



Elaboration de nanostructures cœur-couronne or-silice dopées par des ions lanthanides pour l'exaltation de la luminescence dans les fibres optiques de spécialité.

Laure Bertry

► To cite this version:

Laure Bertry. Elaboration de nanostructures cœur-couronne or-silice dopées par des ions lanthanides pour l'exaltation de la luminescence dans les fibres optiques de spécialité.. Chimie inorganique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT: . tel-00967580

HAL Id: tel-00967580

<https://theses.hal.science/tel-00967580>

Submitted on 29 Mar 2014

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

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

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux

Ecole doctorale : ED 397

Présentée par : **Laure Bertry**

**Elaboration de nanostructures cœur-couronne
or-silice dopées par des ions lanthanides pour
l'exaltation de la luminescence dans les fibres
optiques de spécialité.**

Directeur de thèse : Pr. Corinne Chanéac

Soutenue le 16 septembre 2013.

Devant la commission d'examen formée de :

Mme Agnès Maître
M. Serge Ravaine
M. Thierry Gacoin
M. Laurent Bigot
M. Alain Pastouret
Mme Corinne Chanéac
M. Olivier Durupthy

Professeur UPMC
Professeur Université Bordeaux I
Directeur de recherche CNRS
Chargé de recherche CNRS
Ingénieur de recherche Draka
Professeur UPMC
Maître de conférences UPMC

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Membre invité

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier chaleureusement Agnès Maître, Serge Ravaine, Thierry Gacoin, Laurent Bigot et Alain Pastouret qui ont accepté d'évaluer cette thèse, et ont montré à travers leurs nombreuses questions leur intérêt pour ce travail.

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, et je remercie sincèrement Clément Sanchez de m'y avoir accueillie.

Mes immenses remerciements vont bien sûr à Corinne Chanéac et Olivier Durupthy, duo de choc d'encadrants de thèse. Merci tout d'abord de m'avoir proposé ce projet de thèse. Bien que pas toujours facile, il s'est avéré très intéressant et formateur. Votre disponibilité et vos conseils avisés m'ont été d'une grande aide. Merci surtout pour tout ce que vous m'avez apporté, aussi bien scientifiquement qu'humainement ; pour nos longues discussions sur le passé, le présent, et surtout l'avenir ; et aussi pour toutes ces fois où (et oui, Corinne), vous aviez raison.

Merci également aux membres du projet Fenoptic, parmi lesquels :

- au LPCML, Anne-Marie Jurdyc, Bernard Champagnon, Alice Berthelot et Omar Benamara ;
- à l'ICB, Gérard Colas des Francs et Lucien Saviot ;
- chez Draka, Ekaterina Burov et Alain Pastouret, que je remercie tout particulièrement pour avoir piloté ce projet. De jalons en livrables, merci d'avoir suivi de près l'avancement de ce travail.

Merci à Angeline et Gauthier qui ont pris part à ce travail.

Un immense merci à Bruno Viana et Patrick Aschehoug sans qui les propriétés optiques des nanostructures n'auraient probablement jamais été caractérisées. Merci pour votre persévérance et vos précieux conseils. Merci également à Bruno Palpant pour les cours de plasmonique, à Emmanuel Fort pour nos discussions scientifiques, et à Olivier Loison pour les essais sur particule unique. Je souhaite également remercier Laurent Bigot pour tous ses efforts dans la détection de la luminescence de l'erbium et du néodyme, ainsi que Mohamed Bouazaoui et Hicham El Hamzaoui pour les tests de fibrage par voie sol-gel.

Parce que cette thèse n'a pas été uniquement un travail de recherche, je souhaite remercier Laure Bonhomme, Laurent Delannoy, Olivier Durupthy, Corinne Chanéac, Eric Marceau et Emilie Debaye qui m'ont donné l'occasion de goûter aux joies de l'enseignement. Merci pour leurs précieux conseils et leur confiance. Merci également à tous les étudiants qui ont croisé ma route et à qui j'espère avoir transmis le goût des sciences.

Un grand merci à tout le personnel du LCMCP pour son accueil chaleureux et pour ces trois années incroyables. Permanents ou non-permanents ; petits nouveaux ou anciens ; au 4^{ème}, au 3^{ème}, voire même au -2 ; que de bons moments partagés et de souvenirs ! Une pensée toute particulière pour le « C4-5 étendu ». Anne, Claire, Fabien, Julie et Kristell, je ne saurais trouver les mots pour vous dire à quel point ces années n'auraient pas été les mêmes sans vous (Julie arrête de pleurer !). Je n'oublierai jamais tous ces moments passés ensemble, et j'espère qu'il y en aura encore beaucoup d'autres, par exemple dans le futur palais de Fabien !

Je remercie finalement ma famille et mes amis pour leur soutien sans faille, notamment ceux qui ont fait le déplacement pour m'accompagner lors de cette folle journée de soutenance, et tout particulièrement mes parents, Fanny et André pour la préparation du pot. Merci également aux gentilles petites mains qui ont aidé à l'installer. Et un grand merci à Matthieu pour son soutien durant toutes ces années (parfois à distance !). A charge de revanche !

Cette liste n'est bien sûr pas exhaustive tant chaque personne que j'ai croisé durant ces trois années m'a apporté un peu d'aide, de courage ou de moments forts. Merci à tous donc, et merci également à mes hypothétiques futurs lecteurs qui, j'en suis sûre, ne s'arrêteront pas à ces deux pages de remerciements !

Table des matières

Introduction générale	7
Chapitre I: Problématique	13
I-1. Le contexte des fibres optiques	14
I-1.1. Problématique de l'atténuation du signal	14
I-1.2. Amplificateurs optiques et fibres dopées	15
I-2. Propriétés optiques des ions lanthanides	16
I-2.1. Généralités sur les lanthanides	16
I-2.2. Difficultés d'approvisionnement	16
I-2.3. Propriétés de luminescence	17
I-2.4. Extinction de luminescence par concentration	18
I-2.5. Extinction de luminescence par couplage aux groupements OH	19
I-2.6. Sensibilisation à l'absorption	20
I-3. Exaltation de fluorescence par les nanoparticules métalliques	21
I-3.1. Résonance de plasmon de surface des nanoparticules métalliques	21
I-3.2. <i>Surface Enhanced Raman Scattering</i> , ou SERS	26
I-3.3. Principes théoriques de l'exaltation de fluorescence	27
I-3.4. Réalisations expérimentales : quelques exemples	28
I-4. Cahier des charges pour une application fibre optique	31
I-4.1. Nanostructure multicouche idéale	31
I-4.2. Cœur métallique	32
I-4.3. Couronnes tampon et couronnes dopées	32
I-5. Conclusion	33
Chapitre II: Elaboration de nanostructures cœur-couronne or-silice dopées par des ions lanthanides 43	
II-1. Synthèse de nanoparticules d'or en solution	44
II-1.1. Généralités	44
II-1.2. Contrôle de la taille	45
II-1.3. Contrôle de la forme	46
II-2. Nanoparticules d'or sphériques	48
II-2.1. Méthode de Törkevich	49
II-2.2. Synthèse par ensemencements successifs	53
II-2.3. Exaltation par les nanoparticules d'or sphériques	55
II-3. Nanoparticules d'or anisotropes	56
II-3.1. Faibles rapports d'aspect	57
II-3.2. Rapports d'aspect plus élevés	60
II-3.3. Exaltation par les nanobâtonnets d'or	62
II-4. Dépôt de couronnes de silice	63
II-4.1. Stratégies de dépôt de couronnes de silice	64
II-4.2. Procédé sol-gel et hétérocondensation	65
II-4.3. Fonctionnalisation de la surface	67
II-4.4. Dépôt de fines couronnes de silice dans l'eau	68
II-4.5. Couronnes de silice épaisses autour des nanobâtonnets d'or	71
II-4.6. Couronnes de silice épaisses autour des nanosphères d'or	73

II-4.7. Conséquence sur les propriétés optiques des suspensions	76
II-4.8. Conclusion sur le dépôt de couronnes de silice pure	77
II-5. Dopage par des ions luminescents	78
II-5.1. Stratégie de dopage en solution	79
II-5.2. Taux de dopage accessibles	80
II-5.3. Etat de condensation des couronnes de silice	81
II-6. Réalisation de références optiques	83
II-6.1. Stratégies envisagées	84
II-6.2. Dissolution des cœurs métalliques	85
II-6.3. Nanostructures cœur-couronne creuses	85
II-7. Conclusion sur les nanostructures disponibles	88
Chapitre III: Réalisation de matrices composites modèles de silice.....	97
III-1. Mise au point d'une matrice silice de référence	98
III-1.1. Monolithes de silice sol-gel	98
III-1.2. Densification par recuit	100
III-1.3. Quantification des groupements silanols résiduels	102
III-2. Etude de la luminescence dans les matrices de silice sol-gel	105
III-2.1. Dopage par des ions lanthanides	105
III-2.2. Luminescence de l'euporium (III)	107
III-2.3. Evolution des propriétés optiques avec le taux de dopage en Eu (III)	110
III-2.4. Luminescence des autres ions lanthanides	113
III-3. Réalisation de matrices de silice composites	114
III-3.1. Incorporation des nanostructures métalliques	115
III-3.2. Propriétés optiques des matrices composites	116
III-3.3. Défauts luminescents dans les monolithes	117
Chapitre IV: Etude du couplage entre l'euporium (III) et les nanosphères d'or	125
IV-1. Instrumentation optique et conditions opératoires	126
IV-1.1. Mesure de l'émission de luminescence	126
IV-1.2. Excitation par un laser pulsé	129
IV-1.3. Spectres d'excitation	131
IV-1.4. Durées de vie de la luminescence	131
IV-2. Extinction de luminescence à très faible distance de couplage	132
IV-2.1. Nanostructures étudiées	132
IV-2.2. Propriétés optiques	133
IV-3. Vers une exaltation de la luminescence	135
IV-3.1. Description des nanostructures	135
IV-3.2. Propriétés optiques	137
IV-3.3. Discussion	140
Chapitre V: Incorporation des nanostructures dans des fibres optiques	149
V-1. Procédé MCVD de la société Draka	150
V-1.1. Fabrication des fibres optiques silice	150
V-1.2. Apport des nanoparticules aux fibres dopées lanthanides	151
V-2. Incorporation de nanostructures métalliques par procédé MCVD	152
V-2.1. Précipitation <i>in situ</i> de nanoparticules d'or	152

V-2.2. Incorporation de nanostructures pré-synthétisées.....	155
V-2.3. Bilan des essais de dopage des cœurs de fibres optiques silice MCVD	157
V-2.4. Procédé de réalisation de fibres optiques par voie sol-gel	158
Conclusion et perspectives.....	163
Annexe A : Matériel et méthodes.....	173
A-1. Spectroscopie d'absorption	173
A-2. Microscopie électronique à transmission.....	173
A-3. Résonance magnétique nucléaire ^{29}Si à l'état solide	173
A-3.1. Brefs rappels théoriques.....	173
A-3.2. Paramètres expérimentaux	174
A-4. Emission de luminescence et diffusion Raman	174
A-5. Photoluminescence sous excitation pulsée.....	175
Annexe B : Protocole complet d'enrobage par la silice.....	177
B-1. Nanoparticules d'or sphériques de 50 nm de diamètre.....	177
B-2. Nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect 3 (10 nm x 30 nm).....	178
Annexe C : Enrobage par la silice de nanoparticules d'or commerciales et de nanoparticules d'argent 181	
C-1. Nanoparticules d'or commerciales de la société BBI International	181
C-2. Nanoparticules sphériques d'argent.....	181
Annexe D : Synthèse de nanoparticules de silice par voie Stöber	183

Introduction générale

Introduction générale

Ce travail de thèse concerne l'élaboration de nanostructures cœur-couronne plasmoniques luminescentes pour des applications dans le domaine des fibres optiques. Il a été réalisé au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) sous la direction de Pr. Corinne Chanéac et le co-encadrement du Dr. Olivier Durupthy. La thèse se positionne dans le cadre du projet ANR Fenoptic qui se déroule en collaboration avec le laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne à Dijon (ICB), le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de Lyon (LPCML), et la société Draka – Prysmian Group.

Le point de départ de ce travail est le constat de la faible efficacité des fibres optiques de spécialité dopées par des ions lanthanides. De telles fibres, élaborées industriellement par la société Draka, sont utilisées pour réaliser des capteurs, des lasers ou des amplificateurs optiques pour les télécommunications. En fonction de l'application visée, différents ions lanthanides parmi lesquels l'erbium, l'euprimum, l'ytterbium ou le néodyme sont incorporés dans les cœurs de fibres optiques silice afin d'apporter des propriétés de luminescence. Les performances des fibres optiques dopées par des ions de terres rares sont néanmoins limitées par la faible brillance des ions lanthanides et les faibles taux de dopage accessibles dans les cœurs de fibres.

Ces dernières années, diverses stratégies ont été mises en place afin d'améliorer l'efficacité énergétique des fibres optiques dopées. L'une d'elle a été développée conjointement entre Draka et le LCMCP. Elle consiste en l'incorporation dans les cœurs de fibres optiques silice de nanoparticules d'alumine dopées par des ions erbium [1]. Cette technologie innovante basée sur l'élaboration et le dopage de nanoparticules d'oxydes en solution, suivis de leur incorporation dans des cœurs de fibres optiques permet d'augmenter les taux de dopage en ions lanthanides accessibles dans les cœurs de fibres silice. L'efficacité énergétique des amplificateurs optiques ainsi obtenus est significativement améliorée mais reste limitée par la faible brillance des ions lanthanides.

C'est dans ce contexte que le projet ANR Fenoptic vise à exploiter les propriétés plasmoniques de nanoparticules métalliques incorporées dans des fibres optiques dopées par des ions lanthanides. Les nanostructures métalliques sont caractérisées par une résonance de plasmon de surface qui correspond à l'oscillation collective des électrons de conduction du métal sous l'effet d'une onde électromagnétique incidente de fréquence bien choisie. Ce phénomène induit un renforcement local du champ électromagnétique à proximité immédiate des particules métalliques. Diverses études théoriques et expérimentales ont montré qu'il était possible de mettre à profit cette amplification du champ électromagnétique pour exalter les propriétés de luminescence d'ions lanthanides situés à proximité d'une surface métallique [2,3]. Ce phénomène d'exaltation de la luminescence n'a encore jamais été exploité dans des fibres optiques.

Les objectifs principaux du projet Fenoptic sont donc doubles. D'une part, il s'agit d'évaluer le bénéfice apporté aux fibres optiques par ces phénomènes d'exaltation de la luminescence par les particules métalliques. Ceci suppose de développer une bonne compréhension de l'interaction entre les particules métalliques, la lumière, et les ions luminescents. D'autre part, l'incorporation de nanostructures métalliques dans les cœurs des fibres optiques silice constitue un verrou technologique important. La problématique de

la compatibilité des particules métalliques avec un procédé industriel haute température est particulièrement critique. Un effort particulier sera donc fourni afin de valider la réalisation de fibres optiques silice dopées par des nanoparticules métalliques suivant des procédés industriels.

Ce projet innovant est intrinsèquement pluridisciplinaire. Il s'appuie sur une étroite collaboration entre quatre partenaires d'expertises complémentaires :

- **Draka**, industriel spécialiste des fibres optiques qui détient des procédés uniques de fabrication de fibres optiques silice dopées par des ions lanthanides ;
- **le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents**, spécialisé notamment dans la caractérisation optique des matériaux amorphes et luminescents ;
- **l'Institut Carnot de Bourgogne**, qui intervient dans ce projet dans le domaine de la simulation numérique de la réponse optique des nanostructures métalliques ;
- **et le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris**, qui possède des compétences reconnues dans le domaine de la synthèse et de la mise en forme de nanomatériaux par chimie douce.

Cette thèse a été réalisée au LCMCP et a pour objectif l'élaboration de nanostructures métalliques luminescentes compatibles avec les objectifs du projet Fenoptic. Ces nanostructures doivent en particulier permettre d'évaluer l'efficacité de l'exaltation de la luminescence des ions lanthanides par les particules métalliques. Elles devront donc permettre un contrôle fin des différents paramètres évalués comme critiques pour l'application au sein du consortium. Des nanostructures multicouches de type cœur-couronne seront élaborées, et leurs différentes caractéristiques morphologiques ajustées dans une large gamme. En particulier, les synthèses sont susceptibles d'être orientées par les calculs numériques menés à l'ICB sur l'interaction entre les nanoparticules métalliques et les ions lanthanides. Afin de caractériser les propriétés optiques des nanostructures, celles-ci devront être mises en forme dans des matrices amorphes compatibles avec les équipements de mesure disponibles au LPCML. Enfin, le choix des protocoles de synthèse mis en œuvre sera guidé par la contrainte d'une incorporation dans des fibres optiques silice industrielles, et des essais de compatibilité des nanostructures avec le procédé de fibrage Draka seront réalisés.

De manière plus générale, nous verrons que la réalisation de ces nanostructures composites complexes requiert la maîtrise de la condensation hétérogène de la silice en solution autour des cœurs métalliques, et du dopage de la silice par des ions de terres rares. Un soin tout particulier sera donc porté à la compréhension fine des phénomènes mis en jeu. De plus, l'analyse des propriétés optiques des systèmes couplés métal-ion lanthanide nécessite une bonne compréhension préalable des propriétés optiques de chacun des systèmes pris séparément. Une telle étude repose nécessairement sur un choix d'outils spectroscopiques sensibles et sur des analyses comparatives entre échantillons de référence et d'intérêt. Un effort tout particulier sera donc fourni pour élaborer des matériaux de référence performants.

Le premier chapitre de ce manuscrit consiste en une présentation de la problématique scientifique et technique de ce travail. Le contexte de la faible efficacité des fibres optiques dopées par des ions lanthanides y est détaillé, ainsi que le principe de l'exaltation de la luminescence par des particules métalliques. Une étude bibliographique non exhaustive

permet enfin d'appréhender les paramètres critiques qui contrôlent ces phénomènes d'exaltation, et de présenter les nanostructures multicouches originales envisagées afin de contrôler finement chacun de ces paramètres.

Nous nous intéressons au chapitre II à la réalisation par chimie douce des nanostructures multicouches luminescentes. Leur élaboration par un procédé multi-étape ascendant permet de contrôler finement l'ensemble des paramètres critiques identifiés au chapitre I.

Ces nanostructures sont ensuite incorporées dans des matrices composites silice de référence dont la réalisation et la caractérisation physico-chimique sont présentées au chapitre III.

Le chapitre IV est quant à lui dédié à l'étude de la luminescence de l'euporium (III) dans des nanostructures multicouches sphériques. La pertinence des phénomènes d'exaltation de la luminescence des ions lanthanides par les nanoparticules métalliques y est discutée dans le contexte d'une application aux fibres optiques de spécialité.

Finalement, la possibilité d'insérer des nanostructures métalliques dans des fibres optiques par un procédé de fibrage industriel est évaluée au chapitre V. Trois voies de dopage des cœurs silice de fibres optiques sont présentées.

Bibliographie

1. Boivin, D.; Pastouret, A.; Burov, E.; Gonnet, C.; Cavani, O.; Lempereur, S.; Sillard, P.; Performance characterization of new erbium-doped fibers using MCVD nanoparticle doping process. *Proc. of Spie* **2011**, 7914, 791423.
2. Anger, P.; Bharadwaj, P.; Novotny, L.; Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 3.
3. Fukushima, M.; Managaki, N.; Fujii, M.; Yanagi, H.; Hayashi, S.; Enhancement of 1.54- μm emission from Er-doped sol-gel SiO₂ films by Au nanoparticles doping. *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 024316.

I-1. Le contexte des fibres optiques	14
I-1.1. Problématique de l'atténuation du signal	14
I-1.2. Amplificateurs optiques et fibres dopées	15
I-2. Propriétés optiques des ions lanthanides.....	16
I-2.1. Généralités sur les lanthanides	16
I-2.2. Difficultés d'approvisionnement.....	16
I-2.3. Propriétés de luminescence.....	17
I-2.4. Extinction de luminescence par concentration	18
I-2.5. Extinction de luminescence par couplage aux groupements OH	19
I-2.6. Sensibilisation à l'absorption	20
I-3. Exaltation de fluorescence par les nanoparticules métalliques	21
I-3.1. Résonance de plasmon de surface des nanoparticules métalliques	21
I-3.1.1. Généralités	21
I-3.1.2. Sensibilité de la résonance de plasmon de surface	22
I-3.1.3. Amplification des champs électromagnétiques locaux	25
I-3.2. <i>Surface Enhanced Raman Scattering</i> , ou SERS	26
I-3.3. Principes théoriques de l'exaltation de fluorescence.....	27
I-3.4. Réalisations expérimentales : quelques exemples	28
I-3.4.1. Généralités	28
I-3.4.2. Mauvais luminophores et « <i>radiating plasmon</i> »	29
I-3.4.3. Bons luminophores	30
I-3.4.4. Différentes configurations étudiées	30
I-4. Cahier des charges pour une application fibre optique.....	31
I-4.1. Nanostructure multicouche idéale	31
I-4.2. Cœur métallique	32
I-4.3. Couronnes tampon et couronnes dopées	32
I-5. Conclusion	33

L'objectif de ce travail est de réaliser des nanostructures couplant efficacement un cœur métallique avec des ions luminescents, et de les insérer dans des fibres optiques afin d'en amplifier les propriétés optiques.

Le point de départ de cette thèse est le constat de la faible efficacité des fibres optiques dopées par des ions lanthanides, et notamment des amplificateurs optiques. Ce chapitre a pour but de présenter le contexte scientifique et technique de ce travail ainsi que de justifier la structure des matériaux envisagés pour cette étude.

I-1. Le contexte des fibres optiques

I-1.1. Problématique de l'atténuation du signal

Les fibres optiques sont des fils de verre ou de plastique très fins qui permettent de propager des signaux optiques à haut débit sur de très longues distances. Apparues dans les années 1970, elles sont désormais utilisées pour le transport de l'information, l'éclairage, les capteurs, les lasers et les effets thermiques ; dans des domaines aussi variés que la médecine, la signalisation, la soudure et bien sûr les télécommunications [1].

Fondée en 1910 par Alcatel-Lucent et séparée de la maison mère en 2007, la société néerlandaise **Draka**, qui pilote le projet ANR Fenoptic, a récemment été rachetée par l'italien Prysmian pour former le leader mondial des câbles. Outre les câbles pour l'énergie, les infrastructures et l'industrie, Draka possède une large gamme de fibres optiques dédiées aux télécommunications, ou à des marchés de spécialité comme le secteur médical. Sur les 180 millions de kilomètres de fibres optiques consommés chaque année, le groupe assure 18 % de la production mondiale. Dans le cadre du projet Fenoptic, nous nous intéressons principalement à la technologie de fibres optiques silice. Draka maîtrise un procédé unique de fibrage par MCVD, *Modified Chemical Vapor Deposition*, pour la fabrication de telles fibres. L'usine de production de Douvrin, près de Lens, est la plus grande d'Europe et fabrique chaque jour plus de 50 000 kilomètres de fibres optiques silice pour les télécommunications, soit la moitié de la production mondiale de Draka [2].

Les principaux avantages des fibres optiques dans le domaine des télécommunications, par rapport aux traditionnels câbles de cuivre, sont leur faible coût, leur mise en œuvre aisée, leur faible atténuation linéique, leur large bande passante et les hauts débits d'information qu'elles supportent [3]. Néanmoins, aussi faible soit-elle, l'atténuation du signal au cours de sa propagation constitue un risque important de perte d'information.

La Figure I-1 présente le spectre d'atténuation d'une fibre optique silice communément utilisée en télécommunications. On remarque notamment, aux faibles longueurs d'onde, une décroissance attribuable à la diffusion Rayleigh par le matériau constitutif du cœur de la fibre. Vers $1,39\ \mu\text{m}$, l'absorption par les groupements OH résiduels de la silice produit une atténuation importante de l'ordre de 10 dB/km. Afin de propager des signaux sur de longues distances sans perte d'information, des ondes porteuses de longueurs d'onde comprises dans l'une des trois fenêtres de transparence repérées en rouge sur la Figure I-1 sont donc utilisées. On note notamment un minimum d'absorption à $1,55\ \mu\text{m}$, longueur d'onde utilisée pour les télécommunications.

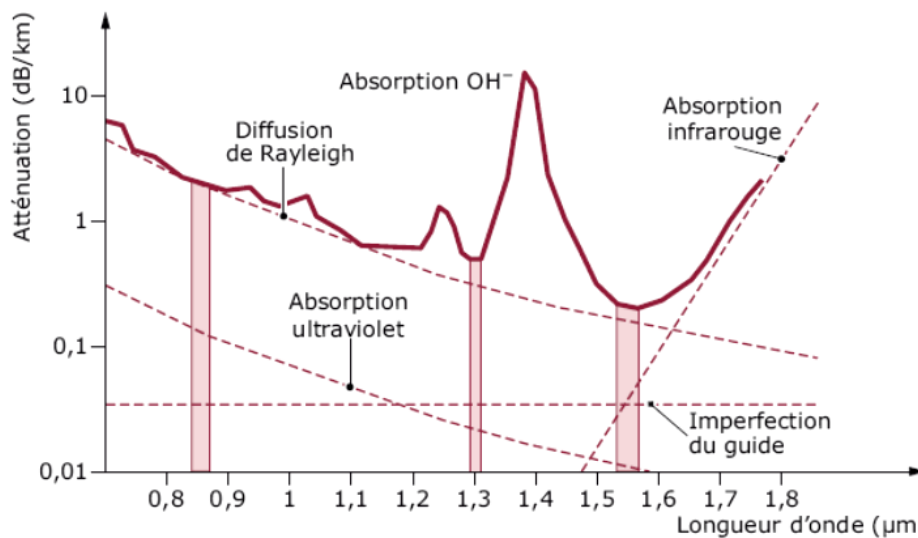


Figure I-1: Courbe d'atténuation d'une fibre optique silice monomode. Les zones colorées en rouge correspondent aux trois fenêtres de télécommunications. D'après [4].

Néanmoins, même à 1,55 μm , des pertes non nulles de l'ordre de 0,2 dB/km conduisent inévitablement à une atténuation du signal qui induit une perte d'information pour de très grandes longueurs de propagation. Il est donc nécessaire de ré-amplifier régulièrement le signal au cours de sa propagation, par voie électronique ou optique. Parmi les amplificateurs optiques, on distingue les amplificateurs à effet Raman, basés sur la génération d'effets non linéaires dans les fibres, et les amplificateurs à fibres dopées terres rares sur lesquels porte cette étude.

I-1.2. Amplificateurs optiques et fibres dopées

Les amplificateurs optiques à fibre dopée, dont le schéma de principe est illustré sur la Figure I-2, fonctionnent par émission stimulée. La portion de fibre dopée est pompée optiquement par un laser de manière à créer une inversion de population au niveau des ions luminescents. Au passage du faisceau lumineux dans la portion de fibre dopée, le signal est amplifié par émission stimulée à la même longueur d'onde. Typiquement, en télécommunications, une vingtaine de mètres de fibre dopée sont positionnés tous les 50 km de propagation environ.

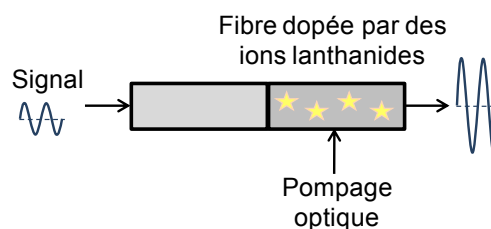


Figure I-2: Principe de fonctionnement des amplificateurs optiques à fibre dopée par des ions lanthanides.

Les éléments dopants sont le plus souvent les ions erbium (III) car la bande d'émission $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ à 1,53 μm coïncide avec la troisième fenêtre de télécommunications. Dans ce cas, le pompage peut être réalisé à 980 nm ou à 1480 nm. La nature de l'ion dopant peut néanmoins être adaptée en fonction de l'application visée. Les lasers à fibres dopées

ytterbium (III) sont notamment particulièrement bien adaptés aux lasers de puissance utilisés en milieu industriel pour la soudure ou la gravure [1].

Quelle que soit l'application visée, les spécificités de la fibre dopée sont directement liées aux caractéristiques spectroscopiques de l'ion dopant. Nous allons donc revenir brièvement sur les propriétés de luminescence des ions lanthanides.

I-2. Propriétés optiques des ions lanthanides

I-2.1. Généralités sur les lanthanides

Les lanthanides sont les éléments chimiques de numéros atomiques allant de 58 pour le cérium à 71 pour le lutécium. Ils sont caractérisés par une sous-couche 4f partiellement remplie. De part leurs propriétés physiques et chimiques très proches, l'yttrium ($Z = 39$) et le scandium ($Z = 21$) sont généralement regroupés avec les lanthanides et le lanthane ($Z = 57$) pour former les terres rares.

Les ions de terres rares sont pour la plupart au degré d'oxydation + III et leur structure électronique est $[Xe] 6s^0 4f^n 5d^0$. Les électrons des orbitales 4f, profondes, sont écrantés par ceux des orbitales 5s et 5p pleines, et sont donc assez peu sensibles à l'environnement local. Cela confère aux ions lanthanides des propriétés optiques quasiment indépendantes de l'environnement, qui sont notamment mises à profit dans les domaines de l'éclairage. Les terres rares sont également utilisées pour fabriquer des aimants permanents (néodyme – fer – bore), des batteries (lanthane dans les accumulateurs NiMH) ou des suspensions de polissage (oxydes de cérium (IV)) [5].

I-2.2. Difficultés d'approvisionnement

Contrairement à ce que l'on pourrait croire, les terres rares sont assez répandues dans la nature, même si leur abondance dans la croûte terrestre varie notablement d'un composé à l'autre : 33 ppm pour l'yttrium et 1,2 ppm pour l'euprécium ; comparé à 15 ppm pour le plomb par exemple [6]. Cependant, les minerais sont peu concentrés et très dispersés à travers le globe, et les lanthanides sont ainsi très difficiles à purifier. L'exploitation des minerais de terres rares est donc coûteuse et pose de nombreux problèmes écologiques puisqu'elle nécessite l'utilisation massive d'acides et de bases et s'accompagne de la formation de grandes quantités de déchets faiblement radioactifs.

A ces difficultés techniques et technologiques s'ajoutent des contraintes géopolitiques et stratégiques. La Chine possède plus de 30 % des réserves mondiales de terres rares et produisait à elle seule en 2010 près de 97 % des besoins mondiaux. Les faibles prix pratiqués par les producteurs chinois ne permettaient en effet pas aux industries occidentales de développer des outils de production compétitifs satisfaisants aux standards éthiques et écologiques en vigueur. Cependant, depuis 2010 et l'explosion des besoins internes chinois en terres rares, la Chine a réduit ses exportations et augmenté ses tarifs de près de 9 % [6], ce qui a créé de vives inquiétudes quant à l'approvisionnement en ces éléments. En réponse, la plupart des nations ont relancé leurs capacités de production, et motivé des programmes de recyclage et de valorisation des déchets recyclés.

I-2.3. Propriétés de luminescence

La grande majorité des ions lanthanides possède des propriétés de luminescence, c'est-à-dire qu'ils ont la capacité d'émettre de la lumière par désexcitation radiative à partir d'un état électronique excité. Il s'agit plus particulièrement d'un phénomène de photoluminescence car l'excitation est provoquée par une radiation lumineuse incidente. La radiation émise est généralement située dans le visible, par exemple rouge pour l'euprômium (III), verte pour le terbium ou encore bleu pour le tamarium ; mais peut se décaler jusque dans le proche-infrarouge. C'est notamment le cas pour l'erbium, le praséodyme ou le néodyme. Cette large gamme spectrale accessible, combinée à la faible sensibilité des transitions à l'environnement local, font la force des ions lanthanides par rapport à d'autres composés luminescents tels que les colorants organiques, les ions de métaux de transition ou les nanocristaux de semi-conducteurs.

Le diagramme d'énergie des ions lanthanides trivalents substitués dans un cristal de LaCl_3 a été déterminé expérimentalement par Dieke. Du fait de la faible sensibilité des niveaux d'énergie 4f à l'environnement local, ces diagrammes sont directement transposables à la majorité des matrices et permettent de comprendre les propriétés optiques des matériaux. Ils sont présentés sur la Figure I-3.

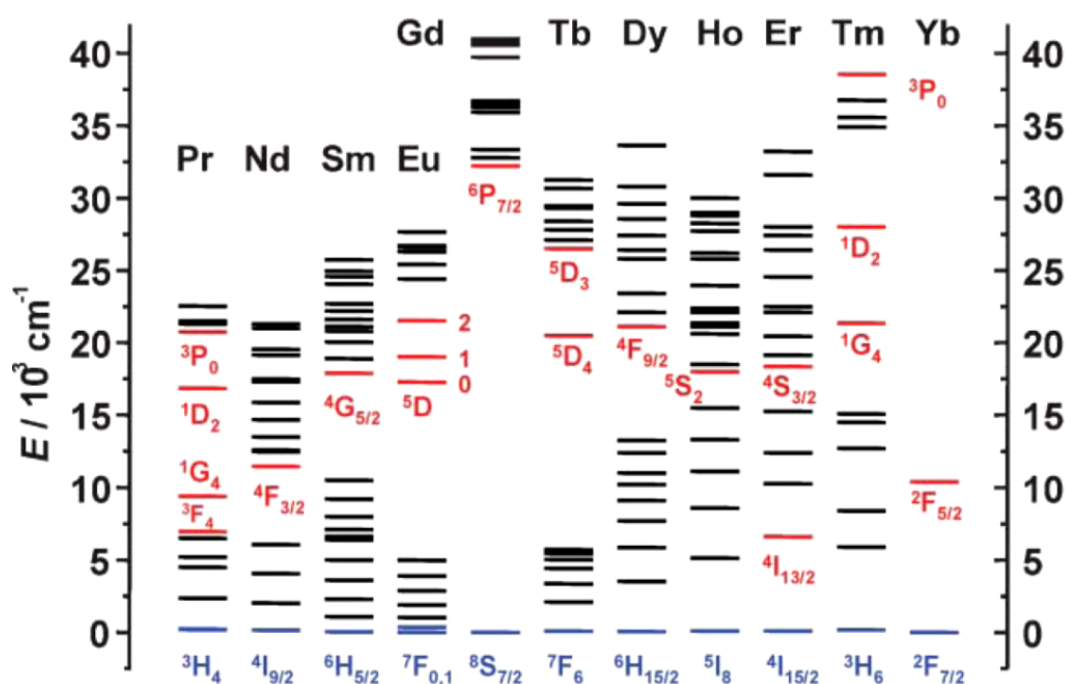


Figure I-3: Diagramme d'énergie partiel des ions lanthanides (III). Les niveaux émetteurs sont indiqués en rouge, et le niveau fondamental en bleu. D'après [7].

L'émission de luminescence se décompose en trois étapes successives :

- **l'absorption** de la radiation incidente par un électron qui est promu dans un état excité, caractérisée par une section efficace d'absorption σ_{abs} définie comme le rapport entre la puissance absorbée par l'élément luminescent et la puissance véhiculée par la radiation incidente par unité de surface,
- d'éventuelles **désexcitations non radiatives** vers le niveau émetteur, par couplage avec les phonons de la matrice environnante,

- et enfin **l'émission d'une radiation** depuis le niveau émetteur, caractérisé par une durée de vie τ et un rendement quantique d'émission Q .

Nous verrons au chapitre III que les transitions entre configurations 4f sont interdites par parité, et que la plupart d'entre elles sont également interdites de spin. De ce fait, la durée de vie des niveaux émetteurs est assez longue, généralement de l'ordre de la milliseconde.

Le **rendement quantique d'émission** est défini comme $Q = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nr}} \text{ avec } \Gamma_{rad} \text{ le}$ taux de décroissance radiative et Γ_{nr} le taux de décroissance non radiative. Par définition, le temps de vie du niveau émetteur est donné par $\tau = \frac{1}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nr}}$.

Pour les ions lanthanides, le rendement quantique intrinsèque d'émission est très élevé, et même égal à 1 par exemple pour l'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ de Eu (III) dans Y_2O_3 [8]. Il n'existe donc aucun phénomène non radiatif depuis le niveau 5D_0 dans cette matrice. Néanmoins, d'autres processus, dits d'extinction de luminescence, peuvent contribuer à limiter l'intensité de luminescence émise par un ion lanthanide.

I-2.4. Extinction de luminescence par concentration

Aux faibles taux de dopage en ions lanthanides, l'intensité de luminescence varie linéairement avec la concentration, conformément à la loi de Beer-Lambert. Néanmoins, au-delà d'une certaine concentration, une diminution de l'émission, appelé **extinction de luminescence par concentration**, est observée expérimentalement. Ce phénomène provient de transferts d'énergie entre ions luminescents suffisamment proches les uns des autres. Il est donc gouverné par la distance moyenne entre ions lanthanides. La composition chimique de la matrice et la nature des ions luminescents, mais aussi les procédés de fabrication mis en œuvre, et notamment la température, influent significativement sur la qualité de la répartition des ions lanthanides dans le matériau, et donc sur la concentration limite d'extinction. La Figure I-4 illustre les conséquences de l'extinction par concentration sur l'intensité de luminescence des ions erbium dans un cristal de CaF_2 . L'extinction apparaît dès 35 % mol et au-delà de 50 % mol, plus aucun signal n'est détecté. Elle se traduit également expérimentalement par une diminution drastique de la **durée de vie** du niveau émetteur.

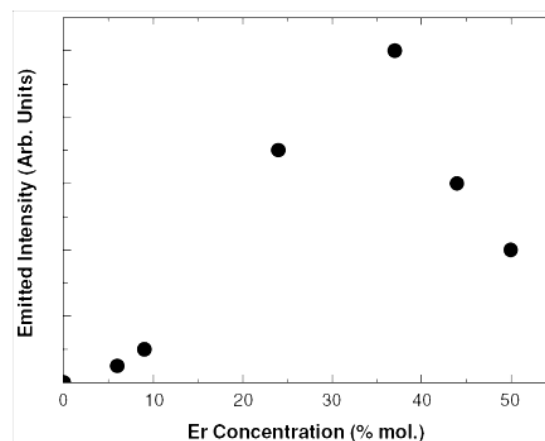


Figure I-4 : Intensité de luminescence à 1,55 µm des ions erbium (III) dispersés dans un cristal de CaF_2 en fonction de la concentration en ions erbium. D'après [9].

L'extinction de luminescence par concentration peut provenir de deux mécanismes de transferts d'énergie, illustrés sur la Figure I-5 [9,10]:

- une **migration d'énergie** entre ions luminescents suffisamment proches augmente la probabilité de rencontrer un défaut ou une impureté capable de dissiper cette énergie sous forme de vibration dans la matrice.
- Un **transfert d'énergie résonant** de type Förster, par un mécanisme de relaxation croisée entre un ion donneur et un ion accepteur, génère un état excité non radiatif, ou radiatif à une autre longueur d'onde.

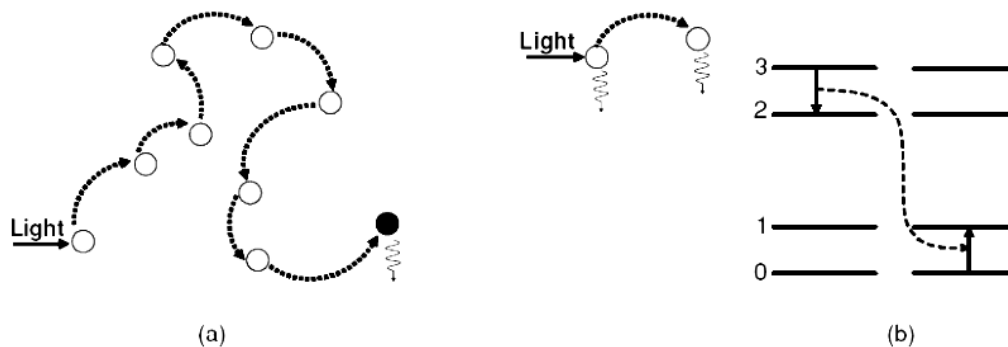


Figure I-5: Représentation schématique des deux mécanismes impliqués dans l'extinction de luminescence par concentration : (a) migration d'énergie le long d'une chaîne d'ions luminescents puis désexcitation non radiative au niveau d'un défaut dans le réseau (point noir), et (b) relaxation croisée par transfert d'énergie résonant. D'après [9].

Ces transferts d'énergie peuvent être mis à profit pour exalter le signal de luminescence dans le cas d'un co-dopage par un ion sensibilisant (voir paragraphe I-2.6). Ils sont également à l'origine des processus d'*up-conversion*, dans lesquels un ion peut « grimper l'échelle des niveaux d'énergie » pour émettre une radiation de longueur d'onde plus courte que le faisceau incident. L'*up-conversion* de l'erbium (III) est notamment mise à profit pour des applications lasers ou photovoltaïques [11,12], mais constitue un phénomène d'extinction de luminescence dans la plupart des applications sur fibre optique [13].

Dans le cas de l'émission spontanée d'un ion luminescent dans une matrice fortement dopée, ces phénomènes conduisent inévitablement à une extinction du signal d'émission. Ainsi, pour l'euprécium (III) à de très fortes concentrations, les phénomènes de relaxation croisée résonante entre un accepteur A et un donneur D conduisent à une extinction totale de l'émission depuis le niveau 5D_1 suivant le transfert d'énergie schématisé ainsi [14] : $^5D_1(D) + ^7F_0(A) \rightarrow ^5D_0(D) + ^7F_6(A)$.

Ces phénomènes d'extinction de luminescence par concentration limitent grandement les **taux de dopage accessibles** en ions lanthanides et constituent donc un premier verrou quant à l'augmentation du rendement d'émission d'un matériau.

I-2.5. Extinction de luminescence par couplage aux groupements OH

Même aux faibles concentrations en ions de terres rares, la luminescence peut être fortement éteinte par des désexcitations non radiatives d'origine vibrationnelle. L'écart énergétique entre le niveau émetteur et le fondamental, situé dans le visible ou le proche-infrarouge selon les ions, est en effet assez proche des énergies impliquées dans la vibration

de certains groupements chimiques. C'est notamment le cas du **vibrateur OH** que l'on retrouve dans de nombreuses molécules organiques et certains solvants, mais aussi dans les réseaux d'oxydes non parfaitement condensés [12,15].

La fréquence de vibration de la liaison OH est de l'ordre de 3000 cm^{-1} , soit du même ordre de grandeur que l'énergie de la transition entre le niveau émetteur $^4I_{11/2}$ de l'erbium (III) et le niveau non émetteur immédiatement inférieur. Dans ce cas, une désexcitation non radiative se produira donc en présence d'un vibrateur OH seulement. Le signal d'émission de l'erbium (III) peut ainsi être totalement éteint en présence de quelques groupements hydroxyles résiduels dans le solide.

La probabilité de désexcitation non radiative varie comme $\exp(-\Delta E/h\nu_{max})$ avec ΔE l'énergie de la transition entre le niveau émetteur et le niveau immédiatement inférieur, et $h\nu_{max}$ l'énergie maximale des phonons dans la matrice, à savoir celle du vibrateur OH dans le cas des oxydes. On comprend donc que plus l'écart entre les niveaux électroniques est élevé, moins les phénomènes non radiatifs sont importants. En particulier, quatre vibrateurs OH doivent être présents à proximité d'un ion europium (III) afin d'éteindre la bande d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. L'europium (III) est donc moins sensible aux groupements OH résiduels que l'erbium.

La présence de groupements hydroxyles résiduels dans les matrices incorporant des ions lanthanides, et notamment dans la silice, constitue donc une limitation supplémentaire au rendement d'émission des matériaux.

I-2.6. Sensibilisation à l'absorption

Si les rendements quantiques d'émission sont généralement très proches de 1 pour les ions lanthanides, les **sections efficaces d'absorption** sont quant à elles très faibles. Elle est par exemple de l'ordre de $5 \times 10^{-25}\text{ m}^2$ pour l'erbium à $1,53\text{ }\mu\text{m}$ [16], contre $4 \times 10^{-20}\text{ m}^2$ environ pour une molécule de rhodamine à 540 nm [17]. Finalement, la brillance des ions lanthanides, définie comme le produit de σ_{abs} par Q, est très faible. Puisque les taux de dopage accessibles en ions lanthanides sont également limités, le rendement d'émission global d'un matériau ne pourra être augmenté qu'en facilitant l'excitation des ions.

Dans la plupart des applications optiques courantes des ions lanthanides, on met donc à profit des transferts d'énergie depuis des **espèces sensibilisantes** vers les ions luminescents. Ces espèces sont généralement :

- d'autres ions comme $\text{Eu}^{(III)}$ et $\text{Bi}^{(III)}$ pour sensibiliser $\text{Eu}^{(III)}$, ou encore un co-dopage au $\text{Ce}^{(III)}$ pour exalter l'absorption du $\text{Tb}^{(III)}$ [15,18],
- le milieu hôte, par exemple les vapeurs de mercure dans les lampes à décharge, ou la matrice de vanadate ou de phosphate d'yttrium dans les lampes fluorocompactes [9,19],
- des molécules organiques utilisées comme ligands chélates [20,21].

Dans les fibres optiques silice, aucun transfert efficace n'est possible depuis la matrice hôte. De plus, les composants organiques ne sont pas compatibles avec les procédés de fabrication des fibres optiques, qui se déroulent à des températures de près de $2000\text{ }^\circ\text{C}$. La sensibilisation en absorption est parfois réalisée par un co-dopage avec d'autres ions lanthanides, notamment pour les lasers ytterbium-erbium à forte puissance de sortie [22].

Cependant, nous avons vu précédemment que l'approvisionnement en ions terres rares présentait des enjeux économiques et écologiques importants. Afin d'améliorer l'efficacité des fibres optiques dopées par des ions lanthanides, tout en limitant la quantité d'ions de terres rares utilisée, d'autres méthodes de sensibilisation doivent être envisagées.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier la possibilité d'exalter l'absorption des ions de terres rares grâce à des nanoparticules métalliques, en mettant à profit la résonance de plasmon de surface.

I-3. Exaltation de fluorescence par les nanoparticules métalliques

I-3.1. Résonance de plasmon de surface des nanoparticules métalliques

I-3.1.1. Généralités

Outre leurs propriétés conductrices, les métaux présentent des propriétés optiques très particulières. A l'échelle nanométrique, le confinement électronique les rend encore plus étonnantes. Sous l'effet d'un champ électromagnétique de fréquence bien choisie, une oscillation collective cohérente des électrons de conduction se produit au sein du nanomatériau métallique. Les modes propres associés à ce phénomène de résonance sont appelés plasmons. On distingue les plasmons de surface polaritons, qui se propagent à la surface de films métalliques, des **plasmons de surface localisés** qui apparaissent dans les nanostructures confinées dans les trois dimensions de l'espace, telles que les nanoparticules.

La résonance de plasmon de surface se traduit par une forte absorption de photons aux fréquences propres du nuage électronique. Pour la plupart des métaux, cette fréquence se situe dans la gamme ultraviolette – visible, mais peut également se décaler jusque dans le proche-infrarouge. La résonance de plasmon de surface se traduit donc fréquemment par une coloration des nanoparticules. C'est le cas notamment pour l'or (absorption dans le vert, nanoparticules rouges) et l'argent (absorption dans le bleu, nanoparticules jaunes). Les nanoparticules métalliques sont d'ailleurs parfois utilisées pour colorer le verre, les tissus ou les émaux, comme illustré sur la Figure I-6. Leur pouvoir colorant est également mis à profit dans les tests de grossesse First Response®. La présence de l'hormone hCG dans l'échantillon d'urine induit la fixation des nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre sur des microbilles de latex de 500 µm. Ces deux systèmes ont au préalable été fonctionnalisés en surface par des anticorps spécifiques de l'hormone. Lors de l'écoulement, les microbilles sont retenues par un filtre qui se colore en rose uniquement si l'hormone hCG a permis le greffage des particules métalliques à la surface du latex.



Figure I-6 : Matrices dopées par des nanoparticules d'or. a) Coupe de Lycurgus, Rome, IV^e siècle avant J.-C. [23] ; b) sucrier rose Pompadour, manufacture de Sèvres, XVIII^e siècle [24] ; et c) laine Mérino, Royaume-Uni, XXI^e siècle [25].

C'est la théorie élaborée par Mie en 1908 qui permet d'expliquer les propriétés optiques des suspensions de nanoparticules d'or. Il est le premier à fournir la résolution exacte des équations de Maxwell pour un métal en symétrie sphérique dans le cas d'une onde plane incidente monochromatique. Pour des particules petites devant la longueur d'onde incidente, typiquement inférieures à 30 nm de diamètre, on se place dans l'approximation harmonique, ou quasi-statique, de sorte qu'un développement de la fonction diélectrique du matériau en termes dipolaires est suffisant [26]. Dans le cadre de cette approximation, la section efficace d'extinction σ_{ext} est donnée par :

$$\sigma_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} (\epsilon_{diel})^{3/2} V \frac{\epsilon''_{met}}{(\epsilon'_{met} + 2\epsilon_{diel})^2 + (\epsilon''_{met})^2} \quad (1)$$

avec ω la pulsation de l'onde incidente, c la célérité de la lumière dans le vide et V le volume des particules. Dans le cas général, l'extinction tient compte à la fois de l'absorption et de la diffusion élastique par les particules. Dans l'équation (1), ϵ_{diel} désigne la constante diélectrique du milieu diélectrique dans lequel les particules sont placées. Elle est supposée réelle, c'est-à-dire que l'absorption du milieu est négligée aux longueurs d'onde étudiées. Cette hypothèse est vérifiée pour la plupart des milieux de dispersion habituels tels que l'eau ou la silice. ϵ'_{met} et ϵ''_{met} représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique du métal constitutif des particules.

Pour les métaux, ϵ'_{met} peut être négatif dans certaines gammes de longueurs d'onde. D'après l'équation (1), il y a donc résonance lorsque le dénominateur est minimal. Pour l'or, cela se produit théoriquement autour de 520 nm, soit 2,5 eV.

I-3.1.2. Sensibilité de la résonance de plasmon de surface

La position et la forme de la résonance de plasmon de surface des nanoparticules métalliques dépendent de nombreux paramètres tels que la nature du métal ou de l'environnement, et plus encore de la taille et de la forme de la particule.

La **nature du métal** intervient directement dans l'équation (1) par l'intermédiaire de la constante diélectrique ϵ_{met} . Par exemple, pour des nanoparticules d'argent, la résonance plasmon est décalée vers 400 nm. En ajustant la composition chimique de nanoparticules d'alliage or-argent, on peut décaler la résonance de plasmon de surface dans toute la gamme de 400 nm à 520 nm [27].

Le **milieu environnant** des particules a également une influence directe sur la résonance de plasmon de surface par l'intermédiaire du terme ϵ_{diel} . L'adsorption d'une

couronne de ligands en surface des particules perturbe plus ou moins fortement les premières couches atomiques et modifie la distribution du nuage d'électrons de conduction de la particule. Plus généralement, la résonance de plasmon de surface est également influencée par la nature du milieu dans lequel baignent les particules. La Figure I-7 illustre par exemple qu'à mesure que l'indice de réfraction du solvant augmente, la résonance de plasmon de surface se décale vers des longueurs d'onde plus élevées, ce qui se traduit par une coloration tirant vers le violet. L'importance de ce décalage dépend entre autre de la taille et de la morphologie de la particule. De la même manière, l'enrobage de nanoparticules métalliques par des couronnes d'un matériau diélectrique d'indice de réfraction supérieur à celui du solvant, comme la silice ou le dioxyde de titane, décale la résonance vers le rouge et augmente son intensité [28,29]. Cet effet, ressenti dès quelques nanomètres d'épaisseur de couronne, a une portée estimée au diamètre de la nanoparticule [30]. Il sera illustré expérimentalement au chapitre II.



Figure I-7: Suspension de nanoparticules d'or de 16 nm de diamètre dans des solvants d'indice de réfraction croissant de gauche à droite : 1,336 (eau) et 1,407 ; 1,481 ; 1,525 et 1,583 (mélanges en proportions variables d'acétate de butyle et de disulfure de carbone). D'après [31].

La résonance de plasmon de surface est également sensible à **la taille des nanoparticules**. Comme illustré sur la Figure I-8, à mesure que le diamètre des nanosphères d'or augmente, le maximum d'absorption se décale vers le rouge. Parallèlement, la section efficace d'extinction augmente. Ces effets sont pris en compte par le formalisme de Mie pour des particules satisfaisant à l'approximation dipolaire, c'est-à-dire de taille nettement inférieure à la longueur d'onde. Pour des diamètres supérieurs à environ 50 nm, les effets multipolaires et la diffusion entrent en compétition avec le mode plasmon dipolaire qui s'affaiblit notablement. La contribution du mode plasmon quadripolaire se traduit d'ailleurs par un élargissement significatif de la bande de résonance plasmon dans le cas des particules de 99 nm de diamètre de la Figure I-8 .

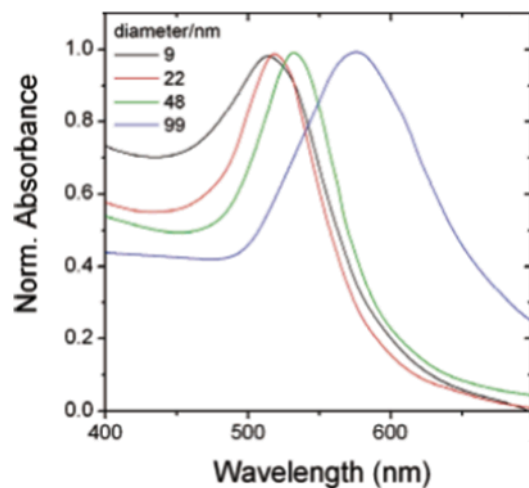


Figure I-8: Spectres d'extinction expérimentaux de suspensions de nanoparticules d'or de diamètres croissants. D'après [32].

Plus encore qu'à la taille, la résonance de plasmon de surface est extrêmement sensible à **la forme des nanoparticules**. Par rapport aux formes sphériques, l'apparition d'anisotropie lève partiellement la dégénérescence du plasmon et de nouveaux modes propres de résonance apparaissent. La Figure I-9 montre qu'une résonance de plasmon de surface localisé intense dans toute la gamme visible, et jusqu'au proche infrarouge, peut être obtenue en contrôlant la forme des nanoparticules d'or. Pour les nanobâtonnets, les bipyramides et les étoiles (échantillons C1-3, D1-4 et E), deux modes propres de résonance sont observés : le mode transverse vers 520 nm et le mode longitudinal qui se décale vers le rouge et le proche-infrarouge à mesure que le rapport d'aspect de la particule augmente.

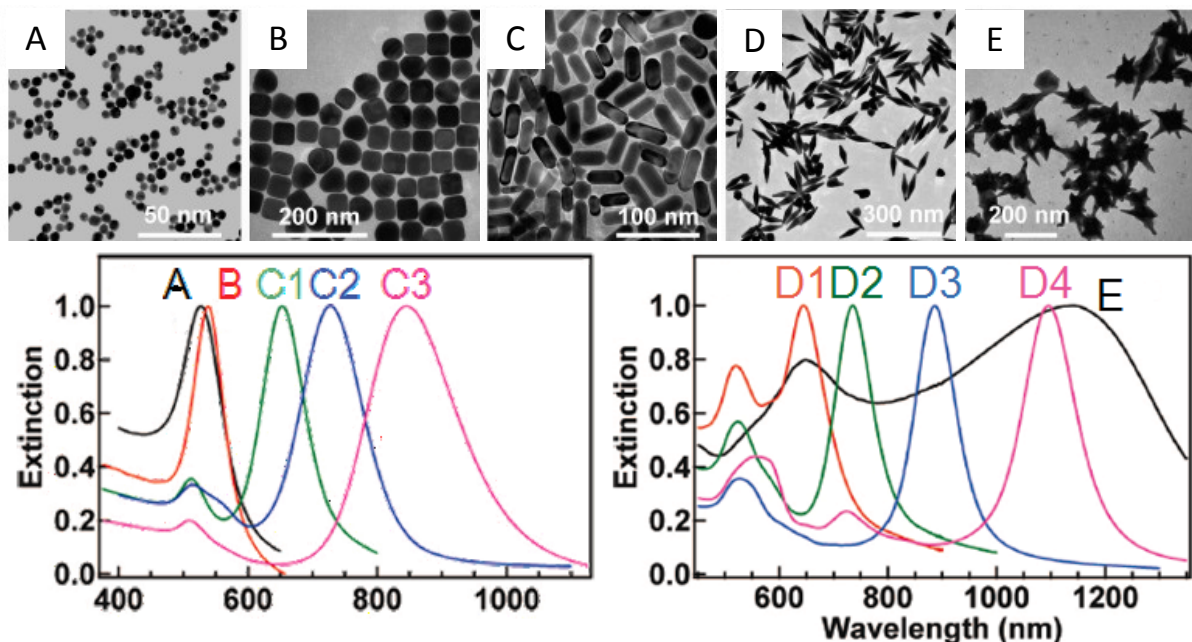


Figure I-9: Clichés de microscopie électronique à transmission (en haut) et spectres d'extinction UV-Visible (en bas) pour différentes morphologies de nanoparticules d'or : nanosphères de 15 nm de diamètre (A) ; nanocubes de 44 nm d'arête (B) ; nanobâtonnets de rapport d'aspect 2,4 (C et C1), 3,4 (C2) et 4,6 (C3) ; nanobipyramides de rapport d'aspect 1,5 (D1), 2,7 (D2), 3,9 (D et D3) et 4,7 (D4) ; et nanoétoiles de 80 nm de longueur des pointes jusqu'au centre (E). D'après [33].

La polarisabilité de ces particules anisotropes ne présente pas d'expression analytique, contrairement aux formes sphériques décrites par la théorie de Mie. La modélisation de leurs propriétés optiques passe donc par des méthodes numériques telles que l'approximation des dipôles discrets [34] ou des multipôles multiples [35].

La résonance de plasmon de surface telle qu'elle a été décrite et illustrée ci-dessus reste valable tant que les nanoparticules métalliques sont isolées les unes des autres. Dès que des **couplages** apparaissent entre les particules, par exemple dans des matrices très concentrées en métal, et plus encore dans les cas de percolation ou d'agrégation, l'allure de la résonance est notablement modifiée. Cet effet, illustré sur la Figure I-10 dans le cas de matrices composites, offre notamment un moyen simple et rapide de s'assurer de la stabilité d'une dispersion colloïdale. Couplé à une détection optique, il peut être mis en œuvre pour détecter de très faibles concentrations de polluants dans l'eau. L'agrégation de nanoparticules d'or convenablement fonctionnalisées peut par exemple être induite par la présence de seulement 3 ppt d'arsenic (III) dans l'eau, ce qui permet de développer des tests d'une très grande sensibilité [36].

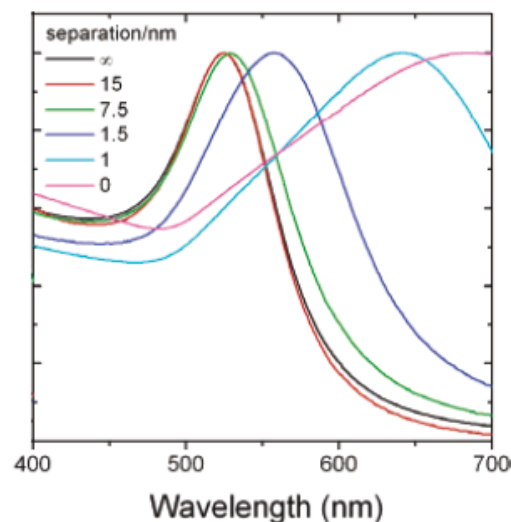


Figure I-10: Spectres d'extinction expérimentaux de films de nanoparticules d'or de 15 nm de diamètre recouvertes de silice pour des distances inter-particulaires croissantes. D'après [32].

I-3.1.3. Amplification des champs électromagnétiques locaux

En plus de ces propriétés optiques originales, la résonance de plasmon de surface induit un renforcement local des champs électromagnétiques à proximité des nanoparticules métalliques. En effet, aux fréquences de résonance, les électrons de conduction du métal se déplacent collectivement par rapport aux noyaux des atomes. Les électrons étant des particules chargées, ces oscillations créent à leur tour un champ électromagnétique. Cette amplification drastique des champs électromagnétiques à proximité des nanoparticules métalliques est souvent comparée à un effet **d'antenne optique**. Les nanoparticules métalliques sont en effet capables de récolter la radiation lumineuse incidente et de la concentrer dans leur champ proche optique. Ces nano-antennes ouvrent la voie à des applications optiques sub-longueur d'onde puisqu'elles permettent de manipuler la lumière visible à des échelles nanométriques. En spectroscopie optique en champ proche, des résolutions spatiales inférieures à 50 nm sont désormais classiquement atteintes [37].

Grâce aux effets de pointe, l'exaltation du champ électromagnétique est renforcée dans le cas des nanoparticules anisotropes. Elle peut atteindre un facteur de l'ordre de 50 à proximité de nanobâtonnets d'or [37]. Des exaltations encore plus importantes sont obtenues au niveau des points chauds, ou **hot spot**, qui apparaissent à la jonction entre plusieurs nanoparticules. Les dimères de triangles, couramment appelés nœuds papillon ou *bow tie*, permettent ainsi d'atteindre des facteurs d'exaltation de près de 1000 [37]. A ce jour, le facteur théorique le plus élevé rapporté dans la littérature est de l'ordre de 10 000 à l'extrémité d'une chaîne de soixante nanoplots d'or [38].

L'amplification locale du champ électromagnétique permet d'envisager l'exaltation des propriétés optiques linéaires et non linéaires des objets situés à proximité des nanoparticules métalliques. Les phénomènes non linéaires variant comme une puissance supérieure à un du champ électromagnétique local, ils sont particulièrement sensibles à la présence des nanoparticules métalliques. Un des effets non linéaires les plus fréquemment utilisés est la diffusion Raman, dont l'exaltation par des nanoparticules métalliques, ou *Surface Enhanced Raman Scattering*, SERS, est abondamment étudiée.

I-3.2. Surface Enhanced Raman Scattering, ou SERS

La **diffusion Raman** consiste en la diffusion inélastique d'un photon visible du fait d'un échange d'énergie entre l'onde incidente et le milieu traversé, se traduisant par la création ou l'annihilation de phonons optiques au sein du matériau.

La diffusion Raman est principalement utilisée en spectroscopie, mais également comme méthode d'amplification optique en télécommunications sur fibres optiques. En injectant dans la fibre un faisceau laser à 1450 nm, un signal à 1550 nm est induit par le décalage Raman de la silice. Des études récentes ont montré la possibilité d'exalter le signal Raman du TiO₂ d'un facteur 100 grâce à un substrat d'or commercial nanostructuré [39]. La portée de cet effet est limitée à environ 8 nm. La possibilité d'exalter le signal Raman de la silice, et donc d'améliorer l'efficacité des amplificateurs optiques à effet Raman, n'a pour l'instant pas été démontrée et reste très peu étudiée [40].

L'effet SERS est beaucoup plus intensément étudié dans le cas de la spectroscopie de molécules organiques, et/ou d'intérêt biologique, adsorbées à la surface de nanoparticules ou de films métalliques. Des facteurs d'exaltation pouvant aller jusqu'à 12 ont été rapportés dans le cas de nanoparticules d'or et d'argent [41], ouvrant la voie au développement de capteurs extrêmement sensibles [42,43].

L'exaltation par effet SERS est généralement attribuée à la combinaison de deux effets [41]:

- une **exaltation purement électromagnétique**, induite par l'amplification locale des champs autour des nanomatériaux métalliques,
- et un **effet dit « chimique »** de transfert de charge entre la molécule et le métal, qui nécessite un contact direct et à courte distance entre les deux entités.

Afin de réaliser des capteurs SERS les plus spécifiques et sensibles possibles, la structure du capteur, et notamment la nature du métal, son état de surface et les longueurs d'onde d'excitation, doivent être adaptés à chaque molécule d'intérêt afin d'optimiser le couplage. Récemment, la robustesse et la versatilité de cette technique spectroscopique ont encore été améliorées grâce au « **shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman**

spectroscopy », ou SHINERS, qui met en œuvre des particules métalliques recouvertes d'une très fine couronne d'un matériau diélectrique permettant d'éviter tout contact direct avec la molécule sonde [44,45].

L'effet SERS permet donc d'obtenir des facteurs d'exaltation importants pour des distances de couplage faibles. C'est un phénomène désormais bien compris qui donne lieu au développement de nombreuses applications industrielles.

I-3.3. Principes théoriques de l'exaltation de fluorescence

De manière similaire à l'effet SERS, nous envisageons d'exalter la fluorescence d'ions de terres rares en tirant profit des forts champs électromagnétiques à proximité des nanoparticules métalliques. Le rendement quantique global de fluorescence peut s'écrire sous la forme $\Gamma_{flu} = \Gamma_{exc} * Q$ avec $Q = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad}}$ le rendement quantique d'émission, Γ_{rad} le taux de décroissance radiative, Γ_{nrad} le taux de décroissance non radiative, et Γ_{exc} le taux d'excitation. Γ_{exc} est proportionnel au carré du champ électromagnétique local, et est donc exalté à proximité immédiate du métal. De même, les modèles théoriques montrent que le taux de décroissance radiatif augmente à mesure que l'émetteur se rapproche de la particule métallique [46].

Néanmoins, contrairement à la diffusion Raman, l'émission de fluorescence provient de désexcitations électroniques radiatives, et non pas de transitions vibrationnelles. Cette différence complique grandement le couplage entre l'émetteur et le métal car à courte distance, des phénomènes d'extinction de fluorescence viennent se superposer aux effets d'exaltation. Des canaux de **décroissance non radiative vers le métal** s'ouvrent lorsque la distance de couplage diminue, et deviennent prépondérants à très courtes distances. Ils se traduisent par une dissipation d'énergie sous forme de chaleur au sein du métal.

Anger *et al.* [47] ont montré que pour des distances de couplage de l'ordre du nanomètre, l'extinction non-radiative de fluorescence est prédominante. Cet effet est bien prédit théoriquement si l'on prend en compte les modes plasmons multipolaires. Une augmentation de plusieurs ordres de grandeur de la probabilité de transfert radiatif peut néanmoins se produire pour des distances de l'ordre de 5 à 20 nm. Ces travaux théoriques ont également mis en évidence l'importance de la taille de la nanoparticule, et du recouvrement spectral entre excitation et plasmon. En effet, la Figure I-11 montre que pour des particules d'or de 20 nm de diamètre excitées à 650 nm, c'est-à-dire hors du plasmon, aucune exaltation n'est observée quelle que soit la distance de couplage.

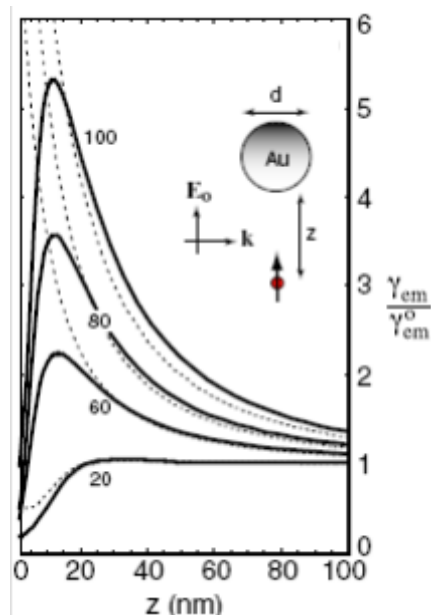


Figure I-11: Facteur d'exaltation théorique de la fluorescence d'un dipôle situé à une distance z d'une nanoparticule d'or dont le diamètre est indiqué pour chaque courbe. L'excitation est fixée à 650 nm. En trait plein, la simulation tient compte des effets multipolaires, tandis qu'en traits pointillés, seul le mode dipolaire est considéré. Issu de [47].

Thomas *et al.* [48] ont quant à eux étudié plus systématiquement l'influence des positions spectrales relatives entre la résonance plasmon et l'émission de fluorescence. Ils ont obtenu d'importantes extinctions théoriques pour une émission à la même longueur d'onde que le plasmon, et une exaltation maximale lorsque l'émission est légèrement décalée vers le rouge par rapport au plasmon. Ils ont de plus montré que l'orientation du dipôle émetteur par rapport à la surface métallique avait une grande influence sur l'intensité émise.

L'exaltation de fluorescence est donc un phénomène complexe qui dépend de nombreux paramètres tels que la distance entre l'émetteur et le métal, les positions spectrales relatives des différentes espèces, l'orientation relative des dipôles émetteurs en fonction de la surface métallique et de l'onde excitatrice, mais aussi de la forme et de la taille des nanoparticules métalliques.

Nous proposons donc maintenant de nous intéresser plus en détails à quelques études expérimentales menées sur le sujet.

I-3.4. Réalisations expérimentales : quelques exemples

I-3.4.1. Généralités

Des études expérimentales ont été rapportées sur l'exaltation de la luminescence de composés organiques [49–53], de nanocristaux luminescents [54–56] et d'ions lanthanides [8,21,49,57,58]. Les phénomènes d'extinction de luminescence sont fréquemment observés quels que soient les systèmes. Conformément aux prédictions théoriques, l'extinction se manifeste principalement aux très courtes distances de couplage [50,51,53], mais quelques cas de couplage non radiatif à longue distance ont été rapportés [21,52]. De même, les distances optimales d'exaltation, attendues théoriquement entre 10 et 20 nm environ, sont parfois beaucoup plus grandes, allant même jusqu'à près de 100 nm dans certains cas

[51,56]. Les facteurs d'exaltation rapportés dans la littérature peuvent quant à eux varier entre 0,2 [56] et 1000 selon les cas [59].

Cette grande disparité d'observations expérimentales provient du fait qu'un grand nombre de paramètres influencent le couplage entre la particule métallique et l'entité luminescente. Ces paramètres ne sont pas toujours simple à contrôler, ni à décorrélés les uns des autres :

- la taille des nanoparticules modifie les ordres de grandeur d'amplification du champ électromagnétique local, ainsi que le confinement spatial du champ autour de la particule ; mais aussi la position spectrale de la résonance plasmon.
- De la même manière, des particules anisotropes peuvent présenter des points chauds au niveau desquels le champ électromagnétique est très fortement exalté, mais la résonance plasmon est alors très nettement décalée et le recouvrement spectral avec les niveaux de l'émetteur luminescent totalement modifié.
- La fréquence d'excitation peut être résonante ou non avec le plasmon, mais également résonante ou non avec l'absorption et l'émission du luminophore. Selon les cas, des phénomènes différents sont mis en jeu.
- Enfin, le choix du luminophore modifie le recouvrement spectral en absorption et en émission, mais également le rendement quantique intrinsèque d'émission.

D'une manière générale, il est donc difficile de comparer les résultats expérimentaux obtenus sur des systèmes aussi différents les uns des autres. Afin de dégager quelques tendances, il nous a semblé nécessaire de distinguer dans un premier temps les études menées sur les « bons luminophores », pour lesquels le rendement quantique intrinsèque d'émission est proche de un, de celles conduites avec des « mauvais luminophores » pour lesquels Q est très inférieur à un. Suivant les cas, les stratégies d'exaltation peuvent en effet être très différentes.

I-3.4.2. Mauvais luminophores et « *radiating plasmon* »

Pour la plupart des très mauvais fluorophores, tels que les nanocristaux de semi-conducteurs [55,56] ou de carbure de silicium [54], les études concluent généralement à la possibilité d'exalter assez fortement la luminescence, et ce même pour des excitations non résonantes avec le plasmon [55]. La spécificité de ces systèmes tient au fait que leur rendement quantique d'émission est très inférieur à 1 : 0,17 pour les cristaux de SiC et de l'ordre de 0,7 pour les nanocristaux de semi-conducteurs [60].

Une des voies de désexcitation non radiative des « mauvais » luminophores consiste en un transfert d'énergie vers la particule métallique, favorisé lorsque le spectre d'émission du luminophore recouvre au moins en partie la bande plasmon. Or le plasmon possède un rendement quantique de diffusion donné par : $Q_{SPR} = \frac{\Gamma_{diff}}{\Gamma_{diff} + \Gamma_{abs}}$ avec Γ_{diff} le taux de diffusion en champ lointain et Γ_{abs} le taux d'absorption et de dissipation par chauffage au sein du métal. Pour les petites particules, l'énergie transférée est principalement dissipée sous forme de chaleur, et est donc définitivement « perdue ». Néanmoins, lorsque leur taille augmente, une proportion non négligeable de l'énergie est diffusée en champ lointain et peut être recueillie sur le détecteur. La luminescence est alors exaltée. Ce phénomène de transfert d'énergie et de diffusion par le plasmon est appelé « ***radiating plasmon*** » [61].

Viste *et al.* ont démontré expérimentalement l'influence de la taille des nanoparticules métalliques, et donc à la fois de la position spectrale du plasmon et de son rendement quantique de diffusion, sur l'exaltation et l'extinction de la luminescence de nanocristaux de semi-conducteurs [55]. Ils ont confirmé que le phénomène de « *radiating plasmon* » était d'autant plus important que les particules étaient grosses. Des facteurs d'exaltation allant jusqu'à 1000 ont ainsi pu être observés dans le cas de molécules de cristal violet ($Q = 0,0019$) couplées à un unique nanobâtonnet d'or [59].

I-3.4.3. Bons luminophores

Dans le cas des luminophores dont le rendement quantique est très proche de un, comme par exemple certains composés organiques et les ions lanthanides, l'apparition d'un canal de désexcitation non radiative vers le plasmon induit nécessairement une extinction de luminescence. En effet, le rendement quantique de diffusion du plasmon n'est jamais rigoureusement égal à un, notamment pour les particules de petite taille. Afin d'observer une exaltation de la luminescence, il faut donc limiter ce couplage non radiatif tout en exaltant l'excitation. Certaines équipes y sont parvenues avec succès [8,49,56,58,62], néanmoins les résultats obtenus expérimentalement dépendent grandement de la configuration du système étudié.

I-3.4.4. Différentes configurations étudiées

La plupart des études d'exaltation rapportées dans la littérature sont conduites sur particule unique ou sur des systèmes planaires, éventuellement texturés par des méthodes physiques. Les excellents résultats obtenus sur ces configurations sont cependant très spécifiques à chacune d'entre elles. Dans le cas des études sur particule unique, des facteurs d'exaltation très importants sont obtenus mais ils correspondent au cas particulier du meilleur des points chauds entourant la particule et ne tiennent pas compte des effets de moyenne [59]. De plus, lorsqu'une pointe métallique est utilisée, celle-ci a généralement une géométrie conçue pour exalter encore d'avantage le champ local [63]. Les surfaces planes nanotexturées présentent elles aussi des facteurs d'exaltation très importants car elles profitent des points chauds qui apparaissent entre les plots métalliques [37,64].

Les études sur couches minces dopées montrent généralement une exaltation de luminescence [8,58,65]. Les nanoparticules métalliques obtenues par implantation ionique ou dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD) sont cependant mal contrôlées et difficiles à caractériser. Par PVD, elles sont souvent oblongues et forment des îlots de percolation, rendant délicate l'analyse des résultats. Dans le cas de l'implantation ionique de clusters métalliques [57,65], les exaltations observées proviennent de phénomènes de transferts d'énergie et non d'exaltation locale du champ électromagnétique par le plasmon. Enfin, des effets de matrice se superposent parfois aux effets plasmoniques. Il a en effet été montré que la précipitation *in situ* de nanoparticules d'or modifiait significativement la capacité des groupements hydroxyles de la silice à éteindre la luminescence des ions erbium [58].

Les études conduites sur des nanoparticules obtenues par voie chimique sont plus rares et souvent contradictoires, à la fois entre elles et avec les prédictions théoriques. Les facteurs d'exaltation obtenus sont généralement assez faibles, de l'ordre de 5 à 20, et semblent être systématiquement inférieurs pour les ions lanthanides par rapport aux molécules organiques [49]. Les distances optimales d'exaltation sont parfois très élevées [51,56]. De plus, l'exaltation n'est observée que dans le cas de nanoparticules d'argent.

Excepté dans le cas de transferts d'énergie ou de « *radiating plasmon* », les nanoparticules d'or semblent produire majoritairement de l'extinction, et ce même pour des distances de couplage supérieures à 30 nm [21,52,66].

A notre connaissance, **aucune exaltation significative de la luminescence des ions lanthanides n'a été observée expérimentalement par couplage à des nanoparticules d'or obtenues par des méthodes chimiques.**

Pour l'imagerie de fluorescence, utilisée notamment en médecine, un bon fluorophore se doit d'avoir une section efficace d'absorption importante, un fort rendement quantique d'émission, une faible durée de vie et une très bonne stabilité au photoblanchiment. L'exaltation de fluorescence est donc tout à fait indiquée pour réaliser des sources de lumière visible durables et intenses. En de rares occasions, ce phénomène est également utilisé pour améliorer l'efficacité de certains photo-sensibilisateurs d'intérêt biologique [67]. Dans notre cas, nous nous proposons de l'appliquer au domaine des fibres optiques dopées terres rares.

I-4. Cahier des charges pour une application fibre optique

L'objectif de cette thèse est de réaliser des nanostructures permettant un couplage efficace entre la résonance de plasmon de surface des nanoparticules d'or et les ions de terres rare ; et de les incorporer dans des fibres optiques silice afin d'exalter les propriétés de luminescence des fibres dopées. Dans ce but, les études optiques seront menées sur des systèmes de nanoparticules qui sont compatibles avec leur incorporation dans les cœurs de fibres optiques silice [68].

I-4.1. Nanostructure multicouche idéale

Nous avons vu qu'un certain nombre de paramètres contrôlent l'intensité de la luminescence dans un système couplé métal – ion de terre rare : la forme et la taille des nanoparticules métalliques ; la distance de couplage avec l'émetteur ; la position spectrale de l'excitation laser par rapport au plasmon, à l'absorption et à l'émission des ions de terres rares ; la concentration en ions luminescents ; ainsi que les caractéristiques physico-chimiques de la matrice dans laquelle les ions sont insérés.

Afin de contrôler au mieux l'ensemble de ces paramètres, la nanostructure multicouche originale présentée sur la Figure I-12 a été imaginée. Elle présente trois domaines fonctionnels distincts :

- un **cœur métallique** qui représente la partie plasmonique de la nanostructure,
- une **couronne tampon** passive, ou *spacer*, qui permet de contrôler la distance de couplage entre le cœur métallique et les ions luminescents,
- et une **couronne dopée en ions lanthanides**, portion luminescente de la nanostructure.

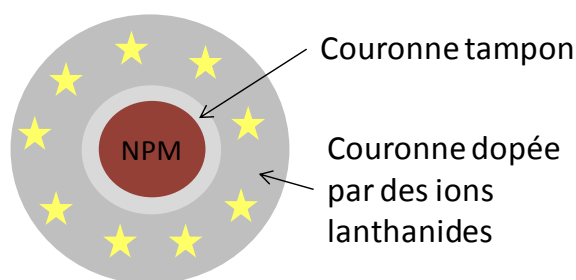


Figure I-12: Nanostructure multicouche envisagée afin de favoriser l'exaltation de luminescence des ions lanthanides. NPM signifie nanoparticule métallique.

I-4.2. Cœur métallique

Différents métaux présentent des résonances de plasmon de surface et ont été utilisés pour des études d'exaltation de luminescence : l'argent [8,49,51,56,57,62,69,70], l'or [21,50,52–55,58,71–73], mais également le cuivre, l'aluminium ou encore le zinc, le chrome et le nickel [51].

Parmi ces métaux, **l'or** est le plus noble, donc le plus stable chimiquement, notamment vis-à-vis de l'oxydation. C'est donc le mieux adapté à une incorporation dans des fibres optiques qui met en œuvre des procédés à très haute température sous air.

De plus, les synthèses de nanoparticules d'or référencées dans la littérature sont très nombreuses. La plupart d'entre elles sont très simples à mettre en œuvre et permettent un excellent contrôle de la forme et de la taille des nanoparticules [74,75]. Il est donc envisageable de contrôler très finement la position et l'allure de la résonance de plasmon de surface des nanoparticules d'or, ainsi que les facteurs d'exaltation du champ local à leur proximité. Elles sont donc particulièrement bien adaptées à une étude systématique des propriétés d'exaltation de luminescence.

Nous reviendrons plus en détail sur les différents protocoles de synthèse de cœurs d'or au chapitre II.

I-4.3. Couronnes tampon et couronnes dopées

Des nanostructures similaires à celle de la Figure I-12 ont été utilisées dans la littérature pour étudier l'exaltation de la luminescence de molécules fluorescentes ou de nanocristaux luminescents [49,51–54,56,66], mais plus rarement avec des ions lanthanides [62,76]. Récemment, des nanoparticules d'or ont également été couplées à un milieu à gain constitué de molécules de colorants encapsulées dans une couronne de silice afin de réaliser le premier laser à plasmons, ou SPASER [77].

Dans la plupart des cas, les émetteurs sont adsorbés ou greffés à la surface de la couronne tampon [49,51,52,54,56], plutôt qu'insérés dans une seconde couronne dopée [53,76,77]. Ceci a l'inconvénient de n'autoriser que de très faibles taux de dopage qui sont difficiles à prévoir de manière quantitative. De plus, dans certains cas, le greffage chimique conduit à une modification notable des propriétés d'émission du luminophore [51].

Afin de réaliser des couronnes tampon, certaines équipes utilisent des multicouches de polyélectrolytes [21,53] déposées par des techniques d'auto-assemblage couche après couche (*layer-by-layer assembly*). Cette technique a l'avantage de permettre un contrôle des

épaisseurs par pas de 2 nm. Néanmoins, elle est longue et fastidieuse et ne permet pas d'atteindre des épaisseurs de plus d'une dizaine de nanomètres. Ces couronnes sont de plus peu homogènes et leur épaisseur peut quelque peu varier en fonction des conditions du milieu par gonflement ou effondrement des chaînes de polyélectrolytes. Aussi, la plupart des études sont menées avec des couronnes tampon d'oxydes, généralement la silice ou l'oxyde d'yttrium [54,78]. Dans le cas de l'application visée, les coquilles de matériaux inorganiques présentent également l'avantage d'être compatibles avec le procédé industriel de fibrage à haute température. **La silice** sera privilégiée du fait de sa compatibilité avec les cœurs silice des fibres de spécialité, aussi bien en termes de composition chimique que d'indice de réfraction.

Plus généralement, le dépôt de couronnes d'oxydes autour de nanoparticules, qu'elles soient métalliques ou non, est abondamment étudié et utilisé pour stabiliser les suspensions contre l'aggrégation, passiver les surfaces, faciliter la post-fonctionnalisation des particules, ou compatibiliser les matériaux avec le milieu biologique [79,80]. Dans certaines conditions, les couronnes peuvent être plus ou moins poreuses et la porosité est alors mise à profit pour contrôler l'encapsulation et le relargage de principes actifs [81]. Des couronnes non homogènes, voire asymétriques, sont également recherchées pour élaborer des particules bifonctionnelles ou Janus aux propriétés catalytiques renforcées [82].

Dans notre étude, des couronnes de silice homogènes et d'épaisseurs contrôlées seront utilisées tout d'abord comme *spacer* permettant de contrôler la distance de couplage entre cœur métallique et ions lanthanides ; puis comme matrice support du dopage en ions lanthanides.

I-5. Conclusion

Finalement, la nanostructure envisagée pour étudier l'exaltation de luminescence des ions lanthanides dans les fibres optiques silice est représentée sur la Figure I-13.

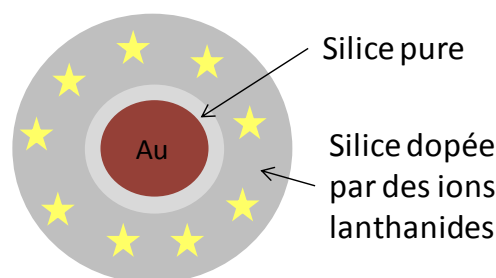


Figure I-13: Nanostructure multicouche envisagée afin d'exalter les propriétés des fibres optiques silice dopées par des ions de terres rares.

Dans le contexte des fibres optiques de spécialité dopées aux ions terres rares, différentes applications sont envisagées industriellement, aussi bien pour des longueurs d'onde d'émission dans le visible que dans l'infrarouge. Nous nous intéressons donc à plusieurs ions lanthanides, tels que l'erbium ou l'euporium. L'exaltation de la luminescence de chacun d'eux requiert une optimisation spécifique des différentes caractéristiques des nanostructures. Sur la base de l'étude bibliographique présentée dans ce chapitre et de réflexions au sein du consortium du projet Fenoptic, des épaisseurs de couronnes de silice

tampon de 0 à 50 nm environ sont envisagées afin d'obtenir une exaltation optimale des propriétés de luminescence des ions lanthanides.

Dans le chapitre II de ce manuscrit, nous décrirons les différentes étapes de réalisation de ces nanostructures multicouches. Des cœurs d'or sphériques et anisotropes seront envisagés, autour desquels des couronnes de silice d'épaisseur et de taux de dopage contrôlés seront déposées. La réalisation de références optiques sera également détaillée.

Afin d'étudier les propriétés de luminescence de ces nanostructures, elles sont incorporées dans des matrices de silice de qualité optique servant de modèles de fibres optiques. La réalisation de ces matrices composites et leur caractérisation physico-chimique seront détaillées au chapitre III.

Le chapitre IV présentera quant à lui les propriétés optiques de ces matrices composites dopées par des nanostructures luminescentes sphériques. Des mesures d'émission et de déclins de luminescence permettront d'étudier le couplage entre ions lanthanides et cœur plasmonique.

Enfin, différentes voies d'incorporation des nanostructures luminescentes dans des fibres optiques silice seront envisagées au chapitre V.

Bibliographie

1. Hanna, M.; Sources laser à fibre et applications. *Techniques de l'Ingénieur* **2012**, E 6 450.
2. Appenzeller, I.; Autorité de régulation des communications électroniques et des postes. www.arcep.fr.
3. Joindot, M.; Joindot, I.; Fibres optiques pour télécommunications. *Techniques de l'Ingénieur* **1999**, E 7 110.
4. Auguste, J.-L.; Blondy, J.-M.; Roy, P.; La fibre optique microstructurée air-silice. *Techniques de l'Ingénieur* **2005**, RE 43.
5. Lévêque, A.; Maestro, P.; Terres rares. *Techniques de l'Ingénieur* **1993**, J 6 630.
6. Logiviere, X. De; Terres rares: enjeux économiques et principales applications. *Techniques de l'Ingénieur* **2013**, IN 158.
7. Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C.; Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 1048.
8. Pillonnet, A.; Berthelot, A.; Pereira, A.; Benamara, O.; Derom, S.; Colas des Francs, G.; Jurduc, A.-M.; Coupling distance between Eu³⁺ emitters and Ag nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100, 153115.
9. Garcia Sole, J.; Bausa, L. E.; Jaque, D.; *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*; Wiley, 2005.
10. Mahato, K. K.; Rai, S. B.; Rai, A.; Optical studies of Eu³⁺ doped oxyfluoroborate glass. *Spectrochim. Acta, Part A* **2004**, 60, 979.
11. Shalav, A.; Richards, B. S.; Green, M. A.; Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: up-conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, 91, 829.
12. Polman, A.; Erbium implanted thin film photonic materials. *J. Appl. Phys.* **1997**, 82, 1.
13. Boivin, D.; Pastouret, A.; Burov, E.; Gonnet, C.; Cavani, O.; Lempereur, S.; Sillard, P.; Performance characterization of new erbium-doped fibers using MCVD nanoparticle doping process. *Proc. of Spie* **2011**, 7914, 791423.
14. Kano, T.; Chapter Three: Principal phosphor materials and their optical properties. In *Phosphor Handbook*; p. 177.
15. Binnemans, K.; Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 4283.
16. Joindot, M.; Joindot, I.; Systèmes de transmission sur fibre optique. *Techniques de l'Ingénieur* **2013**, TE 7 115v2.
17. Cognet, L.; Imagerie d'objets individuels en biologie cellulaire. In *Diapositives de cours*.
18. Eliseeva, S. V.; Bünzli, J.-C. G.; Rare earths: jewels for functional materials of the future. *New J. Chem.* **2011**, 35, 1165.
19. Huignard, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Synthesis and luminescence properties of colloidal YVO₄:Eu phosphors. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1090.
20. Dossing, A.; Luminescence from lanthanide(3+) ions in solution. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 1425.
21. Lin, C.; Berry, M. T.; Stanley May, P.; Influence of colloidal-gold films on the luminescence of Eu(TTFA)₃ in PMMA. *J. Lumin.* **2010**, 130, 1907.
22. Monerie, M.; Fibres optiques dopées et applications. In *Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales*; Fabre, C.; Pocholle, J. P., Eds.; 1996; Vol. 1985.
23. The Lycurgus Cup www.britishmuseum.org.
24. Jonca, G.; Sucrier Rose Pompadour. In *Sèvres - Cité de la Céramique*.

25. Johnston, J. H.; Lucas, K. a.; Nanogold synthesis in wool fibres: novel colourants. *Gold Bull.* **2011**, *44*, 85.
26. Hummel, R. E.; Wissmann, P.; *Handbook of optical properties: optics of small particles, interfaces and surface.*; CRC Press.; 1996.
27. Gaudry, M.; Lermé, J.; Cottancin, E.; Pellarin, M.; Vialle, J.; Broyer, M.; Prével, B.; Treilleux, M.; Mélinon, P.; Optical properties of (AuAg_{1-x})_n clusters embedded in alumina: evolution with size and stoichiometry. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 085407.
28. Seh, Z. W.; Liu, S.; Zhang, S.-Y.; Shah, K. W.; Han, M.-Y.; Synthesis and multiple reuse of eccentric Au@TiO₂ nanostructures as catalysts. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6689.
29. Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P.; Synthesis of nanosized gold–silica core–shell particles. *Langmuir* **1996**, *12*, 4329.
30. Kiel, M.; Klötzer, M.; Mitzscherling, S.; Bargheer, M.; Measuring the range of plasmonic interaction. *Langmuir* **2012**, *28*, 4800.
31. Underwood, S.; Mulvaney, P.; Effect of the solution refractive index on the color of gold colloids. *Langmuir* **1994**, *10*, 3427.
32. Liz-Marzán, L. M.; Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles. *Langmuir* **2006**, *22*, 32.
33. Chen, H.; Kou, X.; Yang, Z.; Ni, W.; Wang, J.; Shape- and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles. *Langmuir* **2008**, *24*, 5233.
34. Draine, B. T.; Flatau, P. J.; Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am. A* **1994**, *11*, 1491.
35. Liaw, J.-W.; Tsai, H.-Y.; Theoretical investigation of plasmonic enhancement of silica-coated gold nanorod on molecular fluorescence. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2012**, *113*, 470.
36. Kalluri, J. R.; Arbneshi, T.; Khan, S. A.; Neely, A.; Candice, P.; Varisli, B.; Washington, M.; McAfee, S.; Robinson, B.; Banerjee, S.; Singh, A. K.; Senapati, D.; Ray, P. C.; Use of gold nanoparticles in a simple colorimetric and ultrasensitive dynamic light scattering assay: selective detection of arsenic in groundwater. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9668.
37. Zijlstra, P.; Orrit, M.; Single metal nanoparticles: optical detection, spectroscopy and applications. *Rep. Prog. Phys.* **2011**, *74*, 106401.
38. Ghenuche, P.; Quidant, R.; Badenes, G.; Cumulative plasmon field enhancement in finite metal particle chains. *Opt. Lett.* **2005**, *30*, 1882.
39. Nardou, E.; Vouagner, D.; Jurdyc, A.-M.; Berthelot, A.; Pillonnet, A.; Sablonière, V.; Champagnon, B.; Distance dependence of the surface enhanced Raman scattering effect observed in amorphous TiO₂ on nanostructured gold. *Opt. Mater.* **2011**, *33*, 1907.
40. Nardou, E.; Nanoparticules métalliques en matrices vitreuses pour l'amplification Raman. In *Thèse de Doctorat de l'Université Claude-Bernard Lyon 1*; 2011.
41. Kneipp, J.; Wittig, B.; Bohr, H.; Kneipp, K.; Surface-enhanced Raman scattering: a new optical probe in molecular biophysics and biomedicine. *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *125*, 319.
42. Péron, O.; Rinnert, E.; Lehaitre, M.; Crassous, P.; Compère, C.; Detection of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds in artificial sea-water using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Talanta* **2009**, *79*, 199.
43. Morel, A.-L.; Volmant, R.-M.; Méthivier, C.; Krafft, J.-M.; Boujday, S.; Pradier, C.-M.; Optimized immobilization of gold nanoparticles on planar surfaces through alkyldithiols and their use to build 3D biosensors. *Colloids Surf., B* **2010**, *81*, 304.

44. Li, J. F.; Huang, Y. F.; Ding, Y.; Yang, Z. L.; Li, S. B.; Zhou, X. S.; Fan, F. R.; Zhang, W.; Zhou, Z. Y.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Wang, Z. L.; Tian, Z. Q.; Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. *Nature* **2010**, *464*, 392.
45. Graham, D.; The next generation of advanced spectroscopy: surface enhanced Raman scattering from metal nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9325.
46. Colas des Francs, G.; Bouhelier, A.; Finot, E.; Weeber, J. C.; Dereux, A.; Girard, C.; Dujardin, E.; Fluorescence relaxation in the near-field of a mesoscopic metallic particle: distance dependence and role of plasmon modes. *Opt. Express* **2008**, *16*, 17654.
47. Anger, P.; Bharadwaj, P.; Novotny, L.; Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 3.
48. Thomas, M.; Greffet, J.-J.; Carminati, R.; Arias-Gonzalez, J. R.; Single-molecule spontaneous emission close to absorbing nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3863.
49. Aslan, K.; Wu, M.; Lakowicz, J. R.; Geddes, C. D.; Fluorescent core-shell Ag@SiO₂ nanocomposites for metal-enhanced fluorescence and single nanoparticle sensing platforms. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1524.
50. Dulkeith, E.; Morteaux, A.; Niedereichholz, T.; Klar, T.; Feldmann, J.; Levi, S.; van Veggel, F.; Reinhoudt, D.; Möller, M.; Gittins, D.; Fluorescence quenching of dye molecules near gold nanoparticles: radiative and nonradiative effects. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 12.
51. Guo, L.; Guan, A.; Lin, X.; Zhang, C.; Chen, G.; Preparation of a new core-shell Ag@SiO₂ nanocomposite and its application for fluorescence enhancement. *Talanta* **2010**, *82*, 1696.
52. Huang, Y.-F.; Ma, K.-H.; Kang, K.-B.; Zhao, M.; Zhang, Z.-L.; Liu, Y.-X.; Wen, T.; Wang, Q.; Qiu, W.-Y.; Qiu, D.; Core-shell plasmonic nanostructures to fine-tune long "Au nanoparticle-fluorophore" distance and radiative dynamics. *Colloids Surf., A* **2013**, *421*, 101.
53. Schneider, G.; Decher, G.; Nerambourg, N.; Praho, R.; Werts, M. H. V.; Blanchard-Desce, M.; Distance-dependent fluorescence quenching on gold nanoparticles ensheathed with layer-by-layer assembled polyelectrolytes. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 530.
54. Sui, N.; Monnier, V.; Zakharko, Y.; Chevolot, Y.; Alekseev, S.; Bluet, J.-M.; Lysenko, V.; Souteyrand, E.; Plasmon-controlled narrower and blue-shifted fluorescence emission in (Au@SiO₂)SiC nanohybrids. *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1004.
55. Viste, P.; Plain, J.; Jaffiol, R.; Vial, A.; Adam, P. M.; Royer, P.; Enhancement and quenching regimes in metal-semiconductor hybrid optical nanosources. *ACS Nano* **2010**, *4*, 759.
56. Naiki, H.; Masuhara, A.; Masuo, S.; Onodera, T.; Kasai, H.; Oikawa, H.; Highly controlled plasmonic emission enhancement from metal-semiconductor quantum dot complex nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2455.
57. Chiasera, A.; Ferrari, M.; Mattarelli, M.; Montagna, M.; Pelli, S.; Portales, H.; Zheng, J.; Righini, G.; Assessment of spectroscopic properties of erbium ions in a soda-lime silicate glass after silver-sodium exchange. *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1743.
58. Fukushima, M.; Managaki, N.; Fujii, M.; Yanagi, H.; Hayashi, S.; Enhancement of 1.54- μm emission from Er-doped sol-gel SiO₂ films by Au nanoparticles doping. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 024316.
59. Yuan, H.; Khatua, S.; Zijlstra, P.; Yorulmaz, M.; Orrit, M.; Thousand-fold enhancement of single-molecule fluorescence near a single gold nanorod. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1217.
60. Sui, N.; Monnier, V.; Zakharko, Y.; Chevolot, Y.; Alekseev, S.; Bluet, M.; Lysenko, V.; Souteyrand, E.; Plasmon-controlled narrower and blue-shifted fluorescence emission in (Au@SiO₂)SiC nanohybrids - supporting info. *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 112430.

61. Lakowicz, J. R.; Ray, K.; Chowdhury, M.; Szmajski, H.; Fu, Y.; Zhang, J.; Nowaczyk, K.; Plasmon-controlled fluorescence: a new paradigm in fluorescence spectroscopy. *The Analyst* **2008**, *133*, 1308.
62. Ma, Z. Y.; Dosev, D.; Kennedy, I. M.; A microemulsion preparation of nanoparticles of europium in silica with luminescence enhancement using silver. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 085608.
63. Fort, E.; Grésillon, S.; Surface enhanced fluorescence. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41*, 013001.
64. Bachelot, R.; Plain, J.; Nanosources optiques métalliques. *Techniques de l'Ingénieur* **2012**, NM 2 060.
65. Maurizio, C.; Trave, E.; Perotto, G.; Bello, V.; Pasqualini, D.; Mazzoldi, P.; Battaglin, G.; Cesca, T.; Scian, C.; Mattei, G.; Enhancement of the Er(3+) luminescence in Er-doped silica by few-atom metal aggregates. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 195430.
66. Tovmachenko, O. G.; Graf, C.; van den Heuvel, D. J.; van Blaaderen, A.; Gerritsen, H. C.; Fluorescence enhancement by metal-core/silica-shell nanoparticles. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 91.
67. Chu, Z.; Yin, C.; Zhang, S.; Lin, G.; Li, Q.; Surface plasmon enhanced drug efficacy using core-shell Au@SiO₂ nanoparticle carrier. *Nanoscale* **2013**, *5*, 3406.
68. Pastouret, A.; Gonnet, C.; Collet, C.; Cavani, O.; Burov, E.; Chaneac, C.; Carton, A.; Jolivet, J. P.; Nanoparticle doping process for improved fibre amplifiers and lasers. *Proc. of Spie* **2009**, 7195.
69. Kalkman, J.; Kuipers, L.; Polman, A.; Gersen, H.; Coupling of Er ions to surface plasmons on Ag. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 041113.
70. Portales, H.; Mattarelli, M.; Montagna, M.; Chiasera, A.; Ferrari, M.; Martucci, A.; Mazzoldi, P.; Pelli, S.; Righini, G.; Investigation of the role of silver on spectroscopic features of Er-activated Ag-exchanged silicate and phosphate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351*, 1738.
71. Zhu, J.; SPR induced quenching of the 5D₁→7F₁ emission of Eu³⁺ doped gold colloids. *Phys. Lett. A* **2005**, *341*, 212.
72. Jian, Z.; Xiang, Z.; Resonance light scattering properties of Eu³⁺ in gold colloid. *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *61*, 3002.
73. Petit, L.; Griffin, J.; Carlie, N.; Jubera, V.; García, M.; Hernández, F. E.; Richardson, K.; Luminescence properties of Eu³⁺ or Dy³⁺/Au co-doped SiO₂ nanoparticles. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 2879.
74. Daniel, M.-C.; Astruc, D.; Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.
75. Tréguer-Delapierre, M.; Majimel, J.; Mornet, S.; Duguet, E.; Ravaine, S.; Synthesis of non-spherical gold nanoparticles. *Gold Bull.* **2008**, *41*, 195.
76. Zhang, F.; Braun, G. B.; Shi, Y.; Zhang, Y.; Sun, X.; Reich, N. O.; Zhao, D.; Stucky, G.; Fabrication of Ag@SiO₂@Y₂O₃:Er nanostructures for bioimaging: tuning of the upconversion fluorescence with silver nanoparticles - supporting info. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2850.
77. Noginov, M. a; Zhu, G.; Belgrave, a M.; Bakker, R.; Shalae, V. M.; Narimanov, E. E.; Stout, S.; Herz, E.; Suteewong, T.; Wiesner, U.; Demonstration of a spaser-based nanolaser. *Nature* **2009**, *460*, 1110.

78. Zhang, F.; Braun, G. B.; Shi, Y.; Zhang, Y.; Sun, X.; Reich, N. O.; Zhao, D.; Stucky, G.; Fabrication of Ag@SiO₂@Y₂O₃:Er nanostructures for bioimaging: tuning of the upconversion fluorescence with silver nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2850.
79. Liu, S. H.; Han, M. Y.; Synthesis, functionalization, and bioconjugation of monodisperse, silica-coated gold nanoparticles: robust bioprobes. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 961.
80. Guerrero-Martínez, A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M.; Recent progress on silica coating of nanoparticles and related nanomaterials. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1182.
81. Liu, Y.; Miyoshi, H.; Nakamura, M.; Novel drug delivery system of hollow mesoporous silica nanocapsules with thin shells: preparation and fluorescein isothiocyanate (FITC) release kinetics. *Colloids Surf., B* **2007**, *58*, 180.
82. Liu, S.; Bai, S.-Q.; Zheng, Y.; Shah, K. W.; Han, M.-Y.; Composite metal-oxide nanocatalysts. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1462.

Chapitre II: Elaboration de nanostructures cœur-couronne or-silice dopées par des ions lanthanides

S

II-1. Synthèse de nanoparticules d'or en solution	44
II-1.1. Généralités	44
II-1.2. Contrôle de la taille	45
II-1.3. Contrôle de la forme	46
II-2. Nanoparticules d'or sphériques	48
II-2.1. Méthode de Türkovich	49
II-2.1.1. Contrôle de la taille	49
II-2.1.2. Propriétés optiques des suspensions.....	50
II-2.1.3. Stabilité des suspensions	52
II-2.2. Synthèse par ensemencements successifs	53
II-2.3. Exaltation par les nanoparticules d'or sphériques	55
II-3. Nanoparticules d'or anisotropes.....	56
II-3.1. Faibles rapports d'aspect	57
II-3.1.1. Protocole expérimental	57
II-3.1.2. Détermination de la concentration des suspensions	58
II-3.1.3. Contrôle de taille.....	59
II-3.2. Rapports d'aspect plus élevés.....	60
II-3.3. Exaltation par les nanobâtonnets d'or	62
II-4. Dépôt de couronnes de silice	63
II-4.1. Stratégies de dépôt de couronnes de silice	64
II-4.2. Procédé sol-gel et hétérocondensation.....	65
II-4.3. Fonctionnalisation de la surface	67
II-4.4. Dépôt de fines couronnes de silice dans l'eau.....	68
II-4.5. Couronnes de silice épaisses autour des nanobâtonnets d'or	71
II-4.6. Couronnes de silice épaisses autour des nanosphères d'or	73
II-4.7. Conséquence sur les propriétés optiques des suspensions	76
II-4.8. Conclusion sur le dépôt de couronnes de silice pure	77
II-5. Dopage par des ions luminescents	78
II-5.1. Stratégie de dopage en solution	79
II-5.2. Taux de dopage accessibles	80
II-5.3. Etat de condensation des couronnes de silice.....	81
II-6. Réalisation de références optiques.....	83
II-6.1. Stratégies envisagées	84
II-6.2. Dissolution des cœurs métalliques	85
II-6.3. Nanostructures cœur-couronne creuses	85
II-7. Conclusion sur les nanostructures disponibles	88

Chapitre II: Elaboration de nanostructures cœur-couronne or-silice dopées par des ions lanthanides

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différentes étapes de réalisation des nanostructures multicouches envisagées au chapitre précédent. Ces nanostructures doivent permettre d'optimiser le couplage entre la nanoparticule métallique et les ions luminescents.

L'objectif final de ce travail de thèse est d'incorporer ces nanostructures dans des fibres optiques. Les procédés de fabrication des fibres optiques mettent en œuvre des étapes de préparation sous air à des températures supérieures à 2000 °C. Pour cette raison, la présence de composés organiques au sein de la fibre est à proscrire, afin d'éviter un effondrement de l'architecture des nanostructures. La formation de particules de carbone est de plus rédhibitoire pour les propriétés de guidage optique. De manière générale, les protocoles de synthèse minimisant la quantité de composés organiques doivent donc être privilégiés. Notre choix s'est ainsi porté sur des protocoles de chimie douce. Comme justifié au chapitre précédent, nous nous intéresserons uniquement au cas de nanoparticules d'or.

Il s'agira donc dans un premier temps de synthétiser des nanoparticules d'or de forme et de taille contrôlées et de caractériser les propriétés optiques des suspensions. Ensuite, nous nous attacherons à déposer autour de ces cœurs métalliques plusieurs couronnes de silice pure ou dopée par des ions luminescents ; et à contrôler précisément les épaisseurs et les taux de dopage de ces couronnes dans une gamme la plus large possible. Enfin, des nanostructures dites de référence seront développées afin de faciliter les études de luminescence.

II-1. Synthèse de nanoparticules d'or en solution

II-1.1. Généralités

La synthèse de nanoparticules métalliques en solution procède par nucléation d'une phase solide à partir de précurseurs moléculaires (approche « *bottom-up* »). Les précurseurs généralement utilisés sont des sels métalliques commerciaux de degré d'oxydation élevé, mais des complexes organométalliques présentant des degrés d'oxydation plus faibles peuvent parfois être synthétisés sur mesure [1]. Les précurseurs sont ensuite solubilisés dans des solvants aqueux ou organiques, puis réduits par des méthodes électrochimiques, photochimiques ou chimiques [2]. Dans le cadre de cette thèse, et pour des raisons de compatibilité avec les procédés de fibrage, nous nous sommes intéressés uniquement aux protocoles de réduction chimique de sels d'or (III) en solution aqueuse.

La source d'or (III) la plus couramment utilisée est l'acide tétrachloroaurique HAuCl_4 . Les réducteurs chimiques envisageables sont nombreux : citrate de sodium [3], sucres [4], hydrazine [5], borohydrures métalliques [6] ... La force du réducteur permet de contrôler la cinétique de réduction, qui influe sur la taille finale des particules obtenues. Un réducteur fort, tel que le borohydrure de sodium ou l'hydrazine, conduit à la formation rapide de nombreux germes, dont la croissance est limitée par la quantité d'Au (III) restant en solution. Au contraire, un réducteur doux, comme le citrate de sodium [3], l'acide ascorbique [6] ou l'hydroquinone [7], produit moins de germes aux temps courts et, à même quantité initiale d'or, des particules plus grosses sont obtenues.

Les particules ainsi formées sont constituées d'un cœur d'or cristallisé de structure cubique à faces centrées, et présentent souvent des macles qui s'organisent autour d'axes de symétrie d'ordre cinq [8]. Elles forment une suspension thermodynamiquement métastable, voire instable. En effet, les forces de Van der Waals attractives entre colloïdes conduisent inévitablement à l'agrégation irréversible des particules qui sédimentent. Pour contrebalancer cette force attractive, il faut introduire des répulsions entre les particules capables de stabiliser cinétiquement le système. Les particules métalliques pouvant être assimilées à des sphères dures, les répulsions de type volume exclu sont présentes intrinsèquement dans la dispersion, mais ne suffisent pas à éviter l'agrégation. La stabilisation est plus efficace, c'est-à-dire plus durable, si la surface des particules est recouverte de molécules ou de polymères qui créent une répulsion stérique supplémentaire, voire une composante électrostatique répulsive lorsque ces molécules sont chargées, comme c'est le cas pour le citrate. Ces mécanismes de stabilisation ont été décrits dans la théorie élaborée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek, dite **théorie DLVO**. Ils ont été repris de manière qualitative par Jean-Pierre Jolivet [9].

Différents types de ligands peuvent être utilisés pour stabiliser la surface des particules d'or, parmi lesquels les molécules soufrées, les phosphines et les amines [2]. Les plus courants sont les stabilisants thiolés utilisés notamment dans la synthèse de Brust [10], qui permet d'obtenir des particules sphériques de 1 à 5 nm de diamètre. La variété de molécules présentant un groupement thiol à au moins une de leur extrémité permet d'avoir accès à des stabilisants de longueur et de nature très différentes, si bien que les particules ainsi obtenues sont stables dans de nombreux solvants [2]. Les protocoles inspirés de la méthode de Brust sont tous réalisés dans des solvants organiques. Nous avons pour notre part choisi de nous limiter aux synthèses en solvant aqueux. Parmi celles-ci, les protocoles mettant en

œuvre des microémulsions, des dendrimères, ou des empreintes rigides telles que des silices mésoporeuses ou des nanotubes de carbone ne seront pas développés [2]. Bien évidemment, ce bref état de l'art en matière de synthèse de nanoparticules d'or dans l'eau ne se veut pas exhaustif, mais envisage seulement de présenter les travaux ayant inspiré la partie expérimentale de ce travail.

Afin d'obtenir des suspensions de nanoparticules monodisperses, il s'agit généralement de contrôler la séparation temporelle des phases de nucléation et de croissance [3]. En ajustant les paramètres cinétiques et thermodynamiques des réactions de formation des nanoparticules métalliques, la taille et la forme des objets obtenus en suspension peut être finement contrôlée.

II-1.2. Contrôle de la taille

La première synthèse de nanoparticules d'or dans l'eau fut rationalisée en 1951 par Türkevich *et al.* [3] en réduisant 0,25 mmol/L de HAuCl_4 par le citrate de sodium à chaud. En une dizaine de minutes, des particules d'environ 20 nm de diamètre présentant une dispersion de taille de l'ordre de 15 % sont obtenues. Le citrate de sodium joue également dans ce cas le rôle de stabilisant puisqu'il a la capacité de s'adsorber sur les particules d'or et qu'il est chargé négativement dans les conditions de synthèse.

Les travaux de Frens [11] en 1973 ont montré qu'en faisant varier le rapport molaire citrate de sodium/ HAuCl_4 le diamètre des particules pouvait être contrôlée entre 16 et 147 nm. Cet effet est purement thermodynamique : en diminuant la quantité de molécule stabilisante, on ne peut protéger qu'une surface totale plus faible ; à quantité d'or constante, des particules plus grosses sont donc obtenues. Plus récemment, Ji *et al.* [12] ont élargi la gamme de rapport citrate/or étudiée et mis en évidence deux mécanismes de croissance différents, schématisés sur la Figure II-1. Pour des rapports citrate/or inférieurs à 3,5, correspondant à des pH inférieurs à 6,5, on retrouve l'évolution du diamètre des particules observée par G. Frens. La nucléation est rapide et est suivie de la formation d'agrégats de forme allongée qui après mûrissement permettent d'obtenir des sphères de 15 à 60 nm de diamètre. En présence d'une plus grande quantité de citrate de sodium (rapport molaire citrate/or supérieur à 3,5), le caractère de base faible de ce dernier conduit à la formation de complexes hydroxylés de l'or moins réactifs. La nucléation et la croissance sont alors plus lentes, et la taille maximale accessible est de 30 nm de diamètre. Ojea-Jimenez *et al.* [13,14] ont confirmé par une étude théorique que le pH de synthèse contrôle effectivement la vitesse et le mécanisme de la réaction. Ils ont également mis en évidence le rôle critique des produits d'oxydation du citrate, notamment la dicarboxyacétone, dans l'étape d'induction, et ont proposé d'inverser l'ordre d'ajout des réactifs afin d'améliorer la monodispersité des suspensions.

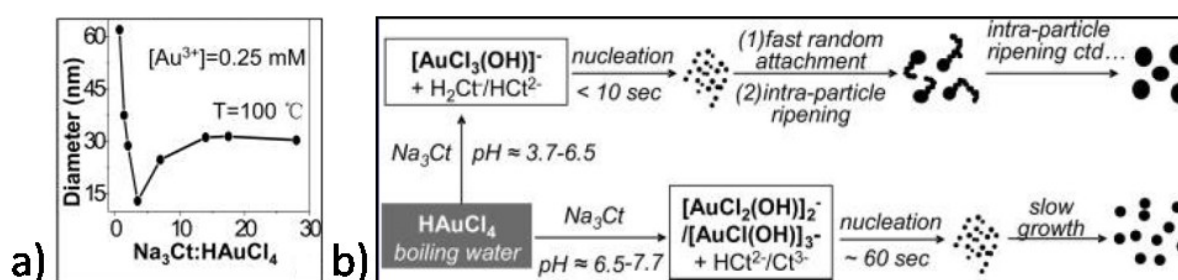


Figure II-1: a) Evolution du diamètre des particules obtenues en fonction du rapport molaire citrate/or initial et b) schéma illustrant les deux mécanismes de croissance mis en évidence par Ji et al. [12].

D'après les travaux de Ji *et al.* [12], le modèle de nucléation-croissance développé par La Mer [15], qui sera présenté brièvement au paragraphe II-4.2, permet d'expliquer la formation des nanoparticules d'or par la voie Türkovich. Néanmoins, au cours de la synthèse, la suspension prend tout d'abord une coloration noire, puis violette et bleue, avant d'atteindre sa couleur rouge finale. Cette succession de couleurs, associées à la résonance de plasmon de surface de l'or, démontre une diminution de la taille des objets métalliques au cours de la synthèse [16]. Ceci contredit *a priori* le modèle de La Mer. Chow *et al.* [16] ont attribué cette évolution à la formation initiale d'agrégats de particules d'or faiblement stabilisées. A mesure que la réduction du sel métallique progresse, les ligands citrate remplacent les complexes $[\text{AuCl}_4]^-$ en surface des particules, augmentant ainsi la répulsion et permettant la dislocation des agrégats en nanoparticules individuelles monodisperses et stables.

Dans cet exemple particulier, les ions citrates jouent à la fois le rôle de réducteur et de ligands. D'une manière plus générale, la force du réducteur, la quantité et l'affinité des ligands pour l'or permettent d'ajuster la taille des particules en solution. Afin de la contrôler encore plus finement et d'améliorer la monodispersité des suspensions, des protocoles de **synthèse par ensemencement** ont été développés.

L'ensemencement est une technique de synthèse fréquemment répertoriée dans la littérature qui consiste à faire croître des germes préalablement présents en suspension. En fonction des tailles finales désirées, les germes pourront être des particules réalisées par la méthode Türkovich, de diamètre environ 15 à 20 nm [7,17,18], des sphères de 3 à 5 nm [6,17], ou encore des particules issues d'une étape précédente d'ensemencement [6]. En ajustant la taille des germes ainsi que la quantité de sel d'or introduite par rapport au nombre de germes, on contrôle la croissance de particules de tailles comprises entre 5 et 300 nm [19]. Un choix judicieux de réducteur, comme l'acide ascorbique [6] ou l'hydroquinone [7], permet de limiter une éventuelle nucléation secondaire. Cependant, après plusieurs étapes d'ensemencement successives, des formes anisotropes apparaissent notamment en présence de CTAB [6].

Si certaines formes anisotropes sont parfois observées dans les synthèses de nanosphères d'or, des protocoles spécifiques ont été développés afin d'obtenir des suspensions présentant une bonne sélectivité en nanoparticules anisotropes.

II-1.3. Contrôle de la forme

La forme d'un cristal en solution est déterminée par la combinaison de critères **thermodynamiques**, l'expression des faces cristallines les plus stables permettant d'abaisser

l'énergie de surface globale de la particule ; et **cinétiques**, la croissance de certaines faces pouvant être fortement ralentie dans certaines conditions de synthèse. Pour un système cubique à faces centrées, les morphologies isotropes, telles que les cuboctaèdres, sont énergétiquement favorisées. Pour former des particules anisotropes en solution, il est nécessaire de recourir à des protocoles permettant d'orienter la croissance suivant une ou plusieurs directions préférentielles. On peut distinguer deux stratégies principales [20,21] :

- l'utilisation **de moules ou de gabarits** à l'intérieur, ou autour desquels, se dépose l'or réduit, répliquant ainsi la forme initiale. Ces moules sont généralement des membranes poreuses, mais des matrices biologiques ou des auto-assemblages de copolymères à blocs peuvent également être utilisés.
- L'anisotropie peut également être induite par des **molécules stabilisantes, ou empreintes**, qui ralentissent sélectivement la croissance de certaines faces cristallines. L'organisation de ces molécules autour de la particule en croissance est induite par des interactions intermoléculaires, et contraint la croissance dans une direction privilégiée.

La seconde méthode est particulièrement bien adaptée aux synthèses en solution, aussi bien par voie chimique qu'électrochimique, et permet d'obtenir des quantités relativement importantes de particules en un temps convenable. Les molécules stabilisantes les plus couramment utilisées sont le bromure de cétyltriéthylammonium (CTAB) et le poly(vinylpyrrolidone) (PVP). Associées à des protocoles d'ensemencement minutieux développés dans les années 2000 [22], elles permettent d'obtenir des nanoparticules d'or de formes aussi variées que des bâtonnets, des étoiles, des triangles, des cubes ou des bipyramides [23].

En pratique, les protocoles d'ensemencement procèdent en deux étapes : fabrication de germes sphériques en présence d'un réducteur fort comme NaBH_4 , puis croissance anisotrope de ces germes induite par la molécule empreinte. Lors de l'étape de croissance, un réducteur doux, comme l'acide ascorbique, est utilisé afin de limiter le risque de nucléation secondaire [24]. La structure cristalline des germes a une influence directe sur la forme et la structure des bâtonnets [8]. Les germes protégés par du citrate de sodium sont majoritairement maclés et produisent des bâtonnets de section pentagonale ; tandis que la structure monocristalline des germes recouverts de CTAB est conservée au cours de la croissance. Du nitrate d'argent est généralement ajouté lors de cette dernière étape afin d'améliorer la monodispersité des échantillons. Il influe également sur le rendement, le rapport d'aspect, la structure cristalline et le mécanisme de formation des bâtonnets, sans que son action ne soit pleinement élucidée à ce jour.

Un mécanisme de type « fermeture-éclair », illustré sur la Figure II-2, a été proposé pour illustrer la formation continue d'une bicouche de tensioactif à la surface du bâtonnet en cours de croissance [25]. Cependant, le mécanisme exact de création de l'anisotropie reste à ce jour mal connu.

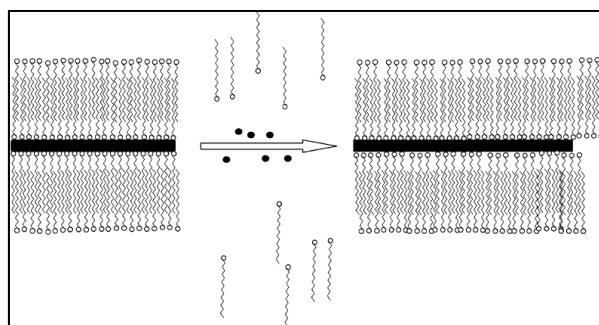


Figure II-2: Mécanisme de "fermeture-éclair" proposé par Gao *et al.* [25] pour expliquer la croissance d'un nanobâtonnet d'or.

Il est généralement admis que l'argent peut, par un phénomène de « **underpotential deposition** », ou UPD [8], s'adsorber rapidement et préférentiellement sur les faces (110) des particules d'or et ainsi participer à l'orientation de la croissance dans la direction [100]. Par l'intermédiaire d'interactions entre l'argent métallique et les ions bromures, le CTAB peut alors s'adsorber préférentiellement sur les faces (110). En modifiant la quantité initiale de nitrate d'argent dans le milieu de croissance, le rapport d'aspect des nanobâtonnets peut être contrôlé en ajustant le taux de couverture relatif entre les faces (110) et (100). Dans le cas de germes monocristallins, ce phénomène de UPD participe à conserver la monocristallinité en cours de croissance.

Il semble enfin que la provenance du surfactant CTAB utilisé, et plus précisément la présence éventuelle d'impuretés iodures ou chlorures, ait une grande influence sur les rendements des synthèses par ensemencement [26,27]. Une étude récente, réalisée en l'absence de nitrate d'argent, a montré que : les ions bromures sont absolument nécessaires à la formation de nanobâtonnets ; un mélange d'ions bromures et iodures permet d'obtenir des nanoprismes ; tandis que les ions chlorures empêchent tout contrôle de forme [28]. En effet, les ions chlorures sont les moins spécifiques vis-à-vis de l'adsorption sur les faces cristallines de l'or.

Bien que le mécanisme de formation des nanobâtonnets d'or en solution soit encore assez mal connu à ce jour, de nombreuses études expérimentales se sont attachées à contrôler les caractéristiques morphologiques des nanobâtonnets. En ajustant le nombre d'ensemencements successifs, les quantités des différents réactifs, ainsi que la nature du réducteur ou de la molécule empreinte, des nanobâtonnets de **rapport d'aspect compris entre 2 et 30** peuvent être obtenus [24,29]. Les rendements en bâtonnets dépendent principalement du protocole de synthèse. Des rendements supérieurs à 95 % ont été rapportés pour des rapports d'aspect de 2 à 5 [8]. Dans certains cas, il est également possible de séparer *a posteriori* les bâtonnets des autres formes obtenues par différents cycles de centrifugation [25].

II-2. Nanoparticules d'or sphériques

Les nanoparticules d'or sphériques ont une résonance de plasmon de surface dont le maximum est positionné autour de 520 nm. Celui-ci est très sensible à l'environnement de la nanoparticule, tel que la nature du ligand ou du solvant, mais plus encore à sa taille. Notre objectif est donc de mettre au point des protocoles de synthèse de nanoparticules d'or sphériques de taille contrôlée afin d'ajuster finement la position de la résonance de plasmon

de surface et de la coupler le plus efficacement possible aux bandes d'absorption des ions lanthanides.

II-2.1. Méthode de Türkovich

Le protocole standard utilisé, inspiré de celui mis au point par Türkovich [3], est le suivant :

Dans un flacon en verre de 100 mL, 80 mL d'eau MilliQ sont portés à ébullition, puis 10 mL de solution aqueuse de HAuCl_4 à 2,5 mmol/L sont introduits sous agitation. Le tout est porté à ébullition, puis 10 mL d'une solution aqueuse de citrate de sodium de concentration variable, permettant d'ajuster le rapport molaire citrate/or entre 1 et 14,6, sont ajoutés sous agitation magnétique vigoureuse.

(II-1)

La solution est chauffée et agitée pendant encore une dizaine de minutes jusqu'à apparition d'une coloration rouge-vin.

Après ajout du citrate de sodium, la solution initialement de couleur jaune clair devient violette, puis bleue et vire finalement au rouge-vin en un temps qui dépend de la quantité de réducteur introduite. Cette coloration provient de la résonance de plasmon de surface des nanoparticules d'or et atteste de leur formation. Les suspensions obtenues sont stables durant plusieurs mois.

La concentration finale en or est de 0,25 mmol/L, soit de l'ordre de 10^{13} et 10^{14} particules/L selon le diamètre moyen des nanoparticules obtenues. Pour certaines caractérisations ou applications, il est nécessaire de manipuler des suspensions plus concentrées. Une augmentation d'un facteur dix de la concentration initiale en sel d'or dans le milieu réactionnel conduit à une suspension très polydisperse en forme et en taille. De plus, les ions citrates ne permettent pas de redisperser les nanoparticules après centrifugation. Seule l'ultrafiltration frontale sur des membranes de 30 kDa permet de concentrer les suspensions au moins par un facteur dix.

II-2.1.1. Contrôle de la taille

Sur la base des travaux de Frens [11] et de Ji [12], différents rapports molaires citrate/or, notés Cit/Au par la suite, ont permis d'obtenir des nanoparticules de taille contrôlée. La microscopie électronique à transmission (MET), associée à un logiciel de traitement d'image, a permis de déterminer la distribution en taille des particules. La Figure II-3 présente les résultats obtenus pour des rapports Cit/Au allant de 1 à 14,6. Des particules de **diamètre moyen 19 nm, 21 nm, 28 nm et 49 nm** sont obtenues avec une bonne monodispersité. Cette évolution est en accord avec celle observée par Ji [12] et reportée sur la Figure II-4.

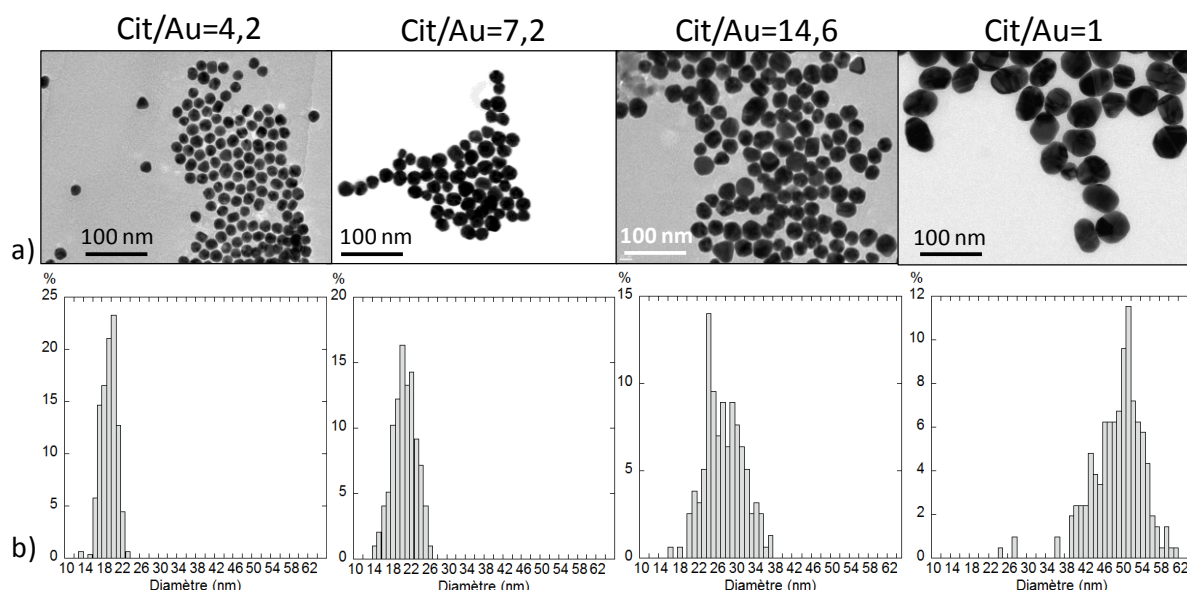


Figure II-3: a) Clichés MET et b) distribution de tailles de nanoparticules obtenues par le protocole standard (II-1) pour quatre rapports molaires citrate/or.

Pour des rapports molaires citrate/or de 4,2 et 7,2, les particules de forme quasi-sphérique sont majoritaires. Quelques formes triangulaires ou hexagonales sont parfois observées, attestant de la nature cristalline des particules. Plusieurs particules apparaissent maculées, et semblent présenter un axe de symétrie d'ordre cinq, comme il a déjà été observé dans la littérature [8]. La dispersion en taille, de l'ordre de 15 %, correspond aux données publiées [3,11]. Pour un rapport Cit/Au de 14,6 ou de 1, les particules sont nettement moins sphériques, les formes allongées deviennent majoritaires et la dispersion de taille augmente jusqu'à près de 20 %.

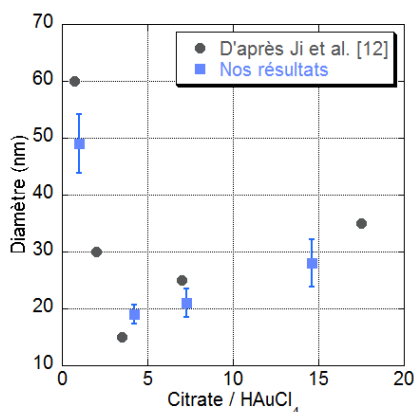


Figure II-4: Comparaison des résultats obtenus par le protocole (II-1) avec ceux de Ji et al. [12].

II-2.1.2. Propriétés optiques des suspensions

On a vu au chapitre I que la forme et la position de la bande d'absorption plasmon renseignent sur la taille et l'état d'agrégation des particules. Les spectres d'absorption UV-Visible obtenus expérimentalement sont présentés sur la Figure II-5, et comparés aux résultats des calculs numériques réalisés dans le cadre du projet ANR Fenoptic par la méthode d'approximation des dipôles discrets, DDA [30–32].

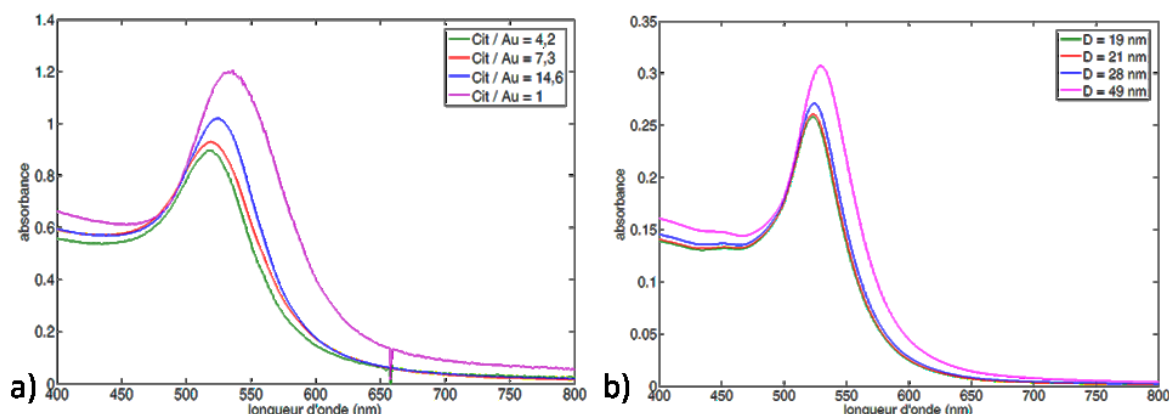


Figure II-5: a) Spectres d'absorption UV-Visible expérimentaux pour quatre rapports molaires Cit/Au différents et b) spectres d'extinction obtenus par calcul DDA pour des suspensions de sphères d'or de diamètre variable dans un diélectrique d'indice de réfraction 1,33 (eau). La concentration des suspensions est fixée à 0,25 mmol/L. D'après [32].

Les données extraites de ces spectres sont rapportées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1: Comparaison des caractéristiques morphologiques et optiques des suspensions d'après la microscopie électronique à transmission (MET), la spectroscopie d'absorption UV-Visible (UV-Vis) et les calculs numériques par DDA.

Cit/Au	Diamètre moyen (nm)	$\lambda_{\max}$ (nm)		Absorbance maximale	
		UV-Vis	DDA	UV-Vis	DDA
4,2	19	518	523	0,90	0,258
7,2	21	521	523,5	0,93	0,261
14,6	28	524	524,5	1,02	0,271
1	49	536	529,5	1,20	0,307

De manière simplifiée, deux effets contribuent à l'allure des spectres d'absorption : les transitions intrabandes au sein de la bande hybridée 6sp des électrons de conduction (**absorption plasmon**), et les transitions interbandes des électrons liés des niveaux 5d vers la bande 6sp hybridée de l'or [33]. Expérimentalement, la position du maximum d'absorption se décale vers le rouge à mesure que la taille des particules augmente, et l'absorbance maximale augmente. Ces observations expérimentales sont en accord avec les résultats de calculs par DDA. Dans le cas de nanoparticules métalliques uniques, l'augmentation de l'absorbance maximale est encore plus importante, mais elle est ici en partie compensée par la diminution du nombre de particules en suspension.

La largeur des bandes de résonance plasmon expérimentales augmente à mesure que la taille des particules augmente. Le plasmon possède une largeur spectrale intrinsèque liée aux phénomènes de dissipation par collisions électroniques au sein de la particule [34]. Ces phénomènes conduisent généralement à un léger élargissement de la résonance pour les particules les plus petites. Dans notre cas, la largeur de la bande d'absorption est cependant dominée par la polydispersité des suspensions. On observe sur la Figure II-5a) un élargissement notable dans le cas des particules de 49 nm de diamètre, en accord avec les observations de MET. Les calculs par DDA sont quant à eux réalisés sur des suspensions parfaitement monodisperses, et présentent des largeurs plus faibles et quasiment indépendantes de la taille des particules.

Du fait des conditions de réduction forte, la réaction de Türkévich est totale [35]. La concentration en nanoparticules dans les suspensions peut donc être calculée à partir des diamètres moyens mesurés par MET. Elle peut également être évaluée à partir des spectres d'absorption UV-Visible, connaissant les coefficients d'extinction molaires des différentes particules. Ceux-ci ont été calculés et tabulés par Haiss *et al* pour des nanosphères d'or dans l'eau [36]. Comme le montre le Tableau II-2, ces deux estimations sont en très bon accord.

Tableau II-2: Concentration en nanosphères d'or dans les suspensions calculée en considérant la réduction par la méthode Türkévich comme totale, ou évaluée à partir des spectres d'absorption UV-Visible et des coefficients d'extinction molaire rapportés dans [36].

Cit/Au	Diamètre moyen (nm)	[NP] x 10 ¹⁴ NP/L	
		Calcul	UV-Vis
4,2	19	7,1	7,1
7,2	21	5,5	5,3
14,6	28	2,2	2,2
1	49	4,0	4,1

II-2.1.3. Stabilité des suspensions

L'état d'aggrégation des suspensions peut être suivi par diffusion dynamique de lumière (DLS). Les résultats sont présentés sur la Figure II-6.

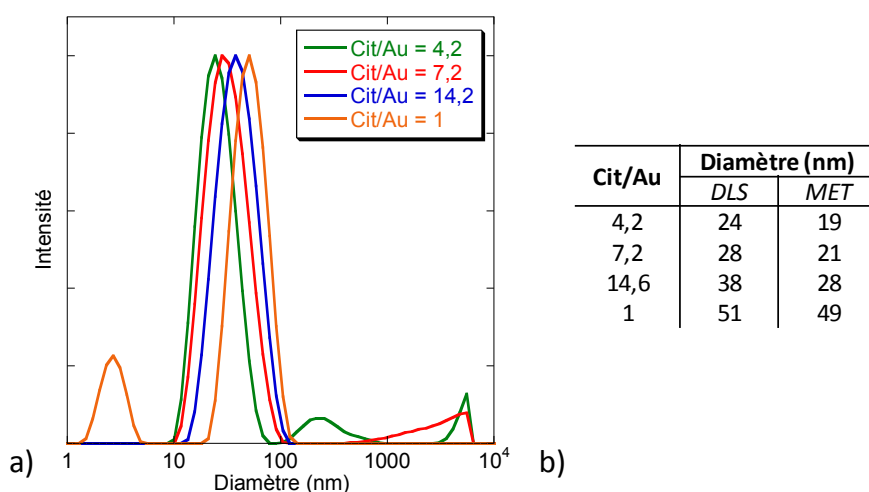


Figure II-6 : a) Dispersions de taille en intensité obtenues par DLS et b) comparaison des tailles mesurées par DLS (± 15 %) et MET (± 10 %).

Une indication de la taille moyenne de chacun des échantillons peut être obtenue en considérant la taille présentant un maximum d'intensité diffusée. L'augmentation de la taille des particules suit clairement l'évolution prévue par les rapports citrate/or utilisés. Les diamètres obtenus sont surévalués d'environ 30 % par rapport aux tailles mesurées par MET. En DLS on a accès au diamètre hydrodynamique de la particule, qui prend en compte la couche de solvation qui se déplace avec la particule. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de 2 nm, mais dépend de la force ionique du milieu.

Pour les échantillons de rapport citrate/or 4,2 et 7,2, des maxima secondaires sont observés en intensité, mais pas sur une distribution en fonction du volume. En effet,

l'intensité diffusée augmente comme la taille des particules à la puissance 6, si bien que les particules les plus grosses peuvent apparaître artificiellement prépondérantes même si elles sont minoritaires dans l'échantillon. Il se peut donc qu'il y ait quelques agrégats d'environ 220 nm dans le premier échantillon, mais ceux-ci ne sont pas majoritaires.

Pour un rapport citrate/or égal à 1, un maxima secondaire apparaît vers 2,5 nm, ce qui n'a pas de sens physique. Ceci provient probablement d'un artefact de modélisation. Si le corrélogramme des intensités présente un léger décrochement aux temps très courts, cela peut être modélisé à tort par de très petites particules possédant un coefficient de diffusion très élevé. Des phénomènes de diffusion multiple, qui accentuent la décorrélation de l'intensité diffusée, peuvent également être à l'origine d'une sous-évaluation du diamètre des particules [37].

Ainsi, la DLS, éventuellement couplée aux spectres d'absorption UV-Visible, permet de s'assurer simplement et rapidement de l'état d'agrégation d'une suspension. En effet, lorsque les particules sont partiellement agrégées, le spectre d'absorption présente un épaulement marqué dans la gamme 600 – 800 nm. La stabilité des suspensions a ainsi pu être évaluée à quelques mois.

II-2.2. Synthèse par ensemencements successifs

Afin d'élargir la gamme de taille accessible, et d'améliorer la monodispersité des suspensions de nanoparticules de tailles supérieures à 30 nm, un protocole basé sur l'ensemencement progressif de germes d'environ 3 à 5 nm de diamètre, mis au point par le groupe de Murphy [6], a été utilisé :

PREPARATION DES GERMES

A 18,5 mL d'eau MilliQ, sont ajoutés successivement et sous agitation : 0,5 mL de solution de HAuCl_4 à 0,01 mol/L ; 0,5 mL de solution de citrate de sodium à 0,01 mol/L et 0,6 mL de solution de NaBH_4 à 0,1 mol/L préparée par dissolution dans de l'eau glacée. Le flacon est ensuite laissé sans agitation et les germes sont utilisés dans les deux à trois heures.

SOLUTION DE CROISSANCE, NOTÉE SC

50 mL de solution à 0,25 mmol/L en HAuCl_4 et 0,08 mmol/L en CTAB sont préparés.

ENSEMENCEMENT

Dans un flacon noté A contenant 7,5 mL de SC sont ajoutés successivement 50 μL d'acide ascorbique à 0,1 mol/L et 1 mL de germes. L'agitation est poursuivie 10 min.

Dans un flacon noté B contenant 9 mL de SC sont ajoutés successivement 50 μL d'acide ascorbique à 0,1 mol/L et 1 mL de germes. L'agitation est poursuivie 10 min, puis le flacon est laissé 30 min au repos.

Dans un flacon noté C contenant 9 mL de SC sont ajoutés successivement 50 μL d'acide ascorbique à 0,1 mol/L et 1 mL de particules du flacon B. L'agitation est poursuivie 10 min, puis le flacon est laissé 30 min au repos.

Dans un flacon noté D contenant 9 mL de SC sont ajoutés successivement 50 μL d'acide ascorbique à 0,1 mol/L et 1 mL de flacon C. L'agitation est poursuivie 10 min.

(II-2)

La suspension de germes présente une couleur rouge-brune. La solution de croissance est de couleur orangée du fait de la formation d'un complexe entre $[\text{AuCl}_4]^-$ et le CTAB [26]. Après ajout d'acide ascorbique, la solution devient limpide car le complexe d'or (III) est réduit en Au (I) pour former un complexe $[\text{AuCl}_2]^-$ incolore.

Les germes obtenus mesurent **5 à 6 nm** de diamètre. Ils sont de forme sphérique mais sont agrégés d'après les observations des clichés de microscopie présentés sur la Figure II-7. Le spectre d'absorption présente cependant toutes les caractéristiques d'une bonne dispersion des particules. Il est donc très probable que cette agrégation soit induite lors du séchage des grilles. Les flacons A et B contiennent quant à eux des particules quasi-sphériques mesurant respectivement **10 et 16 nm** de diamètre. Les dispersions de taille obtenues sont très satisfaisantes. Pour l'échantillon B, on observe un peu de nucléation secondaire. Les tailles observées sont supérieures à celles publiées par Jana *et al.* [6], car les germes sont eux-mêmes plus gros. De nombreux paramètres peuvent influencer la taille des germes, tels que la température ou le temps d'attente avant leur utilisation. En ajustant la quantité d'or ajoutée par l'intermédiaire de la solution de croissance, il devrait être possible d'obtenir d'autres tailles intermédiaires entre 6 nm et 16 nm. Cependant, la reproductibilité de ce protocole est très délicate et la taille des particules doit être déterminée précisément pour chaque nouveau lot.

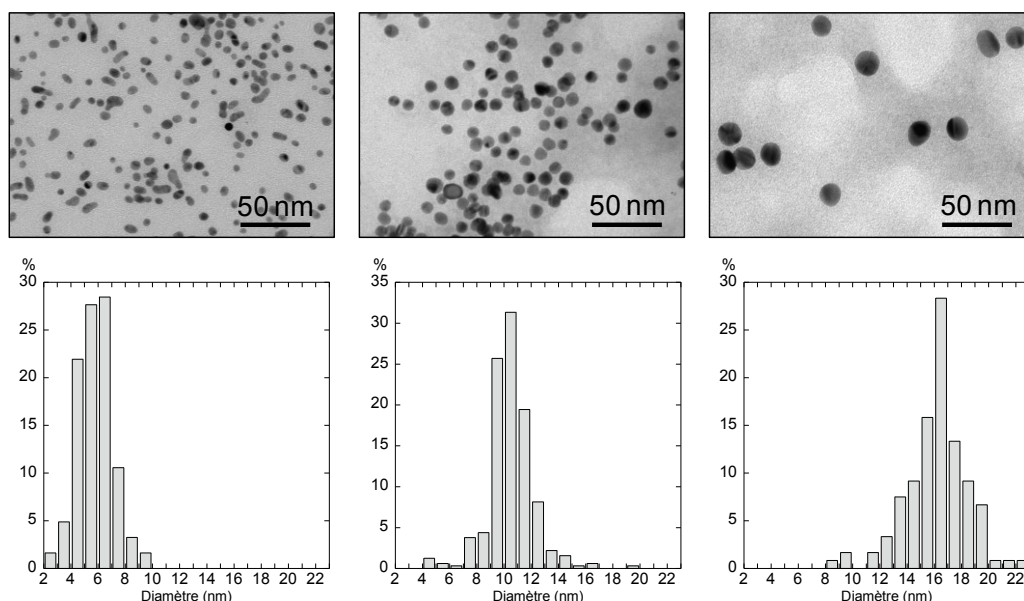


Figure II-7 : En haut, clichés MET et en bas, dispersion de tailles correspondantes pour les germes (à gauche), le flacon A (au centre), et le flacon B (à droite) du protocole (II-2).

Dans les flacons C et D, des formes non sphériques apparaissent, ainsi qu'un nombre important de nucléation secondaire et de bâtonnets. Les spectres d'absorption UV-Visible présentent des épaulements, voire une seconde bande d'absorption caractéristique de la présence de particules anisotropes. Au-delà d'une vingtaine de nanomètres de diamètre, il n'est donc plus possible d'obtenir des sphères par ce protocole. Pour pallier ce problème, nous avons essayé de faire croître les particules plus lentement, en ajoutant moins de solution de croissance à chaque étape. Malheureusement, ces essais n'ont pas apporté d'amélioration significative. Il a été montré dans la littérature que la formation des bâtonnets est induite par la présence du CTAB [25]. Le protocole (II-2) a donc été repris en

remplaçant le CTAB par du citrate de sodium afin de limiter la formation des bâtonnets. Cependant, dans le flacon A, on observe l'apparition d'une couleur bleue immédiatement après l'ajout de l'acide ascorbique, qui correspond à la formation d'agrégats. Le citrate est donc un réducteur trop fort qui ne permet pas la croissance par ensemencement.

Afin d'obtenir des particules plus grosses avec une bonne monodispersité, un protocole d'ensemencement à partir de particules de 19 nm de diamètre, inspiré des travaux réalisés par Perrault *et al.* [7], a été mis en œuvre :

Dans un flacon en verre contenant 9 mL d'eau MilliQ, on ajoute successivement :

- 100 μ L de solution aqueuse de HAuCl_4 à 25 mmol/L
- 697 μ L de NP de 19 nm de diamètre obtenues par le protocole (II-1) (Cit/Au = 4,2)
- 22 μ L de solution de citrate de sodium à 34 mmol/L
- 100 μ L de solution de réducteur, acide ascorbique ou hydroquinone, à 0,03 M

(II-3)

Le citrate de sodium est introduit ici dans le seul but de stabiliser les particules, et éventuellement d'améliorer leur monodispersité comme suggéré dans la littérature [7]. Deux réducteurs doux ont été testés : l'acide ascorbique et l'hydroquinone. Tous deux ne seraient pas suffisamment forts pour réduire Au^{III} en Au^0 en l'absence de germes, ce qui permet de contrôler finement la croissance des particules et de s'affranchir de tout risque de nucléation secondaire. Cependant, des flacons témoins dans lesquels aucune particule n'a été ajoutée ont montré un changement de couleur caractéristique de la formation de nanoparticules d'or. Ceci est très probablement dû à la présence de germes formés par activation ultraviolette dans la solution, pourtant fraîche, de HAuCl_4 . Un cycle de centrifugation à 18000 g pendant 60 minutes devrait permettre de s'affranchir de ce problème [7], mais malgré toutes les précautions qui ont été prises, deux populations de particules de diamètre de l'ordre de 20 et de 40 nm sont systématiquement obtenues.

II-2.3. Exaltation par les nanoparticules d'or sphériques

Le protocole (II-1) inspiré des travaux de Türkovich permet d'obtenir des nanoparticules sphériques d'or de diamètre finement contrôlable entre 20 et 50 nm. La monodispersité, bien qu'altérée pour les particules les plus grosses, reste satisfaisante pour notre application puisque les bandes d'absorption plasmon, représentées sur la Figure II-5, conservent une allure et une largeur convenables.

Le contrôle fin du diamètre des nanoparticules permet d'ajuster la position de la résonance de plasmon de surface entre 518 et 536 nm. Dans le cas des nanoparticules de 50 nm de diamètre, le maximum d'absorption se produit pour une longueur d'onde de 536 nm, ce qui correspond à la position de la bande d'absorption $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ de l'ion europium (III), comme illustré sur la Figure II-8.

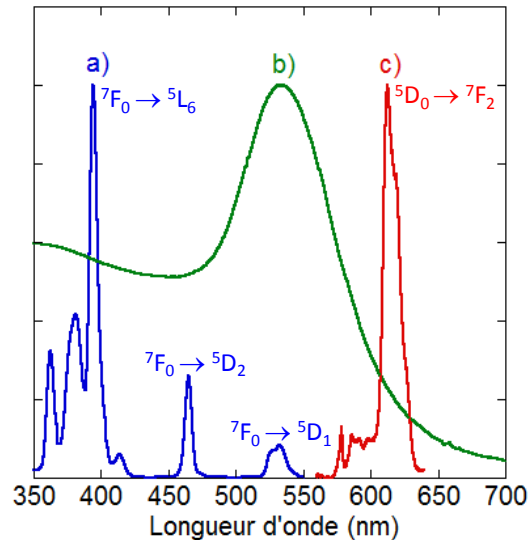


Figure II-8 : Intensités normalisées a) du spectre d'excitation à 615 nm des ions europium (III) dans la silice ; b) de la résonance plasmon de nanosphères d'or de 50 nm de diamètre ; et c) du spectre d'émission des ions europium (III) dans la silice sous excitation laser à 532 nm.

De plus, les calculs numériques menés à l'Institut Carnot de Bourgogne dans le cadre du projet Fenoptic et présentés sur la Figure II-9 montrent que le champ local autour d'une nanoparticule d'or de moins de 80 nm de diamètre est d'autant mieux amplifié que la particule est grosse.

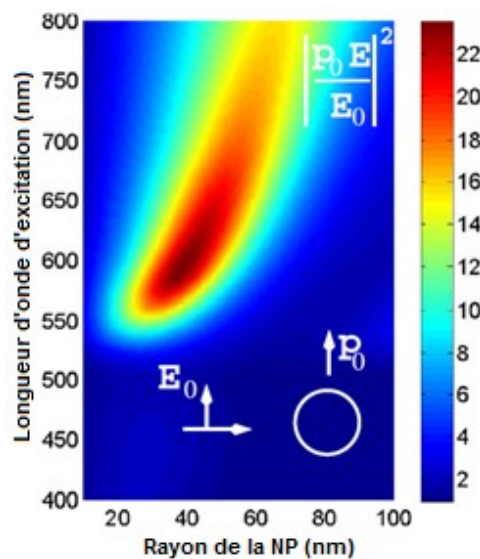


Figure II-9: Facteur d'exaltation du champ électrique calculé 10 nm autour d'une nanoparticule d'or de rayon variable en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Calculs réalisés à l'ICB.

Nous disposons donc à ce stade d'un premier système prometteur pour l'étude de l'exaltation de la luminescence des ions lanthanides : **ions europium (III) couplés aux nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre.**

II-3. Nanoparticules d'or anisotropes

Comme on vient de le voir, à mesure que les nanoparticules d'or sphériques grossissent, la résonance de plasmon de surface se décale vers le rouge. Néanmoins, ce

décalage reste assez limité. De plus, au-delà d'une centaine de nanomètre de diamètre, les contributions du mode quadripolaire et de la diffusion par les nanoparticules deviennent importantes et néfastes pour les propriétés optiques des systèmes. L'utilisation de très grosses nanoparticules est donc à proscrire.

Pour certaines applications, notamment en télécommunications, il est nécessaire d'utiliser des ions lanthanides comme l'erbium qui possèdent des bandes d'absorption dans le rouge. Afin de tirer profit d'une résonance de plasmon de surface dans cette gamme de longueur d'onde, nous avons envisagé la synthèse de nanoparticules d'or anisotropes, et plus précisément de nanobâtonnets pour lesquels le mode de résonance longitudinal est fortement décalé vers le rouge, voire dans l'infrarouge, à mesure que le rapport d'aspect augmente.

II-3.1. Faibles rapports d'aspect

II-3.1.1. Protocole expérimental

Pour obtenir un rapport d'aspect faible, idéalement compris entre 3 et 5, le protocole suivant, inspiré des travaux de l'équipe de Murphy [38] a été mis en place :

PREPARATION DES GERMES

A 7,5 mL d'une solution de CTAB à 0,1 mol/L, préalablement tiédie pour dissoudre le CTAB, sont ajoutés successivement 250 μ L de solution de HAuCl_4 à 0,01 mol/L puis 0,6 mL de solution de NaBH_4 à 0,01 mol/L préparée par dissolution dans de l'eau glacée. Le flacon est agité par inversion durant 2 min puis laissé 2 h dans un bain thermostaté à 28 °C avant utilisation.

CROISSANCE

A 14,25 mL d'une solution de CTAB à 0,1 mol/L, préalablement tiédie pour dissoudre le CTAB, sont ajoutés successivement 0,6 mL d'une solution de HAuCl_4 à 0,01 mol/L puis 90 μ L d'une solution de AgNO_3 à 0,01 mol/L. Le flacon est agité doucement par inversion puis 96 μ L d'acide ascorbique à 0,1 mol/L et finalement 63 μ L de germes sont ajoutés.

Le tout est laissé 15 h dans un bain thermostaté à 28 °C.

LAVAGE

La suspension est centrifugée trois fois 45 min à 15 000 g et redispersée dans l'eau MilliQ. Entre chaque cycle de centrifugation, la suspension est légèrement chauffée afin de bien dissoudre l'excès de CTAB.

(II-4)

La suspension de germes présente une couleur brun très clair. Contrairement aux protocoles d'ensemencement du paragraphe II-2.2, les germes sont ici stabilisés par du CTAB et non des ions citrates. La dispersion de taille des germes est grande, de 4 à 13 nm, et certains présentent déjà un début d'anisotropie, voire d'agrégation sur la grille de microscopie.

La solution en fin de croissance est brune. Cette couleur provient, comme le montre la Figure II-10a, de la présence de deux bandes d'absorption dans le spectre UV-Visible. L'une, vers 520 nm, provient de la contribution des particules quasi-sphériques, ainsi que de la composante transverse de la polarisation incidente par rapport à l'axe principal des

nanobâtonnets. L'autre, vers 780 nm, correspond à la **composante longitudinale** de la polarisation incidente. Cette deuxième bande d'absorption est nettement plus intense. On distingue également un léger épaulement vers 600 nm attribuable aux autres formes telles que les multipodes ou les triangles.

Les observations MET de la Figure II-10b montrent des nanobâtonnets de rapport d'aspect moyen égal à $3 \pm 0,5$ et de dimensions moyennes 30 nm par 10 nm. Quelques autres morphologies sont également présentes dans l'échantillon, telles que des étoiles et des multipodes mal définis, de tailles moyennes de l'ordre de 40 à 50 nm. Un comptage réalisé sur les clichés MET donne **plus de 75 % de bâtonnets** pour 25 % d'autres formes, et ce, que le rendement soit calculé par rapport au nombre de particules ou à leur surface projetée.

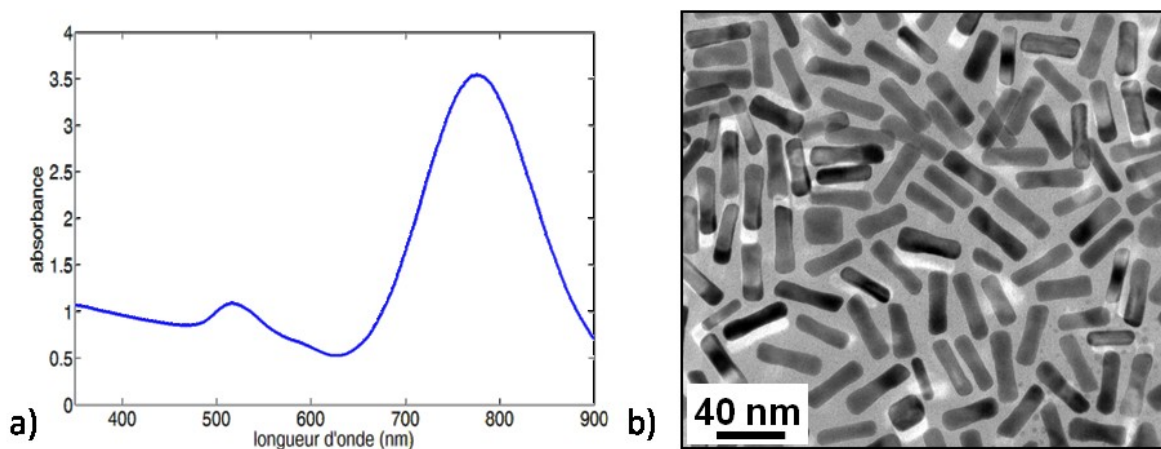


Figure II-10 : a) Spectre d'absorption et b) cliché MET de nanobâtonnets d'or synthétisés suivant le protocole (II-4).

Le CTAB protège efficacement ces nanoparticules puisque les suspensions sont stables durant plusieurs mois. Néanmoins, ce tensioactif est présent en très large excès lors de la synthèse, et s'avère gênant dans les étapes ultérieures de synthèse. Il est notamment connu pour favoriser la condensation de silice mésoporeuse [39,40]. Aussi, afin d'en éliminer un maximum, trois cycles de centrifugation de 45 minutes à 15 000 g suivis de lavage à l'eau osmosée sont systématiquement réalisés.

II-3.1.2. Détermination de la concentration des suspensions

Contrairement aux synthèses de nanosphères d'or par la voie Türkovich, qui sont totales [35], les protocoles d'ensemencement, réalisés dans des conditions réductrices plus douces, ont des rendements inférieurs à 100 %. Différentes méthodes peuvent être envisagées pour déterminer la concentration finale en nanobâtonnets d'or dans les suspensions [41]. Parmi elles, l'ICP-MS, ou spectrométrie par torche à plasma couplée à la spectrométrie de masse, est régulièrement utilisée pour quantifier l'or après dissolution à l'eau régale [42]. Néanmoins, elle reste difficile à mettre en œuvre et est assez peu précise aux faibles concentrations.

Nous avons donc préféré déterminer cette concentration par gravimétrie. Après lavage et séchage d'environ un litre de suspension, on évalue la concentration à **$5,4 \times 10^{14}$ nanobâtonnets/L**. Cette valeur est cependant quelque peu surestimée puisqu'aucun traitement thermique au-delà de 40 °C n'a été réalisé afin d'éliminer les résidus organiques. Dans la littérature, des concentrations de l'ordre de

$2,5 \times 10^{14}$ particules/L sont rapportées, correspondant à la réduction de seulement 15 % du sel d'or introduit dans la solution de croissance [35]. Ceci est en accord avec la concentration en germes sphériques dans la suspension, ce qui signifie qu'aucune nucléation homogène ne se produit durant l'étape de croissance.

La concentration en particules métalliques peut également être évaluée à partir des spectres d'absorption UV-Visible, connaissant les coefficients d'extinctions molaires propres à chaque nanoparticule. Orendorff *et al.* [35] ont montré que le coefficient d'extinction molaire de nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect de l'ordre de 2,9 à 3,5 vaut $3,9$ à $4,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à la longueur d'onde du maximum du mode plasmon longitudinal. A partir du spectre d'absorption UV-Visible de la Figure II-10, on détermine une concentration d'environ **5×10^{14} particules/L**.

Enfin, la concentration en nanobâtonnets d'or dans la suspension peut être confirmée *a posteriori* en comparant les épaisseurs théoriques et expérimentales obtenues lors du dépôt des couronnes de silice (voir paragraphe II-4.5).

Finalement, on peut donc considérer que la suspension de nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect 3 contient environ **3 à 5×10^{14} particules/L** de suspension dans l'eau.

II-3.1.3. Contrôle de taille

De la même manière qu'avec les nanoparticules sphériques, à rapport d'aspect constant, c'est-à-dire pour une longueur d'onde du plasmon longitudinal fixée, des nanobâtonnets d'or plus gros sont susceptibles de mieux amplifier le champ local [43]. Dans la littérature, très peu d'auteurs se sont cependant intéressés à la synthèse de nanobâtonnets de rapports d'aspect constants mais de tailles variables [22]. La plupart des études concernent le contrôle précis du rapport d'aspect des objets, et ce quelles que soient leurs dimensions [25,29,44]. Des méthodes de croissance ultérieure de nanobâtonnets préformés ont pourtant été développées, mais elles conduisent généralement à une augmentation du diamètre du bâtonnet pour une longueur fixée, ce qui diminue le rapport d'aspect des particules [45].

Certaines études systématiques des conditions d'obtention des nanobâtonnets d'or faiblement anisotropes ont cependant mis en évidence une modification de la taille des particules en fonction de la quantité de germes sphériques introduite dans la solution de croissance [38]. Nous avons donc choisi de diminuer la quantité de germes introduite lors de l'ensemencement par le protocole (II-4). Comme l'illustre la Figure II-11, les nanobâtonnets obtenus sont effectivement d'autant plus gros que la quantité de germes est faible. On retrouve également la forme d'osselet observée en présence d'un très faible nombre de germes [38]. Avec 5 fois moins de germes que dans le protocole (II-4), les particules mesurent par exemple **$24 \text{ nm} \times 61 \text{ nm}$, soit un rapport d'aspect de 2,5**. Les spectres d'absorption présentent un mode de résonance longitudinal légèrement décalé vers le bleu, confirmant des rapports d'aspect légèrement inférieurs à ceux obtenus habituellement. De plus, l'absorbance maximale des suspensions est légèrement supérieure à celle de la référence. Le nombre de germes introduit étant plus faible, on peut supposer que le nombre de bâtonnets obtenus est également plus faible. L'augmentation de l'absorbance des suspensions traduit donc bien une augmentation des sections efficaces d'absorption et de diffusion des bâtonnets lorsque ceux-ci sont plus gros. Ces observations semblent donc en

accord avec les prédictions théoriques [43], mais nécessiteraient d'être confirmées par une étude plus poussée.

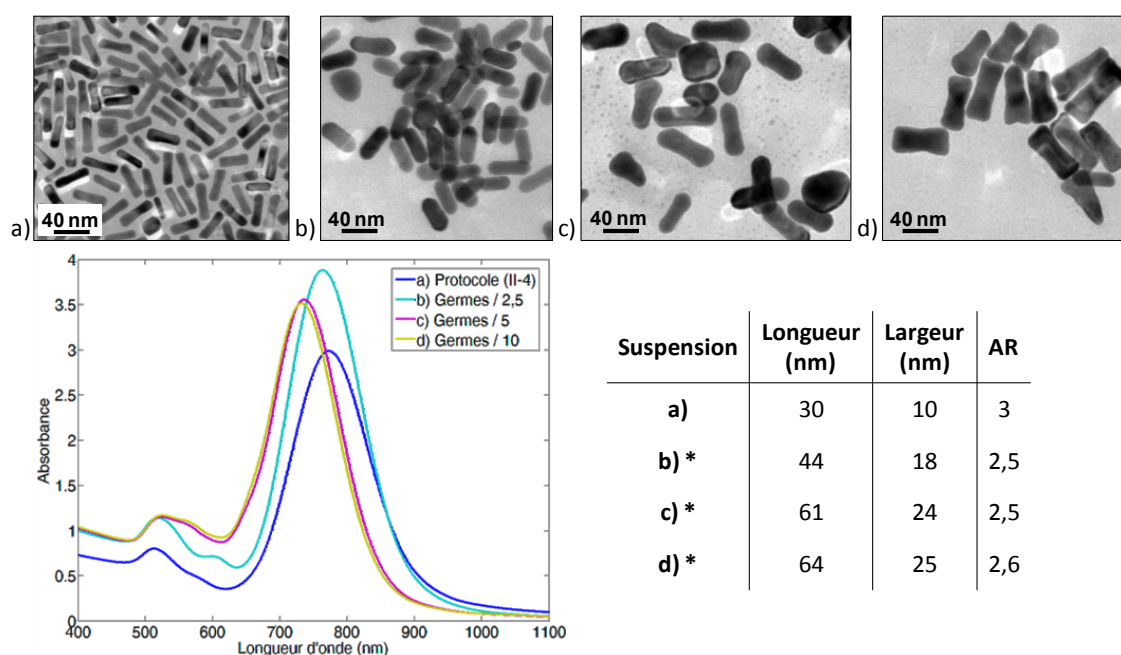


Figure II-11: Clichés MET (en haut), spectres d'absorption (en bas à gauche), et dimensions moyennes (en bas à droite) de nanobâtonnets d'or obtenus par le protocole (II-4) avec une quantité de germes introduites dans la solution de croissance a) classique, b) divisée par 2,5, c) divisée par 5 et d) divisée par 10. * pour b-d) les dimensions moyennes sont données à titre indicatif et ont été évaluées à partir d'une cinquantaine de nanoparticules.

Ces résultats préliminaires sont extrêmement encourageants. Il semble en effet que des nanobâtonnets de rapport d'aspect constant mais de dimensions plus importantes puissent être obtenus par une simple modification du protocole (II-4). Afin d'être utilisées pour des études comparatives, ces suspensions devront cependant être caractérisées plus précisément, notamment en terme de concentration en bâtonnets.

II-3.2. Rapports d'aspect plus élevés

Les nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect 3 présentent une bande de résonance plasmon longitudinal à 780 nm. Afin d'envisager un couplage avec des ions lanthanides dans le proche-infrarouge, il est nécessaire de décaler encore plus cette résonance en augmentant notablement le rapport d'aspect des particules anisotropes. Pour obtenir des bâtonnets plus allongés tout en conservant des rendements satisfaisants, un protocole d'ensemencement en trois étapes, inspiré de celui développé par l'équipe de Murphy [24], a été mis en œuvre :

PREPARATION DES GERMES

A 10 mL d'une solution de CTAB à 0,1 mol/L, préalablement tiédie pour dissoudre le CTAB, sont ajoutés successivement 250 μ L de solution de HAuCl_4 à 0,01 mol/L puis 0,6 mL de solution de NaBH_4 à 0,1 mol/L préparée par dissolution dans de l'eau glacée. Après 2 min d'agitation magnétique, le flacon est laissé 2 h dans un bain thermostaté à 28 °C avant utilisation. (II-5)

SOLUTION DE CROISSANCE, NOTÉE SC

50 mL d'une solution à 0,25 mmol/L en HAuCl_4 et 0,1 mol/L en CTAB sont préparés.

CROISSANCE

Trois flacons notés A, B et C contenant chacun 9 mL de SC sont préparés.

Dans A sont ajoutés successivement 50 μL d'acide ascorbique à 0,1 mol/L, 50 μL facultatifs de NaOH à 0,1 mol/L, et 1 mL de germes. Le flacon est agité 15 s par inversion et utilisé après une nuit.

Dans B sont ajoutés successivement 50 μL d'acide ascorbique à 0,1 mol/L, 50 μL facultatifs de NaOH à 0,1 mol/L, et 1 mL du flacon A. Le tout est agité 30 s par inversion et utilisé après 5 h.

Dans C sont ajoutés successivement 50 μL d'acide ascorbique à 0,1 mol/L, 50 μL facultatifs de NaOH à 0,1 mol/L, et 1 mL du flacon B. Le tout est agité 30 s par inversion et placé une nuit dans un bain thermostaté à 28 °C.

PURIFICATION ET LAVAGE

La suspension du flacon C est centrifugée cinq fois 10 min à 340 g et redispersée dans l'eau MilliQ. Entre chaque cycle de centrifugation, la suspension est légèrement chauffée afin de bien dissoudre l'excès de CTAB.

Du fait de son minutage très précis et de sa très grande sensibilité, ce protocole est particulièrement délicat à reproduire. Les suspensions obtenues sont de couleur rouge rosé, témoin de la présence de nanoparticules sphériques ou faiblement anisotropes. Après centrifugation du flacon C, la coloration est nettement moins marquée car les surnageants rouges ont été éliminés.

Aucune bande d'absorption longitudinale n'est observée sur les spectres d'absorption jusqu'à 1200 nm, témoignant d'un rapport d'aspect supérieur à 7 environ [29,46]. L'eau absorbe très fortement les longueurs d'onde au-delà de 1300 nm. De plus, il nous a été impossible de redisperser les nanobâtonnets dans du D_2O pur, si bien que nous n'avons pas pu enregistrer le spectre d'absorption proche infrarouge de ces suspensions. La présence de nanobâtonnets fortement allongés est cependant confirmée par les clichés MET de la Figure II-12, qui montrent des nanobâtonnets de **rapport d'aspect de l'ordre de 12**. Des bâtonnets encore plus allongés doivent normalement pouvoir être obtenus si l'on réalise l'ensemencement des flacons B et C sans laisser mûrir les particules utilisées comme germes [24]. Un minutage très précis des différentes étapes est cependant nécessaire et nous ne sommes pas parvenus à l'optimiser facilement. Les rendements initiaux en bâtonnets sont très faibles (< 20 % en nombre) mais sont fortement augmentés après cinq cycles de purification sélective par centrifugation. On obtient ainsi plus de 60 % en nombre de nanobâtonnets de rapport d'aspect supérieurs à 7,5.

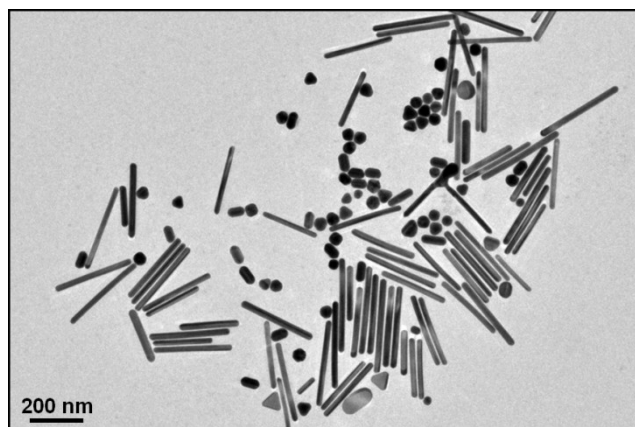


Figure II-12: Cliché MET de nanobâtonnets d'or obtenus par le protocole (II-5) après purification par centrifugation. La longueur moyenne des bâtonnets est de 165 nm pour une largeur de 13,5 nm, soit un rapport d'aspect de 12 environ.

L'ajout éventuel de soude dans la solution de croissance a été proposé pour augmenter le rendement en nanobâtonnets, et ainsi limiter le nombre d'étapes de purification nécessaires [47]. L'augmentation légère du pH de synthèse s'accompagne d'une augmentation de la proportion d'ions ascorbates en solution, qui sont susceptibles de s'adsorber préférentiellement aux extrémités des bâtonnets et ainsi de favoriser la réduction, et donc la croissance, dans la direction longitudinale. Nous avons effectivement observé une légère augmentation du rendement en bâtonnet pour les rapports d'aspect de l'ordre de 12 ; cependant des étapes de purification sélective restent nécessaires.

L'intérêt de ces bâtonnets d'or fortement allongés pour une étude de l'exaltation de la luminescence est double : d'une part ils permettent d'envisager un couplage avec des ions lanthanides dans le proche-infrarouge ; d'autre part des facteurs d'exaltation très importants sont attendus au niveau des pointes où des points chauds sont susceptibles d'apparaître. Néanmoins, les difficultés de caractérisation des suspensions et de leurs propriétés optiques ne nous ont pas permis d'étudier complètement ces systèmes.

II-3.3. Exaltation par les nanobâtonnets d'or

Le protocole (II-4) permet d'obtenir des nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect 3 avec des rendements d'au moins 75 %. Des quantités importantes de bâtonnets peuvent être facilement synthétisées puisque le volume total de suspension peut être multiplié au moins par un facteur dix, et que la reproductibilité du protocole est excellente.

La composante longitudinale de la résonance de plasmon de surface, très élargie autour de 780 nm, recouvre la bande d'absorption $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ de l'ion erbium (III), ainsi que la bande d'absorption $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ de l'ion néodyme (III). Les diagrammes d'énergie simplifiés de ces deux ions lanthanides sont présentés sur la Figure II-13.

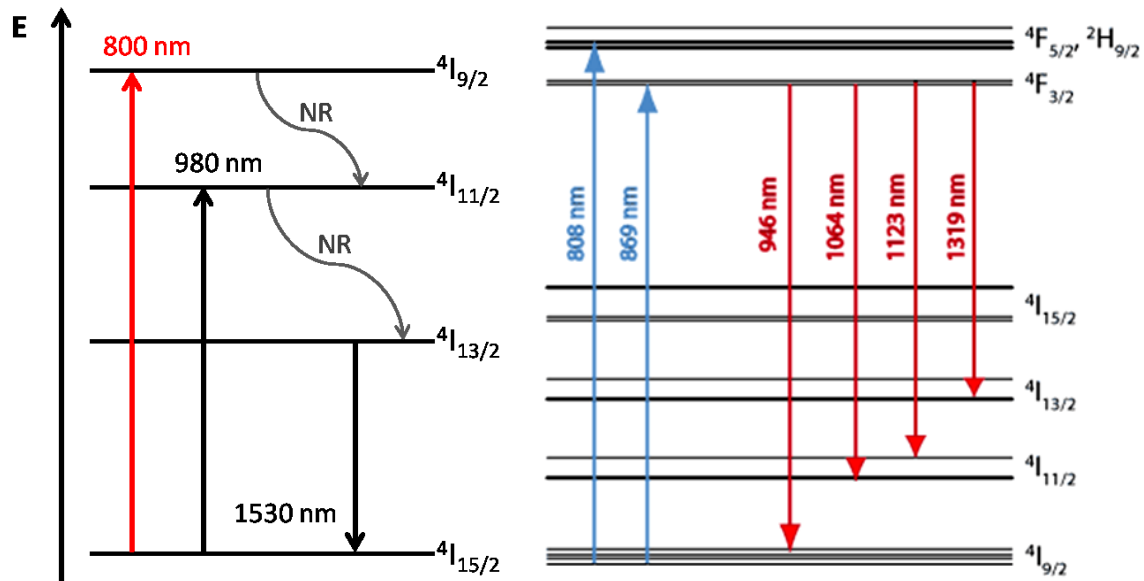


Figure II-13: Diagrammes d'énergie simplifiés des ions erbium (III) (à gauche) et néodyme (III) (à droite, d'après [48]).

Ces petits nanobâtonnets présentent une forte amplification du champ local au niveau de leurs extrémités, comme le montre la Figure II-14.

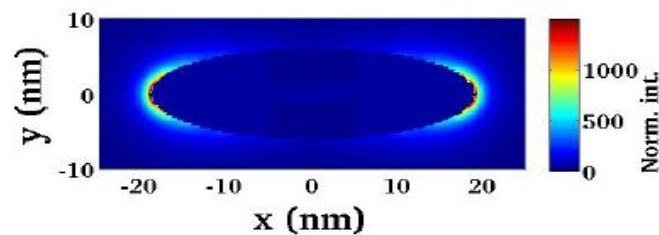


Figure II-14: Cartographie de l'intensité du champ électrique autour d'un nanobâtonnet d'or de 35 nm de long pour 10 nm de large. Calculs numériques réalisés à l'ICB.

On peut donc espérer coupler efficacement ces **petits bâtonnets d'or aux ions erbium ou néodyme**. Il faut néanmoins rester prudent car sur les bords des bâtonnets, les facteurs d'exaltation sont souvent inférieurs à 1. De plus, même au niveau des pointes, on peut observer une extinction de luminescence si les dipôles ne sont pas orientés perpendiculairement à la surface du métal. Afin d'évaluer au mieux le gain espéré, il faut prendre en compte dans la simulation des facteurs d'exaltation moyennés sur toutes les positions et directions prises par les ions lanthanides.

II-4. Dépôt de couronnes de silice

Nous avons vu qu'il était possible de synthétiser différentes nanoparticules d'or de taille et de morphologie contrôlées. Il s'agit maintenant de déposer de manière contrôlée des couronnes de silice pure ou dopée autour de ces cœurs métalliques. Afin d'évaluer précisément l'influence sur les propriétés de luminescence des ions lanthanides de l'épaisseur de la couronne tampon, c'est-à-dire de la distance de couplage entre l'or et les ions de terres rares, les différentes couronnes doivent être homogènes et présenter des épaisseurs assez finement ajustables dans la gamme de 0 à 50 nm.

II-4.1. Stratégies de dépôt de couronnes de silice

La réalisation de nanostructures cœur-couronne en solution procède généralement par l'enrobage de cœurs préformés, même si quelques exemples très spécifiques de co-précipitation [49], voire de nucléation d'un cœur à l'intérieur d'une coquille creuse [50] ont été rapportés. Trois principales stratégies de dépôt de couronnes d'un matériau diélectrique autour de nanoparticules métalliques sont rapportées de la littérature [51] : la mise en œuvre de microémulsions d'huile dans l'eau [52], l'auto-assemblage de particules d'oxyde adsorbées à la surface du cœur [53], et enfin le dépôt de couronnes homogènes par hétérocondensation [54]. Les nanoparticules métalliques peuvent être enrobées par la plupart des oxydes : silice, dioxyde de titane [49], oxyde d'yttrium [55], dioxyde d'étain [56] et bien d'autres [57]. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au dépôt de couronnes de silice homogènes autour de nanoparticules d'or.

Les surfaces métalliques natives présentent peu d'affinité pour les oxydes. Une étape de **fonctionnalisation** des nanoparticules par des ligands compatibles avec la silice est donc généralement nécessaire pour obtenir des couronnes homogènes. Certaines équipes sont néanmoins parvenues à éviter cette étape [58–60]. Les molécules les plus couramment utilisées sont des agents de couplage bifonctionnels [54], comme le 3-aminopropyltriméthoxysilane (APS) ou le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane (MPS), des polymères tels que le poly(vinylpyrrolidone) [61] ou des polyélectrolytes [62]. Pour des raisons de compatibilité avec les procédés de fibrage, nous privilégierons l'utilisation de molécules peu carbonées, qui présentent également l'avantage d'être commerciales et peu coûteuses.

Après fonctionnalisation, des couronnes de silice homogènes et épaisses peuvent être obtenues par condensation d'un précurseur moléculaire, le TEOS ou tétraéthoxysilane, dans un milieu eau-alcool par procédé sol-gel [58–61,63]. Ce procédé de minéralisation en solution est directement inspiré des travaux de Stöber [64]. Nous reviendrons plus en détail sur le procédé sol-gel au paragraphe suivant. Cette méthode a notamment été utilisée pour déposer des couronnes de silice homogène autour de nanoparticules de platine, d'oxydes de fer, ou de polystyrène [51]. Bien que très contrôlée et reproductible, elle ne permet pas d'obtenir des couronnes d'épaisseur inférieures à 10 nm environ [60,63]. Elle peut néanmoins être couplée au dépôt préalable de couronnes de silice très fines dans l'eau à partir de silicates de sodium. Cette procédure, développée par Liz-Marzan *et al.* [54] en 1996, est schématisée sur la Figure II-15. Après fonctionnalisation et dépôt d'une coquille très fine de silice dans l'eau, les nanoparticules sont transférées dans l'éthanol et le procédé Stöber est mis en œuvre pour faire croître progressivement les couronnes par condensation hétérogène de la silice.

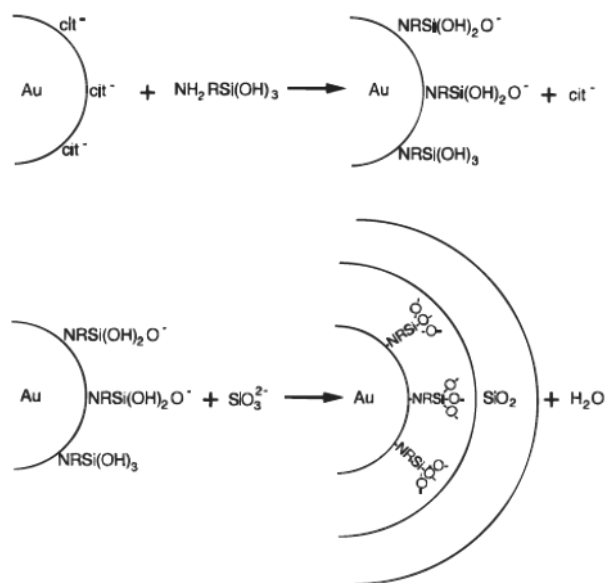


Figure II-15: Schéma issu de [54] illustrant les deux premières étapes du procédé développé par Liz-Marzan *et al.* : en haut, fonctionnalisation de la surface par une molécule bifonctionnelle compatible avec la silice ; en bas, condensation des silicates dans l'eau pour former une couronne fine de silice autour de la particule.

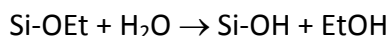
A partir de ce protocole et en ajustant les conditions opératoires, des couronnes de silice d'épaisseur contrôlée ont été rapportées autour de nanosphères d'or de diamètres variables [54,65] et autour de nanobâtonnets de rapport d'aspect 3 [59,66] ou 13 [67].

II-4.2. Procédé sol-gel et hétérocondensation

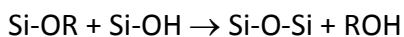
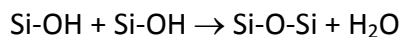
Le procédé sol-gel est initié à basse température et sous pression atmosphérique dans des solvants tels que l'eau et l'éthanol. Il met en œuvre des précurseurs moléculaires, généralement des sels ou des alcoxydes métalliques tels que le TEOS pour la silice, qui vont former, suivant les conditions de synthèse, des oligomères ou une phase solide.

Il se déroule en deux étapes illustrées ci-dessous dans le cas du TEOS [9] :

- **l'hydrolyse** des fonctions alcoxydes en groupements hydroxyles permet de former le complexe de charge nulle $[\text{Si}(\text{OH})_4]^0$ en solution.



- **La condensation par oxolation ou alcoxolation** fait apparaître des liaisons siloxane, et à terme un réseau tridimensionnel de silice. Cette étape libère de l'eau et de l'alcool.



Chacune de ces étapes d'hydrolyse et de condensation fait intervenir des molécules d'eau et peut être catalysée en milieu acide ou basique. Dans le cas de la silice, en **catalyse acide** à pH < 3, on favorise l'hydrolyse des groupements alcoxydes. La condensation se fait préférentiellement en bout de chaîne, sur les hydroxyles portant les charges partielles négatives les plus élevées, et on forme des oligomères peu ramifiés qui gélifient en amas de qualité optique. En **catalyse basique** à pH > 3 au contraire, on favorise la condensation par rapport à l'hydrolyse. La condensation opère préférentiellement sur les atomes de silicium

les plus connectés. Les chaînes très ramifiées forment des particules sphériques. Le protocole développé par Stöber *et al.* en 1968 [64] permet ainsi d'obtenir des nanoparticules de silice sphériques et monodisperses par condensation du TEOS dans un mélange d'eau, d'éthanol et d'ammoniaque.

L'apparition d'une phase solide dans une solution sursaturée peut être décrite par le modèle de La Mer [15] représenté schématiquement sur la Figure II-16. Dans une première étape (I), la concentration en précurseur de la phase solide, $[\text{Si}(\text{OH})_4]^0$ dans notre cas, augmente en solution mais les premiers grains de solide n'apparaissent que pour une concentration $C > C_{\min}$ correspondant à une taille critique de germe. La **germination** (II), spontanée et rapide, consomme une partie des précurseurs. Lorsque C redevient inférieure à $C_{\min}$, plus aucun germe n'est produit, mais la solution est toujours sursaturée. La condensation se poursuit par **croissance** des germes (III) jusqu'à atteindre l'équilibre de saturation. Par la suite, un **mûrissement** (IV) du système est observé. La taille moyenne des particules augmente tandis que la concentration en solution du précurseur de la phase solide reste constante. Généralement, il s'agit d'un mûrissement d'Ostwald : les plus petites particules se dissolvent au profit des plus grosses.

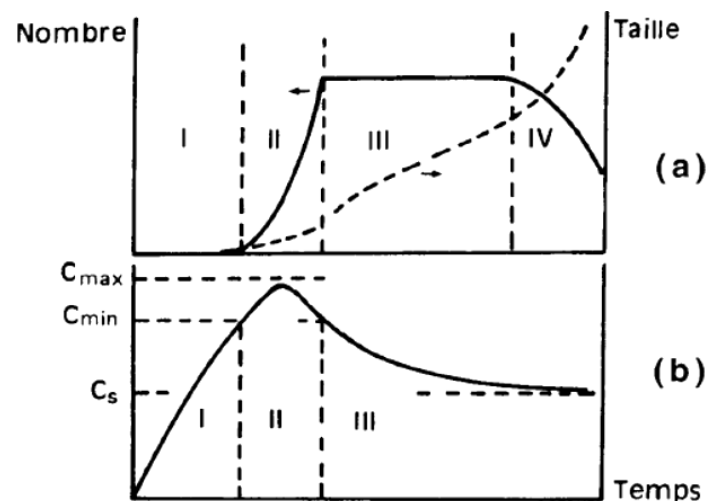


Figure II-16: Diagramme de La Mer représentant (a) le nombre (trait plein) et la taille (trait pointillé) des particules formées en solution, et (b) la concentration en précurseur de charge nulle au cours de la précipitation d'une phase solide en solution. C_s est la solubilité de la phase solide. D'après [9].

Ce modèle permet d'expliquer la formation de nanoparticules en solution, et prédit une bonne monodispersité dans les systèmes pour lesquels la nucléation « explosive » est découplée de la phase de croissance.

Dans notre cas, on s'intéresse à la formation d'une phase solide de silice amorphe à la surface de germes déjà présents en suspension, à savoir les cœurs métalliques. Il s'agit donc d'éviter la nucléation homogène et de favoriser la condensation hétérogène de la silice. Le diagramme de La Mer montre que cela nécessite de se placer en dessous de la concentration critique $C_{\min}$, afin d'éviter la formation de germes de silice en solution. Pour une concentration C en précurseur telle que $C_s < C < C_{\min}$, la condensation de la silice s'effectue uniquement en surface des nanoparticules d'or présentes en suspension. Elle est notamment rendue possible par l'abaissement de la concentration limite de nucléation hétérogène $C_{\min}^*$ par rapport à $C_{\min}$ en présence de germes [68]. Afin de rester dans cette gamme de concentration tout au long du protocole de dépôt des coquilles, on voit sur le

diagramme de La Mer que la condensation du solide doit être suffisamment rapide par rapport à la formation du précurseur de charge nulle. Dans notre cas, la condensation de la silice doit donc être favorisée par rapport à l'hydrolyse du réactif, ce qui correspond aux conditions d'une **catalyse basique**. De plus, la proportion d'eau dans le milieu réactionnel influencera directement la cinétique d'hydrolyse du précurseur inorganique.

L'enrobage de cœurs métalliques par une couronne de silice amorphe est donc possible dans le cadre de la théorie de La Mer. Néanmoins, il nécessite un contrôle fin des différents paramètres thermodynamiques et cinétiques du système parmi lesquels la quantité de surface exposée par les germes métalliques, la fonctionnalisation de la surface, la concentration en précurseur de silice, la concentration en catalyseur, la quantité d'eau dans le solvant et la température.

II-4.3. Fonctionnalisation de la surface

Deux agents de couplage, représentés sur la Figure II-17, ont été utilisés pour fonctionnaliser la surface des nanoparticules d'or. Ils sont bifonctionnels et possèdent une fonction amine (APS) ou thiol (MPS) qui présente une forte affinité pour l'or ; et une fonction triméthoxysilane compatible avec la condensation de la silice par procédé sol-gel.

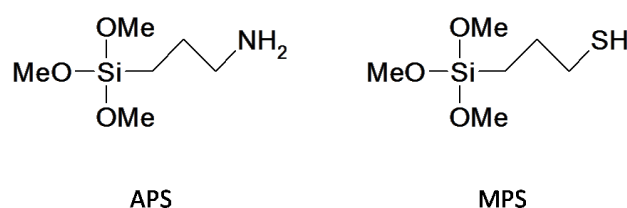


Figure II-17: Formule développée et abréviation courante des deux agents de couplage envisagés.

La fonctionnalisation s'effectue par ajout de l'agent de couplage en solution, et échange avec la molécule déjà présente en surface des particules. Afin de déplacer les équilibres d'adsorption, le ligand bifonctionnel doit être introduit en quantité suffisante en solution. Néanmoins, ces molécules étant capables de réagir entre elles, par exemple *via* la formation de ponts disulfures ou siloxanes, un trop grand excès de ligands en solution entraîne une agrégation des particules par pontage. Il s'agit donc, pour chaque type de cœur d'or, de trouver un **optimum entre taux de fonctionnalisation et stabilité de la suspension**.

Dans le cas des nanoparticules sphériques d'or de 20 nm ou 50 nm de diamètre, un début d'agrégation est mis en évidence par spectroscopie d'absorption UV-Visible et par DLS dans le cas d'un taux de recouvrement théorique de 100 % de la surface totale exposée par les particules. Pour 60 % de recouvrement, les suspensions sont stables durant environ 30 minutes et sont utilisées pour le dépôt des couronnes de silice après 15 minutes d'agitation magnétique.

Les nanobâtonnets d'or, initialement recouverts de CTAB, peuvent être fonctionnalisés de la même manière. Un taux de recouvrement théorique de 46 % de la surface totale exposée est optimal pour fonctionnaliser efficacement les particules. De manière surprenante, en présence d'un très large excès de MPS, la suspension reste stable. Un ajout unique permettant de recouvrir 610 fois la surface des particules conduit à un alignement de certains nanobâtonnets par leur extrémité, comme illustré sur la Figure II-18. Une épaisse couche de ligands organiques est également visible autour des particules, assurant la

stabilité de la suspension. L'alignement préférentiel des bâtonnets selon les extrémités a déjà été observé dans la littérature sur des systèmes similaires [69]. Il est attribué au plus faible taux de recouvrement des extrémités des bâtonnets par le CTAB. Après avoir fonctionnalisé dans un premier temps les extrémités, les ligands MPS participent au pontage des bâtonnets. La condensation ultérieure des molécules crée une gangue organique homogène faiblement contrastée.

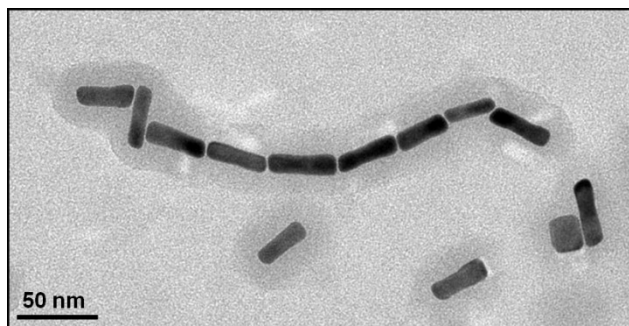


Figure II-18: Cliché MET de nanobâtonnets d'or 24 heures après l'ajout de MPS permettant de recouvrir 610 fois la surface totale exposée.

Si les suspensions restent stables après cet échange de ligands, aucune preuve directe de la fonctionnalisation de la surface n'a pu être obtenue. Aucune modification significative de la bande de résonance plasmon, du potentiel zêta, ou du point isoélectrique des particules n'est observée. Des expériences de RMN DOSY, pour *Diffusion Ordered Spectroscopy* [70], ont été envisagées afin de quantifier la part d'agent de couplage liée aux particules, mais le signal RMN ^1H des ligands n'est pas identifiable.

L'efficacité de la fonctionnalisation est finalement confirmée indirectement par l'efficacité du dépôt de la première couronne fine de silice dans l'eau.

II-4.4. Dépôt de fines couronnes de silice dans l'eau

Le dépôt d'une couronne de silice dans l'eau s'effectue par condensation des silicates de sodium, couramment appelés *waterglass*. Les silicates de sodium sont des composés commerciaux très bons marchés qui permettent d'obtenir de la silice sol-gel par une voie tout inorganique. Mis en œuvre aux $\text{pH} < 3$, ce procédé permet notamment de mettre en forme des couches de silice fonctionnelles sans faire appel à des solvants non aqueux [71]. Dans notre cas, nous allons condenser les silicates de sodium par catalyse basique afin d'obtenir des coquilles fines [54].

La solution de silicates de sodium dans l'eau est tout d'abord légèrement acidifiée par ajout d'une résine échangeuse de cation. En se plaçant à $\text{pH} = 10,4$, on s'assure de la présence du précurseur de charge nulle $[\text{Si}(\text{OH})_4]^0$ en solution. Du fait de la faible concentration en nanoparticules, un large excès de précurseur moléculaire est nécessaire pour obtenir la formation d'une **couronne de 2 à 5 nm** d'épaisseur suivant les systèmes. Dans tous les cas, la fonctionnalisation par le MPS permet de s'assurer que toutes les particules sont recouvertes, tandis qu'aucune couronne n'est obtenue avec l'APS. Ceci est attribué à la meilleure affinité des groupements thiols pour la surface d'or, qui rend la fonctionnalisation plus efficace.

Afin d'accélérer la condensation de la silice, un léger chauffage est nécessaire. Nous avons choisi de placer les suspensions durant 5 jours dans une étuve à 40 °C. Ceci permet d'obtenir des couronnes de silice fines recouvrant l'intégralité des cœurs métalliques, comme le montre la Figure II-19. Sur ces clichés MET, certaines particules semblent agrégées, et la silice forme parfois une gangue autour de plusieurs particules. La stabilité de la suspension au cours de cette étape d'enrobage est cependant confirmée par les spectres d'absorption UV-Visible et les mesures de DLS, qui ne présentent aucun signe d'aggrégation en suspension. De plus, les résultats de croissance ultérieure des couronnes, qui seront présentés au paragraphe II-4.6, présentent très peu de particules multi-cœurs. Ils témoignent donc eux aussi d'une bonne dispersion des particules. Les agrégats observés par MET se sont donc certainement formés lors du séchage de la suspension sur la grille.

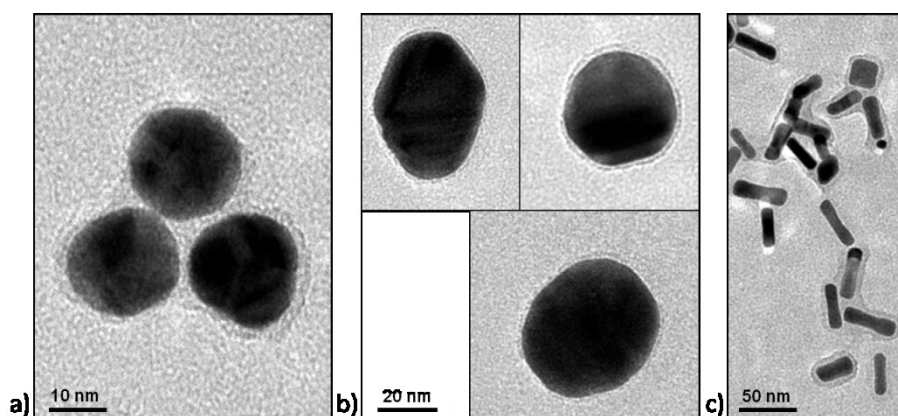


Figure II-19: Clichés MET après dépôt d'une fine couronne de silice dans l'eau autour a) de nanosphères d'or de 20 nm de diamètre, b) de nanosphères d'or de 50 nm de diamètre, et c) de nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect 3 (10 x 30 nm). Les couronnes mesurent respectivement 2 nm (a et b) et 5 nm (c) d'épaisseur.

Contrairement aux prédictions théoriques et aux observations rapportées dans la littérature [54,63], la résonance de plasmon de surface n'est pas modifiée au cours du dépôt. Ceci provient de la très faible épaisseur des couronnes déposées. La signature caractéristique du réseau de silice n'est pas observée par spectroscopie infrarouge, et les mesures par résonance magnétique nucléaire (RMN) se sont avérées impossibles en raison du caractère conducteur des cœurs métalliques. Même si aucune information sur leur taux de condensation n'a pu être obtenue, les fines couronnes de silice permettent de stabiliser efficacement les suspensions après transfert dans un mélange eau/éthanol à 1/4 en volume, ce qui n'est pas le cas avant condensation.

Le protocole effectivement mis en œuvre pour fonctionnaliser les suspensions de nanoparticules d'or avec une fine couronne de silice est le suivant :

Protocole de dépôt des couronnes de silice fines dans l'eau autour des sphères de 20 ou 50 nm de diamètre (resp. des nanobâtonnets de rapport d'aspect 3).

FONCTIONNALISATION PAR LE MPS

Une solution de MPS à 1 mmol/L dans l'éthanol est ajoutée sous agitation magnétique à la suspension de cœurs d'or. L'agitation est poursuivie durant 15 min.

ACTIVATION DES SILICATES DE SODIUM

La résine Amberlite IRN-77® est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique 3 mol/L puis rincée

(II-6)

à l'eau osmosée jusqu'à neutralisation de l'éluat.

Une solution de silicates de sodium dans l'eau est préparée à une concentration en silicium de 77,3 mmol/L (resp. 7,73 mmol/L). Son pH, initialement de 11,2 (resp. 10), est ajusté à 10,4 par ajout de résine échange d'ions (resp. d'une solution de soude à 1 mol/L).

DEPOT D'UNE FINE COURONNE DE SILICE

La solution fraîche de silicates de sodium activés est ajoutée sous agitation magnétique à la suspension de cœurs d'or fonctionnalisés. L'agitation est poursuivie durant 5 minutes puis les suspensions sont placées 5 jours à l'étuve à 40 °C.

Les taux de recouvrement optimaux en MPS, ainsi que les quantités de silicates introduites dans chaque suspension sont regroupés dans le Tableau II-3. Pour les nanoparticules sphériques, on distingue deux types de conditions expérimentales :

- celles qui permettent d'obtenir des couronnes fines très homogènes et recouvrant la totalité des particules, telles que représentées sur la Figure II-19. Elles seront utilisées pour réaliser des couronnes tampons très fines.
- Celles qui, avec le minimum d'excès en silicates de sodium, permettent tout de même de transférer les particules en milieu alcoolique pour déposer ultérieurement des couronnes plus épaisses, même si aucune couronne de silice fine n'est clairement observée sur les clichés MET.

Tableau II-3: Conditions opératoires de dépôt d'une fine couronne de silice dans l'eau pour différents cœurs d'or.
Les lettres a-d) de la colonne « observations » font référence aux clichés MET de la Figure II-23.

*volume recalculé pour une [Si] = 77,3 mmol/L.

**valeurs calculées pour des concentrations comprises entre 3 et 5 x 10¹⁴ bâtonnets/L.

Pour 100 mL de suspension	[surface exposée] (m ² /L)	Si/surface (mmol/m ²)	Solution de silicates de sodium		Epaisseur de silice observée MET (nm)	Observations
			Epaisseur théorique de silice (nm)	V (mL)		
Liz-Marzan 15 nm	2,0	2,5	16	6,5 *	4	Couronne fine homogène
Nanosphères 20 nm	0,69	10	37	10	2	b) Couronne fine homogène
	0,75	2,0	17	2	0	a) Suffisant pour un transfert dans l'éthanol
Nanosphères 50 nm	0,29	10	60	4	2	d) Couronne fine homogène
	0,30	5,0	42	2	0	c) Suffisant pour un transfert dans l'éthanol
	0,30	2,6	29	1	0	Insuffisant
Nanobâtonnets AR = 3	0,35 – 0,58**	2,2 – 3,7**	16 - 21	20	5	Couronne fine homogène

Pour la plupart des cœurs métalliques, un rapport Si/surface de l'ordre de 2 à 5 mmol/m² permet une fonctionnalisation suffisante de la surface pour stabiliser efficacement les particules dans un solvant eau/éthanol. Cependant, afin d'observer des couronnes homogènes de silice autour des nanosphères, un plus large excès de silicates de sodium par rapport à la surface totale exposée par les nanosphères est nécessaire.

On a vu qu'un léger chauffage permet d'accélérer le dépôt des couronnes. Nous avons choisi un chauffage à l'étuve, mais des essais par chauffage microondes ont également été conduits afin de réduire le temps de synthèse. Certains auteurs sont en effet parvenus à obtenir, dans les conditions microondes, des couronnes de silice épaisses en à peine 2 minutes contre 24 heures habituellement [58]. Dans notre cas, des couronnes de silice fines de 2 nm d'épaisseur ont pu être déposées autour des sphères d'or de 50 nm après seulement 2 heures de chauffage microondes à environ 50 °C, comme le montre la Figure II-20. Ceci est attribué à l'homogénéité du chauffage induit par l'interaction des microondes avec les molécules d'eau.

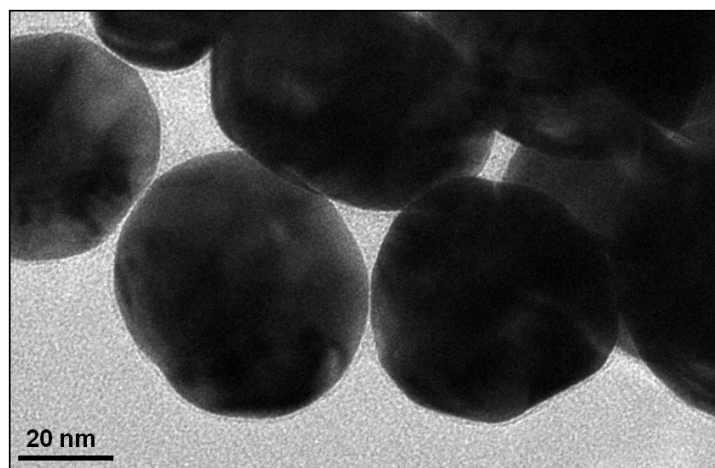


Figure II-20: Clichés MET de cœurs d'or de 50 nm de diamètre recouverts de 2 nm de silice pure déposée à partir de silicates de sodium dans l'eau sous chauffage microonde.

Même en poursuivant la réaction plusieurs semaines à 40 °C, en augmentant la quantité initiale de silicates de sodium, ou en réalisant des dépôts successifs, il est impossible d'obtenir des couronnes plus épaisses par voie purement aqueuse. Une concentration préalable des suspensions est difficilement envisageable à ce stade car la stabilité colloïdale est alors très réduite, et la reproductibilité de la fonctionnalisation nettement affectée.

II-4.5. Couronnes de silice épaisses autour des nanobâtonnets d'or

La croissance ultérieure des couronnes de silice s'effectue par hydrolyse – condensation du tétraéthoxysilane. Le TEOS n'est pas soluble dans l'eau, mais l'est dans les mélanges hydro-alcoolique. La proportion d'eau dans ces mélanges influe sur la cinétique d'hydrolyse de l'alcoxyde, et donc sur l'efficacité de l'enrobage. Dans la plupart des cas, quatre volumes d'alcool ou plus sont ajoutés à la suspension aqueuse de départ [54,59,72,73]. Afin de limiter les volumes de suspension à manipuler, nous avons choisi d'utiliser des mélanges eau/éthanol à 1/4 en volume, et n'avons pas cherché à optimiser ce paramètre.

Notre objectif est de pouvoir déposer en une étape des couronnes de silice d'épaisseur finement contrôlée dans une **gamme de 5 à 50 nm environ** tout en évitant la nucléation secondaire.

Dans le cas des nanobâtonnets d'or, cela revient à ajouter du TEOS à hauteur d'environ 1 mmol/L dans le mélange eau/éthanol. En présence de 0,117 mol/L d'ammoniaque, on obtient des couronnes de silice **d'épaisseur ajustable entre 10 et 45 nm**. Les clichés MET présentés sur la Figure II-21 montrent un dépôt homogène autour de toutes les nanoparticules. Les particules possédant plusieurs cœurs métalliques sont extrêmement rares. De nombreuses particules de silice pure, sans cœur d'or, sont également obtenues. Elles proviennent de la croissance de germes de silice formés à partir des silicates de sodium. Lors du dépôt de la première coquille fine, les silicates sont en effet introduits en très large excès et peuvent condenser en même temps que le TEOS après ajout d'ammoniaque. Ceci est dû à l'effet conjoint de la catalyse basique et de la diminution de la solubilité de la silice dans un solvant hydro-alcoolique.

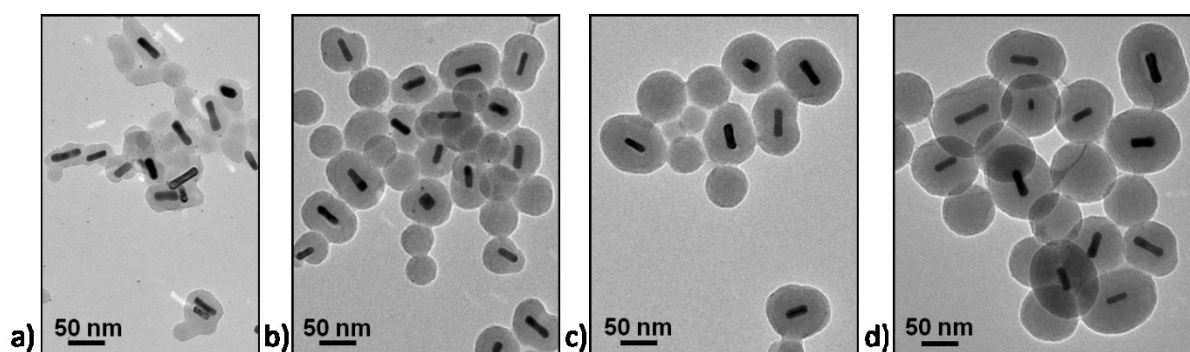


Figure II-21: Clichés MET de nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect 3 enrobés de couronnes de silice de a) 10, b) 25, c) 35 et d) 45 nm d'épaisseur obtenues par condensation du TEOS.

La quantité de TEOS à introduire en solution peut être déterminée connaissant la morphologie et la concentration en particules, l'épaisseur de silice désirée, et la densité de la silice, de l'ordre de 2 g/cm^3 d'après [74]. Comme le montre la Figure II-22 les concentrations en nanobâtonnets d'or évaluées au paragraphe II-3.1.2 permettent de prédire les épaisseurs de silice réellement obtenues à 5 à 10 nm près. L'écart à l'idéalité provient en partie de l'erreur sur la détermination précise de la concentration en bâtonnets, mais surtout de la formation de nanoparticules de silice pure autour desquelles le TEOS condense également.

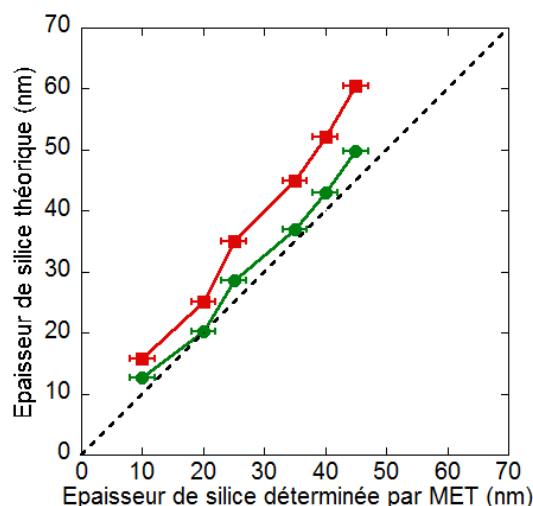


Figure II-22: Ecart entre les épaisseurs de silice théoriques et expérimentales obtenues pour des concentrations en nanobâtonnets d'or de 3×10^{14} NP/L (courbe rouge) et 5×10^{14} NP/L (courbe verte). Comparaison avec le cas idéal pour lequel les épaisseurs prédites correspondent exactement aux épaisseurs observées (traits pointillés).

II-4.6. Couronnes de silice épaisses autour des nanosphères d'or

Dans le cas des nanosphères d'or, après ajout d'éthanol et d'ammoniaque à 0,117 mol/L, des couronnes de silice pure épaisses et homogènes se forment, même en l'absence de TEOS. Ces coquilles, illustrées sur la Figure II-23, proviennent de la condensation de l'excès de silicates de sodium en solution. En fonction de la quantité initiale de silicates introduite, les particules sphériques peuvent être enrobées par des couronnes d'environ 10 ou 25 nm d'épaisseur. De plus, de nombreuses nanoparticules de silice pure sont observées aux côtés des nanostructures cœur-couronne. Dans le cas des nanobâtonnets d'or, la concentration en silicates de sodium étant moins importante en solution, la croissance des coquilles n'est pas observée en l'absence de TEOS.

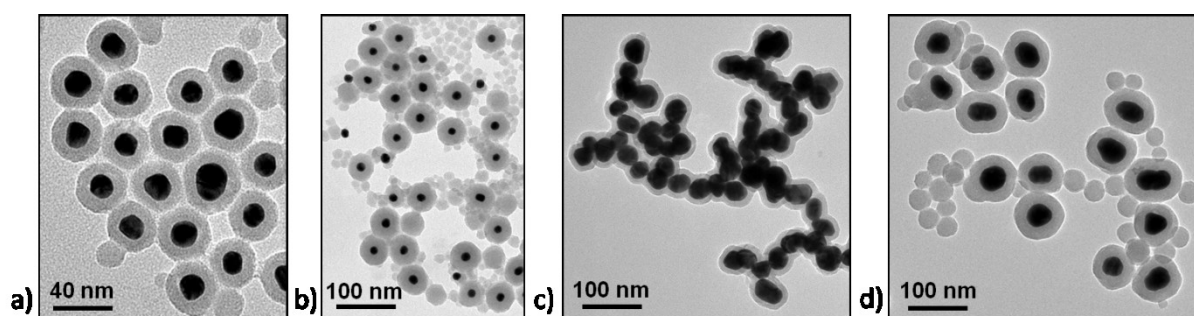


Figure II-23: Clichés MET de nanoparticules cœur-couronne obtenues par condensation de l'excès de silicates après ajout d'ammoniaque autour de cœurs d'or de a-b) 20 nm et c-d) 50 nm de diamètre. La quantité de silicates de sodium utilisée correspond aux conditions opératoires du Tableau II-3 telles que a-c) l'excès de silicates est minimal mais le transfert dans l'éthanol reste possible et b-d) les couronnes fines sont optimales. Les épaisseurs de silice obtenues sont de (a et c) 10 nm et (b et d) 25 nm.

Ces couronnes de silice, bien que très homogènes, ne sont pas des coquilles tampon satisfaisantes puisque leur épaisseur ne peut être ni contrôlée, ni prédite. Nous ne sommes pas non plus parvenus à les faire croître ultérieurement. Afin de mettre à profit la condensation contrôlée du TEOS en catalyse basique, il est donc nécessaire **d'éliminer l'excès de silicates de sodium** préalablement au transfert dans l'éthanol. A ce stade du dépôt - juste après la condensation d'une première coquille fine de silice dans l'eau - des

lavages par centrifugation ne peuvent pas être mis en œuvre pour cause d'agrégation irréversible des particules. Certains auteurs ont conseillé l'utilisation de la dialyse [54], même si cette technique est longue et conduit également à la formation d'agrégats en suspension. Nous avons préféré filtrer les particules sur des membranes dont les pores mesurent 30 kDa, soit environ 5 nm. **L'ultrafiltration** peut facilement être mise en œuvre à grande échelle en flux continu. Dans notre cas, nous utilisons une cellule d'ultrafiltration frontale dont le volume utile est de 300 mL.

Afin de ne pas déstabiliser les particules, les lavages sont réalisés avec de l'eau au même pH que la suspension, soit de l'ordre de 9. Trois lavages successifs se sont révélés efficaces pour éliminer la majorité des silicates non condensés, comme indiqué par l'absence de croissance ultérieure des couronnes fines après ajout d'ammoniaque. La stabilité des suspensions, ainsi que leur concentration finale, sont déterminées par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Du fait du caractère frontal de la filtration, et malgré une agitation magnétique constante, une partie des particules se dépose sur le filtre au cours du procédé et est ensuite difficilement remise en suspension. Ces pertes ont été évaluées à près de 40 % des particules, par différence entre le nombre total de particules introduit dans la cellule d'ultrafiltration et le nombre final de particules recueilli dans la suspension concentrée.

Après filtration, aucune condensation du TEOS n'est observée autour des nanosphères dans des conditions identiques à celles mises en œuvre pour recouvrir les nanobâtonnets. Ceci provient du fait que la concentration en TEOS introduite en solution est très faible. Le Tableau II-4, qui présente les conditions de synthèse mises en œuvre pour les différentes suspensions, montre en effet que seul 0,13 mmol/L de TEOS est introduit à ce stade, contre 1 mmol/L dans le cas des nanobâtonnets. Cette concentration en précurseur est trop faible pour permettre la nucléation hétérogène de la silice. L'objectif étant de pouvoir déposer des couronnes de 10 à 50 nm d'épaisseur, la suspension de nanosphères d'or doit être concentrée afin d'avoir accès à des concentrations en TEOS suffisante pour qu'il y ait condensation de la silice.

Tableau II-4: Récapitulatif des conditions de synthèse mises en œuvre pour les différentes suspensions.

Suspension	[NP] dans eau/EtOH	[surface exposée]	[Si] pour 25 nm de silice théorique	[NH ₃]	Si/surface
	NP/L	m ² /L	mmol/L	mol/L	mmol/m ²
Nanobâtonnets AR = 3	5,0 – 8,3 x 10 ¹³	0,17 – 0,28	0,70 – 1,2	0,117	4,2
Nanosphères 50 nm <i>Condensation inefficace du TEOS</i>	7,4 x 10 ¹²	0,068	0,13	0,117	1,8
Nanosphères 50 nm <i>Condensation du TEOS après lavage et concentration</i>	3,3 x 10 ¹³	0,30	0,55	0,569	1,8

La concentration de la suspension est réalisée par ultrafiltration au moment du lavage. Des facteurs de concentration allant jusqu'à 15 peuvent être obtenus, mais la stabilité des suspensions est alors fortement réduite. **Concentrer par un facteur 4,5** s'est avéré être un bon compromis.

A cette concentration en particules et avec 0,117 mol/L d'ammoniaque, la formation de la silice est toutefois assez lente. Elle n'est quasi-complète qu'après trois jours d'agitation magnétique, ce qui n'est pas satisfaisant étant donné que des ajouts successifs seront nécessaires pour réaliser les nanostructures multicouches complètes.

Afin d'accélérer la réaction d'enrobage, la concentration en ammoniaque est donc augmentée jusqu'à 0,569 mol/L. Dans ces conditions, les cinétiques d'hydrolyse et de condensation du TEOS sont telles que des couronnes épaisses de silice sont obtenues en moins de 24 heures, comme illustré sur la Figure II-24. L'épaisseur des couronnes est **ajustable entre 10 et 40 nm environ**. Les coquilles enrobant plusieurs cœurs métalliques sont extrêmement rares, confirmant la bonne stabilité des suspensions à chaque étape de fonctionnalisation. Quelques particules de silice pures sont toujours obtenues aux côtés des nanostructures cœur-couronne. La croissance de ces particules contribue ici aussi à un écart de 5 à 10 nm entre les épaisseurs de silice théoriques et expérimentales. Les suspensions ont pourtant été lavées par filtration. Les lavages ne permettent donc pas d'éliminer totalement l'excès de silicates de sodium. Des lavages supplémentaires risquent cependant de déstabiliser la suspension.

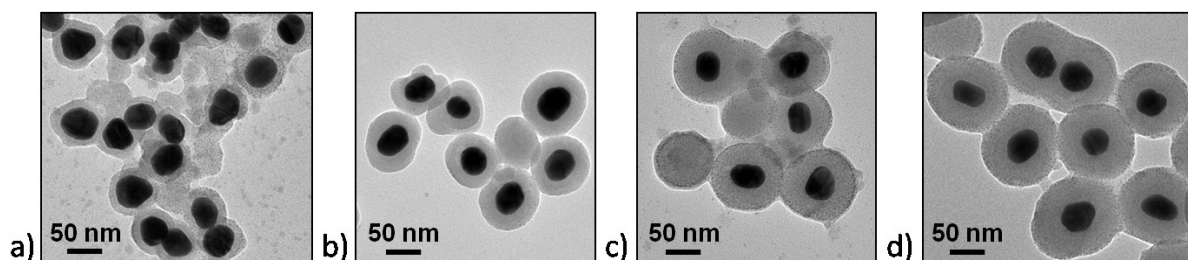


Figure II-24: Clichés MET de nanosphères d'or de 50 nm de diamètre enrobées de couronne de silice de a) 10, b) 20, c) 30 et d) 35 nm d'épaisseur obtenues par condensation du TEOS.

Quelle que soit la nature du cœur métallique, il est donc possible de déposer en un unique ajout de TEOS des couronnes de silice d'épaisseur contrôlée entre 0 et 40 nm. Ceci correspond à des concentrations maximales de TEOS en solution de l'ordre de 1,5 mmol/L pour les nanosphères et de 3,5 mmol/L pour les nanobâtonnets. Au-delà, une nucléation secondaire de particules de silice pure est observée. Ceci est illustré sur la Figure II-25 dans le cas d'un ajout de 15 mmol/L de TEOS. Des couronnes de silice plus épaisses peuvent être obtenues en effectuant des **ajouts successifs de TEOS** en quantité raisonnable.

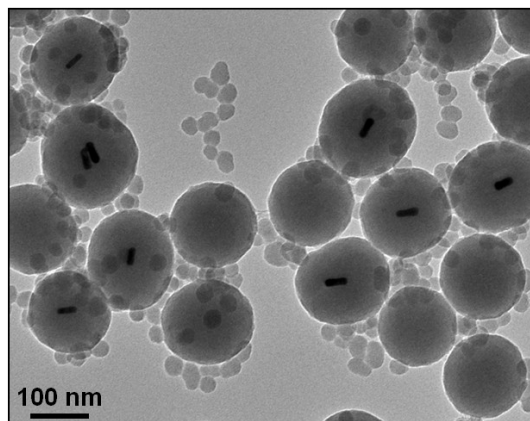


Figure II-25: Cliché MET illustrant la nucléation secondaire de nanoparticules de silice pure d'environ 30 nm de diamètre après ajout de 15 mmol/L de TEOS dans une suspension de particules cœur-couronne dont la silice a une épaisseur initiale de 35 nm.

L'élimination de l'excès de silicates de sodium par filtration, nécessaire dans le cas des nanosphères d'or, n'est pas indispensable dans le cas des nanobâtonnets. Elle peut néanmoins s'avérer intéressante pour limiter la nucléation homogène de nanoparticules de silice. Le protocole complet d'enrobage des nanoparticules d'or par des coquilles de silice épaisses et homogènes est repris intégralement en annexe B pour ces deux systèmes métalliques.

II-4.7. Conséquence sur les propriétés optiques des suspensions

On a vu au chapitre I que la résonance de plasmon de surface des métaux était sensible à l'environnement local des particules. L'enrobage par une coquille de silice, d'indice de réfraction de l'ordre de 1,44 [75] contre 1,33 – 1,36 pour les mélanges eau-éthanol, a donc une influence directe sur les propriétés optiques. La croissance des couronnes de silice peut ainsi être suivie par spectroscopie d'absorption : à mesure que les couronnes s'épaississent, la résonance se décale vers le rouge, et l'absorbance maximale augmente. L'effet sur l'allure du spectre d'extinction et sur la position du maximum d'absorption est illustré sur la Figure II-26. Le décalage observé est nettement plus marqué dans le cas du mode longitudinal des nanobâtonnets d'or car cette composante est plus sensible à l'environnement local. Pour les deux systèmes, l'accord en longueur d'onde de la résonance de plasmon de surface avec l'absorption des ions de terres rares est cependant toujours vérifié (voir paragraphes II-2.3 et II-3.3).

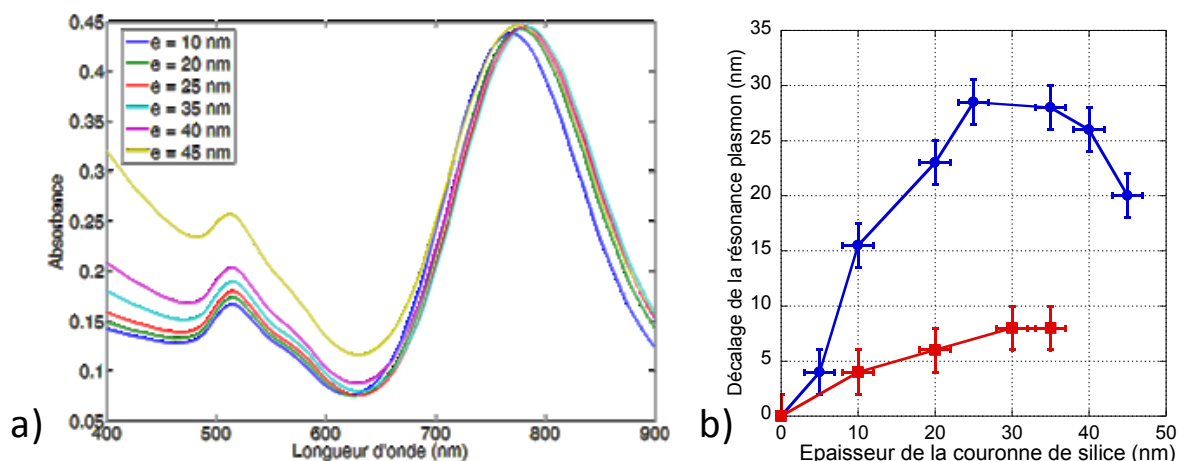


Figure II-26: a) Spectres d'absorption de nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect 3 (10 nm x 30 nm) enrobés de différentes épaisseurs e de silice. b) Evolution, en fonction de l'épaisseur de la coquille de silice, de la position du maximum d'absorption de la résonance plasmon de nanosphères d'or de 50 nm de diamètre (rouge) et de nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect 3 (bleu, mode de résonance longitudinal).

On remarque sur la Figure II-26 qu'au-delà d'une trentaine de nanomètres d'épaisseur, la résonance se décale à nouveau vers le bleu. Ceci a déjà été rapporté dans la littérature et a été attribué à la contribution de la diffusion par la silice [54], identifiable entre 400 et 500 nm sur la Figure II-26a.

L'influence de l'épaisseur des couronnes de silice sur la résonance de plasmon de surface des particules métalliques a été mise en évidence théoriquement et expérimentalement dans la littérature. Le modèle DDA développée à l'ICB dans le cadre du projet Fenoptic ne permet pas de prendre en compte une structure cœur-couronne. De plus, il s'applique uniquement aux nanoparticules sphériques. Sur la base de la position du maximum d'absorption, on a néanmoins pu évaluer que l'indice de réfraction moyen ressenti par les nanosphères d'or enrobées de 30 nm de silice est de **1,42**. Ceci signifie que les sphères ressentent majoritairement la silice, et très peu l'environnement situé au-delà de 30 nm. Nous verrons au chapitre III que lorsque les nanoparticules d'or sont incorporées dans des matrices de silice, la résonance plasmon se décale de 10 nm, ce qui correspond effectivement à l'indice de réfraction moyen de la silice, $n = 1,44$. Il semble donc que le mode plasmon soit sensible à son environnement jusqu'à une distance légèrement supérieure à 30 nm. Ceci est en accord avec les données de la littérature qui évaluent la portée de l'interaction des nanoparticules à une distance de l'ordre de leur diamètre [76].

II-4.8. Conclusion sur le dépôt de couronnes de silice pure

Nous avons vu qu'il était possible de déposer des couronnes de silice pure homogène **d'épaisseur ajustable entre 2 et 50 nm environ** autour de cœurs d'or sphériques ou anisotropes. Les nanostructures sont stables en suspension dans un mélange eau/éthanol et présentent très peu de particules multi-cœurs. Quelques nanoparticules de silice sans cœur métallique sont observées, ce qui décale très légèrement l'épaisseur réelle des couronnes observées par rapport aux épaisseurs théoriques prédites.

Le protocole de dépôt proposé ici comprend quatre étapes principales : fonctionnalisation des surfaces, dépôt de coquilles fines dans l'eau, lavage des suspensions, et enfin condensation du TEOS en catalyse basique par l'ammoniaque. Il nécessite des manipulations sur plus d'une semaine mais présente une parfaite reproductibilité.

Ce protocole est de plus robuste et transférable. On a vu qu'il était adaptable à la fois aux sphères d'or de 20 ou 50 nm, mais aussi aux nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect égal à 3. On a également pu montrer qu'il est, au moins en partie, transférable au cas de nanoparticules d'or commerciales fournies par la société BBI International et de nanoparticules d'argent de 20 nm de diamètre, comme illustré sur la Figure II-27. Les caractéristiques principales de ces suspensions, ainsi que les protocoles d'enrobage mis en œuvre sont décrits dans l'annexe C.

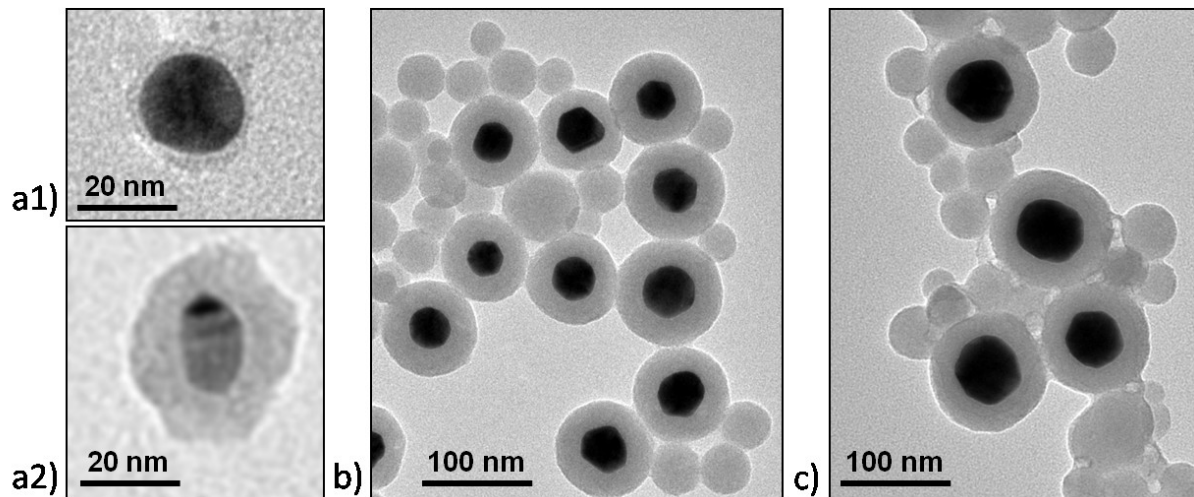


Figure II-27: Clichés MET de nanostructures cœur-couronne obtenues par condensation des silicates de sodium. Les cœurs métalliques sont a) des nanosphères d'argent de 20 nm de diamètre, b) des nanosphères d'or commerciales de 40 nm de diamètre, et c) des nanosphères d'or commerciales de 60 nm de diamètre. Les couronnes sont obtenues par condensation de silicates de sodium a1) dans l'eau et a2), b) et c) par procédé Stöber. Les couronnes mesurent respectivement a1) 2 nm, a2) 10 nm et b-c) 25 nm d'épaisseur.

Dans le cas des nanosphères de 5 nm de diamètre, utilisés comme germes dans le protocole d'ensemencement (II-2), la fonctionnalisation des particules par un agent de couplage tel que le MPS est particulièrement délicate du fait de la grande quantité de surface exposée. Les concentrations en MPS en solution sont alors tellement importantes que les particules s'agrègent presque instantanément. Il pourrait cette fois être judicieux de diluer préalablement les suspensions afin de se placer dans des conditions expérimentales plus proches de celles mises en œuvre jusqu'à présent.

II-5. Dopage par des ions luminescents

On a vu au paragraphe précédent qu'il était possible de recouvrir les nanoparticules d'or de couronnes de silice pures d'épaisseur contrôlée entre 0 et 45 nm. On dispose donc à ce stade de coquilles tampon permettant d'ajuster la distance de couplage entre le cœur métallique et les ions luminescents. Il s'agit désormais d'introduire les ions luminescents dans les nanostructures. On a vu au chapitre I que les émetteurs étaient fréquemment adsorbés ou greffés à la surface des matériaux tampons [72,73,77–79]. Nous nous sommes pour notre part intéressés à la réalisation de couronnes de silice dopées en masse par des ions lanthanides, ce qui est mieux adapté à la technologie de fibrage MCVD développée par Draka.

II-5.1. Stratégie de dopage en solution

Les ions lanthanides sont régulièrement insérés dans des matrices nanométriques d'oxydes amorphes [80,81] ou cristallins [55,82]. L'incorporation est parfois réalisée par greffage covalent de chélates d'ions terres rares possédant des fonctions alcoxysilanes [83]. Cependant, dans la majorité des cas, le dopage procède par ajouts des ions luminescents en solution et leur incorporation dans la matrice au cours de la précipitation. Cette méthode a notamment été démontrée pour la synthèse de particules de silice obtenues par catalyse acide ou basique [84–86].

Nous avons donc choisi d'utiliser le même protocole d'enrobage que précédemment, à ceci près qu'une solution aqueuse de **chlorures d'ions lanthanides à 1 mmol/L** est ajouté dans la solution de croissance pour doper les couronnes. En milieu basique, des germes d'hydroxydes de terres rares sont susceptibles de se former du fait de la faible solubilité des ions lanthanides [85]. Des concentrations faibles d'ions en solution doivent donc être utilisées. Néanmoins, le réseau de silice en formation expose de nombreuses charges négatives dans ces conditions de pH, si bien que les interactions électrostatiques sont favorables à l'incorporation des ions lanthanides (III) dans la matrice.

Dans le cas de la condensation de l'excès de silicates de sodium autour des cœurs métalliques, les ions terres rares sont ajoutés juste avant l'ammoniaque. Par le procédé Stöber, n'importe lequel des ajouts de TEOS successifs peut être précédé de l'introduction d'ions lanthanides afin d'obtenir une couronne dopée. Si besoin, des ajouts successifs de TEOS et d'ions terres rares peuvent être réalisés afin d'obtenir des couronnes de silice dopée plus épaisses. Ceci présente notamment l'avantage de limiter la concentration en ions lanthanides en solution à chaque étape, et donc le risque de germination. Un lavage de la suspension par centrifugation est effectué après dépôt de la dernière coquille dopée.

A titre d'exemple, la Figure II-28 reprend schématiquement l'ensemble des étapes de réalisation d'une nanostructure multicouche présentant une coquille de silice pure de 10 nm d'épaisseur et une couronne externe de 15 nm de silice dopée à $2 \times 10^{20} \text{ Eu}^{(\text{III})}/\text{cm}^3$. Cette procédure peut être adaptée quels que soient le cœur métallique, l'ion dopant et la structure multicouche de la nanoparticule.

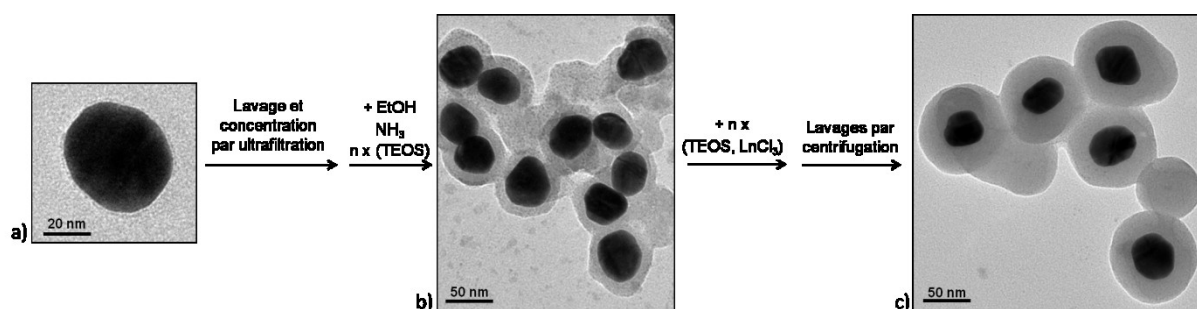


Figure II-28: Récapitulatif des différentes étapes de réalisation des nanostructures multicouches. Les clichés MET illustrent le cas particulier de nanosphères d'or de 50 nm de diamètre recouvertes successivement de 2 nm de silice fine (a), 8 nm de silice pure (b) et 15 nm de silice dopée à $2 \times 10^{20} \text{ Eu}/\text{cm}^3$.

II-5.2. Taux de dopage accessibles

Pour des **taux de dopage théoriques inférieurs à 2×10^{20} ions lanthanides/cm³ de silice**, la formation des couronnes n'est pas affectée par le dopage et les épaisseurs de silice obtenues correspondent à celles observées en l'absence de dopage. La Figure II-29 montre que pour un dopage plus important à 2×10^{21} ions lanthanides/cm³ de silice, la condensation du réseau de silice autour des cœurs métalliques est nettement perturbée. Les coquilles sont beaucoup plus fines et l'excès de silice forme une gangue mal définie, par opposition aux nanoparticules de silice sphériques obtenues habituellement. Ceci est attribué à la formation de germes d'hydroxydes de terres rares autour desquels une partie du TEOS introduit en solution condense [85]. L'utilisation de sels de terres rares plus complexants, tels que l'acétate ou l'acétylacétionate, n'a pas permis d'augmenter cette limite de taux de dopage accessible.

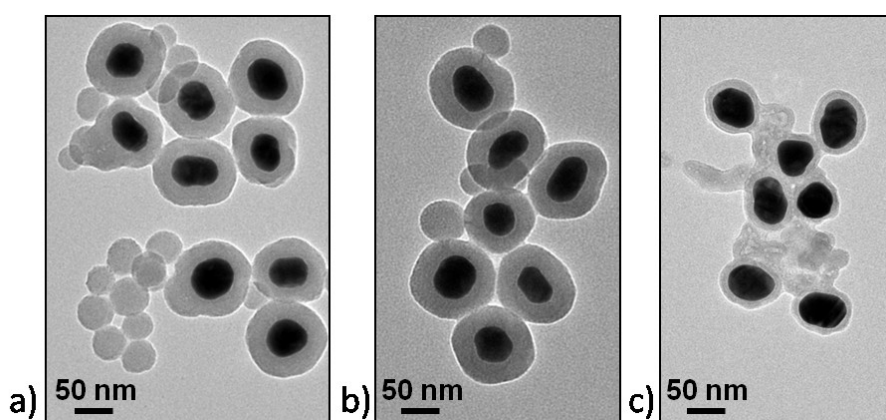


Figure II-29: Clichés MET de nanostructures présentant une couronne fine de silice pure de 2 nm d'épaisseur et enrobées dans les mêmes conditions expérimentales d'une couronne épaisse de silice a) pure (25 nm), b) dopée à 2×10^{20} Eu/cm³ de silice (25 nm) et c) dopée à 2×10^{21} Eu/cm³ de silice (10 nm).

Le taux de dopage théorique maximal accessible est donc de 2×10^{20} ions lanthanides/cm³ de silice. Ceci correspond à un rapport atomique silicium/terre rare de 100. Ces taux de dopage, tout comme la concentration en ions en solution, restent néanmoins trop faible pour être confirmés par des techniques de dosage chimique. De même, il a été impossible de quantifier les ions lanthanides par analyse dispersive en énergie X (EDX). Seules des expériences de perte d'énergie des électrons (EELS) pourraient éventuellement permettre de confirmer ces taux de dopage théorique, voire même de cartographier les ions lanthanides au sein de la nanostructure [87]. L'incorporation des ions lanthanides dans les couronnes de silice est néanmoins confirmée qualitativement par les mesures de luminescence qui seront présentées au chapitre IV.

Pour des taux de dopage inférieurs à 2×10^{20} ions lanthanides/cm³ de silice, les couronnes dopées et non dopées sont donc indifférenciables par MET. Cependant, la matrice de silice est très sensible à la présence de dopants qui peuvent dans certains cas jouer le rôle de sécatteurs de réseau [88]. Nous nous sommes donc intéressés à la caractérisation plus complète des couronnes de silice.

II-5.3. Etat de condensation des couronnes de silice

Les couronnes de silice de 25 nm d'épaisseur présentent une signature caractéristique par spectroscopie infrarouge. On retrouve sur la Figure II-30 les bandes de vibration d'un réseau tridimensionnel de silice amorphe [89,90]. On repère notamment les modes de vibration associés au réseau de liaisons siloxanes à 1200, 1090 et 800 cm^{-1} . Des groupements hydroxyles sont également mis en évidence à 3370, 1630 et 950 cm^{-1} . Ces bandes de vibration sont attribuées à la fois à la présence d'eau et d'éthanol adsorbés en surface des particules, et aux défauts de condensation du réseau de silice. La silice obtenue par procédé sol-gel présente en effet de nombreux groupements silanols résiduels dont la condensation complète nécessite des traitements thermiques [91]. Aucune différence de spectre infrarouge n'est observée entre des couronnes de silice dopées ou non à 2×10^{20} ions Eu (III)/ cm^3 .

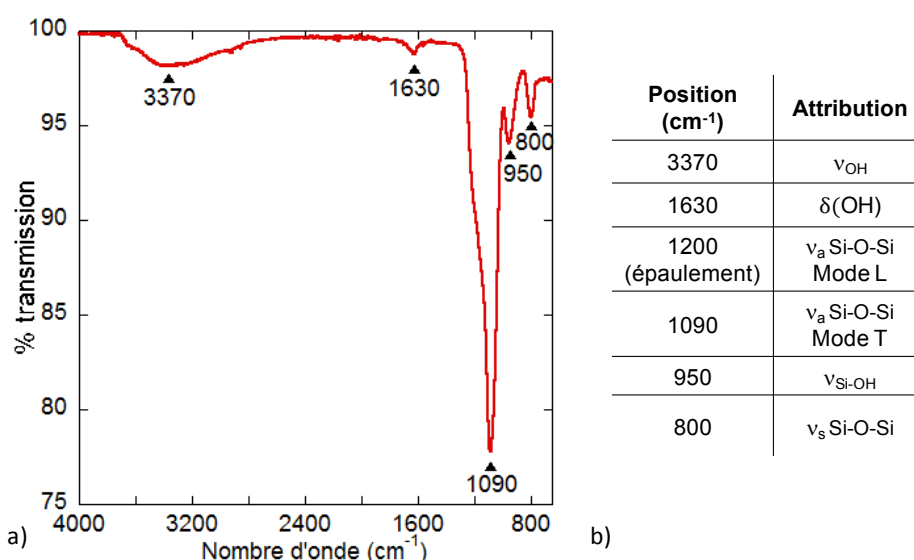


Figure II-30: a) Spectre infrarouge et b) attribution des bandes de vibration d'un échantillon de nanostructures cœur-couronne non recuites. Les sphères d'or de 50 nm de diamètre sont enrobées de 25 nm de silice pure.

Afin de quantifier précisément le degré de condensation de la silice dans les coquilles, des études par résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{29}Si à l'état solide ont été menées. Le principe général de la RMN et de sa mise en œuvre à l'état solide est rappelé dans l'annexe A. Dans le cas du noyau ^{29}Si , il a été montré que le déplacement chimique observé, aussi bien en solution qu'à l'état solide, dépend principalement du taux de condensation de l'espèce étudiée [92]. Au sein d'un réseau de silice obtenu par condensation d'un tétraalcoxysilane tel que le TEOS, il est ainsi possible de distinguer, et donc de quantifier, les différentes espèces Q^n , définies comme possédant quatre premiers voisins oxygène et n seconds voisins silicium. Les gammes de déplacements chimiques généralement observés dans la littérature pour chacune de ces espèces sont rapportées dans le Tableau II-5.

Tableau II-5: Représentation schématique des espèces obtenues lors de la condensation d'un tétraalcoxysilane et déplacements chimiques relativement au tétraméthylsilane d'après [92,93].

Espèce	Déplacement chimique (-ppm)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—O—Si—O—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	- 105 à - 110
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—O—Si—O—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	- 90 à - 101
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—O—Si—OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	- 83 à - 91
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{—O—Si—OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	- 78 à - 83
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO—Si—OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	- 66 à - 85

En guise de référence pour l'étude par RMN ^{29}Si , des nanoparticules sphériques de silice Stöber [64] de 100 nm de diamètre ont été synthétisées suivant un protocole très classique détaillé en annexe D. Comme le montre la Figure II-31, la silice Stöber séchée sous air et non recuite est constituée d'espèces Q^4 , Q^3 et Q^2 , signe que le réseau n'est pas totalement condensé. La contribution de chacune des espèces Q^n peut être déconvoluée et quantifiée. Les proportions obtenues sont tout à fait classique pour une silice sol-gel obtenue par catalyse basique [74], même si elles varient légèrement avec les conditions de synthèse [94].

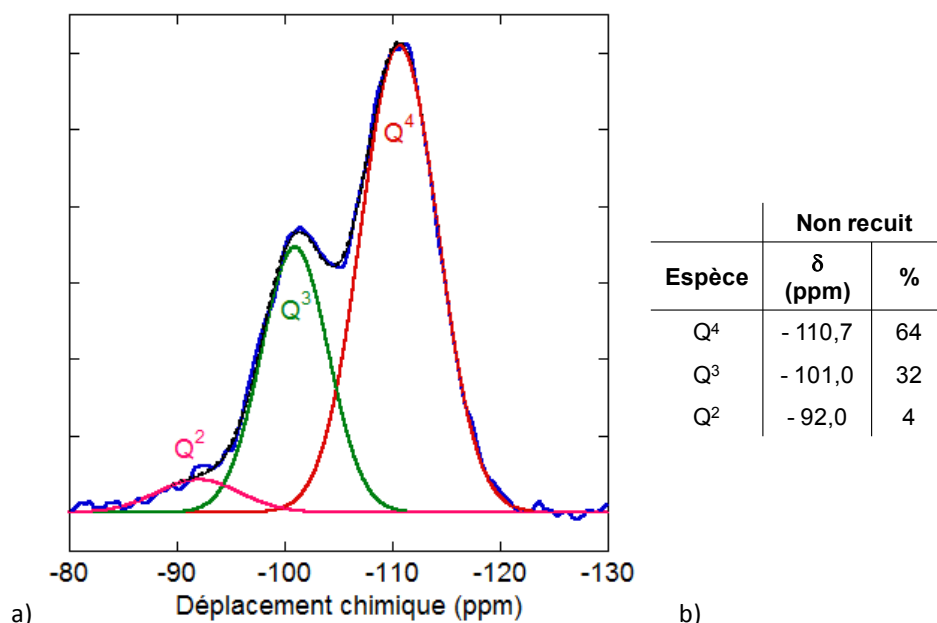


Figure II-31: a) Spectre RMN ^{29}Si de nanoparticules de silice Stöber (bleu) et modélisation (pointillés noirs) par des espèces Q^4 (rouge), Q^3 (vert) et Q^2 (rose). b) Déplacement chimique et proportions des différentes espèces Q^n correspondantes. Les particules ont été séchées sous air et non traitées thermiquement.

Des mesures de RMN ^{29}Si réalisées sur des nanostructures cœur-couronne sphériques possédant une couronne de silice pure ou dopée par $2 \times 10^{20} \text{ Eu}^{(\text{III})}/\text{cm}^3$ de silice de 25 nm d'épaisseur ont été réalisées. Les couronnes de silice sur lesquelles porte cette étude ont été obtenues par condensation de l'excès de silicates de sodium en présence d'ammoniaque (voir paragraphe II-4.6). La proportion des différentes espèces Q^n est rapportée dans le Tableau II-6. On note tout d'abord que les couronnes obtenues par cette voie de synthèse présentent le même taux de condensation que la silice Stöber formée à partir du TEOS. Les taux de condensation sont en effet majoritairement déterminés par le type de catalyse mise en œuvre [94]. Suite au dopage des couronnes de silice par les ions europium (III), aucune différence significative de taux de condensation n'est mise en évidence. La formation du réseau de silice n'est donc pas affectée par la présence des ions lanthanides à ces taux de dopage.

Tableau II-6: Déplacement chimique ^{29}Si et proportions des différentes espèces Q^n pour différentes matrices de silice.

Espèce	Particules de silice Stöber		Couronne de silice pure		Couronne dopée à $2 \times 10^{20} \text{ Eu}/\text{cm}^3$ de silice	
	δ (ppm)	%	δ (ppm)	%	δ (-ppm)	%
Q^4	-110,7	64	-110,6	64	-110,5	64
Q^3	-101,0	31	-101,0	30	-100,8	31
Q^2	-92,0	5	-92,6	6	-92,7	5

Il est donc possible de réaliser des couronnes de silice dopées par des ions lanthanides à des taux de dopage ajustables jusqu'à $2 \times 10^{20} \text{ ions}/\text{cm}^3$ de silice. Grâce au protocole multi-étape mis en œuvre, il est également possible de déposer successivement plusieurs coquilles différentes qui peuvent chacune être dopées ou non.

II-6. Réalisation de références optiques

Nous disposons donc à ce stade de nanostructures multicouches plasmoniques luminescentes. Nous verrons au chapitre IV que la mise au point de protocoles de mesures quantitatifs de luminescence est particulièrement délicate. Il est notamment nécessaire de disposer de nanoparticules de référence dont on puisse comparer les propriétés optiques à celles des structures plasmoniques. L'enjeu est donc maintenant de réaliser des échantillons de configuration similaire aux nanostructures multicouches, mais sans couplage entre le cœur plasmonique et les ions luminescents.

Deux principales stratégies se dégagent de la littérature : le dépôt de couronnes tampon très épaisses permettant de supprimer tout couplage avec le cœur plasmonique [95,96], ou la réalisation de structures multicouches identiques dans lesquelles le cœur métallique est absent [62,97]. Quelques études assez récentes d'exaltation de la luminescence laissent penser que les interactions entre nanoparticules métalliques et émetteurs pourraient se produire jusqu'à des distances de couplage supérieures à au moins 45 nm [73,77,96]. Aussi, nous nous sommes intéressés à la réalisation de nanoparticules de référence ne possédant aucun cœur plasmonique. Les différences stratégies envisagées sont schématisées sur la Figure II-32 et détaillées dans le paragraphe suivant.

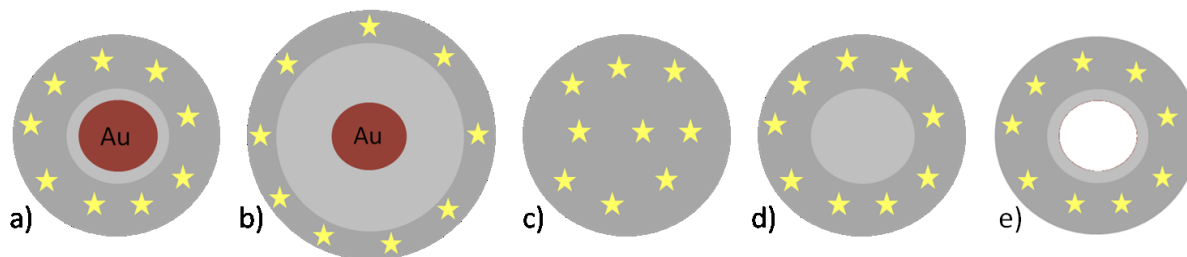


Figure II-32: Différentes stratégies envisagées pour la réalisation d'une référence optique par rapport à la nanostructure multicouche luminescente modèle (a) : b) couronne tampon très épaisse permettant de supprimer tout couplage, c) nanoparticule de silice dopée en masse, d) nanostructure cœur - couronne silice pure - silice dopée et e) nanostructure creuse après dissolution du cœur métallique.

II-6.1. Stratégies envisagées

La première solution envisagée consiste à réaliser des **nanoparticules de silice dopées en masse** par des ions lanthanides (Figure II-32c). Dans les conditions classiques du procédé Stöber (annexe D), les concentrations en ions luminescents en solution sont cependant telles que des hydroxydes de lanthanides précipitent rapidement dans le milieu réactionnel, perturbant totalement la condensation de la silice. Des nanoparticules de silice dopées présentant des monodispersités convenables ont pu être obtenues dans la littérature par catalyse acide d'un alcoxyde de silicium [84–86]. Cependant, l'incorporation des ions luminescents est non totale et doit être déterminée pour chaque système. De plus, l'environnement local des ions dopants dans une matrice silice obtenue par catalyse acide peut être légèrement différent de celui des couronnes obtenues par catalyse basique. Si les ions terres rares sont globalement peu sensibles au champ de ligand, nous verrons au chapitre III que certaines transitions, dites hypersensibles, peuvent voir leur intensité notablement modifiée en fonction de la symétrie du site. De telles particules ne représentent donc pas des références optiques de qualité satisfaisante.

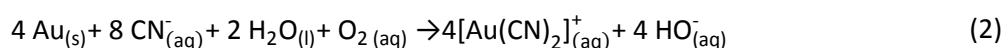
Afin de s'assurer que les taux de dopage et l'environnement local des ions luminescents dans les particules de référence sont similaires à ceux des nanostructures plasmoniques, il est donc préférable de procéder au dopage de la silice exactement dans les mêmes conditions expérimentales. Pour ce faire, nous avons envisagé la réalisation de particules **cœur-couronne silice pure-silice dopée** (Figure II-32d), mettant en œuvre le même procédé d'enrobage par la silice que celui décrit dans les paragraphes précédents, mais autour de nanosphères de silice. Cependant, les particules de silice de 50 nm de diamètre, obtenues grâce au protocole Stöber pour une concentration en ammoniacque de 0,121 mol/L, doivent être préalablement lavées puis redispersées dans un mélange eau/éthanol à 0,569 mol/L d'ammoniacque. Ces étapes modifient les équilibres de solubilité de la silice et les particules se dissolvent partiellement, rendant tout enrobage contrôlé impossible. Des phénomènes similaires de dissolution partielle de nanoparticules de silice ont été observés dans la littérature conduisant notamment à la formation de particules creuses [98,99].

Il semble donc difficile de déposer exactement dans les mêmes conditions expérimentales des couronnes de silice dopées autour de cœurs non métalliques. La solution finalement retenue pour réaliser des nanostructures de référence consiste à réaliser les nanostructures multicouches plasmoniques complètes ; puis à **dissoudre le cœur métallique** afin de récupérer des nanoparticules creuses (Figure II-32e).

II-6.2. Dissolution des cœurs métalliques

La silice amorphe déposée par procédé Stöber présente une nano- voire une méso-porosité [100]. Cette porosité a été mise à profit dans la littérature pour l'encapsulation et le relargage contrôlé de principes actifs [101], ainsi que la réalisation de nanostructures *yolk-shell* ou poupées russes [98]. Les coquilles de silice ne permettent donc pas d'isoler complètement les cœurs métalliques, et des réactions chimiques avec les constituants de la solution peuvent être envisagées. Giersig *et al.* [65] ont notamment démontré la possibilité de dissoudre des cœurs d'or au travers d'une couronne de silice de 10 nm d'épaisseur par l'action d'ions cyanures.

L'oxydation de l'or par l'oxygène dissout, ou même par les ions nitrates, n'est généralement pas favorisée du fait du potentiel d'oxydo-réduction très élevé de ce métal noble. Néanmoins, on peut fortement déplacer l'équilibre d'oxydation en utilisant des complexants forts de l'or (I) ou (III), tels que les ions chlorures et cyanures. L'eau régale, mélange d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés, est couramment utilisée pour dissoudre l'or et nettoyer la verrerie. Elle est cependant à proscrire dans notre cas puisqu'un milieu fortement acide favoriserait la remise en solution des ions lanthanides piégés dans les couronnes de silice. Nous avons donc choisi de dissoudre les cœurs métalliques grâce à **l'action des ions cyanures**, suivant la réaction de dissolution suivante :



La dissolution de cœurs d'or ou d'argent a été rapportée dans la littérature à travers des couronnes de silice d'épaisseur allant jusqu'à 25 nm [65,67,102,103]. Ces nanostructures creuses ont notamment été utilisées pour la réalisation de références optiques dans le cadre d'étude d'exaltation de la fluorescence [62,72,73,83]. Les principales difficultés rencontrées concernent la stabilité des suspensions colloïdales après ajout d'un sel de cyanure en solution [62] et le risque de dissolution des couronnes de silice suite à l'augmentation du pH et de la force ionique [65,102]. La plupart des clichés MET présentés dans la littérature témoignent de plus d'une diminution sensible de l'épaisseur des couronnes après dissolution [65,67].

La dissolution des cœurs métalliques nécessite la diffusion des ions cyanures au travers de la couronne de silice, l'oxydation de l'or et la formation d'un complexe d' $\text{Au}^{(I)}$, puis la diffusion de ce complexe jusqu'à la solution. La réaction est donc en grande partie régie par des phénomènes de diffusion et est d'autant plus lente que les couronnes de silice sont épaisses et que la concentration initiale en ions cyanures est faible [103,104].

II-6.3. Nanostructures cœur-couronne creuses

L'équation (2) montre que deux équivalents de cyanures par rapport à l'or suffisent théoriquement à dissoudre totalement les cœurs métalliques. Toutes les études référencées dans la littérature utilisent néanmoins des excès plus ou moins grands de cyanures.

Des essais préliminaires réalisés avec trois équivalents de cyanures par rapport à l'or ont permis de valider la faisabilité de la dissolution des particules d'or de 50 nm de diamètre. Comme illustré sur la Figure II-33, la dissolution peut être suivie par spectroscopie d'absorption. Les particules recouvertes de citrates de sodium sont dissoutes à plus de 95 % après 4 jours d'agitation magnétique dans l'eau. Dans un mélange eau/éthanol, une

couronne de 25 nm de silice pure protège cependant efficacement les particules contre la dissolution.

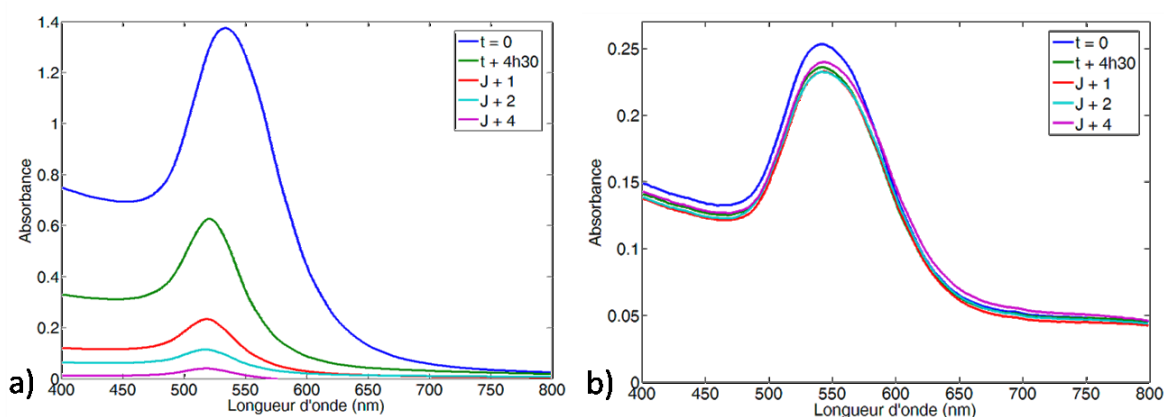
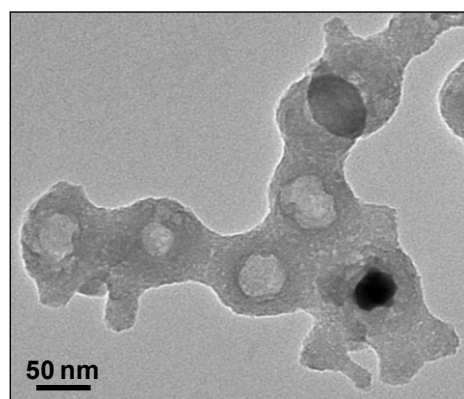


Figure II-33: Suivi cinétique par spectroscopie d'absorption de la dissolution des cœurs métalliques en présence de 3 équivalents de cyanures pour a) des nanosphères d'or de 50 nm de diamètre et b) des nanosphères d'or de 50 nm de diamètre recouvertes de 25 nm de silice pure.

Afin d'accélérer la réaction de dissolution, des excès plus importants de cyanures ont été introduits en solution. Au-delà de 50 équivalents, l'augmentation de la force ionique associée à l'ajout de KCN en solution induit une floculation immédiate des nanostructures. Ceci n'est pas nécessairement rédhibitoire puisqu'en l'absence de cœur plasmonique, l'agrégation n'induit *a priori* aucune modification des propriétés optiques des particules. Malgré cette déstabilisation de la suspension, la dissolution peut se poursuivre et s'avère complète après 3 jours de réaction. Le cliché MET de la Figure II-34 présente des nanostructures effondrées dont les dimensions sont inférieures à celles des nanostructures de départ. Mais surtout, on observe la formation d'extensions de silice qui pontent les particules adjacentes et témoignent d'un probable phénomène de dissolution-précipitation de la silice. Ceci est attribué à l'augmentation du pH et de la force ionique du milieu. On remarque en effet dans l'équation (2) qu'un ion hydroxyde est libéré pour chaque atome d'or dissout, ce qui correspond à une concentration de l'ordre de 1 mmol/L. Cette probable dissolution est particulièrement gênante puisqu'elle s'accompagne de la libération des ions lanthanides en solution. Elle doit absolument être limitée.



	Diamètre du cœur (nm)	Épaisseur de la couronne (nm)
Avant dissolution	45	27
Après dissolution	35	23

Figure II-34: Cliché MET et dimensions des nanostructures après 3 jours de dissolution par 50 équivalents de cyanures, sans dilution préalable.

La suspension est donc préalablement diluée d'un facteur 30 afin d'abaisser le pH de la solution. Ceci a pour conséquence de ralentir la réaction de dissolution et un compromis doit être trouvé entre taux de dissolution, vitesse de la réaction, et intégrité des couronnes. La Figure II-35 présente les résultats obtenus pour 50 équivalents de cyanure après 5 jours d'agitation magnétique. Même si de nombreux cœurs d'or sont observés sur la Figure II-35a, le taux de dissolution global des particules métalliques est estimé à plus de 90 % d'après les spectres d'absorption des suspensions. L'intégrité des couronnes est nettement mieux conservée, même si quelques zones moins contrastées témoignent d'une probable modification locale du réseau de silice. Il semble difficile de l'éviter totalement puisque les ions hydroxyles générés au cours de la dissolution doivent eux aussi diffuser au travers des couronnes jusqu'à la solution.

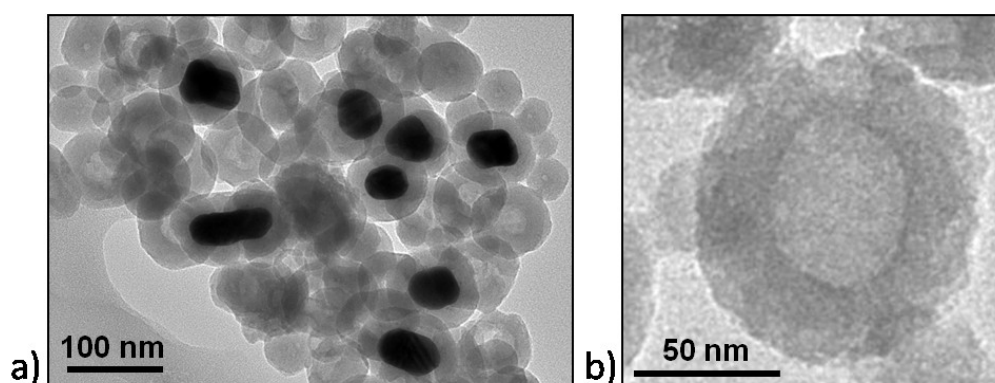


Figure II-35: a-b) Clichés MET des nanostructures après 5 jours de dissolution par 50 équivalents de cyanures, avec dilution préalable de la suspension d'un facteur 30.

Afin d'accélérer la réaction, des essais de chauffage à 60 °C ont été menés, mais dans ces conditions les couronnes de silice se dissolvent en partie même en l'absence de sels de cyanures. Ce phénomène est d'ailleurs mis à profit pour dissoudre l'intérieur des couronnes et obtenir des particules *yolk-shell*, ou poupées russes [98]. Finalement, le protocole optimal retenu pour réaliser des références optiques est le suivant :

A 1 mL de suspension de nanoparticules cœur-couronne or-silice à $2,5 \times 10^{14}$ particules/L sont ajoutés 29 mL d'un mélange eau/éthanol à 1/4 en volume puis 755 μ L de KCN à 0,1 mol/L dans l'eau.

Le tout est laissé sous agitation magnétique durant 5 jours puis centrifugé 3 fois 45 min à 57000 g et lavé avec un mélange eau/éthanol à 1/4 en volume.

Après manipulation, la verrerie et l'espace de travail sont lavés avec un mélange équimolaire de solution de NaOH à 1 mol/L et d'eau de Javel afin de neutraliser les ions cyanures (oxydation par l'hypochlorite de sodium).

(II-7)

De la même manière que pour les nanostructures plasmoniques, le taux de dopage dans les couronnes après dissolution n'a pas pu être quantifié précisément. Les mesures de luminescence qui sont présentées au chapitre IV confirment néanmoins la présence d'ions lanthanides dans les coquilles creuses. Du fait des conditions légèrement basiques mises en œuvre au cours de la dissolution, la faible solubilité des ions lanthanides favorise leur maintien au sein de la matrice de silice. La dissolution de la silice est de plus limitée, si bien

qu'on peut considérer que la structure multicouche initiale est bien conservée, et que ces particules constituent des **références optiques satisfaisantes**.

II-7. Conclusion sur les nanostructures disponibles

Afin de mener à bien notre étude de l'exaltation de la luminescence des ions lanthanides, nous disposons maintenant d'une grande variété de nanostructures multicouches plasmoniques et de leurs références optiques, schématisées sur la Figure II-36. Nous sommes désormais capables de contrôler les paramètres identifiés comme critiques au chapitre I, à savoir la taille et la forme des cœurs métalliques, ainsi que l'épaisseur et le taux de dopage des différentes couronnes de silice. Nous avons notamment pu obtenir :

- des sphères d'or de 5 à 50 nm de diamètre, ainsi que des nanobâtonnets de rapport d'aspect 3 ;
- des coquilles de silice pure, ou dopée par des ions lanthanides. Le protocole multi-étape mis en œuvre permet de contrôler finement les épaisseurs - de 2 à 50 nm-, et les taux de dopage - inférieurs à 2×10^{20} ions/cm³ de silice -, des différentes couronnes successives.
- Des références optiques sont réalisées par dissolution du cœur métallique en présence d'ions cyanures. Les coquilles creuses ainsi obtenues présentent la même épaisseur de couronne tampon que les particules initiales. Le taux de dopage en ions luminescents n'est pas trop affecté.

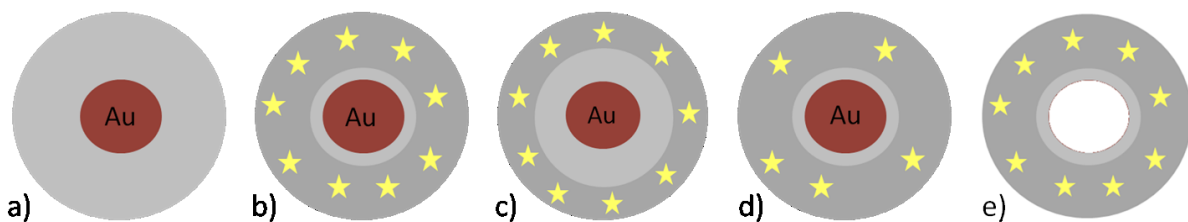


Figure II-36: Bilan des nanostructures cœur-couronne disponibles pour notre étude : a) nanostructure plasmonique non luminescente, b-d) nanostructures plasmoniques luminescentes dont on peut contrôler l'épaisseur de la couronne tampon (b et c) et le taux de dopage des couronnes dopées (b et d), et e) nanostructure luminescente non plasmonique.

Il s'agit maintenant d'insérer ces nanostructures dans des fibres optiques et d'étudier les propriétés optiques résultantes. La fabrication de fibres optiques étant un procédé long et coûteux, des matrices de silice modèles incorporant les nanostructures multicouches ont été développées afin de réaliser des études optiques préliminaires. La réalisation de ces matrices composites et la caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques sont détaillées au chapitre III.

Bibliographie

1. Philippot, K.; Chaudret, B.; Organometallic approach to the synthesis and surface reactivity of noble metal nanoparticles. *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 1019.
2. Daniel, M.-C.; Astruc, D.; Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.
3. Turkevich, J.; Stevenson, C.; Hillier, J.; The formation of colloidal gold. *Disc. Farad. Soc.* **1953**, *57*, 670.
4. Engelbrekt, C.; Sørensen, K. H.; Zhang, J.; Welinder, A. C.; Jensen, P. S.; Ulstrup, J.; Green synthesis of gold nanoparticles with starch–glucose and application in bioelectrochemistry. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7839.
5. Streszewski, B.; Jaworski, W.; Paclawski, K.; Csapó, E.; Dékány, I.; Fitzner, K.; Gold nanoparticles formation in the aqueous system of gold(III) chloride complex ions and hydrazine sulfate. Kinetic studies. *Colloids Surf., A* **2012**, *397*, 63.
6. Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J.; Seeding growth for size control of 5–40 nm diameter gold nanoparticles. *Langmuir* **2001**, *17*, 6782.
7. Perrault, S. D.; Chan, W. C. W.; Synthesis and surface modification of highly monodispersed, spherical gold nanoparticles of 50–200 nm. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17042.
8. Liu, M.; Guyot-Sionnest, P.; Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22192.
9. Jolivet, J.-P.; *De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes.*; InterEditions / CNRS Editions, 1994.
10. Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R.; Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
11. Frens, G.; Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nature Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20.
12. Ji, X.; Song, X.; Li, J.; Bai, Y.; Yang, W.; Peng, X.; Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13939.
13. Ojea-Jimenez, I.; Campanera, J. M.; Molecular modeling of the reduction mechanism in the citrate-mediated synthesis of gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23682.
14. Ojea-Jimenez, I.; Bast, N. G.; Puentes, V.; Influence of the sequence of the reagents addition in the citrate-mediated synthesis of gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *2*, 15752.
15. LaMer, V. K.; Dinegar, R. H.; Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Ceram. Soc.* **1950**, *72*, 4847.
16. Chow, M. K.; Zukoski, C. F.; Gold sol formation mechanisms: role of colloidal stability. *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *165*, 97.
17. Brown, K. R.; Walter, D. G.; Natan, M. J.; Seeding of colloidal Au nanoparticle solutions. 2. Improved control of particle size and shape. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 306.
18. Niu, J.; Zhu, T.; Liu, Z.; One-step seed-mediated growth of 30–150 nm quasispherical gold nanoparticles with 2-mercaptosuccinic acid as a new reducing agent. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 325607.
19. Ziegler, C.; Eychmüller, A.; Seeded growth synthesis of uniform gold nanoparticles with diameters of 15–300 nm. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4502.
20. Tréguer-Delapierre, M.; Majimel, J.; Mornet, S.; Duguet, E.; Ravaine, S.; Synthesis of non-spherical gold nanoparticles. *Gold Bull.* **2008**, *41*, 195.

21. Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P.; Gold nanorods: synthesis, characterization and applications. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870.
22. Lohse, S. E.; Murphy, C. J.; The quest for shape control: a history of gold nanorod synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1250.
23. Grzelczak, M.; Pérez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M.; Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1783.
24. Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J.; Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065.
25. Gao, J.; Bender, C. M.; Murphy, C. J.; Dependence of the gold nanorod aspect ratio on the nature of the directing surfactant in aqueous solution. *Langmuir* **2003**, *19*, 9065.
26. Smith, D. K.; Korgel, B. a; The importance of the CTAB surfactant on the colloidal seed-mediated synthesis of gold nanorods. *Langmuir* **2008**, *24*, 644.
27. Smith, D. K.; Miller, N. R.; Korgel, B. A.; Iodide in CTAB prevents gold nanorod formation. *Langmuir* **2009**, *25*, 9518.
28. DuChene, J. S.; Niu, W.; Abendroth, J. M.; Sun, Q.; Zhao, W.; Huo, F.; Wei, W. D.; Halide anions as shape-directing agents for obtaining high-quality anisotropic gold nanostructures. *Chem. Mater.* **2012**, *25*, 1392.
29. Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A.; Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1957.
30. Draine, B. T.; Flatau, P. J.; User guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT 7.1. <http://arxiv.org/abs/1002.1505v1>.
31. Draine, B. T.; Flatau, P. J.; Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am. A* **1994**, *11*, 1491.
32. Saviot, L.; Diffusion de Mie <http://icb.u-bourgogne.fr/nano/MANAPI/saviot/mie/index.html>.
33. De Boni, L.; Wood, E. L.; Toro, C.; Hernandez, F. E.; Optical saturable absorption in gold nanoparticles. *Plasmonics* **2008**, *3*, 171.
34. Palpant, B.; Propriétés optiques de nanoparticules métalliques. In *Ecole d'été - Galerie 2011*; 2011; p. 1.
35. Orendorff, C. J.; Murphy, C. J.; Quantitation of metal content in the silver-assisted growth of gold nanorods. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3990.
36. Haiss, W.; Thanh, N. T. K.; Aveyard, J.; Fernig, D. G.; Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4215.
37. Urban, C.; Schurtenberger, P.; Characterization of turbid colloidal suspensions using light scattering techniques combined with cross-correlation methods. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *207*, 150.
38. Sau, T. K.; Murphy, C. J.; Seeded high yield synthesis of short Au nanorods in aqueous solution. *Langmuir* **2004**, *20*, 6414.
39. Botella, P.; Corma, A.; Navarro, M. T.; Single gold nanoparticles encapsulated in monodispersed regular spheres of mesostructured silica produced by pseudomorphic transformation. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1979.
40. Wu, C.; Xu, Q.-H.; Stable and functionable mesoporous silica-coated gold nanorods as sensitive localized surface plasmon resonance (LSPR) nanosensors. *Langmuir* **2009**, *25*, 9441.
41. Yu, L.; Andriola, A.; Quantitative gold nanoparticle analysis methods: a review. *Talanta* **2010**, *82*, 869.
42. Allabashi, R.; Stach, W.; Escosura-Muñiz, A.; Liste-Calleja, L.; Merkoçi, A.; ICP-MS: a powerful technique for quantitative determination of gold nanoparticles without previous dissolving. *J. Nanopart. Res.* **2008**, *11*, 2003.

43. Liaw, J.-W.; Tsai, H.-Y.; Theoretical investigation of plasmonic enhancement of silica-coated gold nanorod on molecular fluorescence. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2012**, *113*, 470.
44. Chen, H.; Kou, X.; Yang, Z.; Ni, W.; Wang, J.; Shape- and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles. *Langmuir* **2008**, *24*, 5233.
45. Ni, W.; Kou, X.; Yang, Z.; Wang, J.; Tailoring longitudinal surface plasmon wavelengths, scattering and absorption cross sections of gold nanorods. *ACS Nano* **2008**, *2*, 677.
46. Vigdeman, L.; Zubarev, E. R.; High-yield synthesis of gold nanorods with longitudinal SPR peak greater than 1200 nm using hydroquinone as a reducing agent. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1450.
47. Busbee, B. D.; Obare, S. O.; Murphy, C. J.; An improved synthesis of high-aspect-ratio gold nanorods. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 414.
48. Paschotta, R.; Neodymium-doped gain media. http://www.rp-photonics.com/neodymium_doped_gain_media.html.
49. Pastoriza-Santos, I.; Koktysh, D. S.; Mamedov, A. A.; Giersig, M.; Kotov, N. A.; Liz-Marza, L. M.; One-pot synthesis of Ag@TiO₂ core-shell nanoparticles and their layer-by-layer assembly. *Langmuir* **2000**, 2731.
50. Gao, C.; Zhang, Q.; Lu, Z.; Yin, Y.; Templated synthesis of metal nanorods in silica nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19706.
51. Guerrero-Martínez, A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M.; Recent progress on silica coating of nanoparticles and related nanomaterials. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1182.
52. Han, Y.; Jiang, J.; Lee, S. S.; Ying, J. Y.; Reverse microemulsion-mediated synthesis of silica-coated gold and silver nanoparticles. *Langmuir* **2008**, *24*, 5842.
53. Wu, Q.; Wang, Z.; Kong, X.; Gu, X.; Xue, G.; A facile strategy for controlling the self-assembly of nanocomposite particles based on colloidal steric stabilization theory. *Langmuir* **2008**, *24*, 7778.
54. Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P.; Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles. *Langmuir* **1996**, *12*, 4329.
55. Zhang, F.; Braun, G. B.; Shi, Y.; Zhang, Y.; Sun, X.; Reich, N. O.; Zhao, D.; Stucky, G.; Fabrication of Ag@SiO₂@Y₂O₃:Er nanostructures for bioimaging: tuning of the upconversion fluorescence with silver nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2850.
56. Lee, S. H.; Rusakova, I.; Hoffman, D. M.; Jacobson, A. J.; Lee, T. R.; Monodisperse SnO₂-coated gold nanoparticles are markedly more stable than analogous SiO₂-coated gold nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2479.
57. Liu, S.; Bai, S.-Q.; Zheng, Y.; Shah, K. W.; Han, M.-Y.; Composite metal-oxide nanocatalysts. *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1462.
58. Bahadur, N. M.; Furusawa, T.; Sato, M.; Kurayama, F.; Siddiquey, I. A.; Suzuki, N.; Fast and facile synthesis of silica coated silver nanoparticles by microwave irradiation. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *355*, 312.
59. Cong, H.; Toftegaard, R.; Arnbjerg, J.; Ogilby, P. R.; Silica-coated gold nanorods with a gold overcoat: controlling optical properties by controlling the dimensions of a gold-silica-gold layered nanoparticle. *Langmuir* **2010**, *26*, 4188.
60. Mine, E.; Yamada, A.; Kobayashi, Y.; Konno, M.; Liz-Marzán, L. M.; Direct coating of gold nanoparticles with silica by a seeded polymerization technique. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *264*, 385.
61. Graf, C.; Vossen, D. L. J.; Imhof, A.; van Blaaderen, A.; A general method to coat colloidal particles with silica. *Langmuir* **2003**, *19*, 6693.

62. Schneider, G.; Decher, G.; Nerambourg, N.; Praho, R.; Werts, M. H. V; Blanchard-Desce, M.; Distance-dependent fluorescence quenching on gold nanoparticles ensheathed with layer-by-layer assembled polyelectrolytes. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 530.
63. Lee, H.; Yoo, Y.; Han, Y.; Characteristic optical properties and synthesis of gold-silica core-shell colloids. *Scr. Mater.* **2006**, *55*, 1127.
64. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E.; Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.
65. Giersig, M.; Ung, T.; Liz-Marzan, L. M.; Mulvaney, P.; Direct observation of chemical reactions in silica-coated gold and silver nanoparticles. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 570.
66. Pérez-Juste, J.; Correa-Duarte, M. A.; Liz-Marzan, L. M.; Silica gels with tailored, gold nanorod-driven optical functionalities. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *226*, 137.
67. Obare, S. O.; Jana, N. R.; Murphy, C. J.; Preparation of polystyrene- and silica-coated gold nanorods and their use as templates for the synthesis of hollow nanotubes. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 601.
68. Carbone, L.; Cozzoli, P. D.; Colloidal heterostructured nanocrystals: synthesis and growth mechanisms. *Nano Today* **2010**, *5*, 449.
69. Zhong, L.; Zhou, X.; Bao, S.; Shi, Y.; Wang, Y.; Hong, S.; Huang, Y.; Wang, X.; Xie, Z.; Zhang, Q.; Rational design and SERS properties of side-by-side, end-to-end and end-to-side assemblies of Au nanorods. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14293.
70. Johnson Jr., C. S.; Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 203.
71. Kamp, H.; Couches fonctionnelles inorganiques par voie sol-gel aqueuse. In *Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris 6*; 2010.
72. Aslan, K.; Wu, M.; Lakowicz, J. R.; Geddes, C. D.; Fluorescent core-shell Ag@SiO₂ nanocomposites for metal-enhanced fluorescence and single nanoparticle sensing platforms. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1524.
73. Guo, L.; Guan, A.; Lin, X.; Zhang, C.; Chen, G.; Preparation of a new core-shell Ag@SiO₂ nanocomposite and its application for fluorescence enhancement. *Talanta* **2010**, *82*, 1696.
74. Van Blaaderen, A.; Vrij, A.; Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organo-silica spheres. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *156*, 1.
75. Van Helden, A. K.; Jansen, J. W.; Vrij, A.; Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *81*, 354.
76. Kiel, M.; Klötzer, M.; Mitzscherling, S.; Bargheer, M.; Measuring the range of plasmonic interaction. *Langmuir* **2012**, *28*, 4800.
77. Huang, Y.-F.; Ma, K.-H.; Kang, K.-B.; Zhao, M.; Zhang, Z.-L.; Liu, Y.-X.; Wen, T.; Wang, Q.; Qiu, W.-Y.; Qiu, D.; Core-shell plasmonic nanostructures to fine-tune long "Au nanoparticle-fluorophore" distance and radiative dynamics. *Colloids Surf., A* **2013**, *421*, 101.
78. Sui, N.; Monnier, V.; Zakharko, Y.; Chevolot, Y.; Alekseev, S.; Bluet, J.-M.; Lysenko, V.; Souteyrand, E.; Plasmon-controlled narrower and blue-shifted fluorescence emission in (Au@SiO₂)SiC nanohybrids. *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1004.
79. Naiki, H.; Masuhara, A.; Masuo, S.; Onodera, T.; Kasai, H.; Oikawa, H.; Highly controlled plasmonic emission enhancement from metal-semiconductor quantum dot complex nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2455.
80. Mahato, K. K.; Rai, S. B.; Rai, A.; Optical studies of Eu³⁺ doped oxyfluoroborate glass. *Spectrochim. Acta, Part A* **2004**, *60*, 979.
81. Julián, B.; Beltran, H.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; Viana, B.; Sanchez, C.; Influence of the matrix in the optical response of organic-inorganic hybrid materials doped with europium (III). *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 977.

82. Huignard, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Synthesis and luminescence properties of colloidal YVO₄:Eu phosphors. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1090.
83. Ma, Z. Y.; Dosev, D.; Kennedy, I. M.; A microemulsion preparation of nanoparticles of europium in silica with luminescence enhancement using silver. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 085608.
84. De Dood, M. J. A.; Berkhout, B.; van Kats, C. M.; Polman, A.; van Blaaderen, A.; Acid-based synthesis of monodisperse rare-earth-doped colloidal SiO₂ spheres. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2849.
85. Enrichi, F.; Luminescent amino-functionalized or erbium-doped silica spheres for biological applications. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **2008**, *1130*, 262.
86. Moran, C. E.; Hale, G. D.; Halas, N. J.; Synthesis and characterization of lanthanide-doped silica microspheres. *Langmuir* **2001**, *17*, 8376.
87. Van Schooneveld, M. M.; Gloter, A.; Stephan, O.; Zagonel, L. F.; Koole, R.; Meijerink, A.; Mulder, W. J. M.; de Groot, F. M. F.; Imaging and quantifying the morphology of an organic-inorganic nanoparticle at the sub-nanometre level. *Nature Nanotech.* **2010**, *5*, 538.
88. Zarzycki, J.; *Les verres et l'état vitreux*; Masson, 1982.
89. Innocenzi, P.; Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectro-microstructure overview. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *316*, 309.
90. Fontana, A.; Moser, E.; Rossi, F.; Campostrini, R.; Carturan, G.; Structure and dynamics of hydrogenated silica xerogel by Raman and Brillouin scattering. *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *212*, 292.
91. Chanéac, C.; Tronc, E.; Jolivet, J. P.; Magnetic iron oxide-silica nanocomposites. Synthesis and characterization. *J. Mater. Chem* **1996**, *6*, 1905.
92. Lippmaa, E.; Mägi, M.; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A.-R.; Structural studies of silicates by solid-state high-resolution ²⁹Si NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4889.
93. Glaser, R. H.; Wilkes, G. L.; Bronnimann, C. E.; Solid state ²⁹Si NMR of TEOS-based multifunctional sol-gel materials. *J. Non-Cryst. Solids* **1989**, *113*, 73.
94. Kangtaek, L.; McCormick, A. V.; Effect of pH on the final connectivity distribution of the silicon atoms in the Stöber particles. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2005**, *33*, 255.
95. Dulkeith, E.; Morteani, A.; Niedereichholz, T.; Klar, T.; Feldmann, J.; Levi, S.; van Veggel, F.; Reinhoudt, D.; Möller, M.; Gittins, D.; Fluorescence quenching of dye molecules near gold nanoparticles: radiative and nonradiative effects. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 12.
96. Lin, C.; Berry, M. T.; Stanley May, P.; Influence of colloidal-gold films on the luminescence of Eu(TTFA)₃ in PMMA. *J. Lumin.* **2010**, *130*, 1907.
97. Pillonnet, A.; Berthelot, A.; Pereira, A.; Benamara, O.; Derom, S.; Colas des Francs, G.; Jurdy, A.-M.; Coupling distance between Eu³⁺ emitters and Ag nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 153115.
98. Wong, Y. J.; Zhu, L.; Teo, W. S.; Tan, W. T.; Yang, Y.; Wang, C.; Chen, H.; Revisiting the Stöber method: inhomogeneity in silica shells. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11422.
99. Park, S.-J.; Kim, Y.-J.; Park, S.-J.; Size-dependent shape evolution of silica nanoparticles into hollow structures. *Langmuir* **2008**, *24*, 12134.
100. Lecloux, A. J.; Bronckart, J.; Noville, F.; Dodet, C.; Marchot, P.; Pirard, J. P.; Study of the texture of monodisperse samples in the nanometer size range silica sphere. *Colloids Surf.* **1986**, *19*, 359.
101. Liu, Y.; Miyoshi, H.; Nakamura, M.; Novel drug delivery system of hollow mesoporous silica nanocapsules with thin shells: preparation and fluorescein isothiocyanate (FITC) release kinetics. *Colloids Surf., B* **2007**, *58*, 180.
102. Poovarodom, S.; Bass, J. D.; Hwang, S.-J.; Katz, A.; Investigation of the core-shell interface in gold@silica nanoparticles: a silica imprinting approach. *Langmuir* **2005**, *21*, 12348.

103. Ung, T.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P.; Controlled method for silica coating of silver colloids. Influence of coating on the rate of chemical reactions. *Langmuir* **1998**, *14*, 3740.

104. Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Ung, T.; Silica encapsulation of quantum dots and metal clusters. *J. Mater. Res.* **2000**, *10*, 1259.

Chapitre III: Réalisation de matrices composites modèles de silice

III-1. Mise au point d'une matrice silice de référence.....	98
III-1.1. Monolithes de silice sol-gel	98
III-1.2. Densification par recuit	100
III-1.3. Quantification des groupements silanols résiduels	102
III-2. Etude de la luminescence dans les matrices de silice sol-gel	105
III-2.1. Dopage par des ions lanthanides	105
III-2.2. Luminescence de l'euporium (III)	107
III-2.3. Evolution des propriétés optiques avec le taux de dopage en Eu (III).....	110
III-2.4. Luminescence des autres ions lanthanides	113
III-3. Réalisation de matrices de silice composites.....	114
III-3.1. Incorporation des nanostructures métalliques.....	115
III-3.2. Propriétés optiques des matrices composites	116
III-3.3. Défauts luminescents dans les monolithes	117

L'objectif final de ce travail de thèse est d'insérer des nanostructures métalliques dans des fibres optiques afin d'étudier leur influence sur les propriétés optiques des fibres. Nous nous intéressons en particulier à l'incorporation de nanostructures multicouches dopées par des ions lanthanides pour des amplificateurs optiques.

La réalisation d'une fibre optique de qualité industrielle est un procédé long et coûteux. Aussi, un nombre restreint d'essais a pu être réalisé au cours de cette thèse. Ils seront présentés au chapitre V. Afin de faciliter l'étude théorique des phénomènes d'exaltation de luminescence, les nanostructures ont en parallèle été insérées dans des matrices de silice de référence permettant une caractérisation complète des propriétés optiques.

Dans ce chapitre, nous détaillerons la réalisation et la caractérisation physico-chimiques de matrices silice de référence. Leurs propriétés optiques seront tout d'abord étudiées dans le cadre d'un dopage en masse par des ions lanthanides. Enfin, nous évaluerons la possibilité d'incorporer des nanostructures métalliques dans de telles matrices.

III-1. Mise au point d'une matrice silice de référence

Les matrices de référence ont pour objectif de mimer le plus efficacement possible le cœur d'une fibre optique silice. La mise en œuvre d'un procédé sol-gel permet de faciliter le dopage par des ions luminescents et des nanostructures métalliques. La silice doit néanmoins présenter de bonnes propriétés optiques afin d'être compatible avec d'éventuelles études par diffusion Raman ou Brillouin. Des recuits à assez haute température sont à prévoir afin d'éliminer un maximum de groupements silanols dont les vibreurs OH pourraient éteindre une partie de la luminescence des ions lanthanides (voir chapitre I). Enfin, du fait des faibles taux de dopage accessibles, des échantillons épais, voire massifs, seront nécessaires pour permettre les caractérisations optiques. Le dépôt de films minces de silice [1] par des méthodes telles que l'enduction centrifuge, *spin-coating*, ou le trempage-retrait, *dip-coating*, sont donc à proscrire.

La solution envisagée est donc la réalisation de films épais de silice sol-gel autosupportés, appelés monolithes. Le procédé sol-gel a souvent été mis en œuvre dans la littérature pour incorporer des ions lanthanides [2–4] ou des nanostructures métalliques [5].

III-1.1. Monolithes de silice sol-gel

L'hydrolyse - condensation d'alcoxydes de silicium en milieu acide ($\text{pH} < 3$) conduit à la formation d'un gel de silice peu ramifié de qualité optique [6]. Des monolithes de silice peuvent donc *a priori* être obtenus par hydrolyse du tétraéthoxysilane. Afin de contrôler au mieux la formation du réseau de silice, une pré-hydrolyse est généralement réalisée avant la condensation en solvant hydroalcoolique dilué. Néanmoins, aucun monolithe de dimensions manipulables et de qualité optique n'a pu être obtenu dans le cas du TEOS. Les échantillons cassent inévitablement en morceaux inférieurs au millimètre lors de la gélification. Cette fragilité est attribuée à la grande rigidité de la structure interne du gel, qui ne permet pas de relaxer les contraintes internes.

Pour ajouter de la flexibilité au réseau et permettre la gélification sans rupture, des précurseurs de silice possédant une fonction non polymérisable peuvent être utilisés en remplacement d'une partie du TEOS [7]. C'est notamment le cas des trialkoxydes tels que le MTEOS, ou méthyltriéthoxysilane, pour lesquels une fonction éthoxy est remplacée par un groupement alkyl. Cependant, les groupements organiques sont ensuite difficilement éliminés par recuit, et s'avèrent gênants pour les propriétés optiques du matériau. Afin de mimer au mieux un cœur de fibre optique, une silice « tout – inorganique » doit être privilégiée.

Notre choix s'est donc porté sur le TREOS, ou triéthoxysilane, dont la formule chimique est présentée dans la Figure III-1. Grâce à sa fonction Si-H non polymérisable, ce composé permet d'ajouter de la flexibilité au réseau sans apporter de composante organique supplémentaire. Il a été mis en œuvre dans des matrices de silice sol-gel à plusieurs reprises [8,9], notamment afin de tirer profit du caractère réducteur des fonctions Si-H [10]. Les monolithes obtenus par condensation du TREOS présentent généralement de grandes surfaces spécifiques et de faibles densités, induites par un défaut de condensation [11]. La proportion de TREOS/TEOS dans le mélange doit donc être ajustée afin de trouver un compromis entre flexibilité et taux de condensation du réseau de silice.

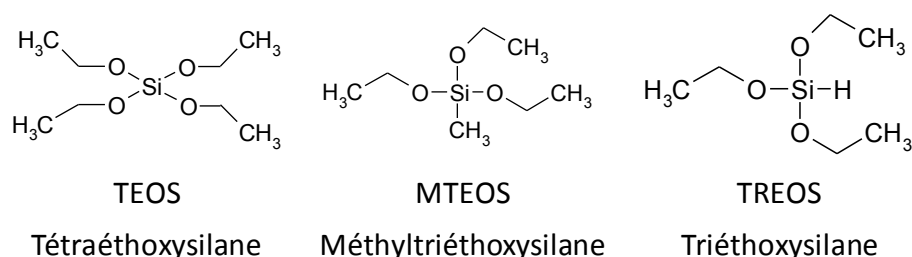


Figure III-1 : Formule chimique, abréviation et nom complet des différents alcoxydes de silicium envisagés pour la réalisation des monolithes de silice.

Pour obtenir un échantillon massif de qualité optique, il est nécessaire de ralentir la gélification, et de diluer significativement le mélange d'alcoxydes dans l'éthanol. Pour faciliter l'incorporation des nanostructures cœur-couronne dans les monolithes, le rapport volumique eau/éthanol a été fixé à 1/4. La quantité totale d'eau est quant à elle imposée pour assurer un taux d'hydrolyse de 100 % des fonctions alcoxydes. Dans ces conditions, la quantité minimale de TREOS nécessaire à l'obtention d'un monolithe manipulable de qualité optique correspond à des **proportions équimolaires de TEOS et de TREOS**.

Le protocole de gélification optimisé est finalement le suivant :

Dans un flacon en verre de 5 mL, 25 μL de solution de HCl à pH = 1 sont ajoutés à un mélange de TEOS, de TREOS et d'éthanol contenant 3,64 mmol de silicium.

Après 2 heures de préhydrolyse sous agitation magnétique à température ambiante sont ajoutés successivement, selon la nature du monolithe :

- *la suspension de nanostructures dans un mélange eau/EtOH,*
- *la solution d'ions luminescents dans l'eau,*
- *l'eau manquante pour compléter l'hydrolyse, en tenant compte du volume déjà apporté par la solution acide de préhydrolyse, la suspension de nanostructures et la solution d'ions luminescents.*

Le tout est homogénéisé durant 30 minutes sous agitation, puis 0,75 mL du mélange sont coulés dans un flacon Kartell® en polypropylène de 10 mL dont le bouchon a été percé de 9 trous avec la pointe d'un compas.

La gélification est réalisée durant 5 jours à température ambiante et est suivie de 5 jours de séchage dans une étuve à 40 °C.

La composition finale du mélange vérifie les conditions suivantes :

- *Rapport molaire TEOS/TREOS = 1.*
- *Taux d'hydrolyse final = 100 % des fonctions alcoxydes.*
- *Rapport volumique final eau/éthanol = 1/4, pour un volume total de mélange eau/EtOH de 1,15 mL.*

(III-1)

Après 5 jours de gélification à température ambiante, les échantillons se présentent sous la forme de pastilles de gels de silice très hydratés. A ce stade, une ouverture brutale du bouchon conduit à l'apparition de fissures et de microfissures dans le gel et rend tout recuit ultérieur impossible sans brisure de l'échantillon. Après séchage à l'étuve à 40 °C avec le bouchon percé fermé, les monolithes sont secs et se présentent sous la forme de verres de silice fragiles d'environ 1 cm de diamètre pour 1 mm d'épaisseur. Les bouchons peuvent

maintenant être ouverts sans risque et les échantillons manipulés. Néanmoins, le réseau est encore fortement hydraté et très peu dense.

III-1.2. Densification par recuit

On a vu au chapitre I que les groupements OH résiduels sont capables d'éteindre très nettement la luminescence des ions lanthanides. Le recuit doit donc avant tout permettre d'éliminer les fonctions silanols en augmentant le taux de condensation du réseau de silice. Des étapes de densification thermique sont d'ailleurs quasiment systématiquement mises en œuvre à la fin des procédés sol-gel. Les groupements hydroxyles peuvent également être éliminés par réaction avec des chlorures ou des fluorures, introduits au moment du mélange des précurseurs ou par un traitement sous atmosphère réactive après gélification [6,12].

Cette étape de recuit est particulièrement critique car tout défaut initialement présent dans le réseau peut déclencher la propagation d'une fissure. L'étape de gélification doit donc être parfaitement maîtrisée afin de limiter les contraintes présentes au sein de la matrice. Même si elle permettrait d'éviter la formation de microfissures, une gélification très lente n'est pas satisfaisante. Aussi, le recuit doit lui aussi être optimisé pour conserver des échantillons de bonne dimension et de qualité optique.

Les matrices obtenues par le protocole (III-1) peuvent être recuites jusqu'à 800 °C. Néanmoins après un tel traitement, la plupart des échantillons présentent de nombreuses fissures en surface et certains sont cassés en plusieurs morceaux d'à peine quelques millimètres de large. Ils sont donc difficilement manipulables, notamment vis-à-vis de la focalisation d'un faisceau laser à leur surface. De plus, il a été montré que des groupements hydroxyles résiduels sont toujours présents dans une silice sol-gel recuite à 1000 °C [3,11]. Nous avons donc choisi de limiter la température de recuit afin de conserver des échantillons de bonne dimension, au détriment de quelques groupements OH résiduels supplémentaires. Le recuit classiquement utilisé est donc le suivant :

<i>Chauffage à 0,45 °C/min jusqu'à 100 °C puis 2 heures de pallier.</i> <i>Chauffage à 0,67 °C/min jusqu'à 500 °C puis 5 heures de pallier.</i> <i>Chauffage à 0,42 °C/min jusqu'à 600 °C puis 12 heures de pallier.</i>	(III-2)
--	---------

Après densification, les échantillons se présentent sous la forme de verres de silice de 1 mm d'épaisseur pour 1 cm de diamètre.

L'efficacité du recuit est mise en évidence par **spectroscopie infrarouge**. La signature vibrationnelle de la silice est clairement identifiée sur la Figure III-2, même avant recuit [11,13]. Les modes de vibration associés au réseau de liaisons siloxanes sont notamment identifiés à 1140, 1050 et 795 cm^{-1} . La présence de groupements Si-H dans la matrice non recuite est mise en évidence à 2260, 875 et 845 cm^{-1} [8,9,14]. Aucune bande de vibration des fonctions hydroxyles n'est observée vers 3500 ou 1630 cm^{-1} , contrairement au cas des coquilles de silice du chapitre II. Les silanols résiduels sont cependant identifiés à 955 cm^{-1} . Le recuit étant réalisé sous air, les groupements Si-H sont susceptibles d'être oxydés en silanols [9]. Des analyses thermogravimétriques ont effectivement mis en évidence une prise de masse significative entre 350 et 500 °C attribuée à cette oxydation. La condensation des silanols est par ailleurs favorisée par la température. Finalement, après recuit à 600 °C, plus

aucune bande attribuée aux Si-H ou aux hydroxyles n'est observée, signe d'une condensation efficace de la matrice.

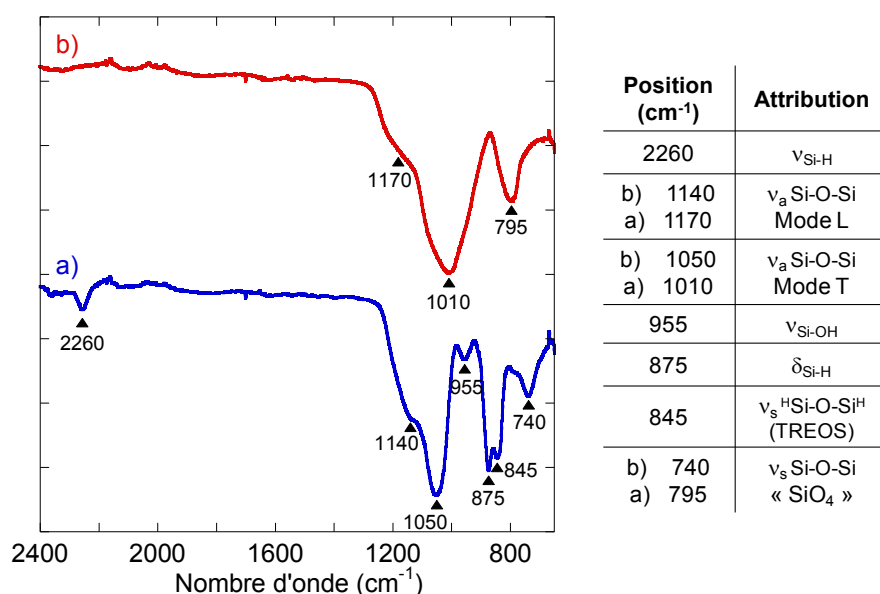


Figure III-2: Spectre infrarouge et attribution des différentes bandes de vibration d'un monolithe de silice TEOS/TREOS a) non recuit et b) recuit à 600 °C suivant le protocole (III-2). Les indices s et a désignent respectivement des modes de vibration symétriques et anti-symétriques. Le mode asymétrique comprend une composante transverse (T) et un épaulement attribué à la composante longitudinale (L).

Des mesures de **diffusion Raman** sous excitation à 532 nm ont été réalisées afin de sonder d'autres modes de vibration du réseau. Certains modes inactifs en infrarouge peuvent en effet être actifs en Raman. La silice dense présente une signature Raman caractéristique, illustrée sur la Figure III-3 pour un cœur de fibre optique et un échantillon de Suprasil®, un verre de silice commercial obtenu par fusion. Les spectres de diffusion Raman mettent en évidence un défaut de condensation des monolithes recuits par rapport à ces deux échantillons de référence. On remarque notamment une différence significative de rapport d'intensité entre les bandes D_1 et SiOSi . La bande D_1 est attribuée à la vibration symétrique de cycles formés de l'enchaînement de 4 liaisons Si-O, et son intensité est généralement corrélée à la présence de fonctions alcoxydes non condensées dans la matrice [11,15]. Le spectre des monolithes de silice recuits présente également une bande de vibration caractéristique des groupements silanols à 980 cm^{-1} . L'épaulement vers 910 cm^{-1} pourrait être dû à la contribution des Si-H [11]. Ceci confirme que la condensation de la matrice n'est pas complète après recuit à 600 °C.

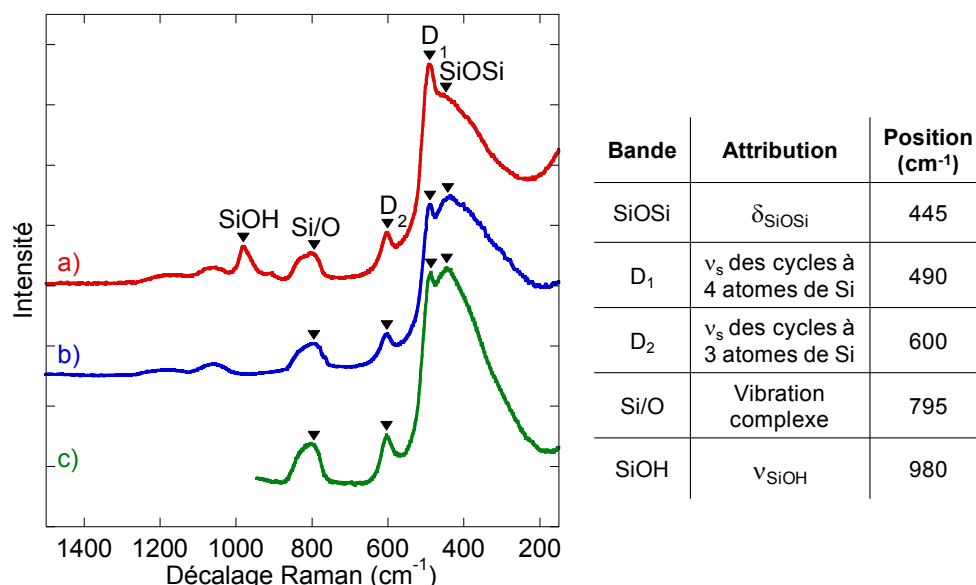


Figure III-3: Spectre de diffusion Raman et attribution des bandes de vibration pour a) un monolithe recuit à 600 °C, b) un verre de silice dense Suprasil® et c) un cœur de fibre optique. Attributions d'après [8,15].

Ces analyses spectroscopiques témoignent d'une densification importante des monolithes au cours des recuits, mais également de la présence de groupements hydroxyles résiduels.

III-1.3. Quantification des groupements silanols résiduels

La quantité de groupements hydroxyles résiduels ayant une grande influence sur le signal de luminescence des ions lanthanides, nous avons choisi de les quantifier plus précisément par résonance magnétique nucléaire du noyau ^{29}Si à l'état solide (RMN ^{29}Si , voir annexe A). Les monolithes de silice étant obtenus par co-condensation du TEOS et du TREOS, des espèces présentant uniquement trois oxygènes premiers voisins sont présentes dans le réseau aux côtés des espèces Q^n présentées au chapitre II. Elles sont notées T^n relativement au nombre n d'atomes de silicium seconds voisins, n étant donc inférieur ou égal à trois. Du fait de la présence d'un groupement Si-H, les atomes de silicium des espèces T^n sont globalement plus déblindés que ceux des espèces Q^n . De plus, comme le montre le Tableau III-1, leur déplacement chimique est également principalement contrôlé par leur degré de condensation. Il est donc possible de distinguer et de quantifier, par des séquences de RMN ^{29}Si , les différentes espèces Q^n et T^n présentes dans les matrices de silice.

Tableau III-1: Représentation schématique des différentes espèces T^n et déplacements chimiques relativement au tétraméthylsilane d'après [9].

Espèce	Déplacement chimique (ppm)
T^3 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	- 85
T^2 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	- 75 à - 76
T^1 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	- 65 à - 67
T^0 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{H} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	- 58

A titre d'exemple, le spectre RMN ^{29}Si d'un monolithe TEOS/TREOS non recuit est présenté sur la Figure III-4. Il confirme qu'après séchage à 40 °C, les matrices sont peu condensées (31 % d'espèces Q^4) et présentent encore une proportion importante d'espèces de type Q^3 , T^3 et T^2 .

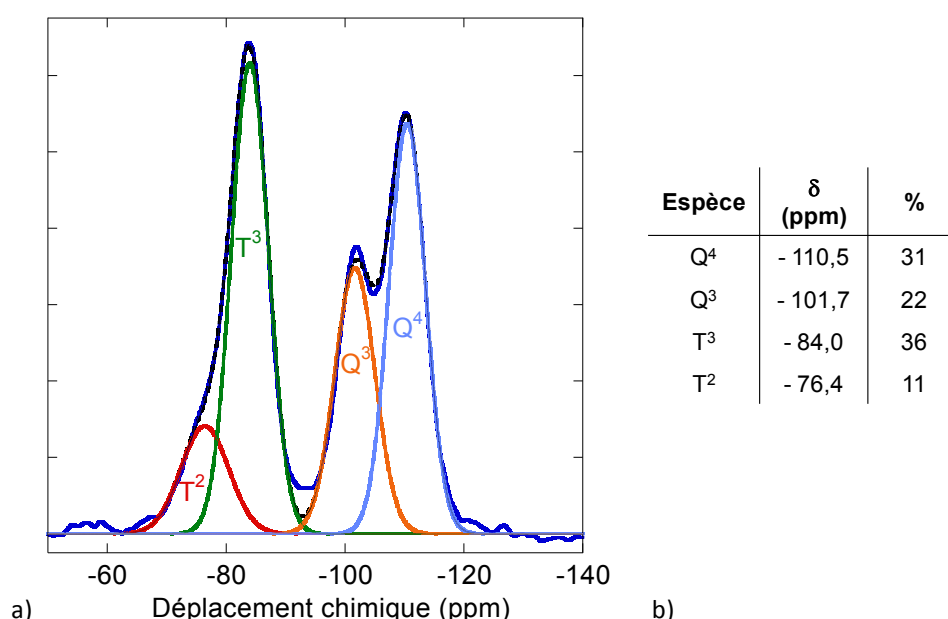


Figure III-4: a) Spectre RMN ^{29}Si d'un monolithe de silice non recuit (bleu) et modélisation (pointillés noirs) par des espèces Q^4 (turquoise), Q^3 (orange), T^3 (vert) et T^2 (rouge). b) Déplacement chimique et proportions des différentes espèces.

Un recuit prolongé à 800 °C permet d'obtenir un réseau de silice très fortement condensé au sein duquel seules des espèces Q^4 et Q^3 sont identifiées. Du fait de la forte densification du réseau, le temps de relaxation des noyaux ^1H est inhabituellement long (> 300 secondes) et le signal recueilli est très bruité, même en tirant profit des expériences de polarisation croisée. On a vu qu'un tel recuit conduisait à la formation de très petits échantillons difficilement manipulables, et n'était donc pas satisfaisant. Après un recuit à

600 °C durant 12 h, le réseau présente **83 % d'espèces Q⁴ et 15 % d'espèces Q³**, comme illustré sur la Figure III-5. Le recuit étant réalisé sous air, les fonctions Si-H constitutives des espèces T³ et T² sont oxydées et forment de nouveaux groupements silanols, se traduisant par l'apparition d'espèces Q³ et Q² respectivement. Les espèces Q², mises en évidence par des expériences de polarisation croisée ¹H-²⁹Si, sont néanmoins présentes en proportions très faibles et difficilement quantifiables, de l'ordre de 2 %. Les monolithes recuits à 600 °C durant 12 heures sont donc fortement condensés.

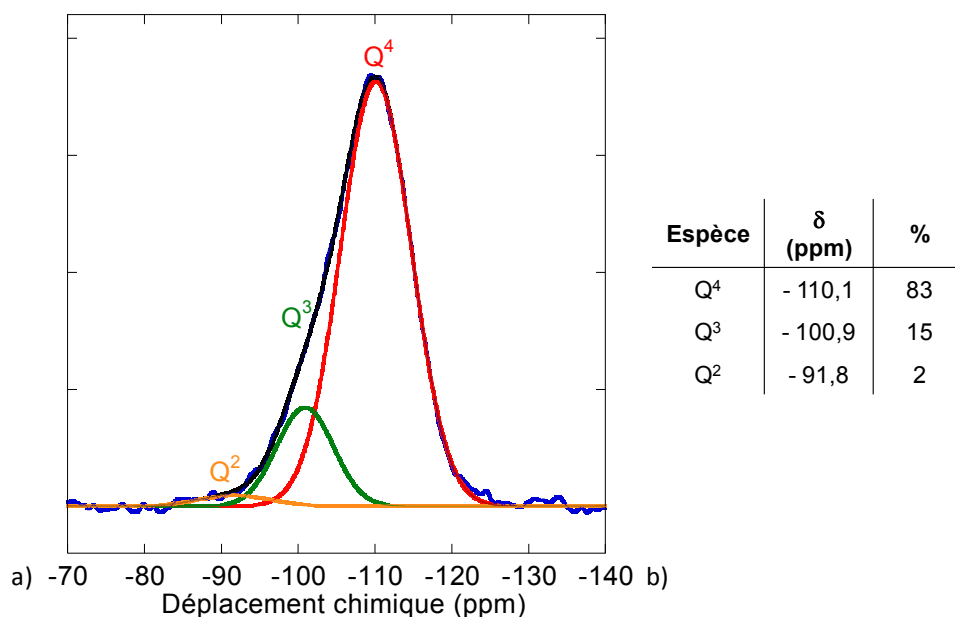


Figure III-5: a) Spectre RMN ²⁹Si d'un monolithe de silice recuit à 600 °C durant 12 heures suivant le protocole (III-2) (bleu) et modélisation (pointillés noirs) par des espèces Q⁴ (rouge), Q³ (vert) et Q² (orange). b) Déplacement chimique et proportions des différentes espèces.

A partir de ces informations, il est possible de déterminer la composition chimique des monolithes de silice recuits. Pour simplifier, les espèces Q² sont négligées et l'on considère 85 % d'espèces Q⁴, de formule générale SiO₂, et 15 % d'espèces Q³, de formule générale SiO_{1,5}(OH). La composition chimique de la silice peut s'écrire SiO_x(OH)_y, ou encore SiO_{2,z}H₂O avec 2 + z = x + y et 2z = y. Les inconnues vérifient donc :

$$\begin{cases} x = 2 * \%Q^4 + 2,5 * \%Q^3 - y \\ y = \%Q^3 \\ z = \frac{y}{2} \end{cases} \quad (1)$$

et la composition de la silice peut s'écrire **SiO_{1,93 ± 0,08}(OH)_{0,15 ± 0,03}, ou encore SiO₂, **0,08 (± 0,02) H₂O**.**

Des dosages chimiques réalisés sur les monolithes par le laboratoire Veritas ont cependant déterminé une composition de SiO_{1,71 ± 0,06}(OH)_{0,58 ± 0,11}, soit SiO₂, 0,29 ± 0,06 H₂O. Ceci est lié à la méthode d'analyse élémentaire par microsonde de Castaing qui surestime la contribution de la surface du monolithe, naturellement plus hydroxylée.

Les monolithes de silice pure recuits présentent donc des propriétés physico-chimiques satisfaisantes pour être utilisés comme matrices de silice modèles pour l'étude

des propriétés optiques. Il s'agit maintenant d'incorporer des ions luminescents, puis des nanostructures multicouches dans ces monolithes.

III-2. Etude de la luminescence dans les matrices de silice sol-gel

L'incorporation d'ions luminescents dans des matrices de silice sol-gel a régulièrement été mise en œuvre dans la littérature [2–4,16,17]. L'incorporation d'ions lanthanides dans les monolithes de silice précédemment décrits peut se révéler intéressante pour la réalisation de **références optiques** dont le taux de dopage est parfaitement connu et maîtrisé. Ces références serviront à étudier les propriétés optiques des ions lanthanides dans la silice, et notamment les phénomènes d'extinction de luminescence. Elles peuvent également être envisagées comme références pour les études d'exaltation de la luminescence sur les nanostructures multicouches. Les propriétés spectroscopiques particulières de certains ions lanthanides sont également parfois mises à profit pour sonder la structure locale des matrices de silice [3]. Nous verrons dans la suite qu'il est ainsi possible d'obtenir des informations structurales complémentaires sur les monolithes grâce aux ions europium (III).

III-2.1. Dopage par des ions lanthanides

Dans notre cas, le protocole (III-1) permet le dopage en ions luminescents par simple ajout d'une solution aqueuse de chlorures d'ions lanthanides juste avant l'ajout de l'eau permettant de compléter l'hydrolyse des alcoxydes. La solubilité des ions lanthanides étant élevée en milieu acide, une large gamme de concentration est en principe accessible. Un taux de dopage minimal est cependant imposé par la sensibilité des mesures de photoluminescence. Cette limite expérimentale varie légèrement d'un ion luminescent à l'autre, notamment du fait des différences de gammes spectrales étudiées. Pour l'ion europium (III), elle se situe autour de **10^{16} ions/cm³ de silice**. Pour des taux de dopage de l'ordre de 2×10^{20} Eu/cm³ de silice, la luminescence orange caractéristique de l'europium (III) peut être observée à l'œil sous excitation par une lampe UV, comme le montre la Figure III-6. Nous reviendrons sur les spécificités de quelques autres ions lanthanides au paragraphe III-2.4.

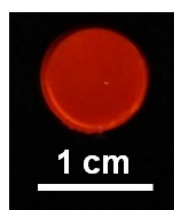


Figure III-6: Monolithe dopé à 2×10^{20} Eu/cm³ de silice sous excitation à 254 nm.

Le taux de dopage maximal accessible dans les monolithes est plus difficile à définir. Les dopants étant ajoutés en solution avant la prise en gel du matériau, tous les ions lanthanides introduits sont insérés dans le réseau final. Néanmoins, on a vu au chapitre I que pour des taux de dopage trop élevés, les faibles distances entre ions luminescents induisaient des phénomènes d'extinction de luminescence par concentration [18,19]. Un dopage trop important des monolithes est donc à proscrire.

Au-delà de 2×10^{21} Eu/cm³ de silice, soit un rapport atomique silicium/terre rare de 10, les monolithes de silice obtenus sont opaques et laiteux. La condensation du réseau de silice est donc notablement perturbée par la présence des ions dopants. Aux taux de dopage inférieurs à 10^{21} Eu/cm³ de silice, aucune différence n'est observée macroscopiquement par rapport à un monolithe non dopé. Nous avons cependant choisi de vérifier l'intégrité du réseau de silice par spectroscopie RMN ²⁹Si. Les résultats présentés sur la Figure III-7 mettent en évidence une augmentation du nombre relatif d'espèces Q³ et Q² en présence de 2×10^{20} Eu/cm³ de silice. Les proportions relatives des différentes espèces sont en effet évaluées à 73 % de Q⁴, 22 % de Q³ et 5 % de Q². Ceci traduit une **dépolymérisation du réseau de silice**. Les ions lanthanides sont en effet susceptibles d'être des modificateurs du verre [20]. Les **modificateurs de réseau**, par opposition aux formateurs de réseau, ne participent pas à la structure vitreuse du matériau, mais favorisent au contraire la rupture des liaisons siloxanes [21]. Dans le cas des ions lanthanides, les oxygènes non pontants ainsi formés permettent de compléter leur coordinence. Les groupements hydroxyles créés sont susceptibles d'éteindre une partie de la luminescence des ions terres rares, notamment pour l'erbium (III). Cependant, la dépolymérisation du réseau permet également d'incorporer des quantités plus importantes d'ions dopants dans les matrices. Les résultats de RMN ²⁹Si montrent qu'à des taux de dopage inférieurs à 10^{18} Eu/cm³ de silice, aucune modification du taux de condensation de la silice n'est observée.

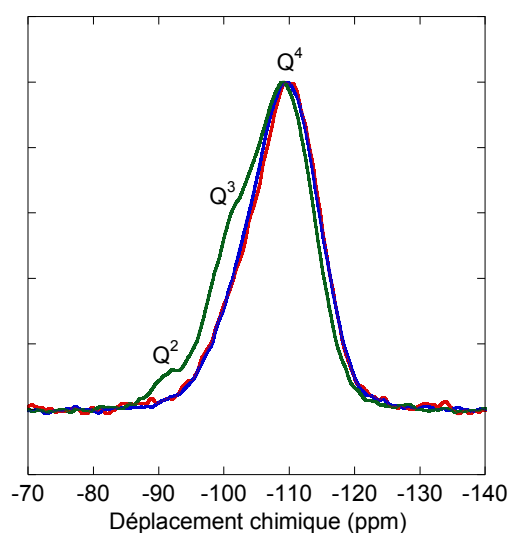


Figure III-7: Spectre RMN ²⁹Si de monolithes de silice recuits non dopé (rouge), dopé à 10^{18} Eu/cm³ (bleu) et dopé à 2×10^{20} Eu/cm³ (vert).

Du fait de la dépolymérisation de la matrice, l'environnement local autour des ions lanthanides peut varier en fonction du taux de dopage dans la silice. On a vu au chapitre I que les ions lanthanides sont très peu sensibles au champ de ligand. Ces observations ne devraient donc pas avoir d'influence sur les propriétés optiques des monolithes dopés en masse. En réalité, certaines propriétés des ions terres rares sont très sensibles à l'environnement local, notamment pour l'euporium (III). C'est justement cet ion que nous envisageons de coupler aux nanosphères d'or de 50 nm de diamètre. Nous allons donc maintenant nous intéresser plus en détail à la luminescence de l'euporium (III) dans les monolithes.

III-2.2. Luminescence de l'euprium (III)

L'ion euprium (III) libre, de numéro atomique $Z = 63$ a pour configuration électronique $[\text{Xe}] 5d^0 6s^0 4f^6$. Pour les ions lanthanides, les perturbations subies par les niveaux électroniques 4f sont, par ordre décroissant : la répulsion inter-électronique, le couplage spin-orbite, et en dernier lieu le champ de ligand, écranté par les électrons des orbitales 5s et 5p pleines externes. Le diagramme d'énergie simplifié de l'ion euprium (III) est présenté sur la Figure III-8. Des transitions radiatives depuis les niveaux 5D_1 et 5D_2 , non représentées sur cette figure, peuvent parfois être observées mais nous verrons que dans la silice, seules les bandes d'émission depuis le niveau 5D_0 sont présentes.

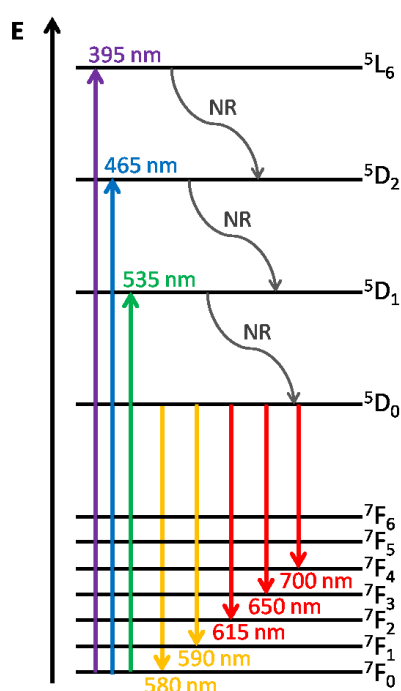


Figure III-8: Diagramme d'énergie simplifié des ions euprium (III). NR désigne les désexcitations non radiatives.

Sur le spectre d'absorption expérimental d'un monolithe dopé à $2 \times 10^{20} \text{ Eu/cm}^3$ de silice, seules deux bandes d'absorption très peu intenses à 395 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) et 465 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$) sont observées. Ceci est attribué à la très faible section efficace d'absorption des ions lanthanides. Il est néanmoins possible d'exciter les ions euprium (III) sur n'importe laquelle des trois bandes d'absorption indiquées sur la Figure III-8, et de collecter un spectre d'émission tel que celui présenté sur la Figure III-9.

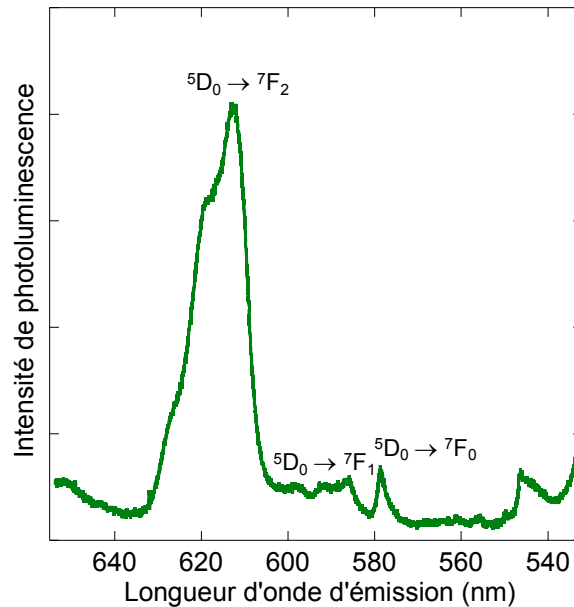


Figure III-9: Spectre d'émission de luminescence sous excitation à 532 nm d'un monolithe dopé à 10^{17} Eu/cm³ de silice.

Après excitation à 532 nm, sur le niveau 5D_1 , seules les bandes d'émission depuis le niveau 5D_0 sont observées. Les phénomènes de désexcitation non radiatifs depuis le niveau 5D_1 sont donc très efficaces dans le monolithe de silice. Dans des matrices présentant des énergies de phonon inférieures à celles de la silice, des transitions radiatives depuis le niveau 5D_1 peuvent cependant être observées [22].

Le spectre de la Figure III-9 présente trois bandes d'émission. Les probabilités des différentes transitions électroniques entre niveaux 4f peuvent être calculées à partir de règles de sélection que nous ne détaillerons pas ici [18,19,23]. Brièvement, les transitions se produisant entre niveaux d'une même configuration, elles sont interdites par la règle de Laporte à l'ordre dipolaire électrique. Elles sont également interdites de spin, si bien qu'elles ne devraient normalement pas être observées. Néanmoins, elles peuvent être partiellement autorisées du fait d'un mélange des orbitales 4f avec des orbitales de parité différente. Dans ce cas, à partir d'un niveau $J = 0$, elles doivent vérifier ΔJ pair et différent de zéro. Lorsque la transition vérifie de plus $\Delta J = 2$, comme c'est le cas pour $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, elle est dite **hypersensible** et dépend grandement de la symétrie du site cristallin. Moins le site est symétrique, plus la bande est intense. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ est quant à elle autorisée uniquement à l'ordre dipolaire magnétique, et est d'intensité faible et indépendante de la symétrie du site. Le rapport d'aires $R = \frac{\text{Aire}(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)}{\text{Aire}(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)}$ entre ces deux bandes d'émission peut donc être utilisé pour quantifier l'asymétrie du site d'insertion des ions europium (III) [4,24].

Dans le monolithe dopé à 10^{17} Eu/cm³ de silice, dont le spectre d'émission est présenté sur la Figure III-9, le rapport d'asymétrie vaut environ 8. Ceci est nettement supérieur au cas d'ions en solution aqueuse ($R = 0,8$ à $2,1$ environ), ou même insérés dans des matrices vitreuses ($R = 2$ à $6,5$) [4,25].

On distingue de plus une structure fine sous les bandes d'émission de la Figure III-9. Elle provient de l'effet du champ de ligand qui, bien que généralement négligé, se traduit par une levée de dégénérescence partielle au sein des termes spectroscopiques. C'est l'**effet**

Stark. Le nombre de sous-niveaux Stark, et donc de raies constituant la structure fine due au champ de ligand, est donné par $2J + 1$ [19]. Cette structure fine apparaît très lissée dans la matrice silice, contrairement aux matrices cristallines et aux solutions diluées pour lesquelles les bandes sont généralement plus fines [20]. Dans les cristaux, les ions lanthanides occupent un nombre restreint de sites de symétrie identiques ; tandis que dans les solutions diluées, la géométrie du complexe de terre rare est imposée. L'élargissement inhomogène des raies d'émission est donc très limité dans ces deux cas. Au contraire, dans les réseaux amorphes, la multiplicité des symétries de site accessibles aux ions lanthanides induit un élargissement inhomogène important [12,20].

La largeur et l'intensité des bandes d'émission dépendent donc de l'environnement local des ions lanthanides. Campostrini *et al.* [3] ont étudié l'évolution des propriétés spectroscopiques de l'euporium (III) en fonction de la température de recuit d'un échantillon de silice sol-gel dopée. L'équipe a mis en évidence un élargissement des raies d'émission, associé à une augmentation de l'intensité de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ hypersensible, à mesure que la température de recuit du matériau augmente. Ceci traduit une diminution du degré de symétrie moyen des sites d'insertion de l'euporium, ainsi qu'une plus grande dispersion du type de sites occupés. Pour une silice densifiée à 1000 °C, Campostrini *et al.* [3] évaluent la largeur de la bande $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ à 150 cm^{-1} à 77 K, soit dans la gamme de 100 à 500 cm^{-1} habituellement rencontrée pour les verres [20]. Dans nos monolithes recuits à 600 °C, cette bande présente une largeur de 200 cm^{-1} à température ambiante, c'est-à-dire en tenant compte de l'élargissement homogène des raies. Ceci est un indice supplémentaire de la bonne densification des monolithes de silice après recuit. Un élargissement de la bande d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ est en effet le signe d'une augmentation de la distribution de sites disponibles pour l'euporium, puisque l'effet Stark n'intervient pas lorsque $J = 0$.

Le spectre d'excitation des ions euporium (III) dans les monolithes est présenté sur la Figure III-10 pour la bande d'émission la plus intense à 615 nm. Il présente plusieurs bandes d'intensités variables, dont plusieurs sont particulièrement intéressantes pour notre étude de l'exaltation de la luminescence dans les nanostructures multicouches :

- a) la bande de transfert de charge, large autour de 250 nm, montre que l'on peut exciter les ions euporium (III) à l'aide d'une lampe ultraviolette (voir Figure III-6). Le signal d'émission à 615 nm n'est cependant détectable à l'œil que dans le cas des monolithes dopés à plus de 10^{20} Eu/cm^3 .
- b) L'absorption vers 395 nm pourrait permettre un couplage efficace avec des nanoparticules d'argent d'environ 10 nm de diamètre. Un tel système ne sera cependant pas étudié.
- c) La **bande $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$** à 465 nm est située à une longueur d'onde inférieure à la résonance de plasmon de surface des nanosphères d'or de 50 nm de diamètre. A cette longueur d'onde, les ions euporium (III) peuvent donc être excités sans excitation directe du plasmon.
- d) Au contraire, une **excitation vers 530 nm** sera résonante à la fois avec les ions euporium et avec le plasmon des nanosphères. Cette transition permettra donc d'évaluer l'efficacité du couplage entre les particules d'or et les ions luminescents.

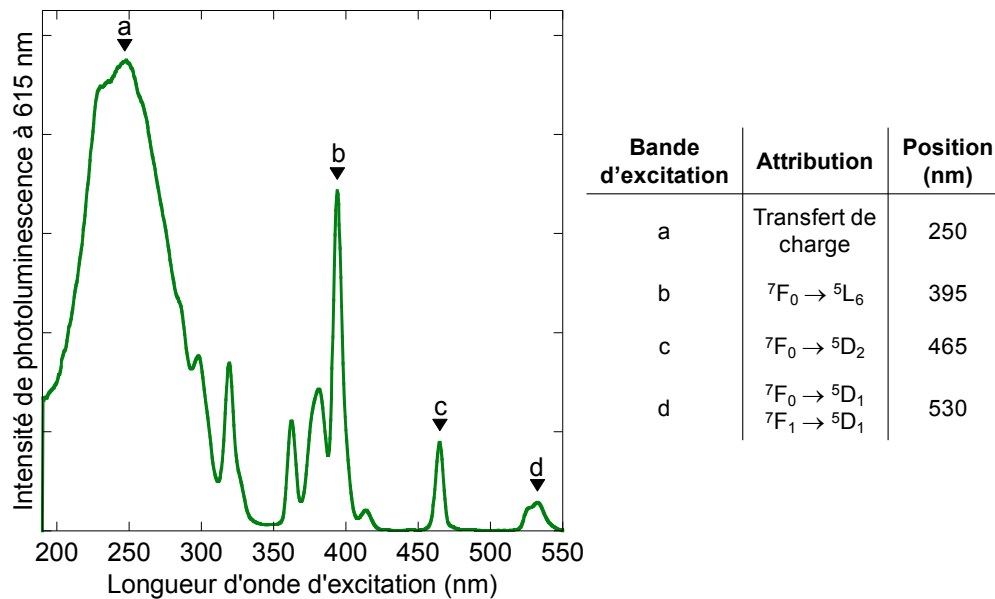


Figure III-10: Spectre d'excitation à 615 nm d'un monolithe de silice recuit et dopé à $5 \times 10^{20} \text{ Eu/cm}^3$ et attribution des bandes d'intérêt pour notre étude optique.

La durée de vie des ions europium (III) peut être évaluée à partir des déclin de la luminescence. La durée de vie mesurée est identique quelque soit la plage de longueur d'onde d'émission analysée. Ceci confirme que l'émission se produit toujours uniquement depuis le niveau $5D_0$. Pour des monolithes de silice dopés à 10^{16} Eu/cm^3 de silice, les déclin de luminescence sont très bruités mais la durée de vie la plus courte peut être estimée à environ **1,25 ms**. Des durées de vie de l'ordre de 2,2 ms ont été rapportées pour des matrices de silice sol-gel recuites à 1000 °C [3]. Une durée de vie de l'ordre de la milliseconde témoigne d'un taux de décroissance non radiative limité dans les monolithes.

Les principales caractéristiques spectroscopiques de l'ion europium (III) ayant été présentées, nous allons maintenant étudier les propriétés optiques des monolithes pour différents taux de dopage en ions europium.

III-2.3. Evolution des propriétés optiques avec le taux de dopage en Eu (III)

L'intensité de luminescence de monolithes dopés entre 5×10^{15} et 10^{21} Eu/cm^3 de silice est mesurée sur le spectromètre Raman Thermofisher suivant le protocole détaillé au chapitre IV. Les échantillons sont excités à 532 nm et l'intensité de luminescence rapportée sur la Figure III-11 correspond à l'aire du pic d'émission moyennée sur 3 mesures après soustraction de la ligne de base.

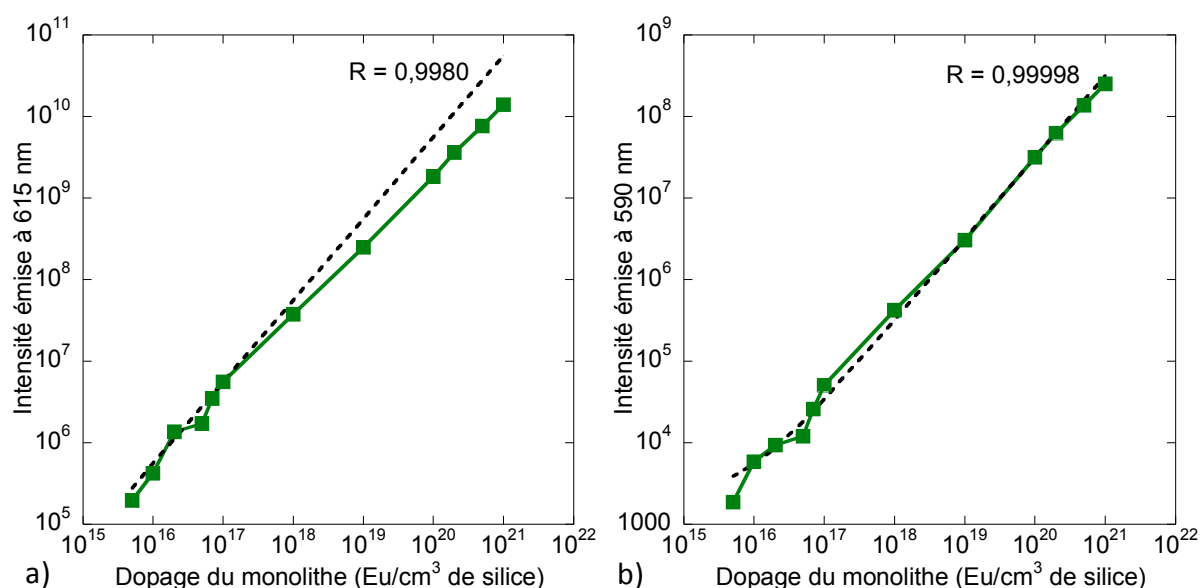


Figure III-11: a) Intensité de luminescence à 615 nm en fonction du taux de dopage en europium (III) dans les monolithes. L'ajustement, impossible sur toute la gamme de concentration, est réalisé sur les six premiers points de la série. b) Intensité de luminescence à 590 nm en fonction du taux de dopage en europium (III) dans les monolithes. L'ajustement est réalisé sur tous les points de la série, à l'exception des trois derniers.

Sur la Figure III-11a, l'intensité émise à 615 nm ne varie pas linéairement avec le taux de dopage en europium du monolithe. Il est notamment impossible de modéliser la courbe par une droite ajustée sur l'ensemble des échantillons de la série. L'ajustement réalisé pour des taux de dopage inférieurs à 10^{17} Eu/cm³ de silice surestime notablement l'intensité réellement émise au-delà 10^{19} Eu/cm³ de silice. Il semble donc que l'on observe ici un phénomène d'extinction de luminescence. Ceci est confirmé par des mesures de durées de vie illustrées sur la Figure III-12. Pour un taux de dopage de 10^{17} Eu/cm³, le déclin de luminescence traduit une distribution de temps de vie, associée à plusieurs populations d'ions europium dans des environnements différents [3]. Au-delà de 10^{20} Eu/cm³ de silice, les déclins sont quasiment monoexponentiels et les temps de vie diminuent drastiquement à mesure que le taux de dopage en ions europium (III) augmente, confirmant une extinction partielle de la luminescence.

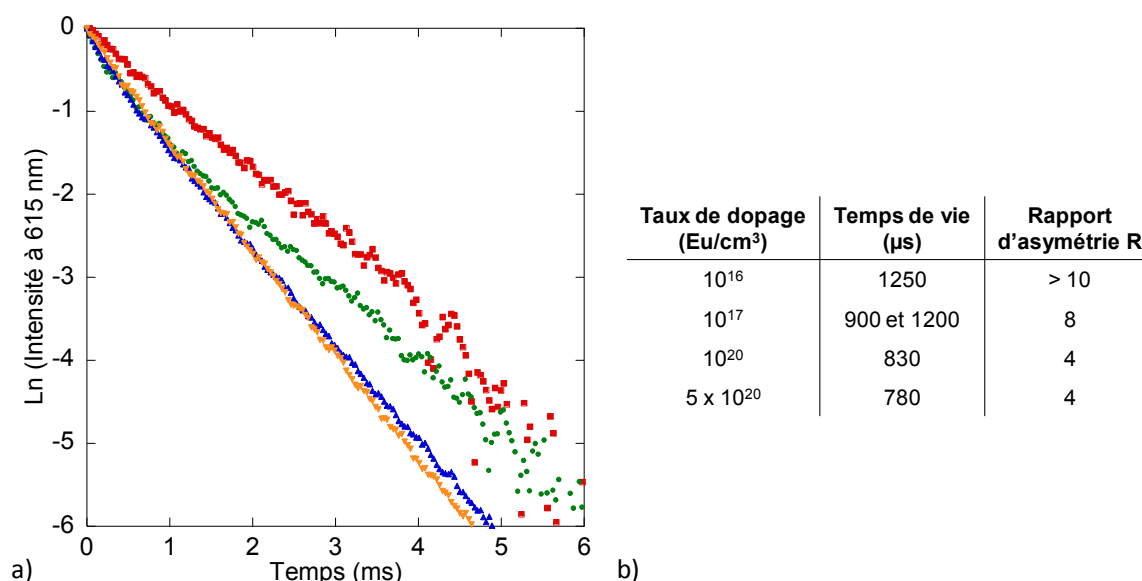


Figure III-12: a) Déclins de luminescence de monolithes dopés en masse par des ions europium (III) à raison de 10¹⁶ (rouge), 10¹⁷ (vert), 10²⁰ (bleu) et 5 x 10²⁰ Eu/cm³ de silice (orange) ; b) durées de vie et rapports d'asymétrie correspondants.

On a vu au chapitre I que cette extinction pouvait provenir d'interactions entre ions luminescents ou avec des groupements hydroxyles de la matrice. Néanmoins, il est surprenant qu'elle se manifeste pour de si faibles concentrations en europium. Les distances moyennes entre ions luminescents sont en effet statistiquement de 27 nm à 10¹⁷ Eu/cm³ de silice, ce qui est *a priori* trop élevé pour favoriser les transferts d'énergie. La dépolymérisation du réseau est de plus insuffisante pour générer un nombre conséquent de groupements hydroxyles.

On a vu que la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est hypersensible à la symétrie locale autour de l'ion europium. Dans la large gamme de dopage étudiée, ceci se traduit par une modification de l'allure spectrale de la bande d'émission à 615 nm, ainsi que par une variation notable du rapport d'asymétrie, comme le montrent les quelques valeurs de R rapportées sur la Figure III-12b. La diminution de l'intensité émise n'est donc pas nécessairement associée uniquement à une extinction de luminescence, mais aussi à une augmentation du degré de symétrie autour des ions europium. Ceci est probablement la conséquence d'une dépolymérisation locale du réseau induite par les ions europium. En complétant leur coordinence, les ions symétrisent leur environnement local et rendent moins probable les mélanges d'orbitales qui autorisent partiellement la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ à l'ordre dipolaire électrique. Les contre-ions chlorures introduits dans le monolithe sont également susceptibles de participer à la sphère interne de coordination des ions lanthanides, mais il a été montré qu'au-delà de 300 °C, les dopants interagissent majoritairement avec la matrice silice [17].

La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, d'ordre dipolaire magnétique, est quant à elle indépendante de l'environnement local des ions. Elle est donc mieux adaptée à l'établissement d'une courbe de calibration. La Figure III-11b illustre en effet une évolution quasi-linéaire du signal émis à 590 nm par rapport au taux de dopage des monolithes. Une extinction partielle de la luminescence est néanmoins envisageable au-delà de 2 x 10²⁰ Eu/cm³ de silice.

Ce raisonnement ne permet pas d'expliquer l'existence d'une composante très rapide sur les déclins de luminescence dès 10^{17} Eu/cm³ de silice, à moins de considérer une répartition non homogène des ions lanthanides dans la matrice sol-gel. L'hypothèse de la formation de **clusters**, des zones localement enrichies en ions de terres rares, a été évoquée à plusieurs reprises dans la littérature, principalement pour des matrices obtenues par MCVD, *Modified Chemical Vapor Deposition*, [26] mais également dans le cas de procédés sol-gel [2,3,12,24]. Au sein de ces *clusters*, la distance moyenne entre ions lanthanides est nettement réduite de sorte qu'une extinction de luminescence par concentration devient envisageable. De même, les groupements hydroxyles résiduels dans la matrice pourraient avoir tendance à être localisés préférentiellement au niveau de ces zones enrichies, de sorte qu'une extinction de luminescence par couplage avec les vibreurs OH est observée sans qu'aucune modification notable du taux de condensation de la matrice globale ne soit mise en évidence.

Finalement, l'hypothèse envisagée est donc que les ions lanthanides sont répartis de manière inhomogène dans le monolithe. La majorité d'entre eux sont isolés dans la matrice, mais quelques uns s'organisent en zones localement enrichies en ions terres rares, et probablement en groupements hydroxyles. Leur durée de vie de luminescence s'en trouve raccourcie. Au sein de ces *clusters*, la symétrie autour des ions europium augmente, ce qui affaiblit le signal d'émission à 615 nm. Au-delà de 2×10^{20} Eu/cm³ de silice environ, l'extinction partielle de la luminescence, induite par des interactions entre ions lanthanides ou avec des groupements hydroxyles, devient identifiable.

L'environnement local autour des ions europium (III) semble donc modifié à mesure que le taux de dopage dans les monolithes augmente. Cette hypothèse mériterait d'être confirmée par des analyses plus complètes. La sensibilité de l'euporium (III) à l'environnement local reste cependant gênante pour l'utilisation de ces monolithes de silice comme références optiques. C'est la raison pour laquelle ces échantillons ne seront utilisés qu'à titre indicatif dans le cadre de l'étude de la luminescence des nanostructures multicouches. En guise de référence optique, nous leur préférons les nanostructures creuses obtenues par dissolution aux cyanures.

L'étude de la luminescence des ions europium dans les monolithes a néanmoins permis de mieux comprendre les propriétés optiques de ces ions et de vérifier la sensibilité des appareils de mesure. En parallèle, nous avons donc mené une étude similaire dans le cas d'autres ions lanthanides intéressants pour notre étude d'exaltation.

III-2.4. Luminescence des autres ions lanthanides

On a vu au chapitre II que l'euporium (III), dont nous venons d'étudier les propriétés optiques, peut être couplé en absorption avec la résonance plasmon de nanosphères d'or. Le mode longitudinal de la résonance plasmon des nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect 3 peut quant à lui être couplé à la bande d'absorption $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ de l'erbium (III). L'émission se produit alors à 1530 nm et est extrêmement sensible aux groupements hydroxyles résiduels dans la matrice, puisque la proximité d'un vibreur OH suffit à éteindre la luminescence. De plus, les détecteurs de rayonnement sont nettement moins sensibles dans l'infrarouge que dans le visible. Pour toutes ces raisons, l'acquisition du signal de luminescence de l'erbium s'est avérée extrêmement difficile dans les monolithes. Laurent Bigot, de l'Institut de Recherche sur les Composants logiciels et matériels pour l'Information

et la Communication Avancée (IRCICA) à Lille, est parvenu à enregistrer le signal d'émission d'un monolithe dopé à 10^{18} Eu/cm³ de silice. Cette concentration reste supérieure à la limite haute accessible dans un monolithe dopé à 20 ppm volumique en or par des nanostructures cœur-couronne anisotropes contenant des ions erbium. Le signal, présenté sur la Figure III-13a, est faible, et nécessite une acquisition d'une heure. Dans ces conditions, une étude systématique de la luminescence de l'erbium est inenvisageable. Afin de limiter les phénomènes d'extinction de luminescence, un recuit à 600 °C durant 24 heures a été envisagé. Aucune modification notable du taux de condensation du réseau de silice n'a cependant été mise en évidence par RMN ²⁹Si. Nous avons pris soin de vérifier que les espèces hydroxylées ne proviennent pas principalement d'une hydratation sous air de la surface des échantillons, comme il a été envisagé dans la littérature pour des matrices de silice recuites à moins de 1000 °C [12]. En effet, un broyage des monolithes en boîte à gants anti-eau ne modifie pas les proportions des différentes espèces de silicium mises en évidence par RMN ²⁹Si. Si les groupements hydroxyles sont majoritairement localisés au sein de *clusters* enrichis en ions lanthanides, il se peut néanmoins qu'une légère diminution de leur nombre, même non quantifiable par RMN ²⁹Si, puisse suffire à éteindre moins significativement la luminescence de l'erbium. Aucune mesure de luminescence n'a pu être mise en œuvre pour confirmer cette hypothèse.

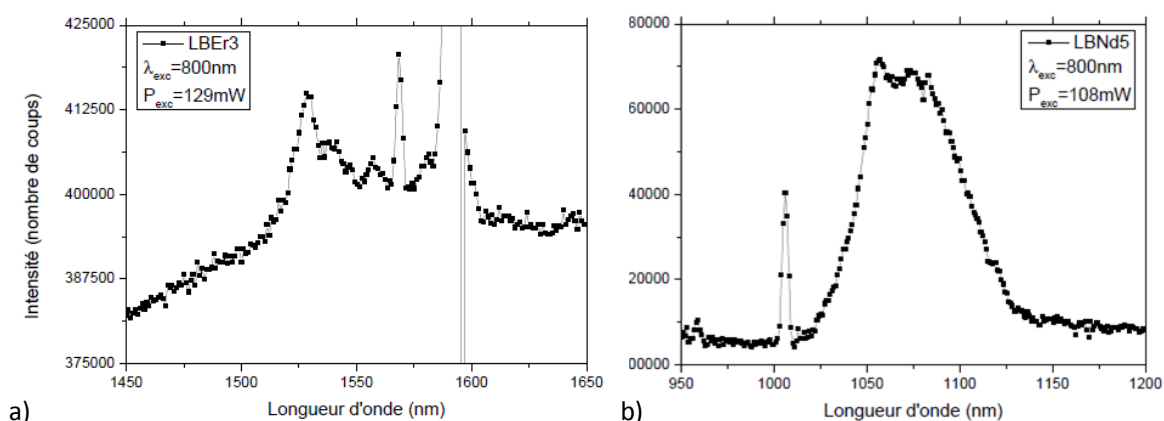


Figure III-13: Spectre d'émission sous excitation à 800 nm d'un monolithe dopé à a) 10^{18} Er/cm³ de silice et b) 8×10^{16} Nd/cm³ de silice. Le signal intense à 1600 nm correspond à une harmonique du laser.

Les nanobâtonnets d'or peuvent également être couplés en absorption avec le néodyme. Le signal d'émission présenté sur la Figure III-13b a été obtenu par Laurent Bigot de l'IRCICA pour un monolithe dopé avec 8×10^{16} Eu/cm³ de silice. Un tel taux de dopage permettrait d'envisager plus facilement une étude complète sur des nanostructures multicouches anisotropes. La bande d'émission $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ est identifiée à 1075 nm. Le signal recueilli est plus intense que dans le cas de l'erbium, mais reste assez mal résolu même après 1 heure d'acquisition. Une étude de l'exaltation de la luminescence du néodyme par les nanobâtonnets d'or reste donc très délicate et n'a pas pu être mise en œuvre au cours de cette thèse.

III-3. Réalisation de matrices de silice composites

On a vu jusqu'à présent qu'il était possible de réaliser des monolithes sol-gel denses de silice pure ou dopée par des ions lanthanides. Ces matrices modèles doivent à terme

permettre de mimer le cœur d'une fibre optique et d'étudier les propriétés optiques des nanostructures multicouches luminescentes. Nous allons donc maintenant nous intéresser à leur dopage par des nanoparticules métalliques.

III-3.1. Incorporation des nanostructures métalliques

Le protocole (III-1) permet d'envisager l'incorporation des nanostructures cœur-couronne dans les monolithes par simple mélange des alcoxydes de silicium avec la suspension de nanostructures, généralement à $2,5 \times 10^{14}$ particules/L dans un mélange eau/éthanol à 1/4 en volume. Ceci n'est cependant possible que pour des nanoparticules recouvertes de couronne de silice d'épaisseur supérieure à 10 nm. En-deçà, la stabilité de la suspension n'est pas suffisante et les nanoparticules s'agrègent avant que le réseau ne gélifie. Par cette méthode, les monolithes peuvent être dopés au moins **jusqu'à 800 ppm volumique en or**. Néanmoins, au-delà de 50 ppm volumique, l'absorption très forte et la diffusion par les nanoparticules deviennent problématiques pour les études spectroscopiques.

Après gélification de la matrice autour des nanostructures, les monolithes doivent être densifiés par recuit. La résistance des particules métalliques au traitement thermique peut être vérifiée sur les spectres d'absorption. Les nanosphères d'or de 20 et 50 nm de diamètre résistent à un recuit prolongé à 800 °C. Ceci est attribué à leur morphologie isotrope qui minimise l'énergie de surface globale des particules. La coloration rosée des monolithes de la Figure III-14 confirme également la bonne dispersion des particules dans la matrice. Du fait des faibles dopages volumiques en or dans les monolithes, les observations par MET sont difficilement représentatives de l'échantillon, mais les quelques particules observées conservent leur taille et leur morphologie initiale.

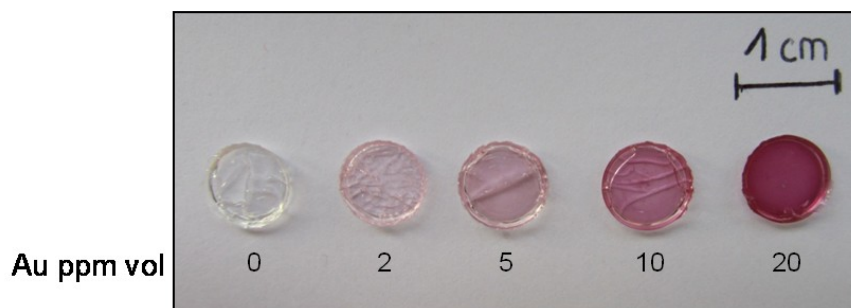


Figure III-14: Monolithes de silice recuits à 800 °C et dopés par des quantités croissantes de nanosphères d'or de 50 nm de diamètre.

Les monolithes dopés par des nanobâtonnets d'or, initialement de teinte brune, prennent quant à eux une coloration bleue après recuit à 600 °C. Comme le montre la Figure III-15, le mode de résonance plasmon longitudinal des particules s'est déplacé vers 630 nm, contre 800 nm avant recuit, signe d'une diminution du rapport d'aspect des particules. L'élévation locale de la température est donc susceptible de modifier la morphologie des nanobâtonnets d'or. La température de fusion de l'or massif est de 1064 °C, mais elle est abaissée pour des objets nanométriques du fait de la plus grande proportion d'atomes en surface de la particule. Pour des particules sphériques d'une trentaine de nanomètres de diamètre, elle est évaluée à environ 700 °C, contre 640 °C pour des particules de 10 nm [27]. Même à des températures inférieures à la température de fusion, l'augmentation de la

mobilité des atomes favorise le refaçonnage des particules vers des formes isotropes qui diminuent l'énergie de surface totale du système. Sous irradiation laser, Pérez-Juste *et al.* [28] ont observé une transformation des nanobâtonnets d'or en nanosphères, et ce quel que soit leur rapport d'aspect initial. A rapport d'aspect fixé, les nanobâtonnets d'or de taille plus importante, tels que ceux synthétisés au paragraphe II-3.1.3, pourraient éventuellement présenter une meilleure tenue thermique, mais nous n'avons pas eu l'occasion de vérifier cette hypothèse. Les observations MET ont été réalisées sur un monolithe dopé à 800 ppm volumique en or après recuit à 600 °C. Le cliché de la Figure III-15b montre plusieurs nanobâtonnets de rapport d'aspect 2. Ces particules très faiblement anisotropes pourraient expliquer l'allure de la résonance plasmon [29].

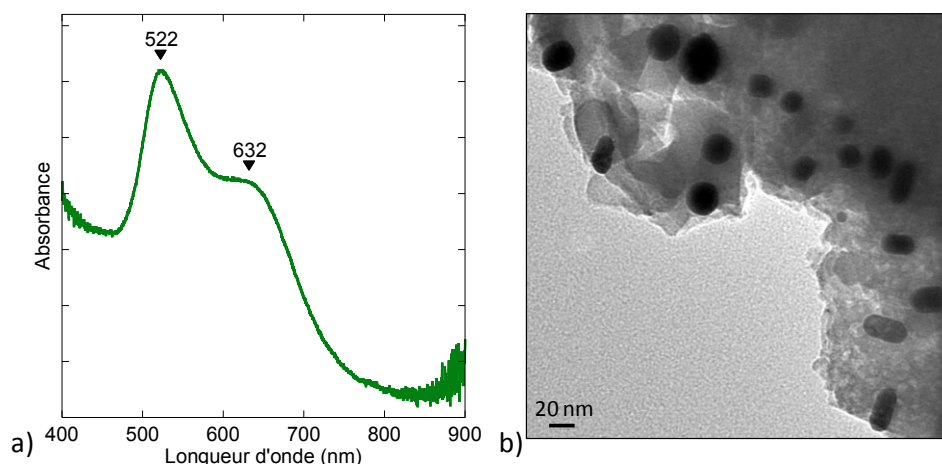


Figure III-15: a) Spectre d'absorption et b) cliché MET de monolithes de silice dopés respectivement à 20 et 800 ppm volumique en or par des nanobâtonnets de rapport d'aspect 3 après recuit à 600 °C.

III-3.2. Propriétés optiques des matrices composites

Aux taux de dopage usuels en nanosphères d'or, inférieurs à 20 ppm volumique en or, les monolithes recuits conservent donc la coloration rosée caractéristique de la résonance de plasmon de surface des nanoparticules. Dans cette gamme de dopage, la distance moyenne entre deux particules métalliques est statistiquement d'au moins 1500 nm. Les effets coopératifs entre nanoparticules sont donc exclus et on reste dans un régime dilué. Les propriétés optiques du monolithe peuvent être décrites comme la somme des contributions des particules individuelles. Ceci est confirmé par l'allure de la résonance plasmon sur les spectres d'absorption de la Figure III-16a qui ne présentent aucun signe de couplage entre les particules. Dans ces conditions, l'absorbance des échantillons varie linéairement avec le taux de dopage en nanoparticules d'or, conformément à la loi de Beer-Lambert. Ceci est vérifié sur la Figure III-16b.

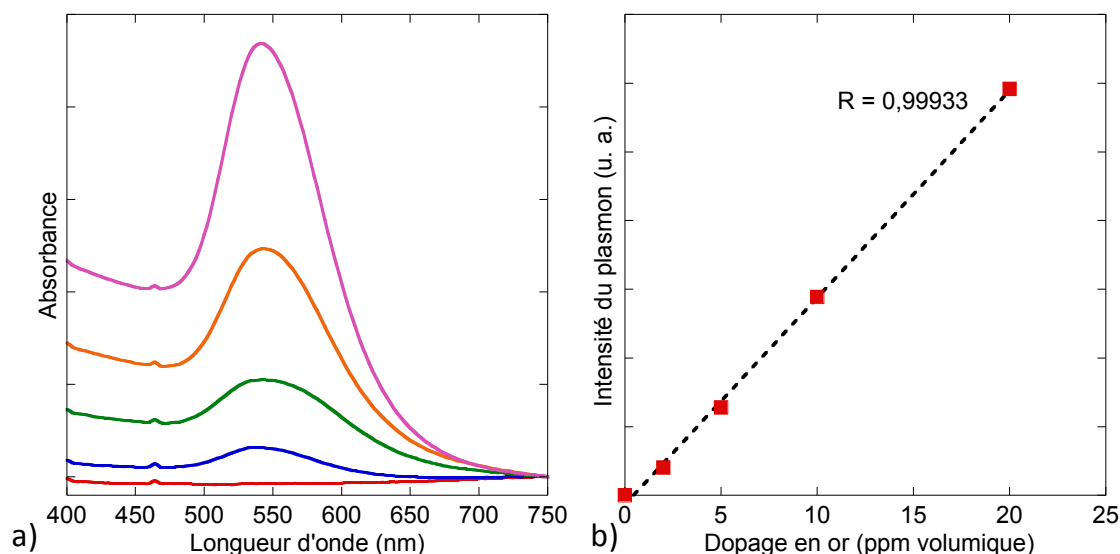


Figure III-16: a) Spectres d'absorption de monolithes de silice dopés par des nanosphères d'or de 50 nm de diamètre à raison de 0 (rouge), 2 (bleu), 5 (vert), 10 (orange) et 20 ppm volumique d'or (rose). Pour plus de clarté, l'absorbance à 750 nm a été ramenée à 0 pour toutes les courbes. b) Intensité de la résonance plasmon en fonction du taux de dopage en or dans les monolithes. L'intensité correspond à l'aire mesurée sous la bande plasmon après avoir soustrait une ligne de base linéaire.

Le maximum de la résonance de plasmon de surface des monolithes dopés se situe à **545 nm**. Il est donc décalé de 10 nm par rapport à la suspension de nanoparticules dans l'eau. Ceci est attribué à l'augmentation de l'indice de réfraction moyen autour des particules. Nous avons vu au chapitre II que les calculs DDA réalisés à l'ICB prédisent un tel décalage pour un indice de réfraction moyen de 1,44 autour des nanosphères. Quel que soit le taux dopage en or du monolithe, les particules ressentent donc uniquement de la silice pure [30]. La description des propriétés optiques du monolithe ne nécessite pas de mettre en œuvre des théories de champ moyen, tel que le formalisme de Maxwell-Garnett [31].

III-3.3. Défauts luminescents dans les monolithes

Les traitements thermiques ont pour objectif de densifier la matrice de silice. Des expériences de RMN ^{29}Si , réalisées sur des monolithes de silice dopés à 20 ppm volumique en nanosphères d'or, ont mis en évidence l'absence de modification de l'état de condensation de la silice suite à ce dopage. On retrouve en effet **79 % d'espèces Q^4 , 19 % d'espèces Q^3 et 2 % d'espèces Q^2** . Certains auteurs ont évoqué la possibilité que les groupements hydroxyles résiduels soient préférentiellement coordonnés à la surface des nanoparticules d'or lorsqu'elles sont précipitées *in situ* dans une matrice de silice sol-gel [32]. Cependant, dans notre cas, les particules sont recouvertes d'une couronne de silice épaisse qui compatibilise les nanosphères d'or avec la matrice et favorise leur incorporation dans le monolithe.

On a vu au paragraphe III-1.2 que la diffusion Raman est une technique spectroscopique particulièrement bien adaptée à l'étude de la silice dense. Les spectres Raman des monolithes dopés avec des quantités croissantes de nanoparticules d'or sont présentés sur la Figure III-17. Le signal Raman de la silice est identifié entre 540 et 560 nm, auquel se superpose un fond continu. Cette nouvelle contribution rend impossible l'étude rigoureuse de l'intensité des différentes bandes de vibration, et notamment celle des groupements hydroxyles, en fonction du taux de dopage en or.

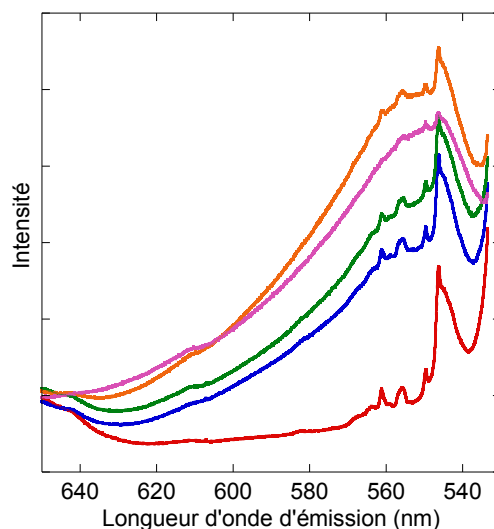


Figure III-17: Spectres de diffusion Raman sous excitation à 532 nm de monolithes de silice dopés par des nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre à raison de 0 (rouge), 5 (bleu), 10 (vert), 20 (orange) et 50 ppm volumique en or (rose).

Pour les particules de 50 nm de diamètre, le fond continu est très intense et centré vers 550 nm. Cette contribution est moins marquée dans le cas des particules de 20 nm mais est tout de même identifiable vers 570 nm. Dans les deux cas, elle est attribuée à un **phénomène de luminescence**.

L'intensité de ce fond continu de luminescence semble augmenter à mesure que le taux de dopage en or augmente. La chute drastique d'intensité pour un dopage à 50 ppm volumique est attribuée à la forte diffusion du signal par les particules. L'allure exacte de la bande de luminescence n'est pas connue et il est donc difficile de quantifier l'importance de ce phénomène dans les différents échantillons. Néanmoins, il est possible de l'évaluer indirectement en suivant la diminution de l'intensité du signal Raman de la silice par rapport au fond continu. La Figure III-18 montre que ce phénomène varie linéairement avec le volume d'or introduit dans le monolithe. L'intensité du fond continu de luminescence est donc proportionnelle à la quantité de particules.

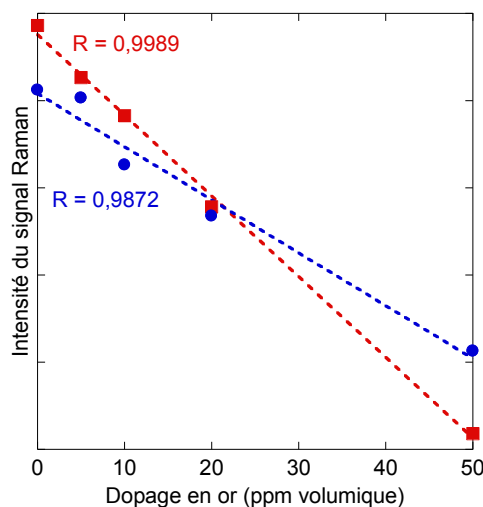


Figure III-18: Evolution de l'intensité du signal Raman de la silice en fonction du taux de dopage en nanoparticules d'or de diamètre 50 nm (rouge) et 20 nm (bleu). L'intensité est évaluée comme l'aire sous le signal Raman entre 538 et 549 nm (210 et 582 cm^{-1}) après soustraction d'une ligne de base plane entre ces deux points.

Cette luminescence est susceptible de provenir des **nanoparticules métalliques**. L'or massif est connu pour luminescer dans le visible, bien que faiblement [33]. La luminescence est induite par la désexcitation d'électrons depuis la bande hybridée 6sp vers la bande 5d. Un tel phénomène a également été rapporté pour des *clusters* d'or de moins d'un nanomètre [34]. Les conclusions sont moins évidentes dans le cas de nanoparticules d'or de taille plus importante. Certains auteurs ont rapporté une luminescence dans le visible pour des nanosphères de 5 à 50 nm de diamètre [34]. Des mesures d'émission sous excitation ultraviolette de suspensions aqueuses de nanoparticules d'or ont également montré un fond continu assez similaire à celui observé sur nos monolithes [35]. Le rendement quantique de fluorescence semble cependant dépendre grandement de l'état de surface des particules, au point que certains auteurs n'ont observé aucune luminescence dans le cas de particules de 35 nm de diamètre [36]. Dans les expériences de SERS, *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, un fond continu de luminescence est régulièrement observé mais principalement lorsque la molécule sonde est en contact direct avec la particule métallique [37]. La contribution directe des particules métalliques à ce phénomène a cependant été mise en évidence [38], notamment dans le cas des nanobâtonnets d'or, pour lesquels la fluorescence se décale vers le rouge à mesure que le rapport d'aspect des particules augmente [39]. L'intensité plus importante de la luminescence dans le cas des particules de 50 nm de diamètre peut également s'expliquer par les sections efficaces de diffusion plus importantes de ces particules par rapport à celles de 20 nm.

Il ne semble donc pas y avoir de réel consensus quant à l'existence d'un phénomène de luminescence pour les nanoparticules d'or de près de 50 nm de diamètre. Ce fond continu de luminescence est également susceptible de provenir de la contribution des défauts induits dans la matrice de silice du fait de l'incorporation des particules. Le réseau amorphe de silice peut présenter de nombreux défauts ponctuels parmi lesquels des lacunes d'oxygène, des oxygènes non pontants et des éléments d'insertion [21,40]. La plupart de ces défauts luminescent dans le visible ou le proche-ultraviolet [40]. La création de défauts à l'interface entre les nanostructures et le gel de silice est notamment envisageable. Dans notre cas, les matrices sont préalablement recuites à 600 °C, si bien que les couronnes de silice et le réseau du monolithe ne sont *a priori* plus distinguables. L'incorporation de nanoparticules de silice pure de type Stöber, ou de nanostructures creuses obtenues par dissolution aux cyanures, n'induit d'ailleurs aucune luminescence du monolithe. Les défauts luminescents proviendraient donc directement de **l'interface entre particule métallique et réseau de silice**. Dans ce cas néanmoins, à taux de dopage en or fixé, une augmentation de la taille des particules devrait générer moins de défauts d'interface et par conséquent une luminescence moins importante.

Cette luminescence peut s'avérer gênante pour l'étude des propriétés optiques des nanostructures multicouches puisqu'elle contribue à un fond continu dans la gamme spectrale d'émission des ions europium. Pour des taux de dopage en particules constants, on peut néanmoins considérer que cette contribution est identique pour tous les échantillons et qu'elle n'influe pas sur les éventuelles variations d'intensité de luminescence entre eux. De plus, nous verrons au chapitre IV que les études des phénomènes d'exaltation de luminescence nécessitent des montages optiques plus sensibles qu'un spectromètre Raman commercial. Ces montages permettent d'appliquer un temps de délai entre l'excitation laser et la collection de l'émission, et de s'affranchir de ce fond continu dont la durée de vie est

très courte. La durée de vie de la luminescence des nanobâtonnets d'or a notamment été évaluée à moins de 50 fs [39].

Conclusion

On dispose donc à présent d'échantillons massifs de silice présentant de bonnes propriétés optiques qui en font des modèles efficaces de cœurs de fibres optiques.

Les matrices peuvent être dopées jusqu'à 10^{21} ions lanthanides/cm³ de silice. Dans le cas de l'euporium (III), un signal de luminescence peut être détecté au-delà de 10^{16} Eu/cm³ de silice. A mesure que le taux de dopage en euporium augmente dans le monolithe, des *clusters* enrichis en ions lanthanides apparaissent dans la matrice. Pour des taux de dopage supérieurs à environ 2×10^{20} ions/cm³ de silice, une extinction partielle de la luminescence est observée, associée à une dépolymérisation du réseau de silice et à une augmentation locale du nombre de groupements hydroxyles.

Les monolithes peuvent aisément être dopés par les nanostructures multicouches développées au chapitre II. Les nanobâtonnets d'or, contrairement aux nanoparticules sphériques, ne résistent cependant pas à un recuit à 600 °C et changent vraisemblablement de morphologie. Pour les cœurs d'or sphériques, des taux de dopage inférieurs à 20 ppm volumique s'avèrent adaptés à des études spectroscopiques.

Au chapitre suivant, nous allons étudier les propriétés optiques des nanostructures métalliques luminescentes une fois insérées dans les monolithes de silice. Cette analyse sur matrice modèle a pour objectif de valider l'approche nanoparticules multicouches pour l'étude de l'exaltation de la luminescence des ions lanthanides par des cœurs métalliques.

Bibliographie

1. Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; Schunk, P. R.; Frye, G. C.; Ashley, C. S.; Review of sol-gel thin film formation. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *148*, 424.
2. Buffagni, E.; Baraldi, A.; Capelletti, R.; Mazzera, M.; Fasoli, M.; Gemmi, M.; Lauria, A.; Vedda, A.; Vibrational spectroscopy of silica glasses doped with Eu³⁺ ions. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2010**, *15*, 012033.
3. Campostrini, R.; Carturan, G.; Ferrari, M.; Montagna, M.; Pilla, O.; Luminescence of Eu³⁺ ions during thermal densification of SiO₂ gel. *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 745.
4. Julián, B.; Beltran, H.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; Viana, B.; Sanchez, C.; Influence of the matrix in the optical response of organic-inorganic hybrid materials doped with europium (III). *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 977.
5. Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M.; Mulvaney, P.; Gold nanorods: synthesis, characterization and applications. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870.
6. El Hamzaoui, H.; Courthéoux, L.; Nguyen, V. N.; Berrier, E.; Favre, A.; Bigot, L.; Bouazaoui, M.; Capoen, B.; From porous silica xerogels to bulk optical glasses: the control of densification. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *121*, 83.
7. Siouffi, A.-M.; Silica gel-based monoliths prepared by the sol-gel method: facts and figures. *J. Chromatogr. A* **2003**, *1000*, 801.
8. Li, Y.-S.; Ba, A.; Spectroscopic studies of triethoxysilane sol-gel and coating process. *Spectrochim. Acta, Part A* **2008**, *70*, 1013.
9. Soraru, G. D.; D'Andrea, G.; Campostrini, R.; Babonneau, F.; Characterization of methyl-substituted silica gels with Si-H functionalities. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1363.
10. Jolivet, J.-P.; Chanéac, C.; Tronc, E.; Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. *Chem. Commun.* **2004**, 481.
11. Fontana, A.; Moser, E.; Rossi, F.; Campostrini, R.; Carturan, G.; Structure and dynamics of hydrogenated silica xerogel by Raman and Brillouin scattering. *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *212*, 292.
12. Binnemans, K.; Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283.
13. Innocenzi, P.; Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectro-microstructure overview. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *316*, 309.
14. Chanéac, C.; Tronc, E.; Jolivet, J. P.; Magnetic iron oxide-silica nanocomposites. Synthesis and characterization. *J. Mater. Chem* **1996**, *6*, 1905.
15. Robbe, O.; Woznica, K.; Berrier, E.; Ehrhart, G.; Capoen, B.; Bouazaoui, M.; Turrell, S.; Raman spectroscopic investigations on the kinetics of gelation and densification of Cd²⁺- and Pb²⁺-doped silica glasses under basic conditions. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 73.
16. Chiasera, A.; Ferrari, M.; Mattarelli, M.; Montagna, M.; Pelli, S.; Portales, H.; Zheng, J.; Righini, G.; Assessment of spectroscopic properties of erbium ions in a soda-lime silicate glass after silver-sodium exchange. *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1743.
17. Lochhead, M. J.; Bray, K. L.; Spectroscopic characterization of doped sol-gel silica gels and glasses: evidence of inner-sphere complexation of europium(III). *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *170*, 143.
18. Kano, T.; Chapter Three: Principal phosphor materials and their optical properties. In *Phosphor Handbook*; p. 177.
19. Garcia Sole, J.; Bausa, L. E.; Jaque, D.; *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*; Wiley, 2005.

20. Auzel, F.; Spectroscopic characterization of rare earths in fluoride glasses. *Rivista della Staz. Sper.* **1990**, *5*, 49.
21. Zarzycki, J.; *Les verres et l'état vitreux.*; Masson, 1982.
22. Pi, D.; Wang, F.; Fan, X.; Wang, M.; Zhang, Y.; Luminescence behavior of Eu³⁺ doped LaF₃ nanoparticles. *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *61*, 2455.
23. Blasse, G.; Grabmaier, B. C.; Luminescent materials. In; pp. 40–45.
24. Julián, B.; Corberán, R.; Cordoncillo, E.; Escribano, P.; Viana, B.; Sanchez, C.; One-pot synthesis and optical properties of Eu³⁺-doped nanocrystalline TiO₂ and ZrO₂. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2707.
25. Reisfeld, R.; Velapoldi, R. A.; Boehm, L.; Ish-Shalom, M.; Transition probabilities of europium in phosphate glasses. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3980.
26. Boivin, D.; Pastouret, A.; Burov, E.; Gonnet, C.; Cavani, O.; Lempereur, S.; Sillard, P.; Performance characterization of new erbium-doped fibers using MCVD nanoparticle doping process. *Proc. of Spie* **2011**, *7914*, 791423.
27. Buffat, P.; Borel, J.-P.; Size effect on melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A* **1976**, *13*, 2287.
28. Pérez-Juste, J.; Rodríguez-González, B.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M.; Optical control and patterning of gold-nanorod-poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1065.
29. Orendorff, C. J.; Murphy, C. J.; Quantitation of metal content in the silver-assisted growth of gold nanorods. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3990.
30. Van Helden, A. K.; Jansen, J. W.; Vrij, A.; Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *81*, 354.
31. Maxwell Garnett, J. C.; Colours in metal glasses and in metallic films. *Phil. Trans. R. Soc. London* **1904**, *203*, 385.
32. Fukushima, M.; Managaki, N.; Fujii, M.; Yanagi, H.; Hayashi, S.; Enhancement of 1.54- μ m emission from Er-doped sol-gel SiO₂ films by Au nanoparticles doping. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 024316.
33. Mooradian, A.; Photoluminescence of metals. *Phys. Rev. Lett.* **1969**, *22*, 185.
34. Goldys, E. M.; Sobhan, M. A.; Fluorescence of colloidal gold nanoparticles is controlled by the surface adsorbate. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1906.
35. Zhu, J.; SPR induced quenching of the 5D₁→7F₁ emission of Eu³⁺ doped gold colloids. *Phys. Lett. A* **2005**, *341*, 212.
36. Mohamed, M. B.; Volkov, V.; Link, S.; El-Sayed, M. A.; The “lightning” gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 517.
37. Michaels, A. M.; Nirmal, M.; Brus, L. E.; Surface enhanced Raman spectroscopy of individual Rhodamine 6G molecules on large Ag nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 9932.
38. Mahajan, S.; Cole, R. M.; Speed, J. D.; Pelfrey, S. H.; Russell, A. E.; Bartlett, P. N.; Barnett, S. M.; Baumberg, J. J.; Understanding the surface-enhanced raman spectroscopy “Background”. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7242.
39. Eustis, S.; El-Sayed, M.; Aspect ratio dependence of the enhanced fluorescence intensity of gold nanorods: experimental and simulation study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16350.
40. Griscom, D. L.; Trapped-electron centers in pure and doped glassy silica: a review and synthesis. *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, *357*, 1945.

Chapitre IV: Etude du couplage entre l'euporium (III) et les nanosphères d'or

IV-1. Instrumentation optique et conditions opératoires	126
IV-1.1. Mesure de l'émission de luminescence	126
IV-1.2. Excitation par un laser pulsé	129
IV-1.3. Spectres d'excitation	131
IV-1.4. Durées de vie de la luminescence	131
IV-2. Extinction de luminescence à très faible distance de couplage	132
IV-2.1. Nanostructures étudiées	132
IV-2.2. Propriétés optiques	133
IV-3. Vers une exaltation de la luminescence	135
IV-3.1. Description des nanostructures	135
IV-3.2. Propriétés optiques	137
IV-3.3. Discussion	140

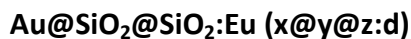
Chapitre IV: Etude du couplage entre l'euporium (III) et les nanosphères d'or

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés de luminescence des nanostructures multicouches décrites au chapitre II. Pour ce faire, les nanoparticules seront préalablement incorporées dans les matrices de silice composites présentées au chapitre III.

Cette étude a pour objectif principal de valider l'architecture cœur-couronne des nanoparticules dans le cadre de l'étude de l'exaltation de la luminescence des ions lanthanides. En raison des difficultés rencontrées d'une part pour recuire les monolithes dopés par des nanobâtonnets d'or, et d'autre part pour détecter la luminescence des ions erbium ou néodyme ; nous privilégieront l'étude du couplage entre les nanoparticules d'or sphériques de 50 nm de diamètre et les ions euporium (III). Nous étudierons en particulier l'influence de l'épaisseur de la couronne tampon de silice pure sur l'intensité de luminescence émise par les nanostructures.

Des mesures d'émission et de déclin de luminescence seront mises en œuvre afin d'évaluer l'efficacité du couplage entre le métal et les ions euporium. Un soin tout particulier a été apporté à la mise en place de mesures quantitatives et reproductibles. Les différents montages optiques envisagés seront donc rapidement présentés et leur robustesse évaluée. Nous nous intéresserons ensuite à l'étude comparative de nanostructures cœur-couronne d'épaisseur tampon variable avec leurs références optiques associées.

Dans tout ce chapitre, les nanostructures cœur-couronne seront constituées d'un cœur d'or de 50 nm de diamètre, recouvert d'une première coquille de silice pure (SiO_2), et d'une couronne externe de silice dopée par des ions euporium ($\text{SiO}_2:\text{Eu}$). Elles seront représentées de la manière suivant :



avec x le diamètre du cœur métallique en nanomètres ($x = 50$) ; y l'épaisseur de la coquille tampon de silice pure en nanomètres ; z l'épaisseur de la couronne externe de silice dopée par des ions euporium en nanomètres ; et d le taux de dopage en ions euporium dans cette coquille externe, exprimé en nombre d'ions euporium/ cm^3 de silice.

IV-1. Instrumentation optique et conditions opératoires

IV-1.1. Mesure de l'émission de luminescence

Les mesures de photoluminescence de l'ion euporium peuvent être réalisées sur un spectromètre Raman commercial tel que le spectromètre Thermofischer Scientific DXR. Il est notamment muni d'un laser continu à 532 nm qui permet d'exciter conjointement la résonance de plasmon de surface des particules d'or et la bande ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ de l'euporium. L'échantillon est placé sous un objectif x10 de microscope qui permet de focaliser la radiation excitatrice et de transmettre le signal de luminescence jusqu'à un détecteur CCD. La puissance de sortie du laser peut être ajustée dans la gamme de 0 à 10 mW.

Des mesures réalisées sur un monolithe dopé à 20 ppm volumique en or par des nanoparticules cœur-couronne du type $\text{Au@SiO}_2\text{:Eu (50@2@25:4 \times 10^{19})}$ ont permis de récolter le signal d'émission de la Figure IV-1. On reconnaît la bande d'émission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ à 615 nm, caractéristique des ions euporium (III). Les désexcitations vers les niveaux ${}^7\text{F}_1$ (590 nm) et ${}^7\text{F}_0$ (580 nm) ne sont pas identifiables en raison du fond continu de luminescence présent dans ces matrices dopées par des nanoparticules métalliques (voir chapitre III). Le signal de luminescence recueilli confirme la présence effective d'ions euporium (III) dans la couronne dopée externe de la nanostructure. **Ceci valide qualitativement le protocole de dopage** mis en œuvre au chapitre II. De la même manière, un signal de luminescence de l'euporium, d'intensité comparable, est observé pour un monolithe dopé par des nanostructures de référence dont le cœur métallique a été dissout par des ions cyanures. Ceci confirme que le protocole de dissolution des cœurs d'or n'induit pas le relargage complet des ions lanthanides. On rappelle également que dans le cas des nanostructures creuses, aucun fond continu de luminescence ne se superpose au signal d'émission.

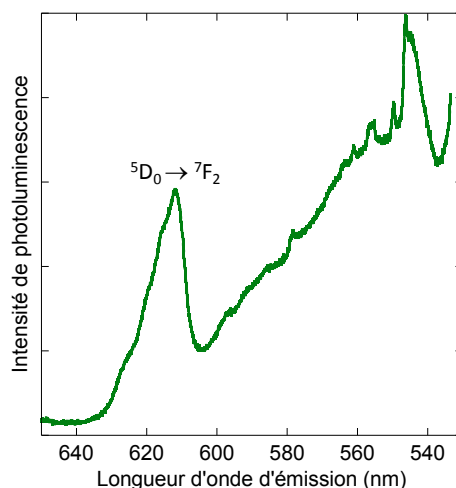


Figure IV-1: Spectre de photoluminescence, enregistré sur le spectromètre Raman Thermofisher, d'un monolithe dopé à 20 ppm volumique en or par des nanostructures Au@SiO₂@SiO₂:Eu (50@2@25:4 x 10¹⁹).

Une évaluation quantitative des taux de dopage dans les couronnes est difficile à mettre en œuvre. Le cœur métallique étant susceptible de modifier les propriétés d'émission de luminescence des ions lanthanides, seuls les taux de dopage dans les nanostructures après dissolution du cœur d'or peuvent éventuellement être déterminés. L'établissement d'une calibration précise nécessite un protocole de mesure parfaitement reproductible et quantitatif. Nous verrons dans la suite que ce n'est pas vraiment le cas des mesures réalisées au spectromètre Thermofisher dans cette gamme de concentration en euporium. Le taux de dopage théorique en ions euporium dans les monolithes dopés à 20 ppm volumique par des nanostructures multicouches est de 6×10^{15} Eu/cm³ de silice, les ions euporium étant localisés dans les coquilles de silice. Un monolithe dopé en masse par des ions euporium à un taux de dopage identique présente une intensité environ 2 fois plus élevée qu'un monolithe dopé par des nanostructures creuses. Nous pouvons donc considérer que les taux de dopage dans les couronnes sont de l'ordre de grandeur des taux de dopages théoriques. La connaissance des taux de dopage réels dans les couronnes n'est pas indispensable pour notre étude puisque nous disposons de références optiques, obtenues dans des conditions de synthèses identiques, auxquelles nous pouvons comparer nos échantillons.

Les mesures de luminescence réalisées dans ces conditions sont difficilement reproductibles. L'intensité recueillie dépend notamment beaucoup du point de mesure en surface du monolithe, principalement en raison de la surface non parfaitement plane des échantillons. Une solution pourrait consister à polir les monolithes de silice, mais cette opération longue et délicate n'est maîtrisée par aucun laboratoire du consortium. La nécessité de soustraire le fond continu de luminescence induit également une erreur dans le traitement du signal d'émission. L'intensité de luminescence émise dépend principalement du degré de **focalisation du laser sur l'échantillon**. La focalisation est généralement réalisée en surface des monolithes à l'aide d'une caméra. Il est néanmoins possible de défocaliser de manière contrôlée le faisceau afin de sonder un volume plus important de matériau. Pour ce faire, la platine du microscope est déplacée finement suivant la hauteur. La Figure IV-2 illustre l'évolution de l'intensité émise en fonction du décalage Δz de l'échantillon par rapport à la focalisation parfaite en surface. A mesure que le faisceau d'excitation pénètre sous la surface du monolithe, le signal à 615 nm augmente car l'émission recueillie sur le

détecteur provient d'un plus grand volume d'échantillon excité. Pour un décalage Δz supérieur à 2, et estimé à environ 0,2 mm, l'intensité n'évolue plus avec la profondeur d'excitation, signe que la luminescence recueillie provient majoritairement du volume du monolithe et que la contribution de la surface est négligeable.

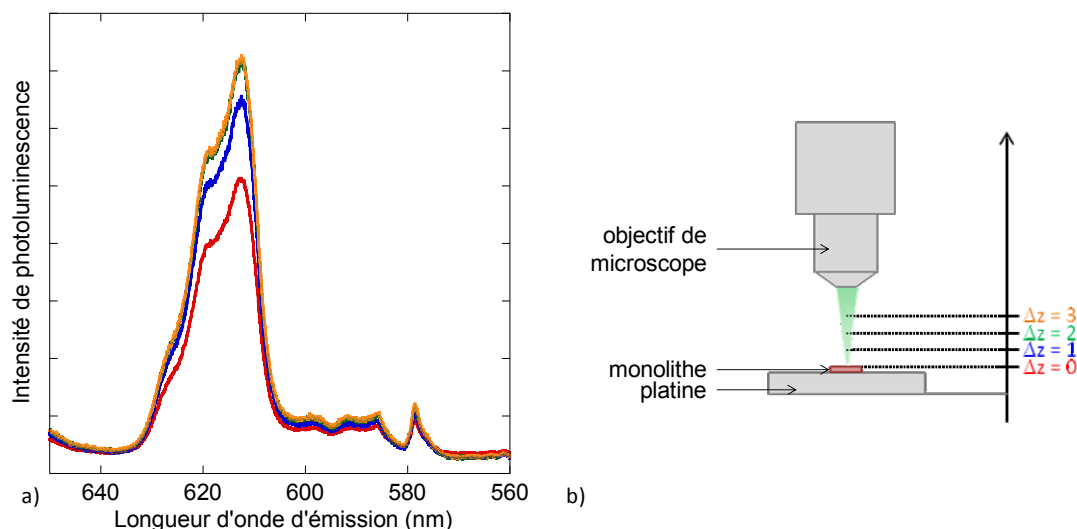


Figure IV-2: a) Signal d'émission d'un monolithe dopé en masse par des ions euprium (III) à 10^{17} Eu/cm³ de silice pour différentes positions de l'échantillon : $\Delta z = 0$ (rouge) correspond à une focalisation parfaite du laser en surface du monolithe ; $\Delta z = 1$ (bleu), 2 (vert) et 3 (orange) correspondent à un décalage de l'échantillon d'1, 2 ou 3 unités vers l'objectif du microscope. b) Schéma (non à l'échelle) illustrant le déplacement de la platine du microscope vers l'objectif.

Dans ces conditions, l'influence des irrégularités de la surface sur l'intensité du signal d'émission est limitée. Nous avons donc choisi de réaliser les mesures dans le volume de l'échantillon. Pour chaque monolithe, le laser est tout d'abord focalisé en surface, puis l'échantillon est rapproché de l'objectif du microscope, le décalage étant systématiquement fixé à $\Delta z = 3$. Une meilleure reproductibilité des mesures pour un échantillon donné est ainsi obtenue. De plus, la Figure IV-3 montre que dans la gamme des concentrations obtenues lors du dopage par des nanostructures multicouches, l'intensité du signal de luminescence varie quasiment linéairement avec la quantité d'ions euprium dans le monolithe. L'erreur relative est néanmoins **d'environ 20 %**, ce qui reste trop élevé pour une étude comparative de l'exaltation de la luminescence. Nous verrons en effet que les variations d'intensité observées entre les différents échantillons sont au maximum d'un facteur 2.

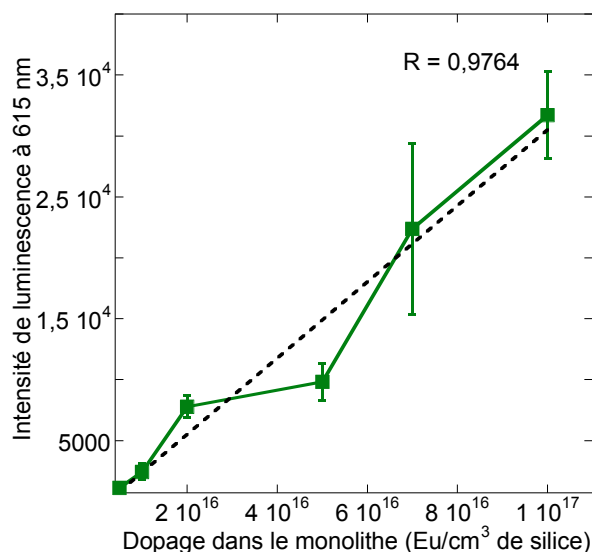


Figure IV-3: Intensité de luminescence émise à 615 nm pour différentes concentrations en europium (III) dans le monolithe (vert). Mesures réalisées sur le spectromètre Raman Thermofisher. L'intensité correspond à l'aire du pic d'émission moyennée sur trois mesures après soustraction de la ligne de base. Le modèle linéaire (traits pointillés noirs) est ajusté sur l'ensemble des points de la série.

Les mesures de photoluminescence réalisées sur les monolithes posent donc des problèmes de reproductibilité en raison des irrégularités de surface et de la présence de fissures ou de microfissures dans le volume de l'échantillon. Le polissage des échantillons étant difficilement envisageable, une solution consisterait à broyer les monolithes et à analyser la poudre. Du fait de la diffusion, le signal recueilli par l'objectif de microscope du spectromètre Thermofisher est cependant trop faible pour être détecté. Nous nous sommes donc tournés vers un montage non commercial mettant en œuvre un laser pulsé plus intense et un système de lentilles optiques permettant de récolter l'émission dans un angle solide plus large.

IV-1.2. Excitation par un laser pulsé

Le montage disponible au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris sur le site de Chimie ParisTech est représenté sur la Figure IV-4. Il a été mis au point par Bruno Viana et Patrick Aschehoug.

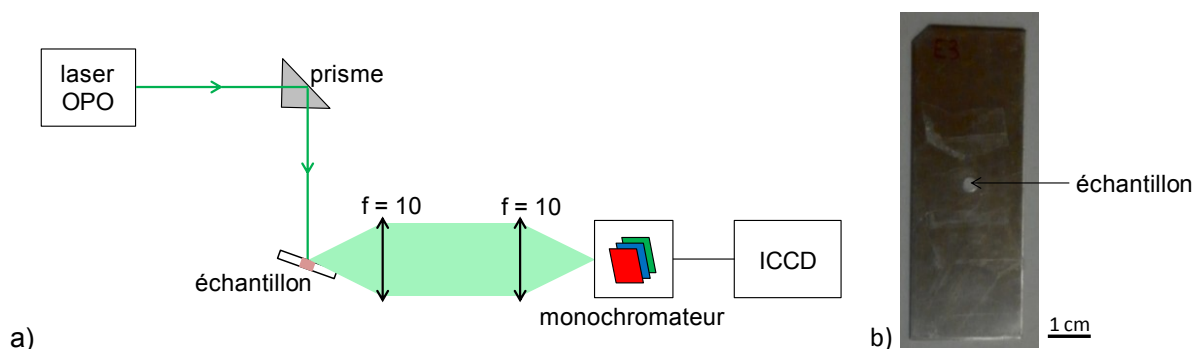


Figure IV-4: a) Schéma simplifié du montage d'étude de la luminescence sous excitation pulsée et b) photographie d'une plaque d'aluminium percée d'une cavité remplie avec l'échantillon sous forme d'un monolithe broyé.

Il est constitué d'une source monochromatique et cohérente accordable en longueur d'onde entre 250 et 2000 nm. Un temps de délai de 5 μ s est imposé entre l'excitation et la

détection afin d'éliminer la diffusion du laser en tirant profit du temps de vie très court de l'impulsion. Le signal d'excitation reste néanmoins toujours identifiable du fait de la rémanence des pixels de la caméra ICCD (Intensified-CCD). Ce délai s'avère également suffisant pour supprimer le fond continu de luminescence observé sur les monolithes dopés par des particules métalliques. Le temps de vie associé à cette luminescence est donc très inférieur à 5 μ s. Pour indication, on rappelle que la durée de vie de la luminescence des nanobâtonnets d'or a été évaluée à moins de 50 fs [1]. L'élimination du fond continu et de la diffusion du laser permettent d'abaisser la limite de détection du montage.

Les mesures réalisées avec ce dispositif directement sur les monolithes sont également affectées par les **irrégularités de surface** des échantillons. Il est de plus extrêmement difficile de positionner chaque échantillon exactement au même endroit. Un léger décalage de l'échantillon par rapport à l'axe du faisceau laser influe sur l'efficacité de l'excitation ; tandis qu'une légère rotation du monolithe modifie la qualité de la collection du signal au niveau des lentilles en entrée du monochromateur. Nous avons donc choisi de broyer les monolithes. Les mesures sont réalisées directement sur la poudre, tassée dans la cavité d'une plaque d'aluminium qui est positionnable de manière reproductible sur le trajet du laser grâce à une butée fixée sur le porte-échantillon. La faible largeur de l'échantillon, 3 mm, limite la quantité d'ions excités et donc l'intensité du signal recueilli. De plus, l'aluminium diffuse très efficacement le laser, dont une grande partie est collectée par les lentilles et recueillie sur le détecteur. Globalement, le signal d'émission est donc moins intense dans cette configuration, mais la comparaison entre les différents échantillons est plus rigoureuse.

La Figure IV-5 présente l'évolution du signal de luminescence avec le taux de dopage en ions euporium dans le monolithe, pour des concentrations de l'ordre de celles obtenues après dopage par des nanostructures multicouches. L'erreur relative est cette fois **inférieure à 10 %** pour tous les échantillons. Elle tient compte des incertitudes apportées par le remplissage de la plaque d'aluminium avec la poudre, son positionnement en butée sur le porte-échantillon, et le traitement des données brutes.

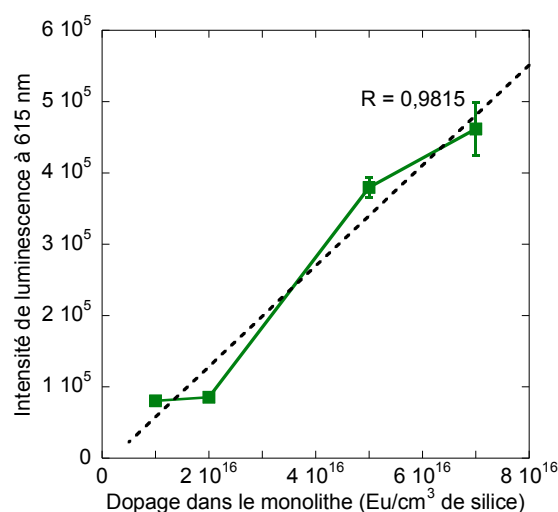


Figure IV-5: Intensité de luminescence émise à 615 nm pour différentes concentrations en euporium (III) dans le monolithe (vert). Mesures réalisées sous excitation par un laser pulsé au LCMCP. L'intensité correspond à l'aire du pic d'émission moyennée sur trois mesures après soustraction de la ligne de base. Le modèle linéaire (traits pointillés noirs) est ajusté sur l'ensemble des points de la série.

Nous disposons donc maintenant d'un protocole fiable de mesure des propriétés de luminescence des monolithes.

IV-1.3. Spectres d'excitation

Le spectre d'excitation présenté au chapitre III a été enregistré sur un spectrophotomètre de fluorescence Cary Eclipse pour une longueur d'onde d'émission de 615 nm. L'échantillon était un monolithe de silice dopé en masse par 5×10^{20} Eu/cm³ de silice. Ce spectromètre commercial n'est pas assez sensible pour détecter un signal de luminescence à des taux de dopage inférieurs à 10^{20} Eu/cm³ de silice. Les spectres d'excitation des monolithes dopés par des nanostructures multicouches ne sont donc pas directement accessibles.

Ils peuvent cependant être reconstruits manuellement à partir de spectres d'émission enregistrés pour différentes longueurs d'onde d'excitation. Cela nécessite de traiter chaque spectre d'émission indépendamment : soustraction de la ligne de base et intégration de l'aire sous la bande d'émission. Un nombre restreint de longueurs d'onde d'excitation est donc étudié et la résolution spectrale est limitée. Ces résultats seront présentés au paragraphe IV-2.

IV-1.4. Durées de vie de la luminescence

On a déjà vu au chapitre III que les durées de vie de luminescence renseignent sur d'éventuelles extinctions partielles de la luminescence des ions euporium (III). Les temps de vie sont accessibles à partir des déclin temporels de luminescence. Grâce au montage avec le laser pulsé et à la caméra ICCD, les déclin sont reconstruits en incrémentant progressivement le délai entre l'excitation et le début de la détection.

En configuration poudre, le signal d'émission est trop peu intense pour enregistrer des déclin exploitables en un temps raisonnable. Nous avons donc choisi d'utiliser les monolithes et de les positionner de manière à maximiser l'intensité recueillie sur le détecteur. Il n'est en effet pas nécessaire de pouvoir comparer l'intensité initiale des déclin puisque seuls les temps de vie nous intéressent dans le cas présent.

La Figure IV-6 présente le déclin de luminescence d'un monolithe dopé par des nanostructures multicouches. Du fait de la faible concentration en ions luminescents dans le monolithe, le signal est peu intense et n'est plus exploitable au-delà de 4 ms. Le temps de vie est néanmoins évalué à environ **1,1 ms**. Une durée de vie de l'ordre de la milliseconde témoigne d'un taux de désexcitation non radiative depuis le niveau ⁵D₀ limité dans les monolithes. Une valeur si élevée est néanmoins surprenante pour une nanostructure dont le taux de dopage dans la couronne externe de silice est de 10^{20} Eu/cm³ de silice. Nous avons en effet vu au chapitre III que pour des monolithes dopés en masse au même taux de dopage, la durée de vie est d'environ 850 μs. La Figure IV-6 illustre d'ailleurs très nettement que le déclin est beaucoup plus rapide dans le cas d'un dopage en masse directement dans la matrice du monolithe. Cette durée de vie plus courte est attribuée à une extinction de luminescence induite par des interactions entre ions dopants, ou avec des groupements hydroxyles. Une dépolymérisation du réseau de silice a notamment été mise en évidence par RMN ²⁹Si dans des monolithes aussi fortement dopés.

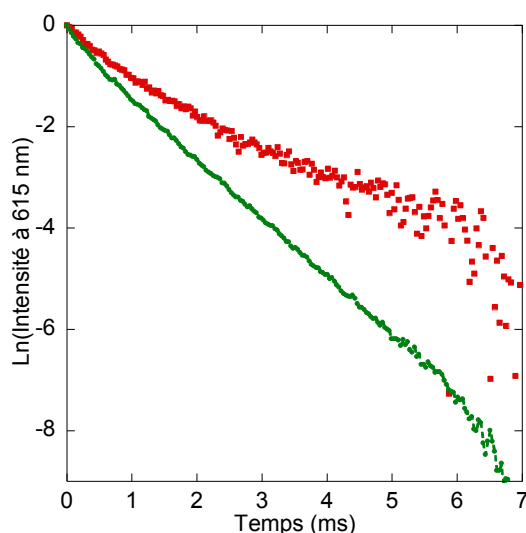


Figure IV-6: Déclins de luminescence d'un monolithe dopé en masse par 10^{20} Eu/cm³ de silice (vert) et d'un monolithe dopé à 20 ppm volumique en or par des nanostructures (rouge) Au@SiO₂@SiO₂:Eu (50@2@25:4 x 10¹⁹).

Dans les couronnes de silice, aucune extinction de luminescence, et aucune dépolymérisation du réseau n'est observée. Ceci pourrait être le signe d'un taux de dopage réel très inférieur à celui prédit théoriquement. Néanmoins, d'après les données présentées dans la Figure III-12, quatre ordres de grandeur d'écart seraient nécessaires pour expliquer ces différences de comportement. Dans ce cas, aucun signal de luminescence ne serait alors détecté dans les monolithes dopés à 20 ppm volumique en or. A taux de dopage identique, ces écarts de durées de vie pourraient s'expliquer par un comportement différent des ions luminescents dans les matrices. Les coquilles de silice sont obtenues par condensation en catalyse basique en présence d'un très large excès d'eau. Le gel de silice formé est très fortement hydraté et les ions lanthanides ont la possibilité de compléter localement leur coordinence avec des molécules d'eau piégées dans le réseau amorphe. Leur rôle de sévateur de réseau peut donc être moins marqué. De plus, l'incorporation des ions dans les couronnes de silice est favorisée par les interactions électrostatiques, tandis que dans le gel acide, la diffusion des dopants favorise la formation de *clusters* enrichis en ions lanthanides.

Nous disposons donc à ce stade de tous les outils nécessaires à l'étude de la luminescence des nanostructures multicouches. Deux séries distinctes d'échantillons sont présentées dans les paragraphes suivants.

IV-2. Extinction de luminescence à très faible distance de couplage

IV-2.1. Nanostructures étudiées

Dans ce paragraphe, deux échantillons sont étudiés : l'un est dopé par des nanostructures métalliques luminescentes multicouches, et l'autre par des nanoparticules de référence obtenues par dissolution du cœur métallique des mêmes nanostructures. Les nanostructures étudiées présentent une couronne tampon très fine de 2 nm de silice pure : (Au ou creux)@SiO₂@SiO₂:Eu (50@2@25:4 x 10¹⁹). Les couronnes externes de silice dopée sont obtenues par condensation de l'excès de silicates de sodium en présence de chlorure d'euporium, après transfert dans l'éthanol sans filtration préalable, et ajout d'ammoniaque (voir paragraphe II-4.6 et figure II-23d)).

Le taux de dopage réel dans les couronnes n'est pas connu précisément car seule une partie de l'excès de silicates de sodium condense autour des cœurs métalliques. Il est évalué à 4×10^{19} Eu/cm³ de silice en considérant que le rapport molaire silicium/lanthanide est conservé au cours de la condensation. Une fois les nanostructures cœur-couronne complètes synthétisées, la suspension est lavée par centrifugation et séparée en deux lots :

- le premier lot est utilisé pour réaliser le monolithe dopé par des nanostructures métalliques multicouches. Ce monolithe sera noté **Or0**.
- Le second lot est mis en présence de 50 équivalents d'ions cyanures afin de dissoudre les cœurs métalliques. Après lavage par centrifugation, les particules creuses sont incorporées dans un monolithe de référence noté **CN0**.

Les deux monolithes sont finalement recuits à 600 °C et caractérisés par émission et déclin de luminescence.

IV-2.2. Propriétés optiques

Le spectre d'émission de luminescence des deux monolithes est enregistré pour des longueurs d'onde variables entre 450 et 550 nm. Le monolithe CN0, dopé par les nanostructures de référence, présente effectivement un signal de luminescence à 615 nm. Ceci confirme que la dissolution du cœur métallique par les cyanures n'induit pas la remise en solution de la totalité des ions euporium initialement incorporés dans la couronne externe dopée. La dissolution de la couronne de silice est notamment limitée dans ces conditions expérimentales.

Le spectre d'excitation reconstruit à partir de ces données d'émission est présenté sur la Figure IV-7. L'allure générale du spectre n'est pas modifiée en présence de cœurs métalliques. En particulier, aucune émission de luminescence n'est observée pour une excitation en dehors des bandes d'absorption de l'euporium (III). Il n'y a donc aucun transfert direct d'énergie entre la particule métallique et les ions luminescents. Une exaltation de la luminescence induite par un tel transfert d'énergie a été évoquée à plusieurs reprises dans la littérature, principalement dans le cas de *clusters* d'or de moins de 20 atomes [2–4]. Dans le cas de nanoparticules d'or présentant une résonance de plasmon de surface, l'exaltation est généralement attribuée à une augmentation locale du champ électromagnétique sous l'effet de la résonance plasmon [3,5].

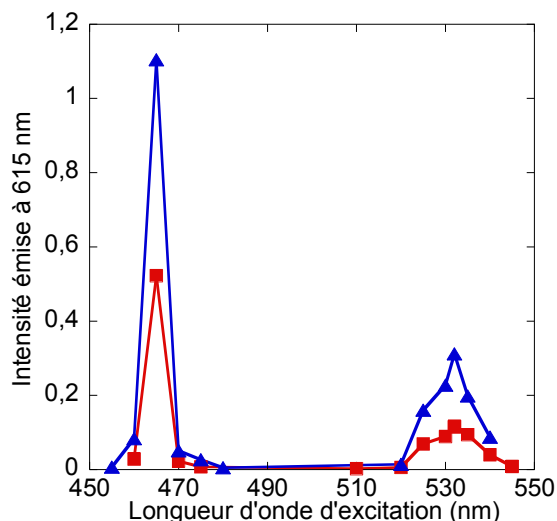


Figure IV-7: Spectre d'excitation de la luminescence à 615 nm des échantillons Au0 (rouge) et CN0 (bleu).

On observe sur la Figure IV-7 une extinction partielle du signal de luminescence de près de 50 % pour l'échantillon contenant des cœurs métalliques par rapport au monolithe CN0 de référence. L'extinction se produit aussi bien pour une excitation résonante (532 nm), que non résonante (460 nm) avec la résonance plasmon des particules. Cette extinction pourrait même en réalité être supérieure à 50 %, puisqu'il est envisageable qu'une partie des dopants soient relargués en solution et éliminés par lavage lors de l'étape de dissolution des cœurs métalliques. On rappelle en effet qu'aucun dosage précis de la quantité d'ions euprium dans les couronnes n'a pu être effectué.

Ceci est également confirmé par les courbes de déclin de luminescence de la Figure IV-8. La durée de vie de l'euprium est plus courte d'environ 15 % dans Au0 par rapport à la référence sans or CN0, et ce aussi bien pour une excitation à 532 nm (1,2 ms contre 1,4 ms respectivement) qu'à 460 nm (1,1 ms contre 1,3 ms respectivement).

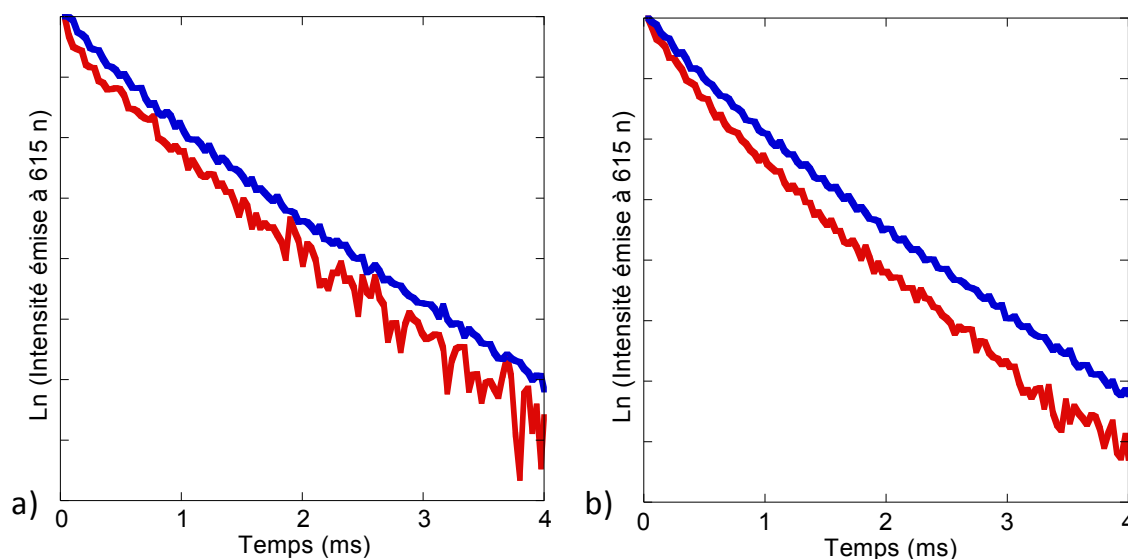


Figure IV-8: Déclins de luminescence à 615 nm sous excitation à a) 532 nm et b) 460 nm pour Au0 (rouge) et CN0 (bleu).

Ces deux observations traduisent une **extinction partielle de la luminescence** des ions euprium (III) à proximité immédiate des cœurs d'or. A de si courtes distances de couplage

avec le cœur métallique (2 nm), cet effet est théoriquement attendu [6–8] et est systématique observé expérimentalement [9–11]. Il est attribué à l'ouverture d'un canal de désexcitation non radiative vers le métal. Les ions lanthanides se couplent à des modes de résonance multipolaires du métal qui, contrairement au mode dipolaire, ne rayonnent pas d'énergie en champ lointain. L'énergie ainsi transférée au métal est dissipée sous forme de chaleur. En notant Γ_{abs} ce canal d'absorption de l'émission par le plasmon, on a alors une durée de vie de luminescence $\tau = \frac{1}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nr} + \Gamma_{abs}}$ qui est raccourcie par rapport au cas d'un ion luminescent non couplé à une particule métallique. Des variations de temps de vie de l'ordre de 15 % sont en accord avec les données rapportées dans la littérature [9,12].

A proximité du métal, les phénomènes non radiatifs sont donc prédominants. A mesure que l'on s'écarte de la surface métallique, ils s'atténuent fortement et une exaltation de la luminescence peut être observée. Nous allons donc maintenant nous intéresser à des nanostructures présentant des épaisseurs de couronne tampon croissantes.

IV-3. Vers une exaltation de la luminescence

IV-3.1. Description des nanostructures

Les échantillons étudiés dans ce paragraphe présentent des couronnes tampon d'épaisseur ajustée entre 2 et 28 nm. Ils sont notés Or1 à Or5 par ordre croissant de distance tampon. Les nanoparticules sont ensuite recouvertes de silice dopée par des ions euporium. Le taux de dopage est fixé à 10^{20} Eu/cm³ de silice pour tous les échantillons.

On a vu au chapitre II que quelques nanoparticules de silice n'enrobant aucun cœur métallique se forment systématiquement en suspension aux côtés des cœur-couronnes. Après dépôt des coquilles dopées, certaines particules luminescentes ne contiendront donc aucun cœur d'or et vont contribuer à un fond continu de luminescence. Afin de réaliser une étude comparative des échantillons en fonction des distances de couplage entre cœur métallique et ions luminescents, il est nécessaire de s'assurer que ce fond continu présente une intensité comparable pour tous les monolithes. Les différences d'intensité observées pourront alors être discutées en termes d'efficacité du couplage entre ions lanthanides et cœur métallique. Par conséquent, nous avons choisi d'ajouter exactement la même quantité de TEOS et de chlorure d'euporium dans les cinq échantillons, par ajouts successifs toutes les 24 heures, conformément au protocole détaillé au chapitre II. De cette manière, on peut considérer que la même proportion d'ions lanthanides se dépose autour des germes de silice pour tous les échantillons.

La même quantité de précurseur de silice étant introduite dans des suspensions contenant des nanoparticules recouvertes d'épaisseurs de silice tampon croissantes de Or1 à Or5, les coquilles dopées présenteront quant à elles des épaisseurs décroissantes dans le même ordre. Les épaisseurs déterminées par MET sont rapportées dans Tableau IV-1, et illustrées sur la Figure IV-9.

Tableau IV-1: Caractéristiques des nanostructures de l'étude, du type (Au ou creux) $@SiO_2@SiO_2:Eu$ ($50@x@y:10^{20}$), d'après les observations MET.

Echantillons	Epaisseur tampon x (nm)	Epaisseur de silice dopée y (nm)
Or1	2	20
Or2	10	17
Or3	18	13
Or4	25	10
Or5	28	9

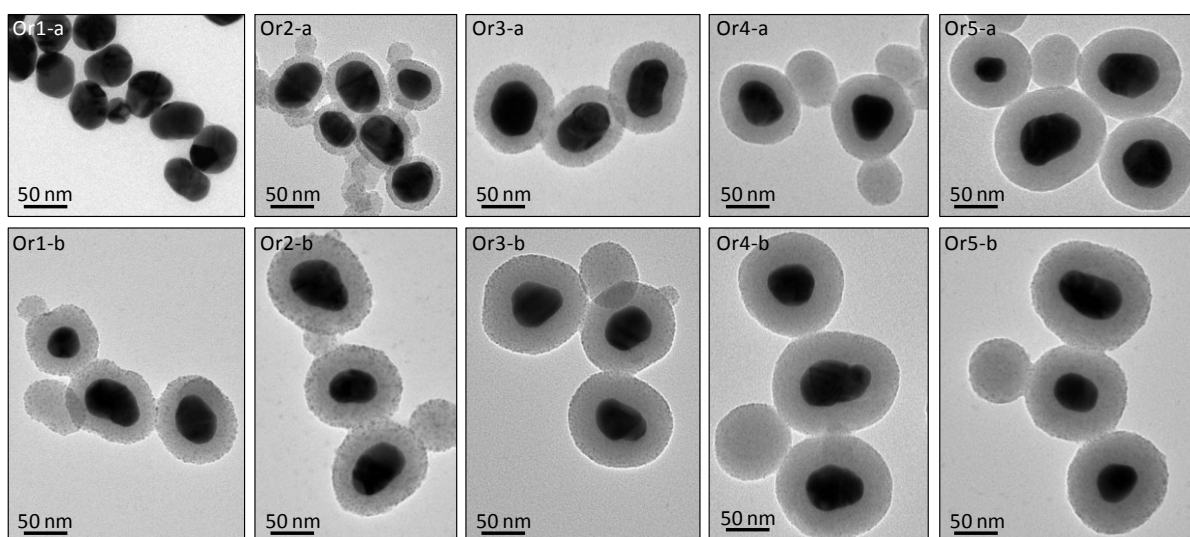


Figure IV-9: Clichés MET des nanostructures Or1 à Or5 avant (a) et après (b) dépôt de la couronne de silice dopée externe.

Une fois les nanostructures cœur-couronne synthétisées, les suspensions sont lavées par centrifugation et séparées en deux lots, de la même manière qu'au paragraphe IV-2.1. Les monolithes CN1-5 sont dopés par les nanostructures obtenues par dissolution aux cyanures des cœur-couronnes Or1-5 respectivement.

La dissolution des cœurs métalliques est réalisée en présence de 50 équivalents de cyanures. Les spectres d'absorption des suspensions confirment une dissolution de plus de 90 % des cœurs métalliques. Cependant, la structure des nanoparticules est nettement affectée au cours de la réaction. La plupart apparaissent effondrées, comme le montre à titre indicatif la Figure IV-10. Certaines présentent également des couronnes de silice très fines, traduisant une probable dissolution partielle de la silice. Il est donc envisageable qu'une partie des dopants soient relargués en solution lors de la dissolution, et éliminés lors des lavages. Le fait que les échantillons de cette série n'aient pas résisté à l'étape de dissolution aussi bien que les nanostructures habituelles est surprenant et n'a pas été expliqué à ce jour.

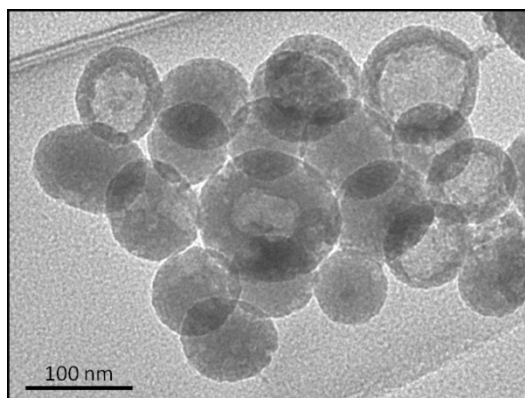


Figure IV-10: Cliché MET des nanostructures CN5 après dissolution des cœurs métalliques par les ions cyanures.

Nous disposons donc finalement de dix monolithes qui, après recuit à 600 °C, ont été analysés par émission et déclin de luminescence.

IV-3.2. Propriétés optiques

Les spectres d'émission des monolithes Or1-5 et CN1-5 ont été enregistrés sous excitation à 532 nm et 465 nm. Pour chaque échantillon, la mesure est répétée 3 fois lors de 3 séances différentes au cours desquelles la poudre est de nouveau broyée et tassée dans la plaque d'aluminium. Les intensités moyennes ainsi obtenues sont rapportées sur la Figure IV-11 pour une excitation à 532 nm. Un comportement identique est observé sous excitation à 465 nm.

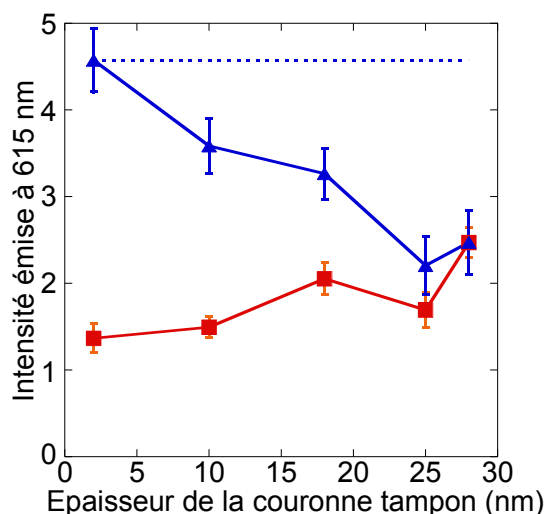


Figure IV-11: Intensités émises à 615 nm sous excitation à 532 nm pour les monolithes dopés par des nanostructures métalliques (Or1-5, en rouge) ou creuses (CN1-5, en bleu). La « meilleure référence » CN1, telle que définie dans le texte, est identifiée par une ligne pointillée bleue.

De manière inattendue, les cinq échantillons de référence CN1 à CN5 présentent des intensités émises différentes, alors que le protocole de synthèse impose une quantité d'ions euprôm identique dans tous les échantillons. Ceci est attribué à **une dissolution partielle de la portion la plus externe de la couronne de silice dopée**, qui conduit au relargage d'une partie des ions luminescents dans la solution. Dans des conditions opératoires de dissolution identiques, les particules présentant des couronnes plus épaisses exposent une plus grande surface externe et sont donc plus sensibles à une éventuelle dissolution. L'intensité

décroissante du signal de luminescence de CN1 à CN5 pourrait donc provenir du relargage d'une quantité d'ions euporium croissante. Cette hypothèse n'a néanmoins pas pu être confirmée par les observations MET. Parmi ces cinq références, CN1 est celle qui se rapproche le plus des taux de dopage en euporium des nanostructures dopées or. Dans la suite, les intensités émises par les monolithes Or1-5 seront donc systématiquement comparées à cette « meilleure référence » CN1.

Par rapport à cette « meilleure référence » CN1, **une extinction partielle de la luminescence de l'euporium** est observée en présence de cœurs métalliques **quelque soit l'épaisseur de la couronne tampon entre 2 et 28 nm**. L'importance de cette extinction semble diminuer légèrement à mesure que la distance de couplage entre le cœur métallique et les ions euporium augmente : 70 % pour 2 nm de coquille tampon, contre 46 % pour 28 nm. De manière surprenante, l'échantillon Or0 présentait seulement 50 % d'extinction par rapport à CN0, pour une épaisseur de silice tampon de 2 nm. Cet écart d'ordre de grandeur d'extinction entre les deux séries est attribué à la nature différente du réseau de silice. Pour Or0 et CN0, les couronnes de silice sont obtenues par condensation de l'excès de silicates de sodium sans lavage préalable des suspensions. Des ions sodium, connus pour être des modificateurs de la silice, sont donc incorporés dans les coquilles et il se peut que le réseau soit moins dense. Ceci pourrait induire un relargage plus important des ions lanthanides dans CN0 au cours de l'étape de dissolution des cœurs métalliques, par rapport aux couronnes de silice de la série CN1-5 obtenues par condensation du TEOS. Le signal d'émission de CN0 serait ainsi moins intense, et l'extinction de luminescence moins importante. Aucune différence significative de durée de vie de luminescence n'est mise en évidence entre les monolithes Or1-5 et CN1-5. En raison des faibles taux de dopage mis en œuvre, les signaux sont très faibles et des différences de temps de vie de 15 % ne seraient pas nécessaires identifiables.

Une extinction de luminescence pour des distances de couplage si élevées a parfois été rapportée dans la littérature [12,13]. Elle est généralement attribuée, tout comme l'extinction à très courte distance, à l'ouverture de canaux de désexcitation non radiative vers le métal. Aucun modèle théorique ne permet cependant d'expliquer un tel comportement à de si grandes distances de couplage [7,8,12]. Certains auteurs ont proposé que la présence du cœur métallique puisse modifier l'efficacité de peuplement du niveau émetteur 5D_0 de l'euporium, mais aucune preuve expérimentale convaincante n'a été apportée pour étayer cette hypothèse [12].

Contrairement à la majorité des études d'exaltation de luminescence, généralement conduites sur particule unique ou sur des films minces dopés, nos échantillons se présentent sous la forme de matrices épaisses. Afin d'être recueilli sur le détecteur, le signal d'émission de l'euporium doit sortir du matériau, et est susceptible d'interagir avec de nombreuses nanoparticules métalliques, même si elles ne sont pas situées dans le champ proche optique de l'ion lanthanide. La Figure IV-12 montre que la résonance plasmon des nanosphères d'or de 50 nm de diamètre est suffisamment élargie pour recouvrir la bande d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ des ions euporium (III). Une **ré-absorption du signal d'émission à 615 nm par les nanosphères d'or** est donc tout à fait envisageable. Cette hypothèse est d'autant plus réaliste que les particules métalliques présentent des sections efficaces d'absorption près de 10^8 fois supérieures aux sections efficaces d'émission des ions euporium : elle est de l'ordre de 10^{-14} cm² pour des nanosphères de 50 nm de diamètre [14], contre 10^{-22} cm² pour les ions

euprimum [15]. Le signal émis par l'euprimum est donc en grande partie ré-absorbé par les particules métalliques, et seule une petite proportion des désexcitations radiatives contribuent effectivement au signal recueilli sur le détecteur.

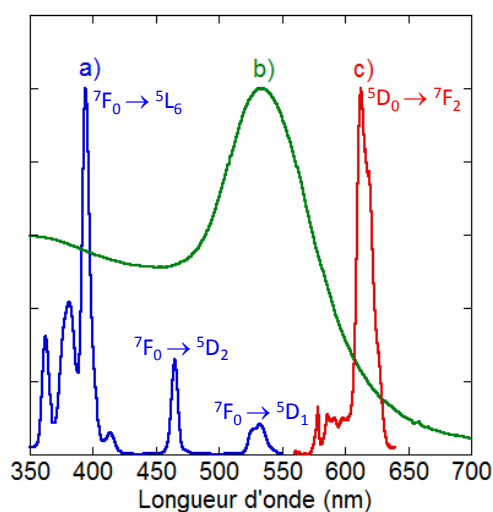


Figure IV-12: Intensités normalisées a) du spectre d'excitation à 615 nm des ions euprimum (III) dans la silice ; b) de la résonance plasmon de nanosphères d'or de 50 nm de diamètre ; et c) du spectre d'émission des ions euprimum (III) dans la silice sous excitation laser à 532 nm

Pour vérifier cette hypothèse, des nanostructures métalliques non luminescentes enrobées de 40 nm de silice pure ont été réalisées et incorporées dans un monolithe dopé en masse par 10^{17} Eu/cm³ de silice. Dans un tel échantillon, les ions euprimum sont distants d'au minimum 40 nm de la surface des particules métalliques. Statistiquement, la majorité des ions lanthanides est cependant encore plus éloignée des cœurs d'or, de sorte que l'on peut considérer qu'il n'y a aucun couplage en « champ proche » entre les ions luminescents et les nanosphères. L'intensité du signal d'émission à 615 nm est présentée sur la Figure IV-13 pour différents taux de dopage en or.

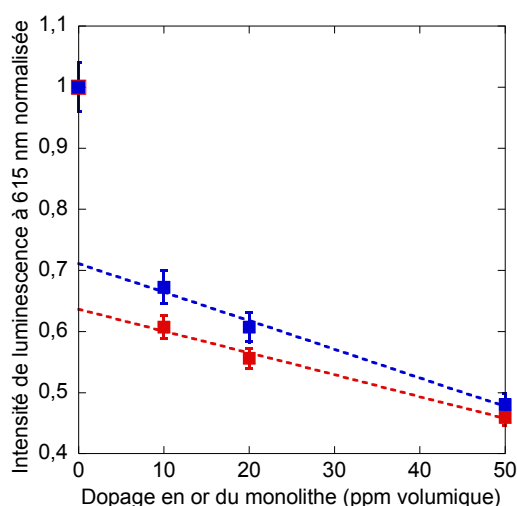


Figure IV-13: Intensité de luminescence émise à 615 nm sous excitation à 465 nm (rouge) et 532 nm (bleu) pour un monolithe dopé à 10^{17} Eu/cm³ de silice contenant des proportions variables de nanoparticules d'or recouvertes d'une couronne de 40 nm de silice pure. Les intensités sont normalisées par rapport au signal d'un monolithe non dopé en or. Les lignes pointillées représentent des guides linéaires pour les yeux.

L'intensité émise par les ions euporium chute en présence de nanoparticules métalliques. Au-delà de 10 ppm volumique en or, l'intensité décroît linéairement avec le taux de dopage en or. Ceci témoigne d'une ré-absorption de la luminescence de l'euporium par les particules métalliques et confirme notre hypothèse précédente. De manière surprenante, en l'absence de particules métalliques, le signal d'émission s'éloigne nettement de la tendance linéaire précédente. Ceci pourrait provenir d'une excitation plus efficace des ions euporium en l'absence de cœur d'or. La présence des particules métalliques dans le monolithe est en effet susceptible d'induire l'absorption ou la diffusion d'une partie de la radiation incidente à 532 nm, qui n'est alors plus disponible pour exciter les ions euporium. D'après les données de la Figure IV-13, pour un taux de dopage en or de 20 ppm volumique, les contributions combinées de **l'absorption par les particules d'or d'une partie de la radiation excitatrice à 532 nm, et d'une partie de la luminescence émise par les ions euporium à 615 nm, contribuent à une extinction de la luminescence de près de 40 %**.

Sur la Figure IV-11, l'extinction de luminescence par rapport à l'échantillon CN1 avait été évaluée entre 70 et 46 % selon la distance de couplage. Cette extinction provenant de l'absorption par les particules d'or à hauteur de 57 à 87 % ; seuls 43 à 13 % de l'extinction est réellement attribuable au couplage non radiatif en « champ proche » optique entre les ions luminescents et la particule métallique. L'ouverture de canaux de désexcitation non radiative vers le métal n'est efficace qu'à proximité immédiate du métal. A cette contribution se superposent l'absorption par les nanoparticules d'or d'une partie de la radiation excitatrice à 532 nm, et l'absorption d'une partie du signal de luminescence effectivement émis par les ions euporium à 615 nm. L'essentiel de l'extinction provient donc en réalité d'interactions en « champ lointain » entre les particules métalliques et les signaux d'excitation ou de luminescence. Pour des distances de couplage faibles entre les ions luminescents et les particules métalliques, les deux effets s'ajoutent et l'extinction du signal de luminescence est importante. Pour des distances de couplage plus grandes, les désexcitations non radiatives sont *a priori* moins probables et l'extinction, principalement due aux phénomènes d'absorption au niveau des particules d'or, est moins importante.

IV-3.3. Discussion

Aucune exaltation de la luminescence des ions euporium n'est donc observée par couplage aux nanosphères d'or. L'exaltation du champ local autour des nanoparticules d'or sphériques est probablement insuffisante pour contrebalancer les deux phénomènes d'extinction mis en évidence précédemment. Des calculs numériques ont été réalisés à l'ICB à Dijon sur un modèle simple consistant en un ion euporium couplé à une particule métallique unique. Les désexcitations non radiatives vers le plasmon sont prises en compte, et s'avèrent effectivement prépondérantes à très courte distance quelque soit le système d'étude. Le taux de décroissance radiatif est évalué à partir du vecteur de Poynting du système global et tient compte à la fois de l'émission directe par les ions luminescents et de la diffusion par la particule métallique.

Dans le cas optimal d'une orientation perpendiculaire du dipôle émetteur par rapport à la surface métallique, le modèle prédit un facteur d'exaltation maximal de 5 à une distance de 7 nm du cœur métallique. Pour rendre compte le plus fidèlement possible des résultats expérimentaux, il est néanmoins nécessaire de tenir compte d'une part de l'orientation aléatoire des dipôles luminescents par rapport à la surface métallique ; et d'autre part de la

distribution de positions accessibles aux ions euprium. En effet, les couronnes de silice dopée ont une épaisseur de 10 à 20 nm, et seuls quelques ions lanthanides sont effectivement à une distance optimale du cœur métallique. La Figure IV-14 montre qu'en tenant compte de toutes les orientations possibles pour le dipôle luminescent, le facteur d'exaltation atteint **au maximum 1,1 à 7 nm de la surface métallique**. Il semble donc évident qu'en ajoutant au modèle une répartition aléatoire des ions luminescents dans une coquille d'épaisseur non nulle, aucune exaltation de luminescence ne sera prédite théoriquement.

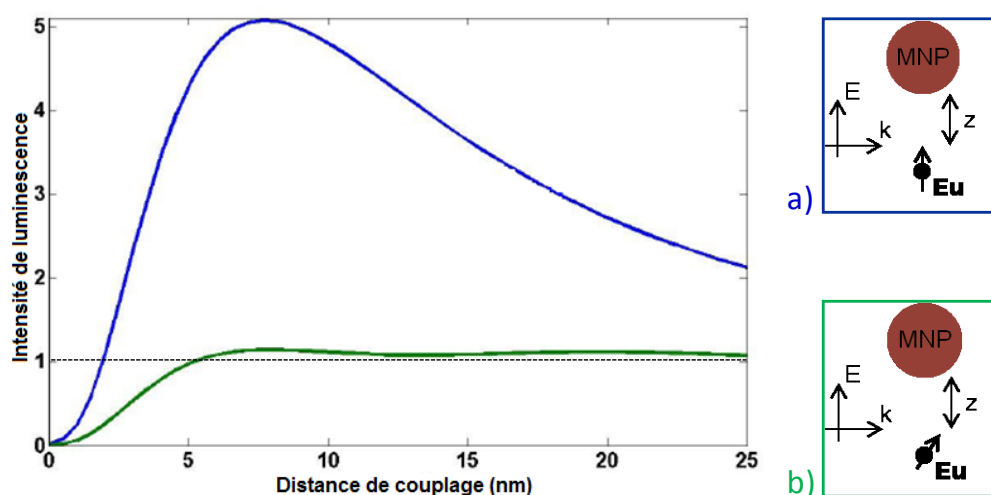


Figure IV-14: Intensité du signal de luminescence à 620 nm d'un ion euprium en fonction de la distance de couplage avec une nanoparticule d'or sphérique de 50 nm de diamètre pour a) (bleu) une orientation perpendiculaire du dipôle émetteur par rapport à la surface métallique, et b) (vert) une moyenne sur toutes les orientations possibles pour le dipôle. L'intensité de luminescence est normalisée par rapport à un dipôle émetteur isolé dont le signal est représenté par une ligne pointillée noire. Le système est excité à 550 nm. Le champ électrique est polarisé linéairement suivant z et se propage dans la direction du vecteur d'onde k. Calculs réalisés à l'ICB.

Les nanosphères d'or ne permettent donc pas d'exalter la luminescence des ions euprium. Des nanoparticules anisotropes pourraient présenter de meilleurs facteurs d'exaltation du champ local, notamment à leurs extrémités. Cependant, comme évoqué au chapitre II, dans le cas de l'enrobage par une coquille de silice dopée en ions lanthanides, la majorité des émetteurs se situe en fait sur les faces latérales du nanobâtonnet. L'exaltation est quant à elle principalement confinée au niveau des pointes, comme le montre la Figure IV-15. Sur les bords du bâtonnet, le facteur d'exaltation du champ électromagnétique est proche de 1, voire même inférieur pour certaines orientations du dipôle émetteur, de sorte que le bilan d'exaltation de la luminescence est globalement défavorable. Afin de modéliser au mieux les propriétés optiques des nanostructures multicouches, il est donc nécessaire de calculer des facteurs d'exaltation moyennés sur toutes les positions et toutes les orientations prises par les ions lanthanides.

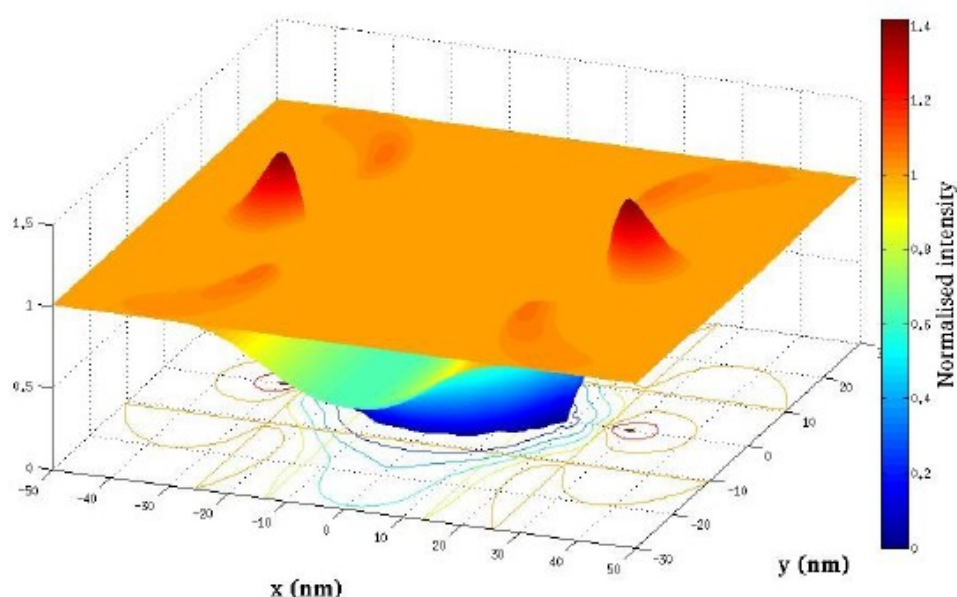


Figure IV-15: Cartographie de l'exaltation de la luminescence à 1550 nm d'un ion erbium excité à 800 nm à proximité d'un nanobâtonnet d'or de 10 nm de large pour 36 nm de long. L'orientation du dipôle émetteur est aléatoire. La direction x correspond au grand axe du bâtonnet, la direction y à la dimension transversale, et la direction z à l'intensité de l'exaltation. Les zones d'exaltation ($I > 1$) et d'extinction ($I < 1$) sont délimitées par un plan horizontal orange. Calculs réalisés à l'ICB.

Le modèle théorique illustré sur la Figure IV-14 prédit bien l'absence d'exaltation par des nanosphères d'or. Pour autant, il ne prédit aucune extinction pour des distances de couplage de plus de 7 nm. Pour les échantillons Or2 à Or5, qui présentent plus de 10 nm de coquille tampon, l'extinction de luminescence peut donc être totalement attribuée à une ré-absorption de la luminescence par les particules métalliques du monolithe. Cet effet est grandement sous-estimé par le modèle théorique qui considère le couplage d'un ion lanthanide avec une unique particule d'or.

Il peut donc être intéressant d'utiliser des nanobâtonnets d'or afin de tirer profit des effets de pointe. Nous avons vu au chapitre II que la résonance plasmon des nanobâtonnets de rapport d'aspect 3 est accordée avec l'absorption des ions néodyme et erbium. Les modèles théoriques prédisent une meilleure exaltation de la luminescence lorsque l'émission est décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la résonance plasmon [6,16,17]. Les calculs numériques menés à l'ICB ont récemment montré qu'un décalage de 200 nm semble être optimal. La Figure IV-16 montre que dans le cas de nanobâtonnets de rapport d'aspect 3,6, l'exaltation maximale est de 3 pour un ion émettant à 1000 nm. De plus, on voit sur la Figure IV-17 que le signal de luminescence est exalté dans une zone plus large autour du nanobâtonnet, de sorte que le bilan global moyenné sur toutes les positions peut dans ce cas être positif. Un tel ion pourrait par exemple être le néodyme pour lequel la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ émet à 1075 nm.

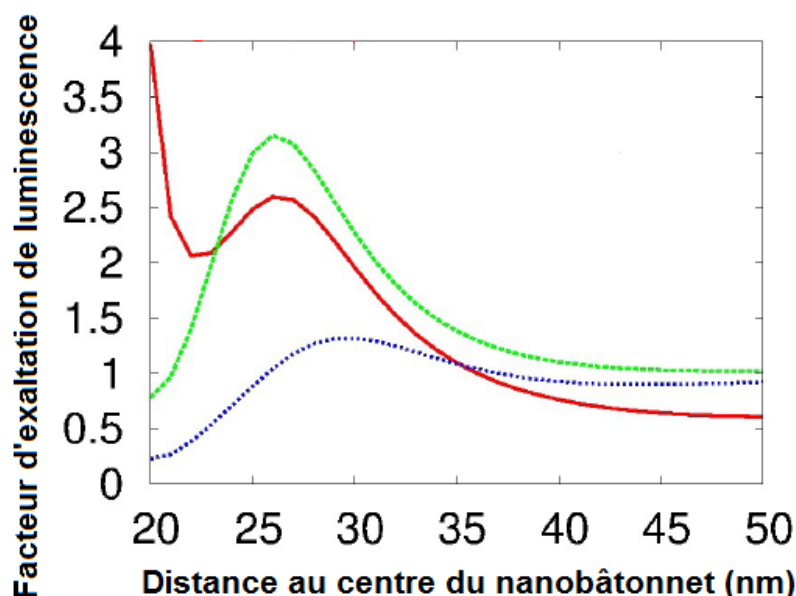


Figure IV-16: Facteur d'exaltation de la luminescence en fonction de la distance entre l'ion lanthanide et le centre du nanobâtonnet pour un ion émettant à 800 nm (rouge), 1000 nm (vert) et 1550 nm (bleu). L'ion est positionné à l'extrémité du nanobâtonnet et le facteur d'exaltation est moyenné sur toutes les orientations possibles du dipôle par rapport à la surface métallique. Le nanobâtonnet mesure 10 nm de large pour 36 nm de long (rapport d'aspect 3,6). Le système est excité à 800 nm. Calculs réalisés à l'ICB.

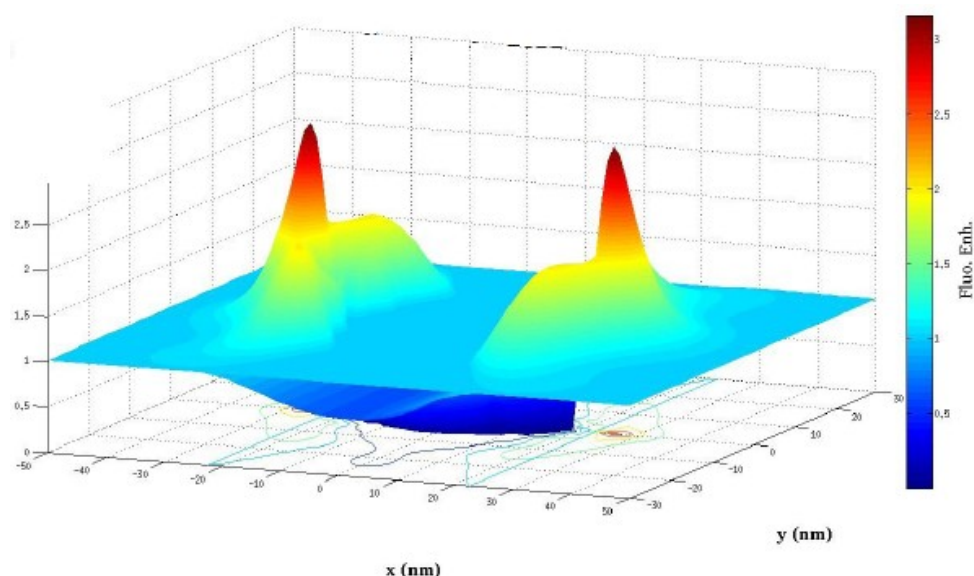


Figure IV-17: Cartographie de l'exaltation de la luminescence à 1000 nm d'un ion erbium excité à 800 nm à proximité d'un nanobâtonnet d'or de 10 nm de large pour 36 nm de long. L'orientation du dipôle émetteur est aléatoire. La direction x correspond au grand axe du bâtonnet, la direction y à la dimension transversale, et la direction z à l'intensité de l'exaltation. Les zones d'exaltation ($I > 1$) et d'extinction ($I < 1$) sont délimitées par un plan horizontal turquoise. Calculs réalisés à l'ICB.

Le couplage entre les ions néodyme et les nanobâtonnets de rapport d'aspect 3 pourrait donc être un système très prometteur. Du fait des difficultés rencontrées pour recuire les monolithes dopés par des nanobâtonnets d'or, et pour détecter la luminescence des ions néodyme, un tel système n'a cependant pas pu être étudié au cours de cette thèse. Nous avons vu au chapitre II qu'à rapport d'aspect constant, des nanobâtonnets de taille plus importante sont susceptibles de mieux amplifier le champ électromagnétique local [16]. De telles nanoparticules pourraient également présenter une meilleure tenue en

température lors des recuits des monolithes. Des calculs numériques sont actuellement en cours à l'ICB afin d'évaluer les facteurs d'exaltation moyens attendus pour un tel système.

Conclusion

Les nanostructures multicouches luminescentes sphériques développées au chapitre II se sont avérées adaptées à une étude de la luminescence de l'euporium. Après incorporation dans un monolithe de silice, leurs propriétés d'émission et de durée de vie de luminescence peuvent être étudiées de manière fiable et robuste. Une forte extinction du signal émis à 615 nm a été mise en évidence pour des épaisseurs de couronne tampon allant de 2 à 28 nm. Aux très faibles distances de couplage, l'extinction est également associée à une diminution des durées de vie d'environ 15 %.

Cette extinction de la luminescence est attribuée à la combinaison de deux effets. Aux distances de couplage inférieures à environ 7 nm, des canaux de désexcitation non radiative des ions euporium s'ouvrent vers le métal. L'énergie ainsi transférée est dissipée sous forme de chaleur. A cette contribution se superposent des phénomènes d'absorption en « champ lointain » par les particules métalliques. Du fait de leurs sections efficaces d'absorption élevées, les cœurs d'or sont susceptibles d'absorber une partie de la radiation excitatrice à 532 nm, et une partie du signal de luminescence des ions euporium à 615 nm. Ceci est favorisé par le recouvrement spectral entre la résonance de plasmon de surface des particules et la bande d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ des ions euporium. Pour des distances de couplage faibles entre les ions luminescents et les particules métalliques (inférieures à environ 10 nm), les deux effets s'ajoutent et l'extinction du signal de luminescence est importante.

Cette étude expérimentale du couplage entre ions euporium et nanosphères d'or a été comparée avec les résultats de calculs numériques menés à l'ICB. La modélisation des nanostructures complètes s'est révélée plus complexe que le modèle classique constitué d'une nanoparticule d'or unique couplée à un dipôle émetteur. Notre étude a notamment mis en évidence la nécessité d'implémenter des moyennes de facteurs d'exaltation sur les différentes orientations et positions des ions lanthanides.

Sur la base de nos observations expérimentales et des calculs menés à l'ICB, il semble maintenant qu'un système prometteur pour exalter la luminescence des ions lanthanides consiste à coupler des nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect 3 avec des ions néodyme. La tenue thermique des nanobâtonnets d'or lors du recuit des monolithes reste toutefois à améliorer.

Bibliographie

1. Eustis, S.; El-Sayed, M.; Aspect ratio dependence of the enhanced fluorescence intensity of gold nanorods: experimental and simulation study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16350.
2. Maurizio, C.; Trave, E.; Perotto, G.; Bello, V.; Pasqualini, D.; Mazzoldi, P.; Battaglin, G.; Cesca, T.; Scian, C.; Mattei, G.; Enhancement of the Er(3+) luminescence in Er-doped silica by few-atom metal aggregates. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 195430.
3. Eichelbaum, M.; Rademann, K.; Plasmonic enhancement or energy transfer? On the luminescence of gold-, silver-, and lanthanide-doped silicate glasses and its potential for light-emitting devices. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2045.
4. Chiasera, A.; Ferrari, M.; Mattarelli, M.; Montagna, M.; Pelli, S.; Portales, H.; Zheng, J.; Righini, G.; Assessment of spectroscopic properties of erbium ions in a soda-lime silicate glass after silver–sodium exchange. *Opt. Mater.* **2005**, *27*, 1743.
5. Pillonnet, A.; Berthelot, A.; Pereira, A.; Benamara, O.; Derom, S.; Colas des Francs, G.; Jurduc, A.-M.; Coupling distance between Eu³⁺ emitters and Ag nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 153115.
6. Bharadwaj, P.; Novotny, L.; Spectral dependence of single molecule fluorescence enhancement. *Opt. Express* **2007**, *15*, 14266.
7. Anger, P.; Bharadwaj, P.; Novotny, L.; Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 3.
8. Colas des Francs, G.; Bouhelier, A.; Finot, E.; Weeber, J. C.; Dereux, A.; Girard, C.; Dujardin, E.; Fluorescence relaxation in the near-field of a mesoscopic metallic particle: distance dependence and role of plasmon modes. *Opt. Express* **2008**, *16*, 17654.
9. Schneider, G.; Decher, G.; Nerambourg, N.; Praho, R.; Werts, M. H. V.; Blanchard-Desce, M.; Distance-dependent fluorescence quenching on gold nanoparticles ensheathed with layer-by-layer assembled polyelectrolytes. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 530.
10. Guo, L.; Guan, A.; Lin, X.; Zhang, C.; Chen, G.; Preparation of a new core-shell Ag@SiO₂ nanocomposite and its application for fluorescence enhancement. *Talanta* **2010**, *82*, 1696.
11. Dulkeith, E.; Morteani, A.; Niedereichholz, T.; Klar, T.; Feldmann, J.; Levi, S.; van Veggel, F.; Reinhoudt, D.; Möller, M.; Gittins, D.; Fluorescence quenching of dye molecules near gold nanoparticles: radiative and nonradiative effects. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 12.
12. Lin, C.; Berry, M. T.; Stanley May, P.; Influence of colloidal-gold films on the luminescence of Eu(TTFA)₃ in PMMA. *J. Lumin.* **2010**, *130*, 1907.
13. Huang, Y.-F.; Ma, K.-H.; Kang, K.-B.; Zhao, M.; Zhang, Z.-L.; Liu, Y.-X.; Wen, T.; Wang, Q.; Qiu, W.-Y.; Qiu, D.; Core–shell plasmonic nanostructures to fine-tune long “Au nanoparticle–fluorophore” distance and radiative dynamics. *Colloids Surf., A* **2013**, *421*, 101.
14. Haiss, W.; Thanh, N. T. K.; Aveyard, J.; Fernig, D. G.; Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4215.
15. Mahato, K. K.; Rai, S. B.; Rai, A.; Optical studies of Eu³⁺ doped oxyfluoroborate glass. *Spectrochim. Acta, Part A* **2004**, *60*, 979.
16. Liaw, J.-W.; Tsai, H.-Y.; Theoretical investigation of plasmonic enhancement of silica-coated gold nanorod on molecular fluorescence. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2012**, *113*, 470.
17. Thomas, M.; Greffet, J.-J.; Carminati, R.; Arias-Gonzalez, J. R.; Single-molecule spontaneous emission close to absorbing nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3863.

Chapitre V: Incorporation des nanostructures dans des fibres optiques

V-1. Procédé MCVD de la société Draka.....	150
V-1.1. Fabrication des fibres optiques silice	150
V-1.2. Apport des nanoparticules aux fibres dopées lanthanides	151
V-2. Incorporation de nanostructures métalliques par procédé MCVD	152
V-2.1. Précipitation <i>in situ</i> de nanoparticules d'or	152
V-2.2. Incorporation de nanostructures pré-synthétisées	155
V-2.3. Bilan des essais de dopage des cœurs de fibres optiques silice MCVD	157
V-2.4. Procédé de réalisation de fibres optiques par voie sol-gel.....	158

Chapitre V: Incorporation des nanostructures dans des fibres optiques

L'objectif final de ce travail de thèse est l'incorporation de nanostructures métalliques dans des fibres optiques industrielles afin d'améliorer les propriétés optiques des fibres de spécialité. Nous nous intéressons en particulier aux amplificateurs optiques à fibres dopées par des ions de terre rare. Dans ce contexte, les nanostructures multicouches luminescentes développées au chapitre II sont particulièrement intéressantes. Outre la possibilité d'exalter la luminescence des ions lanthanides, elles présentent également l'avantage d'être compatibles avec les cœurs silice des fibres optiques.

Nous allons donc nous intéresser à la possibilité d'incorporer des nanoparticules d'or dans les fibres optiques. Draka maîtrise une technologie MCVD, pour *Modified Chemical Vapor Deposition*, de fabrication de fibres optiques silice par dépôt en phase vapeur. Nous nous intéresserons donc au dopage de cœurs de fibres silice MCVD par des particules d'or. Deux voies seront envisagées : la précipitation *in situ* de nanoparticules d'or, et l'incorporation de nanostructures métalliques préformées.

V-1. Procédé MCVD de la société Draka

V-1.1. Fabrication des fibres optiques silice

Il existe différents procédés de fabrication de fibres optiques silice, dont les plus courants procèdent par dépôt d'une couche de silice à partir de gaz réactifs à l'intérieur (MCVD, *Modified Chemical Vapor Deposition*) ou autour d'un barreau de dépôt (OVD, *Outside Vapor Deposition*). Ces procédés mettent en œuvre des températures très élevées, de l'ordre de 2000 °C, afin de densifier la silice, puis d'étirer la fibre. Il est intéressant de noter que certaines éponges de mer sont quant à elle capables de fabriquer à température ambiante des fibres optiques naturelles de près d'un mètre de longueur [1,2]. Dans de telles fibres, les profils d'indice sont obtenus grâce à des dopages variables en matière organique dans la silice. Les groupements organiques sont au contraire à proscrire dans les procédés industriels classiques du fait des très hautes températures mises en œuvre.

La société Draka – Prysmian Group maîtrise une technologie de réalisation de fibres optiques silice par dépôt en phase vapeur MCVD, pour *Modified Chemical Vapor Deposition*. Ce procédé industriel, illustré sur la Figure V-1, comporte cinq étapes.

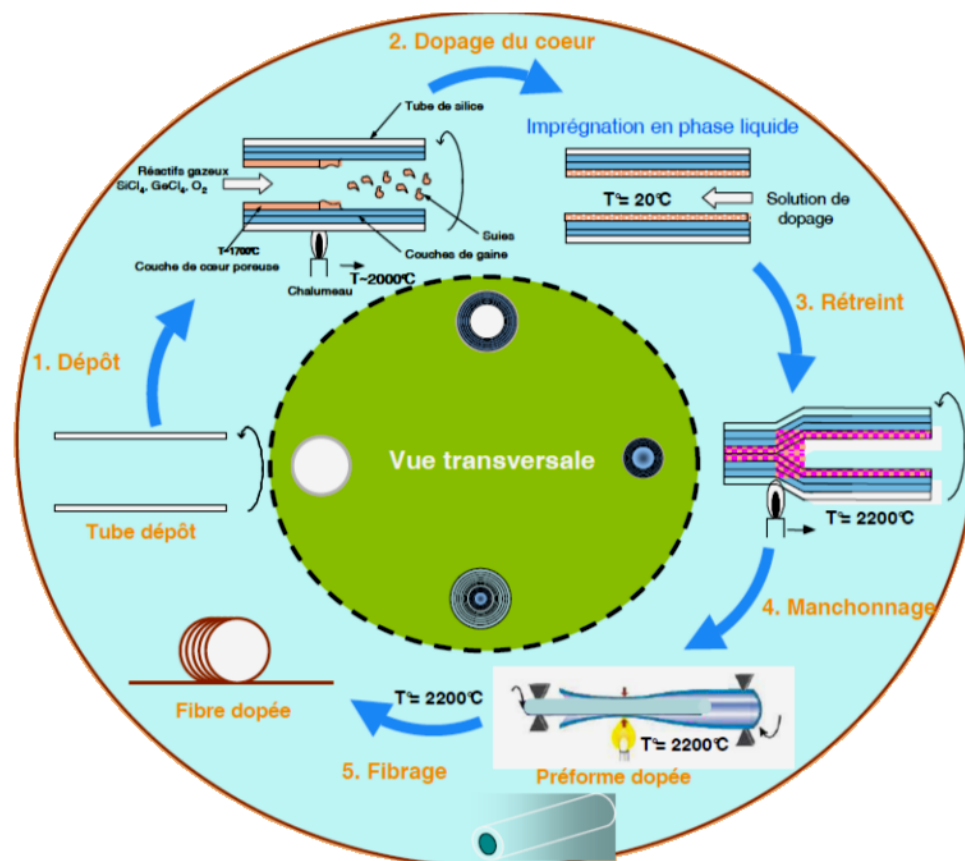


Figure V-1: Procédé MCVD de réalisation de fibres optiques silice, d'après [3].

Dans un premier temps, un barreau creux de silice très pure, mesurant classiquement environ 3 cm de diamètre pour 1 m de long, est placé à l'horizontal sur un tour verrier. Un mélange de précurseurs gazeux, tels que SiCl_4 , GeCl_4 , POCl_3 ou O_2 , est injecté à l'intérieur, tandis qu'un chalumeau à une température de l'ordre de 2000 °C est déplacé le long du **tube de dépôt**. Ceci permet de déposer successivement diverses couches d'oxydes de

compositions chimiques différentes qui constitueront la gaine et le cœur de la future fibre. L'incorporation de germanium et de phosphore permet par exemple d'augmenter l'indice de réfraction de la silice, et est donc mise en œuvre pour réaliser le cœur des fibres. Le schéma de principe de ce dépôt est présenté sur la Figure V-2a. A ce stade, les couches de matériaux de cœur sont poreuses, et l'on peut éventuellement les imprégner par diverses solutions de dopage. C'est notamment ce qui est mis en œuvre pour doper des cœurs de fibres silice en ions erbium (III) pour des applications en télécommunications [4]. **L'imprégnation** est généralement réalisée en statique verticale à température ambiante, et est suivie d'une étape de **vitrification** de la couche de silice à 1700 °C environ.

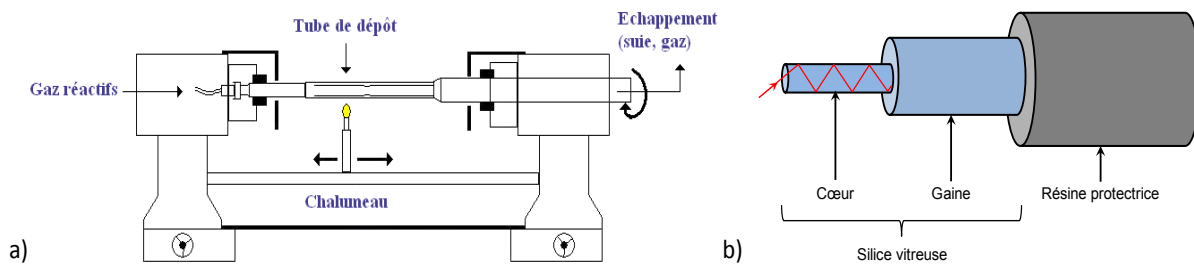


Figure V-2: a) Schéma de principe du dépôt des couches de gaine et de cœur [5] et b) structure finale d'une fibre optique.

On réalise ensuite un **rétreint** du tube de dépôt en effectuant un deuxième passage du chalumeau à près de 2200 °C. Le tube se referme sur lui-même pour donner la préforme primaire, mais il conserve son profil de composition. L'étape suivante, dite de **manchonnage**, consiste à rajouter une couche de silice autour de la préforme pour obtenir le rapport cœur/gaine souhaité pour la fibre.

Enfin, la préforme est placée en haut d'une tour de fibrage de près de 15 mètres de hauteur. L'extrémité inférieure de la préforme est chauffée à environ 2200 °C, et étirée à près d'un kilomètre par minute jusqu'à former plusieurs centaines de kilomètres de fibres. Lors de l'étirage, le profil radial de composition chimique est conservé. La fibre est finalement revêtue d'une résine polymère protectrice, qui l'isole de toute trace d'humidité et assure sa flexibilité. La structure finale de la fibre est représentée sur la Figure V-2b.

V-1.2. Apport des nanoparticules aux fibres dopées lanthanides

Le dopage des cœurs de fibres optiques par des ions de terre rare est classiquement réalisé par imprégnation des couches d'oxyde poreuses par une solution aqueuse de sels d'ions luminescents [4]. Après vitrification, il se forme fréquemment des *clusters* au sein desquels les distances entre ions lanthanides sont fortement réduites. L'extinction de luminescence qui en résulte limite fortement les taux de dopage en ions terre rare accessibles dans les cœurs de fibres optiques. Afin d'augmenter les concentrations en ions luminescents accessibles dans les cœurs de fibre, il est nécessaire de contrôler les distances entre ions dopants et d'éviter leur diffusion lors du fibrage. Pour ce faire, une **technologie « nanoparticules »** a été développée ces dernières années par Draka conjointement avec le LCMCP.

Des nanoparticules d'oxydes sont tout d'abord synthétisées par voie sol-gel et dopées de manière contrôlée par des ions lanthanides. Elles sont ensuite incorporées dans le cœur des fibres optiques par imprégnation du poreux par une suspension colloïdale stable. Il a ainsi été montré que l'incorporation de nanoparticules d'alumine dopées par des ions

erbium favorise la bonne répartition des dopants dans le cœur de la fibre en limitant leur diffusion [6]. Ceci se traduit par une plus faible extinction de la luminescence par *up-conversion* aux forts taux de dopage [7].

La principale difficulté de cette technologie réside dans la tenue des nanoparticules lors du procédé de fibrage. Afin de tirer profit de la localisation contrôlée des ions au sein des nanostructures, il est en effet nécessaire de s'assurer de l'intégrité structurale et morphologique des particules au cours de la vitrification et de l'étréage. Du fait des faibles taux de dopage en particules généralement mis en œuvre, une observation directe par MET est impossible. L'intégrité des particules d'alumine est cependant mise en évidence indirectement par l'amélioration des propriétés optiques des fibres dopées.

L'incorporation de nanoparticules métalliques par MCVD est donc particulièrement délicate. Les rares exemples rapportés dans la littérature concernent la précipitation *in situ* de sels d'or après imprégnation du cœur poreux [8]. Cette méthode ne permet pas de contrôler la dispersion de taille et de forme des particules obtenues. Dans le contexte de l'exaltation de la luminescence des ions lanthanides, ce procédé exclut également tout contrôle de la distance entre les ions luminescents et le cœur métallique.

Le dopage des cœurs de fibres optiques par les nanostructures multicouches luminescentes développées au cours de cette thèse nécessite donc d'incorporer des nanoparticules pré-synthétisées. A notre connaissance, ceci n'a jamais été réalisé dans le cadre d'un procédé industriel par MCVD. Quelques exemples d'incorporation de nanoparticules d'or dans des fibres optiques microstructurées obtenues par voie sol-gel ont cependant été décrits [9]. Ce procédé de réalisation de fibres optiques sera brièvement évoqué à la fin de ce chapitre.

V-2. Incorporation de nanostructures métalliques par procédé MCVD

Deux stratégies de dopage des cœurs de fibres optiques silice MCVD par des nanoparticules d'or ont été mises en œuvre au cours de cette thèse :

- **la précipitation *in situ*** de nanoparticules métalliques après imprégnation du poreux de silice par une solution de sel d'or ;
- **l'incorporation de nanostructures multicouches** préalablement synthétisées par imprégnation du poreux de silice.

V-2.1. Précipitation *in situ* de nanoparticules d'or

La réduction *in situ* de sels métalliques après imprégnation est régulièrement mise en œuvre pour doper des matrices poreuses d'oxydes, notamment afin de réaliser des catalyseurs supportés [10–12]. Différents réducteurs comme l'ammoniaque [12,13], l'urée [10,12,14] ou le borohydrure de sodium [11] peuvent être utilisés pour réduire l'or (III) en or métallique. Ils nécessitent une seconde imprégnation du cœur poreux en phase liquide. Dans notre cas, cela conduit inévitablement à la désorption des ions Au^(III), et ce malgré un séchage préalable du poreux de silice à 60 °C pour fixer les dopants. Nous avons donc choisi d'utiliser **un réducteur en phase gazeuse**, à savoir le dihydrogène sous forme d'un mélange à 4 % dans l'argon, le Noxal 4®. Cette méthode de réduction est parfaitement compatible avec le procédé MCVD industriel.

Des tests préliminaires ont été mis en œuvre au laboratoire sur des tubes de dépôt d'une dizaine de centimètres de longueur. L'imprégnation du poreux est réalisée durant quatre heures en statique verticale après remplissage de tout le volume interne du tube de dépôt par une solution aqueuse de HAuCl_4 à 25 ppm volumique en or ($[\text{Au}] = 2,5 \text{ mmol/L}$). La solution est ensuite retirée et le tube est séché quelques heures à 40 °C. Aucun lavage du poreux n'est réalisé afin d'éviter la désorption des ions Au (III). Après deux heures de traitement thermique à 500 °C sous flux de Noxal 4®, le poreux de silice apparaît rosé, signe de la formation de nanoparticules d'or de forme probablement sphérique. Cette procédure a été reproduite avec succès chez Draka sur des tubes de dépôt de près d'un mètre de longueur. A la suite de la réduction sous Noxal 4®, un échantillon de silice poreuse a été prélevé par grattage de l'intérieur du tube de dépôt. La Figure V-3 montre que des nanoparticules d'or de forme globalement sphérique et de diamètre moyen 50 nm sont présentes dans le poreux de silice. Le faible taux de dopage en or dans le poreux ne permet cependant d'observer qu'un nombre très restreint de particules.

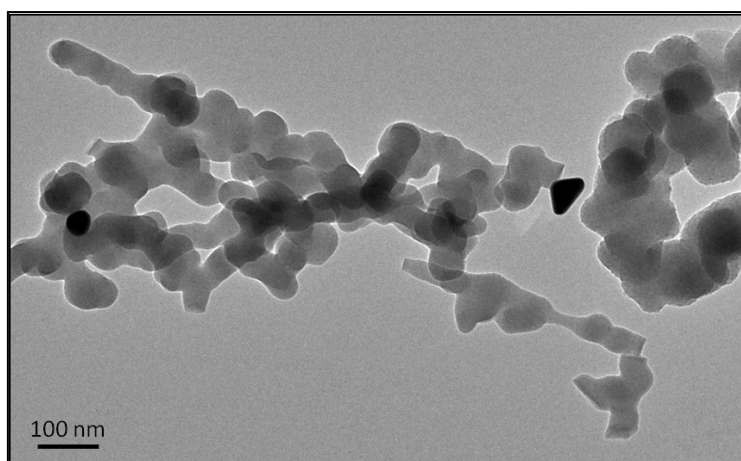


Figure V-3: Cliché MET d'un poreux de silice imprégné par une solution de HAuCl_4 à 25 ppm volumique après réduction sous Noxal 4® chez Draka.

La couche de silice poreuse ainsi obtenue est ensuite vitrifiée et rétreinte pour former la préforme primaire. Une rondelle découpée dans cette préforme primaire a pu être caractérisée par spectroscopie d'absorption au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML). Le spectre d'absorption présenté sur la Figure V-4 montre une bande vers 530 nm attribuable à la résonance plasmon de nanoparticules d'or d'environ 50 nm de diamètre. Le décrochement vers 490 nm, présent également sur le spectre de la gaine de silice avec une intensité moindre, est attribué à un artefact de mesure. Ces observations n'ont pas pu être confirmées par microscopie électronique du fait du très faible taux de dopage en or dans le cœur, ainsi que de la grande quantité de silice de gaine enrobant le cœur dopé. **Il semble néanmoins que les particules métalliques soient conservées après l'étape de rétreint.**

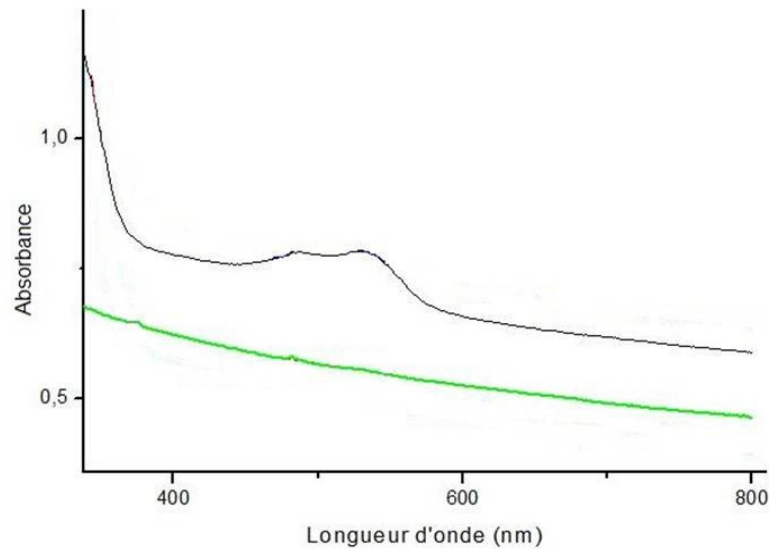


Figure V-4: Spectre d'absorption d'une rondelle de préforme primaire au niveau de la gaine de silice non dopée en or (vert) et du cœur de silice dopé en or par imprégnation par une solution de HAuCl_4 à 25 ppm volumique et réduction sous Noxal 4® (noir).

Après fibrage de la préforme primaire, aucune confirmation de la présence des nanoparticules d'or dans le cœur de la fibre n'a pu être obtenue, ni par spectroscopie d'absorption, ni par dosage chimique. Il est donc possible que les nanoparticules d'or aient été détruites par évaporation, ou déformées lors de l'étirage de la fibre. En raison des faibles taux de dopages théoriques en or attendus dans la fibre, il est également possible que les techniques de caractérisation mises en œuvre ne soient pas assez sensibles.

Nous nous sommes donc intéressés à des taux de dopage en or plus importants. Après imprégnation par une solution de **HAuCl_4 à 500 ppm volumique** ($[\text{Au}] = 50 \text{ mmol/L}$) et réduction sous Noxal 4®, le poreux vitrifié présente une forte coloration rouge-orangée. Afin de caractériser plus complètement les nanoparticules d'or obtenues avant rétreint, la couche de cœur vitrifiée est dissoute par une solution de fluorures à 8 mol/L, obtenue par dissolution de NH_4HF_2 dans l'eau. Après 2 heures d'imprégnation verticale sous agitation magnétique, la suspension récupérée est très fortement colorée. La Figure V-5a montre que la portion inférieure du tube de préforme est incolore après ce traitement, preuve que la silice du cœur dopé a été entièrement dissoute par les fluorures. Le spectre d'absorption de la suspension, présenté sur la Figure V-5b, montre que la résonance plasmon est maximale à 570 nm et élargie jusqu'à plus de 900 nm. D'après les calculs numériques réalisés à l'ICB, une telle bande d'absorption pourrait correspondre à une distribution de nanoparticules d'or d'environ 180 nm de diamètre. Les clichés MET de la Figure V-5c présentent des particules de taille moyenne de l'ordre de 200 nm, mais très polydisperses en taille.

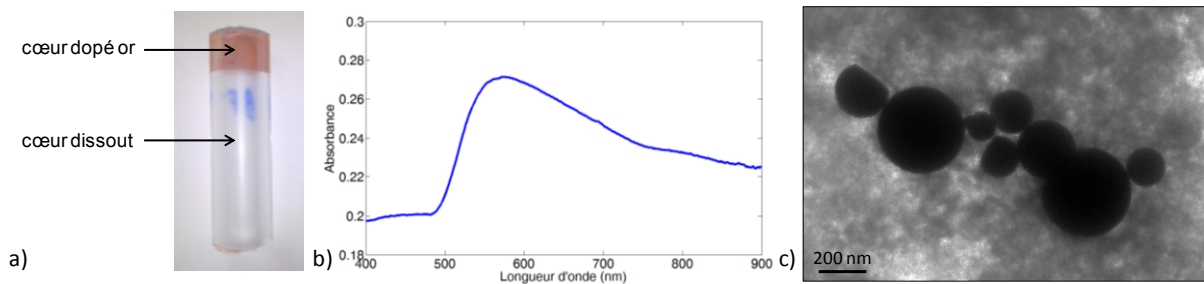


Figure V-5: a) Tube de dépôt creux vitrifié après dissolution de la portion inférieure du cœur dopé par une solution de fluorures. b) Spectre d'absorption et c) cliché MET de la suspension ainsi récupérée.

A un taux de dopage en or si important, le tube vitrifié est très difficile à rétreindre du fait du caractère réfractaire conféré au verre par les particules métalliques : une température de travail significativement plus élevée est nécessaire. Ce phénomène reste à ce jour mal compris. Malgré une adaptation de la composition chimique du cœur de silice afin d'abaisser sa température de fusion, l'évaporation de la silice prédomine toujours sur le rétreint, si bien qu'aucune préforme primaire de dimension convenable, et *a fortiori* aucune fibre, n'ont pu être obtenues. Un échantillon de préforme de quelques centimètres de longueur a toutefois pu être rétreint. Les spectres d'absorption réalisés au LPCML sur une rondelle de cette préforme primaire présentent une résonance plasmon d'allure identique à celle de la Figure V-5b. L'intégrité des particules d'or est donc conservée lors de cette étape. Afin de vérifier qualitativement la tenue des particules lors d'une étape d'étirage à chaud, l'échantillon de préforme primaire est étiré d'un facteur 3, très inférieur aux taux d'étirage mis en œuvre lors du fibrage. La résonance plasmon des particules d'or est toujours identifiable sur les spectres d'absorption et présente une fois de plus une allure identique à celle de la Figure V-5b. Aucune anisotropie significative des particules n'est notamment mise en évidence.

Bien que nous n'ayons pas pu vérifier la bonne tenue des nanoparticules métalliques au cours du procédé complet de fibrage, ce protocole simple et rapide d'imprégnation a confirmé la possibilité de réaliser une fibre à partir d'un poreux faiblement dopé en nanoparticules d'or. Aux taux de dopage en or trop élevés pour rétreindre le tube de dépôt, la vitrification reste possible et n'altère pas significativement les particules métalliques.

Nous allons maintenant nous intéresser au dopage du cœur poreux par des nanostructures métalliques multicouches.

V-2.2. Incorporation de nanostructures pré-synthétisées

La faisabilité de l'imprégnation d'un poreux MCVD par des nanoparticules d'oxyde a été démontrée dans le cas de nanoparticules d'alumine d'une dizaine de nanomètres de diamètre obtenues par voie sol-gel [6,15]. Dans notre cas, les nanostructures multicouches peuvent mesurer jusqu'à 120 nm de diamètre. L'imprégnation reste envisageable du fait de la mésoporosité de la couche de silice. Le cliché de microscopie électronique à balayage de la Figure V-6 montre que le poreux se présente sous la forme de sphères de silice d'une centaine de nanomètres de diamètre organisées en filaments. On observe une large macroporosité entre les filaments, de sorte que l'imprégnation par des nanostructures multicouches est envisageable.

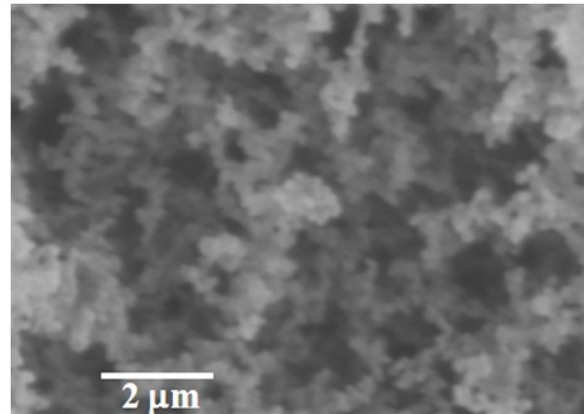


Figure V-6: Cliché de microscopie électronique à balayage à canon à émission de champ (SEM-FEG) du poreux de silice.

Les tests préliminaires étant réalisés avec des nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre enrobées de 2 nm de silice pure, le poreux est imprégné par une suspension aqueuse de nanostructures. A terme, l'incorporation de particules enrobées de couronnes de silice plus épaisses nécessitera l'utilisation d'un solvant eau/éthanol permettant de stabiliser les suspensions. Afin d'atteindre des taux de dopage convenables en or dans les cœurs de fibres, **des suspensions concentrées à 140 ppm volumique en or** sont utilisées. Elles sont obtenues par concentration des suspensions obtenues au paragraphe II-4.4. (environ 2,5 ppm volumique en or) sur une cellule d'ultrafiltration. A de telles concentrations en nanoparticules (environ $2,5 \times 10^{15}$ particules/L), la stabilité de la suspension est limitée et l'imprégnation doit être réalisée dans les quelques jours qui suivent l'étape de concentration.

Après imprégnation verticale, le poreux est coloré et difficile à rétreindre. Il est nécessaire de modifier la composition chimique du cœur afin d'abaisser sa température de fusion. Des cœurs de silice dopée par du phosphore sont donc utilisés en remplacement des cœurs dopés au germanium. Le spectre d'absorption d'une rondelle de préforme primaire obtenue après rétreint est présenté sur la Figure V-7. Il présente clairement une bande d'absorption vers 550 nm, attribuable à la résonance plasmon de nanoparticules d'or d'une cinquantaine de nanomètres de diamètre dans la silice. La bande est toutefois notablement élargie jusqu'à 800 nm, signe probable d'un début d'agrégation. Les particules n'étant recouvertes que de 2 nm de silice pure, elles sont susceptibles d'interagir si elles sont trop proches les unes des autres. Afin de faciliter les observations par microscopie électronique, le cœur dopé est extrait de la rondelle de préforme primaire par carottage puis broyé. Malgré la coloration orangée du cœur dopé, aucune nanoparticule n'est observée sur les clichés MET. De la même manière, l'or n'est pas détecté par analyse dispersive en énergie X. Ces méthodes de caractérisation se révèlent non pertinentes pour des taux de dopage en or de l'ordre de 140 ppm volumique au maximum. Les spectres d'absorption de la Figure V-7 permettent cependant de confirmer **le maintien des nanostructures cœur-couronne or-silice dans la préforme primaire rétreinte**.

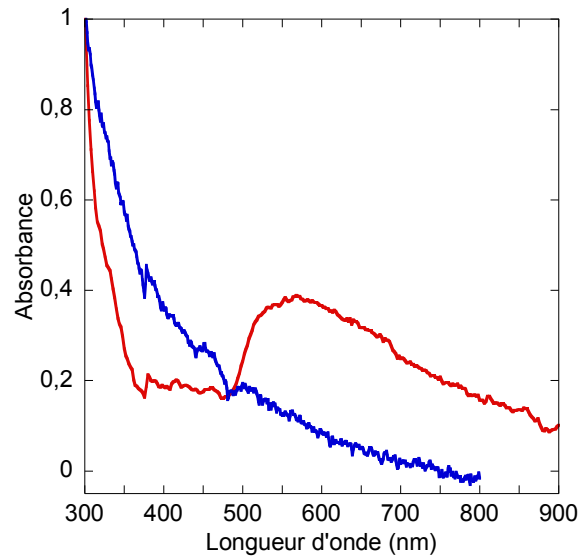


Figure V-7: Spectre d'absorption d'une rondelle de préforme primaire dont le cœur est non dopé (bleu) ou dopé par des nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre recouvertes de 2 nm de silice pure (rouge).

Après étirage de la préforme primaire, on obtient une **fibre optique** qui s'avère être effectivement **guidante** : le signal optique reste confiné dans le cœur de la fibre, visualisé sur la Figure V-8. La forme irrégulière du cœur est caractéristique de sa composition chimique, et indépendante d'un éventuel dopage en or. Aucune preuve directe de la présence des nanostructures métalliques dans le cœur de la fibre n'a été obtenue. Le facteur d'atténuation du signal dans cette fibre a cependant été évalué à **150 dB/km** à la longueur d'onde de 1550 nm ; tandis que les fibres non dopées standards de composition chimique identique présentent des facteurs d'atténuation inférieurs à 10 dB/km. Cette valeur très importante des pertes pourraient être un indice de la présence des nanostructures dans le cœur de la fibre.

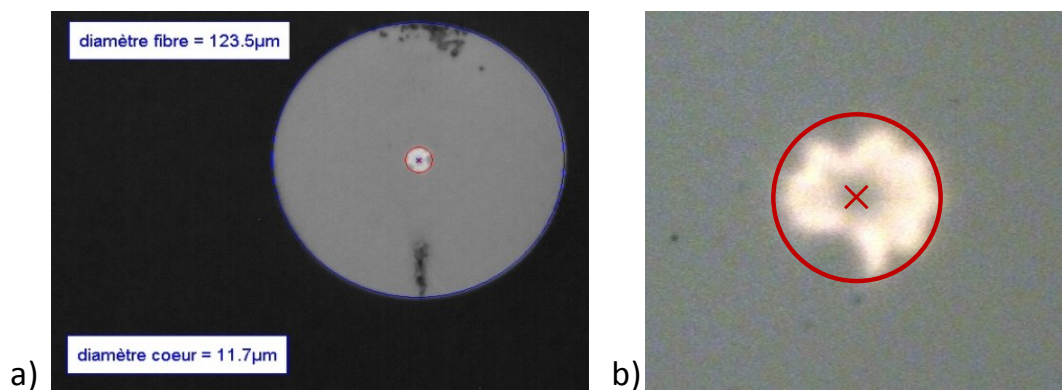


Figure V-8: a) Visualisation d'une fibre optique guidante obtenue par incorporation de nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre recouvertes de 2 nm de silice pure et b) agrandissement du cœur dopé de la fibre.

V-2.3. Bilan des essais de dopage des cœurs de fibres optiques silice MCVD

Les deux voies de dopage mises en œuvre ont chacune permis l'incorporation de nanoparticules d'or dans le poreux des tubes de dépôt et leur vitrification. Le rétreint est cependant impossible pour des taux de dopage en or élevés du fait du fort caractère réfractaire conféré au matériau par les particules métalliques. Les cœurs des rondelles de préforme primaires obtenues apparaissent cependant colorés, preuve de la présence de

nanoparticules métalliques. Toutes les préformes primaires ont ensuite pu être étirées et ont fourni des fibres optiques guidantes. L'une d'elles, obtenue par la voie incorporation, présente des pertes nettement supérieures aux fibres non dopées de composition identique, ce qui pourrait valider la présence de nanoparticules métalliques dans la fibre finale. Néanmoins, aucune preuve directe de la présence des nanostructures dans une fibre n'a pu être obtenue.

Plusieurs adaptations ont été apportées au procédé classique de fibrage afin de favoriser le maintien des particules métalliques dans la couche de cœur, parmi lesquelles :

- la modification de la composition chimique des couches de cœur afin d'abaisser leur température de fusion ;
- le dépôt des couches poreuses de cœur à plus basse température afin d'augmenter la taille des pores, et donc la capacité d'incorporation des nanostructures ;
- la stabilisation du dépôt après imprégnation du cœur poreux.

Aucune nanoparticule d'or n'a pour autant été détectée avec certitude dans une fibre silice MCVD, et ce quelle que soit la voie d'incorporation mise en œuvre. A la suite de ces essais, un doute subsiste donc quant au maintien de l'intégrité des particules d'or après l'étirage. Celui-ci se déroule en effet à des températures de l'ordre de 2200 °C, tandis que la température d'ébullition de l'or massif est de 2856 °C. Outre l'évaporation de l'or, il est également envisagé que les particules métalliques puissent s'allonger sous l'effet de l'étirage à chaud même si aucun indice allant dans ce sens n'a été mis en évidence.

V-2.4. Procédé de réalisation de fibres optiques par voie sol-gel

Il semble donc que le procédé MCVD ne soit pas bien adapté au développement industriel de fibres optiques dopées par des nanoparticules métalliques. Nous nous sommes donc intéressés à un procédé assez récent de **fabrication de fibres optiques par voie sol-gel** [16], qui est notamment maîtrisé par l'IRCICA à Lille. Bien que non industriel, ce procédé permet d'obtenir des fibres de qualité optique satisfaisante pour des applications dans des domaines autres que les télécommunications. Il repose sur la réalisation d'un barreau de silice vitreuse par hydrolyse-condensation d'alcoxydes de silicium en solvant hydro-alcoolique. Cette première étape, critique pour la suite du procédé, présente l'avantage d'être très similaire au protocole mis en œuvre au chapitre III pour réaliser des monolithes de silice composites. Les nanostructures multicouches développées au chapitre II devraient donc être assez facilement compatibles avec ce procédé.

La principale difficulté de cette technologie réside dans la possibilité de fibrer le barreau de silice sol-gel. Ceci nécessite l'obtention d'une silice vitreuse exempte de défauts et de groupements hydroxyles résiduels. La gélification du barreau de silice est donc réalisée sur plusieurs semaines, et un traitement sous atmosphère chlorée est appliqué afin d'éliminer les groupements OH. Un soin tout particulier est ensuite apporté aux étapes de recuit thermique. Le barreau de silice de cœur est ensuite étiré pour former un capillaire qui, assemblé avec des capillaires creux de silice, sera étiré pour obtenir une fibre optique microstructurée [17]. Ce procédé sol-gel ne permet donc pas de s'affranchir totalement de l'étape d'étirage, *a priori* critique pour l'intégrité des particules métalliques. Il s'est cependant avéré compatible avec le dopage d'un cœur de fibre optique silice par des nanoparticules d'or obtenues par imprégnation *in situ* du barreau sol-gel [9]. C'est à notre

connaissance la seule démonstration d'un cœur de fibre optique silice dopé par des particules métalliques publiée à ce jour. La technologie sol-gel semble donc particulièrement prometteuse vis-à-vis de l'incorporation de nanostructures métalliques multicouches dans un cœur de fibre optique.

A ce jour, une suspension de nanostructures cœur-couronne du type $\text{Au@SiO}_2\text{@SiO}_2\text{:Eu}$ ($50\text{@}2\text{@}25\text{:}10^{20}$) a donc été fournie à l'IRCICA dans le cadre d'une collaboration avec Draka et le LCMCP. Des tests de gélification et de vitrification de barreaux de silice sol-gel incorporant ces nanostructures ont été initiés. Les résultats préliminaires démontrent la compatibilité des nanostructures avec la formulation du gel. Des monolithes de silice de dimensions restreintes ($2\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times 2\text{ mm}$) ont pu être obtenus et recuits jusqu'à près de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sans craquelure. La résonance plasmon des particules d'or reste identifiable dans ces échantillons, mais le signal de luminescence de l'euporium n'est pas détecté du fait des faibles taux de dopage. Le traitement sous atmosphère chlorée s'avère quant à lui détruire les particules métalliques et devra donc être évité. L'élimination des groupements hydroxyles résiduels reste envisageable par des traitements thermiques sous air ou sous atmosphère inerte, mais nécessite une optimisation du procédé. Une fois les conditions opératoires optimales définies, un barreau de silice de dimension plus importante, au minimum 10 cm de long, pourra être réalisé et fibré.

Conclusion

Le dopage d'un poreux de silice MCVD par des nanostructures métalliques est donc possible à la fois par précipitation *in situ* de nanoparticules d'or, et par incorporation de nanostructures cœur-couronne or-silice. Aux taux de dopage trop élevés en or, le rétreint du tube de dépôt s'avère impossible du fait du caractère réfractaire conféré à la silice par les particules.

Des fibres optiques silice obtenues à partir de poreux dopés par des nanoparticules d'or ont pu être réalisées quelle que soit la voie d'incorporation mise en œuvre. Dans les deux cas, l'intégrité des particules métalliques dans le cœur de la fibre n'a pas pu être vérifiée. Un doute subsiste donc quant au maintien des particules métalliques après le fibrage.

Le procédé de réalisation de fibres optiques silice par voie sol-gel semble être mieux adapté à l'incorporation de nanostructures métalliques dans les cœurs de fibres optiques. Cette hypothèse est en cours de vérification dans le cadre d'une collaboration avec l'IRCICA à Lille.

Bibliographie

1. Aizenberg, J.; Sundar, V. C.; Yablon, A. D.; Weaver, J. C.; Chen, G.; Biological glass fibers: correlation between optical and structural properties. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2004**, *101*, 3358.
2. Sundar, V. C.; Yablon, A. D.; Grazul, J. L.; Ilan, M.; Aizenberg, J.; Fibre-optical features of a glass sponge. *Nature* **2003**, *424*, 899.
3. Draka; LPCML; LCMCP; ICB; Fibres optiques silice dopées par des nanostructures métalliques exploitant la résonance de modes plasmons localisés pour exalter les amplifications et effets non linéaires. <http://www.agence-nationale-recherche.fr/Colloques/J3N2012/posters/FENOPTIC.pdf>.
4. Townsend, J. E.; Poole, S. B.; Payne, D. N.; Solution-doping technique for fabrication of rare-earth-doped optical fibres. *Electron. Lett.* **1987**, *23*, 329.
5. Documentation interne. *Draka*.
6. Pastouret, A.; Gonnet, C.; Collet, C.; Cavani, O.; Burov, E.; Chaneac, C.; Carton, A.; Jolivet, J. P.; Nanoparticle doping process for improved fibre amplifiers and lasers. *Proc. of Spie* **2009**, 7195.
7. Boivin, D.; Pastouret, A.; Burov, E.; Gonnet, C.; Cavani, O.; Lempereur, S.; Sillard, P.; Performance characterization of new erbium-doped fibers using MCVD nanoparticle doping process. *Proc. of Spie* **2011**, 7914, 791423.
8. Lin, A.; Son, D. H.; Ahn, I. H.; Song, G. H.; Han, W.; Visible to infrared photoluminescence from gold nanoparticles embedded in germano-silicate glass fiber. *Opt. Express* **2007**, *15*, 6374.
9. Bigot, L.; El Hamzaoui, H.; Le Rouge, A.; Bouwmans, G.; Chassagneux, F.; Capoen, B.; Bouazaoui, M.; Linear and nonlinear optical properties of gold nanoparticle-doped photonic crystal fiber. *Opt. Express* **2011**, *19*, 19061.
10. Dekkers, M.; Supported gold/MOx catalysts for NO/H₂ and CO/O₂ reactions. *Catal. Today* **1999**, *54*, 381.
11. Yang, C.; Gold nanoparticles in SBA-15 showing catalytic activity in CO oxidation. *Appl. Catal., A* **2003**, *254*, 289.
12. Delannoy, L.; El Hassan, N.; Musi, A.; Le To, N. N.; Krafft, J.-M.; Louis, C.; Preparation of supported gold nanoparticles by a modified incipient wetness impregnation method. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22471.
13. Budnyk, A. P.; Damin, A.; Agostini, G.; Zecchina, A.; Gold nanoparticle aggregates immobilized on high surface area silica substrate for efficient and clean SERS applications. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3857.
14. Zanella, R.; Delannoy, L.; Louis, C.; Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition–precipitation with NaOH and urea. *Appl. Catal., A* **2005**, *291*, 62.
15. Blanchandin, S.; Collet, C.; Pastouret, A.; de Monredon, S.; Jolivet, J.-P.; Chanéac, C.; Guide optique comprenant des nanoparticules et procédé de fabrication d'une préforme destinée à former un tel guide optique. 2005, WO 2007 / 020362 A2.
16. El Hamzaoui, H.; Courthéoux, L.; Nguyen, V. N.; Berrier, E.; Favre, A.; Bigot, L.; Bouazaoui, M.; Capoen, B.; From porous silica xerogels to bulk optical glasses: the control of densification. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *121*, 83.
17. Auguste, J.-L.; Blondy, J.-M.; Roy, P.; La fibre optique microstructurée air-silice. *Techniques de l'Ingénieur* **2005**, RE 43.

Conclusion et perspectives

Principaux résultats

Ce travail de thèse a consisté en l'élaboration de nanostructures multicouches plasmoniques luminescentes pour le développement de fibres optiques de spécialité plus performantes. L'objectif était de contrôler à l'échelle nanométrique le couplage entre des ions lanthanides et des nanoparticules métalliques afin d'exalter la luminescence des ions de terres rares dans les fibres. La possibilité d'optimiser cette exaltation pour différents ions lanthanides a nécessité un contrôle fin des différentes caractéristiques architecturales des nanostructures dans une large gamme : taille et forme du cœur d'or ; épaisseur de la couronne de silice tampon pure ; épaisseur et taux de dopage des couronnes de silice dopées. Afin d'étudier leurs propriétés optiques, les nanostructures ont été incorporées dans des monolithes de silice sol-gel composites. L'approche « nanoparticules » pour l'étude des phénomènes d'exaltation de la luminescence a ainsi été validée dans le cas du couplage entre les ions europium (III) et les nanoparticules d'or sphériques de 50 nm de diamètre. La compatibilité de ces nanostructures multicouches avec des procédés de réalisation de fibres optiques par voie MCVD ou sol-gel a été évaluée mais reste à optimiser.

Dans le contexte de la faible efficacité énergétique des fibres optiques de spécialité dopées par des ions lanthanides, l'exaltation de la luminescence des ions de terres rares par le biais de la résonance de plasmon de surface des nanoparticules métalliques a été identifiée comme une stratégie intéressante par la société Draka. L'étude bibliographique non exhaustive présentée au chapitre I, couplée aux discussions au sein du consortium de Fenoptic, ont permis d'identifier plusieurs paramètres critiques à l'optimisation de cette exaltation, parmi lesquels : le positionnement spectral de l'absorption et de l'émission des ions lanthanides par rapport à la résonance plasmon des particules d'or ; la distance de couplage entre les ions et la surface métallique ; la distance moyenne entre ions luminescents et la quantité de groupements hydroxyles résiduels dans la matrice silice.

L'élaboration de nanostructures multicouches permettant un contrôle précis de chacun de ces paramètres d'intérêt a été présentée au chapitre II. Des nanoparticules d'or sphériques de 5 à 50 nm de diamètre, ainsi que des nanobâtonnets de rapport d'aspect de l'ordre de 3 (10 x 30 nm et 24 x 60 nm) et 12 (13,5 x 165 nm) ont été obtenus par réduction d'un sel métallique en solution. Les cœurs d'or ont ensuite été recouverts par des coquilles de silice. Le protocole multi-étape mis en œuvre permet de contrôler finement les épaisseurs (de 2 à 40 nm) et les taux de dopage en ions lanthanides (inférieurs à 2×10^{20} ions/cm³ de silice) dans chacune des couronnes de silice successives. Une large gamme d'architectures multicouches est ainsi accessible expérimentalement. Des nanostructures de référence pour les études optiques ont également été obtenues par dissolution des cœurs métalliques en présence d'ions cyanures. Cependant, les taux de dopage réels en ions luminescents dans les couronnes de silice n'ayant pas pu être quantifiés, une incertitude persiste quant au maintien des ions lanthanides dans les coquilles après dissolution des cœurs, et donc quant à la qualité des références optiques.

Les nanostructures multicouches peuvent être incorporées dans des matrices de silice sol-gel composites. La formulation des monolithes et les étapes de densification de la silice

ont été optimisées afin d'obtenir des matrices dont les propriétés optiques miment efficacement le cœur silice des fibres optiques. Les monolithes sont compatibles avec une étude de la luminescence des ions lanthanides, que ceux-ci soient incorporés directement dans le volume de l'échantillon, ou localisés dans les couronnes dopées des nanostructures multicouches. L'analyse des propriétés optiques de monolithes dopés en masse par des ions europium (III) a mis en évidence une répartition non homogène des ions dans les matrices sol-gel recuites, associée à la formation de *clusters* localement enrichis en ions luminescents et en groupements hydroxyles résiduels.

L'étude du couplage entre les ions europium (III) et les nanosphères d'or de 50 nm de diamètre a montré une extinction de la luminescence variant de 70 % à 46 % pour des distances de couplage contrôlées entre 2 nm et 28 nm. Cette extinction de luminescence a été attribuée à la combinaison de deux contributions :

- l'ouverture de canaux de désexcitation non radiative de l'ion luminescent vers la particule métallique est significative pour des distances de couplage faibles (inférieures à 10 nm environ).
- L'absorption par les particules métalliques d'une partie de la radiation excitatrice à 532 nm, et d'une partie de la luminescence des ions europium à 615 nm contribue également à éteindre la luminescence des ions lanthanides. Ces phénomènes sont favorisés par la grande section efficace d'absorption des cœurs d'or, et par le recouvrement spectral entre la bande d'émission des ions europium et la résonance plasmon des particules.

L'incorporation de nanoparticules métalliques dans le poreux de silice des préformes MCVD de la société Draka a été validée aussi bien par précipitation *in situ* de sels d'or, que par imprégnation par une suspension de nanostructures cœur-couronne or-silice. La vitrification et le rétreint de la préforme ne sont possibles que pour des taux de dopage en or faibles, qui ne confèrent pas de caractère réfractaire à la silice. Les particules d'or sont conservées lors du rétreint, mais aucune preuve directe de la présence de particules métalliques dans le cœur de fibres optiques silice n'a pu être obtenue. Des tests d'incorporation de nanostructures multicouches dans des barreaux de silice sol-gel sont actuellement en cours à l'IRCICA à Lille. Après densification et étirage, ces barreaux devraient permettre de réaliser des fibres optiques microstructurées dopées par des nanoparticules d'or.

Co-dopage par des ions aluminium

Si l'imprégnation des poreux de silice MCVD par des nanoparticules cœur-couronne or-silice a bien été démontrée, elle pourrait certainement être optimisée afin d'atteindre des taux de dopage en or satisfaisants dans le poreux à partir de suspensions de concentration facilement accessible expérimentalement.

Il est notamment envisageable d'améliorer la compatibilité entre les nanostructures et la silice poreuse. Lors de l'imprégnation en phase liquide, le poreux de silice présente une charge de surface globalement négative. Dans le cas de l'incorporation de nanoparticules d'alumine [1], la surface des particules est chargée positivement et les interactions électrostatiques favorisent leur incorporation dans le poreux. Dans le cas des nanostructures multicouches élaborées au cours de cette thèse, au contraire, les couronnes externes de

silice présentent une charge de surface négative. Nous avons donc envisagé la fonctionnalisation de la surface des particules afin de modifier leur charge de surface. Ceci peut par exemple être réalisé par adsorption de polycations $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, notés $[\text{Al}_{13}]^{7+}$. Ces polycations peuvent être obtenus quantitativement par alcalinisation d'une solution de chlorure d'aluminium pour un taux d'hydroxylation de 2,46. Leur capacité à stabiliser des suspensions de nanoparticules d'oxyde a été démontrée dans le cas de particules d'oxydes de fer [2]. Des essais préliminaires de fonctionnalisation de particules cœur-couronne or-silice se sont traduits par une agrégation rapide des suspensions du fait d'un écrantage des répulsions électrostatiques. Les polycations $[\text{Al}_{13}]^{7+}$ sont d'ailleurs parfois utilisés comme flocculant pour précipiter les particules de silice [3].

Afin de compatibiliser les nanostructures avec le poreux de silice, une solution pourrait consister à imprégner le poreux de silice MCVD par une solution de polycations $[\text{Al}_{13}]^{7+}$ préalablement à l'imprégnation par la suspension de nanostructures. Nous n'avons pas eu l'occasion de la mettre en œuvre au cours de cette thèse. Le dopage du cœur silice de la fibre optique par des espèces aluminiques est tout à fait envisageable, et est même régulièrement mis en œuvre à l'échelle industrielle, notamment pour augmenter l'indice de réfraction du cœur. Les cations aluminium sont également connus pour favoriser une répartition homogène des ions lanthanides dans la silice en évitant la formation de *clusters* [4]. Ils sont ainsi régulièrement utilisés comme co-dopants dans les fibres optiques dopées par des ions terres rares afin de limiter l'extinction de luminescence par concentration.

Les aluminosilicates présentent également une meilleure tenue en température que la silice. Nous avons donc envisagé la réalisation de nanostructures multicouches présentant des couronnes d'aluminosilicates afin d'assurer une meilleure intégrité des particules métalliques au cours du procédé de fibrage. Des essais préliminaires d'incorporation des ions aluminium dans les couronnes de silice ont été menés en présence de 2 à 5 % en moles d'aluminium. L'ajout d'un sel d'aluminium en suspension induit l'agrégation rapide des particules du fait de l'augmentation de la force ionique. Une pré-hydrolyse acide du TEOS et du nitrate d'aluminium dans un solvant hydroalcoolique s'est avérée efficace pour favoriser la formation de ponts Si-O-Al et ralentir l'agrégation de la suspension. Dans ces conditions, des couronnes de 10 nm d'épaisseur ont pu être obtenues pour des dopages théoriques en aluminium de 2 et 5 % en moles. Ces résultats préliminaires sont donc très encourageants, de sorte que le dépôt de couronnes épaisses d'aluminosilicates autour des nanoparticules d'or semble envisageable à condition d'optimiser encore les paramètres de pré-hydrolyse et de condensation. Cette perspective est particulièrement intéressante dans le cas des nanobâtonnets d'or dont on a vu qu'ils ne résistaient pas à un recuit prolongé à 600 °C dans un monolithe de silice. Elle pourrait également permettre d'atteindre des taux de dopage en ions luminescents plus importants dans les couronnes de silice, et ainsi de faciliter l'étude des propriétés optiques des nanostructures dopées par du néodyme ou de l'erbium.

Vers une exaltation de la luminescence

La possibilité d'étudier les phénomènes d'exaltation de la luminescence des ions lanthanides en configuration « nanoparticules » a été démontrée dans le cas d'ions europium couplés à des nanosphères d'or de 50 nm de diamètre. Pour ce système, une forte extinction de la luminescence a été observée et confirmée par les calculs théoriques menés

à l'ICB. On a vu au chapitre IV que le couplage entre des nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect 3 et des ions néodyme pourrait être particulièrement efficace.

L'intérêt des nanobâtonnets d'or réside dans l'apparition de « points chauds », ou *hot spot*, aux extrémités des bâtonnets, au niveau desquels le champ électromagnétique local est plus fortement amplifié. Des nanoparticules présentant des morphologies encore plus « pointues », telles que des nanoétoiles ou des nanotriangles, pourraient donc s'avérer particulièrement intéressantes. De la même manière, lorsque des nanoparticules métalliques sont séparées d'une distance inférieure à leur diamètre, des points chauds apparaissent à la jonction entre les particules. Des dimères ou des trimères de nanoparticules d'or, et en particulier de nanobâtonnets d'or convenablement orientés, pourraient donc présenter des facteurs d'exaltation très élevés pour un ion luminescent judicieusement positionné dans l'interstice [5]. Outre la difficulté à synthétiser de telles nanostructures de manière contrôlée en solution, des calculs numériques complexes doivent préalablement être mis en œuvre sur de tels systèmes afin d'évaluer l'influence de la position et de l'orientation du dipôle émetteur sur les facteurs d'exaltation moyens attendus.

Une autre solution envisageable afin d'obtenir des facteurs d'exaltation de la luminescence plus importants pourrait consister à utiliser des nanoparticules d'argent. L'argent semble en effet systématiquement présenter des champs électromagnétiques locaux plus intenses [6,7]. Dans le contexte d'une application fibre optique, l'argent présente cependant l'inconvénient d'être facilement oxydable à l'air. De plus, les protocoles généralement mis en œuvre pour synthétiser des nanoparticules d'argent de taille et de morphologie contrôlée ont recours à de nombreux composants organiques tels que l'éthylène glycol ou le poly(vinylpyrrolidone). L'utilisation de nanoparticules d'argent nécessite donc de développer des voies de synthèse compatibles avec le procédé de fibrage.

Finalement, dans le cadre d'une application fibre optique, il semble plus réaliste d'envisager une exaltation, non pas de la luminescence des ions lanthanides, mais plutôt des processus non linéaires tels que l'*up-conversion* ou la diffusion Raman. Ces processus, qui varient comme des puissances supérieures à 1 du champ électromagnétique local, sont intrinsèquement plus faciles à exalter. Ils sont de plus déjà valorisés dans des fibres optiques de spécialité, notamment pour réaliser des lasers à fibres et des amplificateurs optiques à effet Raman.

Valorisation du chauffage local par les plasmons

On a montré au chapitre IV que la forte extinction de luminescence observée sur le système nanosphères d'or – europium provient principalement de phénomènes d'absorption au niveau des particules métalliques. Cette énergie absorbée peut être dissipée au niveau du métal sous forme de chaleur, ou diffusée en champ lointain. D'après les calculs numériques réalisés à l'ICB, dans le cas de nanosphères d'or de 50 nm de diamètre, l'énergie absorbée à 532 nm est à 88 % dissipée sous forme de chaleur. De même, pour une longueur d'onde incidente de 615 nm, 67 % de l'énergie est convertie en chaleur. Dans les deux cas, l'absorption de la radiation par les particules métalliques contribue donc à un échauffement local du matériau. Cet effet photothermique est bien connu et mis à profit dans des domaines aussi variés que le diagnostique et la thérapie du cancer [8] et les commutateurs tout-optiques [9].

Nous nous sommes pour notre part proposé de coupler la photothermie avec des **matériaux à luminescence persistante**, qui ont la capacité de continuer à luminescer plusieurs minutes après l'arrêt de l'excitation. Cette recombinaison radiative retardée est permise par l'existence de pièges à électrons (et de pièges à trous) énergétiquement peu profonds dans le matériau. C'est notamment le cas du silicate $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Eu^{2+} (1 %), Pr^{3+} (2 %), Mn^{2+} (5 %). Dans cette matrice cristalline, les sites cationiques Ca et Mg peuvent accueillir les dopants luminescents. Le Pr^{3+} s'insère préférentiellement en site Ca, et le Mn^{2+} en site Mg. Sous excitation ultraviolette, l'euporium (II) absorbe la radiation et est responsable de la création des paires électron-trou. Les électrons sont ensuite piégés sur le praséodyme ou les lacunes d'oxygène, tandis que les trous sont piégés sur l'euporium et le manganèse. La recombinaison radiative est ensuite activée par dépiégeage thermique. Elle s'effectue principalement sur l'euporium (II) et le manganèse en site Mg. Sous forme de nanoparticules, ces silicates peuvent être utilisés comme sonde luminescente pour l'imagerie médicale : après excitation ultraviolette *ex vivo*, les particules sont injectées au patient et imagées *in vivo* [10]. Des nanoparticules de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Eu^{2+} (1 %), Pr^{3+} (2 %), Mn^{2+} (5 %) ont pu être synthétisées au laboratoire par condensation sol-gel du TEOS [11].

La luminescence persistante étant activée par dépiégeage thermique, il est envisageable d'utiliser la chaleur dissipée par les particules métalliques pour déclencher la luminescence des particules. Ceci pourrait par exemple permettre d'augmenter l'intensité émise au moment où l'image *in vivo* est réalisée. On peut également imaginer utiliser les silicates à luminescence persistante comme sondes locales de la température autour des particules métalliques. Il suffirait pour cela de calibrer l'intensité de luminescence émise par le matériau en fonction de la température.

Toutes ces applications nécessitent de coupler à l'échelle nanométrique des particules métalliques et des silicates à luminescence persistante. L'idéal serait donc d'enrober les cœurs d'or par des couronnes de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Eu^{2+} (1 %), Pr^{3+} (2 %), Mn^{2+} (5 %). Nous avons donc repris le protocole de dépôt des couronnes de silice du chapitre II, et ajoutés tous les dopants nécessaires en même temps que le TEOS. La forte augmentation de la force ionique en suspension conduit cependant à l'agrégation rapide des particules, de sorte qu'aucune nanostructure cœur-couronne n'est obtenue. Des monolithes de silicates à luminescence persistante dopés par des particules métalliques peuvent cependant être réalisés. Des nanoparticules d'or préalablement recouvertes de 20 nm de silice pure, ainsi que tous les dopants nécessaires, sont simplement introduits dans la formulation des monolithes de silice TEOS/TREOS décrite au chapitre III. Après gélification et séchage, les monolithes sont broyés et recuits à 1050 °C sous Noxal. Après cette étape de recuit à haute température, un échantillon dopé à 100 ppm volumique en or présente une coloration légèrement rosée, associée à une bande de résonance plasmon très peu intense vers 530 nm. Ceci confirme la présence de nanoparticules d'or dans l'échantillon. Un échantillon de référence obtenu dans les mêmes conditions expérimentales, mais non dopé par des particules d'or présente quant à lui une coloration légèrement jaune.

Les caractérisations optiques sont réalisées au LCMCP avec Bruno Viana. Les deux échantillons, l'un dopé par des particules d'or et l'autre non, sont tout d'abord excités par un laser pulsé à 532 nm. La température du matériau est mesurée à l'aide d'une caméra thermique infrarouge Fluke. L'échauffement du matériau est évalué à environ 20 °C en présence de 100 ppm volumique d'or, contre 8 °C sans nanoparticules métalliques. En

excitant à 650 nm, c'est-à-dire loin de la résonance plasmon, aucune différence significative d'échauffement n'est mise en évidence entre les deux échantillons. Un échauffement du matériau est donc bien mis en évidence lors de l'excitation de nanoparticules d'or au maximum de leur résonance plasmon.

Après 2 minutes d'excitation à 365 nm à l'aide d'une lampe UV, les déclins de luminescence des monolithes de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Eu^{2+} (1 %), Pr^{3+} (2 %), Mn^{2+} (5 %) présentent bien une luminescence persistante sur plusieurs minutes, et ce que les échantillons soient dopés à 100 ppm volumique en or ou non.

Afin d'évaluer l'influence du chauffage local par les plasmons sur les propriétés de luminescence persistante, il est nécessaire :

- de peupler les pièges du matériau en excitant durant 2 minutes à 365 nm,
- et d'induire un chauffage local sous excitation laser à 532 nm.

Pour des raisons techniques, l'acquisition du signal de luminescence ne peut pas être réalisée en même temps que l'excitation laser à 532 nm. Nous avons donc choisi d'appliquer les deux radiations excitatrices en même temps durant 2 minutes avant de laisser le matériau au repos. Les observations préliminaires montrent que cette double excitation modifie notablement le mécanisme de luminescence persistante. En effet, le monolithe de référence, non dopé par des nanoparticules métalliques, présente un déclin de luminescence significativement plus rapide par rapport au cas d'une excitation unique à 365 nm. Une étude approfondie des mécanismes mis en œuvre est donc nécessaires préalablement à toute étude de l'influence de l'échauffement local. Par la suite, une courbe de calibration de l'intensité émise par le matériau en fonction de la température pourra être établie par chauffage classique (sans excitation laser). Ceci permettra d'étalonner notre nanothermomètre, et à terme de déterminer le profil de température autour d'une nanoparticule métallique.

Une petite curiosité pour terminer

Afin de vérifier l'intégrité des nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre lors d'un recuit prolongé à 1050 °C sous atmosphère réductrice, des monolithes de silice pure TEOS/TREOS dopés par des nanostructures cœur-couronne or-silice pure ont été traités thermiquement. De manière surprenante, des perles, telle que celle représentée sur la Figure 0-1, ont été obtenues. Ces perles sont creuses et leur coloration rosée confirme la parfaite intégrité des particules métalliques au cours du recuit.

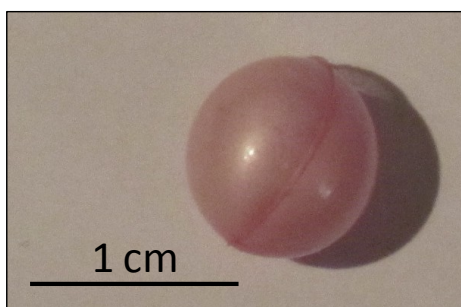


Figure 0-1: Photographie d'une « perle » obtenue après recuit à 1050 °C sous Noxal 4® d'un monolithe de silice dopé à 20 ppm volumique en or par des nanostructures Au@SiO_2 (50@25).

La formation de ces perles n'a pas été élucidée à ce jour, mais un mécanisme de type « pop-corn » peut être proposé. Au cours du traitement thermique, un gaz, probablement du dihydrogène, se dégage dans le monolithe et le fait gonfler. L'élévation rapide de la température (20 °C/min) induit une vitrification de la surface externe du monolithe qui provoque l'accumulation du gaz généré au cœur de l'échantillon.

Bibliographie

1. Pastouret, A.; Gonnet, C.; Collet, C.; Cavani, O.; Burov, E.; Chaneac, C.; Carton, A.; Jolivet, J. P.; Nanoparticle doping process for improved fibre amplifiers and lasers. *Proc. of Spie* **2009**, 7195.
2. Hernandez, J.; Synthèse de nanoparticules d'oxydes de fer et d'aluminium pour l'étude de l'adsorption d'entités inorganiques polycondensées. Conséquences sur la stabilité des dispersions. In *Thèse de Doctorat UPMC*; 1998.
3. Lartiges, B. S.; Bottero, J. Y.; Derrendinger, L. S.; Humbert, B.; Tekely, P.; Suty, H.; Flocculation of colloidal silica with hydrolyzed aluminum: an ^{27}Al solid state NMR investigation. *Langmuir* **1997**, 13, 147.
4. Binnemans, K.; Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 4283.
5. Zijlstra, P.; Orrit, M.; Single metal nanoparticles: optical detection, spectroscopy and applications. *Rep. Prog. Phys.* **2011**, 74, 106401.
6. Bharadwaj, P.; Novotny, L.; Spectral dependence of single molecule fluorescence enhancement. *Opt. Express* **2007**, 15, 14266.
7. Mahmoud, M. A.; El-Sayed, M. A.; Different plasmon sensing behavior of silver and gold nanorods. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 1541.
8. Jakobsohn, K.; Motiei, M.; Sinvani, M.; Popovtzer, R.; Towards real-time detection of tumor margins using photothermal imaging of immune-targeted gold nanoparticles. *Int. J. Nanomedicine* **2012**, 7, 4707.
9. Weeber, J.-C.; Hassan, K.; Saviot, L.; Dereux, A.; Boissière, C.; Durupthy, O.; Chaneac, C.; Burov, E.; Pastouret, A.; Efficient photo-thermal activation of gold nanoparticle-doped polymer plasmonic switches. *Opt. Express* **2012**, 20, 27636.
10. Le Masne de Chermont, Q.; Chanéac, C.; Seguin, J.; Pellé, F.; Maîtrejean, S.; Jolivet, J.-P.; Gourier, D.; Bessodes, M.; Scherman, D.; Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for in vivo imaging. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 9266.
11. Rosticher, C.; Chapitre 2: Optimisation de la luminescence persistante: le cas des silicates. In *Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris 6*; 2012.

Annexes

Annexe A : Matériel et méthodes

A-1. Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption ont été réalisés indifféremment sur un spectrophotomètre Secoman Uvikon XL ou Agilent Technologies Cary 5000. Les spectres sont enregistrés à 200 nm/min par pas de 1 nm.

A-2. Microscopie électronique à transmission

Les échantillons sont préparés par dépôt d'une goutte de suspension sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone. Le solvant est évaporé par séchage de la goutte sous une lampe chauffante. Pour les échantillons contenant du CTAB, la grille est ensuite lavée avec deux gouttes d'éthanol, puis séchée.

Les clichés MET sont réalisés sur un microscope Tecnai G2 Spirit opérant à une tension d'accélération de 120 kV. Les distributions de taille des particules sont établies par comptage du plus grand nombre de particules possibles, généralement de l'ordre de 200, sélectionnées sur au minimum quatre clichés différents. Le logiciel ImageJ est utilisé afin de traiter les clichés et de mesurer les dimensions des particules.

A-3. Résonance magnétique nucléaire ^{29}Si à l'état solide

Dans cette partie, les lettres notées en gras représentent des vecteurs.

A-3.1. Brefs rappels théoriques

La résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique basée sur l'existence d'un moment magnétique nucléaire quantifié μ . Pour les noyaux présentant un moment cinétique de spin non nul, la dégénérescence des niveaux d'énergie peut être levée sous l'effet d'un champ magnétique externe $\mathbf{B}_0$. C'est l'effet Zeeman. L'écart énergétique entre les sous-niveaux Zeeman est alors donné par $\Delta E = h\nu_0$ avec h la constante de Planck et $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ la fréquence de Larmor du noyau, qui est reliée à son rapport gyromagnétique γ .

En présence d'un champ Zeeman, les différents spins nucléaires de l'échantillon vont donc pouvoir peupler l'ensemble des sous-niveaux Zeeman. Ils se répartissent suivant une statistique de Boltzmann, de sorte qu'une différence de population existe entre les différents niveaux d'énergie. Cette différence de population crée une aimantation moyenne $\mathbf{M}_0$ non nulle, alignée avec $\mathbf{B}_0$, dans l'échantillon.

Cette aimantation peut être manipulée par un champ radiofréquence à la pulsation de Larmor du noyau considéré. La durée de l'impulsion impose un angle de basculement de l'aimantation, qui n'est donc plus alignée avec $\mathbf{B}_0$. Une fois le champ radiofréquence coupé, le système relaxe vers l'équilibre, ce qui se traduit par une précession de l'aimantation qui retrouve progressivement son intensité et son orientation d'équilibre. La relaxation est gouvernée par deux temps caractéristiques T_1 et T_2 . Le temps de relaxation spin-réseau T_1 gouverne le retour à l'équilibre de la composante longitudinale de l'aimantation ; tandis que

le temps de relaxation spin-spin T_2 gouverne le retour à l'équilibre des composantes transverses de l'aimantation. La décroissance libre de l'aimantation au cours du temps, ou *free induction decay* (FID) est caractéristique du noyau considéré, et ne dépend *a priori* que de γ et des éventuelles inhomogénéités du champ magnétique. La transformée de Fourier de ce signal est un pic positionné à une fréquence ν_0 , que l'on exprime généralement en déplacement chimique δ (en ppm) par rapport à une référence.

Cependant, au sein de l'échantillon, des interactions internes spécifiques à l'environnement local du noyau vont se superposer au champ B_0 et modifier sensiblement les caractéristiques du signal RMN. En introduisant des mécanismes de relaxation supplémentaires de l'aimantation, ils vont notamment modifier le déplacement chimique des noyaux. Ces mécanismes de relaxation peuvent par exemple prendre la forme d'un couplage dipolaire, d'un couplage direct J ou d'une interaction quadripolaire. Dans les échantillons liquides, le mouvement Brownien moyenne l'ensemble des orientations prises par les spins, de sorte que seuls le déplacement chimique isotrope et le couplage J participent aux signaux RMN. A l'état solide, tous les noyaux ressentent l'anisotropie de déplacement chimique et le couplage dipolaire. Seuls les noyaux de spin nucléaire supérieur à $1/2$ sont sensibles à l'interaction quadripolaire.

Ces interactions spécifiques à l'état solide contribuent à élargir fortement les raies RMN. Il est néanmoins techniquement possible de s'affranchir de l'anisotropie de déplacement chimique et du couplage dipolaire grâce à la technique de **rotation à l'angle magique**. Elle consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un axe incliné de $54,74^\circ$ par rapport au champ statique B_0 .

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la RMN du silicium. Le silicium possède un isotope naturel ^{29}Si d'abondance naturelle 4,7 % dont le spin nucléaire vaut $1/2$. La RMN solide du silicium est donc assez facilement mise en œuvre à l'état solide par rotation à l'angle magique, et des informations quantitatives peuvent être obtenues. Pour les échantillons présentant des protons, il est également possible de réaliser des expériences de **polarisation croisée**, dans lesquelles la forte abondance des noyaux ^1H est mise à profit pour augmenter la sensibilité de la mesure. L'aimantation des noyaux ^1H est transférée aux noyaux ^{29}Si durant un temps de contact τ avant l'acquisition.

A-3.2. Paramètres expérimentaux

Les expériences de RMN ^{29}Si ont été réalisées en rotation à l'angle magique sur un spectromètre Brüker Avance III - 300 WB à 7,05 T ($\nu_0(^{29}\text{Si}) = 59,66$ MHz). La poudre est finement broyée et tassée dans un rotor en zircone de 7 mm de diamètre. La fréquence de rotation du rotor est de 5 kHz. Pour les expériences de polarisation croisée, un temps de contact de 3 ms est imposé entre les noyaux ^1H et ^{29}Si .

La déconvolution des spectres en différentes espèces siliciées a été effectuée avec le logiciel Dmfit 2011. Le rapport gaussien/lorentzien est fixé à 1 pour toutes les contributions.

A-4. Emission de luminescence et diffusion Raman

Les spectres de diffusion Raman, ainsi que certains spectres de luminescence de l'euporium, ont été réalisés sur un spectromètre Raman Thermofisher Scientific DXR.

L'excitation à 532 nm est réalisée par un laser focalisé sur l'échantillon grâce à un objectif x 10 de microscope. La puissance de sortie du laser est contrôlée par le logiciel Omnic. Elle est généralement fixée à 10 mW, ce qui correspond à une puissance réelle de 6,2 mW. Le signal de luminescence est analysé par un réseau large-bande couplé à un détecteur CCD.

Pour les acquisitions, les monolithes sont collés avec du scotch double face sur une lamelle de microscope en conservant la même orientation haut/bas que celle imposée dans le moule en polypropylène lors de la gélification.

Pour réaliser les courbes d'étalonnage de la Figure III-11, deux puissances incidentes différentes ont été utilisées pour exciter les échantillons peu concentrés ($P = 6,2$ mW) ou concentrés à plus de 10^{17} Eu/cm³ de silice ($P = 0,2$ mW). Les intensités recueillies sont donc normalisées par la puissance incidente du laser afin de tracer la courbe de calibration complète.

A-5. Photoluminescence sous excitation pulsée

Les expériences d'émission et de durée de vie de la luminescence de l'ion europium (III) ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris avec Bruno Viana et Patrick Aschehoug.

L'excitation est réalisée avec un oscillateur paramétrique optique (OPO) pompé par la troisième harmonique d'un laser Nd-YAG Q-switch (laser Ekspla NT-342B-SH). La fréquence de répétition du laser est de 10 Hz, et les impulsions ont une largeur temporelle de 6 ns. Le signal de luminescence est collecté par deux lentilles de focale $f = 10$ et analysé par un monochromateur Jobin Yvon HR250 couplé à une caméra ICCD Roper. Grâce à la caméra ICCD, le temps d'intégration et le temps de délai par rapport à l'impulsion peuvent être ajustés. Pour l'europium (III), on choisit un temps d'intégration de 5 ms et un temps de délai de 5 μ s. Les spectres de photoluminescence sont reproduits trois fois pour chaque mesure.

Les déclins de luminescence sont reconstruits à partir de l'intensité de luminescence émise sur une durée maximale de 7 ms, pour des temps de délai progressivement incrémenté à partir de 1 μ s par pas de 35,1709 μ s.

Dans ce montage, la puissance d'excitation dépend de la longueur d'onde d'excitation. Les spectres d'excitation reconstruits de la Figure IV-7 n'ont pas été corrigés de cette puissance incidente variable.

Annexe B : Protocole complet d'enrobage par la silice

B-1. Nanoparticules d'or sphériques de 50 nm de diamètre

FONCTIONNALISATION PAR LE MPS

200 μ L d'une solution de MPS à 1 mmol/L dans l'éthanol sont ajoutés sous agitation magnétique à 250 mL de suspension de cœurs d'or. Ceci correspond à un taux de recouvrement théorique de 60 % de la surface totale exposée par les nanoparticules. L'agitation est poursuivie durant 15 minutes.

ACTIVATION DES SILICATES DE SODIUM

La résine Amberlite IRN-77® est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique 3 mol/L puis neutralisée à l'eau osmosée.

Une solution de silicates de sodium dans l'eau est préparée à une concentration en silicium de 77,3 mmol/L. Son pH, initialement de 11,2, est ramené à 10,4 par ajout de résine échange d'ions.

DEPOT D'UNE FINE COURONNE DE SILICE

10 mL de la solution fraîche de silicates de sodium activés est ajoutée sous agitation magnétique aux 250 mL de la suspension de cœurs d'or fonctionnalisés. L'agitation est poursuivie 5 minutes puis les suspensions sont placées à l'étuve à 40 °C pour 5 jours.

LAVAGE ET CONCENTRATION PAR ULTRAFILTRATION

La suspension est filtrée sur une membrane en cellulose régénérée Millipore® dont les pores mesurent 30 kDa. Trois lavages successifs sont réalisés avec de l'eau à pH = 9. La concentration finale de la suspension est fixée à $1,7 \times 10^{14}$ particules/L par spectroscopie d'absorption UV-visible.

Du fait du caractère frontal de la filtration, et malgré une agitation magnétique constante, une partie des particules se dépose sur le filtre au cours du procédé et est ensuite difficilement remise en suspension. Ces pertes ont été évaluées à près de 40 % des particules.

DEPOT DE COURONNES EPAISSES DE SILICE PURE OU DOPEE PAR DES IONS LANTHANIDES

40 mL d'éthanol absolu sont introduits progressivement dans 10 mL de suspension à $1,7 \times 10^{14}$ particules/L sous agitation magnétique. Sont ensuite ajoutés successivement sous agitation : un volume V_1 de solution de TEOS à 0,02 mol/L dans l'éthanol, un volume facultatif V_2 de solution de chlorure d'ion lanthanide à 1 mmol/L et 2 mL d'ammoniaque à 28 % en masse.

Le Tableau B-1 présente les épaisseurs de silice expérimentales obtenues pour différents volumes de TEOS introduits. Les épaisseurs observées sont identiques en présence d'ions lanthanides en concentration inférieure ou égale à 2×10^{20} Eu/cm³ de silice.

Tableau B-1: Epaisseurs de silice déposées autour des particules telles que mesurées par MET pour différents volumes de TEOS introduits en suspension. L'épaisseur de silice initiale est de 2 nm, de sorte que l'épaisseur totale des couronnes est de 2 nm supérieure à l'épaisseur déposée.

V_1 (mL)	Epaisseur de silice déposée théorique (nm)	Epaisseur de silice déposée observée (nm)	V_2 à introduire pour avoir un taux de dopage de 10^{20} ions/cm ³ de silice (μ L)
1,050	20	10	105
2,065	30	18	206
2,875	36	25	287

A la suite du dépôt de cette première coquille de silice, des ajouts supplémentaires de TEOS, éventuellement accompagnés d'ions lanthanides, peuvent être réalisés. Après le dernier ajout, la suspension est lavée par trois cycles de centrifugation de 30 minutes à 29220 g et redispersée dans un mélange eau/éthanol à 1/4 en volume.

B-2. Nanobâtonnets d'or de rapport d'aspect 3 (10 nm x 30 nm)

FONCTIONNALISATION PAR LE MPS

80 μ L d'une solution de MPS à 1 mmol/L dans l'éthanol sont ajoutés sous agitation magnétique à 100 mL de suspension de cœurs d'or. Ceci correspond à un taux de recouvrement théorique de 46 % de la surface totale exposée par les nanoparticules. L'agitation est poursuivie durant 15 minutes.

ACTIVATION DES SILICATES DE SODIUM

La résine Amberlite IRN-77® est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique 3 mol/L puis neutralisée à l'eau osmosée.

Une solution de silicates de sodium dans l'eau est préparée à une concentration en silicium de 7,73 mmol/L. Son pH, initialement de 10, est ramené à 10,4 par ajout d'une solution de soude à 1 mol/L.

DEPOT D'UNE FINE COURONNE DE SILICE

20 mL de la solution fraîche de silicates de sodium activés est ajoutée sous agitation magnétique aux 100 mL de la suspension de cœurs d'or fonctionnalisés. L'agitation est poursuivie 5 minutes puis les suspensions sont placées à l'étuve à 40 °C pour 5 jours.

LAVAGE PAR ULTRAFILTRATION

Le lavage de la suspension par filtration n'est pas indispensable dans le cas des nanobâtonnets d'or car l'excès de silicates de sodium en solution est moins important que pour les nanosphères. Il n'a donc pas été mis en œuvre au cours de cette thèse. Des lavages successifs avec de l'eau à pH = 10 environ sont néanmoins envisageables. Aucune concentration préalable de la suspension n'est nécessaire dans le cas des nanobâtonnets d'or.

DEPOT DE COURONNES EPAISSES DE SILICE PURE OU DOPEE PAR DES IONS LANTHANIDES

40 mL d'éthanol absolu sont introduits progressivement dans 10 mL de suspension de nanobâtonnets d'or sous agitation magnétique. Sont ensuite ajoutés successivement sous agitation : un volume V_1 de solution de TEOS à 0,2 mol/L dans l'éthanol, un volume facultatif V_2 de solution de chlorure de lanthanides à 1 mmol/L et 400 μ L d'ammoniaque à 28 % en masse.

Le Tableau B-2 présente les épaisseurs de silice expérimentales obtenues pour différents volumes de TEOS introduits. Les épaisseurs observées sont identiques en présence d'ions lanthanides en concentration inférieure à 2×10^{20} Eu/cm³ de silice.

Tableau B-2: Epaisseurs de silice déposées autour des particules telles que mesurées par MET pour différents volumes de TEOS introduits en suspension. L'épaisseur de silice initiale est de 5 nm, de sorte que l'épaisseur totale des couronnes est de 5 nm supérieure à l'épaisseur déposée. Les épaisseurs de silice déposées théoriques sont évaluées pour une concentration en nanobâtonnets d'or de 5×10^{14} particules/L.

V_1 (μ L)	Epaisseur de silice déposée théorique (nm)	Epaisseur de silice déposée observée (nm)	V_2 à introduire pour avoir un taux de dopage de 2×10^{20} ions/cm ³ de silice (μ L)
47	8	5	47
132	15	15	132
325	24	20	325
597	32	30	596
876	38	35	875

A la suite du dépôt de cette première coquille de silice, des ajouts supplémentaires de TEOS, éventuellement accompagnés d'ions lanthanides, peuvent être réalisés. Après le dernier ajout, la suspension est lavée par trois cycles de centrifugation de 30 minutes à 29220 g et redispersée dans un mélange eau/éthanol à 1/4 en volume.

Annexe C : Enrobage par la silice de nanoparticules d'or commerciales et de nanoparticules d'argent

C-1. Nanoparticules d'or commerciales de la société BBI International

Des suspensions aqueuses de nanoparticules d'or sphériques commerciales nous ont été fournies par la société BBI Solutions. Nous ne connaissons pas la nature des ligands protégeant la surface des nanoparticules, ni le protocole qui a été utilisé pour les synthétiser. Nous disposons de suspensions de nanoparticules de 40 et 60 nm de diamètre moyen. Les observations MET confirment la très bonne monodispersité de forme et de taille (polydispersité inférieure à 10 %) des particules. La concentration des suspensions est indiquée par le fournisseur, et a été vérifiée par spectroscopie d'absorption. Elle est rapportée dans le Tableau C-1. Ces suspensions ne sont pas transférables directement dans l'éthanol. De la même manière qu'au chapitre II, leur enrobage par de la silice nécessite donc la condensation préalable de silicates de sodium dans l'eau.

Connaissant la concentration et le diamètre moyen des nanoparticules, des essais d'enrobage par la silice ont été conduits en transposant le protocole multi-étapes décrit au chapitre II. La quantité de ligand MPS introduite dans le milieu réactionnel a été calculée de manière à recouvrir théoriquement 60 % de la surface totale exposée par les particules. Les caractéristiques de ces suspensions commerciales étant très similaires à celles des nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre (en termes de concentration et de diamètre des particules), la quantité de silicates de sodium a quant à elle été gardée constante.

Le Tableau C-1 regroupe les conditions opératoires mises en œuvre pour ces deux suspensions. Après fonctionnalisation par une fine coquille de silice dans l'eau, les particules peuvent être transférées dans un mélange eau/éthanol à 1/4 en volume. L'ajout d'ammoniaque induit alors la condensation de l'excès de silicates de sodium autour des particules. Des couronnes de silice homogène d'environ 25 nm d'épaisseur sont obtenues autour de tous les cœurs d'or, comme illustré sur la Figure II-27.

Tableau C-1: Quantités des réactifs successifs ajoutés dans les suspensions commerciales de nanoparticules d'or afin de les recouvrir d'une couronne de silice de 25 nm d'épaisseur.
Les quantités sont indiquées pour 5 mL de suspension de nanoparticules d'or dans l'eau

Diamètre des particules (nm)	Concentration (particules/L)	V MPS à 0,1 mmol/L (μL)	V silicates à 77,3 mmol/L (μL)	V éthanol (mL)	V NH ₃ à 28 % massique (μL)
40	$5,4 \times 10^{14}$	57,2	200	20	200
60	$2,2 \times 10^{14}$	36,2	200	20	200

C-2. Nanoparticules sphériques d'argent

Les nanosphères d'argent sont synthétisées suivant un protocole adapté des travaux de Bahadur *et al.* [1]. Dans un flacon de 100 mL placé dans un bain de glace, sont ajoutés successivement sous forte agitation magnétique 47,5 mL d'eau ; 1 mL d'une solution

aqueuse de citrate de sodium à 0,01 mol/L ; 2,25 mL d'une solution aqueuse de NaBH₄ à 0,02 mol/L refroidie dans la glace ; et enfin 250 µL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent à 0,01 mol/L. La suspension prend une coloration jaune clair après quelques minutes. L'agitation magnétique est poursuivie durant dix minutes.

On obtient des nanoparticules d'argent sphériques très polydisperses en taille. Le diamètre moyen est estimé par MET à 40 nm ± 50 %. La suspension présente une résonance de plasmon de surface étroite dont le maximum est positionné à 394 nm. La suspension n'est pas transférable directement dans l'éthanol. De la même manière qu'au chapitre II, l'enrobage par de la silice nécessite donc la condensation préalable de silicates de sodium dans l'eau. Afin d'évaluer la surface totale d'argent à recouvrir, nous supposons que la réaction de réduction est totale et nous résonnons sur une suspension modèle constituée de nanoparticules sphériques de 40 nm de diamètre. La concentration en particules métalliques est alors de $1,5 \times 10^{13}$ particules/L.

La fonctionnalisation de la surface est réalisée par ajout de MPS de manière à recouvrir 100 % de la surface totale exposée par les particules. Les silicates de sodium sont ajoutés en très large excès de manière à déposer des couronnes de silice d'épaisseur théorique 70 nm. Après 5 jours à l'étuve à 40 °C, des coquilles fines de silice de 2 à 3 nm d'épaisseur sont obtenues autour de tous les cœurs d'or et la suspension est transférable dans un mélange eau/éthanol à 1/4 en volume. L'ajout d'ammoniaque, à la même concentration que pour la condensation du TEOS autour des particules d'or sphériques (annexe B), induit la condensation de l'excès de silicates de sodium autour des particules. Du fait de la forte dilution apportée par les silicates de sodium, un nombre restreint de particules est observé sur les clichés MET. Toutes présentent cependant des couronnes épaisses de silice d'environ 10 nm d'épaisseur, comme illustré sur la Figure II-27. La majorité des cœurs d'or observés présentent des tailles de l'ordre de 20 nm de diamètre. Un doute subsiste donc quant à l'intégrité des particules d'argent au cours de ce procédé d'enrobage. L'ammoniaque est en effet connu pour catalyser l'oxydation de l'argent [2].

Bibliographie

1. Bahadur, N. M.; Furusawa, T.; Sato, M.; Kurayama, F.; Siddiquey, I. A.; Suzuki, N.; Fast and facile synthesis of silica coated silver nanoparticles by microwave irradiation. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 355, 312.
2. Kobayashi, Y.; Katakami, H.; Mine, E.; Nagao, D.; Konno, M.; Liz-Marzán, L. M.; Silica coating of silver nanoparticles using a modified Stöber method. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 283, 392.

Annexe D : Synthèse de nanoparticules de silice par voie Stöber

La synthèse de nanoparticules de silice par voie Stöber est basée sur la condensation du TEOS, catalysée par l'ammoniaque, en solvant hydroalcoolique.

Une solution A à 0,893 mol/L de TEOS dans l'éthanol ; et une solution B contenant 92 mL d'éthanol absolu et 20 mL d'un mélange d'eau et d'ammoniaque sont fraîchement préparées. La concentration en NH_3 dans la solution B est notée C_B .

10 mL de A sont ensuite ajoutés en goutte à goutte régulier (sur environ 20 minutes) dans B sous agitation magnétique forte et régulière. L'agitation est maintenue une nuit à température ambiante après la fin de l'ajout.

La suspension stable obtenue est lavée par trois cycles de centrifugation 30 minutes à 29220 g et peut-être redispersée dans un mélange eau/éthanol à 1/4 en volume.

Des nanoparticules sphériques de silice amorphe sont obtenues, dont le diamètre est contrôlé par la concentration en ammoniaque. Le Tableau D-1 présente les conditions opératoires mises en œuvre au cours de cette thèse. Le cliché MET de la Figure D-0-1 montre notamment des nanoparticules de silice sphériques de diamètre moyen 100 nm.

Tableau D-1: Conditions expérimentales permettant de contrôler le diamètre des nanoparticules entre 50 et 180 nm.
* diamètre moyen évalué par DLS et non par MET.

C_B (mol/L)	$[\text{NH}_3]$ dans le milieu réactionnel (mol/L)	Diamètre moyen (nm)	Volume d'eau dans B (mL)	Volume de NH_3 dans B (mL)
0,264	0,243	180 ± 20	18	2
0,172	0,158	100 ± 15	18,7	1,3
0,132	0,121	50 *	19	1

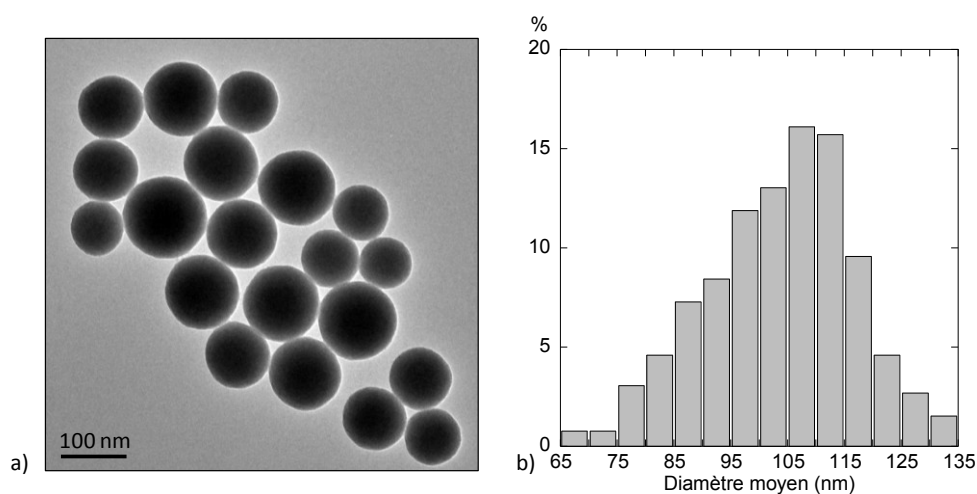


Figure D-0-1: a) Cliché MET et b) dispersion de taille des nanoparticules de silice obtenues par la voie Stöber pour une concentration en ammoniaque $C_B = 0,172 \text{ mol/L}$ dans la solution B.

Elaboration de nanostructures cœur-couronne or-silice dopées par des ions lanthanides pour des fibres optiques.

Résumé : Cette thèse participe au projet ANR Fenoptic qui vise à exploiter les propriétés plasmoniques de nanoparticules métalliques incorporées dans des fibres optiques de spécialité. Actuellement, afin de limiter l'atténuation du signal à longue distance, celui-ci est ré-amplifié à intervalles réguliers par émission stimulée d'ions lanthanides dispersés dans le cœur des fibres. L'objectif de ce travail de thèse est d'améliorer l'efficacité de l'amplification du signal en exaltant l'émission des ions luminescents grâce à un couplage efficace avec le cœur métallique.

Des nanostructures multicouches originales consistant en une nanoparticule d'or enrobée de couronnes de silice pures ou dopées par des ions lanthanides ont été développées par chimie douce. La forme et la taille des cœurs d'or, ainsi que l'épaisseur et le taux de dopage des couronnes de silice ont été finement contrôlés en solution, et des suspensions stables ont été obtenues. Des références optiques ont de plus été mises au point par dissolution du cœur d'or. Ces nanostructures sont insérées dans des matrices de silice sol-gel de qualité optique et caractérisées par spectroscopie d'émission et déclin de luminescence. Une forte extinction de la luminescence de l'euporium (III) est observée à une distance de 2 nm de nanosphères d'or. Cette extinction diminue légèrement à mesure que la distance de couplage augmente, mais persiste jusqu'à 28 nm au moins.

La possibilité d'incorporer ces nanostructures dans des cœurs silice de fibres optiques a été évaluée pour un procédé haute température détenu par Draka. Des essais préliminaires selon un procédé semi-industriel par voie sol-gel ont également été initiés.

Mots clés : nanoparticules d'or; cœur-couronne; silice sol-gel; exaltation de luminescence; ions terres rares; fibres optiques.

Abstract : This work is part of the Fenoptic ANR project, which aims at taking advantage of the plasmonic properties of metallic nanoparticles incorporated into optical fibers. Optical signals attenuation occurring for long distances propagation is usually overcome by re-amplification. Optical amplification is based on rare earth ions stimulated emission. This work aims at improving the amplification process in optical fibers by efficiently coupling lanthanide ions with metallic nanoparticles to enhance their luminescence properties.

Original multilayer nanostructures made of a gold core coated with sol-gel silica shells, either pure or doped with lanthanide ions, were specifically designed by soft chemistry. The size and shape of the gold nanoparticles, along with the thickness and doping rate of the silica shells, were finely controlled. Stable core-shell suspensions were thus obtained. Optical reference nanostructures were also prepared by gold core dissolution.

These nanostructures are then incorporated into sol-gel silica matrices with high optical quality to study their photoluminescence intensities and lifetime decay profiles. Strong europium (III) luminescence quenching is observed for a 2 nm spacer between the gold nanospheres and the lanthanide ions. This extinction slightly decreases as the coupling distance increases, but still occurs for a 28 nm buffer layer thickness.

Incorporation of the nanostructures into optical fibers silica cores was evaluated for a high-temperature process patented by Draka. Some preliminary trials were also conducted on a semi-industrial sol-gel process.

Keywords : gold nanoparticles ; core-shell ; sol-gel silica ; luminescence exaltation ; rare earth ions ; optical fibers.