30 : Spectres de thermoluminescence de nanoparticules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+} - \text{cal}$ (vert) et $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+} - \text{cal}$ (bleu), excitation 5 min à 0°C ($\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$), montée en température de -50 à 250°C ($10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$).

De plus, la largeur à mi-hauteur de la bande correspondant au matériau $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+} - \text{cal}$ est plus faible (77°C) que dans le cas du matériau $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+} - \text{cal}$ (88°C). La distribution de pièges est donc plus large dans le cas de ce dernier ce qui

est en accord avec les courbes de déclins de la luminescence persistante présentées dans la partie précédente (figures 2.27a et b). De même, comme détaillé en annexe 1.III.2, il est possible de déterminer la profondeur moyenne des pièges par rapport à la bande de conduction. Pour les nanoparticules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal on trouve une valeur moyenne de $\Delta E_{\text{moy}} = 0,63$ eV contre 0,61 eV pour les $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal.

Lorsque la température augmente, les pièges peu profonds, sont dépeuplés en quelques millisecondes ($\Delta E \ll k_B T$), ils ne participent plus à la luminescence persistante. C'est pourquoi à température plus élevée, l'intensité et le temps de vie de luminescence persistante sont plus importants dans le cas du matériau $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal que du matériau $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal.

Avec l'incorporation du bismuth, la population de pièges est donc modifiée. Les pièges sont plus nombreux et à une profondeur correspondant à une énergie quasi-optimale pour obtenir la luminescence persistante à température ambiante. La figure 2.31 résume les différentes informations issues des spectres de thermoluminescence et de luminescence persistante sur les niveaux pièges au sein des deux matériaux.

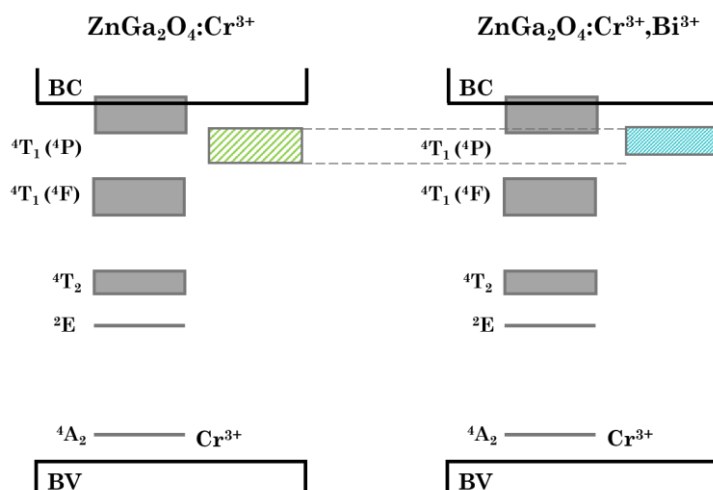


Figure 2.31 : Schémas simplifiés des niveaux d'énergies de l'ion Cr^{3+} et des niveaux pièges dans les particules $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal (vert) et $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal (bleu).

L'origine des nouveaux pièges n'est cependant pas connue. En effet, des études antérieures de RMN du gallium²⁰, n'avaient pas permis de confirmer l'augmentation du nombre d'ions gallium en antisite (Ga_{Zn}) favorisant le processus

de luminescence persistante³². L'insertion d'ions Bi^{3+} ne modifie donc pas la distribution des cations dans les différents sites. Une autre hypothèse serait l'intervention des ions Bi^{3+} dans le mécanisme de luminescence persistante en tant que pièges à électron. Cependant, au vu de l'allure similaire des courbes de thermoluminescence, la présence d'un autre type de piège peut être écartée. Par la suite, par le biais d'une étude RPE, on s'attardera sur l'influence de l'ion Bi^{3+} sur l'environnement proche du Cr^{3+} .

IV.4.2) RPE

Les spectres RPE sont enregistrés en bande X et normalisés (voir annexe A1, partie II.3). Pour les deux matériaux, on retrouve la même signature : celle d'un ion Cr^{3+} en environnement octaédrique légèrement désordonné (figure 2.32)¹⁸. Comme attendu, suite à l'analyse des spectres d'émission, l'ion Bi^{3+} n'a pas d'influence sur le champ cristallin, il se situe donc à plus grande distance de l'ion Cr^{3+} , c'est-à-dire à partir de la deuxième ou troisième sphère de coordination. De plus, on remarque que l'intensité du signal est plus forte dans le cas du co-dopage au bismuth, c'est le cas notamment du pic à 179 mT. Ceci indique une proportion plus importante d'ions Cr^{3+} en environnement octaédrique symétrique dans le matériau $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal.

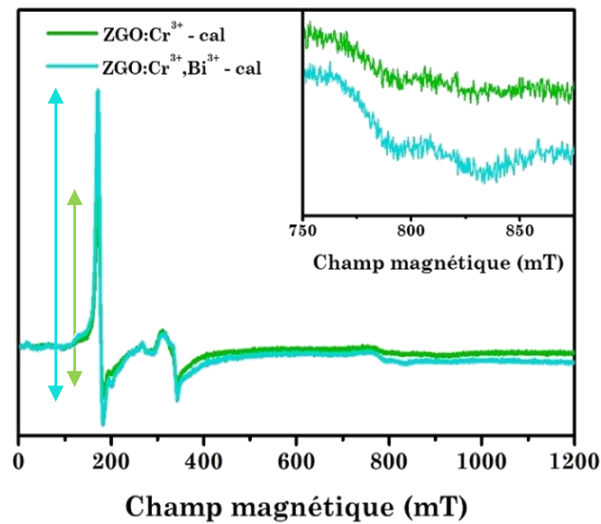


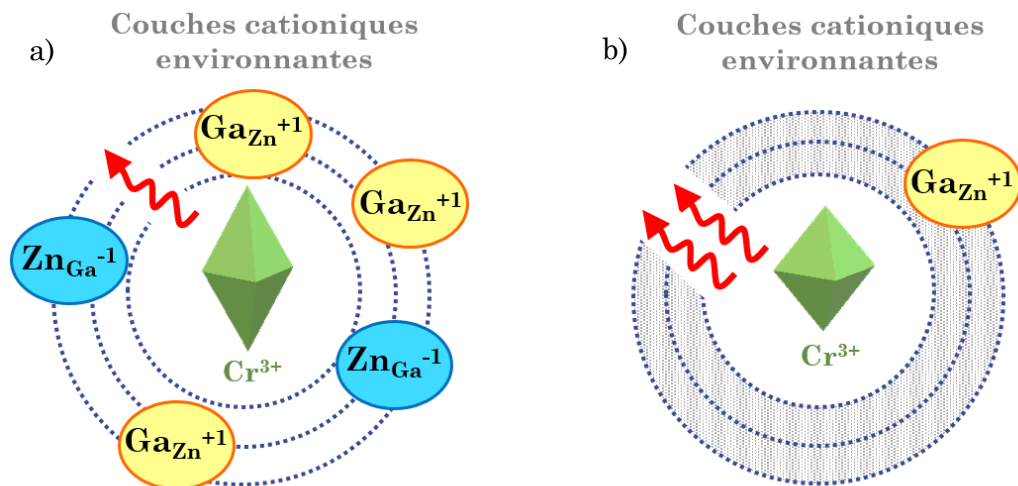
Figure 2.32 : Spectres RPE en bande X à température ambiante de nanoparticules de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal (vert) et $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal (bleu), l'encadré présente un zoom de la région allant de 750 à 875 mT.

Par ailleurs, le signal dans la région centrée à 800 mT apporte une information supplémentaire. En effet, comme expliqué dans le chapitre 2 (partie II.2.3), cette région est très sensible au désordre. Alors que dans le matériau massif elle est très bien résolue, à l'échelle nanométrique, elle est peu visible mais mieux définie suite à l'insertion de l'ion Bi^{3+} dans la matrice, indiquant donc une amélioration de la symétrie et de l'ordre au sein du matériau. Ainsi, bien que les ions Bi^{3+} ne soient pas dans l'environnement proche des ions Cr^{3+} , ils ont un effet à plus grande distance sur la cristallinité du matériau, et donc sur la symétrie du site de l'ion Cr^{3+} mais aussi sur la symétrie des pièges. Cette information va dans le sens de l'hypothèse formulée lors de l'étude des déclins de photoluminescence. En effet, si l'ordre au sein du matériau est amélioré à proximité des ions émetteurs, le nombre de défauts pouvant induire une nouvelle voie de désexcitation non radiative va diminuer. De même, l'augmentation de symétrie des antisites peut également expliquer l'augmentation de l'intensité des spectres de thermoluminescence via un piégeage plus efficace.

Enfin, il n'y a pas de variation notable au niveau de l'épaule à 200 mT caractéristique des paires $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$. Par conséquent, l'insertion d'ion Bi^{3+} ne modifie pas la distribution des cations au sein des nanoparticules. Cette observation est en accord avec les spectres d'émission à basse température non présentés ici. En effet, ces derniers sont identiques dans le cas des deux matériaux. Plus précisément, l'intensité de la bande n7, caractéristique de l'émission des paires $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$, est identique.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence que les nanoparticules de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal et $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ sont de bonnes candidates pour la mesure de la température à l'échelle nanométrique. En effet, la synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde choisie pour l'élaboration de ce matériau permet l'obtention de nanoparticules de diamètre inférieur à une dizaine de nanomètres. Afin d'obtenir des propriétés de luminescence exploitables, nous avons mis en évidence qu'un traitement thermique était indispensable. Il permet en effet d'améliorer l'ordre local au sein du matériau tout en conservant des défauts ponctuels indispensables pour l'obtention de luminescence persistante. Ainsi, comme présenté sur le schéma bilan (figure 2.33), le traitement thermique permet la diminution du nombre de défauts d'antisite ainsi qu'une amélioration de la symétrie des différents sites.



Le suivi de la variation des propriétés de photoluminescence et de luminescence persistante en fonction de la température a été réalisé. La détermination précise de la température via l'étude des propriétés de luminescence persistante s'est avérée délicate. En effet, sa mise en œuvre est compliquée et le résultat de la mesure est très dépendant des conditions expérimentales. Ce type de sonde pourrait cependant être utile pour mettre en évidence les changements de températures. En effet, si les particules sont excitées à basse température (inférieure

à 0 °C), les charges vont être piégées. Si la température environnante reste en dessous de 0 °C, les charges ne seront pas dépiégées. En revanche, lors d'une élévation brusque de la température, les pièges seront vidés. Ainsi, il serait possible de mettre en évidence de manière différée une variation de température. Si plus aucune luminescence n'est détectée, la température environnante ne sera pas restée en dessous de 0 °C et inversement. Ce suivi en température, qui nécessite de prendre en compte le temps entre l'excitation et la détection dans les calibrations n'a pas été davantage développé au cours de cette thèse, mais il constitue une des perspectives de ce projet. En effet, nous avons pu mettre en évidence que l'insertion d'ion Bi^{3+} permet de décaler l'optimum d'émission de la luminescence persistante vers des températures plus faibles (modification de la densité ainsi que de la profondeur des niveaux pièges). Ce résultat est très encourageant dans l'optique de la modulation de la température seuil à partir de laquelle les changements de température au cours du temps pourraient être détectés. Ainsi, il serait intéressant de faire varier la position des niveaux pièges au sein de la matrice par ajout d'un nouveau codopant ou par modification du champ cristallin afin d'obtenir des composés permettant le suivi temporel de la température sur différentes gammes.

L'étude de la variation des propriétés de photoluminescence (temps de vie, ou ratio des intensités et largeur à mi-hauteur du spectre d'émission) est très prometteuse pour la détermination précise et locale de la température. Le système présenté dans ce chapitre présente en effet une bonne sensibilité sur une large gamme de température (de 20 à 250 °C). Comparé aux autres systèmes répertoriés dans la littérature, il est également autoréférencé ce qui permet après calibration de mesurer une température absolue. De plus, son émission est comprise dans la fenêtre de transparence des tissus biologiques ce qui en fait une sonde possible pour des applications dans le domaine de la médecine. L'insertion d'ion Bi^{3+} permet une légère augmentation de la dynamique de la variation des temps de vie en fonction de la température, qui se traduit donc par une augmentation de la sensibilité. En effet, les études RPE ont mis en évidence l'amélioration de l'ordre local autour des ions Cr^{3+} suite à l'insertion de Bi^{3+} (figure 2.34), ces derniers permettent donc d'augmenter la proportion d'ions Cr^{3+} dans un environnement octaédrique symétrique, ayant pour conséquence une augmentation du temps de vie de photoluminescence.

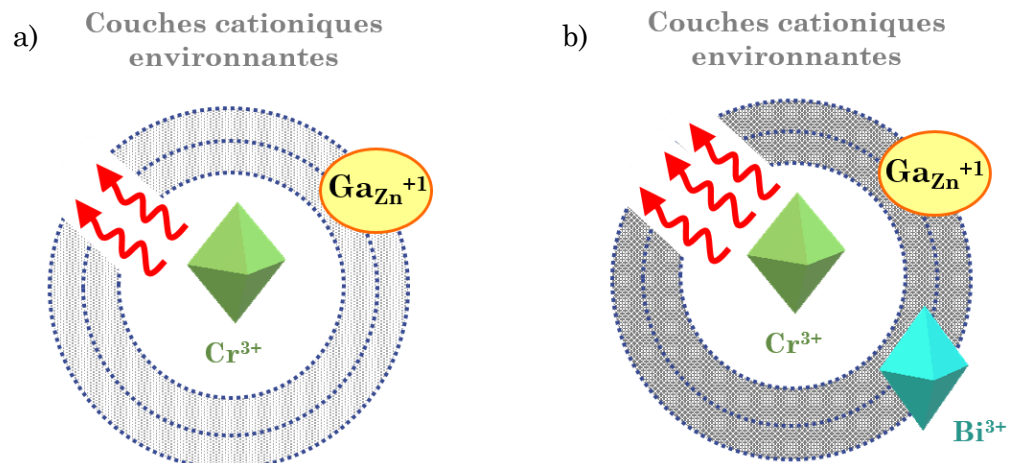


Figure 2.34 : Représentations schématiques d'un ion Cr^{3+} au sein de la matrice ZGO après traitement thermique a) sans co-dopant b) avec un co-dopage aux ions Bi^{3+} .

Dans la suite de ce manuscrit, pour la détermination absolue de la température, les études se focaliseront essentiellement sur les propriétés de photoluminescence. L'objectif du chapitre suivant est d'une part de décaler le maximum de sensibilité des nanothermomètres à d'autres températures, et d'autre part, de moduler la longueur d'onde d'excitation afin d'obtenir un nanothermomètre excitable dans la fenêtre de transparence des tissus biologiques.

Bibliographie

1. A. Lecointre, A. Bessière, B. Viana & D. Gourier, Red persistent luminescent silicate nanoparticles. *Radiation Measurements* **45**, 497–499 (2010).
2. A. Bessière, S. Jacquart, K. Priolkar, A. Lecointre, B. Viana & D. Gourier, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$: a new red long-lasting phosphor with high brightness. *Optics express* **19**, 10131–10137 (2011).
3. Y. Zhuang, J. Ueda & S. Tanabe, Tunable trap depth in $\text{Zn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Cr},\text{Bi}$ red persistent phosphors: considerations of high-temperature persistent luminescence and photostimulated persistent luminescence. *Journal of Materials Chemistry C* **1**, 7849–7855 (2013).
4. M. Allix, S. Chenu, E. Véron, T. Poumeyrol, E. A. Kouadri-Boudjelthia, S. Alahraché, F. Porcher, D. Massiot & F. Fayon, Considerable Improvement of Long-Persistent Luminescence in Germanium and Tin Substituted ZnGa_2O_4 . *Chem. Mater.* **25**, 1600–1606 (2013).
5. J. Su, S. Ye, X. Yi, F. Q. Lu, X. B. Yang & Q. Y. Zhang, Influence of oxygen vacancy on persistent luminescence in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ and identification of electron carriers. *Optical Materials Express* **7**, 734 (2017).
6. T. Maldiney, A. Lecointre, B. Viana, A. Bessière, M. Bessodes, D. Gourier, C. Richard & D. Sherman, Controlling Electron Trap Depth To Enhance Optical Properties of Persistent Luminescence Nanoparticles for *In Vivo* Imaging. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 11810–11815 (2011).
7. S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen & M. Allix, Long-lasting luminescent $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ transparent glass-ceramics, *J. Mater. Chem. C* **2**, 10002–10010 (2014).
8. E. Teston, S. Richard, T. Maldiney, N. Lièvre, G. Y. Wang, L. Motte, C. Richard & Y. Lalatonne, Non-Aqueous Sol-Gel Synthesis of Ultra Small Persistent Luminescence Nanoparticles for Near-Infrared *In Vivo* Imaging. *Chemistry - A European Journal* **21**, 7350–7354 (2015).
9. B. Viana, S. K. Sharma, D. Gourier, T. Maldiney, E. Teston, D. Sherman & C. Richard, Long term *in vivo* imaging with Cr^{3+} doped spinel nanoparticles exhibiting persistent luminescence. *Journal of Luminescence* **170**, 879–887 (2016).
10. R. Zou, J. Huang, J. Shi, L. Huang, X. Zhang, K-L Wong, H. Wang, D. Jin, J. Wang & Q. Su, Silica shell-assisted synthetic route for mono-disperse persistent nanophosphors with enhanced *in vivo* recharged near-infrared persistent luminescence. *Nano Research* (2017).
11. W. Mikenda & A. Preisinger, N-lines in the luminescence spectra of Cr^{3+} -doped spinels (I) identification of N-lines. *Journal of Luminescence* **26**, 53–66 (1981).
12. M. G. Brik, N. M. Avram & C. N. Avram, Comparative crystal field calculations of the Cr^{3+} energy level schemes in ZnAl_2S_4 and ZnGa_2O_4 , *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **20**, 30–32 (2009).
13. M. G. Brik, First-principles calculations of electronic, optical and elastic properties of ZnAl_2S_4 and ZnGa_2O_4 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **71**, 1435–1442 (2010).

14. W. Mikenda, N-lines in the luminescence spectra of Cr^{3+} -doped spinels (III) partial spectra. *Journal of Luminescence* **26**, 85–98 (1981).
15. A. Bessière, S. K. Sharma, N. Basavaraju, K. R. Priolkar, L. Binet, B. Viana, A. J. J. Bos, T. Maldiney, C. Richard, D. Sherman & D. Gourier, Storage of Visible Light for Long-Lasting Phosphorescence in Chromium-Doped Zinc Gallate. *Chemistry of Materials* **26**, 1365–1373 (2014).
16. A. De Vos, K. Lejaeghere, D. E. P. Vanpoucke, J. J. Joos, P. F. Smet & K. Hemelsoet, First-Principles Study of Antisite Defect Configurations in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ Persistent Phosphors. *Inorganic Chemistry* **55**, 2402–2412 (2016).
17. T. Maldiney, A. Bessière, J. Seguin, E. Teston, S. K. Sharma, B. Viana, A. J. J. Bos, P. Dorenbos, M. Bessodes, D. Gourier, D. Scherman & C. Richard, The *in vivo* activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells. *Nature Materials* **13**, 418–426 (2014).
18. D. Gourier, A. Bessière, S. K. Sharma, L. Binet, B. Viana, N. Basavaraju & K. R. Priolkar, Origin of the visible light induced persistent luminescence of Cr^{3+} -doped zinc gallate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **75**, 826–837 (2014).
19. W. Mikenda & A. Preisinger, N-lines in the luminescence spectra of Cr^{3+} -doped spinels (II) origins of N-lines. *Journal of Luminescence* **26**, 67–83 (1981).
20. M. Pellerin, Manuscrit de Thèse - Élaboration de nanoparticules à luminescence persistante pour l'imagerie optique dans le domaine du rouge profond et du proche infra-rouge, (2017).
21. J. S. Schanche, Microwave synthesis solutions from Personal Chemistry. *Molecular Diversity* **7**, 293–300 (2003).
22. W. Stöber, A. Fink & E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science* **26**, 62–69 (1968).
23. C. Suryanarayana & M. G. Norton, *X-Ray Diffraction*, Springer US, (1998).
24. V. Castaing, A. D. Sontakke, A. J. Fernandez-Carrion, N. Touati, L. Binet, M. Allix, D. Gourier & B. Viana, Persistent Luminescence of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ Transparent Glass Ceramics: Effects of Excitation Wavelength and Excitation Power. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 5114–5120 (2017).
25. S. K. Sharma, A. Bessière, N. Basavaraju, K. R. Priolkar, L. Binet, B. Viana & D. Gourier, Interplay between chromium content and lattice disorder on persistent luminescence of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ for *in vivo* imaging. *Journal of Luminescence* **155**, 251–256 (2014).
26. M. O. Henry, J. P. Larkin & G. F. Imbusch, Nature of the broadband luminescence center in $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$. *Physical Review B* **13**, 1893 (1976).
27. J. Pareja, C. Litterscheid, A. Molina, B. Albert, B. Kaiser & A. Dreizler, Effects of doping concentration and co-doping with cerium on the luminescence properties of $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ for thermometry applications. *Optical Materials* **47**, 338–344 (2015).
28. T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi & Y. Murayama, A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2670–2673 (1996).

29. H. Yamamoto & T. Matsuzawa, Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$. *Journal of Luminescence* **72–74**, 287–289 (1997).
30. Y. Zhuang, J. Ueda & S. Tanabe, Enhancement of Red Persistent Luminescence in Cr^{3+} -Doped ZnGa_2O_4 Phosphors by Bi_2O_3 Codoping. *Applied Physics Express* **6**, 052602 (2013).
31. R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography* **32**, 751–767 (1976).
32. M. Pellerin, C. Coelho-Diogo, C. Bonhomme, N. Touati, L. Binet, D. Gourier, J. Ueda, S. Tanabe, B. Viana & C. Chanéac, Optical properties and mechanisms in $\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ -codoped oxide-based spinel nanoparticles., *Proc. of SPIE*, **101000B** (2017).
33. Y. Zhuang, J. Ueda & S. Tanabe, Photochromism and white long-lasting persistent luminescence in Bi^{3+} -doped ZnGa_2O_4 ceramics. *Opt. Mater. Express*, *OME* **2**, 1378–1383 (2012).

Chapitre 3
**Modulation des propriétés des
nanothermomètres**

Sommaire

Sommaire	117
I. Introduction	119
II. Modification de la matrice	121
II.1) Effets de taille	121
II.2) Modification du champ cristallin	126
II.2.1) Nanoparticules de composition $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	126
II.2.2) Nanoparticules de composition $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	129
II.2.3) Nanoparticules de composition $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$	133
III. Co-dopage à l'Ytterbium : variation de la longueur d'onde d'excitation dans la fenêtre de transparence des tissus biologiques	138
III.1) Systèmes à up-conversion	138
III.1.1) Couplage entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+}	138
III.1.2) Couplage entre les ions Cr^{3+} et Yb^{3+}	139
III.2) Nanoparticules de composition $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	140
III.2.1) Synthèse et caractérisations structurales	140
III.2.2) Caractérisations optiques	141
III.3) Nanoparticules de composition $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	144
III.3.1) Optimisation du taux de dopant.....	144
III.3.2) Variation des propriétés en fonction de la température	146
III.4) Vers une meilleure compréhension du mécanisme	147
III.5) Conclusion.....	1495
Conclusion.....	150
Bibliographie.....	152

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons pu mettre en évidence que le nanothermomètre de composition $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{0,5\%}$ présentait une bonne sensibilité ($S_{\text{max}} = 1,8 \text{ \% } ^\circ\text{C}^{-1}$) pour la mesure de température sur une gamme comprise entre $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans ce chapitre, on propose dans un premier temps d'explorer d'autres gammes de température. Pour cela, la stratégie envisagée est la modification partielle ou totale de la matrice. En effet, le centre émetteur : l'ion Cr^{3+} a la particularité d'être très sensible à son environnement^{1,2}. Plus précisément, la différence énergétique entre les niveaux de l'ion Cr^{3+} va varier en fonction du champ cristallin comme le montre le diagramme de Tanabe-Sugano (figure 3.1a).

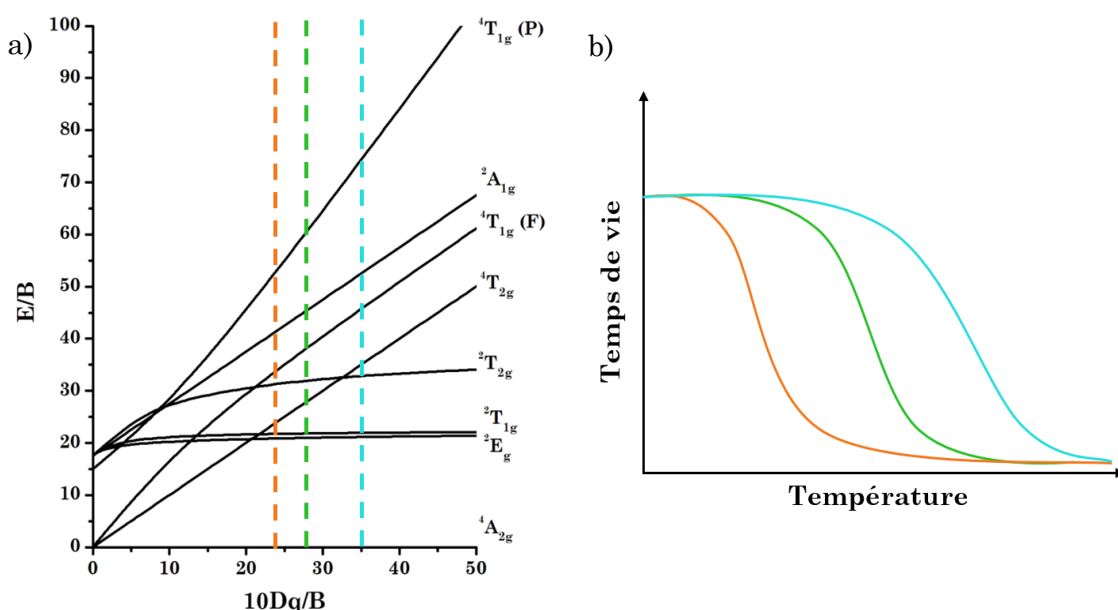


Figure 3.1 : a) Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion Cr^{3+} (d^3) en environnement octaédrique b) Représentation schématique de la variation du temps de vie en fonction de la température de différentes matrices dopées avec des ions Cr^{3+} (en vert ZGO:Cr³⁺, orange champ cristallin plus faible, et bleu champ cristallin plus fort).

Comme expliqué dans le chapitre 2, la luminescence des ions Cr^{3+} dans la matrice ZGO provient de deux transitions : ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ et ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. Pour rappel, la première est interdite de spin et possède donc un temps caractéristique de l'ordre de

la milliseconde tandis que la deuxième est autorisée de spin, elle se produit donc dans une échelle de temps plus courte de l'ordre de la microseconde. Le temps de vie expérimental résulte de ces deux contributions. Par conséquent, la différence énergétique entre les deux niveaux émetteurs 2E et 4T_2 est un paramètre clé. Si cette différence diminue, donc pour un champ cristallin plus faible, l'énergie thermique nécessaire à la promotion d'électrons dans le niveau d'énergie plus élevée sera plus petite, ainsi la diminution du temps de vie de luminescence se fera à plus faible température. A l'inverse, en augmentant cette différence énergétique c'est-à-dire pour un champ cristallin plus fort, la diminution du temps de vie sera observable à plus haute température. Afin de diminuer le champ cristallin des ions Ge^{4+} seront insérés dans la matrice, et l'augmentation de celui-ci se fera par la substitution des ions Ga^{3+} par des ions Al^{3+} .

Dans un deuxième temps, dans l'optique d'utiliser les nanothermomètres pour des applications médicales, on cherchera à exciter les ions Cr^{3+} dans la gamme de transparence des tissus biologiques. Pour cela, la stratégie du co-dopage est abordée. L'objectif est d'insérer des ions capables d'absorber des longueurs dans la fenêtre de transparence des tissus biologiques (dans le rouge profond et l'infrarouge), et de transférer leur énergie aux centres luminescents (les ions Cr^{3+}). Du fait de leurs bonnes performances dans les mécanismes d'up-conversion^{3,4}, nous avons choisi d'insérer des ions terres rares et plus précisément des ions Yb^{3+} en tant que centre absorbeur dans les matériaux ZGO.

II. Modification de la matrice

II.1) Effets de taille

Avant d'étudier l'influence de la substitution d'un cation de la matrice par un autre, ce qui fera l'objet des parties suivantes, il est nécessaire de discuter l'influence de la taille des particules sur les propriétés de luminescence.

Des particules de diamètre plus grand sont synthétisées par voie micro-onde. Elles ne sont cependant pas enrobées par de la silice et subissent un traitement thermique à 800 °C durant 2 h. Ces particules seront notées ZGO:Cr³⁺ - cal 800. Pour rappel, les particules enrobées de silice avant un traitement thermique à 1000 °C durant 2 h sont notées ZGO:Cr³⁺ - cal. Ces deux types de nanoparticules sont également comparés au matériau massif obtenu après co-précipitation des différents cations, suivi d'un recuit à 1300 °C durant 5 h. Les diffractogrammes des RX des nanoparticules ZGO:Cr³⁺ - cal et ZGO:Cr³⁺ - cal 800 ainsi que du matériau massif sont présentés figure 3.2. Les trois matériaux ont une phase spinelle pure. En se focalisant sur la largeur à mi-hauteur, il est possible de mettre clairement en évidence l'augmentation de la taille des cristallites des ZGO:Cr³⁺ - cal 800 (≈ 20 nm) par rapport aux particules ZGO:Cr³⁺ - cal (≈ 10 nm). A 800 °C des phénomènes de frittage se produisent augmentant donc la taille des particules, en revanche on n'observe pas de démixtion, aucune autre phase n'apparaît. On notera également que comme attendu, les pics correspondants au matériau massif sont très fins.

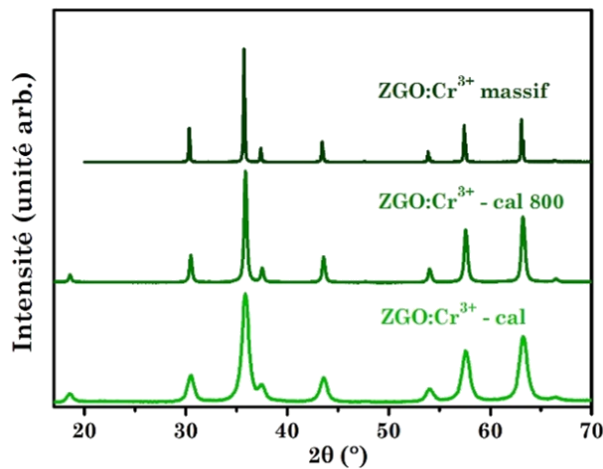


Figure 3.2 : Diffractogrammes des RX du matériau ZGO:Cr³⁺ pour des particules de 10 nm de diamètre, 25 nm de diamètre, et le matériau massif.

De manière générale, il est admis que la taille des nanoparticules influe sur l'intensité de luminescence⁵⁻⁷. En effet, plus la taille des nanoparticules est petite, plus le rapport surface sur volume de la particule augmente. Par conséquent, plus les particules sont petites, plus le nombre d'ions luminescents susceptibles d'être en surface de la particule est important. La probabilité de désexcitation de ces ions par voie non radiative, due à l'interaction avec la surface est donc plus grande. Ce phénomène est donc à l'origine d'une intensité de luminescence plus faible lorsque la taille des nanoparticules diminue (aussi appelé phénomène d'extinction de la luminescence). En revanche, la variation du temps de vie en fonction de la taille de la particule et de la température est très peu étudiée.

Il est possible à l'aide du paramètre de maille et du diamètre moyen des nanoparticules de déterminer le nombre d'ions Cr^{3+} dans une nanoparticule. Le calcul est détaillé en annexe A1.II.2. On obtient donc un ordre de grandeur d'une quinzaine d'ions Cr^{3+} dans une nanoparticule de ZGO: Cr^{3+} - cal (d'environ 10 nm de diamètre) contre environ 150 ions Cr^{3+} dans une nanoparticule de ZGO: Cr^{3+} - cal 800 (d'environ 20 nm de diamètre).

Dans le cadre de ces travaux, l'étude de la variation du temps de vie de luminescence en fonction de la température a été réalisée pour les nanoparticules ZGO: Cr^{3+} - cal 800 ainsi que pour le matériau massif. Dans un souci de comparaison, les valeurs obtenues pour les nanoparticules ZGO: Cr^{3+} - cal sont également reportées sur la figure 3.3. Le temps de vie de luminescence est plus long pour le matériau massif que pour les particules ZGO: Cr^{3+} - cal. Ce résultat peut être expliqué par des considérations sur l'ordre local au sein de la particule. En effet, dans le chapitre 2 (partie II.2.3), nous avons pu mettre en évidence grâce à des mesures RPE que les ions Cr^{3+} au sein des nanoparticules étaient dans un environnement plus désordonné que ceux présents dans le matériau massif. Par conséquent, du fait de ce désordre plus important, la probabilité de désexcitation non radiative est plus importante conduisant donc à un temps de vie de luminescence plus court.

Les valeurs de temps de vie de luminescence des nanoparticules ZGO: Cr^{3+} - cal 800 entre 25 et 160 °C sont en revanche plus surprenantes. En effet, celles-ci sont plus élevées que celles du matériau massif. Afin de mieux comprendre ce comportement, des études RPE sont réalisées. Il est important de préciser qu'à

basse température c'est-à-dire entre -250 °C et 20 °C, les valeurs de temps de vie oscillent autour de 11,5 ms, 8,5 ms et 8 ms pour les matériaux nanoparticules ZGO:Cr³⁺ - cal 800, nanoparticules ZGO:Cr³⁺ massif et nanoparticules ZGO:Cr³⁺ - cal respectivement.

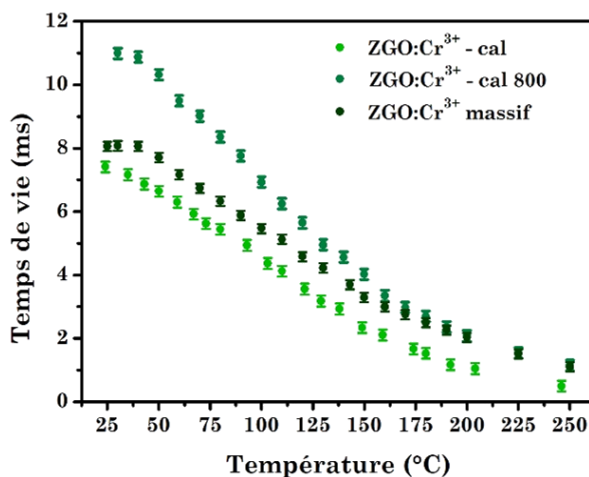


Figure 3.3 : Temps de vie de luminescence en fonction de la température du matériau ZGO:Cr³⁺ ayant subi différents traitements thermiques

Les spectres RPE normalisés sont présentés figure 3.4a, ils donnent dans ce cas une information quantitative. En effet, le pic correspondant aux ions Cr³⁺ dans un environnement octaédrique en symétrie axiale est plus intense, traduisant donc une augmentation du nombre d'ions Cr³⁺ dans cette conformation lorsque les particules ont subi un traitement thermique à 800 °C. De plus, l'allure du spectre aux alentours des 800 mT se rapproche davantage de celle du spectre du matériau massif (figure 3.4b). Pour rappel, cette région est extrêmement sensible au désordre, elle confirme donc l'augmentation de l'ordre local au sein des ZGO:Cr³⁺ - cal 800. Par conséquent, bien que les conditions de traitement thermique soient plus drastiques, le confinement des nanoparticules, suite à l'enrobage par la silice ne facilite pas la diffusion et donc la réorganisation des cations au sein de la particule. En revanche, lors du traitement thermique à 800 °C, la réorganisation des cations est plus importante, le phénomène de frittage rend possible des mouvements locaux de la matière, conduisant à une meilleure organisation finale du matériau, ainsi qu'à un meilleur ordre local autour de l'ion Cr³⁺.

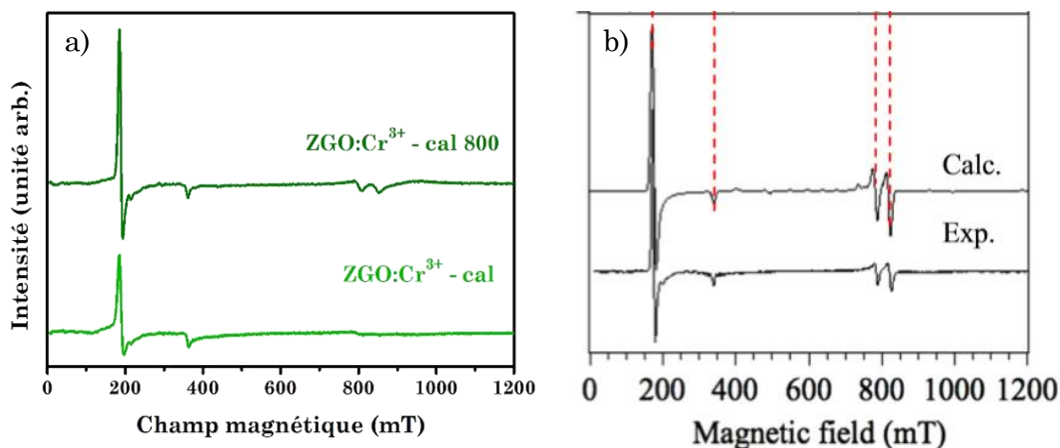


Figure 3.5 : a) Spectres RPE normalisés des nanoparticules ZGO:Cr³⁺ - cal et ZGO:Cr³⁺ - cal 800 b) Spectres RPE du matériau massif ZGO:Cr³⁺ issu de Gourier *et al.*⁸.

L'augmentation importante du temps de vie de luminescence peut également être expliquée par ces phénomènes de réorganisation des cations. Les spectres d'émission des différents matériaux à basse température, présentés figure 3.5 vont également dans ce sens. En effet, si on se focalise sur la raie n7, attribuée aux clusters d'ion Cr³⁺, il s'avère que celle-ci n'est pas présente dans les cas du matériau nanoparticules ZGO:Cr³⁺ - cal 800. Cette observation permet donc de confirmer la meilleure répartition des cations au sein des nanoparticules en absence de confinement de ces dernières. La présence d'agglomérat d'ions Cr³⁺ peut être directement reliée à une diminution du temps de vie par des phénomènes d'extinction de la luminescence.

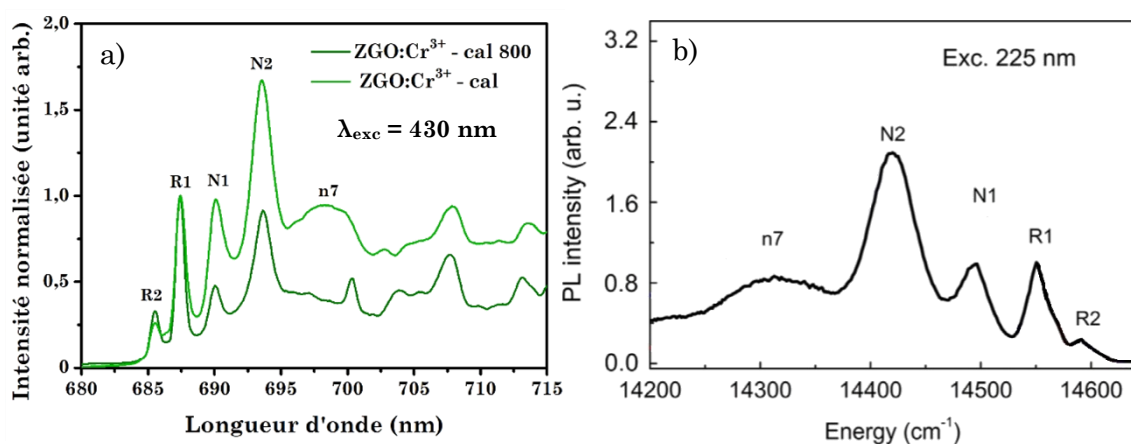


Figure 3.4 : Spectres d'émission a) à -248 °C des nanoparticules de ZGO:Cr³⁺-cal (vert clair) et ZGO:Cr³⁺-cal 800 (vert foncé) b) à -243 °C du matériau ZGO:Cr³⁺ massif, adapté de Gourier *et al.*⁸.

Le spectre d'émission à basse température du matériau massif, issu des travaux de Gourier *et al.*⁸ est également présenté figure 3.4b. Sur ce spectre, on remarque de nouveau la présence de cette raie n7, traduisant dans ce cas aussi une moins bonne dispersion des cations dans le matériau. Ainsi, bien qu'il n'y ait pas de confinement dans cette voie de synthèse empêchant la redistribution des cations, celle-ci ne semble pas faciliter la dispersion homogène des ions Cr^{3+} dans le matériau. Cette observation permet donc d'expliquer le temps de vie plus long dans le cas des nanoparticules ZGO: Cr^{3+} - cal 800 par rapport au matériau massif.

Il n'est cependant pas possible de confirmer l'hypothèse de la meilleure répartition des ions Cr^{3+} grâce à la synthèse assistée par chauffage micro-onde, en effet, il n'est pas possible d'obtenir le matériau massif par cette voie. Comme expliqué précédemment, lorsqu'on augmente la durée ou la température du traitement thermique, des phénomènes de démixtion se produisent conduisant à l'apparition de la phase Ga_2O_3 .

Enfin, Mialon *et al.*⁹ ont aussi mis en évidence l'influence de l'indice de réfraction n sur le temps de vie de luminescence. En effet, les nanoparticules possèdent un indice de réfraction effectif (n_{eff}) différent du matériau massif, qui est une combinaison de l'indice de réfraction du matériau mais aussi de celui du milieu environnant. Dans le cas de nanoparticules dans l'air ou dispersées dans l'eau, l'indice de réfraction effectif est plus faible que l'indice de réfraction du matériau massif. Cette diminution d'indice conduit à l'augmentation du temps de vie radiatif. Cette hypothèse permet d'apporter un élément de réponse quant à la variation des valeurs de temps de vie observées.

Dans la suite de ce manuscrit, lorsqu'on souhaitera comparer différents matériaux, ceux-ci seront synthétisés selon le même protocole : synthèse micro-onde suivie i) par un enrobage à la silice et un traitement thermique de 2 heures à 1000 °C (noté ZGO - cal) ii) par un traitement thermique à 800 °C de 2 heures à 800 °C sans enrobage préalable (noté ZGO - cal 800).

II.2) Modification du champ cristallin

II.2.1) Nanoparticules de composition $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

Dans l'optique de décaler le maximum de sensibilité vers les températures plus élevées, des nanoparticules de composition $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{0,5\%}$ sont étudiées. En effet, le rayon ionique de l'ion Al^{3+} est plus faible que celui de l'ion Ga^{3+} . Par conséquent, on s'attend à une diminution de la distance inter-cationique, et donc à une interaction plus importante des nuages électroniques. Cette dernière se traduit par une augmentation du champ cristallin et donc de l'écart énergétique entre les niveaux ^2E et $^4\text{T}_2$. On notera que cette augmentation attendue du champ cristallin par substitution n'est pas toujours vérifiée, c'est pourquoi l'étude du spectre d'excitation et le calcul des paramètres Dq et B (voir annexe 4) dans la nouvelle matrice est nécessaire pour s'en assurer.

Les nanoparticules de composition $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{0,5\%}$ sont synthétisées par voie hydrothermale assistée par micro-onde, selon un protocole identique à celui présenté au chapitre 2 (partie II.1). La solution de chlorure de gallium est simplement remplacée par une solution de chlorure d'aluminium. Cependant, comme en atteste le diffractogramme des RX sur poudre, le composé obtenu après micro-onde est amorphe (figure 3.6b). Une des hypothèses permettant d'expliquer ce résultat est la meilleure propension des ions Ga^{3+} à absorber les rayonnements micro-onde que les ions Al^{3+} . Par conséquent, contrairement aux ions Ga^{3+} , les ions Al^{3+} ne peuvent pas servir de point chaud et donc de centre de nucléation. Cette dernière est donc moins favorisée, aboutissant donc à une phase amorphe. Le composé est donc directement

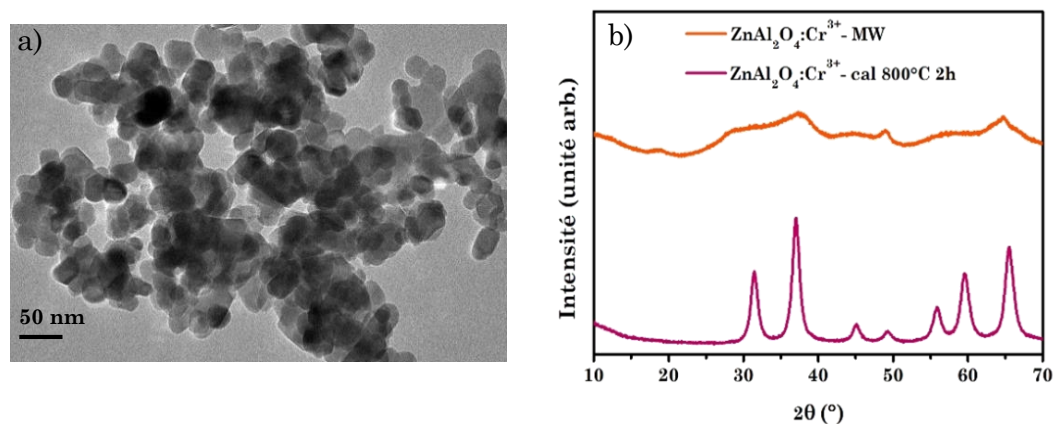


Figure 3.6 : a) Cliché MET des nanoparticules de $\text{ZAO}:\text{Cr}^{3+}$ après traitement thermique b) Diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de $\text{ZAO}:\text{Cr}^{3+}$ après micro-onde (orange) et après traitement thermique (rose).

placé dans un four à moufle afin de subir un traitement thermique à 800 °C durant 2 h.

Ces conditions sont choisies afin d'optimiser la cristallisation tout en évitant les phénomènes de démixtion des cations, la cristallisation de phases secondaires, et en minimisant les phénomènes de frittage.

Ainsi, après traitement thermique, les particules obtenues ont une phase spinelle pure (voir figure 3.6b). D'après les clichés MET, après traitement thermique, elles ont un diamètre moyen de $26,1 \text{ nm} \pm 1,4 \text{ nm}$. Le paramètre de maille des nanoparticules d'aluminate de zinc après traitement thermique notées ZAO:Cr^{3+} - cal 800 est de $8,156 \pm 0,001 \text{ \AA}$, il est donc plus faible que celui des nanoparticules ZGO:Cr^{3+} - cal 800 ($8,316 \pm 0,001 \text{ \AA}$) comme attendu. Par la suite, afin de mettre en évidence au mieux la variation de propriétés de luminescence suite à la substitution de l'ion Ga^{3+} par l'ion Al^{3+} au sein de la matrice, on comparera les nanoparticules synthétisées suivant le même protocole (synthèse hydrothermale assistée par micro-onde suivie d'un traitement thermique à 800 °C). Le spectre d'émission de ces deux types de nanoparticules est centré à 700 nm. On notera que contrairement aux ZGO:Cr^{3+} - cal 800, les nanoparticules de ZAO:Cr^{3+} - cal 800 ne possèdent pas de propriétés de luminescence persistante à température ambiante car les pièges sont très profonds par rapport à la bande de conduction.

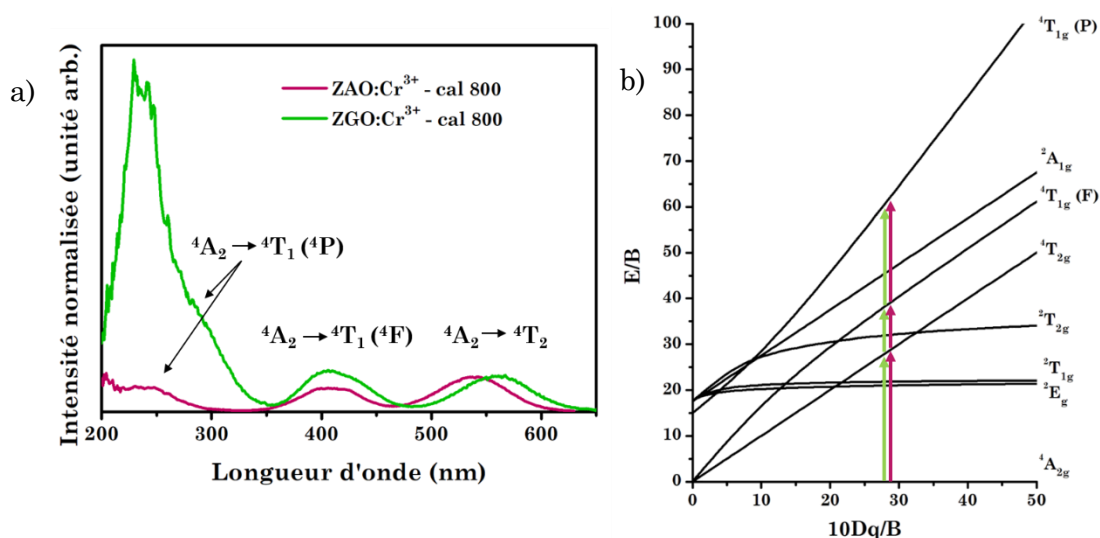


Figure 3.7 : a) Spectres d'excitation des nanoparticules de ZGO:Cr^{3+} - cal 800 (en vert) et des nanoparticules de ZAO:Cr^{3+} - cal (en rose) b) Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion d^3 en environnement octaédrique, les flèches correspondent aux transitions permises pour des valeurs de $10Dq/B$ associées aux matrices ZGO (28,4 en vert) et ZAO (28,7 en rose).

Les spectres d'excitation des nanoparticules ZGO:Cr³⁺ - cal 800 et ZAO:Cr³⁺ - cal 800 sont présentés figure 3.7a. Dans les deux cas on retrouve les bandes d'absorption caractéristiques de l'ion Cr³⁺. On remarque que celles-ci sont décalées vers les plus petites longueurs d'onde pour les nanoparticules ZAO:Cr³⁺ - cal 800. De plus, la bande correspondant à l'absorption de la matrice centrée à 240 nm pour le matériau ZAO:Cr³⁺ - cal 800 n'est pas visible pour le matériau ZAO:Cr³⁺ - cal 800, elle est donc fortement décalée. Comme attendu^{1,2}, la modification de la matrice, et plus précisément la substitution des ions Ga³⁺ par les ions Al³⁺ a une influence directe sur le champ cristallin. Par conséquent, les positions en énergie des niveaux électroniques de l'ion Cr³⁺ sont modifiées. Afin de mieux visualiser ce phénomène, les valeurs de 10Dq/B associées aux deux matrices sont reportées sur le diagramme de Tanabe-Sugano figure 3.7b. La détermination de ces valeurs de 10Dq/B à partir du spectre d'excitation est reportée en annexe 4.

Ainsi, il est possible de mettre en évidence que la différence énergétique entre les niveaux ²E et ⁴T₂ est plus importante dans le cas du matériau ZAO:Cr³⁺ - cal 800. L'étude du temps de vie en fonction de la température le confirme également (voir figure 3.8a). Pour rappel, dans les deux matériaux, la luminescence a pour origine deux transitions : ²E → ⁴A₂ et ⁴T₂ → ⁴A₂. Puisque la différence énergétique entre les niveaux ²E et ⁴T₂ est plus grande, pour une même température, la densité de population du niveau ⁴T₂ sera plus faible dans le cas du matériau ZAO:Cr³⁺ - cal 800 que pour le matériau ZGO:Cr³⁺ - cal 800. Par conséquent la contribution de la

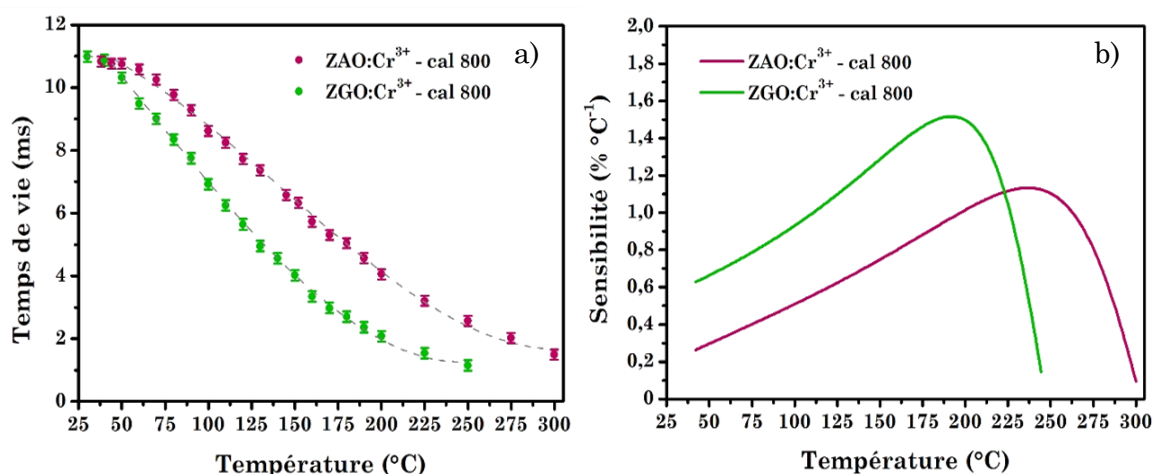


Figure 3.8 : a) Temps de vie de luminescence en fonction de la température des nanoparticules de ZAO:Cr³⁺ - cal 800 (rose) et ZGO:Cr³⁺ - cal 800 (vert) b) Courbes de sensibilités associées.

transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ sera plus importante. Cette dernière est interdite de spin, elle possède donc un temps de vie caractéristique plus long. Le temps de vie moyen expérimental extrait des courbes de déclin sera donc plus élevé.

Les courbes de sensibilité associées sont présentées figure 3.8b. On remarque que dans le cas des matériaux ZAO:Cr³⁺ - cal 800 la sensibilité maximale n'est pas améliorée, en revanche, le maximum de sensibilité est décalé vers les températures plus élevées. Ainsi, en modifiant la matrice il est possible de sonder plus précisément des gammes de température plus élevées. Tandis que l'étude des temps de vie de luminescence du matériau ZGO:Cr³⁺ - cal 800 permet la détermination précise de la température de l'ambiante jusqu'à 225 °C, celle du matériau ZAO:Cr³⁺ - cal 800 permet de sonder la gamme de 50 à 275 °C.

Dans la partie suivante, on s'intéressera à la synthèse d'un matériau possédant une valeur de 10Dq/B nettement inférieure à celle du composé ZGO:Cr³⁺ - cal 800, afin de décaler le maximum de sensibilité à des températures plus faibles.

II.2.2) Nanoparticules de composition Zn_{1,1}Ga_{1,8}Ge_{0,1}O₄:Cr³⁺

Afin de diminuer le champ cristallin, l'ion Ge⁴⁺ est inséré dans la matrice ZGO à faible concentration. En effet, l'insertion d'ion Ge⁴⁺ induit un défaut de charge au sein de la matrice. On s'attend donc à une interaction plus forte et donc une distance plus faible entre les ions oxygène chargés négativement et les ions Ge⁴⁺, par compensation on s'attend également à une augmentation de la distance entre les ions O²⁻ et Cr³⁺. Ainsi, l'augmentation de cette distance entre les ions, induit une diminution du champ cristallin et donc de la différence énergétique entre les niveaux 2E et 4T_2 de l'ion Cr³⁺.

Ces nanoparticules de gallogermanate de zinc, sont synthétisées suivant un protocole identique à celui de la partie précédente. Plus précisément, les nanoparticules sont synthétisées par voie hydrothermale assistée par micro-onde, en ajoutant en quantité stœchiométrique une solution aqueuse de GeCl₄. La composition choisie Zn_{1,1}Ga_{1,8}Ge_{0,1}O₄:Cr³⁺_{0,5%} est inspirée de Allix *et al.*¹⁰. Afin de comparer les différents matériaux, les particules ne sont pas enrobées de silice en

sortie de micro-onde mais subissent directement un traitement thermique de 2 h à 800 °C. Elles seront notées ZGGO:Cr³⁺ - cal 800. Le diffractogramme des RX de ces particules après traitement thermique est présenté figure 3.9a. L'insertion d'ions Ge⁴⁺ n'a pas d'influence sur la phase des nanoparticules qui est de type spinelle, aucune autre phase cristalline n'est identifiée. Les tailles de cristallites calculées sont de $19,2 \pm 1,1$ nm et sont en accord avec les tailles déterminées à l'aide des clichés TEM (non montrés ici).

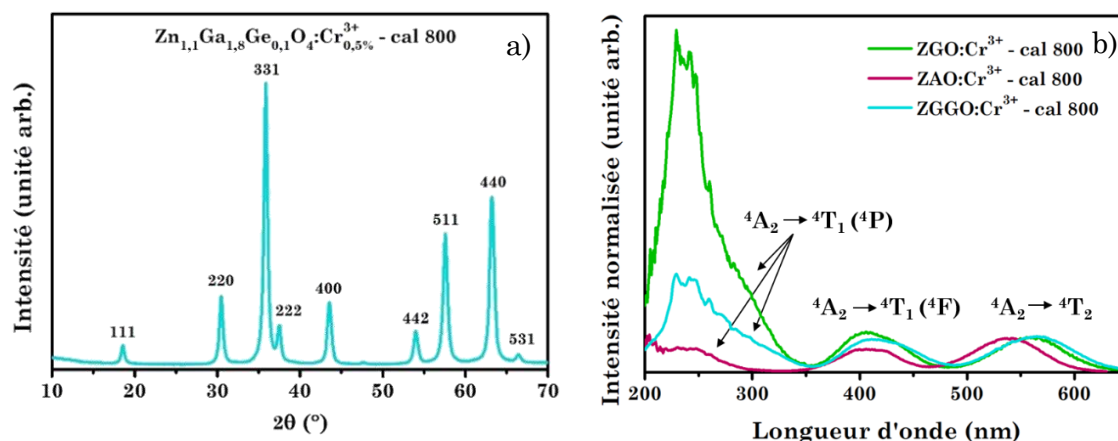


Figure 3.9 : a) Diffractogramme des RX des nanoparticules ZGGO:Cr³⁺ - cal 800
b) Spectres d'excitation des nanoparticules de ZAO:Cr³⁺ - cal 800 (rose), ZGO:Cr³⁺ - cal 800 (vert) et ZGGO:Cr³⁺ - cal 800 (bleu).

On notera que le paramètre de maille est plus grand dans les cas des nanoparticules ZGGO:Cr³⁺ - cal 800 ($8,354 \pm 0,001$ Å) par rapport aux nanoparticules ZGO:Cr³⁺ - cal 800 ($8,316 \pm 0,001$ Å). Ces calculs sont en accord avec la diminution du champ cristallin lors de l'insertion des ions Ge⁴⁺. Les compensations de charges au sein du matériau ne sont à l'heure actuelle pas bien comprises.

Le spectre d'excitation des nanoparticules ZGGO:Cr³⁺ - cal 800 est présenté figure 3.9b. Il est superposé à ceux des nanoparticules ZGO:Cr³⁺ - cal 800, les mêmes bandes caractéristiques de l'ion Cr³⁺ sont observées. On remarque que comme escompté, l'insertion d'ion Ge⁴⁺ au sein de la matrice, même en faible quantité entraîne une diminution du champ cristallin se traduisant par un décalage sur le spectre d'émission des nanoparticules ZGGO:Cr³⁺ - cal 800 vers les grandes longueurs d'onde. Comme montré en annexe A3, il est possible d'extraire du spectre d'excitation la valeur de $10Dq/B = 27,2$. Cette valeur est plus faible pour cette matrice ZGGO que pour la matrice ZGO. Afin de mettre en évidence la différence

énergétique des niveaux électroniques de l'ion Cr^{3+} dans la matrice ZGGO par rapport à la matrice ZGO et ZAO, les valeurs de $10Dq/B$ de ces différentes matrices sont reportées sur le diagramme de Tanabe-Sugano figure 3.8. De nouveau, on remarque que plus cette valeur est faible, plus l'écart énergétique entre les niveaux 2E et 4T_2 diminue.

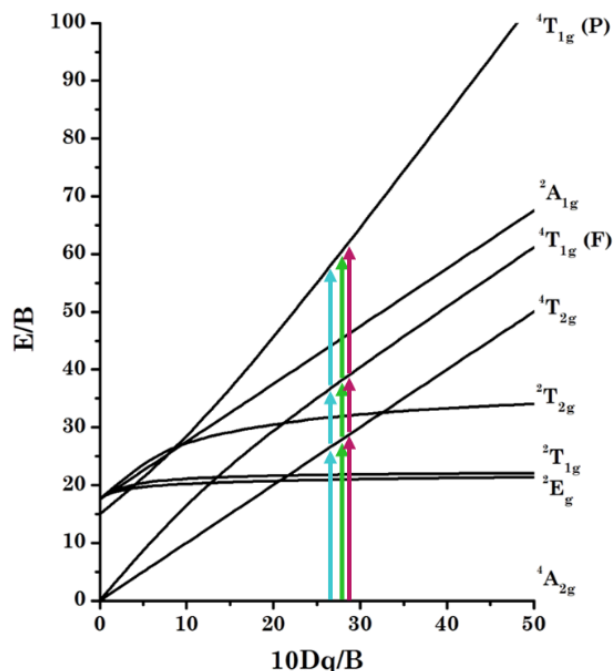


Figure 3.10 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour un ion d^3 en environnement octaédrique, les flèches correspondent aux transitions permises pour des valeurs de $10Dq/B$ associées aux matrices ZGGO (27,2 en bleu) ZGO (28,4 en vert) et ZAO (28,7 en rose).

Les temps de vie en fonction de la température des nanoparticules ZGGO: Cr^{3+} - cal 800 sont reportés figure 3.11a. Le champ cristallin étant plus faible, la différence énergétique entre les niveaux 2E et 4T_2 est plus faible. Ainsi, comme expliqué dans la partie précédente, à une température donnée, la contribution de la transition $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ étant plus importante le temps de vie de luminescence sera plus court. Les courbes de sensibilité associées sont présentées figure 3.11b. Le maximum de sensibilité n'est que légèrement décalé vers les plus faibles températures. Il est de $1,6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à $190 \text{ } ^\circ\text{C}$ contre $1,5 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à $195 \text{ } ^\circ\text{C}$ pour les ZGO: Cr^{3+} - cal 800. De plus, de manière générale la valeur de la sensibilité est supérieure sur toute la gamme de température étudiée.

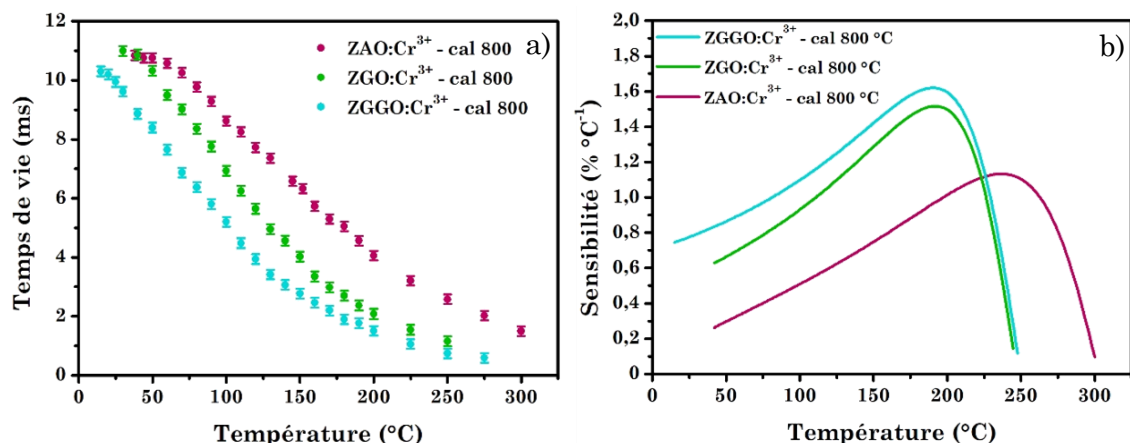


Figure 3.12: a) Temps de vie en fonction de la température et b) sensibilités associées des nanoparticules ZAO:Cr³⁺ (rose), ZGO:Cr³⁺ (vert) et ZGGO:Cr³⁺ (bleu).

Un schéma récapitulatif des niveaux d'énergies de l'ion Cr³⁺ inséré dans les différentes matrices étudiées dans cette partie est présenté figure 3.12. Il résume toutes les informations obtenues grâce à l'étude du spectre d'excitation et des variations du temps de vie en fonction de la température. Il met également en évidence la différence en termes d'énergie de la largeur de la bande interdite. Ainsi, tandis que l'insertion d'ion Ge⁴⁺ au sein de la matrice permet la diminution de la largeur de la bande interdite et du champ cristallin, la substitution des ions Ga³⁺ par les ions Al³⁺, permet l'augmentation de la largeur de la bande interdite et du champ cristallin. Comme attendu, l'augmentation de la différence énergétique entre les

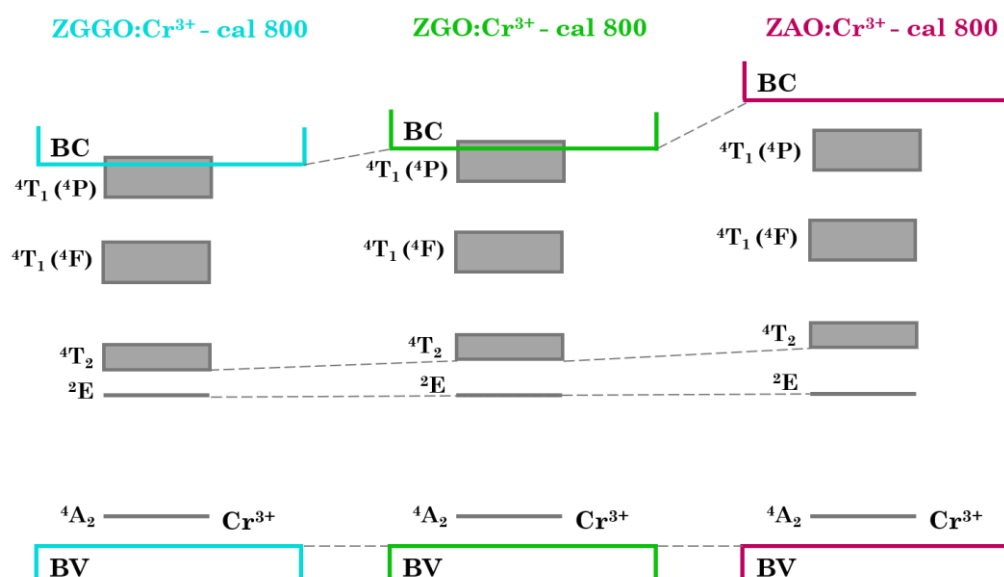


Figure 3.11: Représentations schématiques des niveaux énergétiques de l'ion Cr³⁺ dans les nanomatériaux ZGGO:Cr³⁺ - cal 800, ZGO:Cr³⁺ - cal 800 et ZAO:Cr³⁺ - cal 800.

niveaux émetteurs 2E et 4T_2 de l'ion Cr^{3+} permet de décaler le maximum de sensibilité vers des températures plus élevées. En revanche, le décalage vers les plus petites températures n'est pas assez marqué, c'est pourquoi dans la partie suivante, un matériau de composition différente présentant un champ cristallin plus faible est étudié.

II.2.3) Nanoparticules de composition $MgTiO_3:Mn^{4+}$

L'objectif de cette partie, comme mentionné dans la partie précédente, est de mettre en évidence la possibilité de décaler le maximum de sensibilité vers des températures plus faibles. Pour cela, un autre matériau possédant un champ cristallin plus faible est étudié.

Ce matériau a été étudié dans le cadre d'une collaboration franco-serbe avec l'équipe de Belgrade du Professeur Dramicanin (Vinca Institute). Il s'agit de nanoparticules d'oxyde de titanate de magnésium. Elles sont dopées avec des ions Mn^{4+} isoélectroniques aux ions Cr^{3+} . Le suivi en température, dans le cas de ce matériau, est réalisé suivant trois approches différentes. Deux sont issues de l'étude du spectre d'émission à différentes températures, correspondant à deux rapports d'intensité différents, et la troisième est l'étude de la variation du temps de vie. Cette étude a fait l'objet d'une publication acceptée dans le journal RSC Advances¹¹.

Les nanoparticules ont été synthétisées par voie sol-gel assistée par sel fondu par l'équipe du Professeur Dramicanin. D'après les clichés MET (figure 3.13a), elles ont une forme cubique et sont monodisperses. Le diagramme de distribution issu de ces clichés est présenté figure 3.13b, le diamètre moyen est de $63,1 \pm 9,8$ nm. De plus, le diffractogramme des rayons X (figure 3.13c) met en évidence une structure rhomboédrique ilmenite pure. Les ions Mn^{4+} vont substituer les ions Ti^{4+} du fait d'une part de leurs rayons ioniques similaires (0,39 Å et 0,42 Å respectivement), et d'autre part de leur charge identique.

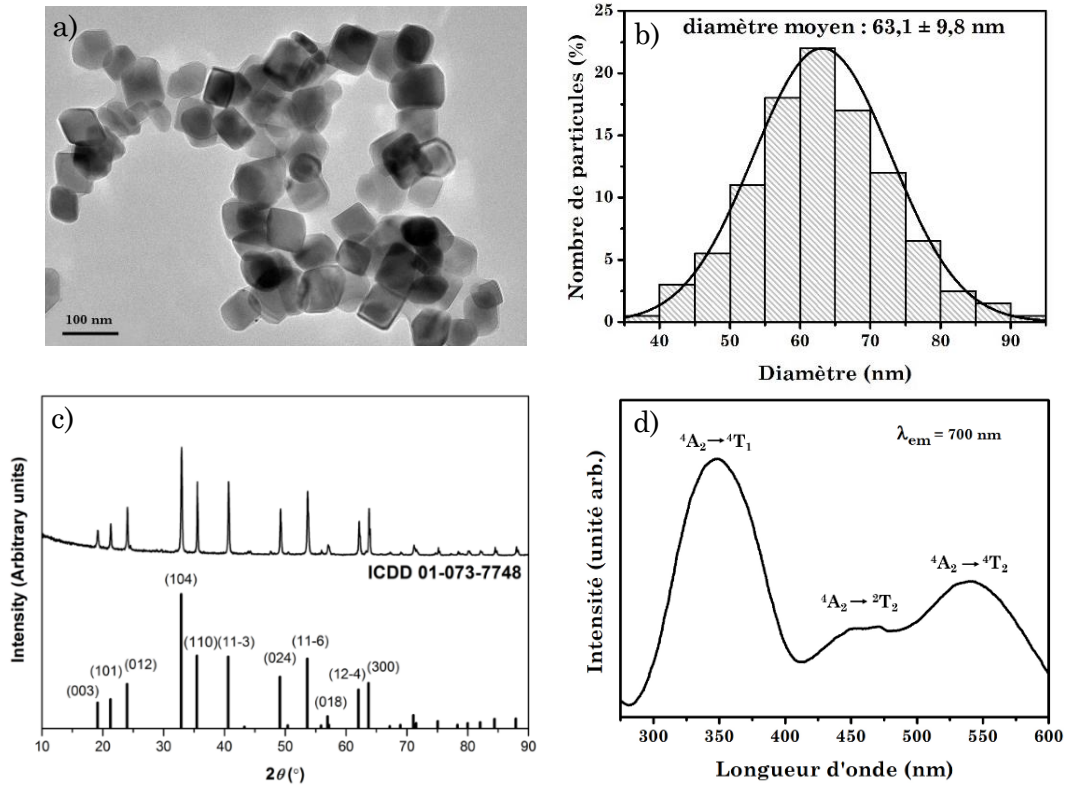


Figure 3.13 : a) Cliché MET des nanoparticules de $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ et b) Diagramme de distribution associé c) Diffractogramme des rayons X issu de Glais *et al.*¹⁰ d) Spectre d'excitation des nanoparticules de $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$.

Le spectre d'excitation est principalement constitué de deux bandes centrées à 350 et 550 nm, correspondant respectivement aux transitions $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ et $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$. Un épaulement est également observable à 460 nm, il est possible de distinguer trois pics indiquant que cet épaulement a pour origine la transition interdite de spin $^4A_2 \rightarrow ^2T_2$. Ces attributions sont en accord avec les travaux de Đorđević *et al.*¹² qui mettent en relation les spectres d'excitation et d'émission du composé $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ avec des calculs théoriques.

La longueur d'onde d'excitation est fixée à 550 nm pour l'étude des propriétés optiques de ce matériau en fonction de la température. L'émission des nanoparticules de $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ est centrée à 700 nm (voir figure 3.15a). Pour rappel, les ions Mn^{4+} de configuration d^3 , sont iso-électroniques aux ions Cr^{3+} . La valeur de $10Dq/B$ est de 23,6. Il est donc possible de placer cette matrice sur le diagramme de Tanabe-Sugano (voir figure 3.14).

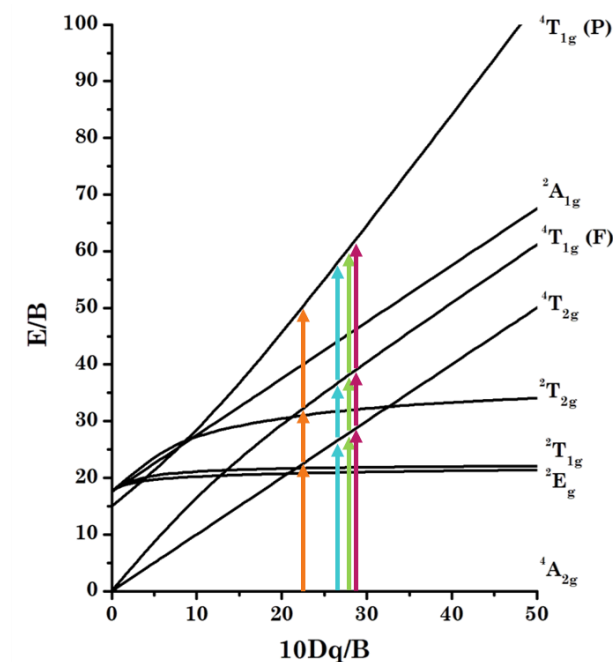


Figure 3.14 : Diagramme de Tanabe-Sugano de l'ion Cr^{3+} ou Mn^{4+} en environnement octaédrique d^3 les flèches correspondent aux transitions permises pour des valeurs de $10Dq/B$ associées aux matrices MgTiO_3 (23,6 en orange) ZGGO (27,2 en bleu) ZGO (28,4 en vert) et ZAO (28,7 en rose).

Ainsi, à basse température ($-250\text{ }^\circ\text{C}$), le spectre est principalement constitué de la transition interdite de spin $^2E \rightarrow ^4A_2$. Les deux raies R1 et R2, issues de la levée de dégénérescence du niveau 2E sont identifiables, elles sont, d'après les études théoriques et expérimentales¹², séparées de 62 cm^{-1} . Il est également possible d'identifier la contribution de la transition $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$, qui est d'autant plus importante quand la température augmente (voir encadré, figure 2.16a). Sur la 3.15a, la contribution de la transition $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ est représentée par la courbe orange.

Deux rapports d'intensité sont étudiés. Le premier entre les raies R1 et R2 nécessite un système de détection suffisamment résolutif, il est exploitable sur une gamme de température plus restreinte. Le second entre les raies correspondant aux transitions $^2E \rightarrow ^4A_2$ (raie R1) et $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ est un peu plus complexe à exploiter. En effet il est nécessaire de déconvoluer la contribution de la transition $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ afin d'extraire l'intensité maximale de la raie associée à cette transition. En revanche, ce deuxième ratio est exploitable sur une plus large gamme de température.

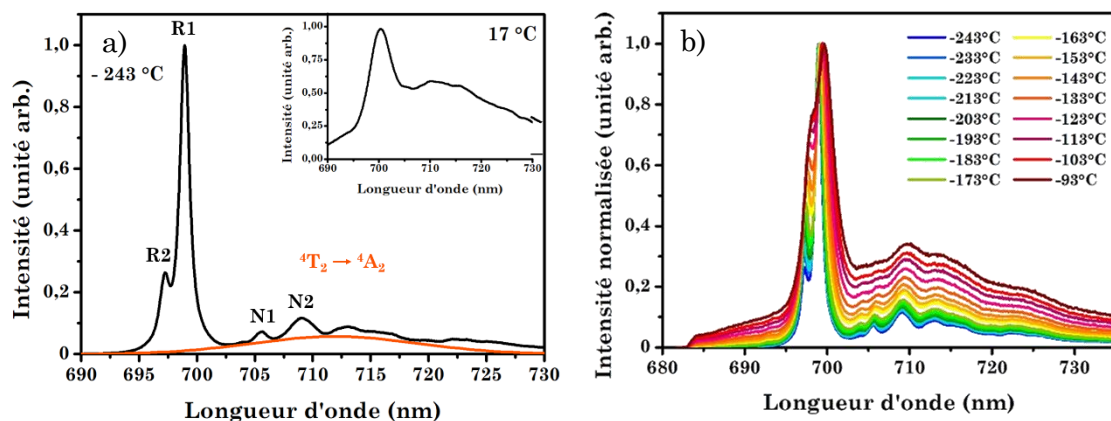


Figure 3.16: a) Spectre d'émission des nanoparticules de MgTiO₃:Mn⁴⁺ à basse température, la courbe orange représente la contribution de la transition $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ b) Spectres d'émission à différentes températures des nanoparticules de MgTiO₃:Mn⁴⁺.

Les variations des deux rapports d'intensité en fonction de la température sont reportées figures 3.16a et 3.16b. On remarque que le premier rapport entre les raies R1 et R2, permet de suivre l'évolution de la température entre -250 °C et -100 °C avec une sensibilité supérieure à 0,5 % °C⁻¹ sur toute cette gamme de température. Le suivi du second ratio permet de sonder une gamme de température plus large entre -250 °C et 50 °C avec une sensibilité supérieure à 0,6 % °C⁻¹ sur l'ensemble de cette gamme. Au-delà de 50 °C, le rapport signal sur bruit est trop faible. Ainsi dans les mêmes conditions de mesure, il n'est pas possible de mesurer précisément la température au-delà de 50 °C.

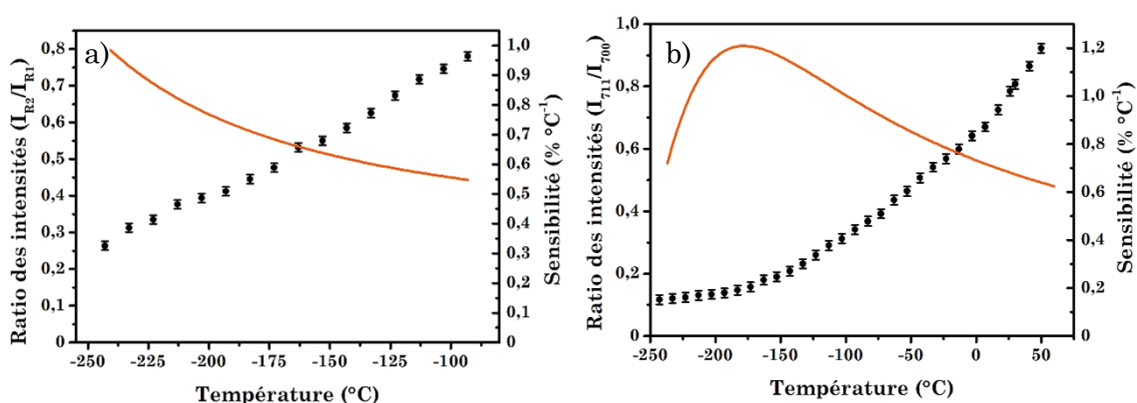


Figure 3.15: Variation du rapport des intensités en fonction de la température a) des raies R2 (697 nm) et R1 (700 nm) et b) de la raie correspondant à la transition $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ (710 nm) et R1 (700 nm).

Par la suite, la variation du temps de vie en fonction de la température est étudiée (figure 3.17). On remarque que le temps de vie décroît drastiquement de $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'origine d'une telle variation est de nouveau expliquée par la présence de deux niveaux couplés thermiquement (niveaux ^2E et $^4\text{T}_2$). La différence énergétique entre ces deux niveaux est plus faible que dans le cas du matériau $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ ($10\text{Dq/B} = 22,3$, voir diagramme de Tanabe-Sugano en annexe A3), par conséquent la diminution du temps de vie se produit à plus faible température. La sensibilité maximale obtenue est de plus de $4\text{ }\% \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ à $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui est une valeur remarquable comparée aux autres capteurs luminescents présents dans la littérature (voir chapitre 1).

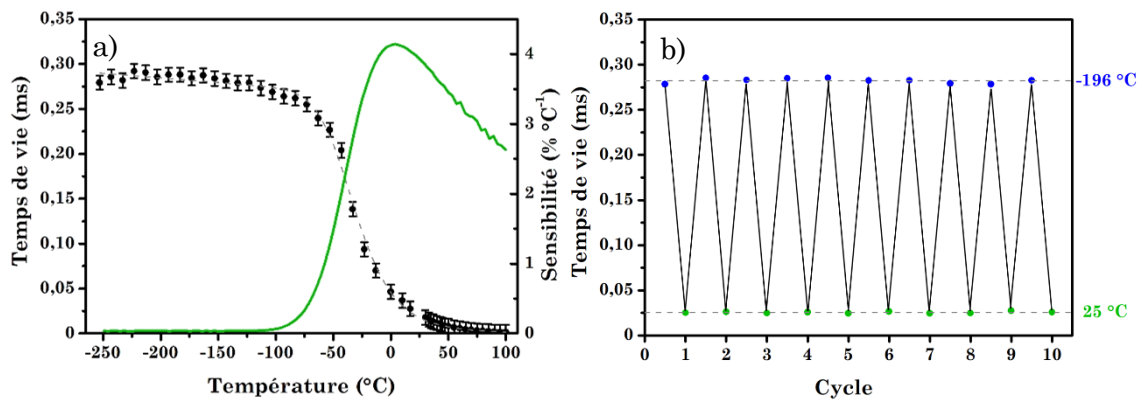


Figure 3.17 : a) Variation du temps de vie de luminescence des particules de $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ en fonction de la température et sensibilité associée b) Temps de vie enregistrés alternativement entre deux températures respectivement $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Enfin, afin de s'assurer de la robustesse et de la reproductibilité du capteur thermique, des mesures entre deux températures sont effectuées de manière cyclique. La figure 3.17b, montre que le capteur ne se dégrade pas suite à de multiples variations de température.

Ainsi, les nanoparticules de $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ sont également des nanothermomètres robustes permettant de déterminer la température sur la gamme de $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ grâce à l'étude du spectre d'émission et de $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ grâce au suivi des temps de vie de luminescence.

III. Co-dopage à l'Ytterbium : variation de la longueur d'onde d'excitation dans la fenêtre de transparence des tissus biologiques

III.1) Systèmes à up-conversion

III.1.1) Couplage entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+}

Les composés à up-conversion sont étudiés pour leurs propriétés en nanothermométrie. Ce processus, présenté au chapitre 1 (partie IV.3.2), a souvent lieu dans des composés dopés avec des ions lanthanides. L'exemple le plus courant est basé sur le couplage entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+} ^{13,14}. Ces deux ions possèdent des niveaux résonants permettant un transfert énergétique entre eux-ci. L'ion Yb^{3+} est le centre absorbeur, il transfère son énergie au centre émetteur (Er^{3+}). Ce dernier possède des niveaux couplés thermiquement à l'origine de la luminescence, permettant donc le suivi de la température (voir figure 3.18).

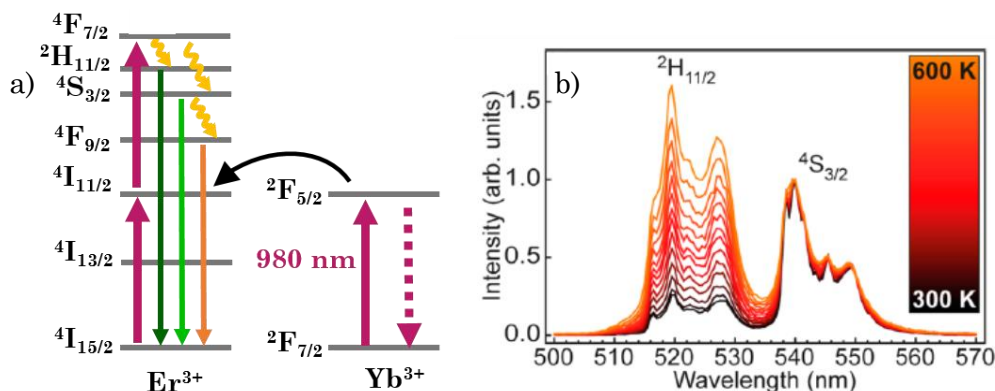


Figure 3.18 : a) Représentation schématisée des niveaux d'énergie des ions Yb^{3+} et Er^{3+} b) Variation du spectre d'émission de nanoparticules de composition $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$) en fonction de la température, adapté de Geitenbeek *et al.* ¹⁰.

Afin d'obtenir une émission de longueur d'onde inférieure à celle de la source excitatrice, l'existence d'un état métastable avec une durée de vie suffisamment longue est nécessaire ¹⁴⁻¹⁶. C'est pourquoi les matrices fluorées sont des matrices de choix. En effet, au sein de celles-ci, la fréquence phonon est plus faible, diminuant les processus non radiatifs parasites et favorisant donc le processus d'up-conversion. Cependant de tels matériaux sont hygroscopiques mais aussi toxiques, c'est pourquoi

des matrices d'oxydes sont également étudiées bien que les fréquences phonons y soient plus élevées¹⁷.

III.1.2) Couplage entre les ions Cr^{3+} et Yb^{3+}

Il est également possible d'observer des transferts entre des ions Ln^{3+} et des ions de métaux de transition (Cr^{3+} , Mn^{4+}). De tels transferts sont beaucoup plus rares, en effet, les électrons d des métaux de transition contrairement aux électrons f des ions lanthanides sont beaucoup plus sensibles à leur environnement. Les couplages électrons-phonons sont donc plus forts et par conséquent les processus de désexcitation non radiative multi-phonons sont plus probables⁴. Des processus d'up-conversion faisant intervenir des ions Ln^{3+} et des ions Cr^{3+} ou Mn^{4+} bien que moins courants sont toutefois répertoriés dans la littérature¹⁷⁻¹⁹. Le mécanisme d'up-conversion, proposé par Heer *et al.*¹⁹, est présenté figure 3.19. Le transfert énergétique, de l'ion Yb^{3+} vers l'ion Cr^{3+} peut être assisté par des vibrations du réseau (phonons) ou par des processus de réabsorption.

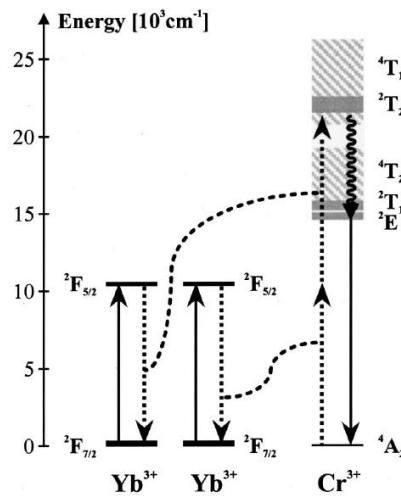


Figure 3.19 : Schéma simplifié du mécanisme d'up-conversion entre les ions Yb^{3+} (absorbeurs) et l'ion Cr^{3+} (émetteur) ; issu de Heer *et al.*¹⁵.

L'insertion d'un centre absorbeur tel que l'ion Yb^{3+} dans une matrice permet l'excitation dans la gamme de transparence des tissus biologiques. Cependant, pour ce type de système, la variation des propriétés de luminescence en fonction de la température ne va pas dépendre uniquement de la densité de population des niveaux 2E et 4T_2 couplés thermiquement. En effet, il s'avère que le transfert entre l'ion

absorbeur et l'ion émetteur va également dépendre de la température¹⁷, et ce d'autant plus que le mécanisme fait intervenir un niveau paramétrique (virtuel) comme indiqué sur la figure 3.19.

Par la suite, les ions Yb^{3+} seront insérés en tant que co-dopant dans la matrice ZGO, l'objectif étant l'obtention de la luminescence des ions Cr^{3+} suite à l'excitation des ions Yb^{3+} .

III.2) Nanoparticules de composition $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$

III.2.1) Synthèse et caractérisations structurales

La synthèse de nanoparticules co-dopées Cr^{3+} et Yb^{3+} est identique à celle présentée chapitre 2 (protocole partie II.1). En plus des précurseurs des ions Zn^{2+} , Ga^{3+} et Cr^{3+} , le précurseur des ions Yb^{3+} ($\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est incorporé dans la solution initiale en quantités stœchiométriques. Dans un premier temps, différentes concentrations en ions Yb^{3+} sont testées : 0,5 %, 1 %, 5 %, 10 %. Ces concentrations sont notées en pourcentage atomique par rapport à celle de l'ion Ga^{3+} . Les diffractogrammes des nanoparticules de différentes compositions après enrobage à la silice et traitement thermique (notées $\text{ZGO}:\text{Cr}_{0,5\%}\text{Yb}_{x\%}$ - cal), sont présentés figure 3.20. On observe que quelle que soit la composition, la phase obtenue est de type spinelle. Aucune phase parasite n'est identifiée. En revanche, lorsque la concentration en ion Yb^{3+} augmente, les pics sont décalés vers les petits angles, ce qui traduit une augmentation du paramètre de maille. Les valeurs du paramètre de

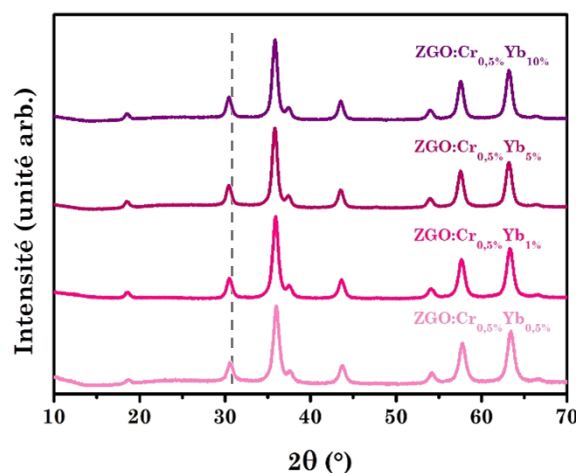


Figure 3.20 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}_{0,5\%}\text{Yb}_{x\%}$ - cal.

maille et de la taille de cristallite obtenues par analyse Scherrer sont répertoriées dans le tableau 3.1. Les ions Yb^{3+} ont un rayon ionique d'environ $0,87 \text{ \AA}^{20}$. Ils s'insèrent préférentiellement dans les sites octaédriques occupés par les ions Ga^{3+} dans le composé non dopé. Comme vu précédemment, le rayon ionique des ions Ga^{3+} est de $0,62 \text{ \AA}$. Il est donc inférieur à celui des ions Yb^{3+} , qui lors de leur insertion entraînent donc une augmentation du paramètre de maille. De plus, cette augmentation s'accompagne logiquement de l'augmentation de la taille des cristallites. On remarque également que le paramètre de maille, ainsi que la taille des cristallites des composés dopés à 5 % et 10 % en ions Yb^{3+} est quasiment identique. Il n'est donc pas évident qu'à de telles concentrations, l'intégralité des ions Yb^{3+} soit insérée au sein de la particule.

Tableau 3.1 : Valeurs des paramètres de maille et de la taille des cristallites issues des diffractogrammes des RX des nanoparticules $\text{ZGO:Cr}_{0,5\%}\text{Yb}_{x\%}$ - cal.

Composition	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)
$\text{ZGO:Cr}_{0,5\%}\text{Yb}_{0,5\%}$	8,303	$10,4 \pm 0,2$
$\text{ZGO:Cr}_{0,5\%}\text{Yb}_{1\%}$	8,319	$10,7 \pm 0,3$
$\text{ZGO:Cr}_{0,5\%}\text{Yb}_{5\%}$	8,326	$11,7 \pm 0,2$
$\text{ZGO:Cr}_{0,5\%}\text{Yb}_{10\%}$	8,327	$11,8 \pm 0,2$

III.2.2) Caractérisations optiques

Les spectres d'émission des nanoparticules de différentes compositions, sous excitation pulsée de longueur d'onde 980 nm, sont ensuite enregistrés. Ils sont présentés figure 3.21. Le signal obtenu, bien que peu résolu, est caractéristique de l'émission de l'ion Cr^{3+} centrée à 700 nm. Il est possible d'identifier deux bandes centrées à 692 et 710 nm, pouvant correspondre respectivement à la raie N2 et n7. On notera que dans les mêmes conditions d'excitation, et en absence d'ion Yb^{3+} aucun signal n'est obtenu. Par conséquent, au sein de la matrice ZGO, les ions Cr^{3+} possèdent des niveaux d'énergie appropriée pour permettre le transfert des ions Yb^{3+} vers les ions Cr^{3+} .

De plus, les spectres ont été enregistrés suite à l'excitation d'une même quantité de nanoparticules. Plus la concentration en ions Yb^{3+} est importante, plus

l'intensité d'émission est importante. Pour une concentration en ion Yb^{3+} inférieure à 2,5 % atomique, aucun signal n'est détecté. Bien que l'insertion effective de l'intégralité des ions Yb^{3+} au sein de la nanoparticule ne soit pas démontrée, l'augmentation de l'intensité de luminescence montre que les particules de composition $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}_{0,5\%}, \text{Yb}_{10\%}$ sont les meilleures candidates. Ce résultat est cohérent avec le fait que dans le mêmes conditions, plus le nombre d'ions Yb^{3+} est important, plus la distance moyenne entre les différents ions diminue et par conséquent, plus la probabilité de transfert entre les ions Yb^{3+} et Cr^{3+} augmente. Ainsi, par la suite, lors de l'étude de la variation des propriétés de luminescence en fonction de la température, le nanomatériau de composition $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}_{0,5\%}, \text{Yb}_{10\%}$ sera utilisé.

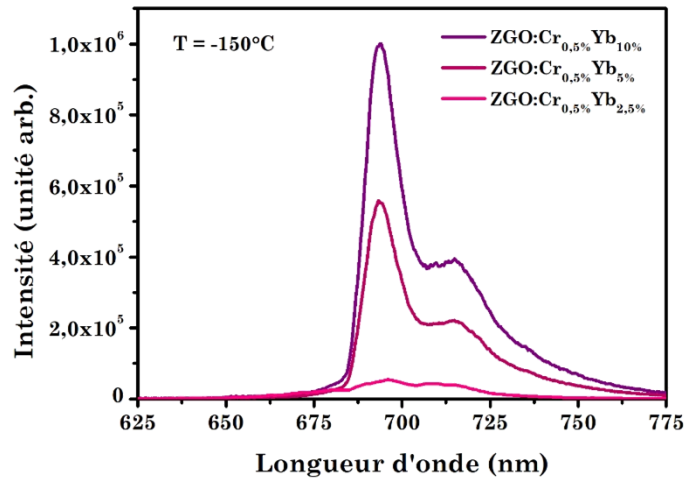


Figure 3.21 : Spectres d'émission des nanoparticules de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ - cal à différentes concentrations en ions Yb^{3+} ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$, pulsée).

Les spectres d'émission à différentes températures du nanomatériau $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}_{0,5\%}, \text{Yb}_{10\%}$ - cal sont présentés figure 3.22. Ils sont normalisés par rapport à la raie la plus intense centrée à 692 nm. La contribution de la raie centrée à 710 nm augmente avec la température. Cependant, cette variation reste faible et la sensibilité calculée à partir de la variation du ratio des intensités de ces deux pics ne dépasse pas $0,4 \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. En outre, au-delà de $-70 \text{ } ^\circ\text{C}$ le rapport signal sur bruit ne permet pas une mesure fiable.

Afin, d'améliorer les performances du capteur, c'est-à-dire d'augmenter sa sensibilité mais aussi la gamme de température sur laquelle il est utilisable, on se propose d'introduire un deuxième co-dopant : l'ion Er^{3+} . En effet, comme présenté

partie I.2.1, il est possible d'exciter ces derniers à 980 nm via les ions Yb^{3+} grâce au processus d'up-conversion. L'émission de l'ion Er^{3+} pourra servir de référence pour le suivi la variation de l'intensité d'émission. On remarquera par ailleurs, qu'un pic de faible intensité à 550 nm, indiqué par la flèche noire est présent sur le spectre d'émission. Il correspond à l'émission de l'ion Er^{3+} souvent présent en tant qu'impureté dans le précurseur d' Yb^{3+} . La présence de cette raie est donc la confirmation que l'ion absorbeur Yb^{3+} peut à la fois transférer son énergie à l'ion Cr^{3+} mais aussi à l'ion Er^{3+} .

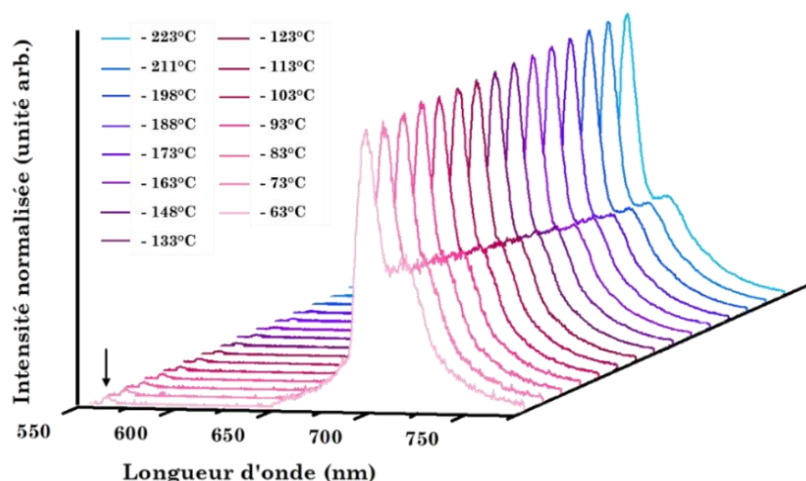


Figure 3.22 : Spectres d'émission normalisés des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}_{0,5\%}, \text{Yb}_{10\%}$ - cal à différentes températures ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$), la flèche noire indique l'émission de l'ion Er^{3+} (impureté présente dans le précurseur des ions Yb^{3+}).

Enfin, l'étude de la variation du temps de vie en fonction de la température a également été réalisée. Cependant, quelle que soit la température, la valeur des temps de vie ($\lambda_{\text{em}} = 700 \text{ nm}$), extraits des courbes de déclin, oscille autour de 3 ms (non montré ici). Cette différence par rapport à l'excitation à 430 nm n'est pas bien comprise, cependant, elle laisse penser d'une part, que le processus cinétiquement déterminant de ce type de mécanisme est le transfert entre l'ion absorbeur et l'ion émetteur, et d'autre part que d'autres processus de désexcitation entrent en jeu du fait du temps de vie plus court à température ambiante ($\approx 8 \text{ ms}$ pour $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal contre 3 ms pour $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ - cal). Par la suite, on s'attardera donc uniquement à la variation des propriétés du spectre d'émission en fonction de la température.

III.3) Nanoparticules de composition $\text{ZGO:Cr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

III.3.1) Optimisation du taux de dopant

Les nanoparticules de ZGO:Cr^{3+} sont co-dopées à la fois avec des ions Yb^{3+} et Er^{3+} . Le précurseur d'ions Er^{3+} ($\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est donc ajouté en proportion stœchiométrique dans la solution lors de la première étape de la synthèse. En se basant sur les compositions des matériaux étudiés pour l'up-conversion dans la littérature^{14,21}, le taux d'ions Er^{3+} sera fixé à 1 % atomique par rapport aux ions Ga^{3+} à la place desquels ils s'insèrent. En effet, il s'avère qu'à de telles concentrations, c'est-à-dire pour une concentration 5 à 10 fois supérieure en ions Yb^{3+} par rapport à celle des ions Er^{3+} , le processus d'up-conversion $\text{Yb}^{3+} / \text{Er}^{3+}$ est favorisé.

Les diffractogrammes des rayons X sont présentés figure 3.23 pour différentes concentrations en ions dopants Yb^{3+} . A des concentrations plus élevées en ions dopants (supérieures à 5 % at), une phase parasite apparaît, correspondant à l'espèce Yb_2O_3 (JCPDS 87-2374). Avec l'incorporation des ions Er^{3+} , la concentration critique à partir de laquelle la phase parasite apparaît est plus faible que dans le cas du co-dopage avec les ions Yb^{3+} seuls. Ce phénomène peut de nouveau s'expliquer en raisonnant sur les rayons ioniques. En effet, celui des ions Er^{3+} vaut 0,89 Å, il est donc supérieur à celui des ions Yb^{3+} (0,87 Å). Les propriétés de luminescence seront donc étudiées pour les nanoparticules de composition $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}_{0,5\%}\text{Yb}_{5\%}, \text{Er}_{1\%}$ - cal.

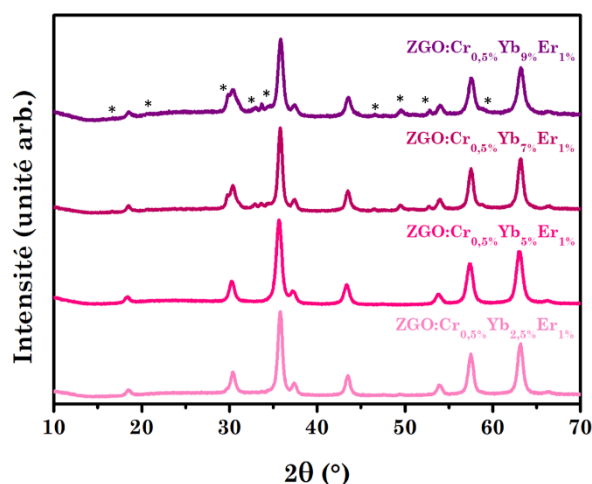


Figure 3.23 : Diffractogrammes des rayons X sur poudre des nanoparticules $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}_{0,5\%}\text{Yb}_x\text{Er}_{1\%}$ - cal.

Le spectre d'émission sous excitation à 980 nm est présenté figure 3.24. Sur ce spectre, il est possible de distinguer différentes contributions de l'ion Cr^{3+} (pic centré à 700 nm) et de l'ion Er^{3+} (pics centrés à 540 et 660 nm). Ainsi, comme escompté, l'ion absorbeur Yb^{3+} peut donc bien transférer son énergie non seulement aux ions Cr^{3+} mais aussi aux ions Er^{3+} . Ce résultat est très prometteur, en effet ce type de système couplant à la fois les ions Er^{3+} et Cr^{3+} n'a jusqu'alors jamais été étudié pour des applications en nanothermométrie.

Il est cependant important de noter de nouveau ici, qu'il n'est pas possible à l'aide des seules techniques de caractérisation utilisées (MET, DRX, spectre d'émission) de montrer l'insertion effective des différents ions au sein de la nanoparticule. En effet, les ion Yb^{3+} en surface de la nanoparticule peuvent également être des centres absorbeurs. De même, des mesures EDX (Energie Dispersive des rayons X) ont été effectuées. Bien que cette technique permette de confirmer la présence d'ions Yb^{3+} , elle ne permet ni de les quantifier précisément, ni de différencier les ions en surface des ions effectivement insérés.

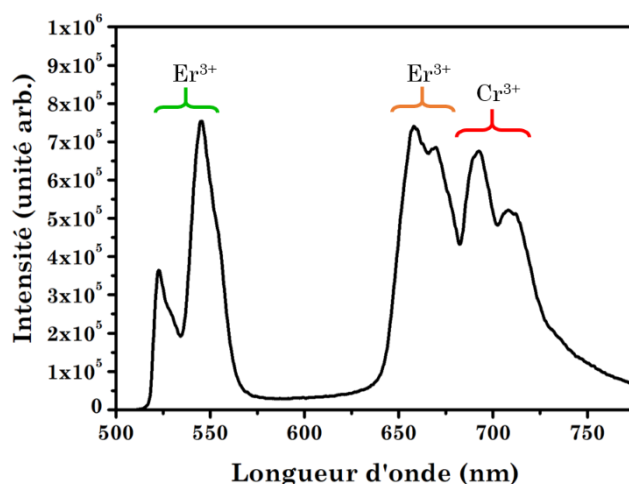


Figure 3.24 : Spectre d'émission des particules
ZGO:Cr_{0,5%}Yb_{5%}Er_{1%} - cal ($\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$).

Les spectres RPE sont enregistrés pour les nanoparticules co-dopées Cr^{3+} et Yb^{3+} ainsi que co-dopées Cr^{3+} , Yb^{3+} et Er^{3+} (figure 3.25). Dans un premier temps, on remarque que lors de l'ajout d'ions Yb^{3+} en concentration assez importante (5 %), l'ion Cr^{3+} garde sa signature, par conséquent, l'ion Yb^{3+} ne s'insère pas dans la première sphère de coordination de l'ion Cr^{3+} . De plus, l'intensité du pic centré à 180 mT est plus importante dans le cas des nanoparticules co-dopées, ce qui donne une information quantitative sur le nombre d'ions Cr^{3+} dans un environnement

octaédrique ordonné, qui est plus important dans le cas des nanoparticules codopées. On notera que l'insertion d'ions Er^{3+} n'a pas d'effet visible en RPE sur l'environnement de l'ion Cr^{3+} . Enfin, aucune différence notable n'est observée dans la région des 800 mT. Pour rappel, cette région est très sensible à l'ordre à longue distance au sein des matériaux. Par conséquent, ceci-nous indique que l'insertion d'ions Yb^{3+} et Er^{3+} n'induit pas de défaut supplémentaire dans la matrice.

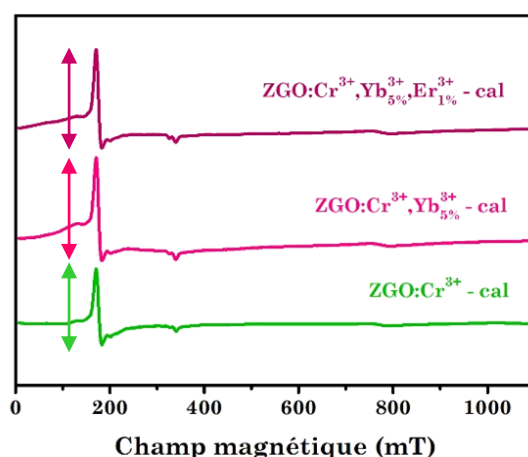


Figure 3.25 : Spectres RPE normalisés en bande X à 4 K de nanoparticules de ZGO:Cr^{3+} - cal (vert), $\text{ZGO:Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ - cal (rose), et $\text{ZGO:Cr}^{3+},\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ - cal (rose).

III.3.2) Variation des propriétés en fonction de la température

Les spectres d'émission des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}_{0,5\%}\text{Yb}_{5\%},\text{Er}_{1\%}$ - cal sous excitation à 980 nm sont enregistrés à différentes températures (voir figure 3.26a). Ils sont normalisés par rapport à l'émission de l'ion Er^{3+} . Le ratio des intensités des pics correspondant à l'émission du Cr^{3+} et de l' Er^{3+} sont tracés en fonction de la température (figure 3.26b). La sensibilité maximale est de $0,67\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à $-65\text{ } ^\circ\text{C}$. Dans la gamme de température associée aux milieux biologiques, c'est-à-dire entre $30\text{ } ^\circ\text{C}$ et $50\text{ } ^\circ\text{C}$, la sensibilité n'excède pas $0,2\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Par conséquent, bien que ces nanosondes puissent être excitées dans la gamme spectrale de transparence des tissus biologiques, elles ne sont pas suffisamment performantes pour déterminer la température locale dans ce type de milieu.

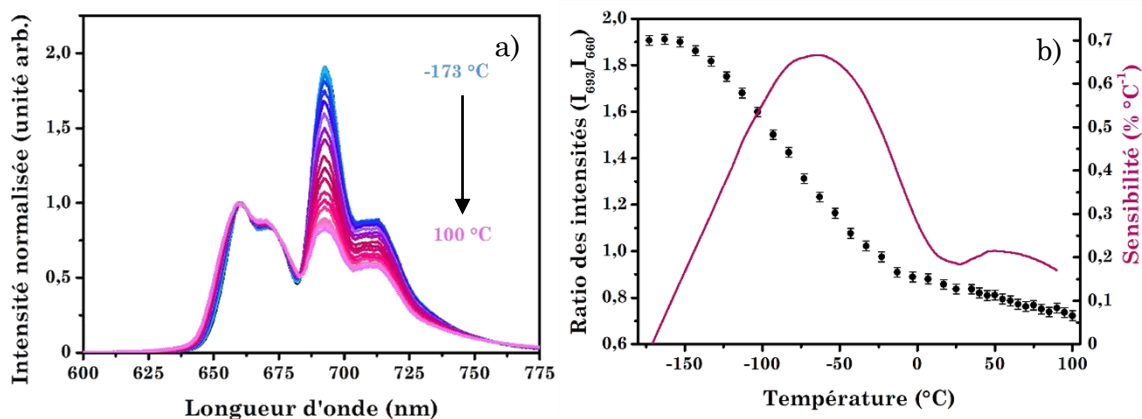


Figure 3.26 : a) Spectres d'émission normalisés à différentes températures des nanoparticules ZGO:Cr_{0,5%}Yb_{x%},Er_{1%} - cal ($\lambda_{exc} = 980$ nm) b) Ratio des intensités des pics d'émission centrés à 692 nm (Cr³⁺) et 660 nm (Er³⁺), la sensibilité associée est représentée en rose.

III.4) Vers une meilleure compréhension du mécanisme

Tandis que le mécanisme d'up-conversion entre les ions Yb³⁺ et Er³⁺ est clairement établi, il n'en est pas de même pour le transfert entre les ions Yb³⁺ et Cr³⁺. Plus précisément, il est possible de parler d'up-conversion lorsque les niveaux impliqués dans le transfert sont résonnants en termes d'énergie. Les ions Ln³⁺ étant peu sensibles au champ cristallin, la différence énergétique entre les niveaux électroniques des ions Yb³⁺ et Er³⁺ ne varie pas ainsi le transfert peut bien avoir lieu (voir schéma figure 3.27). Les positions relatives des niveaux énergétiques des ions Cr³⁺ et Yb³⁺ au sein de la matrice ZGO peuvent être déterminées par des méthodes empiriques. C'est le cas notamment du diagramme de Dorenbos²²⁻²⁴. Cette méthode permet d'une part de situer les niveaux énergétiques des ions Yb³⁺ et Er³⁺ mais également, ceux des ions Cr³⁺, le diagramme obtenu est présenté en annexe 3. Dans le cas du matériau ZGO:Cr_{0,5%}Yb_{x%},Er_{1%} - cal, le mécanisme de transfert supposé est présenté figure 3.27.

Expérimentalement, on observe que plus la concentration en ions Yb³⁺ augmente, plus l'intensité d'émission augmente. Une proximité spatiale entre les ions favorise les transferts énergétiques. De plus, en absence d'ion Er³⁺, la luminescence des ions Cr³⁺ est observée (voir partie précédente), les ions Er³⁺ n'interviennent pas nécessairement dans le mécanisme bien que cette possibilité soit évoquée dans certains travaux^{17,25}.

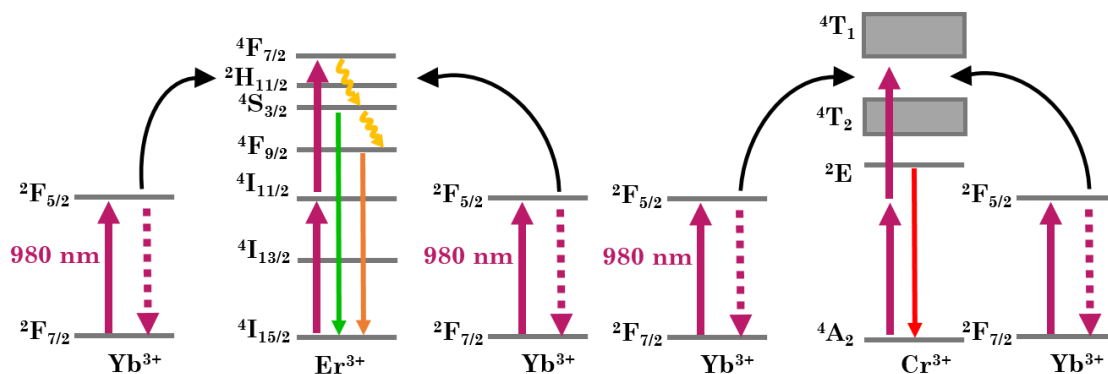


Figure 3.27 : Représentation schématique du mécanisme de transfert énergétique entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+} et Yb^{3+} et Cr^{3+} .

Outre les méthodes empiriques, il est possible de réaliser des caractérisations supplémentaires afin de mieux comprendre le mécanisme de transfert entre les ions Yb^{3+} et Cr^{3+} . C'est pourquoi, les spectres d'excitation des nanoparticules de $\text{ZGO}:\text{Cr}_{0,5\%}\text{Yb}_{x\%},\text{Er}_{1\%}$ - cal sont enregistrés pour deux longueurs d'onde d'émission (figure 3.28). La première à 700 nm correspond au spectre d'excitation de l'ion Cr^{3+} au sein de la matrice ZGO. Sur ce spectre d'excitation, on retrouve les raies caractéristiques déjà observées dans le composé $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal. La longueur d'onde d'émission du second spectre d'excitation est fixée à 950 nm, il s'agit donc du spectre d'excitation de l'ion Yb^{3+} . Sur ce dernier, on retrouve deux types de raies correspondant à deux contributions différentes. D'une part, comme attendu, on retrouve les raies correspondants à l'ion Er^{3+} centrées à 380 et 522 nm. Le transfert entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+} peut donc se faire dans les deux sens : $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ et

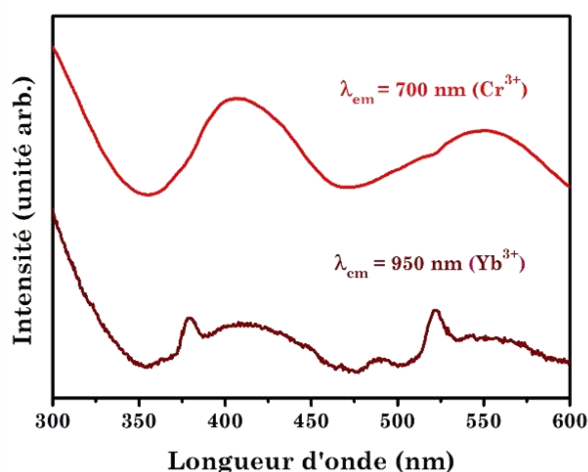


Figure 3.28 : Spectres d'excitation des nanoparticules de $\text{ZGO}:\text{Cr}_{0,5\%}\text{Yb}_{5\%},\text{Er}_{1\%}$ - cal à 700 (Cr^{3+}) et 950 nm (Yb^{3+}).

$\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. On retrouve également les raies caractéristiques de l'ion Cr^{3+} , indiquant que le transfert ne se fait donc pas exclusivement dans le sens $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ mais également dans le sens inverse $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$.

On notera enfin, que les temps caractéristiques de désexcitation sont différents. En effet, sous excitation à 980 nm, les temps de vie de luminescence extraits des courbes de déclins valent 9 μs pour l'ion Er^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 660 \text{ nm}$) et 3 ms pour l'ion Cr^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 700 \text{ nm}$).

III.5) Conclusion

Dans cette partie, après avoir optimisé la concentration en ions dopants, nous avons pu mettre en évidence que l'insertion d'ions Yb^{3+} rend possible l'excitation des ions Cr^{3+} à 980 nm. L'étude de la variation des propriétés du spectre d'émission en fonction de la température ne permet pas une mesure thermique dans la gamme de température des milieux biologiques. Cependant, il a été montré que l'insertion d'ions Er^{3+} comme référence permet d'élargir cette gamme de température. Malheureusement, il s'est avéré que la sensibilité n'était pas suffisamment élevée pour permettre une mesure fiable.

De plus, les études réalisées ont permis de donner une information quant à la localisation des ions Yb^{3+} et Er^{3+} par rapport aux ions Cr^{3+} . En effet, bien qu'une augmentation du paramètre de maille soit observable lors de l'insertion des ions Yb^{3+} et Er^{3+} au sein de la particule, il n'a pas été possible de mettre clairement en évidence l'insertion effective de ces ions dans la matrice. Les caractérisations optiques indiquent l'existence d'une interaction entre les ions Cr^{3+} et Yb^{3+} , ces derniers ne sont donc pas spatialement très éloignés. Cependant, d'après les résultats RPE, ils ne sont pas non plus en contact direct. Les ions Yb^{3+} sont probablement donc situés entre la deuxième sphère de coordination des ions Cr^{3+} et à la surface de la particule.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence l'influence de la modification de la matrice ainsi que du co-dopage avec les ions Yb^{3+} et Er^{3+} sur les performances de la nanosonde de température. Le tableau 3.2 récapitule les différents matériaux testés dans ce manuscrit ainsi que les paramètres étudiés en fonction de la température, les sensibilités et la gamme de température associées.

Table 3.2 : Nanothermomètres étudiés dans ce manuscrit ainsi que les sensibilités et gamme de température associées, les longueurs d'onde d'excitation ainsi que le paramètre étudié sont également reportés.

Nanomatériaux	λ_{exc} (nm)	Paramètre étudié	Sensibilité max	Gamme de température
ZGO:Cr³⁺ - cal	430	I_{R2}/I_{R1}	0,5 % °C ⁻¹	-250 °C → -175 °C
		LMH	0,6 % °C ⁻¹	20 °C → 200 °C
		Temps de vie	1,8 % °C ⁻¹	20 °C → 250 °C
ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal	430	Temps de vie	1,9 % °C⁻¹	20 °C → 250 °C
ZGO:Cr³⁺,Yb³⁺,Er³⁺ - cal	980	$I_{\text{Cr}(700)}/I_{\text{Er}(660)}$	0,7 % °C ⁻¹	-150 °C → 50 °C
ZAO:Cr³⁺ - cal 800	430	Temps de vie	1,1 % °C⁻¹	50 °C → 275 °C
ZGGO:Cr³⁺ - cal 800	430	Temps de vie	1,6 % °C ⁻¹	15 °C → 250 °C
MgTiO₃:Mn⁴⁺	550	I_{R2}/I_{R1}	1,0 % °C ⁻¹	-250 °C → -100 °C
		$I(^4T_2 \rightarrow ^4A_2)/I_{R1}$	1,2 % °C ⁻¹	-250 °C → 50 °C
		Temps de vie	4,1 % °C⁻¹	-75 °C → 50 °C

Le premier axe de recherche exploré dans ce chapitre, a été l'influence de la modification de la matrice, et donc du champ cristallin sur la mesure de la température. Lorsque le champ cristallin augmente, consécutivement à la substitution des ions Ga^{3+} par les ions Al^{3+} , la sensibilité vis-à-vis de la température est décalée vers les plus hautes températures du fait de l'augmentation de l'écart énergétique entre les niveaux en équilibre thermique. Dans le cas de la diminution du champ cristallin suite à l'insertion des ions Ge^{4+} , la sensibilité n'est que

légèrement décalée vers les basses températures. En revanche, le nanomatériau de composition $\text{MgTiO}_3\text{:Mn}^{4+}$, possédant un champ cristallin beaucoup plus faible, a une sensibilité fortement décalée vers les basses températures avec un maximum de $4,1\ \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à $4\ ^\circ\text{C}$. Ainsi, l'utilisation de capteurs de température composés d'ions Cr^{3+} et Mn^{4+} est très prometteuse. En effet, il semble possible, du fait de la modification de la différence énergétique entre les niveaux ^2E et $^4\text{T}_2$ en fonction de la matrice, d'obtenir en ajustant le champ cristallin toute une variété de nanothermomètres avec des sensibilités remarquables par rapport à la littérature (voir chapitre 1) sur une gamme de température allant de $-100\ ^\circ\text{C}$ à plusieurs centaines de degrés.

De plus, le co-dopage avec des ions Yb^{3+} et Er^{3+} a permis d'une part de montrer l'excitation possible des nanomatériaux dans la fenêtre de transparence des tissus biologiques suite à d'un transfert efficace entre les ions Yb^{3+} et Cr^{3+} . Et d'autre part de permettre la mesure de température en utilisant l'émission de l'ion Er^{3+} comme référence. Cependant, le bilan de cette étude reste mitigé. En effet, l'obtention de la luminescence de l'ion Cr^{3+} dans la matrice ZGO sous excitation à $980\ \text{nm}$ est un excellent résultat. En revanche, les valeurs de sensibilité dans la gamme de température correspondant à celle des milieux biologiques restent très faibles.

Dans la suite de ces travaux, on s'attardera à mettre en évidence le caractère local de la mesure de température. Pour cela, des nanoparticules capables d'induire une élévation de la température à l'échelle nanométrique seront utilisées. Elles seront couplées au nanothermomètre présentant le meilleur compromis en termes de performance et de taille pour la gamme de température ciblée, c'est-à-dire le composé $\text{ZGO:Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal.

Bibliographie

1. Z. Zhang, K. T. V. Grattan & A. W. Palmer, Temperature dependences of fluorescence lifetimes in Cr³⁺-doped insulating crystals *Phys. Rev. B* **48**, 7772 (1993).
2. D. Chen, Z. Wan, Y. Zhou & Z. Ji, Cr³⁺-doped gallium-based transparent bulk glass ceramics for optical temperature sensing. *Journal of the European Ceramic Society* **35**, 4211–4216 (2015).
3. F. Auzel, Upconversion processes in coupled ion systems. *Journal of Luminescence* **45**, 341–345 (1990).
4. D. R. Gamelin & H. U. Gudel, Upconversion Processes in Transition Metal and Rare Earth Metal Systems. *Springer, Berlin, Heidelberg*, 1–56 (2001).
5. D. Hreniak, W. Strek, J. Amami, Y. Guyot, G. Boulon, C. Goutaudier & R. Pazik, The size-effect on luminescence properties of BaTiO₃:Eu³⁺ nanocrystallites prepared by the sol–gel method. *Journal of Alloys and Compounds* **380**, 348–351 (2004).
6. L. Robindro Singh, R. S. Ningthoujam, V. Sudarsan, I. Srivastava, S. Dorendrajit Singh, G. K. Dey & S. K. Kulshreshtha, Luminescence study on Eu³⁺ doped Y₂O₃ nanoparticles: particle size, concentration and core–shell formation effects. *Nanotechnology* **19**, 055201 (2008).
7. F. Wang, J. Wang & X. Liu, Direct Evidence of a Surface Quenching Effect on Size-Dependent Luminescence of Upconversion Nanoparticles. *Angewandte Chemie* **122**, 7618–7622 (2010).
8. D. Gourier, A. Bessière, S. K. Sharma, L. Binet, B. Viana, N. Basavaraju & K. R. Priolkar, Origin of the visible light induced persistent luminescence of Cr³⁺-doped zinc gallate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **75**, 826–837 (2014).
9. G. Mialon, S. Türkcan, A. Alexandrou, T. Gacoin & J.-P. Boilot, New Insights into Size Effects in Luminescent Oxide Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 18699–18706 (2009).
10. M. Allix, S. Chenu, E. Véron, T. Poumeyrol, E. A. Kouadri-Boudjelthia, S. Alahraché, F. Porcher, D. Massiot & F. Fayon, Considerable Improvement of Long-Persistent Luminescence in Germanium and Tin Substituted ZnGa₂O₄. *Chem. Mater.* **25**, 1600–1606 (2013).
11. E. Glais, V. Đorđević, J. Papan, B. Viana, & M. D. Dramićanin, MgTiO₃:Mn⁴⁺ a multi-reading temperature nanoprobe. *RSC Adv.* **8**, 18341–18346 (2018).
12. V. Đorđević, M. G. Brik, A. M. Srivastava, M. Medic, P. Vulic, E. Glais, B. Viana & M. D. Dramicanin, Luminescence of Mn⁴⁺ ions in CaTiO₃ and MgTiO₃ perovskites: Relationship of experimental spectroscopic data and crystal field calculations. *Optical Materials* **74**, 46–51 (2017).
13. R. Naccache, A. Zamarron, A. Juarranz de la Fuente, F. Sanz-Rogriguez, L. M. Maestro, E. M. Rodriguez, D. Jaque, J. Garcia Solé & J. A. Capiobianco, Temperature Sensing Using Fluorescent Nanothermometers. *ACS Nano* **4**, 3254–3258 (2010).

14. R. G. Geitenbeek, P.T. Prins, W. Albrecht, A. von Blaaderen, B. M. Weckhuysen & A. Meijerink, NaYF₄:Er³⁺,Yb³⁺/SiO₂ Core/Shell Upconverting Nanocrystals for Luminescence Thermometry up to 900 K. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 3503–3510 (2017).
15. A. Dubey, A. K. Soni, A. Kumari, R. Dey & V. K. Rai, Enhanced green upconversion emission in NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺ phosphors for optical thermometry. *Journal of Alloys and Compounds* **693**, 194–200 (2017).
16. L. Mukhopadhyay, V. K. Rai, R. Bokolia & K. Sreenivas, 980 nm excited Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺/Ba²⁺:NaZnPO₄ upconverting phosphors in optical thermometry. *Journal of Luminescence* **187**, 368–377 (2017).
17. D. Chen, W. Xu, S. Yuan, X. Li & J. Zhong, Ln³⁺-Sensitized Mn⁴⁺ near-infrared upconverting luminescence and dual-modal temperature sensing. *J. Mater. Chem. C* **5**, 9619–9628 (2017).
18. S. Heer, M. Wermuth, K. Krämer, D. Ehrentraut & H. U. Güdel, Up-conversion excitation of sharp Cr³⁺ ²E emission in YGG and YAG codoped with Cr³⁺ and Yb³⁺. *Journal of Luminescence* **94–95**, 337–341 (2001).
19. S. Heer, M. Wermuth, K. Krämer & H. U. Güdel, Sharp ²E upconversion luminescence of Cr³⁺ in Y₃Ga₅O₁₂ codoped with Cr³⁺ and Yb³⁺. *Physical Review B* **65**, (2002).
20. R. D Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography* **32**, 751–767 (1976).
21. F. Vetrone, J.-C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini & M. Bettinelli, Significance of Yb³⁺ concentration on the upconversion mechanisms in codoped Y₂O₃:Er³⁺,Yb³⁺ nanocrystals. *Journal of Applied Physics* **96**, 661–667 (2004).
22. P. Dorenbos, The Eu³⁺ charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds. *Journal of Luminescence* **111**, 89–104 (2005).
23. A. Lecointre, A. Bessière, A. J. J. Bos, P. Dorenbos, B. Viana & S. Jaquart, Designing a Red Persistent Luminescence Phosphor: The Example of YPO₄:Pr³⁺,Ln³⁺ (Ln = Nd, Er, Ho, Dy). *J. Phys. Chem. C* **115**, 4217–4227 (2011).
24. S. M. V. Novais, A. Dobrowolska, A. J. J. Bos, P. Dorenbos & Z. S. Macedo, Optical characterization and the energy level scheme for NaYP₂O₇:Ln³⁺ (Ln=Ce, Sm, Eu, Tb, Yb). *Journal of Luminescence* **148**, 353–358 (2014).
25. Z. Xue, X. Li, Y. Li, M. Jiang, G. Ren, H. Liu, S. Zeng & J. Hao, A 980 nm laser-activated upconverted persistent probe for NIR-to-NIR rechargeable in vivo bioimaging. *Nanoscale* **9**, 7276–7283 (2017).

Chapitre 4

Mesure locale de la température :

**Couplage entre nanosources de
chaleur et nanothermomètres**

Sommaire

Sommaire	157
I. Introduction	159
II. Nanoparticules d'or	160
II.1) Nanosources de chaleur plasmoniques dans la littérature	160
II.1.1) Phénomène de résonance plasmon	160
II.1.2) Modélisations de l'élévation de température	162
II.1.3) Détermination expérimentale de l'élévation de température induite par un phénomène plasmonique dans la littérature.....	166
II.2) Cahier des charges et synthèse des nanosources de chaleur	170
II.2.1) Cahier des charges	170
II.2.2) Synthèse et caractérisations	171
II.3) Couplage entre nanosources de chaleur et nanothermomètres	173
II.3.1) Calibration en température	173
II.3.2) Détermination optique de la température	177
II.4) Variation de l'épaisseur de la coquille de silice dans les composites ZGO@SiO ₂	181
II.4.1) Enrobage d'une couche de silice de différentes épaisseurs	181
II.4.2) Influence sur la réponse optique.....	182
II.5) Influence du milieu : mesures dans le glycérol	185
II.6) Conclusion	188
III. Nanoparticules magnétiques.....	190
III.1) Hyperthermie magnétique dans la littérature	190
III.2) Mise en place d'un système portatif.....	194
Conclusion.....	197
Bibliographie.....	198

I. Introduction

Il existe principalement deux voies pour induire une élévation de température à l'échelle nanométrique. La première utilise des nanoparticules présentant des propriétés de résonance plasmon de surface. La deuxième se base sur les propriétés magnétiques de nanoparticules. La mesure précise de l'augmentation de température en surface de ces nanosources de chaleur est déterminante afin de pouvoir réguler la chaleur dégagée dans le milieu environnant en fonction de l'application visée. Ainsi, des nanothermomètres permettraient d'ajuster et donc d'optimiser les paramètres d'excitation de ces nanoparticules. On notera qu'un autre type de composé nanométrique capable d'induire une élévation de température sous excitation optique est étudié dans la littérature. Il s'agit de nanoparticules cœur-coquille ayant un taux important d'ions luminescents dans la coquille. Ces nano-objets ne seront pas étudiés dans ce manuscrit, en revanche une étude bibliographique de ces derniers est présentée en annexe 6.

Dans ce chapitre, nous mettrons en évidence dans un premier temps l'augmentation de la température induite par des phénomènes de résonance plasmon de surface de nanoparticules d'or. Puis nous détaillerons la mise en place d'un système portatif permettant l'excitation optique de nanothermomètres et la détection de leur luminescence à l'extérieur du laboratoire, et notamment pour la mesure de températures de nanoparticules magnétiques très prometteuses dans les thérapies par traitements hyperthermiques.

II. Nanoparticules d'or

II.1) Nanosources de chaleur plasmoniques dans la littérature

II.1.1) Phénomène de résonance plasmon

Le phénomène de résonance plasmon est observé dans des nanoparticules de métaux nobles. Il correspond à la mise en résonance collective et en phase des électrons libres de la bande de conduction, lorsqu'ils sont soumis à un champ électromagnétique de longueur d'onde appropriée. Sous irradiation lumineuse, si la longueur d'onde de l'irradiation est beaucoup plus grande que la taille des particules, les électrons vont osciller collectivement. Cependant, cette oscillation est contrariée notamment à cause des dimensions réduites de la nanoparticule au sein de laquelle les électrons sont confinés. Il se produit donc un phénomène de résonance appelée résonance plasmon de surface, qui se traduit par l'absorption préférentielle de photons sur une certaine gamme de longueur d'onde.

La position spectrale et la forme de la bande de résonance plasmon de surface dépend de la nature du métal, de la taille de la particule, ainsi que de sa forme ¹⁻³. Il est possible de jouer sur ces différents paramètres pour déplacer le maximum de la bande de résonance de plasmon de surface sur la gamme du visible, voire du proche infrarouge. Typiquement, des nanoparticules d'or de 20 nm de diamètre ont une bande de résonance plasmon centrée à 520 nm (absorption dans le vert) et apparaissent donc rouge. L'or sous forme de nanoparticules perd donc sa couleur dorée caractéristique.

La figure 4.1 met en évidence l'influence de la taille des particules d'or sur les spectres d'absorption de suspension de nanoparticules sphériques². Lorsque la taille augmente, la bande de résonance plasmon est décalée vers le rouge. Au-delà de 80 nm de diamètre, la bande de résonance s'élargie fortement. Cet élargissement est majoritairement dû à la présence d'agglomérats qui sont préférentiellement formés lorsque la taille des particules augmente. De plus, pour des particules de diamètre trop important, les phénomènes de diffusion vont être exacerbés. Afin d'obtenir des bandes de résonance plasmon de surface dans le rouge ou le proche infrarouge, il est

donc préférable de faire varier la forme des nanoparticules d'or³. L'anisotropie permet en effet l'apparition d'un nouveau mode propre de résonance plasmon. C'est le cas des nanobâtonnets d'or qui ont deux résonances plasmon de surface : une transversale et une longitudinale aux plus grandes longueurs d'onde. Plus le rapport d'aspect, c'est-à-dire le rapport entre la longueur et la largeur des bâtonnets sera grand, plus la bande de résonance sera décalée vers les grandes longueurs d'onde.

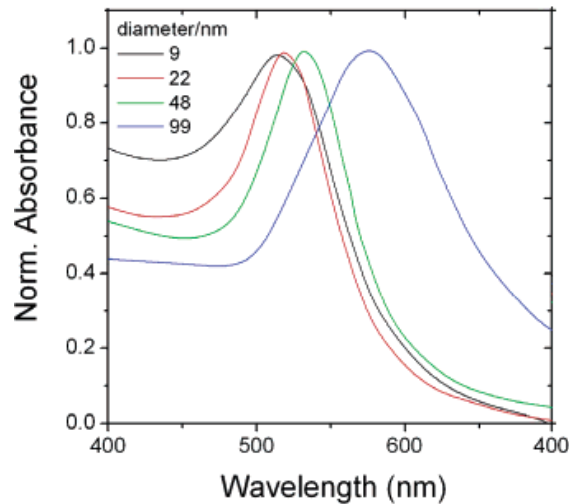


Figure 4.1: Spectre d'absorption de suspensions de nanosphères d'or de diamètres différents, adapté de Liz-Marzan *et al.*².

En contrôlant les paramètres de synthèse, il est possible de contrôler la taille des particules d'or et de moduler ce rapport d'aspect⁴. De même, d'autres formes de nanoparticules d'or peuvent également être synthétisées comme les nanobipyramides ou encore les nanoétoiles⁵. Ces nanoparticules de forme particulière présentent également deux bandes de résonance plasmon modulables en fonction de la taille des particules. Il est donc possible de faire varier la position spectrale de la bande de résonance plasmon de ces matériaux sur toute la gamme du visible et du proche infrarouge. Les différentes gammes de longueur d'onde sur lesquelles les bandes de résonance plasmon sont accessibles sont présentées figure 4.2 pour différentes formes de particules.

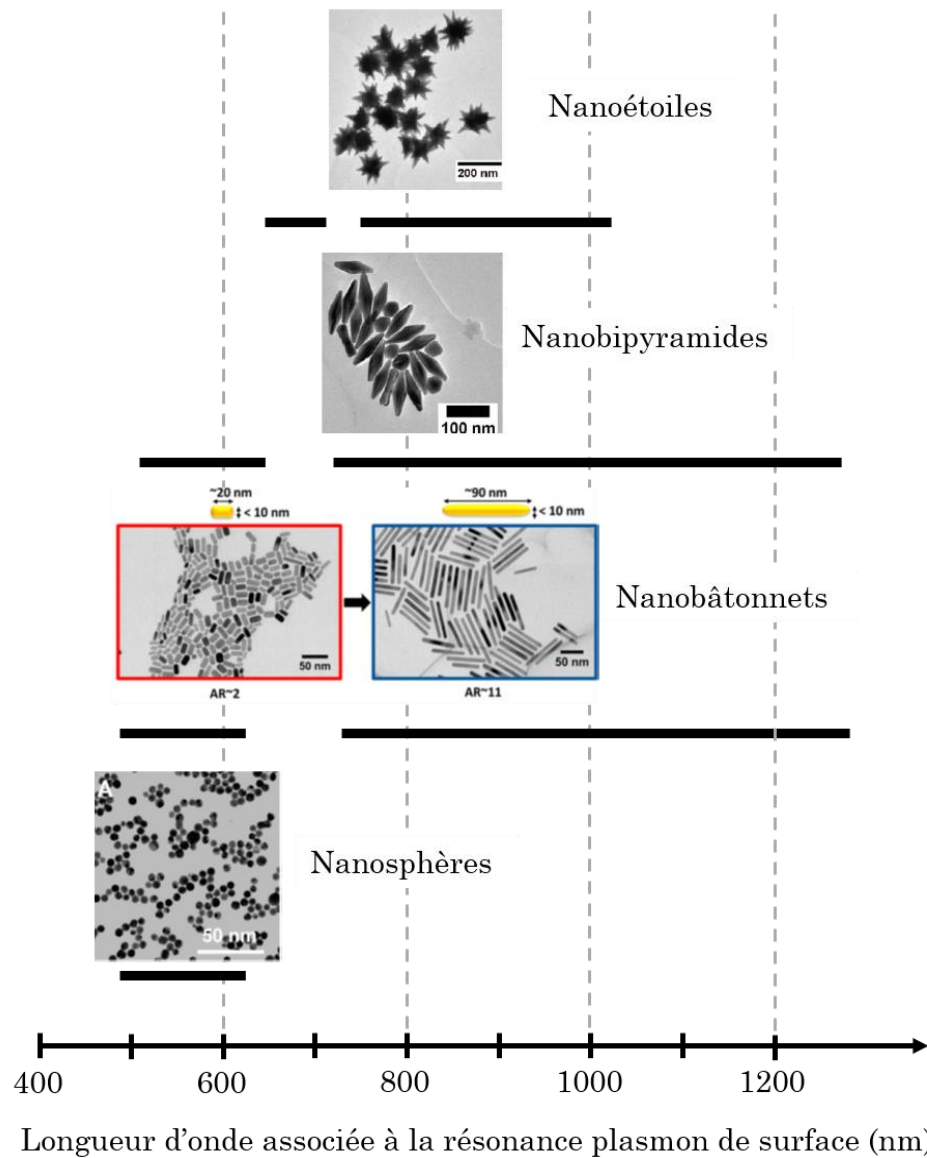


Figure 4.2 : Schéma récapitulatif des différentes longueurs d'onde associées aux bandes de résonance plasmon de surface caractéristiques pour des particules d'or de différentes formes et tailles, adapté de Chen *et al.*³, Murphy *et al.*⁴ et Navarro *et al.*⁵.

II.1.2) Modélisations de l'élévation de température

Les nanostructures possédant des propriétés plasmoniques sont utilisées en tant que nanosources de chaleur du fait de leur petite taille et de leur grande section efficace. Elles ont en effet la propriété d'induire d'importantes variations de température dans un petit volume, suite à la désexcitation qui suit le phénomène de résonance plasmon de surface. Dans la littérature, on recense plusieurs

modélisations de l'élévation de température induite par des particules d'or sous excitation optique. L'influence du milieu, de l'enrobage de surface ou encore de la source excitatrice (puissance, caractère pulsé ou continu) est étudiée.

Govorov *et al.*⁶ ont modélisé l'influence de la puissance d'excitation d'une nanoparticule d'or seule de 60 nm de diamètre suspendue dans une matrice d'eau. La figure 4.3a montre l'élévation de température induite par une source lumineuse de puissance constante en fonction de la longueur d'onde. Il s'avère que le maximum de température du milieu de la suspension correspond à la longueur d'onde du maximum d'absorption. Cette simulation traduit donc que l'augmentation de température découle bien du phénomène de résonance plasmon de surface. La figure 4.3b met en évidence la variation de température en fonction du flux lumineux, c'est-à-dire la puissance de la source excitatrice par unité de surface, pour différentes tailles de particules. Ces résultats soulignent qu'afin d'obtenir une augmentation de température significative, il est nécessaire de travailler avec des particules d'or de diamètre supérieur à 20 nm. De même, pour une même puissance d'excitation, l'augmentation de température sera d'autant plus importante que le diamètre de la particule sera grand.

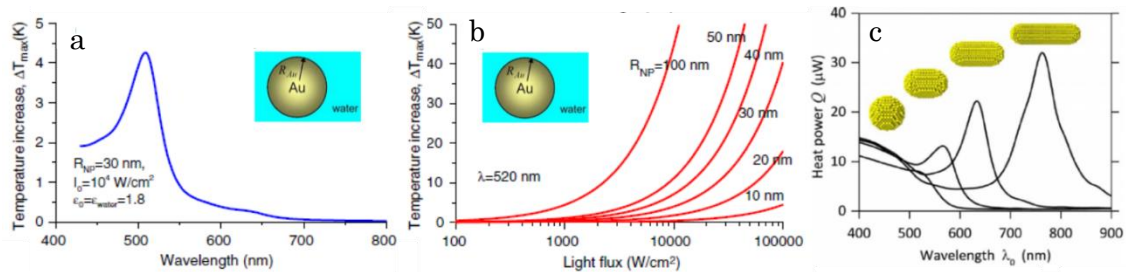


Figure 4.3 : Modélisation de l'augmentation de la température d'une particule d'or en fonction, a) de la longueur d'onde d'excitation, b) de la puissance d'excitation pour différentes tailles de particules et c) de la longueur d'onde d'excitation pour différentes formes de particules, adapté de Govorov *et al.*⁶ et Baffou *et al.*⁷.

Baffou *et al.*⁷ ont effectué des simulations permettant de quantifier l'élévation de température d'une solution colloïdale de nanoparticules sous excitation, en fonction de la longueur d'onde d'excitation (figure 4.3c). Les auteurs comparent l'influence de la forme de la particule, pour des solutions colloïdales de même volume. Ainsi les calculs sont effectués pour des nanoparticules sphériques, mais aussi pour des nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect croissant (de 1:1 pour les nanosphères et

1,4:1, 2:1, 3:1 pour les nanobâtonnets). Comme évoqué précédemment, plus le rapport d'aspect sera grand, plus la bande de résonance plasmon longitudinale sera décalée vers les grandes longueurs d'onde. Ce décalage s'accompagne d'une élévation de température plus importante : le chauffage est 60 % plus efficace pour les nanobâtonnets de rapport d'aspect 3:1 que pour les nanosphères. Il convient ici de préciser que les métaux ont de très faibles rendements quantiques optiques. Il est donc possible de considérer que la quasi-totalité de l'énergie perçue, suite à l'absorption de photons, est dissipée sous forme de chaleur. Comme la section efficace d'absorption des nanobâtonnets d'or est plus grande que celles des nanosphères, l'élévation de température qui en découle est donc plus importante.

De manière générale, lors des simulations du suivi de la température d'une nanoparticule d'or sous excitation optique, il est possible de distinguer deux types de régimes : le régime transitoire et le régime permanent. Dans le cas de nanoparticules isolées, le régime permanent est atteint très rapidement (temps caractéristique de l'ordre de la nanoseconde)^{6,8}. En effet, le mouvement des électrons responsable de l'effet Joule est préférentiellement localisé au centre de la particule tandis que les charges sont accumulées au niveau des extrémités. Cependant, la diffusion thermique au sein de la particule est très rapide, il est donc possible de considérer la température de la particule uniforme au bout de quelques nanosecondes du fait de ses petites dimensions. Il est important de préciser que pour les nanoparticules dispersées dans l'eau, la dynamique est différente. En effet, celle-ci dépend également de la diffusion thermique au sein du milieu. Comme les temps de diffusion dans les nanoparticules sont beaucoup plus courts que dans l'eau, le régime transitoire sera par conséquent plus long.

On notera également que la réponse en température est dépendante de la nature de l'excitation. En effet, celle-ci sera différente selon que l'excitation soit pulsée ou continue. Lors d'une excitation pulsée dans la bande de résonance plasmon des nanoparticules, il est possible de mettre en évidence trois étapes⁸. La première correspond à l'interaction entre les électrons libres de la particule et le laser pulsé. A la fin de cette première étape, de l'ordre d'une centaine de picosecondes, la température électronique augmente tandis que celle du réseau reste inchangée. La deuxième étape qui dure quelques picosecondes correspond à la thermalisation

électron-phonon qui se traduit par l'augmentation uniforme de la température au sein de la nanoparticule. Au cours de la dernière étape, qui se déroule à des temps plus longs (de l'ordre de la centaine de picosecondes à la nanoseconde), la chaleur est diffusée vers le milieu environnant. Si l'excitation est continue ou si la durée du pulse est plus longue que la durée du régime transitoire, les trois étapes n'ont plus lieu successivement. L'excitation continue permet donc d'obtenir une élévation de température plus importante.

La figure 4.4a présente une cartographie de la température du milieu environnant la particule (eau) sous excitation pulsée. De même, deux profils 3D de la température, l'un sous excitation pulsée et l'autre sous excitation continue sont reportés figure 4.4b. Dans le cas d'une excitation pulsée, contrairement à une excitation continue, l'augmentation de la température reste exclusivement confinée sur quelques nanomètres autour de la particule. En outre, la variation de température à l'interface entre la particule et l'eau chute plus brutalement^{8,9}.

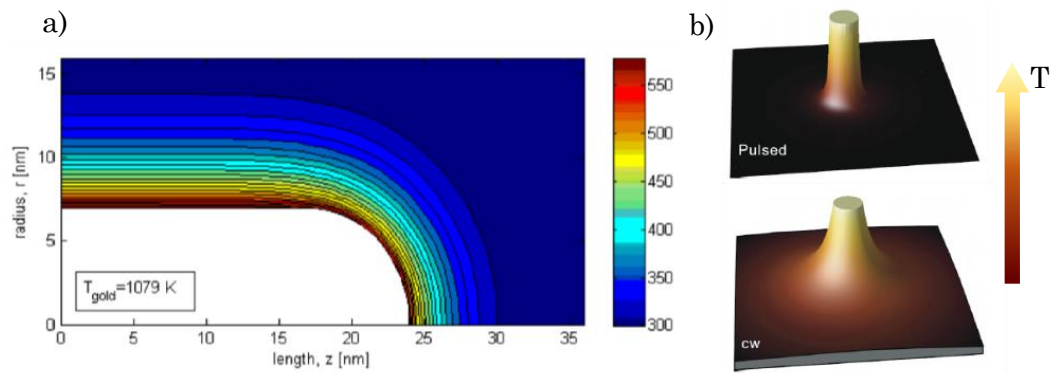


Figure 4.4 : a) Cartographie de la distribution en température autour d'un nanobâtonnet d'or (48 x 14 nm) après excitation pulsée (250 fs, 4,70 J/m²). b) Représentation 3D de profils de température autour d'une nanoparticule sous excitation pulsée et continue, adapté de Ekici *et al.*⁹ et Baffou *et al.*⁸.

On notera également que dans le cas de plusieurs particules spatialement proches, des effets thermiques collectifs peuvent avoir lieu et engendrent une augmentation de température plus importante¹⁰. Ainsi le processus de chauffage peut être exalté par des effets cumulatifs, c'est-à-dire que la température augmente avec le nombre de particules. Il s'avère également que les nanoparticules d'or, lorsqu'elles ne sont pas isolées les unes des autres, peuvent interagir entre elles. En

effet, elles peuvent être sensibles au champ électrique induit par les autres particules, donnant lieu à des effets plus complexes appelés interactions coulombiennes. En présence de plusieurs nanoparticules, des points chauds peuvent donc être observés. La présence de ces derniers dépend essentiellement de l'arrangement spatial des nanoparticules ainsi que de la distance entre chacune d'elles.

Les simulations permettent donc de mettre en évidence le chauffage effectif des nanoparticules, dû au phénomène de résonance plasmon de surface. La quantification de l'élévation de température reste complexe du fait du grand nombre de paramètres à prendre en compte (nature, durée et puissance de l'excitation, milieu environnant, taille, forme et nombre de particules et arrangement de celles-ci...). Les nanothermomètres basés sur les propriétés optiques de matériaux offrent la possibilité de mesurer, voire de cartographier cette élévation de température expérimentalement. Par la suite, après un bref aperçu de l'utilisation de nanothermomètres dans la littérature pour ce type de mesures, les résultats de couplages entre nanoparticules d'or et nanothermomètres de composition ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal (présentés chapitre 3) seront détaillés.

II.1.3) Détermination expérimentale de l'élévation de température induite par un phénomène plasmonique dans la littérature

Rocha *et al.*¹¹ ont mis en évidence la possibilité de coupler nanosources de chaleur et nanothermomètre. Des nanoparticules cœur/coquille de LaF₃:Nd³⁺ / LaF₃ de quelques dizaines de nanomètres et des nanobâtonnets d'or de 15 nm par 45 nm sont utilisés respectivement comme capteur thermique et comme source de chaleur (figure 4.5a). L'objectif de cette combinaison est de permettre un chauffage local et contrôlé au sein de systèmes biologiques.

L'ion Nd³⁺ est choisi comme ion luminescent. En effet, il peut être excité à 808 nm dans la fenêtre de transparence des tissus biologiques. De même il présente deux bandes d'émission, respectivement dans la première (650 – 950 nm) et dans la seconde fenêtre (1000 – 1350 nm) de transparence des tissus biologiques (figure 4.5b).

Après injection dans des tissus, il est possible non seulement d'exciter les particules, mais aussi de détecter l'émission. Après optimisation au préalable du taux d'ions Nd^{3+} , la courbe de calibration des nanothermomètres est présentée figure 4.5c, la variation du ratio des intensités d'émission de l'ion Nd^{3+} en fonction de la température sous excitation laser à 808 nm y est présentée. Par la suite, en relevant les intensités maximales des pics à 885 et 863 nm, il est possible de déterminer précisément la température du milieu environnant des nanoparticules. La bande de résonance plasmon des nanoparticules d'or se situe également aux alentours de 808 nm. Aussi avec une seule excitation il est possible d'exciter à la fois les particules d'or mais aussi les particules $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$, et donc d'induire et de quantifier l'élévation de température. On notera que l'excitation simultanée des deux

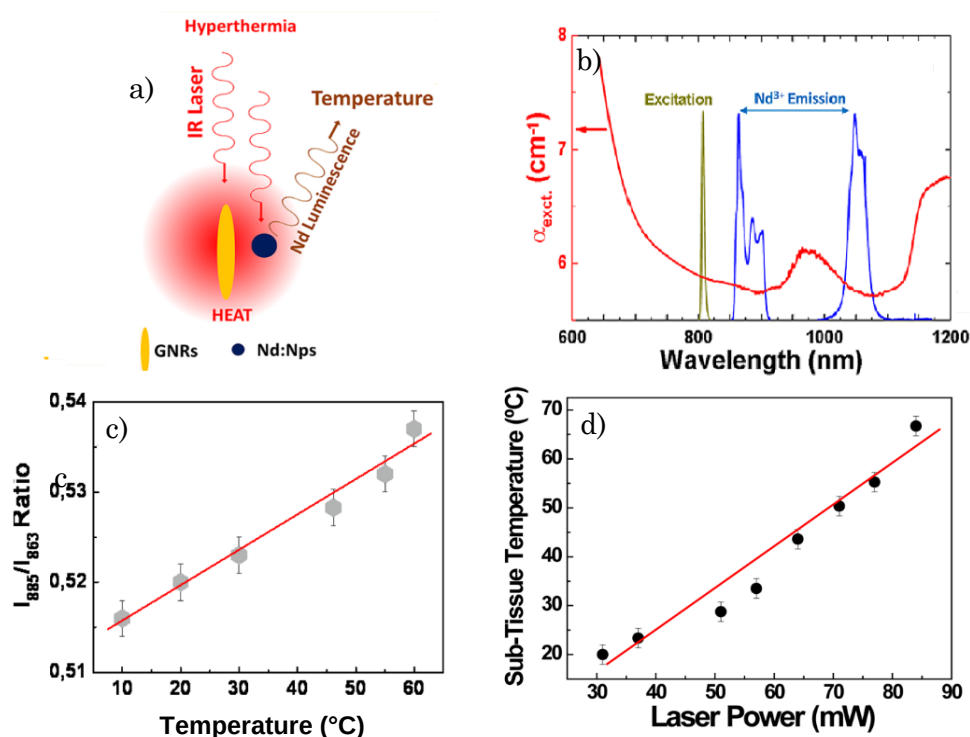


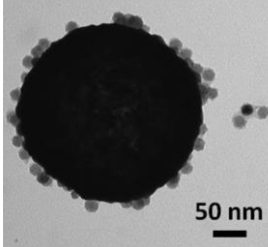
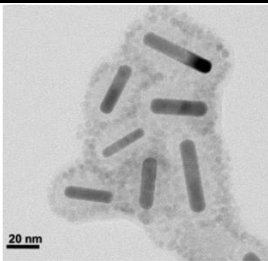
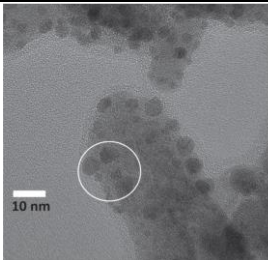
Figure 4.5 : a) Représentation schématique du système nanobâtonnets d'or et nanoparticules de $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$. b) Variation du coefficient d'extinction molaire des tissus biologiques en fonction de la longueur d'onde (rouge), spectre d'émission des particules $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ (bleu), et de la source excitatrice (vert). c) Courbe de calibration du ratio des intensités des pics centrés à 885 et 863 nm. d) Variation de la température sous cutanée après injection simultanée de bâtonnets d'or et de nanoparticules de $\text{NaF}_3:\text{Nd}^{3+}/\text{LaF}_3$ en fonction de la puissance de la source excitatrice (laser 808 nm), issu de Rocha *et al.*¹¹.

types de particules permet une mise en œuvre plus facile du dispositif. Cependant afin d'optimiser les paramètres d'excitation et donc de mieux contrôler l'élévation de température une excitation découplée pourrait également être envisagée.

Une solution aqueuse contenant les deux types de particules est donc injectée dans milieu mimant les propriétés des tissus biologiques. En faisant varier la puissance de la source excitatrice, les auteurs ont pu mettre en évidence l'augmentation locale sous cutanée de la température, du fait de la diminution de la valeur du ratio des intensités des bandes d'émission (figure 4.5d). Il est possible de mesurer une température de plus de 70 °C suite à l'irradiation, ce qui est suffisamment élevé pour envisager des applications dans les traitements hyperthermiques. En effet, le seuil cytotoxique au-delà duquel la destruction des cellules est initiée à partir de 42 à 44 °C. Cette étude permet donc de valider le concept de l'utilisation combinée de nanoparticules d'or et de nanothermomètres pour l'hyperthermie thérapeutique.

D'autres études se sont également focalisées sur l'utilisation de nanothermomètres luminescents pour la détermination de l'élévation de température de particules plasmoniques. Notamment, Mastro *et al.*¹²⁻¹⁴ ont étudié la variation de la position spectrale de l'émission de QDs de CdSe suite à l'irradiation de nanobâtonnets d'or. Plus récemment, d'autres groupes ont étudié des systèmes de type cœur/coquille, pour permettre l'obtention de systèmes au sein desquels la distance entre les nanothermomètres et les nanosources de chaleur est fixe. C'est le cas des travaux de Nigoghossian *et al.*¹⁵ et de Huang *et al.*¹⁶ qui ont étudié respectivement des nanosphères et des nanobâtonnets d'or enrobés de silice sur lesquels des nanoparticules luminescentes sont gréffées. Dans toutes ces études, les températures mesurées dépendent drastiquement de la puissance de la source excitatrice. Notamment, Debasu *et al.*¹⁷ ont mis en évidence des élévations de température allant jusqu'à 1500 °C avec un laser de 600 W/cm². Ces différents systèmes sont résumés dans le tableau 4.1, les clichés TEM associés de même que les différences de températures locales mesurées y sont reportés.

Tableau 4.1 : Différents systèmes cœur/coquille répertoriés dans la littérature pour la mesure locale de l'élévation de température.

Systèmes	Cliché TEM	ΔT	Ref
Sphères d'or ($d = 250$ nm) et nanothermomètres de composition $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$		15 -20 °C	15
Bâtonnets d'or enrobés de silice et décorés par les nanothermomètres de composition $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$		7 °C	16
Bâtonnets de $(\text{Gd}_{0,95}\text{Yb}_{0,03}\text{Er}_{0,02})_2\text{O}_3$ décorés avec des nanosphères d'or		10 – 1500 °C	17

Ainsi, dans cette partie nous avons pu mettre en évidence, grâce aux modélisations rapportées dans la littérature, que l'élévation de température induite par des nanoparticules d'or dépendait de nombreux paramètres (forme et taille des particules, type et puissance d'excitation). Plusieurs études récentes visent à quantifier expérimentalement cette élévation de température^{11–13,17}. C'est également l'objectif de la suite de ce manuscrit. La suite de ce chapitre présente en effet l'étude réalisée au cours de cette thèse visant à coupler les nanosources de chaleur plasmoniques avec les nanothermomètres luminescents.

II.2) Cahier des charges et synthèse des nanosources de chaleur

II.2.1) Cahier des charges

Comme présenté précédemment (partie II.1.1 chap.4), la position de la bande de résonance plasmon de surface peut être modulée en fonction de la taille mais aussi de la forme de la particule d'or. Dans le cadre de ces travaux de thèse, plusieurs contraintes sont présentes. En effet, deux excitations vont être nécessaires : l'excitation pulsée de la sonde thermique à 430 nm (ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal) et l'excitation de la nanosource de chaleur. Afin de pouvoir mieux contrôler l'élévation de température via les paramètres d'excitation, le choix a été fait de découpler les deux excitations. Ainsi, l'excitation de la nanosource de chaleur doit être en dehors de la gamme spectrale d'excitation des thermomètres, c'est-à-dire de 200 à 650 nm (figure 4.6 spectre en bleu) afin d'éviter toute excitation parasite de ces derniers. De plus, les particules d'or ne doivent pas présenter d'absorption importante dans la gamme spectrale d'émission des ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal (figure 4.6 spectre en rouge, entre 650 et 850 nm) pour minimiser la réabsorption du signal des nanothermomètres par l'or et donc permettre la détection optimale du signal. Pour ces raisons, les nanobâtonnets, présentant une bande d'absorption longitudinale au-delà de 800 nm (voir figure 4.6, spectre en noir), vont être synthétisés et utilisés en tant que nanosource de chaleur.

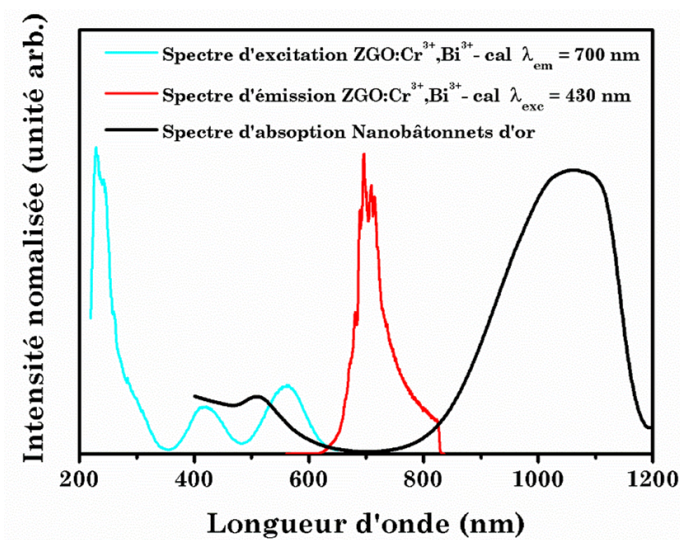


Figure 4.6 : Spectre d'excitation en bleu et d'émission en rouge des nanoparticules de ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal et spectre d'absorption en noir des nanobâtonnets d'or.

II.2.2) Synthèse et caractérisations

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de synthétiser les nanobâtonnets d'or (ou GNR pour Gold NanoRods en anglais) selon une méthode, adaptée de Murray *et al.*¹⁸, utilisant deux surfactants. Cette voie de synthèse robuste permet d'obtenir de manière reproductible des nanobâtonnets de taille désirée en jouant sur les paramètres de synthèse (quantité de germes, quantité relative de surfactant, pH,...). Cette voie de synthèse de type « bottom up », est basée sur la nucléation de germes à partir de précurseurs moléculaires commerciaux d'or de degré d'oxydation +III (HAuCl_4). L'acide chloraurique est donc réduit après solubilisation en milieu aqueux. La force du réducteur est également un paramètre très important dans la synthèse. Elle permet de contrôler la cinétique de réduction et donc, de contrôler *in fine* la taille des particules. Dans la solution de germes (voir protocole présenté ci-après), le borohydrure de sodium, qualifié de réducteur fort est utilisé pour permettre la formation rapide de nombreux germes. En revanche, pour la solution de croissance, l'acide ascorbique, réducteur doux, est préféré. Il permet, à quantités initiales de précurseur d'or identiques, une réduction plus lente de l'or, et favorise donc la croissance des nanoparticules plutôt que la formation de nouveaux centres de nucléation.

Pour permettre l'obtention de particules anisotropes, des agents stabilisants, appelés également surfactants, tels que le CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N} \cdot \text{Br}$) et l'acide oléique ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), sont utilisés. Ils permettent de bloquer ou ralentir sélectivement la croissance de certaines faces cristallines des particules d'or, contraignant ainsi la croissance de celles-ci dans une direction privilégiée. On notera enfin que la température est aussi un paramètre très important de la synthèse. Afin d'obtenir des tailles de nanobâtonnets similaires d'une synthèse à une autre, la température sera contrôlée et fixée à 30 °C tout au long de la synthèse. A cette température, la cristallisation du CTAB est évitée. Le protocole de synthèse est présenté ci-dessous.

Protocole de synthèse des nanobâtonnets d'or

Préparation de la solution de germes :

Le précurseur d'or (HAuCl_4 , $n = 2.5 \cdot 10^{-6}$ mol) et le surfactant (CTAB, $n = 1.0 \cdot 10^{-3}$ mol) sont dissouts dans 10 mL d'eau. Une solution de NaBH_4 ($n = 6.0 \cdot 10^{-6}$ mol), utilisée comme agent réducteur, est ensuite introduite dans le mélange précédent. Après agitation, la couleur de la solution passe du jaune au marron indiquant la réduction effective de l'or ($\text{Au(III)} \rightarrow \text{Au (0)}$).

Préparation de la solution de croissance :

7 g de CTAB et 1,23 g d'acide oléique sont dissouts dans 250 mL d'eau à 50 °C. Après refroidissement de la solution est à 30 °C, 24 mL d'une solution d' AgNO_3 à 4 mM sont ajoutés. Après 15 minutes sans agitation dans un bain thermostaté à 30 °C, 250 mL de solution de précurseurs d'or (HAuCl_4) à 1 mM sont ajoutés. La solution devient incolore après 90 minutes d'agitation. Quelques gouttes d'acide chlorhydrique (37 wt%) sont ajoutées afin d'ajuster le pH à 1,1. Après 15 minutes d'agitation, 1,25 mL d'acide ascorbique à 0,64 mM sont ajoutés. Enfin, la solution de germes est ajoutée à la solution de croissance, et après quelques secondes d'agitation vigoureuse, la solution est laissée sans agitation pendant 12 h. La solution finale, de couleur marron foncé, est lavée plusieurs fois à l'eau par centrifugation afin d'enlever l'excès de surfactant.

Comme indiqué dans ce protocole, deux surfactants différents sont utilisés, contrairement aux synthèses « classiques »¹⁹⁻²³. Les deux surfactants sont donc co-adsorbés en surface des nanoparticules. L'utilisation d'acide oléique permet, d'une part de limiter l'excès de CTAB qui est difficile à éliminer par la suite malgré les lavages, et d'autre part d'obtenir des particules avec un rapport d'aspect plus facilement modulable. De plus, l'acide oléique possède une double liaison capable de réduire l'or (III) (ce qui explique que la solution devient incolore lors de la préparation de la solution de croissance). Il est donc à la fois un surfactant et un réducteur. Le rôle du nitrate d'argent (AgNO_3) n'est pas clairement compris.

Une fois synthétisés, le spectre d'absorption des nanobâtonnets en solution est réalisé. Il correspond au spectre en noir de la figure 4.6 présenté dans la partie

précédente. Comme souhaité, ces nanoparticules présentent une bande d'absorption intense (ou bande de résonance plasmon de surface longitudinale) au-delà de 900 nm, ce qui permet leur excitation dans cette gamme spectrale.

Les nanoparticules obtenues sont également caractérisées en microscopie électronique en transmission (figure 4.7). Les diagrammes de distribution en taille sont aussi présentés (figure 4.7b et 4.7c). Les nanobâtonnets sont homogènes en taille, en moyenne L (longueur) = $60,4 \pm 10,6$ nm par l (largeur) = $9,0 \pm 1,4$ nm, soit un rapport d'aspect L/l de 6,7.

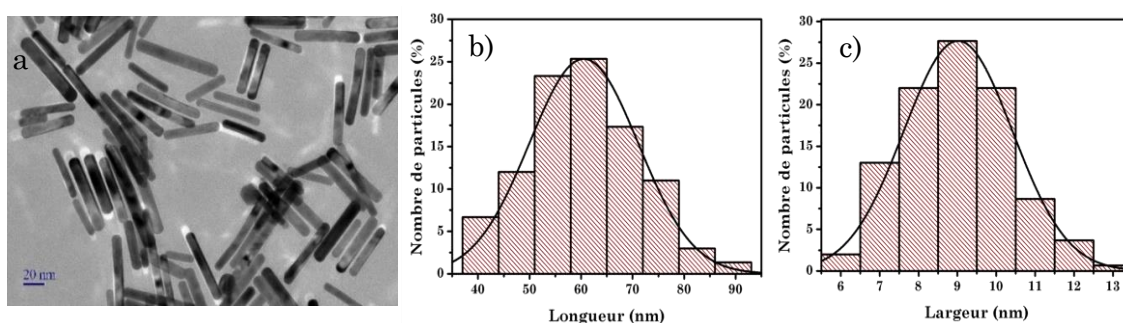


Figure 4.7 : a) Cliché MET des nanobâtonnets d'or et diagrammes de distribution associés b) longueur (L) et c) largeur (l) des bâtonnets.

Par la suite, on cherchera à suivre l'évolution de la température de ces nanobâtonnets d'or sous excitation optique.

II.3) Couplage entre nanosources de chaleur et nanothermomètres

II.3.1) Calibration en température

II.3.1.1) Mise en évidence de l'élévation de température

Afin de mettre en évidence le chauffage effectif des nanobâtonnets d'or sous excitation laser, des nanosphères d'or sont synthétisées afin d'être utilisées comme référence. Pour cela, un protocole standard est utilisé, inspiré de la méthode Türkovich²⁴. Le réducteur utilisé est le citrate de sodium. Le ratio citrate/Au est le paramètre clé permettant de contrôler la taille finale des particules. Dans ce cas, un rapport de 4,5 est choisi.

Protocole de synthèse des sphères d'or

Une solution de 10 mL de HAuCl_4 à $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ est préparée puis versée dans un flacon contenant 80 mL d'eau à ébullition. Une solution de 10 mL de citrate de sodium à $10,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ est ensuite ajoutée. La solution est ensuite agitée pendant 10 min à température constante (90°C) jusqu'à apparition d'une couleur rouge.

Le cliché TEM des particules obtenues ainsi que le diagramme de distribution associé sont présentés figure 4.8, le diamètre moyen des nanosphères est de $14,1 \pm 1,2 \text{ nm}$.

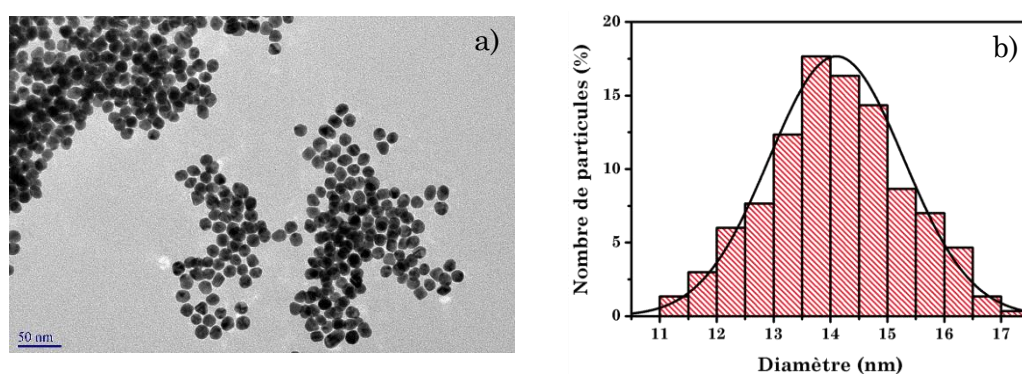


Figure 4.8 : a) Cliché MET de nanoparticules d'or sphériques. b) Diagramme de distribution en taille associé.

Par la suite, les nanosphères en suspension dans l'eau ainsi qu'une suspension de nanobâtonnets sont irradiées dans les mêmes conditions par une diode laser de longueur d'onde 976 nm ($1,6 \text{ W}$). La température des deux suspensions est mesurée par caméra thermique en fonction du temps d'irradiation. Les deux échantillons sont soumis agitation magnétique constante tout au long de l'expérience.

Les spectres d'absorption UV-visible normalisés des suspensions de nanobâtonnets et de nanosphères d'or sont présentés dans l'encadré de la figure 4.9. La bande de résonance plasmon de surface des nanosphères est centrée à 500 nm . Ces dernières, contrairement aux nanobâtonnets d'or n'absorbent pas au-delà de 600 nm . Par conséquent, l'augmentation de la température observée dans le cas des nanosphères d'or peut être principalement attribuée à l'absorption de l'eau (voir figure 1.17 et annexe 1.IV.3). On notera également, qu'il est possible de déterminer

la concentration en nanoparticules au sein des suspensions grâce aux spectres d'absorption UV-visible, les calculs sont détaillés en annexe 1.IV.

La figure 4.9 met en évidence l'évolution de la température en fonction du temps d'excitation. On remarque qu'au bout de 30 minutes, l'augmentation de température suite à l'irradiation est plus importante dans le cas des nanobâtonnets que des nanosphères d'or (pour une même concentration en particules : 5.10^{16} particules/L, voir annexe 1.IV). En effet, on relève grâce à l'analyse des photos prises par caméra thermique une différence de température de 7 °C. Cette observation permet donc de mettre en évidence le chauffage effectif des nanobâtonnets d'or sous irradiation. Deux phases peuvent être observées sur ces courbes. La première, qui est une phase transitoire, correspond à la thermalisation du milieu, du fait du caractère non calorifugé du réacteur, elle dure une dizaine de minutes. La seconde est une phase stationnaire, une fois le palier atteint, dans les mêmes conditions d'excitation, la température reste stable.

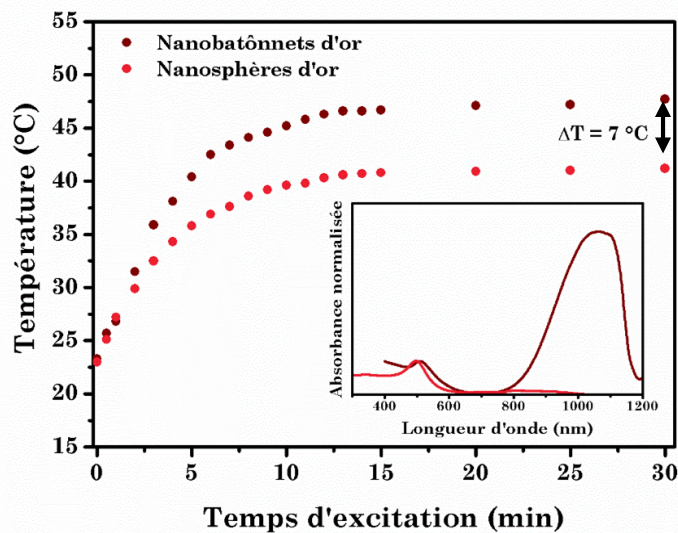


Figure 4.9 : Suivi en température par caméra thermique de suspensions de nanobâtonnets (marron) et de nanosphères (rose) d'or en fonction du temps d'excitation continue par une diode laser ($\lambda_{\text{exc}} = 976\text{ nm}$). L'encadré présente les spectres d'absorption normalisés de ces deux suspensions.

Enfin, il est important de préciser, qu'aucune émission provenant des suspensions de particules d'or n'est observée dans la gamme spectrale étudiée, soit de 500 à 1000 nm.

II.3.1.2) Mesures des temps de vie en solution aqueuse

Avant de mélanger en solution les nanothermomètres et les nanosources de chaleur, des calibrations supplémentaires sont nécessaires. En effet, jusqu'à présent toutes les mesures d'émission et de temps de vie de luminescence ont été effectuées sur les nanoparticules sous forme de poudre. C'est pourquoi, les spectres de déclin de luminescence sont enregistrés à différentes températures dans l'eau. De nouveau, tout au long des mesures, la suspension de nanoparticules est sous agitation magnétique, et la température est contrôlée par le biais d'un thermocouple plongé dans la solution.

Les résultats sont présentés figure 4.10. Ils mettent en évidence que la réponse du nanothermomètre ne varie pas qu'il soit sous forme de poudre ou en suspension dans l'eau. Par conséquent, les mesures couplant à la fois nanothermomètres et nanosources de chaleur en suspension dans l'eau peuvent être envisagées. Elles sont détaillées dans la partie suivante.

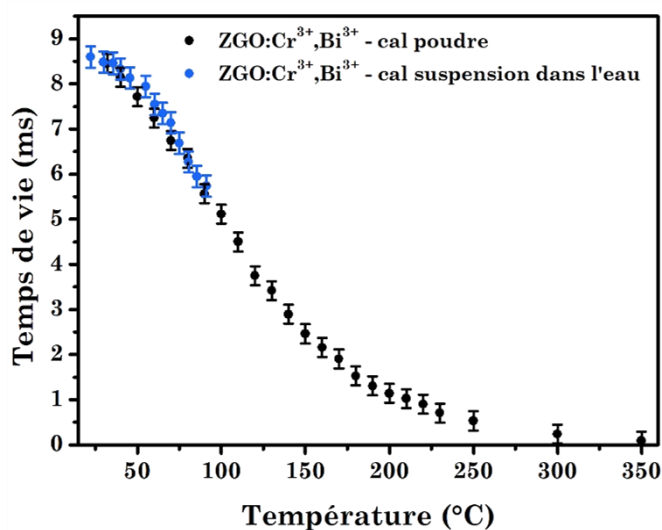


Figure 4.10 : Temps de vie extraits des courbes de déclin en fonction de la température des nanoparticules de ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal sous forme de poudre (en noir) et en suspension dans l'eau (en bleu).

II.3.2) Détermination optique de la température

II.3.2.1) Sur les suspensions de nanoparticules

Dans cette partie, la quantité de nanobâtonnets est fixée par rapport à celle des nanothermomètres (voir annexe 7). Le dispositif expérimental utilisé afin de mesurer la température est représenté schématiquement figure 4.11. Il est constitué de deux systèmes de mesure de la température, à savoir la caméra thermique et un photomultiplicateur couplé à un oscilloscope permettant d'enregistrer les déclins de luminescence des nanoparticules de $\text{ZGO:Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ - cal. Deux sources d'excitation sont utilisées, une source pulsée à 430 nm permettant l'excitation des nanothermomètres et la mesure du temps de vie et une source continue à 976 nm assurant l'excitation dans la bande de résonance plasmon longitudinale des nanobâtonnets d'or.

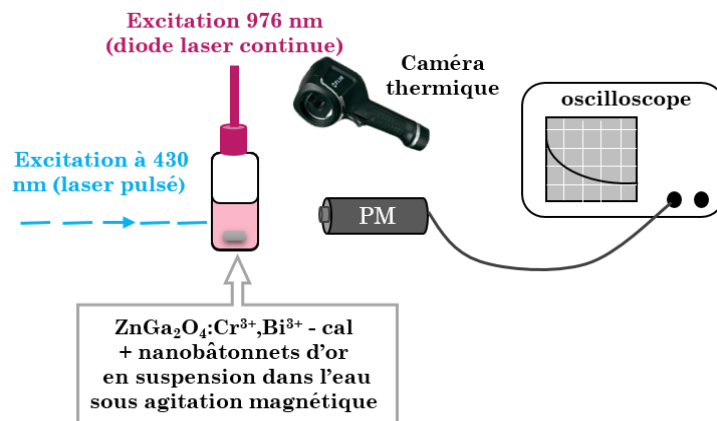


Figure 4.11 : Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour mesurer la température.

L'évolution de la température est donc suivie par caméra thermique d'une part et par le biais des nanothermomètres ($\text{ZGO:Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ - cal) d'autre part. Dans un premier temps, deux échantillons sont étudiés : une suspension de nanothermomètres seuls ainsi qu'un mélange nanobâtonnets et nanothermomètres. Les résultats sont présentés figure 4.12.

Dans le cas des nanothermomètres seuls en suspension, les valeurs de températures obtenues après 30 min d'excitation par la diode laser sont similaires pour les deux méthodes de mesure (38 ± 2 °C). En revanche, pour l'échantillon comprenant le mélange des deux types de nanoparticules, les valeurs obtenues

différent. En effet, la caméra thermique mesure une température maximale moyenne de 48 °C (voir figure 4.9) tandis que les temps de vie indiquent que la température maximale est de $59 \pm 2^\circ\text{C}$. Ainsi, cette première mesure laisse penser que les nanothermomètres permettent une mesure plus locale de la température, tandis que la caméra thermique indique une valeur globale de la température en surface du réacteur. Les différences de température entre les nanothermomètres seuls et le mélange nanothermomètres nanobâtonnets d'or valent respectivement $\Delta T_{\text{CTh}} = 10^\circ\text{C}$ et $\Delta T_{\text{t}} = 19 \pm 2^\circ\text{C}$ pour les mesures issues de la caméra thermique et des temps de vie de luminescence. Plus précisément, comme le prévoient les calculs théoriques présentés dans la première partie de ce chapitre, l'excitation dans la bande de résonance plasmon de surface des nanoparticules, induit des points chauds ayant pour centre les nanobâtonnets. Le gradient de température étant important, les nanothermomètres vont être capables de mesurer une température plus importante que la caméra thermique, puisque ces derniers sont plus proches spatialement des nanosources de chaleur.

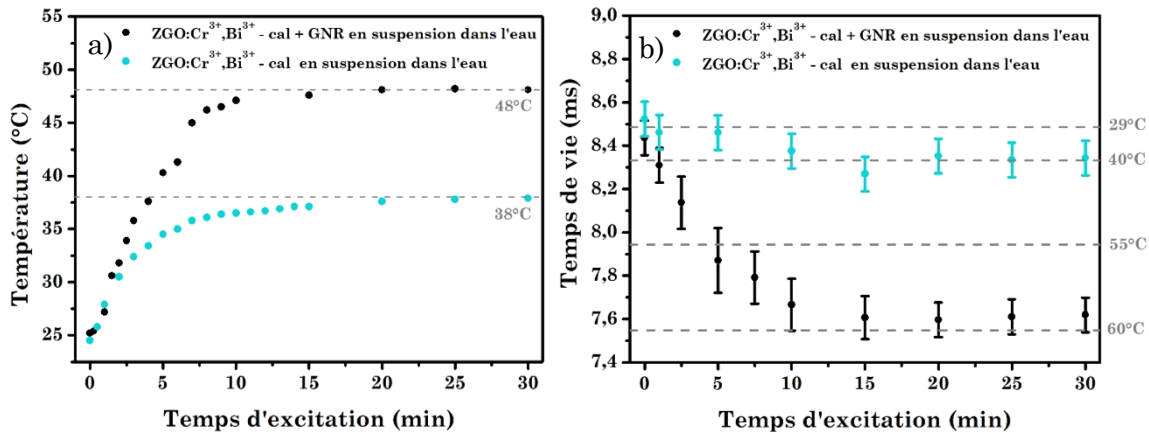


Figure 4.12 : Suivi de l'évolution de la température en fonction du temps d'excitation par une diode laser ($\lambda_{\text{exc}} = 976 \text{ nm}$) d'une suspension de ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal (bleu) et d'un mélange de ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal et de nanobâtonnets d'or (noir) a) par caméra thermique b) par temps de vie extraits des courbes de déclin de luminescence.

Il est important de mentionner que dans cette expérience, la distance entre les nanothermomètres et les nanosources de chaleur n'est pas fixe, de plus tous les nanothermomètres présents en solution ne sont pas à une même distance des nanobâtonnets. Par conséquent, la température mesurée à partir des temps de vie résulte de la somme des contributions de chaque nanothermomètre. C'est pourquoi,

dans un premier temps, afin de diminuer la distance entre les nanothermomètres et les nanobâtonnets, les mesures sont effectuées sur les poudres de nanoparticules, c'est-à-dire après séchage sous flux d'air du mélange de nanoparticules.

II.3.2.2) Sur les poudres de nanoparticules

Le mélange nanobâtonnets et $\text{ZGO:Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal est séché jusqu'à l'obtention d'une poudre. Le suivi de la température sous double excitation est de nouveau effectué par caméra thermique et par le biais des nanothermomètres. Il s'avère que la variation de température détectée par caméra thermique est très faible. Plus précisément, elle n'est après quelques minutes d'excitation à 976 nm par la diode laser que de 2°C. En revanche, l'étude des déclin de luminescence donne une toute autre information. Contrairement au cas précédent, la variation de température est brutale, le maximum est atteint au bout de seulement quelques secondes (points noirs, figure 4.13a).

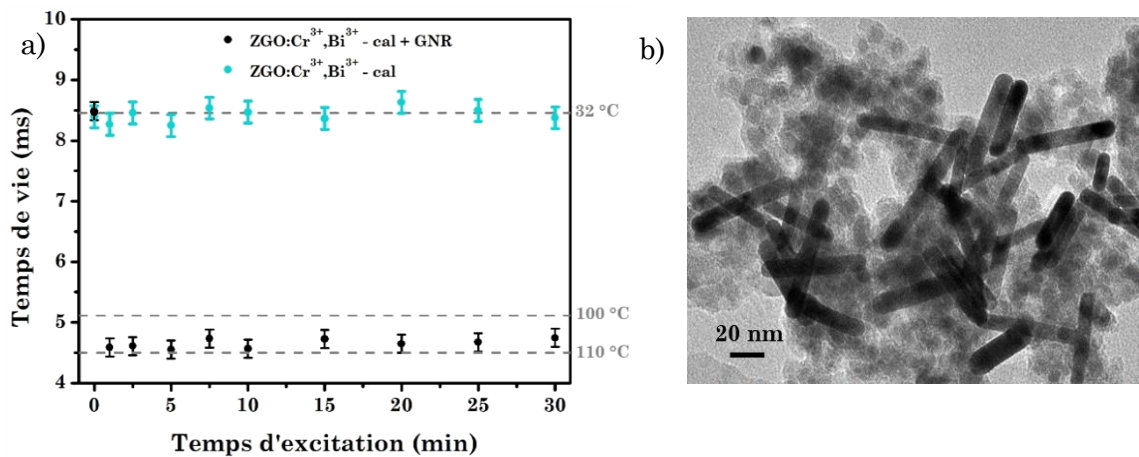


Figure 4.13 : a) Suivi de l'évolution de la température en fonction du temps d'excitation par une diode laser ($\lambda_{\text{exc}} = 976$ nm), par le biais des temps de vie extraits des courbes de déclin de luminescence d'un mélange de $\text{ZGO:Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal, et de nanobâtonnets d'or sous forme de poudre. b) Cliché MET d'un mélange de $\text{ZGO:Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal et de nanobâtonnets d'or.

De plus, le maximum de température mesuré est de 108 ± 3 °C en moyenne, soit une différence de température par rapport aux nanothermomètres seuls dans les mêmes conditions d'excitation (points bleus figure 4.13a) de 73 ± 3 °C. Ainsi, il est possible de mettre en évidence une grande différence de la mesure de température lorsque les nanoparticules sont en suspension sous agitation ou sous

forme de poudre. Une telle différence peut être expliquée par la variation de la distance entre nanosource de chaleur et nanothermomètre. En effet, dans le cas des nanoparticules en suspension, cette distance peut être augmentée, du fait de l'agitation mais aussi du fait de la présence d'une ou plusieurs couches de solvation en surface des nanoparticules.

Le mélange entre nanobâtonnets et nanoparticules de $\text{ZGO:Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ - cal est également caractérisé par microscopie électronique en transmission. Le cliché figure 4.13b montre que les deux types de particules sont en contact direct, aucun agencement particulier n'est observé.

Il est important ici, afin de comparer les mesures en suspension et les mesures sur les poudres de nanoparticules de discuter de l'influence de la conductivité thermique du milieu. En effet, cette dernière joue un rôle important dans la diffusion de la chaleur. Elle est usuellement exprimée en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Plus la conductivité thermique d'un matériau est élevée, plus celui-ci conduit la chaleur²⁵. Le tableau 4.2 liste les valeurs de conductivité thermique de différents milieux et matériaux à température ambiante²⁶.

Tableau 4.2 : Valeurs de conductivité thermique à température ambiante.

Milieu ou matériau	Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
Air	0,02
Eau	0,6
Glycérol	0,82
Or	317
ZnO	21
Silice	1,2

Ainsi, lorsque les particules sont sous forme de poudre, elles sont directement en contact. La propagation de la chaleur est donc favorisée de particule à particule, expliquant ainsi les résultats des différentes mesures de température. Dans la partie suivante, on s'attardera sur l'importance de la distance entre les nanosources de chaleur et les nanothermomètres sur le résultat de la mesure.

II.4) Variation de l'épaisseur de la coquille de silice dans les composites ZGO@SiO₂

II.4.1) Enrobage d'une couche de silice de différentes épaisseurs

Jusqu'à présent dans ce chapitre, les nanoparticules de ZnGa₂O₄:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal, possédant une épaisseur de silice de 5 nm ont été étudiées. Afin de faire varier la distance entre nanosource de chaleur et nanothermomètre, l'épaisseur de la couche de silice est modifiée.

D'une part, il est possible après traitement thermique de détruire cette couche de silice suivant le protocole présenté dans l'encadré ci-dessous.

Protocole de destruction de la couche de silice

Environ 50 mg de nanoparticules sont dispersées dans 20 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 2 M. Après 10 minutes de sonication, la solution est placée sous agitation durant une nuit puis lavée plusieurs fois par centrifugation.

Un cliché MET des nanoparticules ainsi obtenues est présenté figure 4.14, montrant que la silice a effectivement été dissoute. Ce traitement alcalin ne modifie pas la structure des nanoparticules, qui conservent leur taille et leur cristallinité (diffractogramme des RX non montré ici). De même, la destruction de la couche de silice ne modifie pas les propriétés de luminescence.

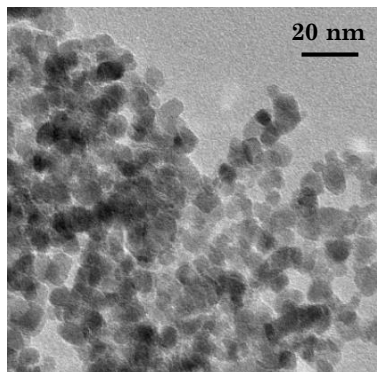


Figure 4.14 : Cliché MET des particules de ZnGa₂O₄:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal après destruction de la couche de silice.

D'autre part, au moment de la synthèse, il est possible d'obtenir une couche de silice plus fine (d'environ 3 nm en moyenne), à partir du protocole présenté chapitre 2 partie II.1, en diminuant la quantité d'ammoniac (120 μL au lieu de 180 μL). Une diminution de pH permet en effet de ralentir la condensation de la silice. En revanche, afin d'obtenir une couche de silice plus épaisse, on préférera suivre un protocole d'enrobages successifs, consistant à répéter 3 fois le protocole (chapitre 2 partie II.1). En effet, une augmentation trop importante de la quantité de précurseur de silice ou d'ammoniac peut conduire à la nucléation homogène de la silice et donc à la formation de particules de silice.

Les clichés MET des nanoparticules de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal enrobées de différentes épaisseurs de silice sont présentés figure 4.15. L'épaisseur moyenne de silice est déterminée par comptage à partir des clichés MET, les échantillons retenus sont ceux possédant une coquille de silice respectivement de 3 nm, 5 nm et 10 nm d'épaisseur moyenne. De nouveau, les propriétés optiques sont inchangées, tant au niveau du spectre d'émission que du temps de vie de luminescence et ce sur toute la gamme de température étudiée.

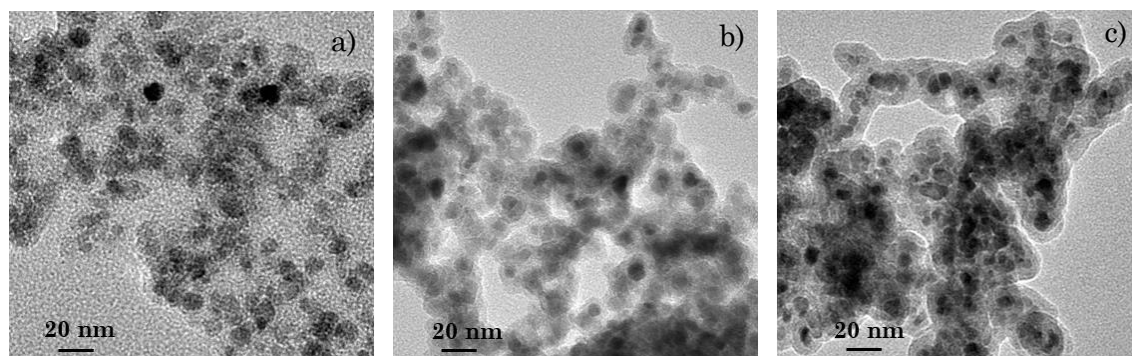


Figure 4.15 : Clichés MET de nanoparticules de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal enrobées a) d'une fine couche de silice (3 nm) b) d'une couche de silice standard (5 nm) c) d'une épaisse couche de silice (10 nm).

II.4.2) Influence sur la réponse optique

II.4.2.1) En solution aqueuse

Les nanothermomètres enrobés avec une couche de silice d'épaisseurs différentes sont ensuite mélangés aux nanobâtonnets d'or afin de mesurer de nouveau les variations de température induites par l'irradiation dans la bande de résonance plasmon des nanosources de chaleur. Il est important de préciser, que

Chapitre 4 : Mesure locale de la température : Couplage entre nanosource de chaleur et nanothermomètre

pour pouvoir comparer de manière rigoureuse les différentes réponses enregistrées, le ratio entre le nombre de nanothermomètres et de nanoparticules d'or doit être identique quelle que soit l'épaisseur de la couche de silice. Pour ce faire, les calculs et approximations effectuées sont résumés en annexe 7.

L'évolution de la température des différents mélanges de particules en suspension, en fonction du temps d'excitation par la diode laser 976 nm, est de nouveau suivie grâce à la caméra thermique et à la mesure des temps de vie de luminescence. Les différences de température relevées entre les nanothermomètres seuls et le mélange nanobâtonnets d'or et nanothermomètres sont reportées dans le tableau 4.3 pour les différentes épaisseurs de la couche de silice (respectivement 0, 3, 5 et 10 nm). Les valeurs correspondent à la différence de température relevée au bout de 30 minutes d'irradiation, c'est-à-dire lorsque la température du milieu est stable.

Tableau 4.3 : Différences de température mesurée par caméra thermique et par étude des temps de vie de luminescence, entre une suspension de nanobâtonnets d'or et de nanothermomètres et une suspension de nanothermomètres seuls après 30 minutes d'irradiation par une diode laser. Les nanothermomètres sont enrobés d'une couche de silice d'épaisseur variable.

Epaisseur de la couche de silice	0 nm	3 nm	5 nm	10 nm
ΔT mesuré par caméra thermique	11 °C	12 °C	10 °C	12 °C
ΔT issu des mesures de temps de vie de luminescence	45 ± 2 °C	38 ± 2 °C	19 ± 2 °C	14 ± 2 °C

On remarque donc que, quelle que soit l'épaisseur de la couche de silice, la différence de température mesurée par caméra thermique, entre la suspension de nanothermomètres seuls et le mélange nanothermomètres nanosources de chaleur, est identique. Plus précisément, au bout de 30 minutes d'excitation par la diode laser, cette différence est de 11 ± 1 °C. En revanche, la différence de température issue des mesures de temps de vie est d'autant plus importante que la couche de silice est fine. Ces résultats sont en accord avec les prédictions théoriques, quant à l'échauffement très localisé dû au phénomène de résonance plasmon de surface, ainsi que du gradient de température significatif autour de la nanosource de chaleur. Il

est de nouveau important de rappeler que dans le cas de cette expérience, les particules en suspension ne sont pas toutes en contact, par conséquent, les valeurs de températures obtenues sont très certainement sous estimées par rapport à la valeur réelle, ce qui confirme l'élévation conséquente de température induite par ces phénomènes plasmon.

II.4.2.2) Sous forme de poudre

Les mêmes mesures sont réalisées sur les mélanges sous forme de poudre après séchage sous air des différentes suspensions. De nouveau, le maximum de température mesuré est atteint au bout de quelques secondes. Sur la figure 4.16a sont reportées les valeurs de temps de vie extraites des courbes de déclin de luminescence en irradiant puis en coupant l'irradiation successivement. Ces mesures cyclées sont effectuées pour les nanothermomètres enrobés d'une couche de silice d'épaisseur variable (respectivement 0, 3, 5 et 10 nm). Comme pour l'étude précédente sur les mêmes particules en suspension, la température mesurée est d'autant plus importante que l'épaisseur de la couche de silice est faible. De nouveau, les températures mesurées sont plus importantes dans le cas des études sur poudre qu'en suspension, allant dans le sens de la diminution de la distance entre la nanosource de chaleur et le nanothermomètre. La figure 4.16b illustre le gradient de

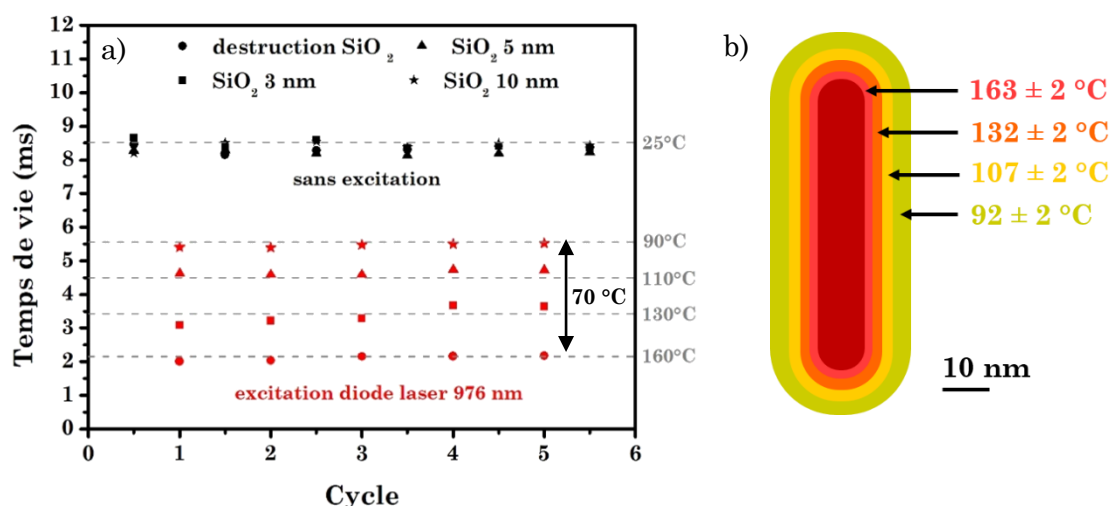


Figure 4.16 : a) Variation du temps de vie de luminescence des nanoparticules de ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal en présence de nanobâtonnets d'or sous excitation ($\lambda_{exc} = 976$ nm, en rouge) et sans excitation (en noir) pour différentes épaisseurs de silice enrobant les nanothermomètres b) Représentation schématisée du gradient de température autour du nanothermomètre mesuré grâce au suivi des temps de vie de luminescence.

température autour d'un nanobâtonnet d'or mesuré à l'aide des nanothermomètres. Ces mesures indiquent donc qu'à une distance de 10 nm autour du nanobâtonnet, la température diminue de plus de 70 °C par rapport à la surface de la particule d'or.

De plus, on remarque d'après les valeurs obtenues au cours des différents cycles que les mesures sont reproductibles. Les moyennes des valeurs des différences de température mesurée sont reportées dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Différences de température mesurée par caméra thermique et par l'étude des temps de vie de luminescence, entre un mélange de nanosource de chaleur et de nanothermomètres et des nanothermomètres seuls sous forme de poudre après l'irradiation par une diode laser. Les nanothermomètres sont enrobés d'une couche de silice d'épaisseur variable.

Epaisseur de la couche de silice	0 nm	3 nm	5 nm	10 nm
ΔT mesuré par caméra thermique	2 °C	2 °C	1 °C	2 °C
ΔT issu des mesures de temps de vie de luminescence	128 ± 2 °C	98 ± 2 °C	71 ± 2 °C	56 ± 2 °C

Cette étude permet donc de mettre en évidence que l'étude des temps de vie de luminescence des nanoparticules de ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal permet bien de mesurer localement des variations de température, contrairement à la caméra thermique qui ne donne une information que sur la température globale en surface du réacteur.

II.5) Influence du milieu : mesures dans le glycérol

Dans cette partie, on cherche à mettre en évidence l'influence du milieu sur la mesure de température. En effet, Brites *et al.*²⁷ ont montré, grâce à des nanofluides composés de nanothermomètres luminescents en suspension, la différence de vitesse de déplacement des nanoparticules, régie par le mouvement Brownien de ces dernières, en fonction de leur environnement. Cette vitesse de mouvement des particules peut être directement reliée à la vitesse de diffusion de la chaleur au sein de ces systèmes. C'est pourquoi, dans le cadre de notre étude, on souhaite réaliser des mesures de température dans le glycérol. Ce solvant possède un indice de

réfraction supérieur à celui de l'eau ($n_{\text{eau}} = 1,33$ et $n_{\text{glycérol}} = 1,47$) mais surtout une viscosité beaucoup plus importante ($v_{\text{eau}} = 1 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $v_{\text{glycérol}} = 1182 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$).

En absence de modèle théorique prenant en compte les variations dues aux conditions de mesures (pH, pression, indice de réfraction, viscosité...) une nouvelle calibration du système est nécessaire. C'est pourquoi, dans le cas des nanoparticules en suspension dans le glycérol, toutes les calibrations sont de nouveau réalisées. D'une part, les déclin de luminescence sont enregistrés à différentes températures. Les temps de vie extraits de ces courbes sont présentés figure 4.17 en fonction de la température. On remarque que les valeurs obtenues sont plus faibles dans le cas de la suspension dans le glycérol par rapport à celles dans l'eau. On notera que dans les deux cas, les échantillons sont chauffés à l'aide d'une plaque chauffante, et que la température est mesurée à l'aide d'un thermocouple plongeant dans la solution. L'origine de cette différence notable d'environ 1,5 ms peut être attribuée principalement à la différence d'indice de réfraction du milieu et donc à la variation de l'indice effectif de la nanoparticule (n_{eff})^{28,29}. Il est important de préciser que les mesures ont été réalisées après stabilisation de la température au sein de la suspension.

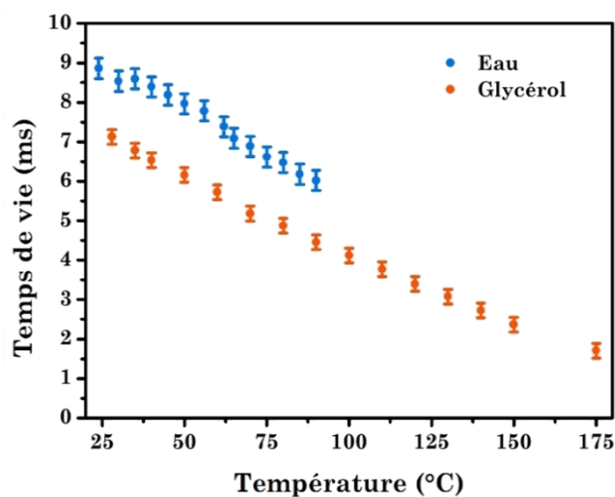


Figure 4.17 : Variation du temps de vie extrait des courbes de déclin de luminescence en fonction de la température de nanoparticules ZGO:Cr³⁺, Bi³⁺ - cal après destruction de la couche de silice en suspension dans l'eau (en bleu) et dans le glycérol (en orange).

Par la suite, l'évolution de la température suite à l'excitation par une diode laser ($\lambda_{\text{exc}} = 976 \text{ nm}$) est suivie par caméra thermique et par la détermination des temps de vie de luminescence. D'après les deux méthodes, en absence de nanobâtonnets d'or, la température n'augmente que d'une quinzaine de degrés au bout de 30 minutes d'excitation (voir figure 4.18). De nouveau, on observe une température plus importante dans le cas des suspensions composées de nanoparticules de ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal après destruction de la couche de silice et de nanobâtonnets d'or. Cependant les températures mesurées sont également identiques soit $52 \pm 2 \text{ °C}$. Par conséquent, dans cette expérience, bien que les nanothermomètres utilisés soient dépourvus de couche de silice et par conséquent que la distance entre les nanosources de chaleur et les nanothermomètres soit minimisée, les résultats de l'étude des temps de vie sont identiques à la température globale de surface déterminée par la caméra thermique. De plus, on remarque que sous agitation, la durée de la phase de thermalisation du milieu est identique dans l'eau et dans le glycérol ($\approx 10 \text{ minutes}$), mettant en évidence que la différence de température mesurée n'est pas exclusivement due à l'augmentation de la viscosité. En effet, comme présenté dans le tableau 4.2, la conductivité thermique du glycérol est plus faible que celle de l'eau, par conséquent, lorsque les nanoparticules sont dispersées dans le glycérol, la chaleur reste davantage localisée autour des nanoparticules d'or.

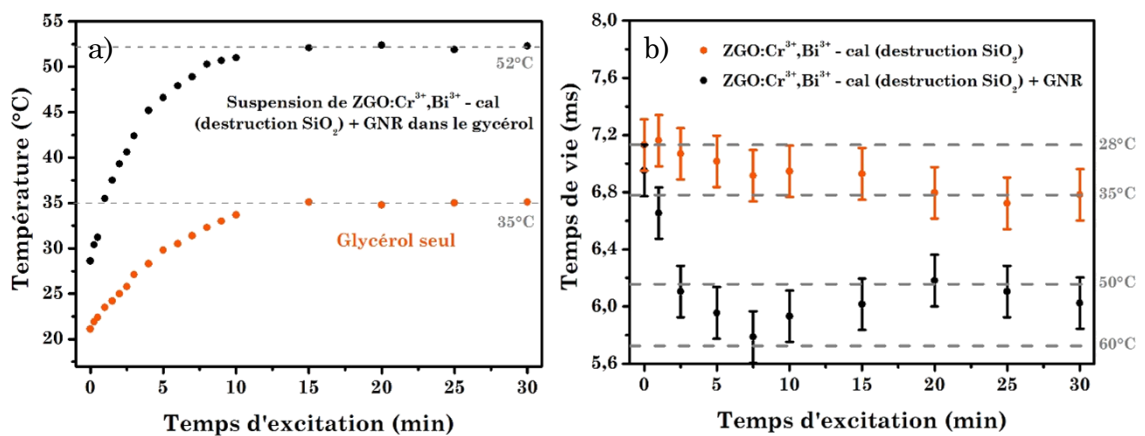


Figure 4.18 : Suivi de la température par caméra thermique en fonction du temps d'excitation par une diode laser ($\lambda_{\text{exc}} = 976 \text{ nm}$) d'une solution de glycérol seule (orange) d'une suspension de nanothermomètres et nanobâtonnets d'or (noir) a) par caméra thermique b) par mesure des temps de vie de luminescence.

II.6) Conclusion

Dans cette première partie, après avoir synthétisé les nanobâtonnets, il a été possible grâce à une caméra thermique, de mettre en évidence le chauffage effectif de ces derniers en suspension dans l'eau suite à l'excitation dans leur bande de résonance plasmon de surface longitudinale. Par la suite, il a été démontré que, lors de la mise en présence des nanobâtonnets d'or avec les nanothermomètres (ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺- cal) en solution, la température issue des temps de vie de luminescence était plus importante que celle issue des clichés de la caméra thermique. Il en a été de même avec les mesures réalisées sur les particules sous forme de poudre. Ainsi, tandis que la caméra thermique donne une valeur de la température globale en surface du réacteur, les nanothermomètres donnent une indication de la température dans l'environnement proche des nanosources de chaleur.

En modifiant l'épaisseur de la couche de silice enrobant les nanothermomètres, il a été possible de moduler la distance entre les nanothermomètres et les nanosources de chaleur. Ainsi, plus l'épaisseur de la couche de silice est importante, plus la température mesurée issue des temps de vie de

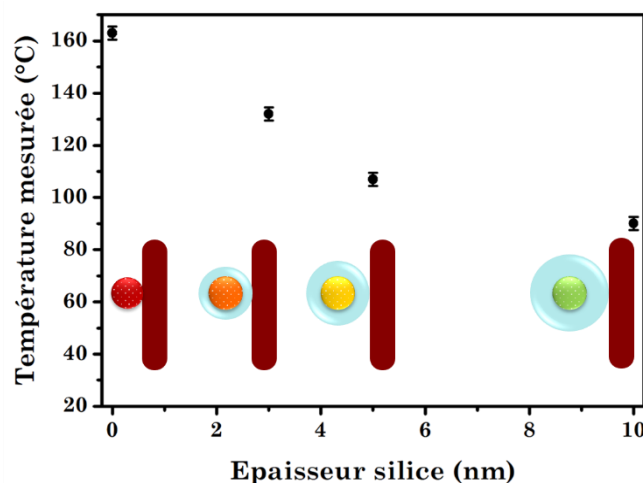


Figure 4.19 : Variation de la température mesurée par temps de vie de photoluminescence sous double excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 430$ nm régime pulsé et $\lambda_{\text{exc}} = 976$ nm régime continue) en fonction de l'épaisseur de la couche de silice enrobant le nanothermomètre.

luminescence est faible (voir figure 4.19). Ces mesures ont permis de confirmer le caractère local de la mesure de température et de mettre en évidence le gradient important de température autour de la nanosource de chaleur.

Enfin, l'influence du milieu a été plus brièvement étudiée en réalisant les mêmes mesures dans le glycérol, solvant plus visqueux que l'eau. Les températures mesurées dans les mêmes conditions d'excitation sont plus faibles, mettant donc en évidence la différence de diffusion de la chaleur dans les deux solvants.

Il reste cependant une incertitude quant à l'effet possible de l'oscillation collective des électrons de surface des nanoparticules d'or (effet plasmon) sur les propriétés de luminescence des nanothermomètres. En effet, ce phénomène n'étant à l'heure actuelle pas bien compris, une interaction entre les deux types de nanoparticules peut se produire, conduisant également à la diminution du temps de vie de luminescence. Ces interactions, si elles se produisent, seraient favorisées à courtes distances. C'est pourquoi, il est délicat d'attribuer la diminution du temps de vie exclusivement à l'augmentation de la température. C'est pourquoi, par la suite l'étude des variations de température de nanoparticules magnétiques soumises à un champ magnétique oscillant est envisagée.

III. Nanoparticules magnétiques

III.1) Hyperthermie magnétique dans la littérature

Les nanoparticules magnétiques peuvent induire une élévation de température. Elles ont la spécificité de présenter un seul domaine magnétique appelé monodomaine. Ainsi en absence de champ magnétique externe, leur moment magnétique s'oriente spontanément suivant un axe privilégié, appelé axe de facile aimantation. Deux orientations isoénergétiques sont possibles : « up » ou « down » suivant cet axe. Sous l'effet d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques des nanoparticules s'alignent progressivement suivant la direction du champ appliqué (superparamagnétisme). Si celui-ci est alternatif, les moments magnétiques vont successivement s'orienter suivant la direction du champ, induisant une élévation de température^{30,31}.

La plupart des nanoparticules magnétiques étudiées dans la littérature pour des applications en hyperthermie sont des nanoparticules d'oxyde de fer³². Dong *et al.*³³ ont mis au point un système combinant des nanocristaux superparamagnétiques Fe_3O_4 en tant que source de chaleur et des nanothermomètres NaYF_4 dopé Yb^{3+} et Er^{3+} encapsulés dans une nanoparticule de silice. Ainsi, le système est soumis à une excitation lumineuse (excitation des nanothermomètres) et à d'un champ magnétique alternatif permettant l'échauffement des nanoparticules d'oxyde de fer (figure 4.20a et 4.20b).

L'élévation de température induite magnétiquement des nanoparticules d'oxyde de fer dépend de plusieurs paramètres, notamment de la puissance du champ magnétique oscillant appliqué, du temps d'exposition à ce champ mais aussi de la taille des particules magnétiques. La méthode du ratio des intensités est utilisée pour permettre la mesure de la température (voir figure 4.20c et 4.20d). Le système $(\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+} + \text{Fe}_3\text{O}_4)@\text{SiO}_2$ est comparé à une solution de nanoparticules de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ en suspension, mélangées à des nanoparticules d'oxyde de fer encapsulées dans des nanoparticules de silice. Au sein de cette solution, les nanosources de chaleur et les nanothermomètres ne sont pas contraints à rester spatialement proches, autrement dit, les nanothermomètres ne mesurent

pas uniquement la température au sein de la particule de silice mais la température moyenne de la solution. La figure 4.20e présente les réponses de ces deux systèmes distincts auxquels sont imposées les mêmes conditions d'excitations lumineuses et magnétiques. La température à l'intérieur de la nanoparticule augmente plus rapidement pendant l'exposition au champ magnétique oscillant pour atteindre une valeur plus élevée ($\approx 42^\circ\text{C}$ contre $\approx 20^\circ\text{C}$). De même, après 5 minutes le champ magnétique est coupé, le chauffage induit par les particules magnétiques s'arrête et la température diminue au sein de la particule de silice. La température globale en revanche continue d'augmenter de quelques degrés durant une centaine de secondes, avant de diminuer progressivement, du fait de la diffusion de la chaleur des nanoparticules d'oxyde de fer.

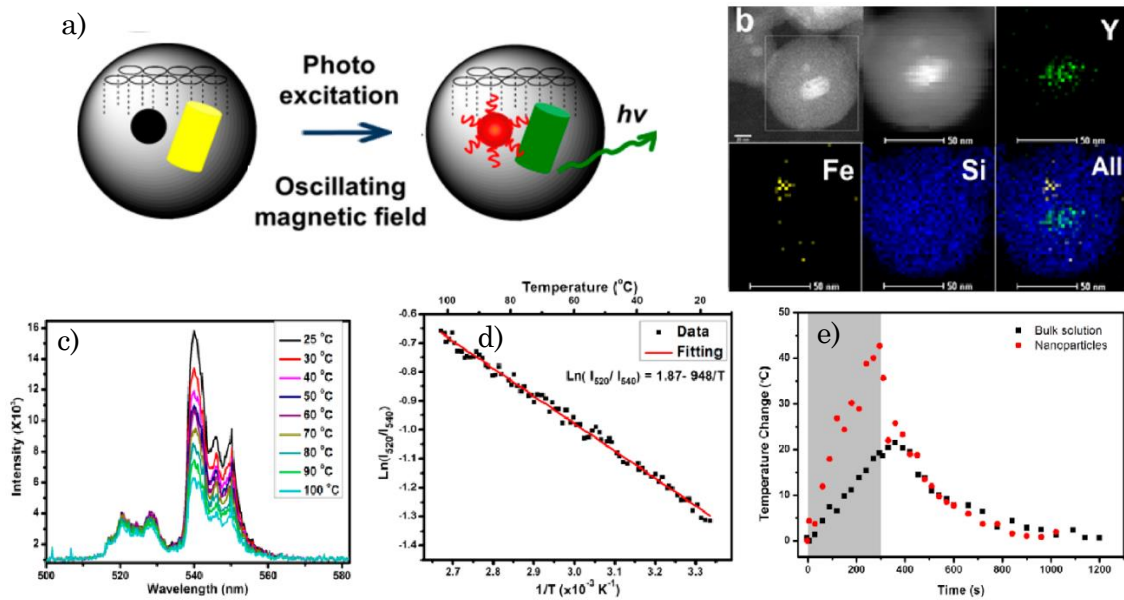


Figure 4.20 : a) Représentation schématique du système composé de nanoparticules de Fe_2O_4 et de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ encapsulées dans des nanoparticules de silice b) Images STEM et cartographie élémentaire EDX mettant en évidence l'encapsulation effective des nanoparticules c) Spectres d'émission du nanothermomètre de composition $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ en fonction de la température d) Courbe de calibration du ratio des intensités en fonction de la température e) Variation de la température au sein des nanoparticules de silice encapsulant le nanothermomètre et la nanosource de chaleur (rouge), et au sein d'une solution dans laquelle les nanothermomètres sont en suspension et les nanosources de chaleur encapsulées dans des particules de silice (noir). En gris est représenté le temps d'exposition au champ électromagnétique oscillant, issu de Dong *et al.*³³.

Cette étude a donc mis en évidence la possibilité de mesurer une augmentation de température à l'échelle nanométrique résolue en temps induite par des nanoparticules magnétiques.

On notera également, que cette augmentation de température dépend de plusieurs paramètres comme la fréquence et l'amplitude de champ magnétique mais également de la taille, de la forme ainsi que de la concentration des nanoparticules de fer ou encore de leur environnement³⁴. En effet, lorsque les nanoparticules magnétiques sont soumises à un champ magnétique alternatif, leurs moments magnétiques peuvent s'aligner de deux manières différentes. Celles-ci sont illustrées figures 4.21a et 4.21b. La première aussi appelée relaxation de Néel consiste en la rotation du moment magnétique dans la particule, la seconde correspond à la rotation de la nanoparticule sur elle-même, c'est la relaxation de Brown.

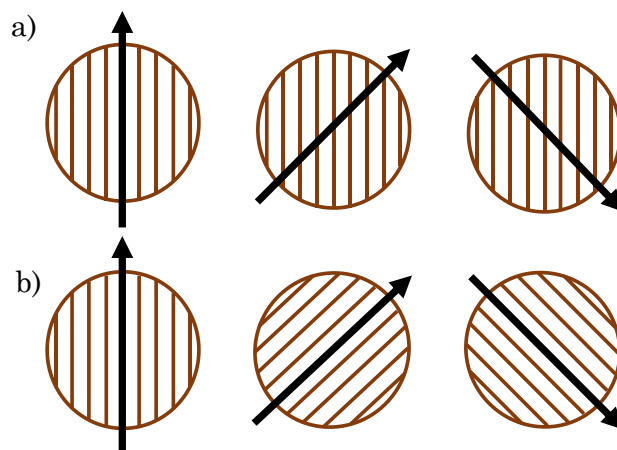


Figure 4.21 : Représentation schématique de la rotation du moment magnétique d'une nanoparticule de d'oxyde fer selon le type de relaxation a) Néel b) Brown.

Ces deux types de relaxation peuvent avoir lieu pour un même type de particules. Cependant, dans le cas de la dispersion des nanoparticules dans un milieu visqueux, la relaxation de Brown est moins favorisée. De même, la relaxation de Néel est privilégiée pour des nanoparticules de diamètre inférieur à 25 nm.

Jeun *et al.*³⁵ ont montré que la relaxation de Néel avait une contribution plus importante dans l'augmentation de température. C'est pourquoi dans ce manuscrit, le choix a été fait d'étudier l'élévation de température de nanoparticules de maghémite (Fe_2O_3) de diamètre moyen inférieur à 25 nm afin d'optimiser l'élévation de température. Ces dernières ont été synthétisées au laboratoire (LCMCP) par coprécipitation³⁶. Elles sont caractérisées en microscopie électronique en transmission. La figure 4.22 présente un cliché MET et le diagramme de distribution en taille associé. Les nanoparticules sont sphériques et monodisperses de diamètre moyen de $12,7 \pm 1,3$ nm.

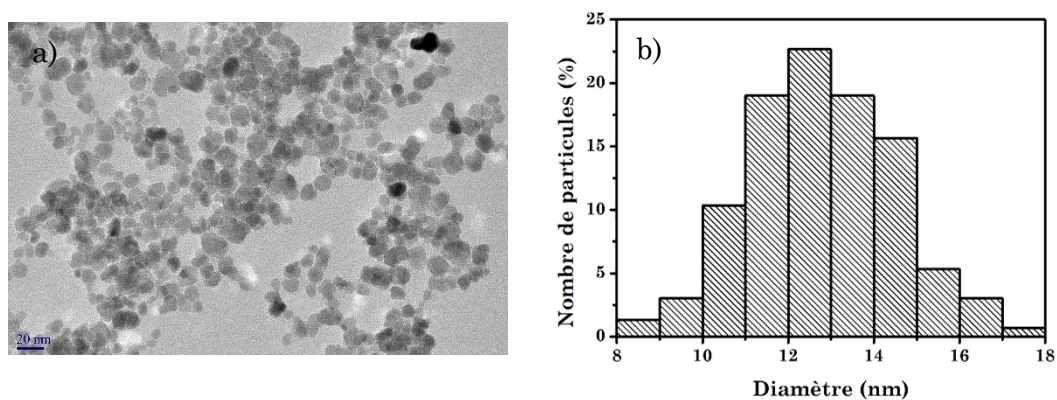


Figure 4.22 : a) Cliché MET des nanoparticules de Fe_2O_3 b) Diagramme de distribution associé.

Ces nanoparticules d'oxyde de fer sont mélangées en solution avec les nanothermomètres. Aucune différence significative n'est observée sur la réponse optique des nanothermomètre en présence des nanoparticules magnétiques. En revanche, on remarque que plus la concentration en ferrofluide est importante, plus l'intensité de luminescence détectée des $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ - cal est faible. En effet, les nanoparticules d'oxyde de fer ont une bande d'absorption large (voir figure 4.23) et absorbent donc à 430 nm, longueur d'onde d'excitation des nanothermomètres. C'est pourquoi par la partie suivante, afin de minimiser cette absorption parasite on excitera les nanothermomètres à 520 nm (transition $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$).

Afin de pouvoir induire l'échauffement des nanoparticules magnétiques, un champ magnétique alternatif est nécessaire. Un tel système a été développé au laboratoire Matière et Systèmes Complexes à l'université Paris Diderot (Paris 7)³⁷. Par conséquent, pour pouvoir mesurer l'élévation de température induite magnétiquement, on se propose de mettre en place un dispositif portatif permettant

l'excitation et la mesure des temps de vie de luminescence des nanoparticules $\text{ZGO:Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ – cal à l'extérieur du laboratoire. La mise en place de ce dispositif est détaillée dans la partie suivante.

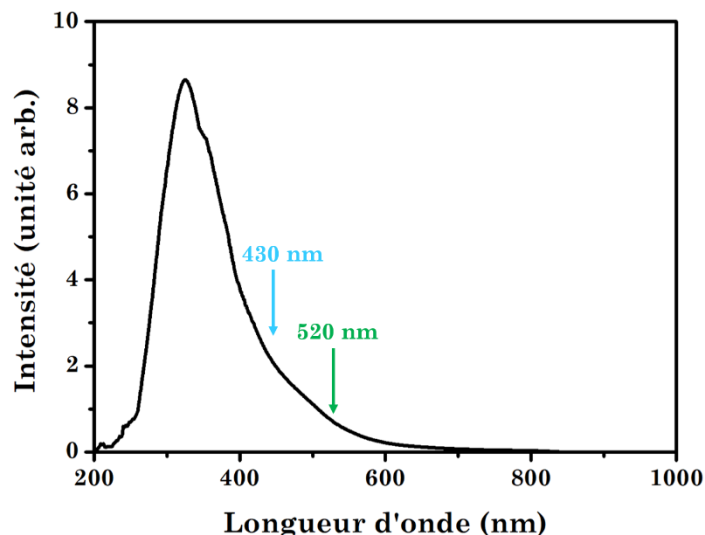


Figure 4.23 : Spectre d'absorption de nanoparticules d'oxydes de fer (Fe_2O_3) en suspension dans l'eau.

III.2) Mise en place d'un système portable

Le dispositif utilisé jusqu'à présent, pour l'excitation optique des nanothermomètres, présenté en annexe 1.III.3, était assurée par un laser pulsé OPO (Optical Parametric Oscillator). Un photomultiplicateur couplé à un oscilloscope permet la détection et l'enregistrement des déclins de luminescence. Afin de mettre en place un système portable, on cherche dans un premier temps une source d'excitation pulsée miniaturisée. La source retenue est une diode laser monochromatique de longueur d'onde 520 nm. En effet, à cette longueur d'onde il est possible d'exciter les nanothermomètres (voir spectre d'excitation, chapitre 2 figure 2.10). La largeur de pulse étant de l'ordre de la nanoseconde et la fréquence de 10 MHz, cette excitation peut être considérée comme continue à l'échelle de notre système. Afin d'obtenir une excitation pulsée, un hacheur de faisceau est utilisé permettant l'obtention d'une fréquence de 20 Hz. D'autre part, après excitation, le signal est collecté via une fibre optique relié à un détecteur silicium. Une lentille biconvexe est utilisée afin d'optimiser la détection du signal. De même un filtre passe haut (600 nm) est préféré à un filtre coupe bande du fait de sa meilleure transmission (plus de 90 %). Un schéma résumant les différents éléments de ce dispositif portable

est présenté figure 4.24. Les références des différents composants de ce système sont précisés en annexe 1 (partie V)

Une fois le dispositif mis en place, les différents éléments sont testés séparément. Avec la diode laser couplée au hacheur de faisceau, il est possible grâce au photomultiplicateur « classique » de détecter un signal d'intensité convenable.

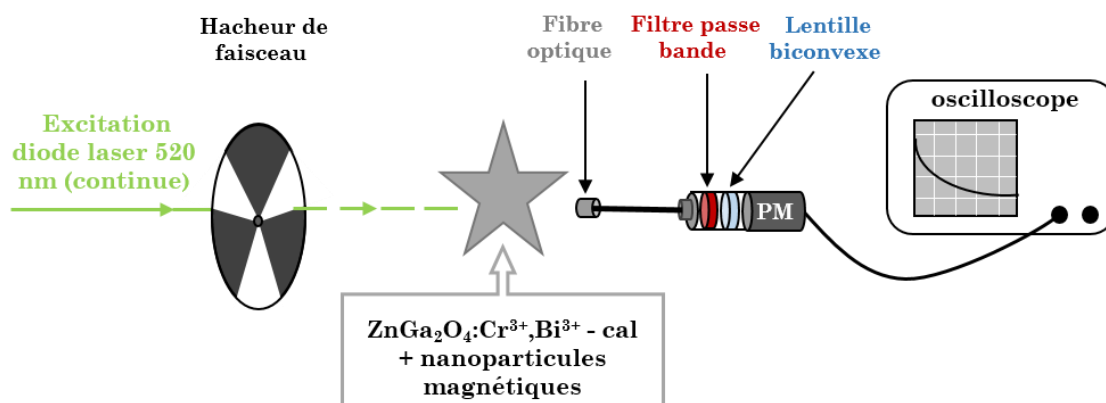


Figure 4.24 : Représentation schématique du dispositif portable mis en place pour l'excitation et l'enregistrement des déclins de luminescence des nanothermomètres.

Même le détecteur silicium utilisé est peu sensible, il a été possible d'enregistrer les déclins de luminescence des nanoparticules de ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal à différentes températures. Les résultats obtenus suite à l'excitation des nanoparticules ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal sous forme de poudre sont présentés figure 4.25. Ils sont comparés aux valeurs obtenues suite à l'excitation à 520 nm grâce au dispositif classique du laboratoire. Les valeurs enregistrées mettent en évidence qu'il est possible de mesurer le temps de vie de luminescences des nanothermomètres via un dispositif totalement portable, en revanche la précision n'est pas optimale du fait du faible rapport signal sur bruit obtenu avec le détecteur silicium. Ces résultats sont cependant très encourageants et laissent penser qu'avec une détection via un photomultiplicateur une mesure précise en dehors du laboratoire est possible. Il est donc envisagé pour la poursuite de cette étude d'utiliser un photomultiplicateur plutôt qu'un détecteur silicium, couvrant la gamme spectrale 280 nm à 850 nm.

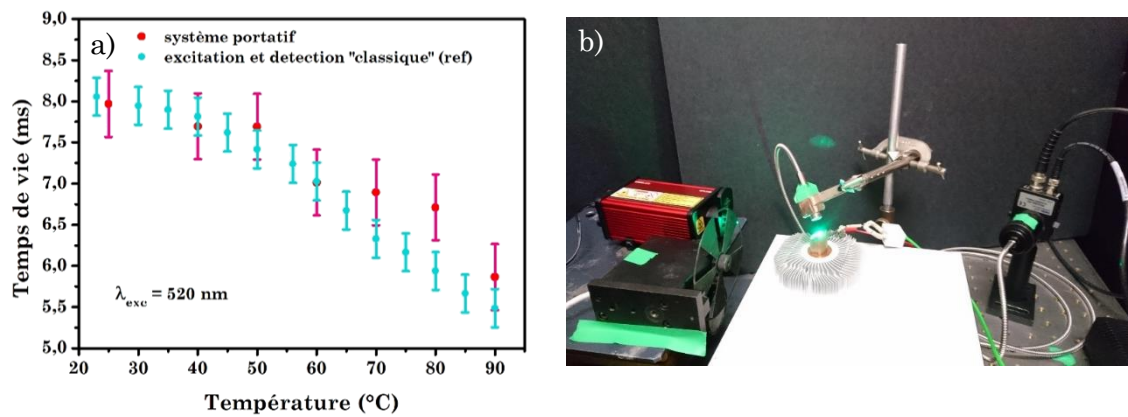


Figure 4.25 : a) Temps de vie de luminescence des nanoparticules ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal sous excitation à 520 nm par le dispositif expérimental « classique » (en bleu) et par le dispositif portable (en rouge) b) Photo du dispositif portable mis en place au cours de cette thèse.

Ainsi, comme escompté, il a été possible de mettre en place un dispositif de mesure totalement portable, qui sera utilisé lors des expériences futures dans le cadre d'un projet européen NanoTBTech, démarrant dès octobre 2018. La collaboration avec Florence Gazeau du laboratoire Matières et Systèmes Complexes (MSC) de l'Université de Paris Diderot associé à ce projet permettra de tester *in vitro* et *in vivo* ces nanothermomètres.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps mis en évidence, au travers de travaux de modélisation reportés dans la littérature, que l'élévation de température induite par le phénomène de résonance plasmon de surface de nanoparticule d'or dépendait de nombreux paramètres. En effet, la nature, la durée et la puissance de l'excitation mais aussi la taille, la forme, et le nombre de particules de même que le milieu environnant ces dernières sont autant de paramètres influant sur l'élévation de la température.

Afin de mettre en évidence la possibilité de mesurer localement la température, les nanothermomètres de composition $\text{ZGO:Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ - cal ont été mélangés à des nanobâtonnets d'or. Nous avons pu montrer que les valeurs de température mesurées à l'aide des nanothermomètres étaient plus importantes que celles issues de la caméra thermique. Ainsi, il a été possible de prouver le caractère local de la mesure des nanothermomètres en opposition à la mesure globale en surface du réacteur effectuée par la caméra thermique. Bien que, les températures mesurées dans ce manuscrit, ne soit pas directement comparables aux valeurs déjà reportées dans la littérature du fait des différences de sources excitatrices, les ordres de grandeurs sont comparables (voir tableau 4.1)

De plus, l'étude de l'influence de la distance entre les nanosources de chaleur et les nanothermomètres a permis la mise en évidence expérimentale d'un gradient de température important autour des nanosources de chaleur.

Enfin, un dispositif portable permettant la mesure de la température à l'aide des nanothermomètres luminescents à l'extérieur du laboratoire a été mis en place. Bien qu'il nécessite encore quelques optimisations, les premiers résultats sont très encourageants laissant envisager dans un futur proche la possibilité de mesurer la température à l'aide de nanothermomètres luminescents sur des plateformes permettant l'étude de l'élévation de températures de nanosources de chaleur magnétiques.

Bibliographie

1. E. Cottancin, G. Celep, J. Lermé, M. Pellarin, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle & M. Broyer, Optical Properties of Noble Metal Clusters as a Function of the Size: Comparison between Experiments and a Semi-Quantal Theory. *Theoretical Chemistry Accounts* **116**, 514–523 (2006).
2. L. M. Liz-Marzán, Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir* **22**, 32–41 (2006).
3. H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni & J. Wang, Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles. *Langmuir* **24**, 5233–5237 (2008).
4. H.-H. Chang, & C. J. Murphy, Mini Gold Nanorods with Tunable Plasmonic Peaks beyond 1000 nm. *Chemistry of Materials* (2018).
5. J. R. G. Navarro, D. Manchon, F. Lerouge, N. P. Blanchard, S. Marotte, Y. Leverrier, J. Marvel, F. Chaput, G. Micouin, A.-M. Gabudean, A. Mosset, E. Cottancin, P. L. Baldeck, K. Kamada, & S. Parola, Synthesis of PEGylated gold nanostars and bipyramids for intracellular uptake. *Nanotechnology* **23**, 465602 (2012).
6. A. O. Govorov, W. Zhang, T. Skeini, H. Richardson, J. Lee & N. A. Kotov, Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances. *Nanoscale Research Letters* **1**, 84–90 (2006).
7. G. Baffou, R. Quidant & C. Girard, Heat generation in plasmonic nanostructures: Influence of morphology. *Applied Physics Letters* **94**, 153109 (2009).
8. G. Baffou & R. Quidant, Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat: Thermoplasmonics. *Laser & Photonics Reviews* **7**, 171–187 (2013).
9. O. Ekici, R. K. Harrison, N. J. Durr, D. S. Eversole, M. Lee & A. Ben-Yakar, Thermal analysis of gold nanorods heated with femtosecond laser pulses. *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 185501 (2008).
10. A. O. Govorov & H. H. Richardson, Generating heat with metal nanoparticles. *Nano today* **2**, 30–38 (2007).
11. U. Rocha, C. Jacinto da Silva, W. Ferreira Silva, I. Guedes, A. Benayas, L. M. Maestro, M. Acosta Elias, E. Bovero, F. C. J. M. van Veggel, J. A. Garica Solé & D. Jaque, Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF₃ Nanoparticles. *ACS Nano* **7**, 1188–1199 (2013).
12. L. M. Maestro, P. Haro-Gonzales, M. C. Iglesias de la Cruz, F. Sanz-Rodriguez, A. Juarranz, J. Garcia Solé & D. Jaque, Fluorescent nanothermometers provide controlled plasmonic-mediated intracellular hyperthermia. *Nanomedicine* **8**, 379–388 (2013).
13. L. M. Maestro, Q. Zhang, X. Li, D. Jaque & M. Gu, Quantum-dot based nanothermometry in optical plasmonic recording media. *Applied Physics Letters* **105**, 181110 (2014).
14. L. M. P. Maestro, P. Haro-Gonzales, A. Sanchez-Iglesias, L. M. Liz-Marzan, J. Garcia Solé & D. Jaque, Quantum Dot Thermometry Evaluation of Geometry Dependent Heating Efficiency in Gold Nanoparticles. *Langmuir* **30**, 1650–1658 (2014).
15. K. Nigoghossian, S. Ouellet, J. Plain, Y. Messaddeq, D. Boudreau & S. J. L. Ribeiro, Upconversion nanoparticle-decorated gold nanoshells for near-infrared induced heating and thermometry. *Journal of Materials Chemistry B* **5**, 7109–7117 (2017).
16. Y. Huang, A. Skripka, L. Labrador-Paez, F. Sanz-Rodriguez, P. Haro-Gonzalez, D. Jaque, F. Rosei & F. Vetrone, Upconverting nanocomposites with combined photothermal and photodynamic effects. *Nanoscale* **10**, 791–799 (2018).
17. M. L. Debasu, D. Ananias, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, J. Rocha, L. D. Carlos, All-In-One Optical Heater-Thermometer Nanoplatfrom Operative From 300 to 2000 K

- Based on Er^{3+} Emission and Blackbody Radiation. *Advanced Materials* **25**, 4868–4874 (2013).
18. X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao & C. B. Murray, Using Binary Surfactant Mixtures To Simultaneously Improve the Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded Growth of Gold Nanorods. *Nano Letters* **13**, 765–771 (2013).
 19. B. Nikoobakht, & M. A. El-Sayed, Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chemistry of Materials* **15**, 1957–1962 (2003).
 20. T. K. Sau & C. J. Murphy, Seeded High Yield Synthesis of Short Au Nanorods in Aqueous Solution. *Langmuir* **20**, 6414–6420 (2004).
 21. T. Mortier, A. Persoons & T. Verbiest, Two-step synthesis of high aspect ratio gold nanorods. *Open Chemistry* **4**, (2006).
 22. I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste & L. M. Liz-Marzán, Silica-Coating and Hydrophobation of CTAB-Stabilized Gold Nanorods. *Chemistry of Materials* **18**, 2465–2467 (2006).
 23. H. Chen, L. Shao, Q. Li & J. Wang, Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2679–2724 (2013).
 24. J. Turkevich, P. C. Stevenson & Hillier, J. The formation of colloidal gold. *The Journal of Physical Chemistry* **57**, 670–673 (1953).
 25. T. L. Bergman, F. P. Incropera, A. S. Lavine & D. P. DeWitt, *Introduction to Heat Transfer*. John Wiley & Sons (2011).
 26. B. Le Neindre, *Conductivité thermique des liquides et des gaz*. Ed. Techniques Ingénieur, (1998).
 27. C. D. S. Brites, X. Xie, M. L. Debasu, X. Qin, R. Chen, W. Huang, J. Rocha, X. Liu, L. D. Carlos, Instantaneous ballistic velocity of suspended Brownian nanocrystals measured by upconversion nanothermometry. *Nature Nanotechnology* **11**, 851–856 (2016).
 28. R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue & H. B. Yuan, Dependence of fluorescence lifetimes of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles on the surrounding medium. *Physical Review B* **60**, R14012 (1999).
 29. V. LeBihan, A. Pillonet, D. Amans, G. Ledoux, O. Marty & C. Dujardin, Critical dimension where the macroscopic definition of refractive index can be applied at a nanometric scale. *Physical Review B* **78**, (2008).
 30. S. Laurent, S. Dutz, U. O. Häfeli & M. Mahmoudi, Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* **166**, 8–23 (2011).
 31. J. Beik, Z. Abed, F. S. Ghoreishi, S. Hosseini-Nami, S. Mehrzadi, A. Shakeri-Zadeh & S. K. Kamrava, Nanotechnology in hyperthermia cancer therapy: From fundamental principles to advanced applications. *Journal of Controlled Release* **235**, 205–221 (2016).
 32. C. S. S. R. Kumar & F. Mohammad, Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* **63**, 789–808 (2011).
 33. J. Dong, & J. I. Zink, Taking the Temperature of the Interiors of Magnetically Heated Nanoparticles. *ACS Nano* **8**, 5199–5207 (2014).
 34. A. E. Deatsch & B. A. Evans, Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **354**, 163–172 (2014).
 35. M. Jeun, Y. J. Kim, K. H. Park, S. H. Paek, & S. Bae, Physical contribution of Néel and Brown relaxation to interpreting intracellular hyperthermia characteristics using superparamagnetic nanofluids. *J Nanosci Nanotechnol* **13**, 5719–5725 (2013).

36. J.-P. Jolivet, É. Tronc, & C. Chanéac, Synthesis of iron oxide-based magnetic nanomaterials and composites. *Comptes Rendus Chimie* **5**, 659–664 (2002).
37. J.-P Fortin, C. Wihelm, J. Servais, C. Ménager, J.-C. Bacri & F. Gazeau, Size-Sorted Anionic Iron Oxide Nanomagnets as Colloidal Mediators for Magnetic Hyperthermia. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 2628–2635 (2007).
38. D. Van der Heggen, J. Joos, D. Rodríguez Burbano, J. Capobianco & P. Smet, Counting the Photons: Determining the Absolute Storage Capacity of Persistent Phosphors. *Materials* **10**, 867 (2017).

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion Générale et Perspectives

Ces travaux de thèse ont consisté en la synthèse et la caractérisation structurale et optique de nanomatériaux luminescents pour l'élaboration de capteurs thermiques. Pour cela, les propriétés de luminescence des nanoparticules d'oxydes sont étudiées en fonction de la température.

L'étude s'est focalisée dans un premier temps sur les nanoparticules de composition $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. En effet, ces matériaux de structure spinelle sont bien connus et largement étudiés pour leurs propriétés de luminescence. Pour l'étude, ces nanoparticules ont été synthétisées par voie hydrothermale assistée par chauffage micro-onde et caractérisées structuralement par MET, DRX et RPE.

Un des objectifs de ces travaux était de mettre en évidence l'intérêt de sondes possédant des propriétés de luminescence persistante en thermométrie. Il s'est avéré que l'étude des propriétés de luminescence persistante ne permettait pas de donner une valeur absolue de la température, du fait à la fois de la difficulté de la mise en œuvre de la mesure, mais également de la mauvaise reproductibilité de la méthode. Cependant, l'utilisation de ce type de capteur peut présenter un réel intérêt pour le suivi temporel de la température. En effet, le suivi de la luminescence persistante permet la détection de l'élévation de température au-dessus d'une valeur seuil au cours du temps (voir figure C&P.1). Nous avons montré, que suite à l'insertion d'ions Bi^{3+} dans la matrice, cette valeur seuil peut être modulée en fonction de la profondeur des pièges du matériau. Le développement de cette nouvelle gamme de capteur, possédant des niveaux pièges de profondeur différente constitue un axe d'étude envisagé dans la poursuite de ces travaux.

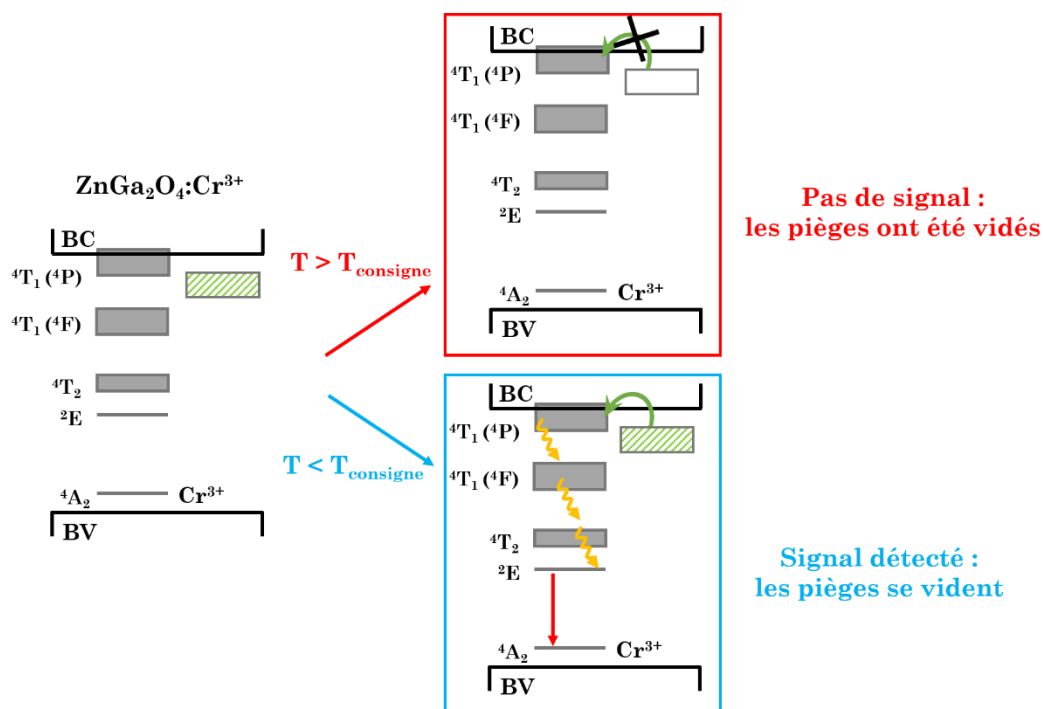


Figure C&P.1 : Représentation schématique du suivi de la température par le biais de capteurs présentant des propriétés de luminescence persistante.

La détermination absolue de la température par le biais de nanocapteurs luminescents a été un des principaux enjeux de ces travaux. Le suivi de la photoluminescence des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ - cal a été réalisé. Nous avons pu montrer, qu'en fonction du paramètre observé, la gamme de température sondée était différente. Plus précisément, l'étude des spectres d'émission permet de sonder une gamme de température de -250 à -175 °C tandis que l'étude des temps de vie de luminescence est adaptée pour la mesure de températures comprises entre 20 et 250 °C. Les performances de ce capteur ont été évaluées, ainsi nous avons pu démontrer à la fois la bonne sensibilité de ce capteur vis-à-vis de la température ainsi que son excellente fiabilité.

Afin de moduler la gamme de température sur laquelle la sensibilité du capteur thermique est maximale, nous avons étudié d'autres composés présentant des champs cristallins différents, et considéré les dopants Cr^{3+} et Mn^{4+} isoélectroniques. Ces travaux exploratoires ont permis de montrer qu'il était possible d'obtenir, grâce à la sensibilité des métaux de transition au champ cristallin, un ensemble de nanothermomètres sensibles sur une gamme de température précise, chacun pouvant viser des domaines d'applications différents (micro-électronique, micro-fluidique, ou encore biologie).

De même, l'étude de différents co-dopages a permis d'ouvrir de nouvelles potentialités de ce matériau. Tout d'abord, nous avons mis en évidence la possibilité d'exciter les ions Cr^{3+} émetteurs dans la gamme de transparence des tissus biologiques grâce à l'insertion d'ions Yb^{3+} . De même, la variation des propriétés de photoluminescence du matériau co-dopé $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal a été étudiée en fonction de la température. Avec l'insertion d'ions Bi^{3+} une augmentation sensible des temps de vie de photoluminescence est observée. Les études RPE ont permis de montrer l'augmentation de l'ordre local autour de l'ion Cr^{3+} grâce à ce co-dopage, aboutissant à une sensibilité légèrement meilleure de ce capteur. Ce dernier a donc été choisi pour la détermination de l'élévation de température de nanosources de chaleur telles que des nanoparticules d'or.

Grâce à l'augmentation de température induite par l'excitation des nanobâtonnets d'or, nous avons pu établir la preuve de concept d'une mesure locale de la température. En effet, les températures mesurées par le biais des nanothermomètres sont supérieures à celles mesurées par caméra thermique donnant une mesure globale de la surface du réacteur contenant l'échantillon. De même, il a été possible de mettre en évidence le gradient de température autour des nanobâtonnets d'or, grâce à la variation de la distance entre les nanothermomètres et les nanosources de chaleur.

L'objectif par la suite, est de réaliser des systèmes de type cœur / coquille comme proposé par Huang *et al.**. En effet, de telles hétérostructures permettent l'obtention de systèmes capables à la fois d'induire et de contrôler une élévation de température. Ils permettraient dans le cas de traitement par hyperthermie d'optimiser les paramètres d'excitation et donc l'efficacité du traitement. Pour cela, nous proposons donc dans un premier temps d'enrober les nanobâtonnets d'or avec une coquille de silice. En effet, cette fonctionnalisation permettrait d'une part de montrer la possibilité de greffer les nanothermomètres en surface en les englobant dans cette couche de silice. D'autre part, du fait de l'élévation importante de la température en surface des nanobâtonnets, cette couche de silice permettrait de minimiser la température au contact des milieux biologiques.

*Huang *et al.*, *Nanoscale* **10**, 791–799 (2018)

Conclusion Générale et Perspectives

Le cliché MET présenté figure C&P.2 est le résultat de premiers tests réalisés au laboratoire. Nous avons après optimisation réussi à enrober les nanobâtonnets d'or d'une couche de silice d'environ 15 nm d'épaisseur. L'étape suivante est de réussir à enrober par la silice à la fois les nanobâtonnets d'or et les nanothermomètres.

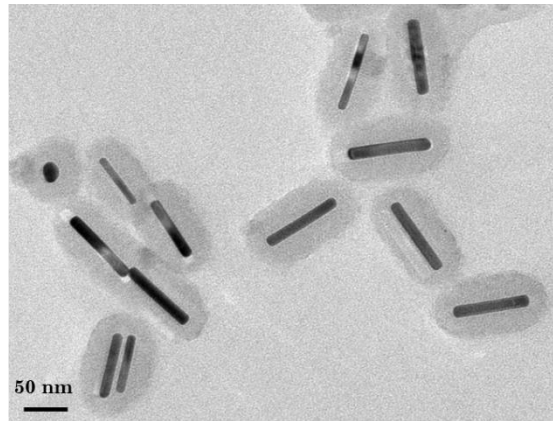


Figure C&P.2 : Cliché MET de nanobâtonnets d'or enrobés d'une couche de silice.

Enfin, dans le cadre d'un projet européen nanoTBtech, ces travaux de couplages entre les nanothermomètres et les nanosources de chaleur seront poursuivis. Plus particulièrement, les études avec les nanoparticules d'oxyde de fer seront développées et l'aspect toxicologique en vue d'applications biomédicales sera abordé.

Valorisation scientifique

Articles

- Luminescence properties of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, Bi^{3+} nanophosphors for thermometry applications, E. Glais, M. Pellerin, V. Castaing, D. Alloyeau, N. Touati, B. Viana, C. Chanéac, submitted in *RSC Adv.*, 2018
- Radiation effects, photoluminescence and radioluminescence of Eu-doped $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})_2\text{O}_3$ nanoparticles with various sizes, I. Vujčić, E. Glais, K. Vuković, M. Sekulić, S. Mašić, C. Chanéac, M. D Dramićanin, B. Viana, submitted in *Optical Material* 2018
- ✓ $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$, Sm^{3+} : nano-perovskite with persistent luminescence for in vivo optical imaging, M. Pellerin, E. Glais, T. Lecuyer, J. Xu, J. Seguin, S. Tanabe, C. Chanéac, B. Viana, C. Richard, *Journal of Luminescence* **202**, 83-88, 2018
- ✓ $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ a Multi-reading Temperature Nanoprobe, E. Glais, V. Đorđević, J. Papan, B. Viana, M. Dramićanin, *RSC Adv.* **8**, 18341–18346, 2018
- ✓ Luminescence temperature sensing in visible and NIR spectral range using Dy^{3+} and Nd^{3+} doped YNbO_4 , S. Lukić-Petrović, V. Đorđević, K. Vuković, E. Glais, B. Viana, M. Dramićanin, *Sensors and actuators A*, 270, 89-96, 2017
- ✓ Luminescence of Mn^{4+} ions in CaTiO_3 and MgTiO_3 perovskites: Relationship of experimental spectroscopic data and crystal field calculations, V. Đorđević, M.G. Brik, A.M. Srivastava, M. Medić, P. Vulić, E. Glais, B. Viana, M. Dramićanin, *Optical Materials*, 74, 46-51, 2017
- ✓ Temperature sensing using a $\text{Cr}:\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ new phosphor, S. K. Sharma, E. Glais, M. Pellerin, C. Chanéac, B. Viana, Vol. 9749, 974922, *Proceedings SPIE*, 2016

Présentations Orales

- ✓ Présentation orale à la conférence internationale ICOM 2018 (Conference on the Physics of Optical Materials and Devices), Coupling $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ luminescent nanothermometer and gold nanorods heater for local temperature measurement, Igalo, Monténégro, Août 2018
- ✓ Présentation orale à la conférence internationale Gold 2018, Quantification of heat induced by plasmonic gold nanorods using a $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ luminescent nanothermometer, Paris, France, Juillet 2018
- ✓ Présentation orale à la conférence internationale ICL (International Conference on Luminescence), Local Temperature measurement using a $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ fluorescent nanothermometer, Joao Pessoa, Brésil, Août 2018

Présentations de Posters

- ✓ Présentation d'un poster à la conférence internationale ICOM 2018 (Conference on the Physics of Optical Materials and Devices), Luminescence properties investigation of $\text{MgTiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ for nanothermometry, Igalo, Monténégro, Août 2018
- ✓ Présentation d'un poster à la conférence internationale ICL (International Conference on Luminescence), Effect of the codoping on $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr},(\text{X})$ ($\text{X} = \text{Bi}, \text{Yb}$) optical properties for temperature sensing, Joao Pessoa, Brésil, Août 2018
- ✓ Présentation d'un poster à la conférence C Nano, Determination of heat induced by plasmonic effect using a $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ luminescent nanothermometer, Lyon, Décembre 2017
- ✓ Présentation d'un poster à la journée MATISSE, Local temperature measurement using $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ nanophosphors, Paris, juillet 2017
- ✓ Présentation d'un poster à la conférence internationale DPC (Dynamical ProCesses in excited states of solids), $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ and $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr},\text{Bi}$ as new temperature sensing phosphors, Paris, Juillet 2016

Annexes

Sommaire

Sommaire	I
Annexe 1 : Matériels et méthodes	III
I. Synthèse des nanothermomètres	III
I.1) Micro-onde	III
I.2) Four à moufle.....	III
II. Caractérisations structurales des nanothermomètres.....	IV
II.1) MET.....	IV
II.2) DRX	IV
II.3) RPE.....	V
III. Caractérisations optiques des nanothermomètres.....	V
III.1) Luminescence persistante	V
III.2) Thermoluminescence	VII
III.3) Photoluminescence	VIII
IV. Caractérisations des bâtonnets d'or	VIII
IV.1) MET.....	VIII
IV.2) Spectromètre UV.....	VIII
IV.3) Excitation des nanoparticules d'or	VIII
IV.4) Caméra thermique	IX
V. Dispositif portatif.....	X
Annexe 2 : Rendements quantiques de luminescence.....	XII
Annexe 3 : Diagrammes des niveaux d'énergie : méthode de P. Dorenbos	XIII
Annexe 4 : Relation entre spectre d'excitation et diagramme de Tanabe-Sugano	XIII
Annexe 5 : Autre domaine spectral – nanoparticules de composition $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}_{0,5\%}$	XV
Annexe 6 : Particules cœur-coquille	XVII
Annexe 7 : Mélange nanosources de chaleur et nanothermomètres – influence de la concentration.....	XX
I. Influence de la concentration	XX
II. Caractérisations	XXII

Annexe 1 : Matériels et méthodes

I. Synthèse des nanothermomètres

I.1) Micro-onde

Le micro-onde utilisé pour les synthèses de nanoparticules est un micro-onde multimode Synthos 3000 Anton Paar. Il possède huit réacteurs qui sont remplis avec un volume identique (30 mL). Tout au long de la synthèse, un contrôle thermique est réalisé avec une sonde plongeante au sein d'un des tubes et par infra-rouge pour 7 autres des tubes. La rampe de température imposée est de 8 minutes pour atteindre 200 °C. Cette température est maintenue durant 1h.



Figure A1.1 : Photos a) du micro-onde multimode Synthos 3000 et b) d'un des huit réacteurs, issu de www.anton-paar.com.

I.2) Four à moufle

Afin de réaliser le traitement thermique, un four à moufle de la marque Nabertherm est utilisé. La rampe de température imposée est de 10°C par minute. Deux types de traitements ont été utilisés au cours de ces travaux. Pour les particules enrobées à la silice il dure 2 h à une température de 1000 °C. Sans



Figure A1.2 : Photo du four à moufle Nabertherm utilisé pour les traitements thermiques des nanoparticules, issu de www.nabertherm.fr.

enrobage, les conditions du traitement thermiques sont plus douces pour limiter le frittage à savoir 2 h à 800 °C.

II. Caractérisations structurales des nanothermomètres

II.1) MET

Pour les observations en MET, les particules sont mises en suspension dans l'eau ou dans l'éthanol, une goutte de suspension est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une fine couche de carbone. Les clichés sont réalisés grâce à un microscope électronique en transmission Technai Spirit G2 équipé d'une caméra Gatan Orius 832 digitals. Les tailles des particules observées sont déterminées à partir du logiciel Image J.

II.2) DRX

Les particules sont broyées manuellement à l'aide d'un mortier et d'un pilon pour permettre l'obtention d'une fine poudre, facilitant ainsi les mesures DRX. Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Advance (Cu-K α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) à 30 kV et 40 mA.

Il est possible à l'aide du paramètre de maille extrait des diffractogrammes des RX (voir chapitre 2 partie II.2.2), et de la taille des cristallites de remonter au nombre d'ions Cr³⁺ dans une particule. Pour cela, les nanoparticules sont considérées comme parfaitement sphériques, les mailles sont quant à elles cubiques. Le déroulé du calcul est décrit par la suite. Dans un premier temps on calcule le nombre de maille dans une nanoparticule de ZGO ($N_{\text{mailles/particule}}$)

$$N_{\text{mailles/particule}} = \frac{V_{\text{particule}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

Avec r le rayon d'une nanoparticule et a le paramètre de maille. De plus dans une maille il est possible de déterminer les nombre d'ions Ga³⁺. Ils occupent la totalité des sites octaédriques, c'est-à-dire un ion au milieu de chaque arête et un au centre de la maille cubique ($N_{\text{Ga}^{3+}/\text{maille}} = 12 \frac{1}{4} + 1 = 8$). Il est ensuite possible de remonter au nombre d'ions Ga³⁺ dans une nanoparticule puis au nombre d'ions Cr³⁺ de concentration 0,5 % atomique par rapport aux ions Ga³⁺. On trouve ainsi environ 13

ions Cr^{3+} dans une nanoparticule de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal (10 nm) et 147 ions Cr^{3+} dans une nanoparticule de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+}$ - cal 800 (20 nm).

II.3) RPE

Pour les analyses RPE, un spectromètre Bruker Elexys E500 équipé d'un résonateur SHQ travaillant en bande X est utilisé. Une quinzaine de milligrammes de poudre sont introduites dans un tube en quartz afin de réaliser les expériences.

Dans un souci de comparaison, les spectres RPE sont normalisés à l'aide la relation suivante :

$$S_{\text{normalisé}}(B_0) = \frac{S(B_0)}{B_m * 10^{\frac{G_{dB}}{20}} * T_{\text{conversion}} * N_{\text{scan}} * \cos(\phi) * \sqrt{P} * m * Q}$$

Avec, B_m la modulation d'amplitude, G_{dB} le gain, $T_{\text{conversion}}$ le temps de conversion, N_{scan} le nombre de scans, ϕ la phase, P la puissance micro-onde, m la masse de l'échantillon, et Q le facteur de qualité défini comme le rapport entre la puissance micro-onde emmagasinée et la puissance micro-onde dissipée.

III. Caractérisations optiques des nanothermomètres

III.1 Luminescence persistante

Afin d'observer la luminescence persistante des nanoparticules, une lampe UV à vapeur de mercure de longueur d'onde 254 nm et de puissance 6 W est utilisée. Pour collecter le signal une camera CCD Roper Pixis 100 (Princeton Instruments) refroidie à -70 °C, couplée à un monochromateur Acton SpectraPro 2150i (Princeton Instruments), équipé d'un réseau 300 traits/mm blazé à 500 nm sont utilisés.

Les propriétés de luminescence persistantes sont étudiées à différentes températures. Pour cela les particules sous forme de poudre sont déposées sur un élément en cuivre relié à une résistance chauffante. Un thermocouple est inséré dans la tête de cuivre ainsi il est possible de contrôler parfaitement la température de mesure.

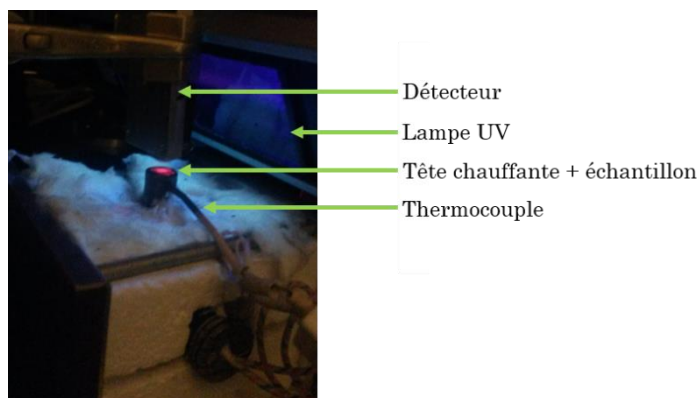


Figure A1.3 : dispositif expérimental pour la détection de la luminescence persistante à différentes températures.

III.2 Thermoluminescence

Le dispositif expérimental permettant d'enregistrer les spectres de thermoluminescence est composé d'un cryogénérateur (CCS-400H Janis à circuit fermé d'hélium), d'une résistance chauffante ainsi que d'un thermocouple. Il est donc possible de contrôler la température et de balayer une large gamme de température de -273 °C à plus de 500 °C. Pour notre étude, les spectres de thermoluminescence sont enregistrés suite à une excitation de 5 min à 0 °C à l'aide de la lampe UV 254 nm décrite dans la partie précédente. Par la suite, le système est refroidit jusqu'à -70 °C, température à laquelle la mesure est lancée. Le signal est collecté jusqu'à 250 °C. La détection est identique à celle utilisée pour la détection de la luminescence persistante. Un spectre d'émission est enregistré à différentes températures (10 °C / min). Le profil de thermoluminescence est obtenu en traçant l'intensité maximale de luminescence du spectre d'émission en fonction de la température.

Il est possible grâce au spectre de thermoluminescence d'un composé de déterminer l'ordre de grandeur de la profondeur des pièges. Ainsi, la profondeur des pièges par rapport à la bande de conduction peut s'exprimer de manière empirique par la relation suivante : $\Delta E = 0,002.T_{\max}$. Avec $T_{\max}$ la température maximale du pic de thermoluminescence.

*Randall *et al.*, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **184**, 365–389 (1945)

III.3 Photoluminescence

Le laser pulsé utilisé au cours de ces travaux est un OPO (Optical Parametric Oscillator) YAG:Nd (EKSPLA 342B).

Les spectres d'émission sont enregistrés à l'aide d'une caméra ICCD Roper Scientific tandis que les déclin de luminescence sont enregistrés via un photomultiplicateur couplé à un oscilloscope. Le dispositif permettant d'enregistrer les déclin de luminescence est présenté figure A1.4. On notera, que l'oscilloscope est couplé à un ordinateur via un programme labview facilitant la récupération des spectres.

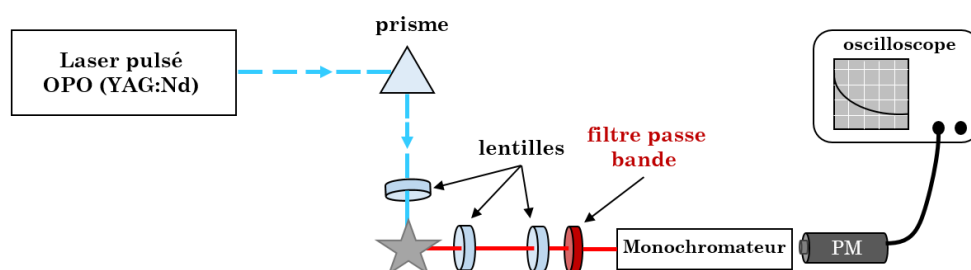


Figure A1.4 : Dispositif expérimental permettant l'enregistrement des déclin de luminescence.

Les spectres d'émission à basse température sont enregistrés à l'aide d'un cryogénérateur (CCS-400H Janis, à circuit fermé d'hélium).

Les études à différentes températures sont réalisées à l'aide du même dispositif chauffant que celui présenté dans la partie précédente (figure A1.3). De plus, pour les mesures de reproductibilité, une autre tête chauffante est utilisée permettant le refroidissement plus rapide de l'échantillon, et limitant donc les temps de manipulation. Il est présenté figure A1.5.

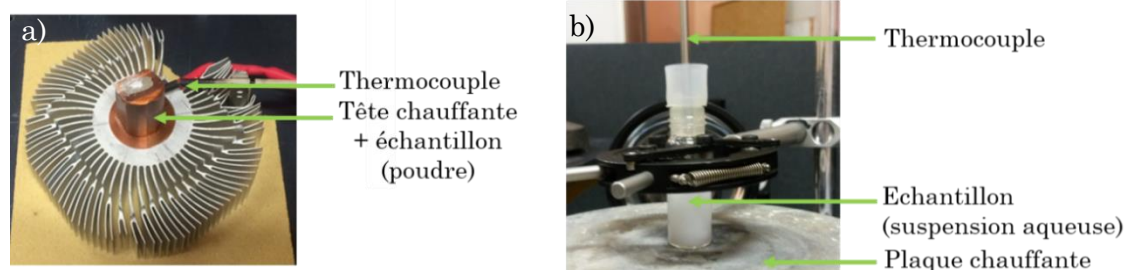


Figure A1.5 : Dispositif expérimentaux permettant de chauffer et contrôler la température des nanoparticules a) sous forme de poudre b) en suspension.

IV. Caractérisations des bâtonnets d'or

IV.1) MET

Les nanobâtonnets sont également caractérisés par microscopie électronique en transmission (voir partie II.1).

IV.2) Spectromètre UV

Les spectres d'absorption des nanobâtonnets d'or sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre UV-visible NIR, CARY 5000, d'Agilent Technologies.

Il est possible à partir du spectre d'absorption de remonter à la concentration de particules dans une suspension. Pour cela, il suffit simplement d'utiliser la loi de Beer-Lambert :

$$A_{\max} = \varepsilon l C$$

Avec $A_{\max}$ la valeur de l'absorbance maximale, l la largeur de la cuve (typiquement 1 cm) et ε le coefficient d'extinction molaire. Ce dernier varie en fonction de la taille et de la forme des particules. D'après les travaux de Orendorff et Murphy*, pour les nanosphères d'or, on prendra $\varepsilon = 1.10^9 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et pour les nanobâtonnets $\varepsilon_{\text{GNR}} = 5,5.10^9 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Par la suite, en multipliant la concentration obtenue par la constante d'Avogadro (N_A), il est possible de connaître la concentration en particules dans un litre de suspension.

IV.3) Excitation des nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or sont excitées par une diode laser LIMO7 continue à 976 nm. La courbe de calibration de la puissance en sortie de la diode laser en fonction du courant imposée en entrée est présentée figure A1.6. Le courant en entrée est fixé à 2 A, soit une puissance de 3 W/cm².

*Orendorff & Murphy, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 3990 - 3994, (2006)

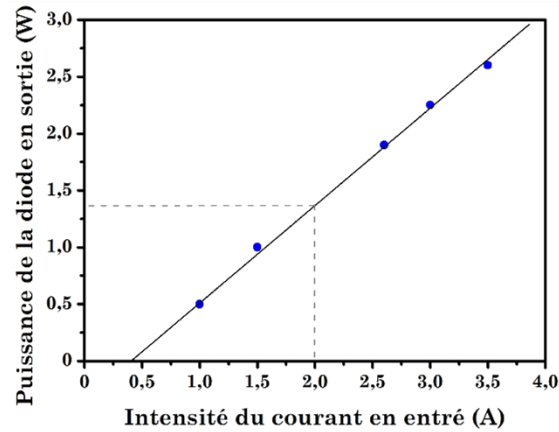


Figure A1.6 : Courbe de calibration de la diode laser.

IV.4) Caméra thermique

La température des nanobâtonnets est suivie par caméra thermique FLIR E4.

Des clichés sont pris en fonction du temps d'excitation et analysés grâce au logiciel « Flir Tools ». Grâce à cette caméra, il est donc possible de mesurer la température macroscopique avec une résolution spatiale de l'ordre du millimètre. Les valeurs relevées lors du suivi de la température correspondent à une moyenne de la température dans tout l'échantillon.

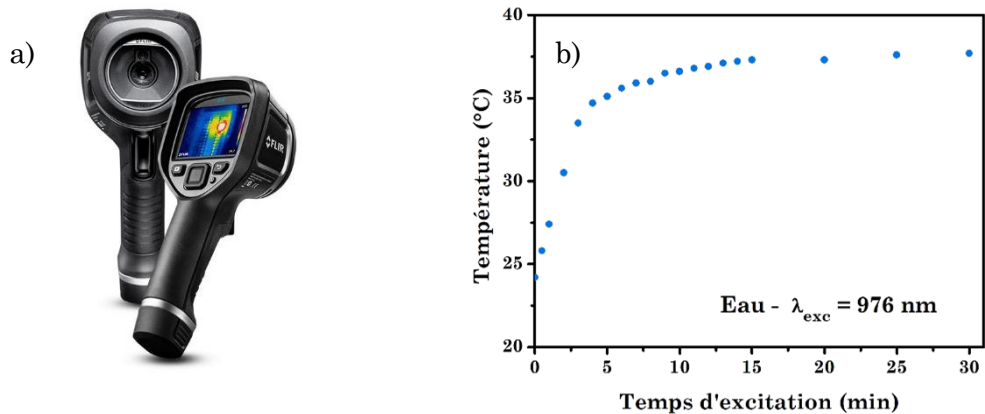


Figure A1.7 : a) Caméra thermique FLIR E4, issu de www.flir.fr b) suivi de la température par caméra thermique de l'eau en fonction du temps d'excitation de la diode laser ($\lambda_{exc} = 976 \text{ nm}$).

V. Dispositif portable

Le dispositif portable utilisé pour l'excitation et la détection des déclins de luminescence des nanothermomètres est présenté dans le chapitre 4 partie III.2. Les éléments composant ce système proviennent de la société Thorlabs, les références sont les suivantes : diode laser NPL52B, photomultiplicateur PMM02, détecteur silicium PDA36A, lentille biconvexe LB1761, filtre passe haut FELH0600. On notera que la diode laser et le photomultiplicateur se branchent directement sur secteur, de même que le détecteur silicium.

Annexe 2 : Rendements quantiques de luminescence

Le rendement quantique de luminescence des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}@\text{SiO}_2$ après traitement thermique a été déterminé à l'aide d'une sphère intégrante. Grâce à cette technique, les photons émis dans toutes les directions sont pris en compte. La source excitatrice est une LED émettant à 450 nm. Afin de réaliser la mesure, l'échantillon sous forme de poudre est installé à l'intérieur de la sphère mais en dehors de la trajectoire du rayon lumineux de la source excitatrice. Le spectre d'émission est enregistré. Dans un second temps, l'échantillon est placé dans la trajectoire du faisceau afin que les particules soient excitées et luminescent. Le spectre est de nouveau enregistré. Il est ensuite possible en soustrayant les deux spectres de connaître la quantité de photons absorbés et le nombre de photons émis. Le rapport de ces deux valeurs donne accès au rendement quantique. Dans le cas des nanoparticules de ZGO dopées Cr^{3+} il est de 31 %. Pour comparaison, le rendement quantique d'un matériau massif de référence ($\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$) est également enregistré, il est de 88 %.

Il est beaucoup plus délicat de déterminer les performances de luminophores présentant des propriétés de luminescence persistante. Les travaux de Dr. Philippe Smet* visent à déterminer précisément la capacité de stockage des matériaux. Pour cela, une quantité connue de matériau est incorporée dans un polymère transparent afin d'obtenir un film mince. Par la suite, les déclins de luminescence sont enregistrés. A partir de ces derniers, il est possible de déterminer un nombre absolu de photons. Celui-ci va dépendre de la puissance de la source mais également de l'aire de l'échantillon étudié ainsi que de la quantité de matériau étudié. De même, il est essentiel lors de la mesure de prendre en compte l'émission dans toutes les directions pour permettre une mesure absolue permettant de comparer les matériaux présentant des propriétés de persistance entre eux.

*D. Van der Heggen, J. Joos, D. Rodriguez Buebano, J. Capobianco and P. Smet, Counting the Photons : Determining the Absolute Storage Capacity of Persistent Phosphors, *Materials* **10**, 867 (2017)

Annexe 3 : Diagrammes des niveaux d'énergie : méthode de P. Dorenbos

Il est possible de déterminer, par des méthodes phénoménologiques, la position énergétique des niveaux d'ions Ln^{3+} au sein d'une matrice. La figure A3.1 présente le résultat pour la matrice ZGO réalisés par Peter Dorenbos.

Dans le cadre de ce manuscrit, on s'intéresse plus précisément à la position des niveaux électroniques des ions Yb^{3+} , et Er^{3+} . Sur cette figure sont également reportés les niveaux de l'ion Cr^{3+} . Ces derniers sont situés dans la bande interdite du matériau ZGO. Ce n'est en revanche pas le cas pour tous les niveaux des ions Yb^{3+} et Er^{3+} . En effet, les niveaux d'intérêt impliqués dans les transitions étudiées ne sont pas tous dans la bande interdite. Du fait des résultats observés optiquement, il est possible de considérer que les ions Yb^{3+} et Er^{3+} gardent un caractère localisé (relatif aux orbitales de cœur 4f) et n'interagissent pas avec la bande de valence permettant ainsi les transferts $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Ces résultats en accord avec les calculs de Brik *et al.** permettent de mettre en évidence la possibilité en terme d'énergie d'exciter les ions Cr^{3+} suite à l'absorption de deux photons par les ions Yb^{3+} .

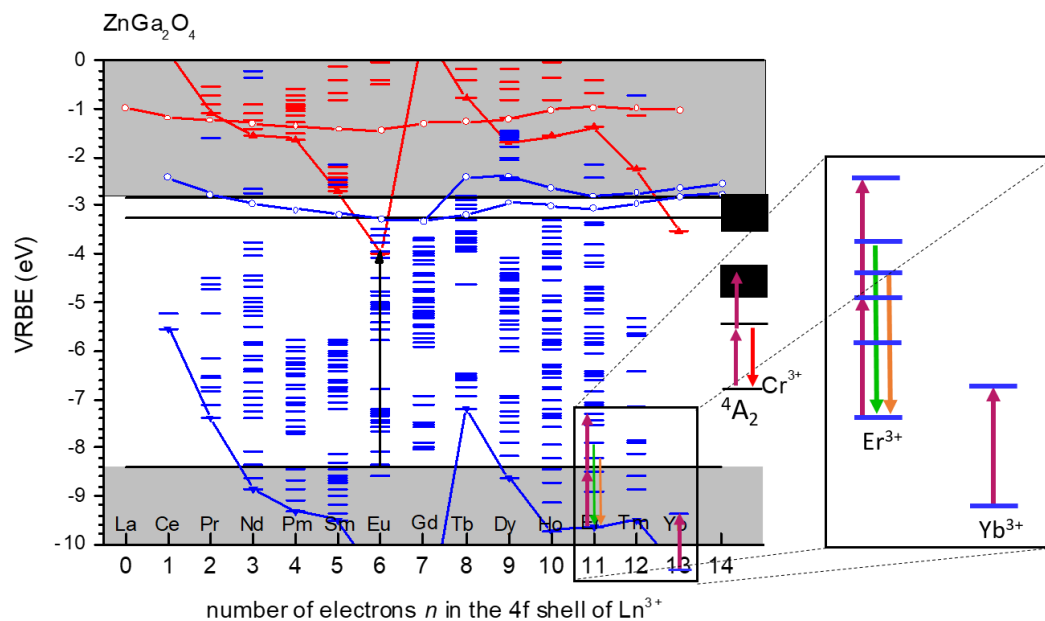


Figure A3.1 : Diagramme de Dorenbos pour la matrice ZGO.

*Brik et al., *J. of Materials Science: Materials in Electronics* **20**, 30–32 (2009)

Annexe 4 : Relation entre spectre d'excitation et diagramme de Tanabe-Sugano

Les diagrammes de Tanabe-Sugano mettent en évidence l'énergie des niveaux d'un cation dans une configuration électronique donnée en fonction du champ cristallin. Ainsi grâce à celui-ci, il est possible de mettre en évidence la différence énergétique des niveaux électroniques de l'ion étudié, à condition de connaître la valeur du paramètre de Racah B qui correspond à la répulsion interélectronique et du champ cristallin (Dq). Ce dernier est fonction de la matrice étudiée.

Dans notre cas, on souhaite déterminer la valeur de Dq et de B à partir des spectres d'excitation des matériaux étudiés (ion Cr^{3+} en configuration d^3 octaédrique dans différentes matrices). D'après E. House*, les énergies correspondant aux transitions spectrales d'un ion d^3 en champ octaédrique peuvent être exprimées de la manière suivante :

$$E(v_1) = 10D_Q \text{ (Eq 1)}$$

$$E(v_2) = 15D_Q + 7,5B - \frac{1}{2}(225B^2 + 100D_Q^2 - 180D_QB)^{1/2} \text{ (Eq 2)}$$

$$E(v_3) = 15D_Q + 7,5B + \frac{1}{2}(225B^2 + 100D_Q^2 - 180D_QB)^{1/2} \text{ (Eq 3)}$$

$$\text{et } v_3 + v_2 - 3v_1 = 15B \text{ (Eq 4)}$$

D'après des équations ci-dessus on peut obtenir les expressions de $10Dq$ et B suivantes :

$$v_1 = 10D_Q \text{ (Eq 5)}$$

$$B = \frac{(v_2 - 2v_1)(v_2 - v_1)}{15v_2 - 27v_1} \text{ (Eq 6)}$$

Dans le cas des nanoparticules dopées Cr^{3+} étudiées dans ce manuscrit, v_1 correspond à la transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ et v_2 à la transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (en cm^{-1}). Les valeurs calculées de $10Dq/B$, pour les différents types de nanoparticules sont résumées dans le tableau A4.1. Elles confirment que le champ cristallin varie en fonction de la matrice étudiée.

*E. House, J. *Inorganic Chemistry*; Elsevier, (2008)

Tableau A4.4 : Valeurs énergétiques des transitions ainsi que des paramètres B et $10Dq/B$ pour différentes matrices étudiées dans ce manuscrit issues des spectres d'excitation.

Composition	u_1 (cm ⁻¹)	u_2 (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	$10Dq/B$
ZnGa ₂ O ₄	17857	24331	628,9	28,4
ZnAl ₂ O ₄	17825	24213	619,5	28,7
Zn _{1,1} Ga _{1,8} Ge _{0,1} O ₄	17669	24331	650,3	27,2
MgTiO ₃ :Mn ⁴⁺	18553	28735	1219,3	23,6

Il est ainsi possible, comme représenté sur la figure A3.1, de placer les différentes matrices sur le diagramme de Tanabe-Sugano et ainsi obtenir des informations sur la différence énergétique entre les niveaux électroniques.

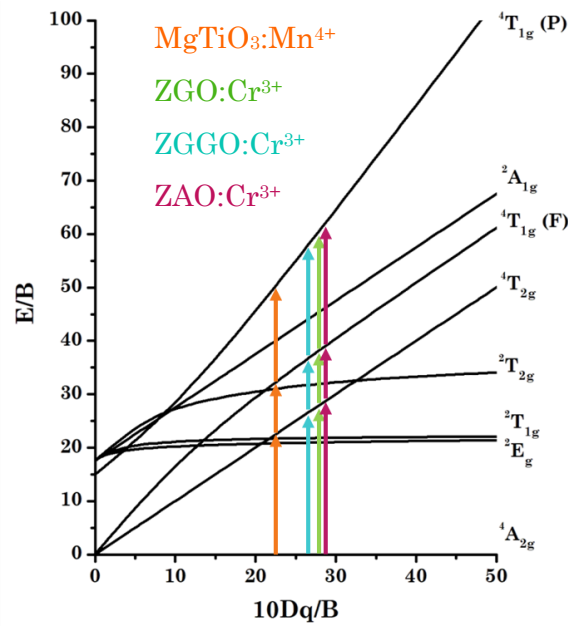


Figure A4.1 : Diagramme de Tanabe Sugano pour les ions en configuration d³ (Cr³⁺ et Mn⁴⁺) en environnement octaédrique, les flèches indiquent les transitions se produisant dans les différentes matrices : MgTiO₃ (23,6 en orange) ZGGO (27,2 en bleu) ZGO (28,4 en vert) et ZAO (28,7 en rose).

Annexe 5 : Autre domaine spectral – nanoparticules de composition $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}_{0,5\%}$

Les nanoparticules de composition $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}_{0,5\%}$ sont synthétisées par voie hydrothermale assistée par chauffage micro-onde. Elles subissent ensuite un traitement thermique au four à moufle à 800 °C durant 2 h. Le cliché MET présenté figure A5.1a montre que ces particules sont sphériques. Le diagramme de distribution associé est présenté figure A5.1b, le diamètre moyen des nanoparticules est de $40,4 \pm 6,7$ nm. Le diffractogramme des rayons X sur poudre (figure A5.1c) montre que ces nanoparticules ont une phase pure rhomboédrique Zn_2GeO_4 . Les pics indexés d'un astérisque sont répertoriés dans la fiche JCPDS n°00-011-0687. Enfin, l'émission de ce composé est centrée dans le vert à 530 nm (figure A5.1d). Elle est caractéristique d'un ion Mn^{2+} , de même que le spectre d'excitation présentant une seule bande dans l'UV (configuration d1).

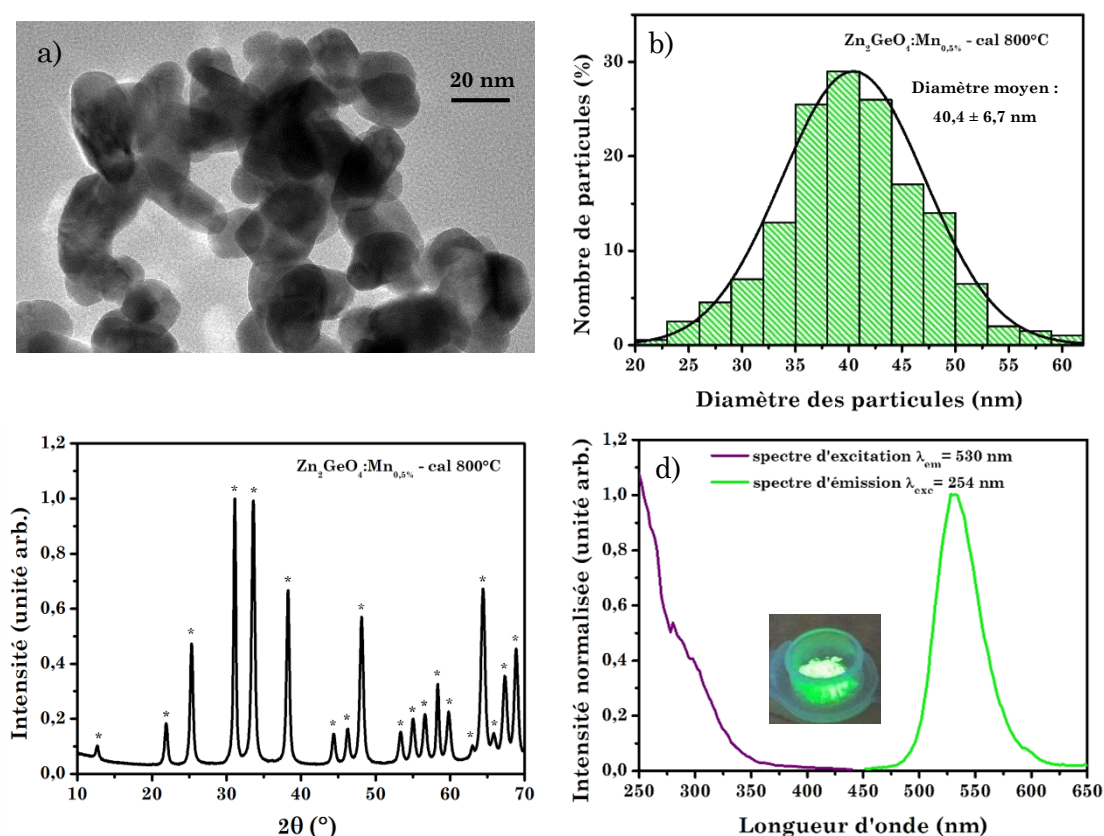


Figure A5.1 : a) Cliché MET et b) diagramme de distribution en taille associée c) diffractogramme des RX d) et spectres d'excitation et d'émission des nanoparticules de composition $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}_{0,5\%}$ après traitement thermique 2 h à 800 °C, la photo insérée correspond aux nanoparticules sous forme de poudre excitées à 254 nm.

Les courbes de déclin sont enregistrées à différentes températures. Les temps de vie de luminescence extraits de ces courbes sont représentés figures A5.2 en fonction de la température. La valeur de ces derniers chute aux alentours de 65 °C mettant en évidence un phénomène d'extinction de la luminescence. Grâce à ce matériau, il est possible de mesurer la température sur une gamme très restreinte (de 60 à 75 °C) mais avec une excellente sensibilité qui atteint 10 % °C⁻¹.

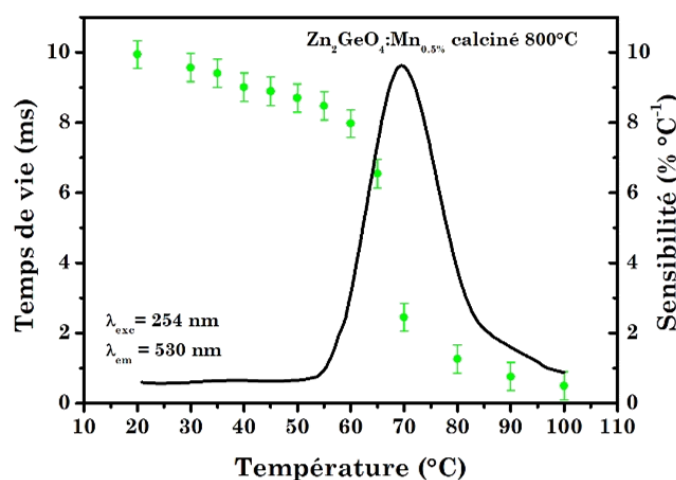


Figure A5.2 : Variation du temps de vie en fonction de la température et sensibilité associée des nanoparticules de composition Zn₂GeO₄:Mn_{0.5%} après traitement thermique 2 h à 800 °C (λ_{exc} = 254 nm, pulsée).

Annexe 6 : Particules cœur-coquille

Outre les nanoparticules présentant des propriétés plasmoniques ou magnétiques, il existe un autre type de nanoparticules capables d'induire une élévation de température. Ces dernières sont présentées dans cette annexe.

Carrasco *et al.** ont mis en évidence la possibilité d'utiliser des particules de fluorure de lanthane dopées en ions néodyme en tant que nanosource de chaleur. En effet, comme représenté schématiquement sur la figure A6.1a, les particules présentant un taux de dopage élevé peuvent après excitation induire une élévation de température. Cette dernière, s'accompagne d'une diminution de l'intensité d'émission. La figure A6.1b montre la variation de l'intensité d'émission en fonction de la concentration en ion Nd^{3+} (en bleu) au sein de la particule. Il existe un taux optimal de dopage pour lequel l'intensité d'émission est maximale. Au-delà de ce seuil, l'intensité d'émission diminue, au profit de phénomènes de désexcitation non-radiative. Ces dernières s'accompagnent d'une augmentation de la température (représenté en rouge).

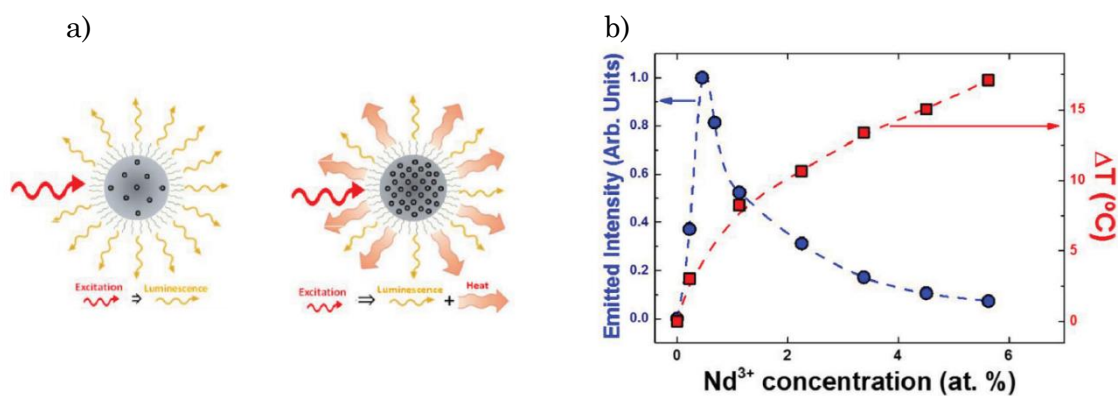


Figure A6.1 : (a) Représentations schématiques de particules de LaF_3 à faible et à fort taux de dopage en néodyme (b) Variation de l'intensité d'émission et de chauffage induit sous excitation à 808 nm en fonction de la concentration en ions dopants, issu de Carrasco *et al.**

*Carrasco, E. *et al.*, *Advanced Functional Materials* **25**, 615–626 (2015).

Les particules ayant un fort taux de dopage peuvent donc induire une élévation de température. Ximendes *et al.* ont synthétisé des particules cœur / coquille $\text{LaF}_3\text{:Yb}^{3+} / \text{LaF}_3\text{:Nd}^{3+}$ (figure A6.2)*¹ *². La coquille, possédant un fort taux en ions dopants, confère à la particule ses propriétés de nanosource de température, tandis que le cœur de la particule, ayant un taux optimisé d'ions dopants, joue le rôle de nanothermomètre.

La figure A6.2c montre l'augmentation de la température de la particule pour différents taux de dopage de la coquille en ions Nd^{3+} . Les deux types d'ions terre rare (Nd^{3+} et Yb^{3+}) sont séparés spatialement. Ainsi, la coquille de concentration en dopant élevée joue le rôle d'absorbeur sous excitation à 808 nm. La transition associée est la suivante : $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$. S'en suit une relaxation non radiative, assistée par phonons vers l'état excité métastable $^4\text{F}_{3/2}$. Une relaxation radiative est possible de ce niveau vers le niveau fondamental. Cependant, le taux de dopage étant élevé au sein de la coquille, la relaxation non radiative est dominante, entraînant une élévation de température. Des processus de transfert énergétique à l'interface cœur / coquille permettent l'excitation de l'ion Yb^{3+} présent dans le cœur de la particule, responsable d'une émission dans l'infrarouge centrée à 1000 nm. La contribution relative des émissions des ions Nd^{3+} et Yb^{3+} dépend donc de l'efficacité du transfert $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$, qui dépend lui-même de la température. Ainsi, les auteurs utilisent la méthode des ratios des intensités des pics d'émission des ions Nd^{3+} et Yb^{3+} respectivement à 1350 nm ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$) et 1000 nm ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$). Cette méthode

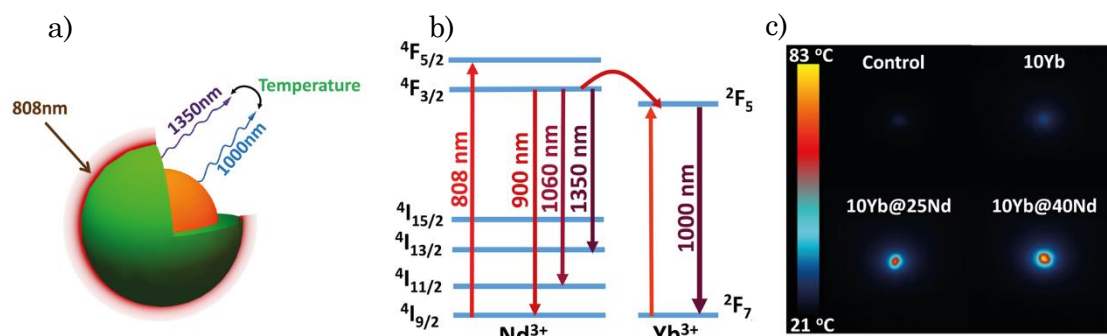


Figure A6.2: Représentation schématique a) de la particule cœur (diamètre 15 nm)/coquille (épaisseur 4,5 nm) $\text{LaF}_3\text{:Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}/\text{LaF}_3\text{:Nd}^{3+}$, b) des niveaux énergétiques des centres émetteurs Nd^{3+} et Yb^{3+} ainsi que des transitions radiatives et le transfert énergétique ion-ion. c) Image par caméra thermique des particules cœur simple ou cœur/coquille avec une concentration en ions dopants de la coquille différente sous excitation à 808 nm de puissance de 3,4 W/cm², issu de Ximendes *et al.**¹.

permet d'obtenir une sensibilité de $0,74\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sur les courbes de calibration. Cette valeur bien que relativement faible, reste convenable du fait de son émission dans la deuxième fenêtre de transparence des tissus ($1000 - 1400\text{ nm}$). En effet, peu de systèmes parmi ceux répertoriés dans la littérature utilisent deux pics d'émission centrés dans cette gamme de longueur d'onde.

Ximendes *et al.*^{*2} utilisent également un dispositif représenté schématiquement figure A6.3a, couplant deux systèmes de mesure de température, à savoir une caméra thermique et un spectromètre capable de détecter l'émission des particules. Après injection sous-cutanée des particules cœur/coquille et excitation à 808 nm , les températures sont relevées à l'aide des deux méthodes (figure A6.3b). La caméra thermique ne permet qu'une mesure de surface tandis que l'analyse de la luminescence des particules donne une information sur la température environnant les particules, c'est-à-dire une mesure sous-cutanée. Une grande différence de température est observée, ce qui permet de mettre en évidence le caractère indispensable de ce type de particule pour des mesures locales et précises. Enfin, pour une valeur constante de la puissance de la source excitatrice, des mesures en fonction du temps d'excitation ont été réalisées (figure A6.3c) montrant une période d'environ 3 minutes nécessaire à thermalisation du milieu.

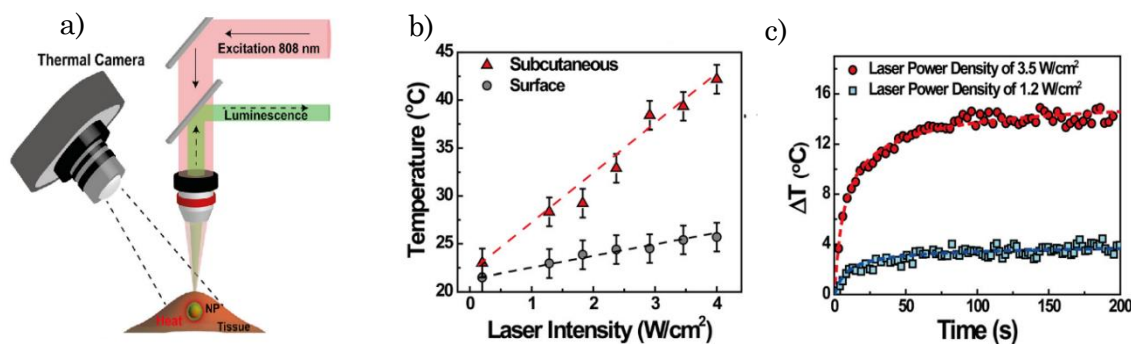


Figure A6.3 : a) Schéma du dispositif expérimental b) Variation de la température en surface et sous-cutanée en fonction de la puissance du Laser (808 nm) c) Stabilisation de la température en fonction du temps d'exposition à deux puissance de laser différentes, issu de Ximendes *et al.*^{*2}.

Ce type de nanoparticules cœur/coquille est donc également très prometteur pour induire des élévations de température mais aussi en permettre le contrôle lors de traitements hyperthermiques.

^{*1} E. C Ximendes *et al.*, *Applied Physics Letters* **108**, 253103 (2016).

^{*2} E. C. Ximendes *et al.*, *Nanoscale* **8**, 3057–3066 (2016).

Annexe 7 : Mélange nanosources de chaleur et nanothermomètres – influence de la concentration

I. Influence de la concentration

Dans le but de mettre en évidence la mesure locale de la température grâce aux nanothermomètres (nanoparticules de composition $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal), ces derniers sont mélangés à des nanosources de chaleur (nanobâtonnets d'or).

Afin de réaliser les mesures dans les mêmes conditions, il est nécessaire de quantifier le nombre de particules étudiées.

On considère donc une nanoparticule de $\text{ZGO}:\text{Cr}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ - cal, de diamètre d_{ZGO} et d'épaisseur de silice notée e_{SiO_2} .

Le volume d'une particule de ZGO est exprimé de la manière suivante :

$$V_{\text{ZGO}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_{\text{ZGO}}}{2} \right)^3$$

Le volume de silice autour d'une particule peut s'écrire :

$$V_{\text{SiO}_2} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_{\text{ZGO}} + e_{\text{SiO}_2}}{2} \right)^3 - \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_{\text{ZGO}}}{2} \right)^3$$

Les masses volumiques de la silice et d'une particule de ZGO valent respectivement :

$$\begin{aligned} \rho_{\text{SiO}_2} &= 2 \text{ g/cm}^3 \\ \rho_{\text{ZGO}} &= 6,06 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

Il est donc possible de déterminer la masse d'une particule comme suit :

$$m_{\text{ZGO@SiO}_2} = \rho_{\text{ZGO}} V_{\text{ZGO}} + \rho_{\text{SiO}_2} V_{\text{SiO}_2}$$

Pour un même nombre de particules, on pèsera donc 3 mg de nanoparticules sans couche de silice, 4,7 mg de nanoparticules enrobées d'une couche de 3 nm de silice, 10 mg pour les nanoparticules enrobées d'une couche de silice de 5 nm et enfin 28,7 mg de nanoparticules enrobées d'une couche de 10 nm d'épaisseur.

Le nombre de nanobâtonnets d'or est déterminé à partir des spectres d'absorption UV (voir annexe 1, partie IV.2). Lors des mesures, il a été choisi de travailler avec un nombre de nanothermomètres dix fois plus important que celui de nanobâtonnets.

L'influence de la quantité relative entre les nanothermomètres et les nanosources de chaleur a également été étudiée. Aucune différence n'a été observée entre les mesures réalisées avec des ratios 10:1 et 5:1. En revanche, en-deçà de 5:1, c'est-à-dire pour une quantité de nanothermomètres fixe et un nombre de nanobâtonnets plus important, l'intensité de luminescence devient trop faible, conduisant à une qualité de mesure amoindrie. C'est pourquoi, toutes les mesures présentées dans le chapitre 4, qu'elles aient été effectuées en suspension ou sur des particules sous forme de poudre, ont été effectuées avec un rapport nanothermomètres:nanosources de chaleur de 10:1.

II. Caractérisations

Les mélanges de nanoparticules ont également été caractérisés par CryoTEM. L'observation des particules a été délicate notamment à cause du surfactant (le CTAB) qui cristallise en dessous de la température ambiante. Quelques clichés obtenus sont présentés figure A7.1. Ils montrent une hétéroagrégation des deux types de nanoparticules.

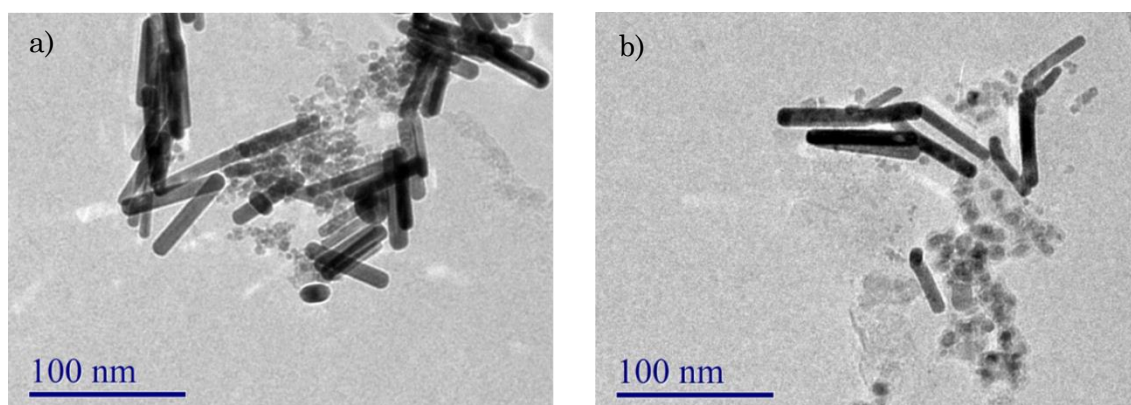


Figure A7.1 : Clichés CryoTEM de mélanges de nanobâtonnets d'or et de ZGO:Cr³⁺,Bi³⁺ - cal a) après destruction de la couche de silice et b) avec une couche de silice standard de 5 nm.

Résumé

L'étude de la variation des propriétés de luminescence en fonction de la température est une méthode très prometteuse pour mesurer la température. Des études récentes ont montré que les nanomatériaux permettaient une détermination locale et sans contact de la température. Une telle mesure trouverait des applications dans de nombreux domaines comme la médecine, l'aéronautique, la marine ou dans la compréhension de mécanismes en catalyse. Les nanoparticules de composition $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ sont de potentielles candidates du fait de leur haute sensibilité sur une large gamme de température. En effet, le temps de vie de luminescence dépend drastiquement de la température puisque les deux niveaux émetteurs $^4\text{T}_2$ and ^2E sont en équilibre thermique. Dans ces travaux, les propriétés de luminescence des nanoparticules de 10 nm de diamètre sont dans un premier temps optimisées dans le but d'améliorer leurs performances en tant que capteur thermique. Par la suite, dans l'optique de générer une élévation locale de température, des nanobâtonnets d'or sont synthétisés. Sous excitation, ces nanoobjets sont capables d'induire une élévation de température grâce à leurs propriétés plasmoniques. Après calibration des nanocapteurs, et mise en évidence de l'élévation de température par le biais d'une caméra thermique, les nanosources de chaleur et les nanothermomètres sont mis en contact dans le même milieu. La variation de la réponse du nanothermomètre est très prometteuse, c'est pourquoi ce type de système permettant une élévation de température précise et contrôlée est envisagé pour des applications dans des traitements hyperthermiques.

Abstract

The study of the variation of luminescent properties with temperature is one of the promising way to measure temperature. Recent studies showed that luminescent nanomaterials allow a local and contactless temperature determination. This could be very useful in many applications like medicine, aeronautic, and marine or in the understanding of catalytic mechanism. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ is a potential nanothermometer because of its high sensitivity on a large temperature range. Indeed, the luminescence lifetime is drastically dependent on temperature since the $^4\text{T}_2$ and ^2E emitted levels are in thermal equilibrium. In this study, we firstly optimized the luminescence properties of 10 nm in diameter nanoparticles with the aim of improving their capability as thermal nanosensor. In order to generate a local temperature increase, gold nanorods are then synthesized. Under an appropriate excitation, such gold nanoparticles may induce a heating due to their plasmonic properties. Once the calibration of the nanosensor is effective and the heat generation is highlighted by thermal camera pictures, both nanoheaters and nanothermometers were introduced in the same medium. The variation of the optical nanosensor response is promising. Thus this coupled system is considered as a potential candidate for hyperthermia treatments with a precise and controlled temperature.