Elaboration et caractérisation de vanadates de terres rares nanométriques : vers de nouveaux capteurs pour la détection de peroxyde d'hydrogène

Natacha Duée Duée

▶ **To cite this version:**

Natacha Duée Duée. Elaboration et caractérisation de vanadates de terres rares nanométriques : vers de nouveaux capteurs pour la détection de peroxyde d'hydrogène. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. ⟨NNT : 2014PA066446⟩. ⟨tel-01127583⟩

HAL Id: tel-01127583

https://theses.hal.science/tel-01127583v1

Submitted on 7 Mar 2015

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.

HAL Authorization

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397

Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris

Matériaux Hybrides et Nanomatériaux

Elaboration et caractérisation de vanadates de terres rares nanométriques : vers de nouveaux capteurs pour la détection de peroxyde d'hydrogène

Par Natacha OUDOT DUÉE

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Soutenance prévue le 4 décembre 2014

Devant un jury composé de :

Antoine GÉDÉON	Professeur (UPMC)	Examinateur
Thierry GACOIN	Professeur (Ecole Polytechnique)	Rapporteur
Christophe PIJOLAT	Professeur (ENSM-SE)	Rapporteur
David PORTEHAULT	Chargé de recherche (UPMC)	Examinateur
Karine VALLÉ	Ingénieur-chercheur (CEA)	Examinateur
Clément SANCHEZ	Professeur (Collège de France)	Directeur de thèse
Denis AUTISSIER	Ingénieur-chercheur HDR (CEA)	Directeur de thèse
Chrystel AMBARD	Ingénieur-chercheur (CEA)	Encadrante
Franck PEREIRA	Ingénieur-chercheur (CEA)	Encadrant

Table des matières

Introduction générale **6**

CHAPITRE I. Etat de l'art, présentation des objectifs et aspects théoriques **8**

1. Détection des explosifs *8*

2. Etat de l'art sur la détection de vapeurs d'explosifs, de leurs précurseurs et dérivés *9*
2.1. De la difficulté à détecter les vapeurs 10
2.2. Détection par des animaux 11
2.3. Techniques analytiques de détection de traces 12
2.3.1 Préparation des échantillons 12
2.3.2 Spectrométrie de masse 13
2.3.3 Méthodes chromatographiques 13
2.3.4 Spectrométrie à mobilité ionique 13
2.3.5 Techniques couplées 14
2.4. Capteurs chimiques : principe de fonctionnement et état de l'art pour la détection des explosifs 15
2.4.1 Capteurs gravimétriques/acoustiques 16
2.4.2 Capteurs électrochimiques 17
2.4.3 Capteurs optiques 18
2.5. Nez électroniques 19
2.6. Détection des explosifs peroxydes et de H_2O_2 21

3. Objectifs *23*
3.1. Démarche 25

4. Nanoparticules pour la détection *26*

5. Spectroscopie des terres rares *27*
5.1. Niveaux énergétiques de l'ion libre 28
5.2. Niveaux d'énergie dans le champ cristallin d'un matériau hôte 30
5.3. Transitions optiques entre niveaux des terres rares 30
5.3.1 Transitions radiatives 31
5.3.2 Transitions non radiatives 31
5.3.3 Transitions vibroniques 31
5.4. Interactions entre ions de terres rares 32
5.4.1 Relaxation croisée et auto-extinction par concentration 33
5.4.2 Effet des amas d'ions terres rares 33
5.5. Matrices hôtes pour les ions terres rares 34

6. Conclusion *34*

CHAPITRE II. Elaboration et caractérisations du matériau sensible **36**

1. Introduction *36*
1.1. Synthèse des matériaux sensibles et importance du pH 36
1.2. Dénomination des matériaux 36
1.3. Remarques 37

2. Méthode A : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu en présence de chélatants *37*
2.1. Synthèse 37
2.2. Caractérisations 38
2.2.1 Caractérisations structurales 38
2.2.2 Caractérisations élémentaires 40
2.2.3 Stabilité des sols et qualité des films obtenus 40
2.2.4 Caractérisations optiques 41

2.3. Affinité avec la cible 47
2.4. Conclusion 50

3. Méthode B : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu sans chélatants 51
3.1. Synthèse 51
3.2. Caractérisations 53
3.2.1 Caractérisations structurales 53
3.2.2 Caractérisations élémentaires 55
3.2.3 Stabilité des sols et qualité des films obtenus 55
3.2.4 Caractérisations optiques 56
3.3. Reproductibilité 57
3.4. Conclusion 58

4. Méthode C : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu à pH contrôlé 59
4.1. Synthèse 59
4.2. Influence du pH de synthèse 60
4.3. Caractérisations complémentaires des matériaux obtenus à pH 9 63
4.3.1 Stabilité des sols et qualité des films obtenus 63
4.3.2 Caractérisations optiques 64
4.4. Reproductibilité 65
4.5. Conclusion 66

5. Méthode D : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu assistée par micro-ondes 67
5.1. Synthèse 67
5.2. Caractérisations 67
5.2.1 Caractérisations structurales 67
5.2.2 Stabilité des sols et qualité des films obtenus 71
5.2.3 Caractérisations optiques 71
5.3. Conclusion 73

6. Synthèse des résultats et conclusion 74

CHAPITRE III. Performances des matériaux sensibles 78

1. Matériau en solution 78
1.1. Nébulex 78
1.2. Faisabilité de la détection de vapeurs à partir de sols 80
1.3. Sensibilité 81
1.4. Sélectivité 84
1.5. Robustesse 85
1.6. Conclusion 88

2. Matériau sous forme de film 88
2.1. Banc de génération de vapeurs 89
2.2. Détection de vapeurs de H_2O_2 90
2.3. Sensibilité 92
2.3.1 Comparaison des méthodes A et C 92
2.3.2 Teneur en europium 92
2.3.3 Apport des micro-ondes ou d'un traitement hydrothermal 94
2.4. Sélectivité 96
2.5. Robustesse 99
2.5.1 Importance du taux d'humidité de l'air 100
2.5.2 Photostabilité 102
2.5.3 Reproductibilité 105
2.5.4 Vieillissement 107
2.6. Réversibilité 109
2.7. Conclusion 111

3. Conclusion 112

CHAPITRE IV. Compréhension du mécanisme de détection **116**

1. Problématique *116*

2. Hypothèse d'une oxydo-réduction par voie chimique *117*

3. Etude des spectres d'absorption, d'excitation et d'émission *118*
3.1. Effets de filtre 118
3.2. Recherche du lieu d'action de H_2O_2 118
3.2.1 Rôle du transfert vanadates-europiums dans le mécanisme de détection 121

4. Etude de la durée de vie de fluorescence *122*

5. Etude de la surface des nanoparticules *125*
5.1. XPS 126
5.2. PM-IRRAS 130

6. Etude des défauts de structure *131*
6.1. RPE 134
6.2. Fluorescence 135
6.3. Thermoluminescence 137

7. Mécanisme de formation des particules *138*

8. Discussion *142*

9. Conclusion *146*

Conclusion générale **148**

Annexe A **152**

Annexe B **154**

1. Méthode A : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu en présence de chélatants *154*

2. Méthode B : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu sans chélatants *155*

3. Méthode C : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu à pH contrôlé *156*

4. Méthode D : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu assistée par micro-ondes *157*

Annexe C **160**

Annexe D **162**

Annexe E **166**

1. Taille des particules *166*

2. Potentiel zêta et point de charge nulle *166*

3. Diffraction des Rayons X (DRX) *167*

4. Isothermes d'adsorption/désorption et distribution de taille des pores *169*

5. Spectrométrie par torche à plasma *169*

6. Microscopie Electronique en Transmission *169*

7. Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie *170*

8. UV/Visible *171*

9. Mesure de la concentration de nanoparticules YVO_4:Eu en solution *171*

10. Fluorescence : Acquisition de spectres et tests de détection *172*

11. Durée de vie de fluorescence *175*
12. Constante de Stern-Volmer *178*
13. Rendement quantique de fluorescence *179*
14. Spectroscopie infrarouge (FTIR et PM-IRRAS) *180*
15. Spectroscopie de photoélectrons par rayons X *181*
16. Résonance Paramagnétique Electronique *183*
17. Thermoluminescence *184*

Références **186**

Introduction générale

Les attentats du 11 septembre 2001 aux Etats-Unis ont mis en évidence le caractère avéré de la menace d'attentats en dehors des théâtres d'opérations militaires. De plus, les terroristes sont susceptibles d'avoir recours à des moyens non conventionnels, générant ainsi une menace de type nucléaire, radiologique, biologique ou chimique. Le point commun de l'ensemble de ces menaces est généralement l'utilisation d'explosifs comme agent de dissémination. Ainsi, la détection d'explosifs est une problématique d'une actualité brûlante et un enjeu important en termes de recherche et développement pour les prochaines années.

Cette problématique a conduit les pouvoirs publics à mettre en œuvre un plan global de lutte contre les risques nucléaire, radiologique, biologique, chimique et explosif (NRBC-E) intégrant un important volet de recherche et développement auquel le CEA contribue.[1] La thématique de la détection des explosifs revêt un caractère particulièrement important puisque ces derniers sont utilisés à la fois pour leur pouvoir destructeur et pour leur action de dispersion d'agents toxiques ou pathogènes. Nous sommes confrontés à la problématique de la détection des explosifs dissimulés dans les bagages, le courrier, les véhicules, les avions, les containers ainsi que sur les suspects.

De plus, en raison de la multiplication des mines dans le monde, il est capital de faciliter leur localisation pour les opérations de déminage. D'après les Nations Unies, 110 millions de mines, la plupart non marquées, sont enterrées dans 64 pays.[2]

Enfin, si les applications liées à la sécurité civile sont le moteur principal des activités de recherche, il existe également un besoin pour la surveillance de l'environnement (réhabilitation de sites industriels pollués, par exemple).

Les capacités de détection doivent également s'étendre à des produits qui ont des comportements explosifs au prix de certaines modalités de préparation et de mise en œuvre, c'est-à-dire aux précurseurs et dérivés d'explosifs, aux composants de mélanges explosifs, et, bien sûr, aux marqueurs ajoutés par les fabricants aux explosifs. Les méthodes de détection peuvent être subdivisées en trois types : celles qui détectent les vapeurs ou les

particules émises par les matériaux, celles qui détectent les solides en suspension ou dissous dans les solutions et enfin celles qui sondent les matériaux solides.
Fort de son expertise dans le domaine des matériaux énergétiques, le CEA Le Ripault est engagé depuis plusieurs années dans le développement de systèmes portables, simples d'utilisation et de faible coût adaptés à la détection de vapeurs d'explosifs, de leurs précurseurs et dérivés. Ces systèmes exploitent particulièrement la technologie des capteurs chimiques de gaz. Ces travaux de thèse s'inscrivent plus spécifiquement dans le cadre du développement d'un capteur chimique optique. Ce dernier est un système constitué d'une part d'un matériau sensible dont les propriétés optiques sont modifiées par l'espèce à détecter et d'autre part, d'un transducteur permettant la conversion de cette information physico-chimique en signal électrique. Le matériau sensible, clef de voûte du système de détection, confère au capteur la majorité de ses performances. L'élaboration d'un matériau sensible fluorescent dédié à la détection de vapeurs de peroxyde d'hydrogène fait l'objet de ces travaux de thèse.

Un état de l'art de la détection des explosifs en phase vapeur est tout d'abord présenté dans le chapitre I. Le chapitre II est consacré aux synthèses et caractérisations de nanoparticules d'oxyde de vanadium, yttrium et europium qui constituent le matériau sensible. Les performances des matériaux sont ensuite détaillées dans le chapitre III, alors que le chapitre IV est dédié à l'étude du mécanisme de détection.

CHAPITRE I. ETAT DE L'ART, PRESENTATION DES OBJECTIFS ET ASPECTS THEORIQUES

Ce chapitre présente tout d'abord l'état de l'art de la détection de vapeurs d'explosifs par les techniques dites analytiques et par la technologie des capteurs chimiques. Les objectifs de ces travaux de thèse qui en découlent sont ensuite décrits. Enfin, la dernière partie du chapitre est dédiée à une présentation de la spectroscopie des terres rares qui est nécessaire pour la compréhension des chapitres suivants.

1. Détection des explosifs

Une substance explosive est un produit qui, sous l'effet de sollicitations diverses (mécanique, thermique, électrique…), est susceptible de se décomposer brutalement avec un dégagement important de gaz à température élevée. Les capacités de détection doivent également s'étendre aux précurseurs et dérivés d'explosifs, aux composants de mélanges explosifs et aux marqueurs ajoutés par les fabricants aux explosifs.

La détection des explosifs est un problème délicat car il nécessite à la fois de prendre en compte toutes les familles d'explosifs et d'être capable de les détecter, voire de quantifier leur concentration, quel que soit le milieu en présence.[3] Le problème ne sera évidemment pas le même si l'explosif est présent dans l'atmosphère, dans l'eau ou dans le sol. Les méthodes de détection peuvent être subdivisées en trois types : celles qui détectent les vapeurs ou les particules émises par les matériaux, celles qui détectent les solides en suspension ou dissous dans les solutions et enfin celles qui sondent les matériaux massifs.

Parmi les techniques d'identification chimique aujourd'hui employées figurent les techniques classiques de chimie analytique structurale comme la résonance magnétique nucléaire, les spectroscopies infrarouge et UV, la spectrométrie de masse ou encore des techniques structurales couplées à des unités de séparation, mieux adaptées pour détecter les faibles concentrations, comme la chromatographie en phase gazeuse ou liquide couplée à une détection par spectrométrie de masse. Elles permettent une quantification et une identification très précises de l'explosif, que ce soit dans l'air, l'eau ou le sol. Ces techniques sont particulièrement bien adaptées pour évaluer le niveau de pollution d'un site dans l'un ou l'autre de ces trois milieux après échantillonnage. Par contre, de par leur encombrement, leur coût et leur utilisation qui nécessite un spécialiste, elles ne répondent pas encore aujourd'hui à un besoin de détection d'explosifs sur le terrain (notamment en cas d'utilisation des explosifs à des fins malveillantes). Dans les lieux publics ou pour les opérations de déminage, pouvoir détecter rapidement les explosifs en phase gazeuse serait un atout

majeur. ***C'est pourquoi il existe aujourd'hui un besoin en systèmes portables, simples d'utilisation et de faible coût adaptés à la détection de vapeurs des explosifs, de leurs précurseurs et dérivés.***

2. Etat de l'art sur la détection de vapeurs d'explosifs, de leurs précurseurs et dérivés

Les détecteurs de gaz ou de vapeurs constituent une aide précieuse pour avertir rapidement de la présence d'un gaz dangereux ou pour évaluer les risques d'exposition au poste de travail par exemple. Citons notamment les détecteurs de monoxyde de carbone, de chlore, d'oxygène ou de composés organiques volatils (COV). Les détecteurs de gaz fixes sont utilisés pour la surveillance de l'atmosphère d'installations dans lesquelles la présence de gaz dangereux est possible et peuvent permettre le déclenchement d'alarmes ou la mise en sécurité d'un système. Les détecteurs portables assurent généralement une fonction de sécurité pour des personnes qui interviennent dans des zones où il existe un risque de formation d'atmosphères dangereuses pour la santé ou explosibles. Certains peuvent également être utilisés lors de l'établissement d'une stratégie de prélèvement (pour pointer les postes ou les procédés les plus exposés), pour la cartographie des émissions de COV sur des sites industriels ou pour la recherche de fuites de gaz.

Dans le cas de la lutte contre le terrorisme, le besoin de détecteurs d'explosifs pour le contrôle des bagages, des personnes, des paquets, des containers ou même des véhicules, est croissant. Les technologies de détection adaptées au terrain peuvent être classées en deux catégories : détection des explosifs massifs (souvent par imagerie, par rayons X principalement) et détection de traces.[4] Les détecteurs de traces mesurent des traces de composés volatiles caractéristiques qui s'évaporent de l'explosif ou qui sont présents sous forme de particules (sur la surface du contenant de l'explosif par exemple). La détection de traces intervient principalement en contrôle de second niveau, après l'imagerie (en présence d'un bagage suspect par exemple).

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la détection de vapeurs d'explosifs dans l'air et plus précisément à la détection de faibles concentrations, voire de traces. Les deux grandes familles de techniques pour la détection d'explosifs en phase vapeur sont les techniques analytiques et les capteurs chimiques. Beaucoup de techniques analytiques ont été testées pour répondre à la problématique de la détection de vapeurs d'explosifs. Les principales sont présentées dans cette partie. Un état de l'art des capteurs chimiques est également exposé.

2.1. De la difficulté à détecter les vapeurs

Il est notoire que les explosifs sont difficiles à détecter, pour différentes raisons (à la fois physiques et chimiques).[5] D'abord, la pression de vapeur de la plupart des explosifs est faible, parfois extrêmement faible (Figure 1). De plus, les explosifs sont couramment empaquetés pour contenir les vapeurs. Il a été estimé qu'en enfermant hermétiquement les explosifs, leur concentration dans l'air peut être réduite par un facteur 1000.[4] Seuls les explosifs ayant les plus fortes pressions de vapeur pourraient être détectés dans des conditions réelles en raison de l'atténuation des vapeurs par les emballages. C'est pourquoi les dispositifs de détection de vapeurs sont principalement réservés aux contrôles dits de second niveau, après avoir identifié une personne ou un bagage suspect par exemple.

De cette difficulté à détecter les explosifs à faible pression de vapeur est née l'obligation pour les fabricants d'ajouter un marqueur à la formulation des explosifs (convention de Montréal en 1991).[6] Les marqueurs autorisés sont le dinitrate d'éthylène glycol (EGDN), le 2,3-diméthyl 2,3-dinitrobutane (DMNB), le para-mononitrotoluène (p-MNT) et l'ortho-mononitrotoluène (o-MNT) (Figure 1 et Tableau 1). Mais si les marqueurs facilitent la détection des explosifs fabriqués conventionnellement, la problématique reste complexe pour les engins explosifs improvisés utilisant des explosifs dits artisanaux.

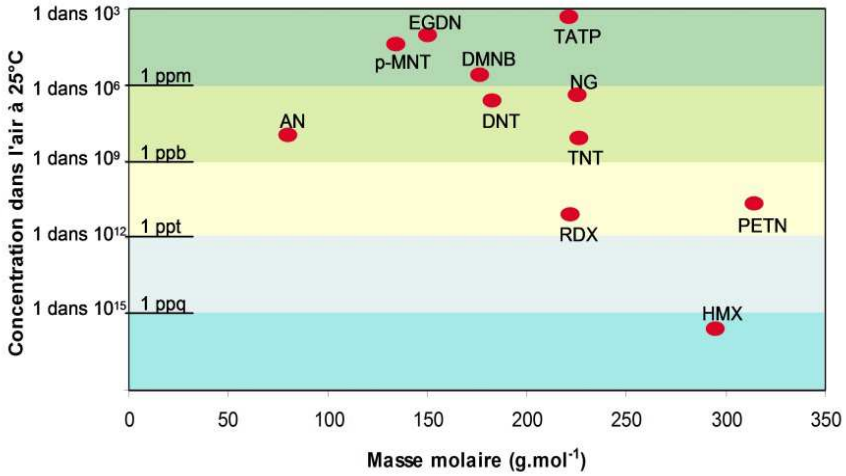

Figure 1. Concentrations des vapeurs d'explosifs dans l'air saturé à 25 °C
Le para-mononitrotoluène (p-MNT) et le 2,3-diméthyl 2,3-dinitrobutane (DMNB) sont des marqueurs. Les autres abréviations sont détaillées dans le Tableau 1.

En complément des vapeurs générées directement par l'explosif massif, des pollutions laissées par les terroristes à l'extérieur du paquet peuvent faciliter la détection. En effet, ces résidus d'explosifs peuvent contenir plusieurs microgrammes de particules.

Les principaux explosifs, précurseurs ou dérivés d'explosifs cités dans cet état de l'art sont répertoriés dans le Tableau 1 et leur concentration à l'équilibre avec le solide dans l'air (à 25 °C) est indiquée sur la Figure 1.

Classe	Exemples	Abréviations
Nitroaliphatiques (-NO_2)	Nitrométhane	NM
Nitroaromatiques (-NO_2)	2,4,6-trinitrotoluène 2,4-dinitrotoluène Nitrobenzène	TNT DNT NB
Esters nitriques (-O-NO_2)	Tétranitrate de pentaérythritol Dinitrate d'éthylène glycol Nitroglycérine	PETN EGDN NG
Nitramines (-N-NO_2)	Hexogène Octogène	RDX HMX
Sels d'acides	Nitrate d'ammonium	AN
Peroxydes (-O-O-)	Triperoxyde de tricycloacétone Triperoxyde d'hexaméthylène diamine Peroxyde d'hydrogène	TATP HMTD H_2O_2

Tableau 1. Principaux explosifs, précurseurs et dérivés d'explosifs et abréviations

En raison de la très faible concentration de leurs vapeurs dans l'air et de la possibilité de la réduire via un empaquetage, les explosifs sont très difficiles à détecter.

Si les chiens et les spectromètres à mobilité ionique sont actuellement les méthodes de détection les plus utilisées sur le terrain, de nouvelles solutions en cours de développement émergent, comme les capteurs chimiques de gaz.

2.2. Détection par des animaux

Parmi les méthodes de détection utilisées actuellement, les animaux entraînés restent encore les plus performants.[7] Les chiens, avec leur odorat extrêmement sensible, sont capables de détecter des vapeurs à des concentrations de cinq ordres de grandeur plus faibles que celles discernables par les humains. Les chiens peuvent également être entraînés pour effectuer une action spécifique lorsqu'un matériau donné est détecté. Cependant, dans la plupart des cas, la molécule réellement détectée par les chiens est inconnue, et pourrait être une impureté ou un solvant résiduel plutôt que l'explosif lui-même. De plus, les animaux entraînés sont utilisés pour alerter de la présence ou non d'un explosif mais pas pour quantifier le niveau de menace.

En outre, les problèmes avec l'utilisation des chiens pour la détection sont qu'ils sont rapidement fatigables, que leurs capacités déclinent avec le temps et qu'ils sont sujets à des variations d'humeur modifiant leur comportement.[8] Il est estimé qu'un chien se fatigue après environ 20 à 30 minutes d'exercice. En plus de la formation initiale permettant aux chiens d'identifier une ou plusieurs familles d'explosifs, un entrainement régulier est nécessaire. Enfin, chaque chien n'étant assigné qu'à un seul agent cynophile, le coût du couple maître/chien impose une limitation certaine au déploiement massif de cette technique.

D'autres animaux, tels que les rats ou les abeilles, sont également utilisés pour la détection d'explosifs, avec des contraintes cependant plus importantes que dans le cas des chiens.[9]

Pour conclure, malgré leur grande fiabilité et sensibilité, les chiens ne répondent pas parfaitement au besoin de détection de vapeurs. C'est pourquoi de nombreuses techniques analytiques ont été testées pour répondre à la problématique de la détection de vapeurs d'explosifs.

2.3. Techniques analytiques de détection de traces

Les explosifs présentent une large distribution de pression de vapeurs à température ambiante, rendant leur détection extrêmement difficile et dépendante du matériau. Alors que beaucoup de méthodes de détection des explosifs massifs exploitent la forte teneur en azote de ces derniers, les méthodes de détection de traces reposent sur une signature moléculaire (temps de rétention, interaction spécifique avec une surface…). De nombreuses techniques analytiques ont été testées pour répondre à la problématique de la détection de vapeurs d'explosifs. Sont présentées ici les techniques les plus utilisées, à savoir la spectrométrie de masse, la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie à mobilité ionique.

2.3.1 Préparation des échantillons

En raison de la faible pression de vapeur des explosifs, les vapeurs sont souvent préconcentrées afin d'améliorer les limites de détection. Les explosifs adhèrent à une grande variété de matériaux tels que le Téflon, le verre, le quartz, le nickel, l'acier inoxydable, l'or, le platine, le cuivre, l'aluminium, le plastique…[10] Une manière classique de préconcentrer les vapeurs est de faire passer un volume déterminé à travers une membrane, une grille ou un long tube d'un des matériaux cités précédemment, puis de chauffer à une température plus élevée (150 °C par exemple), et d'injecter le volume réduit dans le système de détection analytique. Le problème de cette étape de préconcentration est qu'elle augmente le temps requis pour la détection.

La seconde manière de préparer un échantillon est de récolter les particules sur une personne ou un objet. La collecte peut être effectuée par aspiration ou en utilisant un portail sous lequel un flux d'air balaie la personne contrôlée.[11] La surface des objets potentiellement contaminés peut également être essuyée à l'aide d'un tissu pour créer un frottis, qui pourra être analysé lors d'une étape suivante.

2.3.2 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est l'une des plus puissantes techniques d'analyse de gaz. De grandes avancées ont été faites concernant la miniaturisation de l'appareil.[12] Elle reste malheureusement une technique chère, nécessitant d'être manipulée par un spécialiste, avec souvent une étape de préconcentration qui augmente la durée de la détection. De plus, une sélectivité modérée est à déplorer, notamment pour l'EGDN ou la PETN. [4]

2.3.3 Méthodes chromatographiques

Les méthodes chromatographiques telles que la chromatographie en phase gazeuse (GC) sont utilisées pour séparer les composants d'un échantillon. Une grande variété de détecteurs est ensuite utilisée pour la détection des explosifs (détecteurs à capture d'électrons, analyse d'énergie thermique, détecteur à chimiluminescence…). Cependant, à cause de leur encombrement, de leur coût et de leur utilisation qui nécessite un spécialiste, les méthodes chromatographiques ne répondent pas encore aujourd'hui à un besoin de détection rapide d'explosifs sur le terrain.[1]

2.3.4 Spectrométrie à mobilité ionique

Les techniques de détection d'ions sont bien adaptées à la détection des explosifs. Ces techniques permettent d'atteindre de très grandes sensibilités et sélectivités.[10] La spectrométrie à mobilité ionique (IMS) est l'une des techniques les plus utilisées dans les aéroports en raison de sa capacité à caractériser l'échantillon à la fois qualitativement et quantitativement, ainsi que pour sa très grande sensibilité.[13] L'IMS caractérise un échantillon à travers la mobilité des ions dans la phase gazeuse de l'instrument alors qu'un champ électrique est appliqué (Figure 2).[14] La plupart des appareils utilisent une source d'ionisation radioactive comme le ^{63}Ni ou le ^{241}Am, ce qui limite leur déploiement. Aujourd'hui, de nombreux travaux visent à remplacer la source radioactive, par exemple par des approches de type décharge de corona négative.[15-16]

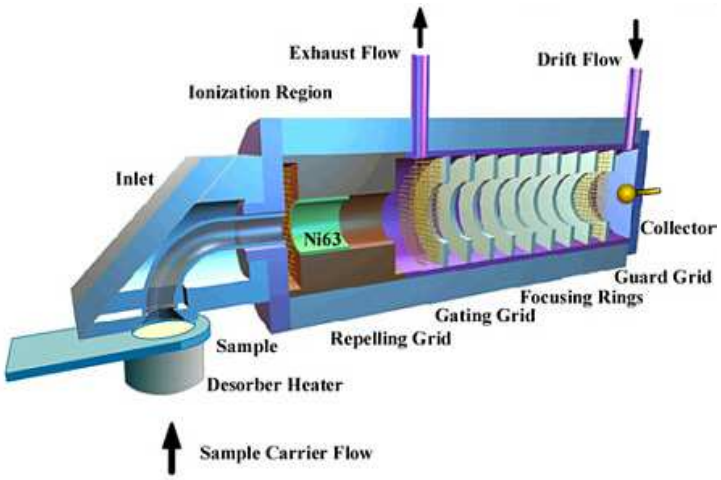

Figure 2. Schéma d'un IMS[17]

Des détecteurs de traces par IMS ont été miniaturisés sous les noms d'Ionscan (Smiths Detection), VaporTracer et Itemizer (Morpho Detection) par exemple. Ils peuvent détecter très rapidement (15 s) une large gamme de cibles et ont un fonctionnement simple, adapté à des utilisateurs non experts. Toutefois, les performances maximales des IMS sont atteintes pour la détection de particules (sur frottis par exemple). La détection de vapeurs n'est pas entièrement satisfaisante et nécessite donc une grande proximité avec l'échantillon. De plus, leur durée d'utilisation peut être limitée par une possible saturation du détecteur. En effet, en cas d'exposition à un composé à forte pression de vapeur, l'IMS peut être rendu inutilisable, ce qui n'est pas satisfaisant dans le cadre d'un contrôle en aéroport où la fréquence d'utilisation est possiblement élevée. Enfin, le coût de l'IMS reste élevé (≈ 40 k€).

2.3.5 Techniques couplées

Des techniques couplées sont aussi utilisées. Ces systèmes combinent les capacités de séparation de la chromatographie en phase gazeuse avec la sensibilité et la spécificité de la spectrométrie de masse (GC/MS) ou de la spectrométrie à mobilité ionique (GC/IMS). Cette dernière technique est utilisée dans beaucoup d'aéroports des Etats-Unis, avec par exemple l'EGIS Defender (Thermo Scientific). Ce système couple GC et IMS pour pouvoir détecter une large gamme d'explosifs, jusqu'au nanogramme (sur frottis) en quelques secondes. Cependant, pour ces techniques encore, le coût est élevé et la détection de vapeurs n'est pas le mode de fonctionnement optimal.

Ainsi, malgré la diversité des techniques analytiques de détection et leur constante évolution, aucune ne répond parfaitement au besoin de détection de vapeurs d'explosifs sur le terrain, avec un fonctionnement simple, un taux de fausses

alarmes faible, un temps de réponse court, un coût de production faible et un encombrement minimal.

En raison des limites susmentionnées des techniques analytiques, l'intérêt porté aux capteurs chimiques de gaz pour la détection des explosifs sur le terrain est croissant. Un état de l'art des capteurs chimiques pour la détection de vapeurs d'explosifs est présenté dans la partie suivante.

2.4. Capteurs chimiques : principe de fonctionnement et état de l'art pour la détection des explosifs

Les capteurs chimiques répondent à presque toutes les exigences requises pour la détection des explosifs. Leur miniaturisation, leur faible coût et la simplicité de leur utilisation expliquent l'intérêt qu'ils suscitent depuis plusieurs années, pour les contrôles dans l'industrie chimique et dans certains laboratoires.[18]

Le principe de fonctionnement des capteurs chimiques de gaz repose sur l'interaction hétérogène de la molécule cible (sous forme de gaz) avec un matériau sensible (sous forme de couche mince solide ou en solution) qui engendre la variation d'une ou de plusieurs propriétés physicochimiques de ce dernier.[19] Ce changement peut être de nature électrique, optique, mécanique, magnétique, ou une évolution de masse par adsorption de la molécule cible à la surface du matériau sensible. Il est ensuite transformé en signal exploitable par un système de transduction adapté, avant d'être transmis au dispositif de mesure pour subir un traitement algorithmique adéquat, et signaler la présence ou non de la molécule cible dans l'atmosphère.[20]

Le principe de fonctionnement d'un capteur chimique est illustré sur la Figure 3. Généralement, il se compose de quatre sous-systèmes :

- le matériau sensible solide (minéral, organique ou hybride). Il est le siège de l'interaction hétérogène solide-gaz à l'origine de la détection. Cette adsorption va modifier une ou plusieurs propriétés physicochimiques du matériau (masse, conductivité électrique, fluorescence, etc.) ;
- le substrat qui supporte le matériau sensible déposé sous forme de couche mince;
- le transducteur qui assure la conversion de l'information physicochimique en une information électrique exploitable ;
- le dispositif de mesure qui acquiert le signal électrique issu du transducteur. Bien souvent, une étape de traitement du signal vient compléter le système.

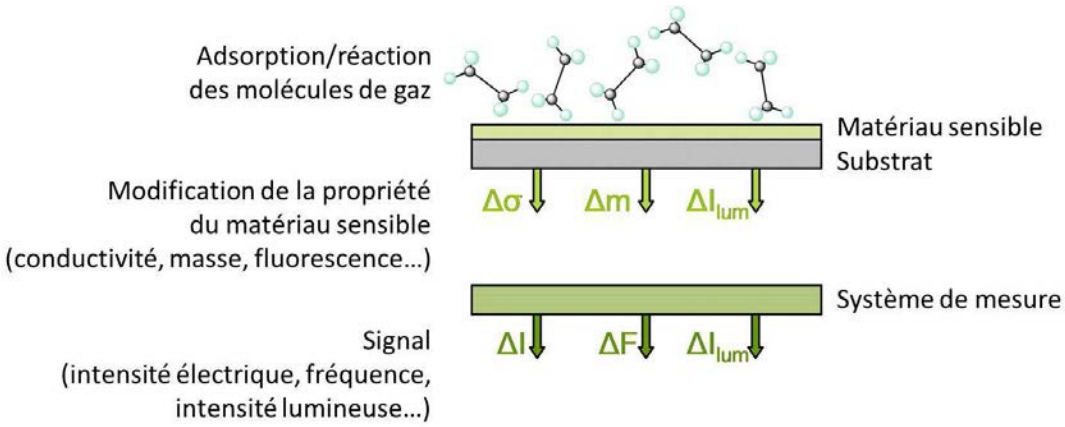

Figure 3. Principe de fonctionnement d'un capteur chimique de gaz (d'après[21])
La réaction entre un gaz et un matériau sensible provoque une modification de la physicochimie du matériau. Un transducteur convertit cette information en signal électrique.
Δm : variation de masse, Δσ : variation de conductivité électrique, ΔI_{lum} : variation d'intensité lumineuse, ΔF : variation de fréquence, ΔI : variation d'intensité électrique

Les capteurs chimiques les plus couramment utilisés pour la détection des explosifs peuvent être regroupés en quatre classes, suivant leur mécanisme de fonctionnement : les dispositifs gravimétriques/acoustiques, les capteurs électrochimiques, les capteurs optiques et les biocapteurs.[22] Les biocapteurs sont opérationnels dans un milieu liquide et s'ils conviennent particulièrement bien pour la détection de traces dans les eaux souillées, ils ne sont pas adaptés pour la détection de vapeurs. De manière générale, la littérature abonde en capteurs chimiques pour la détection des explosifs en phase liquide, mais les publications sur la détection de gaz sont moins nombreuses. Les capteurs les plus intéressants sont présentés dans cette partie. Leurs performances sont évaluées principalement à travers leur sensibilité (capacité à détecter la plus faible quantité possible d'explosif) et leur sélectivité (capacité à ne détecter que la molécule cible).

2.4.1 Capteurs gravimétriques/acoustiques

Le principe des microbalances à quartz (QCM) repose sur la mesure de la fréquence de résonance d'un cristal de quartz. Lorsque les molécules de gaz cible s'adsorbent sur la surface du cristal, le changement de masse induit une modification de cette fréquence. La sélectivité de cette technique peut être améliorée par le dépôt de divers composés sur la surface. Lubczyk *et al.*[23] ont combiné plusieurs microbalances recouvertes de divers composés (cyclodextrine, acide cholique, dendrimère phénylène…) pour pouvoir détecter sélectivement les vapeurs de TATP dans l'azote jusqu'à une concentration de 1 ppm.

La détection au sein des capteurs à onde acoustique de surface (SAW) s'effectue en relevant les modifications de propagation des ondes acoustiques sur leur surface en

présence de vapeurs. Mc Gill *et al.*[24] ont étudié des polymères chimiosélectifs comme revêtements de SAW et abouti à une détection de NB et de DNT à des concentrations respectives de l'ordre du ppb et du ppt.

La technologie des microleviers suit deux principes de fonctionnement. Le premier est assimilable à celui des QCM où le levier est en résonance et où sa fréquence de résonance est modifiée en fonction de son environnement gazeux. Ainsi, l'adsorption du gaz cible sur la couche sensible induit une modification de la fréquence propre de résonance du microlevier. Le second repose sur la déflexion du levier induite par la présence d'un gaz. Celle-ci est reliée à la masse de gaz qui s'adsorbe en surface du matériau sensible déposé sur le microlevier. En revêtant un microlevier d'acide 4-mercapto benzoïque, Pinnaduwage *et al.* ont obtenu une limite de détection de 10 - 30 ppt pour la PETN et le RDX. En revêtant des microleviers d'un film nanoporeux de tert-butylcalix[6]arène, des vapeurs de TNT ont pu être détectées à une concentration de 520 ppt.[25]

2.4.2 Capteurs électrochimiques

La technologie des capteurs électrochimiques est basée sur la mesure d'un courant électrique passant à travers des électrodes qui interagissent avec des produits chimiques.[22] Cette approche diffère des autres méthodes électriques car la mesure implique une modification chimique des explosifs ou de leurs produits de dégradation. La méthode est donc prometteuse pour ce qui est de la sélectivité même si elle nécessite des temps de réaction un peu plus longs. De plus, les propriétés redox des nitroaromatiques en font des candidats idéaux pour la détection par électrochimie.[12] Des travaux préliminaires de Cizek *et al.* ont montré une détection des vapeurs de TNT par voltampérométrie à ondes carrées à l'aide d'une électrode recouverte d'hydrogel.[26] Aguilar *et al.* ont publié la détection de vapeurs de TNT d'une concentration de l'ordre du ppt en quelques minutes, en présence d'interférents.[27] Le capteur est composé d'un polymère conducteur, le poly (3,4-dioxyethylène thiophène), qui est déposé entre deux électrodes d'or. Les réductions électrochimiques du TNT ainsi que les modifications de la conductivité du polymère (causées par les produits de la réduction) sont mesurées. Delile *et al.*[28] ont développé un capteur de nitrométhane et l'ont intégré à un prototype de détection. Une concentration de 8 ppm dans l'air est détectée en moins d'une minute de manière sélective. Banerjee *et al.*[29] ont proposé l'utilisation de nanotubes de TiO_2 sur lesquels sont déposés des ions Zn^{2+}. Les vapeurs de TATP (dans l'argon) interagissent avec les ions métalliques et le courant mesuré est alors augmenté. Ce système n'est cependant pas utilisable dans l'air. Enfin, Chen *et al.* ont publié l'utilisation de nanotubes de carbones monofeuillets dans un transistor qui permet d'atteindre une limite de détection de vapeurs de TNT de 8 ppb.[30]

2.4.3 Capteurs optiques

Les capteurs optiques utilisent des techniques de détection directes ou indirectes. Les techniques directes utilisent la luminescence de l'échantillon seul ou après réaction chimique. Cependant, les explosifs ne sont malheureusement pas naturellement fluorescents. Les techniques indirectes impliquent un effet des explosifs sur un matériau luminescent, comme une extinction de la fluorescence.[31] Quelques travaux portent sur une apparition de fluorescence par réaction de l'explosif avec le matériau sensible.[32] Une grande sélectivité est alors atteinte mais la réponse est moins rapide.

La photo-fragmentation des explosifs nitrés à 193 nm a été démontrée par Monterola *et al.*[33] A cette longueur d'onde, les groupements NO_2 sont libérés et peuvent être détectés via leur interaction avec une solution de luminol. Ainsi, des vapeurs de PETN d'une concentration de 3 ppb ont été détectées. Cette technique est simple et rapide mais ne permet malheureusement pas d'identifier la molécule.

Les techniques impliquant une inhibition de la luminescence d'un fluorophore sont les plus courantes, avec souvent un mécanisme impliquant un transfert électronique photoinduit entre le fluorophore et les nitroaromatiques. Un colorant (Nile Red) a été adsorbé sur des particules de silice poreuses.[34] Ses propriétés de luminescence sont modifiées en présence de 120 ppb de DNT en quelques secondes. La luminescence du polysilole est également affectée en présence de vapeurs de TNT, DNT ou NB, avec une limite de détection de 4 ppb pour le TNT.[35] La fluorescence d'un film de pyrène est également inhibée par les vapeurs de TNT et de NB.[36] Une limite de détection de 10 ppb est atteinte pour des vapeurs de TNT grâce à l'extinction rapide (10 s) de la fluorescence d'une porphyrine incorporée dans un monolithe de silice.[37] Ce matériau permet également la détection du DNT et du NB.[38] Enfin, un détecteur de vapeurs de peroxydes par colorimétrie a été développé par le CEA.[39-41] Ce dispositif appelé Nébulex permet la détection de vapeurs de peroxydes en 1,5 minutes environ à l'aide d'une solution d'un sel de titane. L'appareil solubilise et concentre les vapeurs dans une solution et les détecte en solution. A pH acide, les peroxydes comme le TATP ou l'HMTD sont dégradés en peroxyde d'hydrogène, qui forme un complexe coloré avec un sel de titane.

Les matériaux les plus performants pour la détection d'explosifs par capteur optique semblent être les polymères conjugués fluorescents. Ils font, de ce fait, l'objet de nombreuses publications.[42-46] Caron *et al.*[47-48] ont développé un détecteur portable capable de détecter par fluorescence le TNT et le DNT, sans être affecté par l'humidité ou des interférents. Ce détecteur utilise un polymère conjugué fluorescent, dont l'intensité de fluorescence chute en présence des vapeurs de nitroaromatiques. Les limites de détection

sont de 9 ppb pour le DNT et 0,75 ppb pour le TNT. Egalement, des polymères conjugués poly(phénylène) sont exploités au sein du nez électronique Fido, utilisé par l'armée américaine. La limite de détection rapportée est de 1 fg de TNT dans l'air en 5 secondes.[49-53]

Les capteurs chimiques sont des dispositifs qui cumulent beaucoup d'avantages pour une détection d'explosifs sur le terrain : miniaturisation aisée, faible coût, simplicité d'utilisation... De plus, leurs performances de détection sont souvent remarquables. Cependant, chaque capteur est généralement adapté à une cible ou une famille de cibles : alors que les capteurs de nitroaromatiques se multiplient et voient leurs performances améliorées rapidement, les peroxydes restent aujourd'hui plus compliqués à détecter.

Les capteurs chimiques pris séparément ne peuvent donc répondre à la grande variété de familles d'explosifs mais l'assemblage de différents matériaux, ou même de différents types de capteurs, offre de nombreuses possibilités. Il apparait donc qu'un appareil de type nez électronique pourrait offrir une réponse au besoin de détection de la large gamme d'explosifs sur le terrain.

2.5. Nez électroniques

Les nez électroniques sont typiquement composés de plusieurs capteurs chimiques partiellement sélectifs et d'un logiciel de reconnaissance. Ces systèmes ont été développés afin d'égaler les capacités de détection des chiens sans en avoir les inconvénients. Une large gamme de vapeurs peut ainsi être détectée et identifiée par un seul et même appareil, avec une durée d'utilisation plus grande. La sélectivité du système et la possibilité d'identification des vapeurs sont de gros avantages par rapport à des capteurs simples.
Les nez électroniques seraient donc les candidats idéaux pour la mise en place de réseaux de surveillance de lieux publics.[54] Quelques systèmes ont déjà été développés, comme le détecteur Fido commercialisé par FLIR, qui est composé d'un capteur optique équipé de plusieurs matériaux sensibles (polymères conjugués fluorescents) qui ont été développés par le Massachusetts Institute of Technology.[55]

Depuis quelques années, le CEA, à travers le programme NRBC-E, développe un système de détection et de reconnaissance de vapeurs d'explosifs. Ce dispositif appelé T-REX (Technologie de Reconnaissance d'EXplosifs) associe trois technologies de capteurs chimiques de gaz (microbalance à quartz, ondes acoustiques de surface, fluorescence). Ceci constitue une première dans le domaine des nez électroniques pour la détection d'explosifs. Il est destiné à un contrôle de second niveau (personne ou colis suspects, bagage

abandonné). Le dispositif est portable (Figure 4) et sa simplicité d'emploi le rend utilisable par du personnel non expert.

Il permet de détecter et d'identifier rapidement (en 30 s à 2 min en fonction de la vapeur cible et sa concentration dans l'air prélevé) les vapeurs d'une large gamme d'explosifs et de précurseurs d'explosifs (notamment les nitroaliphatiques, nitroaromatiques, esters nitriques et peroxydes). Sa réponse se fait en deux temps, d'abord avec le déclenchement d'une alarme visuelle lors de la détection de vapeurs suspectes, puis, avec le déclenchement d'une seconde alarme visuelle et d'une alarme sonore lors de l'identification de la molécule confirmant la menace.

Figure 4. Photographies du dispositif T-REX

Le dispositif pèse 7 kg pour des dimensions de 30 x 20 x 18 cm ; en bas à gauche, le dispositif ouvert ; en bas à droite, l'interface.

Un frottis ou contact direct avec l'explosif n'est pas nécessaire, ce qui est un grand avantage par rapport aux IMS. Le dispositif T-REX est utilisable en continu et l'association de trois technologies différentes lui apporte une grande fiabilité. Un module de vaporisation flash couplé au détecteur T-REX est en cours de développement dans l'objectif de détecter les particules d'explosifs très peu volatils tels que la pentrite ou l'hexogène.

Dans le cadre de l'amélioration continue de ce dispositif, de nouveaux capteurs sont régulièrement élaborés. Ces travaux de thèse sont dédiés à une telle élaboration.

Les nez électroniques, permettant la détection et l'identification d'une large gamme d'explosifs en phase vapeur, seraient les candidats idéaux pour la mise en

place de réseaux de surveillance de lieux publics. Depuis quelques années, le CEA développe un système de détection et de reconnaissance de vapeurs d'explosifs appelé T-REX pour lequel de nouveaux capteurs sont régulièrement élaborés. C'est dans cette optique que s'inscrivent ces travaux de thèse.

Les nez électroniques étant composés de capteurs chimiques, leurs capacités dépendent particulièrement des performances des capteurs qui les composent. Si un éventail relativement large de capteurs existe pour les nitroaromatiques, les peroxydes restent aujourd'hui plus compliqués à détecter. Or, les peroxydes constituent une cible privilégiée. C'est pourquoi il est important d'étudier leur détection. Un état de l'art de la détection des peroxydes est donc présenté dans la partie suivante.

2.6. Détection des explosifs peroxydes et de H_2O_2

Parmi les 250 matériaux explosifs référencés par le United States Bureau of Alcohol, Tobacco, and Firearms, les peroxydes sont devenus « à la mode » chez les terroristes. En effet, alors que ces composés sont aisément synthétisés à partir de précurseurs facilement accessibles, ils sont aussi puissants que le TNT. Leur instabilité les rend inutilisables pour des applications militaires mais ils sont régulièrement impliqués dans des actes terroristes.[56]

Comme indiqué précédemment, les capacités de détection doivent s'étendre à des produits qui ont des comportements explosifs au prix de certaines modalités de préparation et de mise en œuvre.[57] Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 étant à la fois un constituant de mélange explosif, un précurseur, et un produit de dégradation des peroxydes organiques, il paraît primordial d'être en mesure de le détecter. Dans ce contexte, le peroxyde d'hydrogène a été choisi comme cible pour ces travaux de thèse. L'état de l'art des matériaux pour la détection de H_2O_2 est détaillé dans cette partie.

Les peroxydes n'ont pas de groupement nitro ni de cycle aromatique, ce qui rend les approches classiques utilisées pour la détection des nitroaromatiques relativement inefficaces. Egalement, dans le cas précis de H_2O_2, la forte présence d'eau rend la détection par capteurs gravimétriques inadaptée. De nouvelles méthodes doivent donc être développées. Ainsi, plusieurs études ont été menées concernant différentes familles de matériaux sensibles généralement de nature organique.

Une approche habituelle pour détecter le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 consiste en la mesure du courant quand le peroxyde est oxydé à une électrode solide. Afin d'améliorer la réponse, plusieurs études ont consisté à revêtir la surface de l'électrode avec des substances présentant une activité catalytique comme des oxydes de métal de transition[58], des enzymes[59], du bleu de prusse[60], de l'agarose[61] ou de la phtalocyanine de métal[62]. Une

autre approche consiste à réaliser des matériaux conducteurs tels que les nanotubes de carbone dopés avec différents éléments comme le platine[63] ou un complexe EDTA/fer[64] par exemple, pour améliorer les propriétés électrocatalytiques. Ils peuvent aussi être fonctionnalisés avec des phthalocyanines de métaux.[65] Ces techniques analytiques permettent de mesurer la concentration de H_2O_2 directement présent en solution ou généré lors d'un traitement UV ou laser du TATP ou du HMTD. Ceci permet alors une détection indirecte de ces espèces. Les peroxydes organiques peuvent également être décomposés en milieu acide pour former H_2O_2.[66] La plupart de ces techniques sont utiles en milieu liquide et elles paraissent peu adaptées pour la détection de vapeurs. Les utilisations de phtalocyanines[62, 65] ou d'agarose[61] fournissent une détection de vapeurs de H_2O_2 mais aucune n'associe rapidité de réponse et bonne sensibilité.

D'autres composés organiques, colorants ou composés luminescents, peuvent être déposés sous forme de film sur des substrats pour former des bandes tests susceptibles de détecter la présence de peroxyde par une diminution d'intensité lumineuse. De telles molécules peuvent être, à titre d'exemple, du vert de lissamine (colorant organique) encapsulé dans de l'alcool polyvinylique (PVA)[67] ou du bronze d'hydrogène et de molybdène (MoHB ; $Mo_2O_5(OH)$)[68]. Le blanchiment observé en présence d'oxydant fort comme les peroxydes est dû à une dégradation de la molécule organique. Ces capteurs sont donc irréversibles et affichent une faible sélectivité responsable de nombreux faux positifs. En revanche, la fluorescence du dérivé anthracénique synthétisé par Caron *et al.*[8] est inhibée par le peroxyde d'hydrogène de manière sélective. Mais de manière générale, les molécules organiques étant peu stables sous éclairement, ces capteurs auront une faible durée de vie et ne permettront pas un fonctionnement en continu dans un dispositif de terrain.

Une autre approche consiste à utiliser des molécules organiques qui produisent un signal de fluorescence lors de leur dégradation par H_2O_2. C'est le cas du poly [3',6'-bis (1,3,2-dioxaborinane) fluoran] (PolyF-1)[69], des prochélateurs[70] ou des sulfoxydes de pyrène[71]. L'avantage de cette méthode est la visualisation d'une apparition de fluorescence, plus facile à détecter qu'une diminution, mais elle conserve les inconvénients des molécules organiques à savoir une faible durée de vie.

Une détection indirecte est possible en décomposant les peroxydes. La détection de vapeurs de H_2O_2 a été démontrée via l'utilisation d'un microlevier recouvert de chaînes polymères terminées par des groupements méthacrylate, qui polymérisent en présence de radicaux peroxyde, modifiant alors l'amplitude du levier.[72] Ces radicaux sont produits en chauffant les vapeurs de peroxyde à l'aide d'un filament. Egalement, une apparition de luminescence est observée lors de l'oxydation du luminol en présence de Na_2SO_3 suite à la pyrolyse du TATP (qui produit des agents oxydants).[73] La limitation de ces méthodes réside dans l'étape de chauffage nécessaire pour la préparation des vapeurs.

L'utilisation de composés inorganiques semble mieux adaptée et des exemples de matériaux sensibles inorganiques existent déjà pour la détection de H_2O_2 en solution. Shu *et al.*[74] ont proposé un composite TiO_2/SiO_2 préparé par voie sol-gel. Sous une longueur d'onde d'excitation de 403 nm, la phosphorescence du composite est diminuée par ajout d'une solution de peroxyde d'hydrogène. De même, Casanova *et al.*[75-76] ont développé une sonde luminescente à peroxyde d'hydrogène en phase aqueuse en utilisant un matériau de type YVO_4:Eu. L'oxydation de l'Eu^{II} en Eu^{III} en présence de H_2O_2 conduit alors à une augmentation de la fluorescence. Egalement, un capteur résistif composé notamment d'une puce en saphir recouverte de différents oxydes (SnO_2, WO_3, platine dopé SnO_2 et palladium dopé SnO_2) permet la détection de vapeurs de peroxyde d'hydrogène jusqu'à une concentration de 5 ppm.[77] Enfin, Hennemann *et al.*[78] ont publié en 2013 des travaux sur un capteur résistif à base de nanofibres de CuO qui permet la détection de vapeurs de H_2O_2 d'une concentration de l'ordre du %.

En conclusion, le peroxyde d'hydrogène étant à la fois un précurseur des peroxydes organiques et un produit de dégradation des explosifs peroxydes, il parait primordial d'être en mesure de le détecter. Aujourd'hui, les capteurs optiques semblent les plus prometteurs. Or, la plupart des composés ayant démontré des capacités de détection de peroxydes sont des composés organiques et ont donc une durée de vie limitée, ne permettant pas une utilisation en continu du capteur. Il existe donc clairement un besoin de matériaux sensibles robustes pour la détection des explosifs peroxydes et de H_2O_2 en phase gazeuse. De ce besoin découlent les objectifs de ce projet de thèse.

3. Objectifs

Les nez électroniques, composés de plusieurs capteurs chimiques et d'un logiciel de reconnaissance, ont été développés afin d'égaler les capacités de détection des chiens sans en avoir les inconvénients et seraient donc les candidats idéaux pour la mise en place de réseaux de surveillance de lieux publics. Afin de les perfectionner, de nouveaux capteurs de plus en plus performants sont proposés. Dans le cadre de la mise au point de capteurs chimiques de gaz pour la détection d'explosifs et de gaz toxiques, différentes approches sont menées, au CEA, pour sélectionner et concevoir les matériaux sensibles susceptibles de conférer les performances requises aux dispositifs en cours de développement : la modélisation moléculaire, la recherche de fonctions chimiques spécifiques à l'aide de monocouches auto-assemblées et l'élaboration de matériaux organiques, inorganiques ou hybrides fonctionnalisés et à architecture et structure contrôlées.[18] Il existe aujourd'hui un

besoin de matériau sensible robuste pour la détection de peroxyde d'hydrogène en phase vapeur. Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 a donc été choisi comme gaz cible pour ce projet de thèse. ***L'objectif de ces travaux est d'élaborer un matériau sensible robuste de capteur chimique pour la détection de peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse.***

Le choix du capteur optique comme sujet de recherche pour cette étude s'est imposé en raison de sa sélectivité, de sa sensibilité, de sa grande rapidité de détection et de sa simplicité. La sensibilité de ce type de dispositif est souvent spectaculaire et si leur miniaturisation est assez complexe à mettre en œuvre, elle est néanmoins possible.

Pour sélectionner les matériaux les plus prometteurs pour une application en tant que matériau sensible de capteur chimique optique, il est important de connaître les propriétés recherchées pour les capteurs. Le Tableau 2 résume ces caractéristiques.

Caractéristiques	Explications
Sensibilité	Il s'agit de la quantité minimale de molécule cible que le capteur est capable de détecter. Ce paramètre est crucial.
Sélectivité	Le capteur ne doit être sensible qu'à la cible. Ce paramètre est important pour limiter les fausses alarmes.
Robustesse	Le dispositif doit pouvoir être utilisé de manière fiable dans des conditions opératoires contraignantes, par exemple, dans des gammes de température et d'humidité relativement larges tout en gardant de bonnes sélectivité, sensibilité et reproductibilité. Le capteur doit également rester stable dans le temps. L'étude du vieillissement du matériau sensible est un point très important dans l'élaboration d'un capteur chimique.
Réversibilité	Le signal du capteur doit revenir à son niveau initial après avoir répondu à la présence de la cible le plus rapidement possible. Cela est nécessaire pour une utilisation en continu.
Temps de réponse court	Les réponses rapides nécessitent des cinétiques rapides d'interaction entre la molécule cible et la couche sensible.
Reproductibilité	Le dispositif doit pouvoir fournir une réponse identique lors des mesures effectuées dans des conditions identiques.

Tableau 2. Caractéristiques du capteur idéal

Parmi ces caractéristiques, les paramètres suivants ont guidé le choix du matériau sensible développé :

- Sensibilité

  Pour la détection de composés gazeux, il est communément admis qu'une grande surface spécifique est recherchée pour le matériau sensible afin de favoriser les interactions hétérogènes et ainsi d'obtenir une grande sensibilité. L'utilisation de films

minces mésostructurés constitués de nanoparticules de silice incorporant des molécules ou ions sondes permet notamment la détection de composés nitroaromatiques gazeux avec une grande sensibilité du fait d'une surface spécifique élevée.[79] Les matériaux poreux sont également intéressants.

Ainsi, les matériaux sensibles élaborés à base de **nanoparticules** assemblées sous forme de couche mince (qui présentent donc une surface spécifique importante) ont été privilégiés.

- Sélectivité et temps de réponse court

  Le choix du capteur optique ayant été fait, la **fluorescence** est privilégiée pour mettre en évidence la détection car elle permet un temps de réponse court et une **bonne sélectivité**. Pour les capteurs fluorescents le spectrofluorimètre joue à la fois le rôle de transducteur et de dispositif de mesure.

- Robustesse

  Le vieillissement rapide est l'aspect critique des capteurs optiques organiques. En effet, l'extinction de la fluorescence des matériaux sensibles organiques a lieu après seulement quelques jours à l'air et à la lumière du jour. L'élaboration d'un matériau sensible **entièrement inorganique** est donc privilégiée.

Pour résumer, l'élaboration d'un matériau sensible composé de nanoparticules fluorescentes inorganiques devrait permettre de maximiser le potentiel du capteur.

3.1. Démarche

La potentielle affinité du matériau sensible pour l'eau oxygénée est d'abord évaluée en phase liquide. En cas d'affinité avérée entre la cible et le matériau sensible, le matériau sera alors déposé en couche mince, puis testé en présence de vapeurs de H_2O_2, d'abord sous atmosphère saturée puis sous des concentrations de plus en plus faibles en H_2O_2 pour déterminer la limite de détection. En parallèle, la faible durée de vie des capteurs optiques étant leur grand défaut, la robustesse du matériau doit être évaluée. Si le matériau présente une robustesse satisfaisante, une optimisation peut être envisagée de sorte que le capteur réponde à un maximum des caractéristiques du Tableau 2. Alors, une continuelle évaluation des propriétés de détection doit être effectuée en parallèle de l'optimisation de la synthèse. En effet, quelles que soient les améliorations apportées, la sensibilité ne doit pas trop en pâtir.

Une recherche bibliographique centrée sur les nanoparticules inorganiques qui pourraient correspondre à notre besoin a été effectuée.

4. Nanoparticules pour la détection

Parmi les matériaux proposés dans la littérature pour la détection de H_2O_2, deux ont retenu notre attention.

Des nanoparticules composites TiO_2/SiO_2 phosphorescentes ont été préparées par voie sol-gel et permettent une détection réversible de H_2O_2 en phase liquide jusqu'à une concentration de 7.10^{-6} mol·L^{-1} (Figure 5).[74] Lors de l'ajout de H_2O_2, le composite TiO_2/SiO_2 est oxydé en peroxyde et la réaction inverse est possible en trempant le composite dans du chlorhydrate d'hydroxylamine. Ces nanoparticules inorganiques semblent donc correspondre au matériau recherché pour notre application. Cependant, l'utilisation de la phosphorescence pourrait compliquer une éventuelle miniaturisation du système.

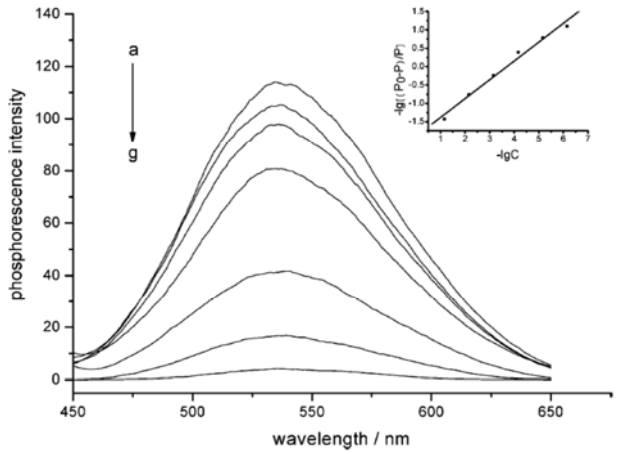

Figure 5. Spectres de phosphorescence du composite TiO_2/SiO_2 à des concentrations en H_2O_2 de (a) 0, (b) 7.10^{-7}, (c) 7.10^{-6}, (d) 7.10^{-5}, (e) 7.10^{-4}, (f) 7.10^{-3}, et (g) 7.10^{-2} mol·L^{-1}.[74]

L'autre matériau qui a retenu notre attention est la sonde luminescente à peroxyde d'hydrogène en phase aqueuse développée par Casanova *et al.*[75-76] Les nanoparticules YVO_4:Eu doivent d'abord subir un photoblanchiment (à 465,8 nm) dû à la réduction de Eu^{III} en Eu^{II}. L'oxydation de l'Eu^{II} en Eu^{III} en présence de H_2O_2 conduit alors à un recouvrement de la fluorescence. Ce système permet une détection de H_2O_2 jusqu'à une concentration de quelques µmol·L^{-1}. Ces nanoparticules inorganiques présentent également des caractéristiques prometteuses pour notre application. Leur limitation majeure réside dans le besoin de photoblanchiment des particules avant détection, qui demande environ 200 s et qui est effectué à l'aide d'un laser.

Afin de privilégier une transduction par fluorescence, le choix a été fait de travailler sur les nanoparticules YVO_4:Eu pour lesquelles plusieurs voies de synthèse sont décrites dans la littérature :

- Synthèse hydrothermale[80] à 200°C, avec une taille de particules comprise entre 10 et 30 nm.
- Synthèse en milieu éthylène glycol[81] à 170°C où les particules sont enrobées par l'éthylène glycol lors de la nucléation, ce qui limite leur croissance à une taille comprise entre 40 et 75 nm.
- Synthèse par voie citrate[82] à 60°C, où les citrates limitent la croissance des particules qui atteignent une taille calibrée de 10 nm.

Le choix d'élaborer un matériau sensible composé de nanoparticules inorganiques fluorescentes YVO_4:Eu a été fait afin de favoriser l'obtention d'un capteur robuste avec une grande surface spécifique, un temps de réponse court et une bonne sélectivité.

Les nanoparticules YVO_4 étant dopées avec des ions europium, un rappel sur la spectroscopie des terres rares est présenté dans la partie suivante.

5. Spectroscopie des terres rares

Les terres rares sont constituées du groupe des lanthanides (éléments 57 à 71), auxquels on ajoute habituellement l'yttrium et le scandium. Elles forment une famille très homogène de dix-sept éléments aux propriétés chimiques extrêmement voisines.[83]
Les ions terres rares correspondent au remplissage progressif de la couche interne 4f après remplissage des couches les plus externes 5s et 5p.[84]
Les niveaux 4f et 5d sont très proches et selon le nombre d'électrons, la configuration électronique des lanthanides s'écrit :

$[Xe]6s^2 4f^n$ $(2 \leq n \leq 13, n \neq 7)$ ou $[Xe]6s^2 5d^1 4f^n$ $(n = 1, 7, 14)$

Dans le cas de l'europium, la configuration électronique de Eu est $[Xe]4f^7 6s^2$ et celle de Eu^{3+} est $[Xe]\ 4f^6$.

De cette anomalie de remplissage des couches résultent les propriétés particulières qui font l'intérêt des ions de terres rares. Ces atomes, ne différant pas par leurs couches externes, ont des propriétés chimiques analogues car ces couches participent aux liaisons chimiques de manière identique. Cette propriété, qui est un inconvénient pour la séparation des terres

rares par voie chimique, devient un avantage pour le dopage. En effet, les terres rares peuvent se substituer facilement l'une à l'autre dans une composition chimique donnée (si leurs rayons ioniques le permettent). Leurs propriétés optiques, étant liées aux transitions entre les niveaux électroniques de la couche 4f protégée de l'extérieur par les couches pleines 5s et 5p, ont un comportement plus proche de celui des atomes dans les gaz que de celui des atomes ordinaires dans un cristal. Un spectre de raies fines est observé dès lors que l'ion lanthanide est irradié par une source visible ou ultraviolette.

5.1. Niveaux énergétiques de l'ion libre

Les niveaux d'énergie possibles de l'ion isolé (ion libre) sont dus aux interactions entre les N électrons de la couche 4f entre eux d'une part, et avec le noyau et les électrons des couches complètes, d'autre part. Ce problème, à cause du grand nombre d'électrons mis en jeu, ne peut se traiter qu'approximativement. Pour cela, on considère l'équation de Schrödinger de l'ion isolé :

$$\mathrm{H_{libre}}\,\Psi = \mathrm{E}\,\Psi$$

où H_{libre}, l'hamiltonien (l'énergie) contient tous les termes de l'énergie de l'ion, c'est-à-dire les termes cinétiques et d'interactions :

$$\mathrm{H_{libre}} = \mathrm{H_O} + \mathrm{H_{CB}} + \mathrm{H_{SO}}$$

Avec H_O : énergie cinétique des N électrons 4f dans le potentiel du noyau de charge Z vu au travers des couches pleines entourant le noyau ;

H_{CB} : répulsion coulombienne entre paires d'électrons 4f ;

H_{SO} : interaction spin-orbite de ces mêmes électrons.

Lorsque $H_{CB} < H_{SO}$, les niveaux d'énergie peuvent être décrits selon le couplage de Russell-Saunders (RS), c'est-à-dire que les moments orbitaux (l) des électrons sont couplés pour donner un moment orbital total (L) et les spins le sont pour donner un moment de spin total (S), desquels résulte par sommation un moment total J :

$$\vec{\mathrm{L}} = \sum_{\mathrm{i}} \vec{\mathrm{l}_\mathrm{i}} \qquad\qquad \vec{\mathrm{S}} = \sum_{\mathrm{i}} \vec{\mathrm{s}_\mathrm{i}}$$

tels que $\vec{\mathrm{J}} = \vec{\mathrm{L}} + \vec{\mathrm{S}}$

$$|L - S| \leq J \leq |L + S|$$

Dans cette description les niveaux d'énergie de l'ion libre sont caractérisés par les nombres quantiques correspondants notés de la façon suivante : $^{2S+1}L_J$. Cependant, comme le couplage RS n'est pas vraiment valable pour les éléments lourds comme les terres rares (car alors $H_{CB} \approx H_{SO}$), cette description cache le fait que les nombres quantiques qu'elle contient ne sont qu'approximatifs et nécessitent une description dite en couplage intermédiaire. Les nombres L et S ne peuvent être considérés comme à peu près valables que pour les premiers niveaux excités des terres rares et les règles de sélections qui découlent de ces nombres sont généralement mises en défaut. Les niveaux de l'ion libre décrits par l'expression $^{2S+1}L_J$ sont encore (2J+1) fois dégénérés c'est à dire que (2J+1) niveaux ont exactement la même énergie. Les schémas d'énergie des différents ions terres rares trivalents sont donnés sur la Figure 6.

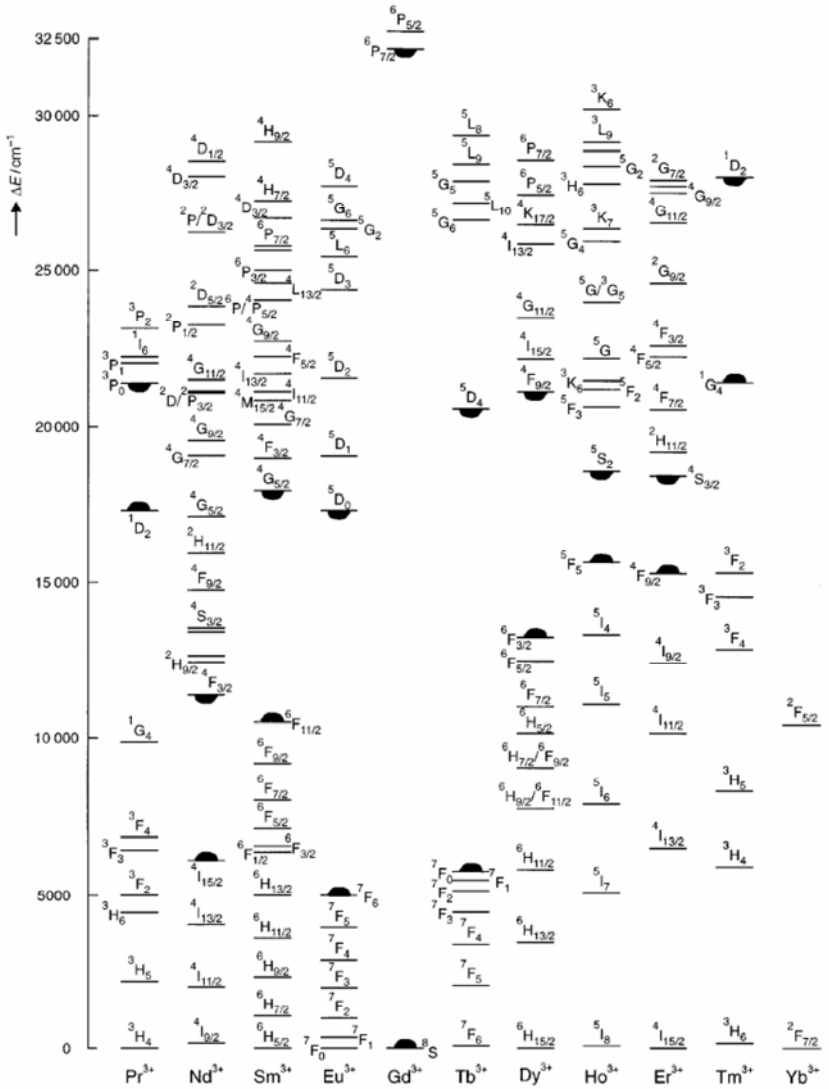

Figure 6. Diagramme d'énergie des ions lanthanides en solution aqueuse.[85] Les niveaux luminescents les plus bas (◒) et les niveaux non luminescents immédiatement inférieurs (◓) sont représentés.

5.2. Niveaux d'énergie dans le champ cristallin d'un matériau hôte

L'ion libre, introduit dans une matrice hôte, subit la symétrie particulière de ce milieu au lieu de la symétrie sphérique du vide. On conçoit alors que la dégénérescence initiale puisse être levée par les nouvelles conditions d'interaction avec le champ électrique local au site de l'ion. Si ce champ cristallin ou de ligand a une symétrie très basse, un niveau J donné pourra donner lieu à, si J est pair, (2J +1) niveaux Stark. Lorsque J est impair (spin non apparié), la dégénérescence ne pourra être levée que pour (2J +1)/2 niveaux, le spin étant insensible au champ électrique. La dégénérescence restante ne pourrait être levée que par un champ magnétique. Les niveaux de l'ion terre rare dans un milieu hôte sont obtenus en étudiant la perturbation due au champ cristallin au site de l'ion sur H_{libre}, perturbation décrite par l'hamiltonien H_{CC}. Les niveaux de Eu^{3+} sont présentés sur la Figure 7.

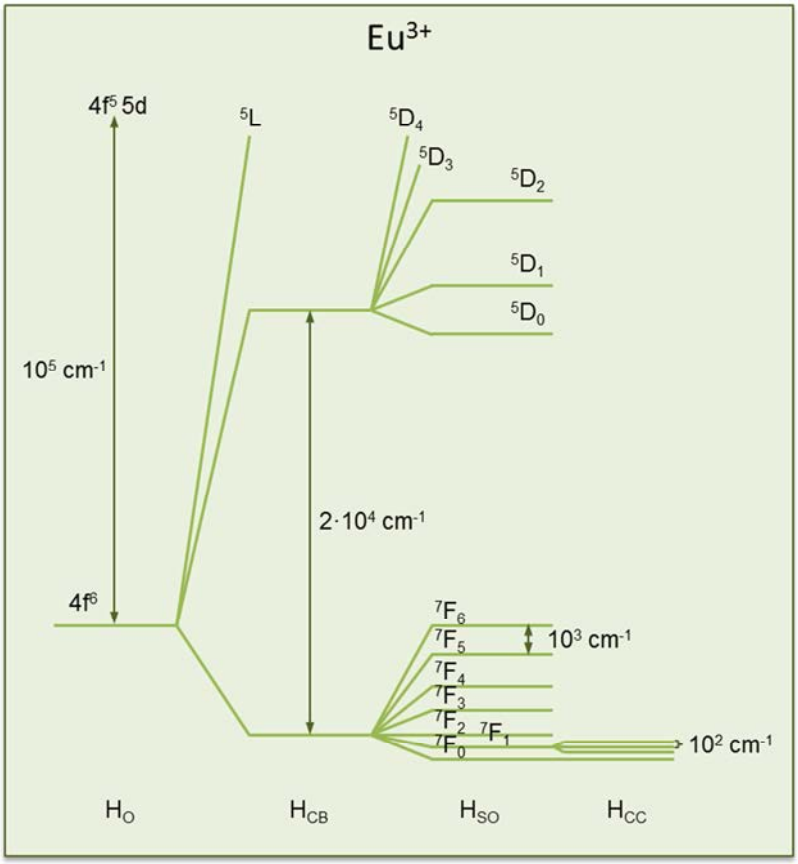

Figure 7. Séquence des perturbations conduisant à un niveau d'énergie de Eu^{3+} dans un cristal (d'après [84])

5.3. Transitions optiques entre niveaux des terres rares

Les transitions entre les niveaux décrits ci-dessus peuvent être soit radiatives, c'est-à-dire avec émission de photons, soit non radiatives, c'est-à-dire sans émission de photons

mais avec émission de phonons ou de vibrations localisées, soit encore de type vibronique avec émission partielle de photons et de phonons.

5.3.1 Transitions radiatives

Les émissions radiatives sont de type dipolaire électrique ou dipolaire magnétique. Les transitions des ions terres rares trivalents habituellement étudiées ont lieu à l'intérieur de la configuration 4f, c'est-à-dire entre états de même parité. De ce fait, elles sont interdites au premier ordre pour une émission dipolaire électrique (règle de Laporte). Cette interdiction est partiellement levée par un mélange de parité avec les configurations de parité opposée et d'énergies plus élevées. Par contre, elles sont permises au premier ordre pour les transitions dipolaires magnétiques car l'opérateur correspondant est pair. Cela explique que les transitions magnétiques ordinairement non visibles dans les spectres optiques, le soient pour les terres rares car elles sont du même ordre de grandeur que celles d'origine électrique.

L'ion Eu^{3+} occupe dans notre cas un site non centrosymétrique, l'interdiction des transitions dipolaires électriques peut ainsi être levée (transitions forcées), et tout particulièrement pour les transitions $\Delta J = \pm 2$ (transitions hypersensibles). L'Eu^{3+} dans la matrice YVO_4 occupe un site de symétrie D_{2d} et la transition dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ est prédominante. Dans le cas de l'ion Eu^{3+}, les transitions observées sur les spectres d'émission peuvent être classées de la manière suivante :

Transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$: dipolaires électriques principalement

Transitions $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,3}$: dipolaires magnétiques.

5.3.2 Transitions non radiatives

Les durées de vie radiatives des terres rares sont théoriquement comprises entre quelques millisecondes et quelques centaines de microsecondes. Cependant, les durées de vie observées ont souvent des valeurs très inférieures et de nombreux niveaux n'émettent pas de fluorescence. La raison en est que les transitions non radiatives sont bien plus sensibles à la matrice que les transitions radiatives. En effet, les transitions non radiatives sont liées à la modulation de la position des niveaux d'énergie des ions terres rares par les vibrations de la matrice.

5.3.3 Transitions vibroniques

Il existe des transitions qui mettent en jeu à la fois un photon et un ou plusieurs quanta de vibration, on les appelle transitions vibroniques.

5.4. Interactions entre ions de terres rares

Lorsque la concentration en ions terres rares est augmentée dans une matrice hôte, soit pour un même type d'ion, soit pour des types différents (codopage), des interactions ion-ion se produisent. Généralement, le phénomène se produit lorsque la distance moyenne des deux ions atteint 2 nm, c'est-à-dire, en supposant une répartition uniforme, lorsque la concentration des ions atteint 10^{27} m^{-3}. Si les ions se trouvent en amas, l'interaction peut se produire dès 10^{23} ions$\cdot m^{-3}$. La condition essentielle pour que des transferts d'énergie se produisent, est qu'il existe une quasi-résonance entre un couple de niveaux d'un ion dit sensibilisateur S ou donneur et un couple de niveaux d'un ion voisin dit activateur ou accepteur A. Différentes sortes de transferts existent (Figure 8) :

- Résonnant radiatif

  Un photon réel est émis par le sensibilisateur et absorbé ensuite par l'accepteur. Une interaction à longue distance est possible.
- Résonnant non radiatif

  L'échange d'énergie d'une même énergie se fait sans l'échange d'un photon réel. Dans ce cas, l'excitation de S passe à A avant que S n'émette un photon. Les deux ions sont couplés par l'interaction coulombienne de type Van der Waals. On peut supposer que dans certains cas l'interaction d'échange produise le transfert lorsque les ions sont très proches.
- Non résonnant non radiatif

  L'échange se fait généralement avec l'émission de plusieurs phonons qui compensent la non résonance.

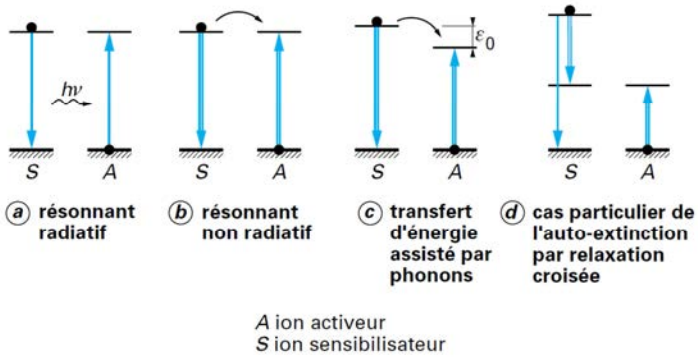

Figure 8. Schéma des différents types de transferts d'énergie ; le dernier correspond au cas particulier de l'auto-extinction par relaxation croisée [84]

Parmi les cas particuliers d'interactions existant, citons la relaxation croisée et l'auto-extinction par concentration, ainsi que l'effet des amas d'ions terres rares.

5.4.1 Relaxation croisée et auto-extinction par concentration

En l'absence d'absorptions compétitives par des défauts structuraux ou des centres non luminescents, et en l'absence d'interactions entre activateurs, le rendement de fluorescence (nombre de photons émis par photon absorbé par les activateurs) devrait être indépendant de la concentration en activateurs. Expérimentalement, cela est bien vérifié pour les faibles concentrations en activateurs. A haute concentration, une décroissance du rendement de fluorescence avec la croissance de la concentration en activateurs est observée. Ce phénomène s'appelle auto-extinction par concentration (« concentration quenching »).[86]

L'extinction par concentration est due soit à une interaction multipolaire électrostatique soit à une interaction dipolaire magnétique.[87] Van Uitert *et al.*[88] ont montré que le mécanisme d'extinction par concentration de Eu^{3+} ($^5D_0$) est dû à l'interaction dipolaire magnétique qui dépend de la structure du cristal. Le premier type d'extinction par concentration est attribué à une modification majeure de la probabilité d'au moins une transition interne dans le centre luminescent, en raison de sa proximité avec un autre centre identique. Le second type d'extinction implique un transfert par résonance depuis l'atome ou la molécule absorbant initialement l'énergie vers une autre molécule identique, et enfin, vers un site de quenching.[89] Ce transfert ne requiert pas de déplacement d'électrons et a une grande probabilité de s'effectuer entre des centres séparés par plusieurs douzaines d'angströms si leurs bandes d'absorption recouvrent suffisamment leurs bandes d'émission et si la transition n'est pas interdite.

En conclusion, le meilleur rendement externe de luminescence est obtenu pour une concentration en activateurs résultant du compromis entre une forte absorption et l'extinction par concentration.

5.4.2 Effet des amas d'ions terres rares

Si les ions terres rares se mettent en amas (clusters), les transferts d'énergie qui sont d'autant plus efficaces que la distance entre ions est plus petite, pourront être importants même pour des concentrations très faibles car les distances effectives entre eux seront inférieures aux distances moyennes calculables pour une concentration homogène.
Les clusters de terres rares sont particulièrement importants quand la matrice a tendance à refuser le dopage en terres rares comme c'était le cas pour la matrice SiO_2 utilisée pour les premiers amplificateurs optiques.

5.5. Matrices hôtes pour les ions terres rares

Le grand principe général pour qu'une matrice soit facilement dopable avec les ions terres rares, est que parmi les ions la constituant, il existe un ion, sans transition optique dans le domaine spectral recherché (ion neutre), de préférence trivalent, dont le rayon ionique soit proche de 1 Å qui est la valeur moyenne pour tous les ions de terres rares trivalents. Les ions optiquement « neutres » typiques auxquels les ions terres rares peuvent se substituer sont La^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}, Y^{3+}. D'autres ions, de valence inférieure ou supérieure à 3, peuvent être aussi substitués, mais en introduisant une compensation de charge ou des défauts, ce qui conduit à une certaine inhomogénéité des sites terres rares et souvent à une concentration acceptable limitée par la matrice. Les matrices qui acceptent une substitution totale de l'ion terre rare actif à l'ion neutre, sont appelées stœchiométriques ou matériaux auto-activés. La matrice YVO_4 est ainsi idéale pour un dopage avec Eu^{3+} car les rayons ioniques de Eu^{3+} (0,950 Å) et de Y^{3+} (0,892 Å) sont très proches.[90]

6. Conclusion

Face au besoin croissant de systèmes de détection d'explosifs, ainsi que de leurs précurseurs et dérivés, de nouveaux systèmes de détection doivent être développés. En effet, les techniques déjà déployées dans les aéroports (telles que les chiens et les IMS) ne répondent pas parfaitement au besoin de détection de vapeurs d'explosifs.

Les nez électroniques, composés de plusieurs capteurs chimiques de gaz, permettent la détection et l'identification d'une large gamme d'explosifs en phase vapeur. Ils semblent donc être les candidats idéaux pour la mise en place de réseaux de surveillance de lieux publics. C'est pourquoi un système de détection et de reconnaissance de vapeurs d'explosifs, appelé T-REX, a été développé au CEA. Dans le cadre de l'amélioration continue de ce dispositif, de nouveaux matériaux sensibles de capteurs sont régulièrement élaborés. C'est dans cette optique que s'inscrivent ces travaux de thèse.

Un état de l'art des capteurs chimiques de gaz pour la détection des explosifs a été présenté, montrant un besoin en matériaux sensibles robustes pour la détection de peroxydes. Le peroxyde d'hydrogène, précurseur et produit de décomposition des explosifs peroxydes, a été choisi comme gaz cible pour ce projet de thèse. L'objectif de ces travaux est donc d'élaborer un matériau sensible robuste de capteur chimique pour la détection de peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse.

Parmi les types de capteurs existants, le choix du capteur optique comme sujet de recherche pour cette étude s'est imposé en raison de sa sensibilité, de sa grande rapidité de détection et de sa simplicité. Une transduction par fluorescence est privilégiée pour la

sélectivité qu'elle assure. Cependant, la robustesse des capteurs optiques reste à démontrer. En effet, les matériaux sensibles organiques ont une faible durée de vie sous éclairement UV. Ainsi, le choix a été fait de développer un matériau sensible inorganique afin d'allonger la durée de vie du capteur. Enfin, un matériau à forte surface spécifique a été favorisé pour que le système de détection atteigne une limite de détection basse. Ainsi, les nanoparticules inorganiques fluorescentes YVO_4:Eu ont été sélectionnées comme matériau sensible pour cette étude.

Les synthèses des nanoparticules et les caractérisations associées sont présentées dans le chapitre II.

CHAPITRE II. ELABORATION ET CARACTERISATIONS DU MATERIAU SENSIBLE

1. Introduction

L'objectif de ces travaux est d'élaborer un matériau sensible robuste de capteur chimique pour la détection de peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse. Dans ce but, le choix a été fait de développer un matériau sensible inorganique fluorescent sous forme d'un film mince composé de nanoparticules inorganiques YVO_4:Eu, ou sous forme d'une solution colloïdale des mêmes nanoparticules. Le matériau sensible doit, dans l'idéal, être robuste (*i.e.* pouvoir être utilisé sur une longue durée et offrir des résultats reproductibles quelles que soient les conditions atmosphériques), présenter une grande surface spécifique et avoir des propriétés de fluorescence adaptées à une détection optique (*i.e.* un rendement quantique et une durée de vie de fluorescence suffisamment importants). De plus, il doit évidemment permettre une détection optique du peroxyde d'hydrogène.

1.1. Synthèse des matériaux sensibles et importance du pH

Plusieurs protocoles de synthèse de nanoparticules d'YVO_4 dopées à l'europium sont disponibles dans la littérature.[80-81, 91] Les méthodes retenues pour cette étude sont inspirées des synthèses en phase aqueuse décrites par Huignard *et al.*[75, 82] Elles consistent soit en l'ajout d'orthovanadate de sodium à des précurseurs d'europium et d'yttrium en présence de chélatants afin de limiter la croissance des particules (méthode A), soit en l'ajout de nitrate d'europium et d'yttrium à de l'orthovanadate de sodium (méthode B). Dans les deux cas, le pH de départ de l'orthovanadate de sodium a un fort impact sur la synthèse.

La valeur du pH de l'orthovanadate de sodium Na_3VO_4 a été optimisée par Huignard *et al.*[82] entre 12,3 et 12,8. Ces valeurs de pH permettent d'éviter la formation d'hydroxyde de lanthanide (pour pH > 12,8) et de polyvanadates (pour pH < 12,3) lors de la réaction.

1.2. Dénomination des matériaux

Les différents matériaux élaborés lors de cette étude sont dénommés de manière synthétique afin de faciliter la lecture:

- Méthode A : ★ **x % - c** *: $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ élaboré par la méthode A*
- Méthode B : ■ **x %** *: $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ élaboré par la méthode B*
- Méthode C : ♦ **x % - pH X** *: $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ élaboré par la méthode C à pH X (X = 9, 10 ou 11)*

- Méthode D : ● **x % - mo X °C** *: $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ élaboré par la méthode D à pH 9, avec un mûrissement au four micro-ondes à X °C (X = 100 ou 150).*

1.3. Remarques

Les procédures d'obtention des films et des poudres sont identiques pour toutes les méthodes de synthèse et sont décrites en annexe C. Les détails des synthèses et des caractérisations sont donnés dans les annexes B et E.

2. Méthode A : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu en présence de chélatants

2.1. Synthèse

Cette synthèse est inspirée du protocole en phase aqueuse décrit par Huignard *et al.*[82] Celui-ci consiste en un contrôle de la croissance des particules par l'emploi de groupements chélatants citrate qui assurent également la stabilité des colloïdes en solution.

La synthèse des nanoparticules de YVO_4:Eu en solution est effectuée dans l'eau à 60 °C. Une solution de citrate de sodium à 0,1 mol·L^{-1} est ajoutée goutte à goutte et sous agitation magnétique à une solution de $(Y,Eu)(NO_3)_3$ à 0,1 mol·L^{-1}. La teneur en europium est ajustable : le rapport $\frac{n(Eu)}{n(Y+Eu)}$ peut varier entre 5 et 100 %. Lors de l'ajout, un précipité de citrate de lanthanide est formé. Celui-ci est dissous par l'ajout d'une solution d'orthovanadate de sodium Na_3VO_4 à 0,1 mol·L^{-1} et de pH compris entre 12,3 et 12,8 (voir chapitre II § 1.1.). A ce pH, l'orthovanadate de sodium entraîne la dissolution progressive du précipité au bénéfice de la croissance des nanoparticules dont la taille est contrôlée par les groupements citrate. La solution colloïdale obtenue est dialysée contre de l'eau dans une membrane semi-perméable afin d'éliminer les ions en excès jusqu'à obtention d'une conductivité ionique d'environ 0,5 mS·cm^{-1}. L'eau de dialyse est ainsi généralement renouvelée deux fois par jour pendant trois jours. Un sol stable, transparent et incolore est obtenu (Figure 14). Pour pouvoir transférer les particules dans un solvant compatible des dépôts par trempage-retrait, une dialyse contre de l'éthanol peut être effectuée.

Le rôle des chélatants dans cette synthèse est double. D'abord, ils limitent la croissance des nanoparticules au travers d'interactions avec les ions Y^{3+} et Eu^{3+}. De plus, ils assurent la stabilité de la solution colloïdale grâce à des répulsions stériques et électrostatiques (via les groupements carboxylate).[82]

2.2. Caractérisations

2.2.1 Caractérisations structurales

Les caractérisations par diffusion dynamique de la lumière donnent une estimation de la taille des nanoparticules inférieure à 10 nm, quelle que soit leur composition (Figure 9).

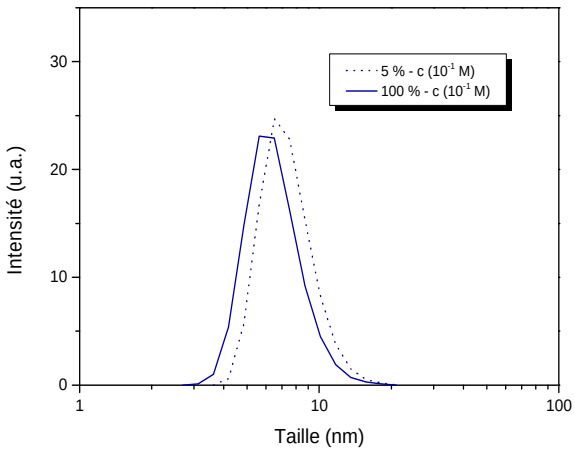

Figure 9. Résultats de diffusion dynamique de la lumière : distributions de taille en nombre des particules de $EuVO_4$ (100 % - c) et $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - c)

La structure des matériaux est déterminée par diffraction des rayons X (DRX). Deux des diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 10.

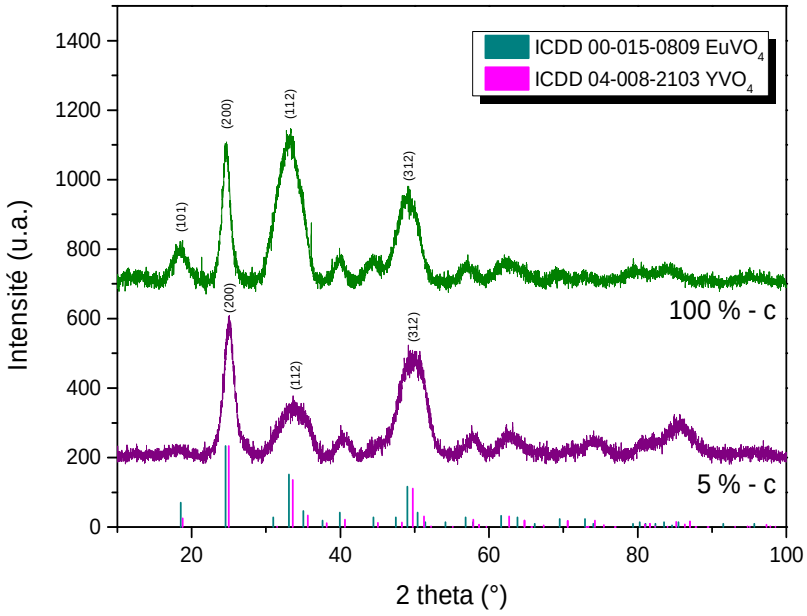

Figure 10. DRX de poudres de $EuVO_4$ (100 % - c) et $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - c)
L'identification des pics a été effectuée par comparaison respectivement avec les références ICDD 00-015-0809 et 04-008-2103 pour $EuVO_4$ et $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$.

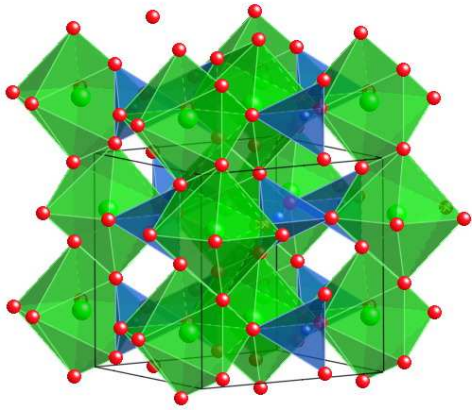

Figure 11. Structure zircon des nanoparticules de YVO_4:Eu (Y : vert ; V : bleu ; O : rouge)

En raison du caractère fortement nanométrique des particules (et donc de la taille finie des domaines cristallins) et de leur faible cristallinité, les pics sont larges et les diffractogrammes ne sont pas facilement exploitables. Ils montrent cependant que le matériau $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - c) cristallise dans la phase quadratique zircon de paramètres de maille a = b = 7,120 Å et c = 6,289 Å (Figure 11), qui est celle de YVO_4 massif. L'ion europium se substitue à l'ion yttrium dans le réseau YVO_4 (voir chapitre I § 5.5.). Le matériau $EuVO_4$ (100 % - c) cristallise selon la structure quadratique zircon de $EuVO_4$ massif de paramètres de maille a = b = 7,236 Å, c = 6,367 Å. En appliquant la méthode de Scherrer, une taille de cristallites comprise entre 3 et 5 nm est calculée, quelle que soit la composition.

Une image de microscopie électronique en transmission (MET) des particules est présentée sur la Figure 12.

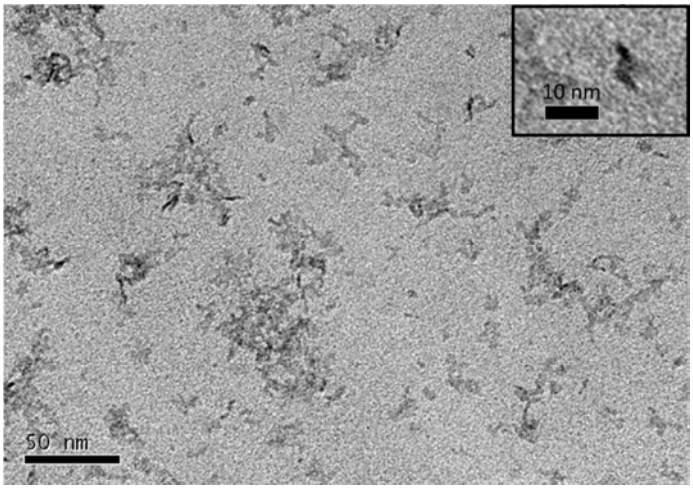

Figure 12. Image MET des nanoparticules $EuVO_4$ (100 % - c)

Les images MET (Figure 12) confirment la petite taille des nanoparticules (inférieure à 5 nm) qui semblent anisotropes. Cette taille est parfaitement adaptée dans le cas de l'élaboration d'un matériau sensible pour capteur car elle assure une surface spécifique importante du film de nanoparticules, ce qui est une propriété clé. En effet, plus la surface spécifique est

importante, plus l'interaction entre le gaz cible et le matériau sensible est facilitée et meilleure est la sensibilité.

La surface spécifique est évaluée par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET) sur poudre. L'isotherme d'adsorption/désorption obtenue pour $EuVO_4$ (100 % - c) est présentée sur la Figure 13.

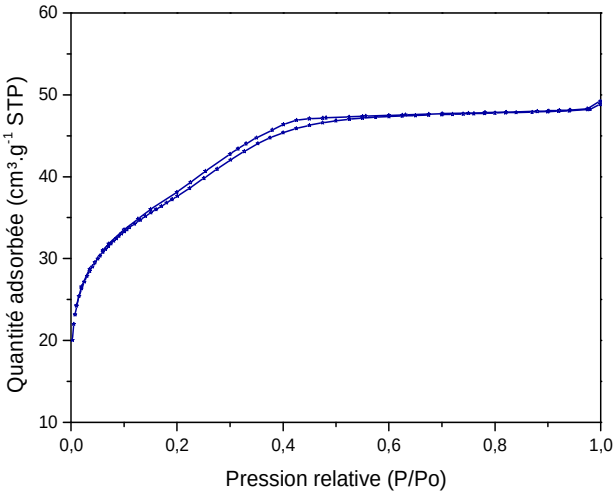

Figure 13. Isotherme d'adsorption/désorption d'une poudre de $EuVO_4$ (100 % - c) (phase de dégazage : 9 heures à 150 °C, gaz d'analyse : azote)

L'isotherme d'adsorption/désorption montre l'absence de micropores (ø < 2 nm) et une faible quantité de mésopores (2 nm < ø < 50 nm). La distribution de taille de pores évaluée par la méthode Barret – Joyner - Halenda (BJH) montre des diamètres de pores inférieurs à 5 nm. La surface spécifique est estimée à (131 ± 1) $m^2 \cdot g^{-1}$, soit environ 35000 $m^2 \cdot mol^{-1}$, ce qui est bien supérieur aux valeurs proches de 2000 $m^2 \cdot mol^{-1}$ obtenues dans le cas des matériaux sensibles polymères organiques précédemment développés.[8]

2.2.2 Caractérisations élémentaires

Les analyses élémentaires par spectrométrie par torche à plasma (ICP-AES) montrent que la composition finale en yttrium et europium concorde avec le rapport Y/Eu introduit. Un rapport vanadium/lanthanides unitaire est obtenu, confirmant l'obtention de particules $Y_{1-x}Eu_xVO_4$.

2.2.3 Stabilité des sols et qualité des films obtenus

Les sols sont remarquablement stables et peuvent être conservés sans agitation pendant plusieurs années. Le potentiel zêta mesuré à pH 6,5 (pH de la solution après dialyses) est de -35 mV, justifiant la bonne stabilité des colloïdes en solution.

Figure 14. Photographie d'un sol de $EuVO_4$ (100 % - c)

Les films obtenus par trempage-retrait à partir des sols alcooliques (obtenus par dialyse des sols aqueux contre de l'éthanol) sont transparents et homogènes.

2.2.4 Caractérisations optiques

a) Spectres d'absorption, d'excitation et d'émission

Les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission des nanoparticules de $EuVO_4$ (100 % - c) sont présentés sur la Figure 15.

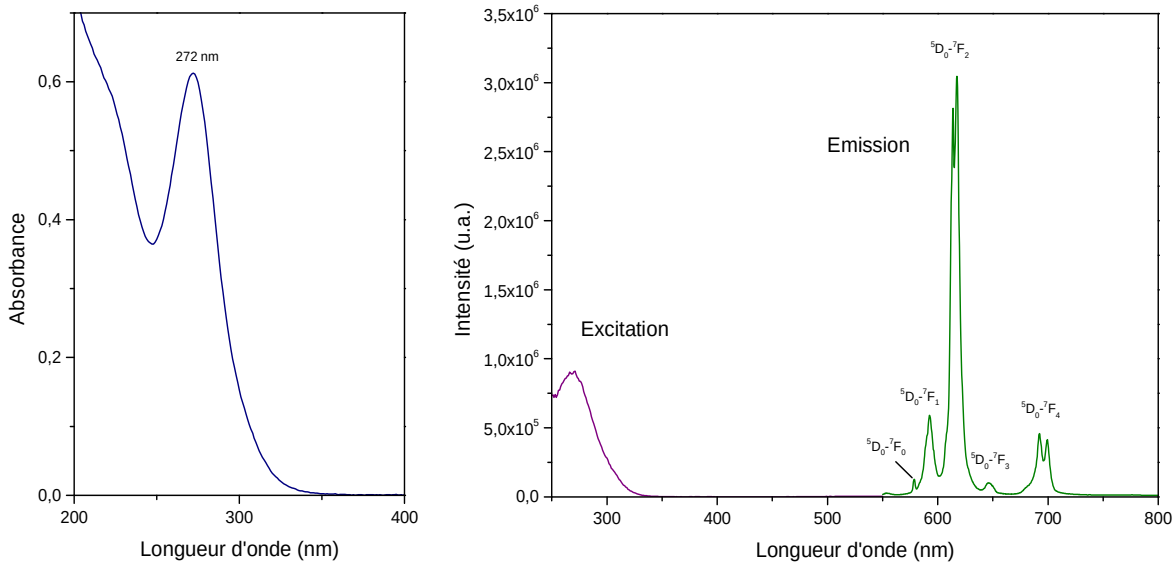

Figure 15. Spectres d'absorption (gauche), d'excitation (λ_{em} = 617 nm) et d'émission (λ_{exc} = 270 nm) de $EuVO_4$ (100 % - c)

Le spectre d'absorption se compose d'une bande large avec un maximum à 272 nm. L'absorption est caractéristique du transfert de charge O-V des groupements VO_4^{3-}, alors que le spectre d'émission est caractéristique de l'ion Eu^{3+}. L'émission est dominée par les transitions $^5D_0$-^7F_J (J = 1 - 4) et principalement par la transition hypersensible $^5D_0$-$^7F_2$ à 617 nm, ce qui montre que l'ion Eu^{3+} n'occupe pas un centre d'inversion symétrique. Les transitions $^5D_0$-$^7F_{2,4,6}$ sont dipolaires électriques alors que les transitions $^5D_0$-$^7F_{1,3}$ sont des contributions dipolaires magnétiques. Les intensités relatives des transitions $^5D_0$-$^7F_1$ et

$^5D_0$-$^7F_2$ sont source d'informations. En effet, le rapport $\frac{I(^5D_0 - {}^7F_2)}{I(^5D_0 - {}^7F_1)}$ dépend de la symétrie locale des ions Eu^{3+}. Plus ce rapport est grand, plus la symétrie locale autour de l'ion Eu^{3+} est proche d'un centre d'inversion.[92] Dans notre cas, ce rapport est de 5, ce qui confirme que l'environnement de l'ion est non centrosymétrique.

Le spectre d'excitation correspondant à une émission à 617 nm s'étend de 250 à 300 nm, avec un maximum à 270 nm. Le bon accord entre les spectres d'absorption et d'excitation met en évidence le transfert d'énergie des vanadates excités aux europiums, déjà décrit de nombreuses fois et schématisé sur la Figure 16.[93-95]

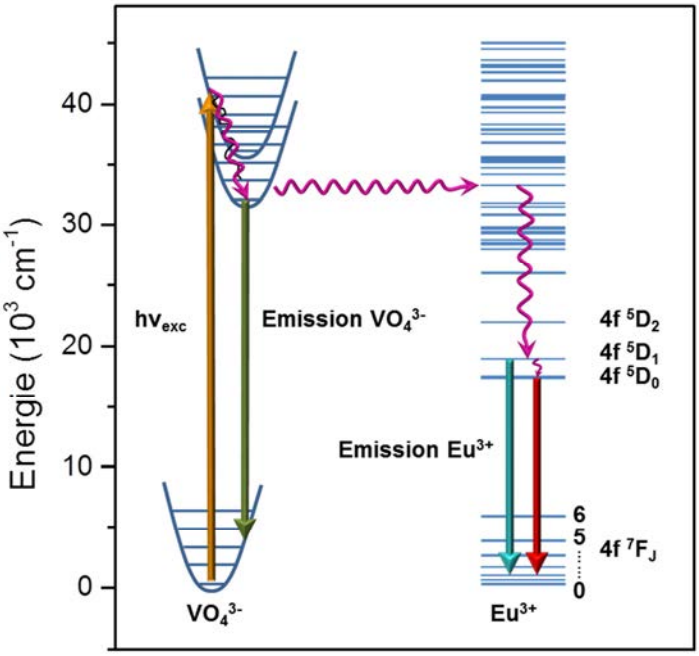

Figure 16. Schéma partiel des niveaux d'énergie de YVO_4:Eu, montrant l'excitation, l'émission et les transferts d'énergie (d'après [93])

Le spectre d'émission aux temps courts (28 ns après impulsion laser) des nanoparticules, obtenu sous une longueur d'onde d'excitation de 266 nm, est présenté sur la Figure 17.

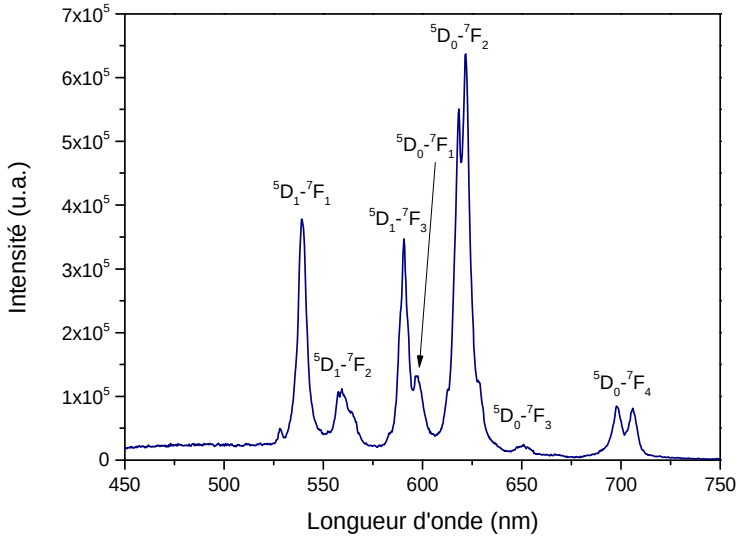

Figure 17. Spectre d'émission (λ_{exc} = 266 nm) d'une poudre de $Y_{0,95}$ $Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - c) 28 ns après impulsion laser

Les transitions $^5D_1$-$^7F_{1,2,3}$ schématisées sur la Figure 16 mais non visibles aux temps longs sont alors observables.

b) Concentration du sol en nanoparticules

Les caractérisations optiques permettent également d'avoir accès à la concentration du sol en nanoparticules. En effet, la concentration en vanadates est estimable à l'aide de la valeur de l'absorbance à 280 nm attribuable aux groupements VO_4^{3-} via la loi de Beer-Lambert (voir annexe), avec un coefficient d'extinction molaire ε égal à 3190 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

c) Durée de vie et rendement quantique de fluorescence

Le rendement quantique de fluorescence de la solution colloïdale alcoolique de $EuVO_4$ (100 % - c) est de (5,5 ± 0,1) %. Cette valeur est plutôt faible et peut être expliquée par l'auto-extinction par concentration mais aussi notamment par la grande surface des nanoparticules qui est connue pour être l'une des sources de diminution du rendement quantique de fluorescence.[91] En effet, elle est en partie couverte de groupements hydroxyle –OH qui participent au quenching de la luminescence des ions Eu^{3+} car l'énergie de la transition $^5D_0$-$^7F_6$ est proche de la troisième harmonique du mode de vibration de l'oscillateur O-H (environ 12000 cm^{-1}). Egalement, les défauts de structure tels que les lacunes, les centres colorés, les dislocations ou les atomes d'impuretés peuvent être responsables de ce quenching, même à faible concentration.[86, 96]

Les durées de vie de fluorescence du niveau $^5D_0$ de l'europium des matériaux 100 % - c, 75 % - c, 50 % - c, 25 % - c et 5 % - c sont mesurées et les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 1. Les déclins comprennent deux parties et deux durées de vie

différentes sont distinguées : une durée de vie aux temps courts et une durée de vie aux temps longs. La durée de vie aux temps courts est plus faible en raison d'un transfert qui est probablement un transfert aux ions hydroxyle de surface.[97] Ainsi, la durée de vie aux temps courts correspondrait aux ions europium proches de la surface alors que la durée de vie aux temps longs pourrait être celle des europiums de cœur.

Matériau	Durée de vie de fluorescence de $^5D_0$ aux temps courts	Durée de vie de fluorescence de $^5D_0$ aux temps longs
5% - c	290 µs	750 µs
25% - c	170 µs	330 µs
50% - c	70 µs	150 µs
75% - c	49 µs	150 µs
100% - c	3 µs	150 µs

Tableau 1. Durées de vie de fluorescence des matériaux (λ_{exc} = 266 nm)

La durée de vie de fluorescence des matériaux est très dépendante de leur teneur en europium. Dans le cas de la durée de vie de fluorescence aux temps courts, plus la proportion d'europium augmente, moins la durée de vie de fluorescence est grande. Ces résultats sont dus au phénomène d'auto-extinction par concentration (voir chapitre I § 5.) qui entraîne une réduction du nombre de photons émis. Concernant les durées de vie de fluorescence aux temps longs, la même observation est faite pour des teneurs en europium comprises entre 5 et 50 %. Un palier est ensuite atteint et la durée de vie ne varie pas pour des teneurs comprises entre 50 et 100 %. A très forte concentration en europium, la grande quantité d'émetteurs entraîne vraisemblablement la stabilité de la durée de vie.

La durée de vie de fluorescence est également plus faible que celle obtenue par Huignard *et al.*[82] (1100 µs pour $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$). Il faut souligner que cette synthèse n'est pas parfaitement reproductible et que la taille de particules obtenue ((10 ± 3) nm) n'est pas exactement identique à la nôtre (< 10 nm). Etant donnée l'importance de la surface dans les phénomènes de quenching, il est probable que la plus grande surface spécifique associée à la plus faible taille des particules entraîne une diminution de la durée de vie. Egalement, une différence de structure peut avoir un fort impact sur les propriétés optiques. Ainsi, cet écart avec la littérature n'est pas étonnant. Dans notre cas, le procédé de quenching réduit donc la durée de vie de l'état excité et le rendement quantique de fluorescence des particules.

d) Photoblanchiment

Le photoblanchiment est la perte de fluorescence d'une molécule. Une molécule fluorescente à l'état excité peut soit émettre un photon, soit être engagée dans une réaction photochimique. Dans ce dernier cas, le retour à un état excitable est empêché. Ainsi, le phénomène de photoblanchiment n'est pas réversible, contrairement au quenching. Le nombre moyen de cycles d'excitation-émission, ayant lieu avant le photoblanchiment d'un fluorophore, dépend de sa structure et de son environnement. La cinétique de photoblanchiment est donc propre à chaque fluorophore. Le photoblanchiment peut être réduit en limitant le temps d'exposition du fluorophore à l'illumination ou en diminuant l'énergie d'excitation. Cependant, ces techniques réduisent également le signal de fluorescence. Il est néanmoins possible lors des manipulations avec certains spectrofluorimètres d'éclairer le matériau sensible seulement lors de la mesure (via un obturateur situé après la fente d'excitation) et non pas en continu, afin de limiter le photoblanchiment. Cette option « antiphotoblanchiment » permet de limiter l'exposition à la lumière sans diminuer l'intensité du signal. Le photoblanchiment est problématique pour notre application puisque les capteurs peuvent être amenés à être balayés par l'air ambiant pendant plusieurs heures (sous UV) avant d'être exposés à du peroxyde d'hydrogène. Ainsi, leur capacité à détecter ne doit pas être réduite trop rapidement.

Afin d'estimer le photoblanchiment des matériaux YVO_4:Eu, vingt spectres d'émission de luminescence de films sont acquis les uns après les autres (Figure 18). Le matériau est ainsi exposé en continu à une excitation à 270 nm et l'effet de cette excitation sur le spectre d'émission peut être observé.

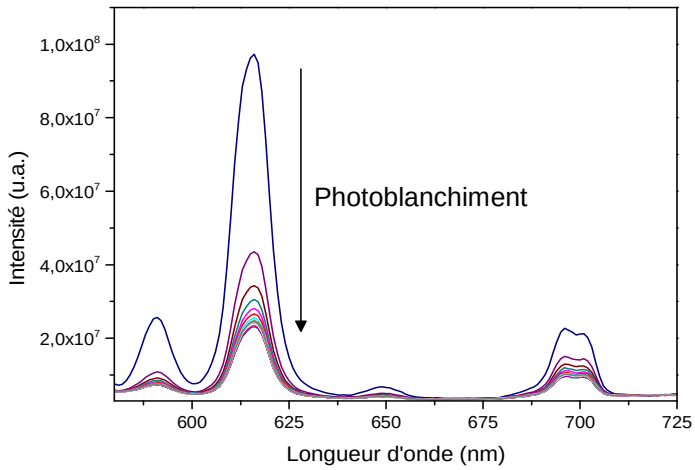

Figure 18. Spectres d'émission obtenus lors de l'acquisition consécutive de 20 spectres (matériau $EuVO_4$ 100 % - c sous forme de film, λ_{exc} = 270 nm)

L'intensité de fluorescence du film de $EuVO_4$ (100 % - c) est considérablement diminuée dès le second spectre. Une mesure durant environ 1 minute, l'intensité de fluorescence du matériau est principalement modifiée lors des 3-4 premières minutes et atteint un palier après environ 5 minutes. Le photoblanchiment observé est d'autant plus important que la teneur en europium du matériau est grande. Un film de $EuVO_4$ (100 % - c) perd 60 % de son intensité lors de la mesure de deux spectres consécutifs alors qu'un film de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - c) en perd 40 %.

Le phénomène est mieux observé par l'acquisition d'une mesure cinétique de l'intensité de fluorescence à 617 nm en fonction du temps, sous une excitation continue à 270 nm (Figure 19). La même expérience est effectuée en activant l'option « antiphotoblanchiment » du spectrofluorimètre. Dans ce cas, un obturateur bloque l'excitation pour limiter l'exposition aux UV du matériau. Il a été choisi de faire une mesure toutes les 10 secondes, ce qui signifie que l'échantillon est éclairé aux UV pendant environ ½ seconde toutes les 10 secondes.

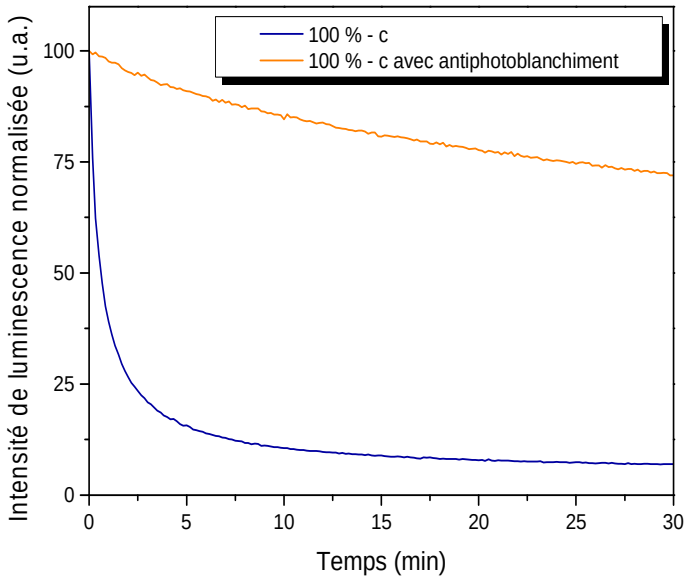

Figure 19. Cinétiques de photoblanchiment (λ_{exc} = 270 nm, λ_{em} = 617 nm) d'un film de $EuVO_4$ (100 % - c) avec ou sans la fonction antiphotoblanchiment du spectrofluorimètre

La Figure 19 montre une diminution rapide de l'intensité de fluorescence du matériau sensible $EuVO_4$ (100 % - c) sous UV et confirme l'atteinte d'un palier après quelques minutes. Une telle instabilité est totalement incompatible avec une utilisation dans un système de détection qui fonctionne en continu. En effet, les capteurs peuvent alors être amenés à être balayés par l'air ambiant pendant plusieurs heures (sous UV) avant d'être exposés au gaz cible.

Même dans un détecteur utilisé ponctuellement, l'exploitation d'un tel matériau est difficilement envisageable. L'option « antiphotoblanchiment » limite la diminution de l'intensité de fluorescence mais ne l'élimine pas totalement. L'option est néanmoins très intéressante car elle montre qu'à l'aide de modifications techniques du détecteur ce matériau pourrait potentiellement être utilisé au sein d'un système de détection via un traitement du signal adapté.

Takeshita *et al.*[98] ont également fait des recherches sur le photoblanchiment des nanoparticules YVO_4:Eu et attribuent le photoblanchiment à une photoréduction des V^V en V^{IV} catalysée par les groupements citrate. Or, d'après notre expérience, l'élimination totale des citrates n'est pas possible par un simple post-traitement, que ce soit par dialyse ou par centrifugation. En effet, il a été estimé par thermogravimétrie que 57 % des citrates introduits sont toujours présents après 3 jours de dialyses contre H_2O. Une dialyse à pH acide n'entraîne pas d'échange ionique mais plutôt la formation de décavanadates. En effet, une perte des propriétés de fluorescence est alors observée, associée à une coloration jaune orangé de la solution. Un traitement thermique a été envisagé mais les nanoparticules atteignent alors une taille supérieure à 100 nm, s'agrègent, et sont très difficiles à redisperser (même par sonication).

Malgré les limitations de ces matériaux quant à la photostabilité (en raison de la présence de citrates), leur adéquation avec l'application est examinée. Afin de déterminer si les matériaux sensibles synthétisés sont adaptés à une utilisation en détection de vapeurs de peroxyde d'hydrogène, l'affinité entre les nanoparticules et H_2O_2 est d'abord évaluée en phase liquide.

2.3. Affinité avec la cible

L'affinité du matériau sensible pour le peroxyde d'hydrogène est préalablement étudiée en solution. Dans le cas d'un capteur optique, les interactions entre la cible (H_2O_2) et le matériau sensible (YVO_4:Eu) doivent affecter les propriétés de luminescence ou d'absorbance du matériau sensible. Ainsi, l'affinité du matériau sensible avec la cible est évaluée par les éventuelles modifications des spectres d'absorption (Figure 20) ou d'émission (Figure 21) des solutions colloïdales en présence de H_2O_2.

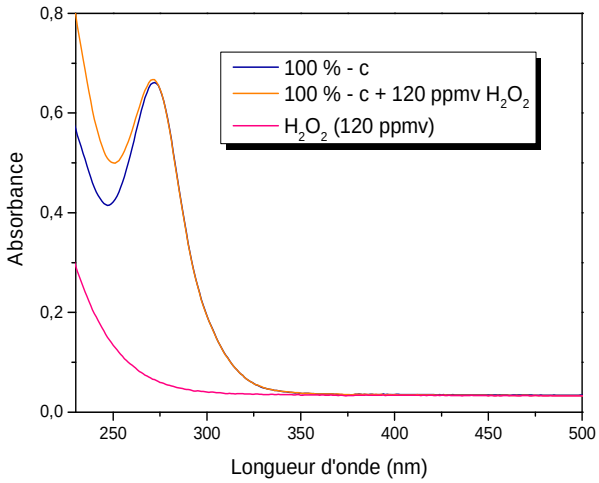

Figure 20. Effet de H_2O_2 sur le spectre d'absorption d'une solution colloïdale de $EuVO_4$ (100 % - c)

La Figure 20 montre un faible gain d'absorbance à 270 nm lors de l'ajout de 120 ppmv d'une solution de H_2O_2 à la solution colloïdale. Cette modification de l'absorbance est due à l'absorbance propre du peroxyde d'hydrogène et non pas à un effet de H_2O_2 sur $EuVO_4$. Le peroxyde d'hydrogène affecte donc peu les propriétés d'absorbance des particules de $EuVO_4$. Ainsi, le réseau de vanadates ne subit pas de modification majeure en présence d'eau oxygénée.

Pour observer l'effet d'une solution de H_2O_2 sur le spectre d'émission de la solution colloïdale de $EuVO_4$, et afin de s'affranchir de l'effet du photoblanchiment, différentes cuves contenant une quantité constante de $EuVO_4$ (100 % - c) et une quantité variable d'eau oxygénée sont préparées. Les spectres d'émission de fluorescence de ces cuves sont acquis sous excitation à 270 nm (Figure 21).

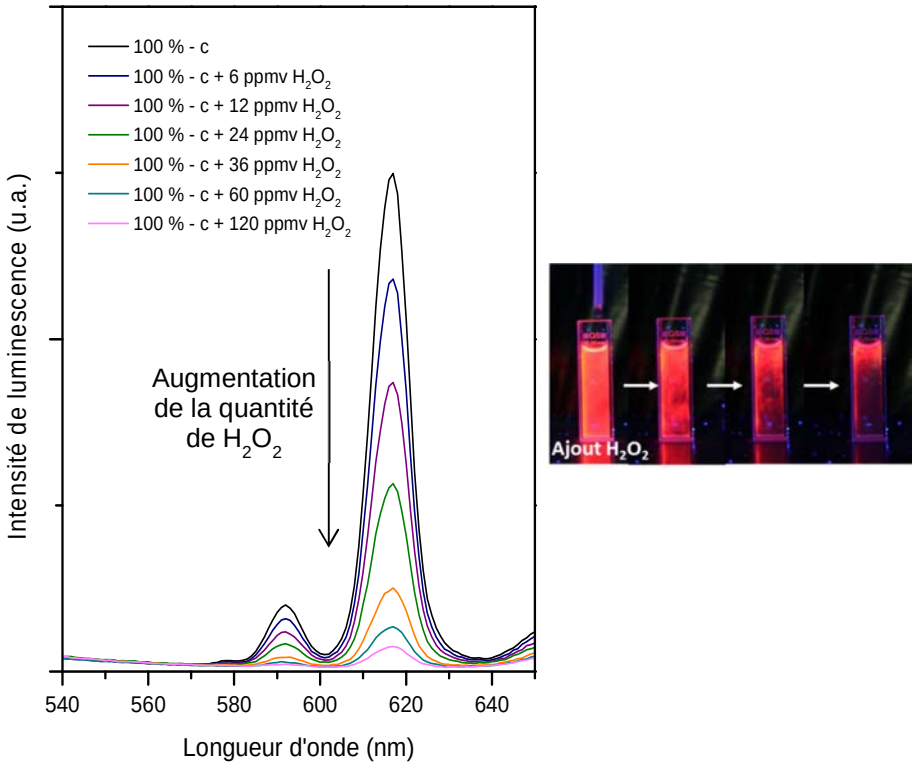

Figure 21. Spectres d'émission (λ_{exc} = 270 nm) de solutions colloïdales de $EuVO_4$ (100 % - c) en présence de différentes quantités de H_2O_2 et photographies d'une solution colloïdale de $EuVO_4$ (100 % - c) lors de l'ajout d'une goutte de H_2O_2 à 30 % sous lampe UV

La Figure 21 montre que les intensités de fluorescence de la solution de $EuVO_4$ (100 % - c) à 593 et 617 nm diminuent considérablement avec l'augmentation de la quantité de H_2O_2 en solution. Cependant, lorsque la concentration de H_2O_2 ajoutée en solution dépasse 120 ppmv, un palier est atteint et l'intensité ne diminue plus de manière significative.

La courbe représentant l'évolution de l'intensité de fluorescence de la transition $^5D_0$-$^7F_2$ à 617 nm en fonction de la quantité de H_2O_2 en solution est tracée (Figure 22).

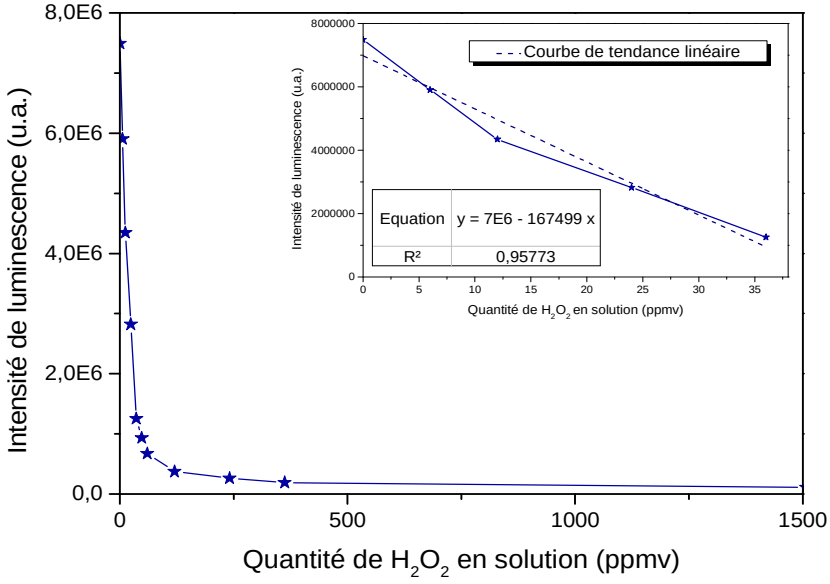

Figure 22. Evolution de l'intensité de fluorescence à 617 nm de solutions colloïdales de $EuVO_4$ (100 % - c) en fonction de la concentration en H_2O_2 (λ_{exc} = 270 nm)

La Figure 22 montre que la réponse est linéaire pour les concentrations en eau oxygénée [H_2O_2] < 36 ppmv. Un palier est atteint pour [H_2O_2] > 120 ppmv. Cette linéarité aux faibles concentrations est intéressante car elle rend possible une éventuelle quantification lors de la détection.

Les propriétés d'émission de fluorescence de la solution colloïdale de $EuVO_4$ (100 % - c) sont très affectées en présence d'eau oxygénée liquide. L'affinité du matériau sensible pour H_2O_2 est donc validée et le matériau est ainsi utilisable pour une détection en phase liquide. Sa photostabilité faible due aux ions citrate est cependant limitante et il semble pertinent d'étudier une méthode de synthèse sans chélatants malgré la probable augmentation de taille des particules associée.

Remarque :
Pour ces premiers tests, aucun travail d'optimisation des performances de détection n'a été effectué. En effet, la détection de H_2O_2 en phase liquide ne nous intéresse pas dans le cadre de cette étude préliminaire qui a pour but d'évaluer l'affinité entre la cible et les nanoparticules d'YVO_4:Eu. La concentration du sol de $EuVO_4$ utilisé est 0,02 mol·L^{-1}.

2.4. Conclusion

Des nanoparticules d'YVO_4:Eu d'une taille inférieure à 10 nm et de structure zircon ont été synthétisées en présence d'ions citrate qui limitent la croissance des particules et

assurent la stabilité du sol. Leur grande surface spécifique de (131 ± 1) $m^2 \cdot g^{-1}$ est tout à fait adaptée à l'application de détection. Le spectre d'émission de fluorescence du matériau est gouverné par l'émission des ions Eu^{3+} alors que l'absorption est attribuée aux ions VO_4^{3-}. Un transfert d'énergie entre les ions VO_4^{3-} et Eu^{3+} est donc à l'origine de l'émission. Le pic de la transition $^5D_0$-$^7F_2$ à 617 nm est le plus intense et est choisi pour mettre en évidence les interactions entre le matériau sensible et H_2O_2.

Afin de déterminer si les matériaux sensibles synthétisés sont adaptés à une utilisation en détection de vapeurs de peroxyde d'hydrogène, l'affinité entre les nanoparticules et H_2O_2 a d'abord été évaluée en phase liquide. Lors de l'ajout d'une solution de H_2O_2 dans une solution colloïdale de nanoparticules d'YVO_4:Eu, l'intensité de fluorescence du sol est considérablement diminuée, montrant une bonne affinité entre le matériau sensible et la cible en phase liquide. Ces résultats sont très prometteurs et confirment le potentiel de ces particules en tant que matériau sensible de capteur chimique.

Une perte de l'intensité de luminescence des particules est observée sous rayonnement UV continu. Ce phénomène, appelé photoblanchiment, est relativement important dans le cas des nanoparticules YVO_4:Eu. Il est néanmoins possible d'éclairer le matériau sensible seulement pendant les mesures (par exemple toutes les 10 s) et non pas en continu afin de limiter le photoblanchiment. Il est également possible d'améliorer la tenue aux UV des matériaux en modifiant leur composition. En effet, il est observé que plus le matériau contient d'europium, plus il est photoblanchi rapidement. De plus, Takeshita *et al.*[99] ont montré que le photoblanchiment de ces nanomatériaux est en partie dû à la présence des chélatants citrate. La présence de citrates semble donc être un frein vis-à-vis de l'application visée. Leur élimination par post-traitement n'est pas simple. Cette observation a amené à l'orientation de ces travaux vers de nouvelles synthèses sans groupements citrate.

3. Méthode B : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu sans chélatants

La mauvaise photostabilité des nanoparticules YVO_4:Eu synthétisées par la méthode A est associée à la présence de groupements citrate en surface des particules. Afin de l'améliorer, une synthèse sans chélatants est étudiée.

3.1. Synthèse

La synthèse est effectuée dans l'eau à 60°C. Une solution aqueuse d'orthovanadate de sodium Na_3VO_4 de pH compris entre 12,3 et 12,8 est préparée.

Des solutions aqueuses de nitrate d'europium $Eu(NO_3)_3$, 5 H_2O et de nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3$, 6 H_2O sont préparées et mélangées. La teneur en europium est ajustable : le rapport $\frac{n(Eu)}{n(Y+Eu)}$ peut varier entre 5 et 100 %. Le mélange de nitrate d'europium et d'yttrium est ensuite ajouté goutte à goutte à la solution d'orthovanadate de sodium, sous agitation magnétique.

En aucun cas le pH du mélange réactionnel de Na_3VO_4, $Eu(NO_3)_3$ et $Y(NO_3)_3$ ne doit atteindre une valeur inférieure à 8 car alors d'autres espèces condensent, comme YV_3O_9.[75] Ainsi, il est important de mesurer le pH pendant la synthèse, tout spécialement à la fin de l'ajout. En effet, comme montré sur la Figure 23, il arrive parfois que le pH atteigne une valeur inférieure à 8. Une solution de NaOH est donc ajoutée lorsqu'il atteint la valeur de 8 pour le remonter jusqu'à 9.

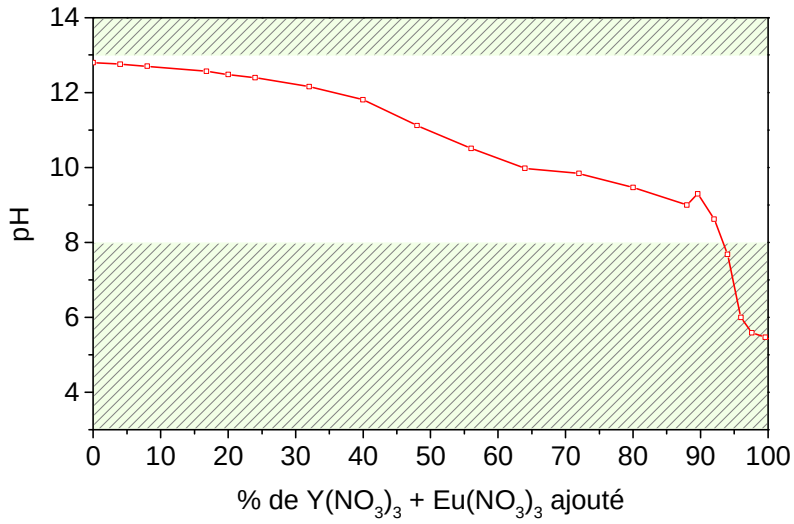

Figure 23. Exemple d'évolution du pH pendant l'ajout de $Eu(NO_3)_3$ + $Y(NO_3)_3$ à Na_3VO_4 pour la synthèse de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5%)

Il est à noter cependant que l'évolution du pH étant suivie mais non maîtrisée, elle n'est pas parfaitement reproductible d'une synthèse à l'autre.

La solution est ensuite laissée en mûrissement 30 min à 60 °C, sous agitation magnétique. Pendant ce mûrissement, la phase YVO_4 se forme et le pH augmente doucement jusqu'à une valeur d'environ 10.

La solution colloïdale obtenue est enfin mise en dialyse contre H_2O jusqu'à obtention d'une conductivité ionique d'environ 100 $\mu S \cdot cm^{-1}$, soit généralement pendant 3 jours, en changeant l'eau deux fois par jour.

3.2. Caractérisations

3.2.1 Caractérisations structurales

La structure des matériaux est déterminée par DRX. Deux des diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 24.

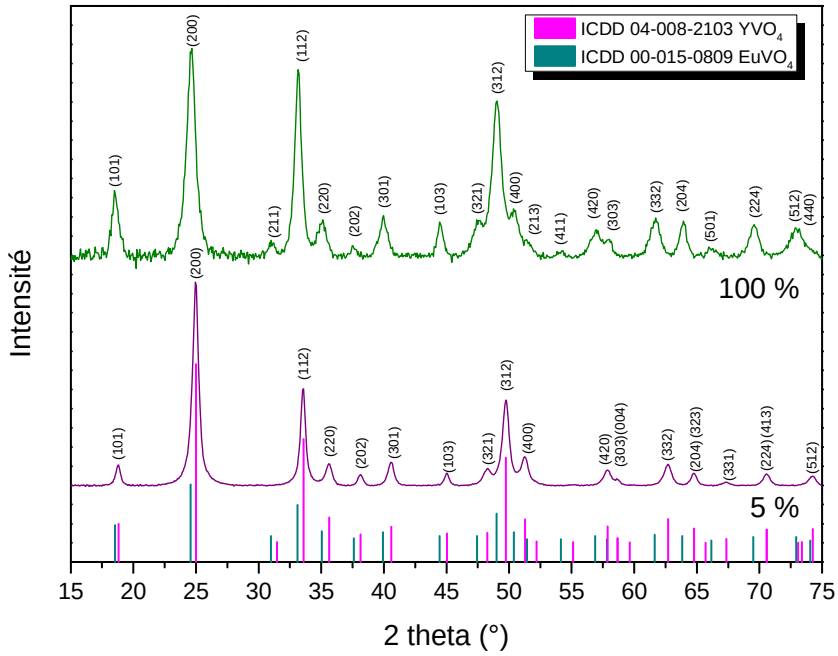

Figure 24 : DRX de poudres de $EuVO_4$ (100 %) et $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 %)
L'identification des pics a été effectuée pour $EuVO_4$ et $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ respectivement avec les références ICDD 00-015-0809 et 04-008-2103.

Pour cette méthode également, les diffractogrammes obtenus pour les matériaux $EuVO_4$ (100 %) et $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 %) montrent que les matériaux cristallisent selon la structure quadratique de type zircon. L'élargissement des pics montre que la taille de cristallite diminue avec l'augmentation de la teneur en europium. En appliquant la méthode de Scherrer, des tailles de cristallites respectives de (15 ± 7) nm et (18 ± 6) nm sont calculées pour $EuVO_4$ (100 %) et $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 %).

Les particules sont observées par MET. Une image est présentée sur la Figure 25.

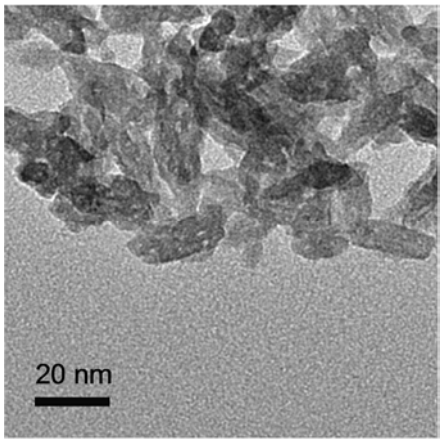

Figure 25. Image MET de nanoparticules de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 %)

Les images MET montrent des nanoparticules de forme anisotrope, de longueur moyenne de (23 ± 13) nm et de largeur moyenne de (10 ± 8) nm, ce qui est cohérent avec les résultats de DRX. Le contraste des clichés n'est pas homogène et des défauts cristallins semblent être présents.

La surface spécifique est évaluée par la méthode BET sur poudre. L'isotherme d'adsorption/désorption obtenue pour $EuVO_4$ (100 %) est présentée sur la Figure 26.

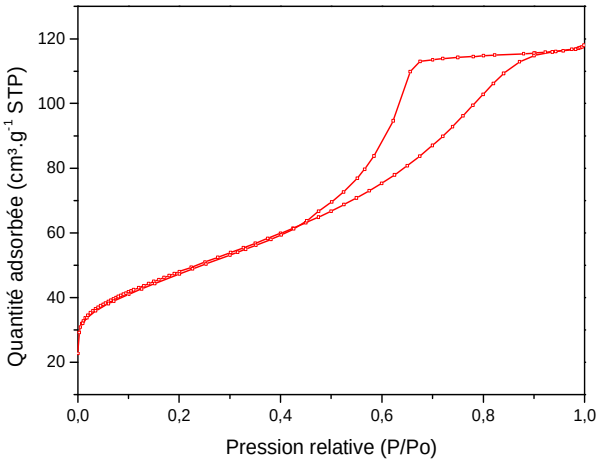

Figure 26. Isotherme d'adsorption/désorption d'une poudre de $EuVO_4$ (100 %)
(phase de dégazage : 20 heures à 150 °C, gaz d'analyse : azote)

L'isotherme d'adsorption/désorption montre une quantité adsorbée à pression très faible inférieure à 50 $cm^3 \cdot g^{-1}$ et donc l'absence de micropores, ainsi que la présence de mésopores en bouteille (≈ 10 - 50 nm) et/ou de pores de formes différentes interconnectés. La désorption est retardée jusqu'à ce que l'évaporation puisse se produire dans l'entrée étroite du pore ou aux interconnections. La taille des pores est adaptée à l'application puisque le diamètre d'une molécule de H_2O_2 est inférieur à 0,4 nm. La surface spécifique est estimée à (168 ± 5) $m^2 \cdot g^{-1}$, elle est donc supérieure à celle des particules synthétisées par la méthode A (131 $m^2 \cdot g^{-1}$), probablement en raison d'une quantité plus importante de mésopores. Pour

des particules plus grosses, il est étonnant d'observer une surface spécifique plus importante pour le même matériau $EuVO_4$. La présence d'une mésoporosité intraparticulaire, qui semble apparaître sur les clichés MET, est probablement à l'origine de cette surface spécifique croissante. Cette grande surface accessible est très intéressante pour notre application.

3.2.2 Caractérisations élémentaires

Pour ces matériaux, les analyses élémentaires par ICP-AES montrent également que la composition finale en yttrium et europium concorde avec le rapport Y/Eu introduit. Un rapport vanadium/lanthanides unitaire est obtenu, confirmant l'obtention de particules $Y_{1-x}Eu_xVO_4$.

3.2.3 Stabilité des sols et qualité des films obtenus

Les sols obtenus par la méthode B sont diffusants et non stables. Les particules forment rapidement des agrégats d'environ 200 nm d'après les résultats de diffusion dynamique de la lumière. Après dilution à une concentration d'environ 10^{-3} mol·L^{-1}, une suspension colloïdale stable peut être conservée plusieurs semaines. Les agrégats de particules mesurent alors environ 100 nm (Figure 27) et ne peuvent être cassés par sonication.

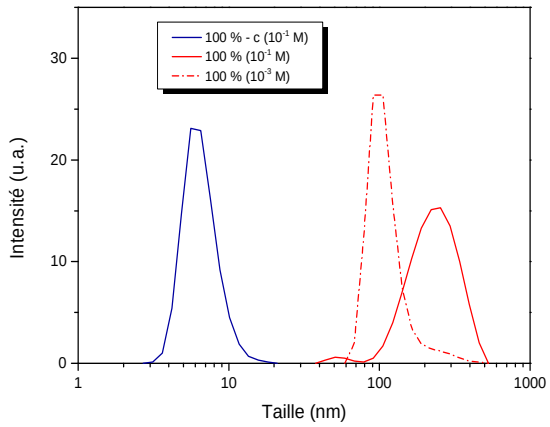

Figure 27. Résultats de diffusion dynamique de la lumière : distributions de taille en nombre des particules de $EuVO_4$ (100 % - c et 100 %)

Les films obtenus par trempage-retrait à partir des sols alcooliques (obtenus après dialyse contre de l'éthanol) sont diffusants mais homogènes (Figure 28).

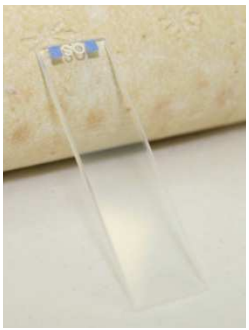

Figure 28. Photographie d'un film de $EuVO_4$ (100 %)

3.2.4 Caractérisations optiques

a) Spectres d'absorption, d'excitation et d'émission

Les spectres d'absorption et d'excitation des particules ne diffèrent pas de ceux des particules synthétisées par la méthode A. Le spectre d'émission des nanoparticules de $EuVO_4$ (100 %) est présenté sur la Figure 29.

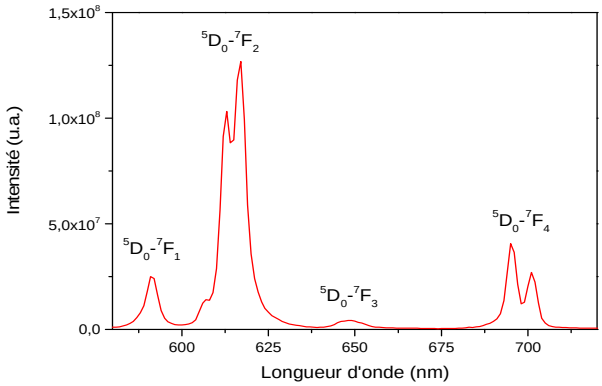

Figure 29. Spectre d'émission (λ_{exc} = 270 nm) de luminescence de $EuVO_4$ (100 %)

Il ne diffère pas non plus du spectre obtenu par la méthode A. Une légère différence des rapports entre les contributions à 613 et 617 nm de la transition $^5D_0$-$^7F_2$ et des contributions à 695 et 701 nm de la transition $^5D_0$-$^7F_4$ est cependant remarquable.

b) Durée de vie et rendement quantique de fluorescence

La durée de vie de fluorescence aux temps courts du matériau $EuVO_4$ (100 %) est de 4 µs, ce qui est très faible mais identique au résultat obtenu pour $EuVO_4$ (100 % - c). La durée de vie aux temps longs est également identique à celle obtenue pour la synthèse en présence de chélatants. Elle est de 150 µs pour $EuVO_4$ (100 %).

Le rendement quantique de fluorescence de la solution colloïdale alcoolique de $EuVO_4$ (100 %) n'est pas très reproductible et est compris entre 2,5 et 4 %. Ce manque de reproductibilité est peut-être dû à l'instabilité des colloïdes en solution et donc à l'évolution de l'état d'agrégation des nanoparticules. Il peut aussi être attribué à une mauvaise reproductibilité de la synthèse.

c) Photoblanchiment

Le but de cette méthode B (sans chélatants) est d'améliorer la photostabilité des matériaux. Ainsi, le matériau $EuVO_4$ (100 %) est comparé au matériau $EuVO_4$ (100 % - c) synthétisé par la méthode A pour ce qui est de la photostabilité, *i.e.* de l'évolution de l'intensité de fluorescence sous UV. L'intensité de fluorescence de la transition $^5D_0$-$^7F_2$ à 617 nm des nanoparticules de $EuVO_4$ (100 %) et $EuVO_4$ (100 % - c) est suivie dans le temps sous irradiation à 270 nm (Figure 30).

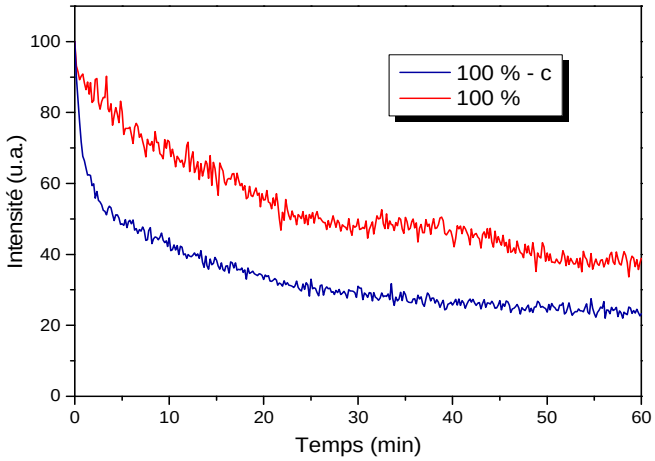

Figure 30. Cinétiques de photoblanchiment (λ_{exc} = 270 nm) de solutions colloïdales de $EuVO_4$ (100 % - c et 100 %)

La Figure 30 montre une légère diminution de l'amplitude du photoblanchiment pour la méthode B par rapport à la méthode A. Ainsi, l'absence des ions citrate semble bénéfique à la photostabilité. Il est à noter cependant que les tailles des particules diffèrent entre les méthodes A et B et qu'un impact de ce paramètre sur la stabilité sous UV est également possible.

Cette méthode de synthèse apparaît donc plus adaptée pour une utilisation au sein d'un prototype de détection. La perte de fluorescence sous UV, si elle est moindre, reste cependant conséquente. Travailler en éclairant au minimum les matériaux est donc nécessaire.

3.3. Reproductibilité

Des problèmes de reproductibilité ont été rencontrés avec cette synthèse. Les propriétés optiques, fortement dépendantes de la surface des particules, de leur structure et de leur état d'agrégation, sont relativement variables. Egalement, les tests préliminaires de détection en solution montrent une amplitude de chute de fluorescence (associée à l'ajout de H_2O_2) non reproductible. Ce manque de robustesse de la synthèse empêche l'optimisation

du matériau. Il est difficile de comparer efficacement les performances de détection entre matériaux de différentes compositions par exemple. De plus, la robustesse du capteur étant un des paramètres clé dans le cadre de cette étude, il apparaît qu'une telle synthèse ne remplit pas les qualités requises.

La source de ce manque de reproductibilité est vraisemblablement la variation de pH pendant la synthèse et la mauvaise stabilité des particules en solution. Le pH joue en effet un rôle majeur dans le mécanisme de formation des particules.[100-101] Or, étant donné l'importance de la proportion des atomes en surface de ces nanoparticules, il semble évident que les variations de pH d'une synthèse à l'autre pourraient entraîner des modifications de surface. L'implication de la surface dans les phénomènes de détection n'étant plus à prouver, il n'est pas étonnant d'observer une mauvaise reproductibilité des résultats des tests de détection. Ainsi, la faible reproductibilité observée dans l'évolution de la valeur du pH mesuré lors de l'ajout des nitrates de lanthanide à l'orthovanadate de sodium semble problématique. L'ensemble de ces considérations nous ont amenés à contrôler finement le pH de synthèse des nanoparticules (méthode C).

3.4. Conclusion

La méthode B étudiée dans cette partie consiste en une synthèse sans chélatants des particules d'YVO_4:Eu afin d'étudier leur rôle dans le phénomène de photoblanchiment observé avec la méthode A. Des nanoparticules de YVO_4:Eu anisotropes d'une taille moyenne d'environ 17 nm et de structure zircon sont obtenues. Leur surface spécifique de $(168 \pm 5)\ m^2 \cdot g^{-1}$ est tout à fait adaptée à l'application de détection.

Le photoblanchiment des nanoparticules obtenues par cette nouvelle méthode B est diminué par rapport à celui observé dans la méthode A. Ainsi, cette synthèse semble encore plus prometteuse. Cependant, un inconvénient majeur a été observé. La robustesse de la synthèse est mauvaise. En effet, les propriétés optiques et les performances de détection ne sont pas reproductibles. Une mauvaise reproductibilité de l'évolution du pH lors de la synthèse semble être mise en cause. Ainsi, une synthèse maîtrisée par un contrôle fin du pH est étudiée dans la partie suivante.

4. Méthode C : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu à pH contrôlé

Le manque de maîtrise du pH lors de la synthèse de la méthode B semble être source de non-reproductibilité. Une synthèse à pH contrôlé est donc étudiée.

4.1. Synthèse

La synthèse est effectuée dans l'eau à 60°C. Une solution aqueuse d'orthovanadate de sodium Na_3VO_4 de pH compris entre 12,3 et 12,8 est préparée.

Deux solutions aqueuses de nitrate d'europium $Eu(NO_3)_3$, 5 H_2O et de nitrate d'yttrium $Y(NO_3)_3$, 5 H_2O sont préparées et mélangées. La teneur en europium est ajustable : le rapport $\frac{n(Eu)}{n(Y+Eu)}$ peut varier entre 5 et 100 %. Le mélange de nitrate d'europium et d'yttrium est ensuite ajouté goutte à goutte à la solution d'orthovanadate de sodium, sous agitation magnétique. Le pH diminue au cours de l'ajout. Lorsque le pH atteint une valeur choisie par l'utilisateur (9, 10 ou 11), un appareil de titrage le maintient constant par addition d'une base (hydroxyde de tétraméthylammonium) jusqu'à la fin de l'ajout des précurseurs. Un schéma du montage est présenté sur la Figure 31.

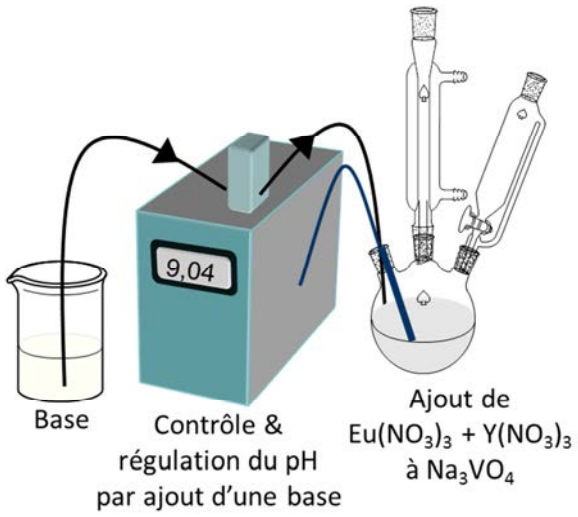

Figure 31. Schéma du montage

Un exemple d'évolution du pH pendant l'ajout est présenté sur la Figure 32. La solution est ensuite laissée à mûrir 30 min à 60 °C, sous agitation magnétique.

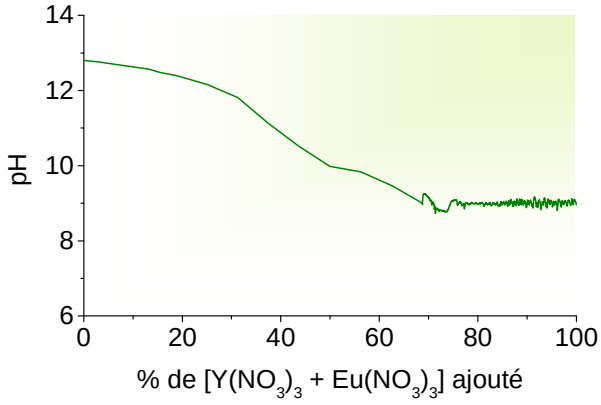

Figure 32. Evolution du pH pendant l'ajout de $Eu(NO_3)_3$ + $Y(NO_3)_3$ à Na_3VO_4 pour la synthèse de $EuVO_4$ (100 % - pH 9)

La solution colloïdale obtenue est enfin mise en dialyse contre H_2O jusqu'à obtention d'une conductivité ionique d'environ 100 $\mu S \cdot cm^{-1}$, soit généralement pendant 3 jours, en changeant l'eau deux fois par jour.

4.2. Influence du pH de synthèse

L'influence du pH de synthèse sur les particules est étudiée par DRX, MET et BET. Les pH 9, 10 et 11 ont été spécialement examinés.

Les diffractogrammes obtenus pour les particules $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ synthétisées à pH 9, 10 et 11 ainsi que celui des particules $EuVO_4$ synthétisées à pH 9 sont présentés sur la Figure 33.

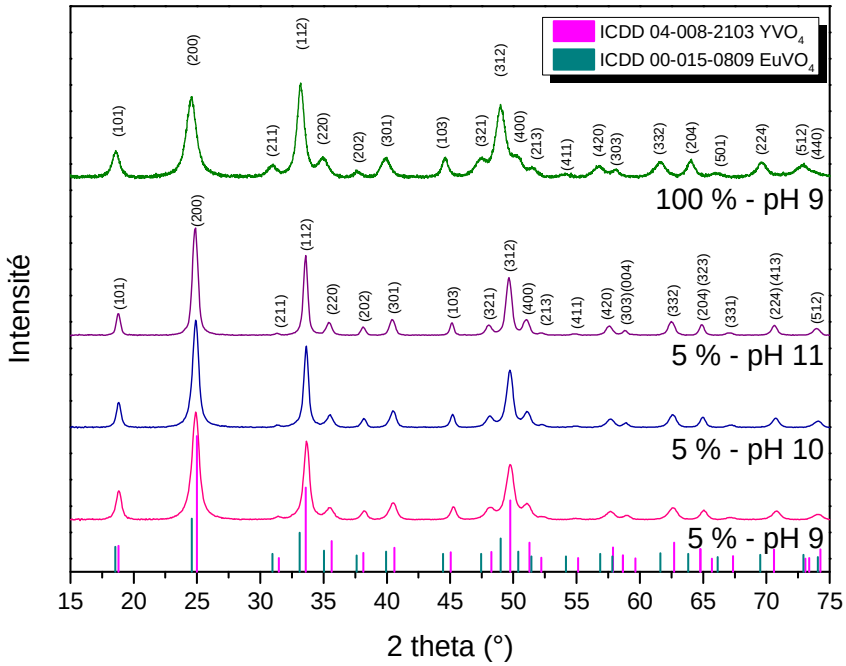

Figure 33. DRX de poudres de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) et $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - pH 9, 10, 11) L'identification des pics a été effectuée par comparaison respectivement avec les références ICDD 00-015-0809 et 04-008-2103 pour $EuVO_4$ et $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$.

Les diffractogrammes montrent que les matériaux $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ cristallisent également dans la phase quadratique zircon de YVO_4 massif quel que soit le pH d'étude. Le matériau $EuVO_4$ (100 % - pH 9) cristallise selon la structure quadratique zircon de l'$EuVO_4$ massif.

Le pH de synthèse a une influence sur la taille des cristallites des particules de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ qui est estimée par la méthode de Scherrer à respectivement (14 ± 4), (17 ± 5) et (19 ± 6) nm à pH 9, 10 et 11. Pour $EuVO_4$ (100 % - pH 9), les longueurs de cohérence sont calculées à (15 ± 3) nm.

Les particules sont également observées par MET (Figure 34).

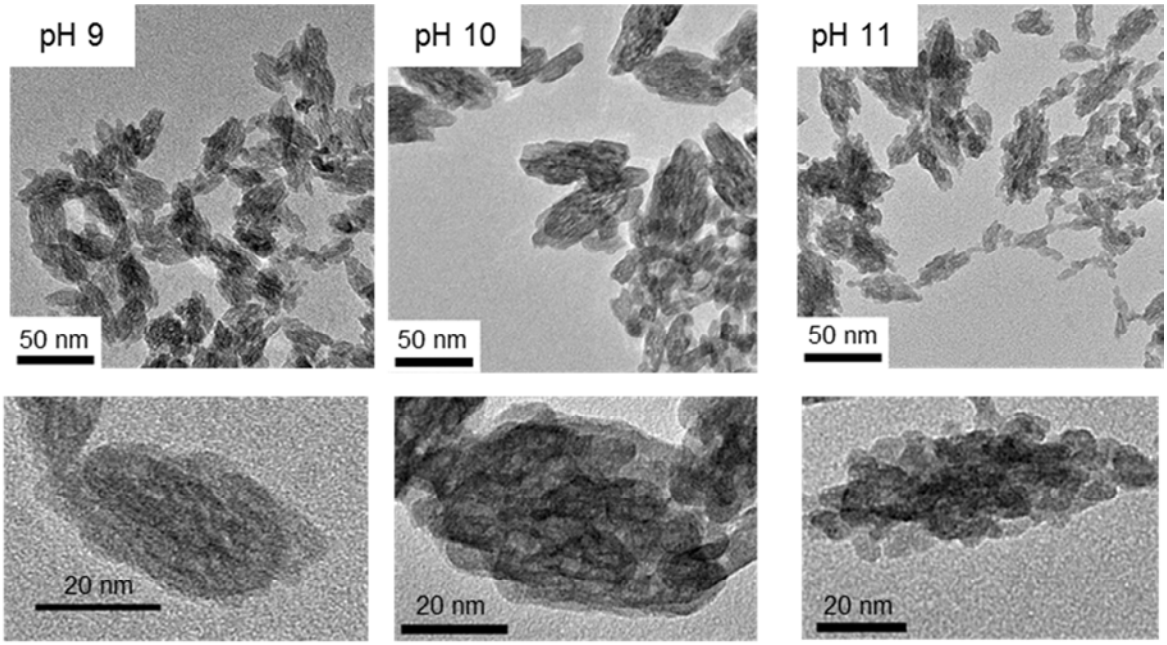

Figure 34. Clichés MET des nanoparticules de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - pH 9, 10, 11)

De grandes différences sont observées en microscopie lorsque le pH de synthèse varie. Les images MET montrent une grande polydispersité pour les pH 10 et 11, avec des particules anisotropes d'environ 10 nm et de gros objets mesurant entre 50 et 100 nm de longueur. A pH 9, les particules sont relativement monodisperses et légèrement anisotropes, d'une taille moyenne de (24 ± 15) nm.

Des défauts cristallins sont observables pour tous les pH. Les particules semblent résulter de l'agrégation d'unités primaires nanométriques induisant un contraste non homogène sur les clichés. Ce phénomène est particulièrement marqué à pH 11 où les particules ont un aspect de grappe. Une porosité intraparticulaire est conservée.

Dans le cas de la synthèse à pH 11, la formation des particules n'est peut-être pas complète. En effet, d'après le mécanisme de formation proposé par Fleury *et al.*[101], la première étape de la formation des particules consiste en la précipitation d'hydroxyde ($Y,Eu(OH)_3$) amorphe. La stabilité de cet hydroxyde serait donc augmentée lorsque la quantité d'ions OH^- présents

en solution est grande, ce qui retarderait la réaction. Egalement, à un pH aussi élevé, la formation d'hydroxyde d'europium et d'yttrium a lieu en concurrence avec la formation de la phase YVO_4 (voir paragraphe 1.1.). Cet hydroxyde est également vraisemblablement formé à pH 10.

Les isothermes d'absorption/désorption et les surfaces spécifiques de poudres de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ obtenues à pH 9, 10 et 11 sont comparées (Figure 35 et Tableau 2).

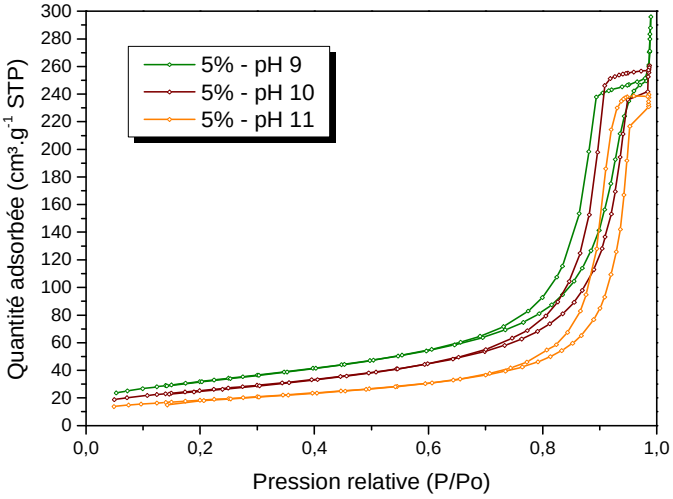

Figure 35. Isothermes d'adsorption/désorption de poudres de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - pH 9, 10 et 11) (phase de dégazage : 6 heures à 21°C après conservation à l'étuve à 75°C, gaz d'analyse : azote)

Matériau	Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)
5 % - pH 9	116 ± 5
5 % - pH 10	92 ± 5
5 % - pH 11	66 ± 4
100 % - pH 9	114 ± 5

Tableau 2. Variation de la surface spécifique avec le pH de synthèse

Les isothermes montrent cette fois encore l'absence de micropores. Pour cette méthode cependant, les mésopores sont cylindriques. La surface spécifique diminue avec l'augmentation du pH, ce qui est en accord avec la variation inverse de la taille des cristallites.

Les observations MET et les analyses d'adsorption/désorption d'azote confirment l'importance du pH de synthèse et le besoin de le contrôler finement. La polydispersité observée à pH 10 et 11, ainsi que la précipitation associée d'hydroxyde nous ont incités à concentrer cette étude sur la synthèse à pH 9. De plus, la surface spécifique maximale à

pH 9 est avantageuse pour l'application. La poursuite de cette étude est donc effectuée sur les matériaux synthétisés à pH 9.

4.3. Caractérisations complémentaires des matériaux obtenus à pH 9

4.3.1 Stabilité des sols et qualité des films obtenus

Les sols aqueux obtenus dans le cas d'une synthèse à pH 9 paraissent stables après dilution à une concentration en vanadates de 10^{-3} mol·L^{-1}. Le potentiel zêta d'un sol de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - pH 9) est mesuré en fonction du pH (Figure 36).

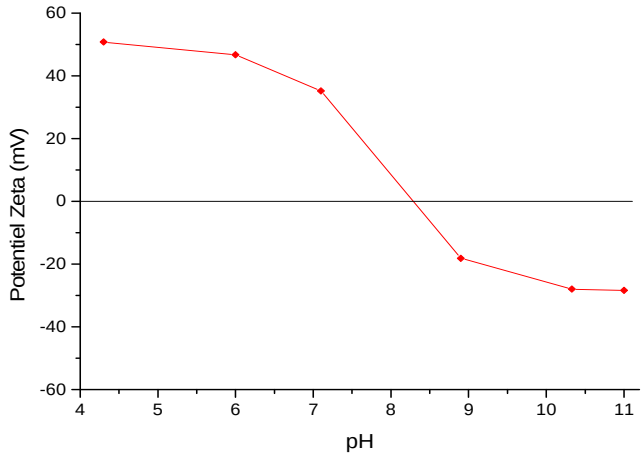

Figure 36. Potentiel zêta d'une solution colloïdale de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - pH 9) en fonction du pH

Le point de charge nulle (PCN) est proche de 8,2 et le potentiel zêta à pH 6,5 (pH de l'eau déionisée) est d'environ 40 mV. Cette valeur montre que les colloïdes sont effectivement stables en solution à pH 6,5. Cependant, après plusieurs semaines une sédimentation des particules est tout de même observée.

Les films obtenus par trempage-retrait à partir des sols alcooliques (obtenus après dialyse contre de l'éthanol) sont diffusants mais homogènes (Figure 37).

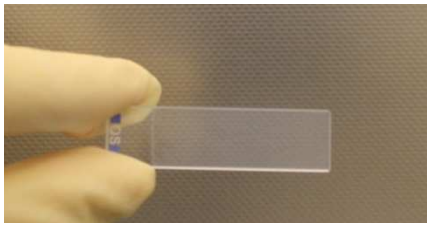

Figure 37. Photographie d'un film de $EuVO_4$ (100 % - pH 9)

4.3.2 Caractérisations optiques

a) Spectre d'émission de luminescence

Les spectres d'absorption et d'excitation des particules ne diffèrent pas de ceux des particules synthétisées par les méthodes A et B. Le spectre d'émission de luminescence d'une solution colloïdale de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) est présenté sur la Figure 38.

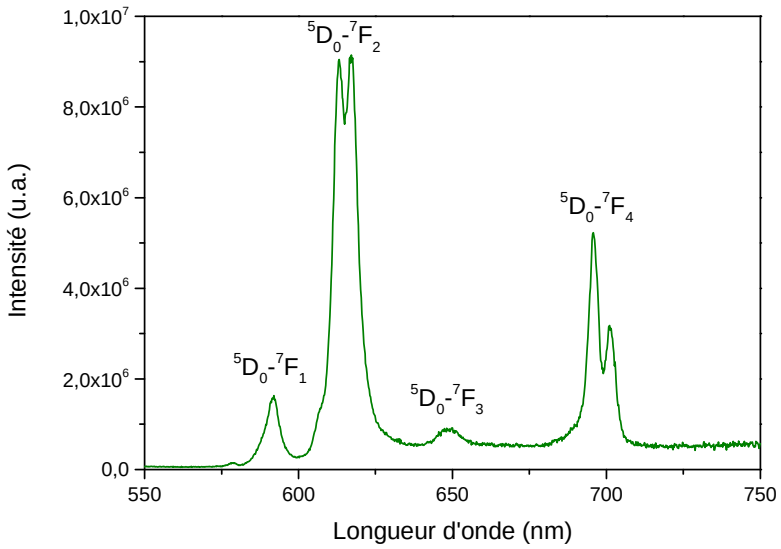

Figure 38. Spectre d'émission (λ_{exc} = 270 nm) de luminescence de $EuVO_4$ (100 % - pH 9)

Il est à noter que le rapport d'intensité entre les deux contributions du pic de $^5D_0$-$^7F_2$ est différent de celui des méthodes A et B. La contribution à 613 nm est plus importante dans le cas de la méthode C que pour les méthodes A et B. Des modifications sont également observées pour la transition $^5D_0$-$^7F_4$ à environ 700 nm. Ainsi, le contrôle du pH pendant la synthèse semble affecter l'environnement des ions europium et donc la structure.

b) Durée de vie et rendement quantique de fluorescence

La durée de vie de fluorescence des particules de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ est de 460 µs. Cette valeur est bien plus faible que celle publiée par Huignard *et al.*[82] (1100 µs) mais proche de celle du matériau massif (525 µs). Pour cette synthèse pourtant, la taille des cristallites de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ correspond à celle de la littérature (14 nm). Une explication est que les transferts par des mécanismes non-résonnants entre les ions des terres rares dépendent énormément de la structure cristalline, et donc des défauts au cœur des particules et en surface.

La durée de vie de fluorescence aux temps courts des particules de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) est de 34 µs. Cette valeur, bien que faible, est supérieure à celles obtenues par les méthodes A et B (respectivement 4 et 3 µs). La différence de durée de vie entre $EuVO_4$ et $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ s'explique cette fois encore par l'auto-extinction par concentration (voir chapitre I § 5.4.1.). La durée de vie aux temps longs de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) est de 130 µs.

L'évolution du rendement quantique avec la teneur en europium est également étudiée. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 3.

Matériau	Rendement quantique de fluorescence (%)	Durée de vie de fluorescence de $^5D_0$ aux temps courts
100 % - pH 9	3,0 ± 0,1	34 µs
50 % - pH 9	5,5 ± 0,1	/
25 % - pH 9	12,3 ± 0,2	/
5 % - pH 9	8,5 ± 0,1	460 µs

Tableau 3. Evolution du rendement quantique et de la durée de vie de fluorescence avec la teneur en europium

Le rendement quantique maximal de 12,3 % est obtenu pour une teneur en europium de 25 %. Ces résultats correspondent par contre aux résultats obtenus par Huignard *et al.* qui montrent un maximum de rendement de 15 % pour une teneur en europium de 30 %.[82] Le rendement quantique de $EuVO_4$ (100 % - pH 9), bien que faible, est supérieur à celui des particules $EuVO_4$ synthétisées par les méthodes A et B. Une quantité de défauts plus faible ou une cristallinité plus grande des particules pourrait être responsable de cette légère augmentation.

c) *Photoblanchiment*

Le photoblanchiment est évalué comme précédemment sous irradiation à 270 nm. Pour le sol de $EuVO_4$ (100 % - pH 9), une perte de seulement 23 % de l'intensité de fluorescence initiale est observée en une heure d'exposition contre respectivement 75 et 60 % pour les méthodes A et B (Figure 46, chapitre II § 5.2.3). Ce résultat est donc très intéressant puisque le contrôle du pH semble également diminuer le phénomène de photoblanchiment. Une fois de plus, il est possible que ce résultat soit attribuable à une plus grande cristallinité des particules.

Le but du contrôle fin du pH proposé dans cette méthode C étant l'amélioration de la robustesse de la synthèse afin d'obtenir des propriétés optiques et de détection reproductibles, la partie suivante traite de l'évaluation de cette reproductibilité.

4.4. Reproductibilité

Afin d'évaluer la reproductibilité de la synthèse, des tests de détection en phase liquide sont effectués sur 3 solutions colloïdales de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) synthétisées 3 jours différents.

La chute de fluorescence observée à 617 nm après introduction de 12 ppmv de H_2O_2 en solution est comparée pour les 3 synthèses (Figure 39).

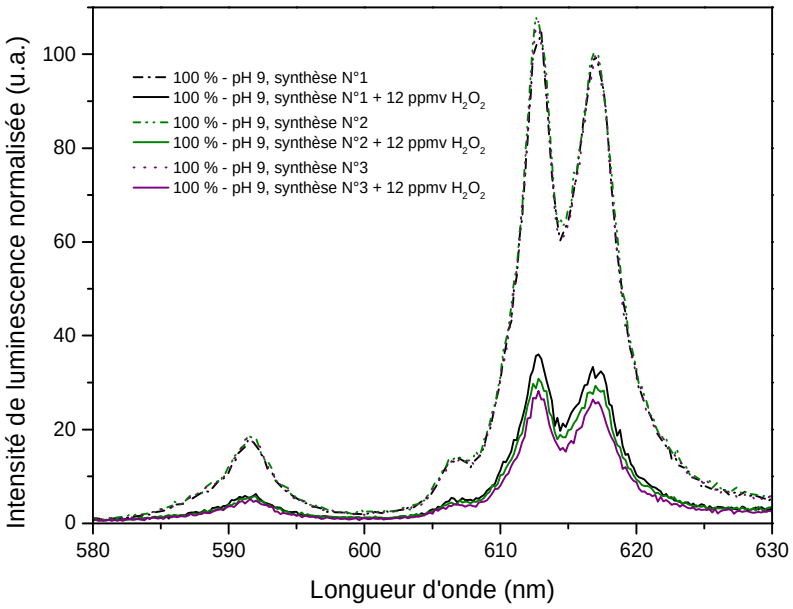

Figure 39. Tests de reproductibilité de la détection de H_2O_2 en phase liquide avec des solutions colloïdales de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) (λ_{exc} = 270 nm)

Les tests de détection de 12 ppmv en phase liquide (Figure 39) montrent une diminution de l'intensité de luminescence à 617 nm de (72 ± 6) % (2σ). La reproductibilité de la détection est grandement améliorée par rapport à la méthode de préparation B, pour laquelle l'écart type est de 12.

4.5. Conclusion

La méthode C étudiée dans cette partie consiste en une synthèse sans chélatants à pH contrôlé (à 9, 10 ou 11) afin d'obtenir une meilleure robustesse de la synthèse et donc des propriétés optiques et de détection reproductibles. Des nanoparticules d'YVO_4:Eu de structure zircon et de tailles variables sont obtenues : 24 nm à pH 9, de 10 à 100 nm à pH 10 et 11. Les particules sont polydisperses pour les pH 10 et 11 mais relativement monodisperses dans le cas d'une synthèse à pH 9. Afin d'éviter la formation d'hydroxyde d'europium et d'yttrium et pour maximiser la surface spécifique, un pH de 9 est sélectionné pour la poursuite des travaux. La robustesse de la méthode C est donc évaluée pour un pH de synthèse égal à 9. Des tests de détection de H_2O_2 en phase liquide montrent que le contrôle fin du pH permet effectivement d'obtenir une bonne reproductibilité de la synthèse.

La reproductibilité de la méthode de préparation étant maintenant satisfaisante, le point faible des sols colloïdaux réside dans leur faible rendement quantique de fluorescence. Afin de l'améliorer il a été choisi d'étudier l'effet d'un traitement micro-ondes sur les

particules (méthode D). De nombreuses études ont déjà été faites sur les traitements hydrothermaux[80, 102-105] ainsi qu'une étude sur le recuit des nanoparticules dans un template de silice[106] mais à notre connaissance les micro-ondes n'ont pas encore fait l'objet de publications.

5. Méthode D : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu assistée par micro-ondes

Une synthèse reproductible des nanoparticules ayant été mise au point (méthode C), il est intéressant d'atteindre de meilleures propriétés optiques. Les défauts structurels et la taille nanométrique des particules paraissent être les principaux responsables du faible rendement quantique de fluorescence. La taille des particules assurant une grande surface spécifique est un atout pour l'application en tant que matériau sensible pour capteurs. L'étude est donc centrée sur la diminution du nombre de défauts. Pour cela un traitement au sein d'un four micro-ondes semble judicieux. Un traitement micro-ondes permet d'améliorer l'étape de nucléation par apport d'énergie. Ce type de traitement thermique permet un gain de temps important par rapport à d'autres modes de chauffage (chauffe-ballon, autoclave etc.) et l'accès à une microstructure différente. Il est donc privilégié par rapport à un traitement hydrothermal.

5.1. Synthèse

La synthèse est identique à celle de la méthode C mais en effectuant l'étape de mûrissement dans un four micro-ondes à 100 ou 150 °C (soit à 4,7 bar) pendant 15 min, sous agitation magnétique.

5.2. Caractérisations

5.2.1 Caractérisations structurales

Les matériaux obtenus sont caractérisés par DRX et les diffractogrammes des matériaux $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - mo 100 et 150 °C) et $EuVO_4$ (100 % - mo 100 et 150 °C) sont présentés sur la Figure 40.

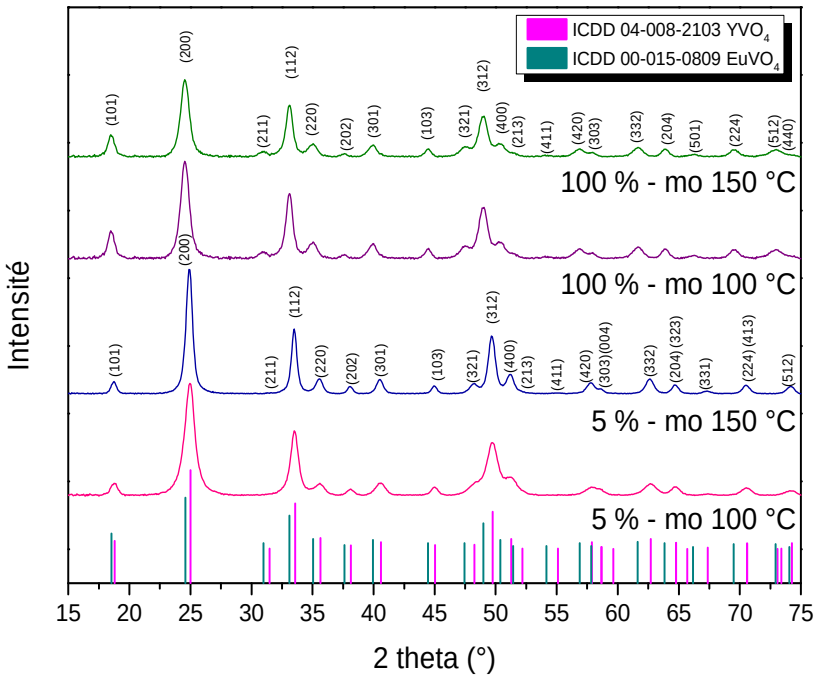

Figure 40. DRX de poudres de $EuVO_4$ (100 % - mo 100 et 150 °C) et $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - mo 100 et 150 °C) L'identification des pics a été effectuée par comparaison respectivement avec les références ICDD 00-015-0809 et 04-008-2103 pour $EuVO_4$ and $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$.

Pour cette méthode également, les diffractogrammes obtenus pour les matériaux $EuVO_4$ et $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ montrent que les matériaux cristallisent selon la structure quadratique de type zircon. Pour les deux matériaux, l'affinement des pics entre les traitements à 100 et à 150 °C montre une augmentation de la taille des cristallites avec la température de traitement. De plus, un élargissement des pics est observé lorsque la teneur en europium est 100 %.

En appliquant la méthode de Scherrer pour le matériau $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - mo), les cristallites mesurent effectivement (11 ± 4) nm pour le traitement à 100 °C et (15 ± 4) nm pour celui à 150 °C. En comparaison, le matériau $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - pH 9) obtenu par la méthode C a une taille de cristallite de (14 ± 4) nm. La taille des cristallites n'est donc pas considérablement augmentée par le traitement micro-ondes, elle est même plus faible dans le cas d'une température de 100 °C.

Les mêmes observations sont faites pour $EuVO_4$, dont la taille de cristallites est respectivement (13 ± 3) et (17 ± 4) nm pour des traitements à 100 et 150 °C alors qu'elle est de (15 ± 3) nm pour la méthode C à pH 9.

Des images de MET, de MET Haute Résolution (METHR) et de diffraction des électrons sont présentées sur la Figure 41 et sur la Figure 42.

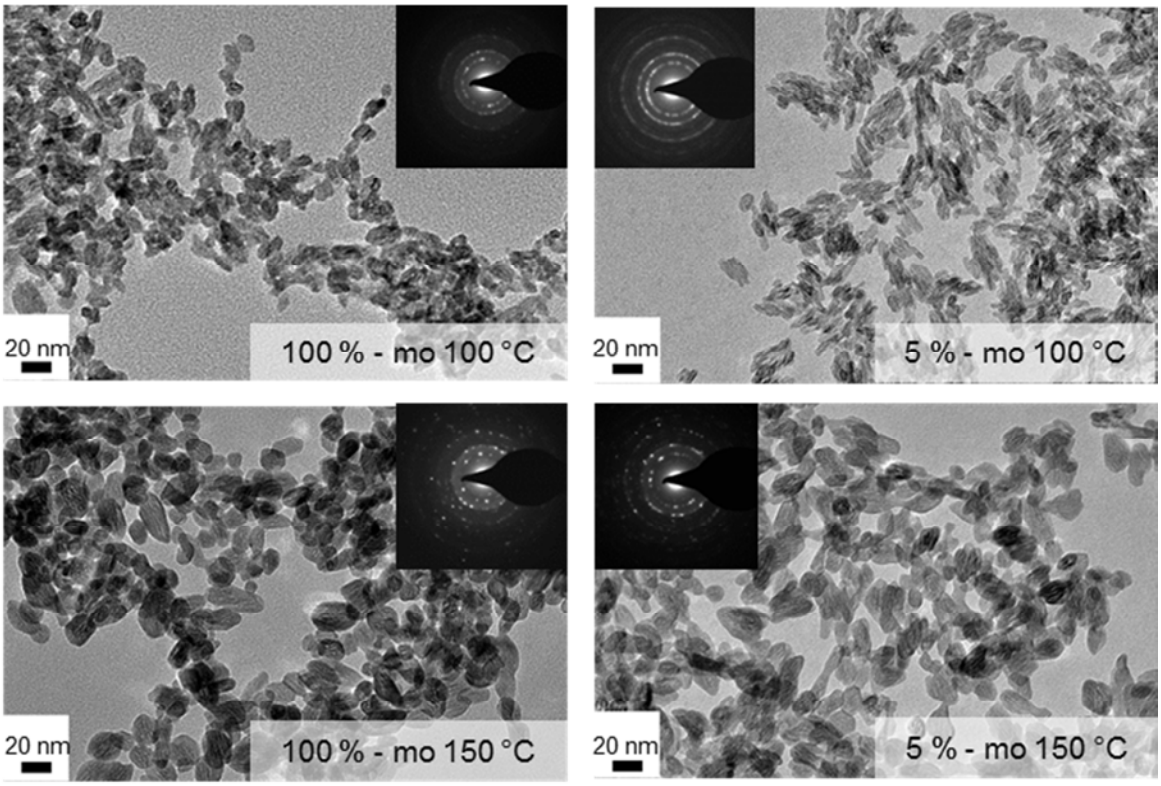

Figure 41. Images MET et diffraction des électrons de nanoparticules $EuVO_4$ (100 % - mo 100 et 150 °C) et $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - mo 100 et 150 °C) traitées au four micro-ondes pendant 15 min

La Figure 41 et la Figure 42 montrent des particules beaucoup mieux définies et moins agrégées que dans le cas des méthodes A, B et C. Les défauts cristallins observés sont moins nombreux. La diffraction des électrons confirme qu'une meilleure cristallinité est obtenue à 150 °C qu'à 100 °C. Les particules ont une taille similaire à celle obtenue par la méthode C. La taille des particules est plus grande lorsque la température est augmentée de 100 à 150 °C, passant de (11 ± 5) nm à (16 ± 10) nm pour $EuVO_4$ et de (9 ± 4) nm à (17 ± 9) nm pour $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$. Sur la Figure 42, les franges de diffraction sont clairement visibles et montrent que les particules obtenues à 150 °C sont monocristallines.

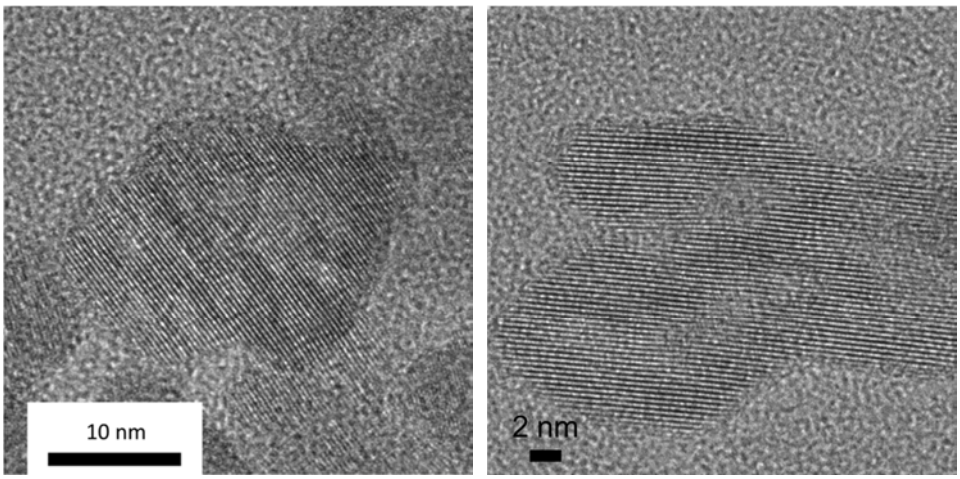

Figure 42. Images METHR de nanoparticules $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - mo 150 °C)

Les isothermes d'adsorption/désorption obtenues sont présentées sur la Figure 43 et les résultats de l'estimation de la surface spécifique par la méthode BET sur poudre sont regroupés dans le Tableau 4.

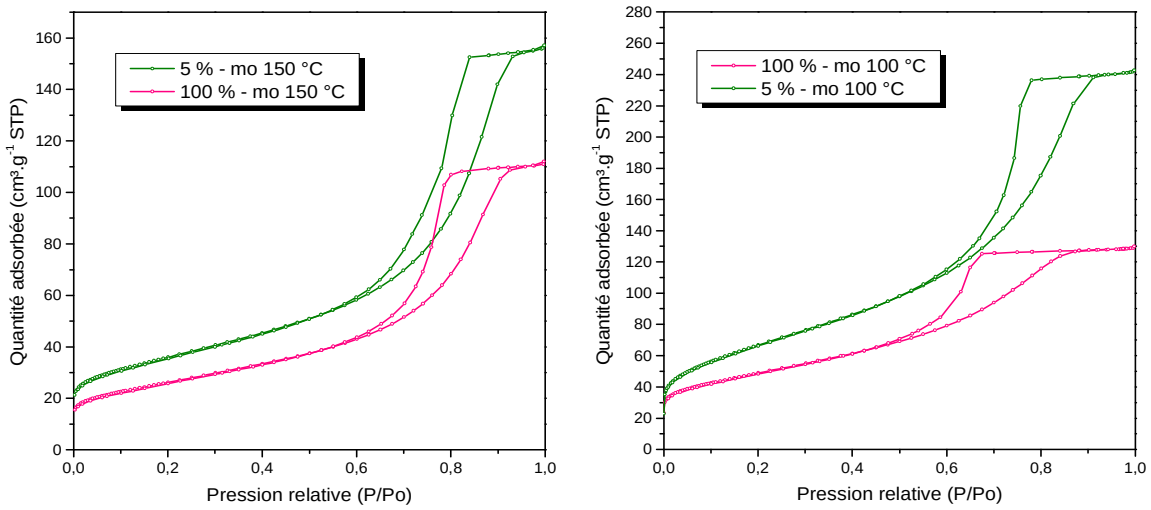

Figure 43. Isotherme d'adsorption/désorption de poudres de $EuVO_4$ (100 % - mo 100 et 150 °C) et de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - mo 100 et 150 °C)
(phase de dégazage : 13 heures à 150 °C, gaz d'analyse : azote)

Les isothermes d'adsorption/désorption montrent dans tous les cas une quantité adsorbée à pression très faible inférieure à 50 $cm^3 \cdot g^{-1}$ et donc l'absence de micropores (ø < 2 nm), ainsi que la présence de pores en bouteille (≈ 10-50 nm).

Matériau	Taille des cristallites (nm)	Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)
5 % - mo 100 °C	11 ± 4	239 ± 5
5 % - mo 150 °C	15 ± 4	126 ± 5
100 % - mo 100 °C	13 ± 3	171 ± 5
100 % - mo 150 °C	17 ± 4	93 ± 5

Tableau 4. Taille des cristallites et surface spécifique des matériaux

Les valeurs des surfaces spécifiques sont tout à fait compatibles avec une utilisation des particules en film actif de capteurs chimiques de gaz. Une grande différence de surface spécifique est observée entre les différentes compositions, ce qui n'était pas le cas pour la méthode C. Cette observation est cohérente avec les clichés MET sur lesquels la morphologie et la taille des particules diffèrent notamment beaucoup entre les matériaux 5 % - mo 100 °C et 100 % - mo 100 °C. De plus, cette fois encore, les défauts de structure observés sur les particules 5 % - mo 100 °C semblent indiquer la présence de mésopores intraparticulaires probablement à l'origine de la forte surface spécifique. Ces observations

MET indiquent que la croissance se fait probablement par agrégation-coalescence de nucléi de petite taille.

5.2.2 Stabilité des sols et qualité des films obtenus

Les sols obtenus par cette méthode sont diffusants et non stables, même si la stabilité est améliorée par le traitement micro-ondes. En effet, les particules forment des agrégats d'environ 140 nm (d'après les résultats de diffusion dynamique de la lumière) alors qu'ils sont de 200 nm pour la méthode C (Figure 44). La plus grande cristallinité des particules peut expliquer cette différence car elle peut entraîner une modification de la densité de surface des groupements oxo-hydroxo et donc une variation des charges de surface. Après dilution à une concentration d'environ 10^{-3} mol·L^{-1}, une suspension colloïdale stable peut être conservée plusieurs semaines. Les agrégats de particules mesurent alors environ 100 nm et ne peuvent être cassés par sonication.

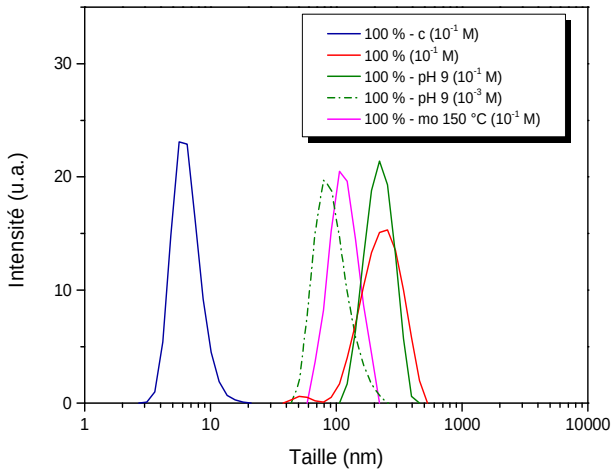

Figure 44. Résultats de diffusion dynamique de la lumière : comparaison des distributions de taille en nombre des agrégats en solution pour les différentes méthodes de synthèse

Comme pour les méthodes B et C, les films obtenus par trempage-retrait à partir des sols alcooliques (obtenus après dialyse contre de l'éthanol) sont diffusants mais homogènes.

5.2.3 Caractérisations optiques

a) Spectres d'absorption, d'excitation et d'émission

Les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission des nanoparticules de $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C) sont présentés sur la Figure 45.

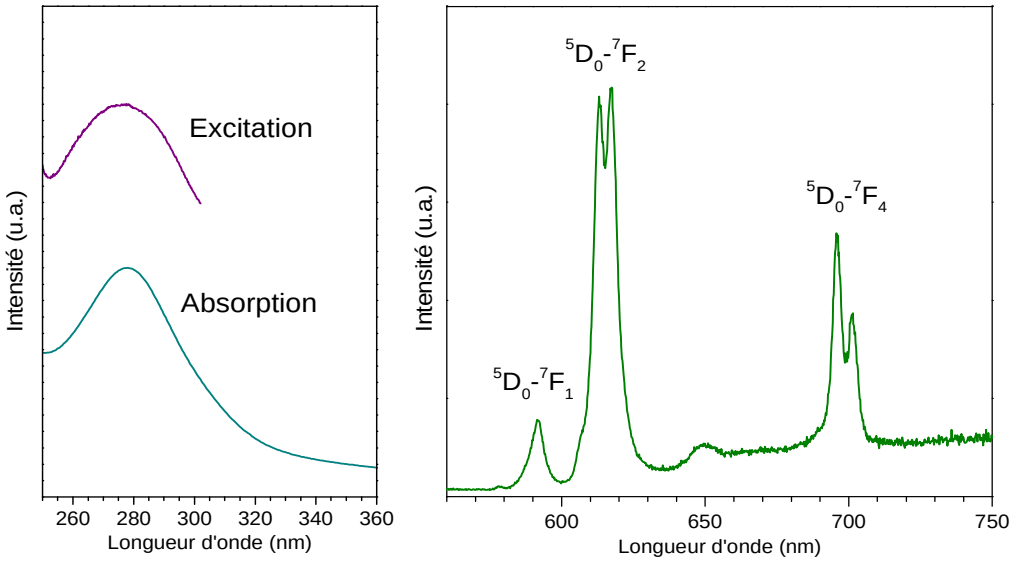

Figure 45. Spectres d'absorption, d'excitation (λ_{em} = 617 nm) (gauche), et d'émission (λ_{exc} = 270 nm) (droite) de $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C)

Ni le spectre d'absorption UV-Visible, ni le spectre d'excitation ne diffèrent des spectres obtenus par les méthodes précédentes. Le spectre d'absorption montre une bande large de 250 à 300 nm, avec un maximum à 278 nm, alors que le spectre d'excitation présente un maximum à 277 nm. Concernant le spectre d'émission, le rapport d'intensité entre les deux contributions du pic de $^5D_0$-$^7F_2$ est similaire à celui de la méthode C. Le traitement au four micro-ondes ne semble donc pas affecter de manière importante l'environnement des ions europium.

b) Durée de vie et rendement quantique de fluorescence

La durée de vie de fluorescence aux temps courts du niveau $^5D_0$ de l'europium du matériau $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C) est de 34 µs, ce qui est également la valeur obtenue pour $EuVO_4$ (100 % - pH 9). La durée de vie aux temps longs est de 150 µs (contre 130 µs pour $EuVO_4$ 100 % - pH 9). Ainsi le traitement au four micro-ondes n'impacte pas la durée de vie de fluorescence aux temps courts et légèrement celle aux temps longs.

Le rendement quantique de fluorescence du matériau $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C) en solution est de (7,8 ± 0,1) % alors qu'il est de (3,0 ± 0,1) % pour 100 % - pH 9. Le traitement micro-ondes permet donc une augmentation intéressante du rendement quantique de fluorescence. La première raison est probablement la grande cristallinité des particules qui permet l'amélioration de l'efficacité du transfert entre la matrice YVO_4 et les ions Eu^{3+}. De plus, l'étude de la surface des nanoparticules par spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) montre un nombre de groupements hydroxyles de surface plus faible pour les particules traitées au four micro-ondes que pour celles synthétisées par la méthode C (voir chapitre IV § 5.1.). Or, les groupements –OH diminuent la probabilité de transition

radiative (et donc le rendement quantique) des particules. Ainsi, cette observation, associée à la plus grande cristallinité, explique l'augmentation du rendement quantique par la méthode D.

c) Photoblanchiment

Le photoblanchiment est évalué comme précédemment sous irradiation à 270 nm. La Figure 46 présente un comparatif des cinétiques de photoblanchiment pour les particules $EuVO_4$ obtenues par les quatre méthodes de synthèse différentes.

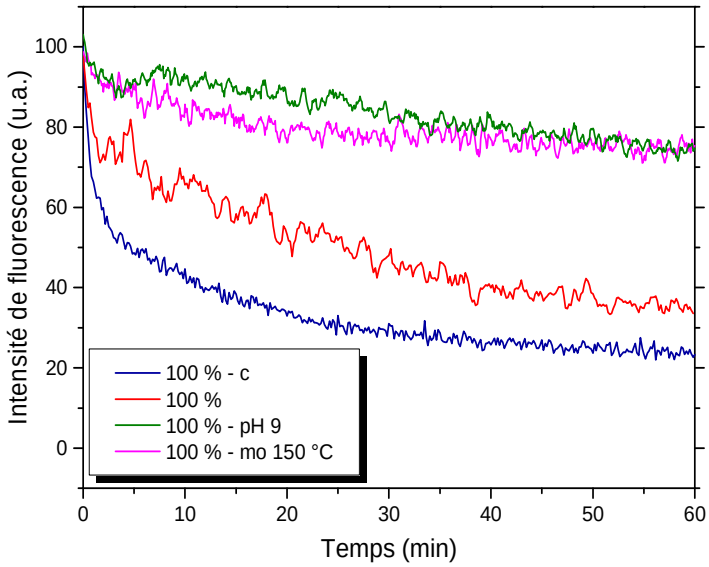

Figure 46. Comparaison des cinétiques de photoblanchiment des particules $EuVO_4$ en solution selon la méthode de synthèse (sans activer l'option antiphotoblanchiment)

Pour le sol de $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C), une perte de 23 % de l'intensité de fluorescence initiale est observée en une heure d'exposition. Ce résultat est donc similaire à celui obtenu pour le matériau $EuVO_4$ (100 % - pH 9) et bien meilleur que dans les cas des méthodes A et B. Il est assez étonnant de ne pas constater d'effet de la grande cristallinité obtenue par la méthode D sur le photoblanchiment du sol de nanoparticules $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C). Le photoblanchiment étant cependant moindre pour les méthodes C et D, un temps plus long est peut-être nécessaire pour révéler les différences dues à la cristallinité.

5.3. Conclusion

La méthode D étudiée dans cette partie consiste en une synthèse sans chélatants à pH contrôlé et pour laquelle la phase de mûrissement est effectuée dans un four à micro-ondes à 100 ou 150 °C pendant 15 minutes. L'utilisation des micro-ondes a pour but de diminuer le nombre de défauts des particules YVO_4:Eu pour augmenter leur rendement quantique, tout en conservant évidemment les intérêts des méthodes B et C, *i.e.* un photoblanchiment limité et une bonne reproductibilité. Des nanoparticules d'YVO_4:Eu de

structure zircon d'une taille moyenne de 9 et 11 nm ont été obtenues pour une température de 100 °C. Quant au traitement micro-ondes à 150 °C, il a mené à des particules mesurant en moyenne 16 et 17 nm. Les images MET et la diffraction des électrons montrent des particules bien cristallisées dans le cas du traitement à 150 °C.

Le rendement quantique de fluorescence du matériau $EuVO_4$ en solution (100 % - mo 150 °C) est de (7,8 ± 0,1) %, ce qui représente plus du double du rendement quantique obtenu pour les particules $EuVO_4$ (100 % - pH 9) obtenues par la méthode C. Le traitement micro-ondes a donc permis d'augmenter considérablement le rendement quantique de fluorescence des particules. Par contre, ni la durée de vie de fluorescence aux temps courts, ni le phénomène de photoblanchiment ne sont impactés.

6. Synthèse des résultats et conclusion

Des nanoparticules inorganiques fluorescentes d'YVO_4:Eu, avec des teneurs en europium variant entre 5 et 100 % ont été synthétisées par quatre méthodes différentes afin d'optimiser le matériau pour une utilisation en tant que matériau sensible de capteur chimique de vapeurs de peroxyde d'hydrogène. La méthode A publiée par Huignard *et al.*[82] est effectuée en présence de chélatants qui limitent la taille des particules et assurent la stabilité du sol. La méthode B consiste en une synthèse sans chélatants des particules d'YVO_4:Eu. La méthode C est une synthèse sans chélatants à pH contrôlé (à 9, 10 ou 11) afin d'obtenir une meilleure robustesse de la synthèse et donc des propriétés optiques et de détection reproductibles. La méthode D consiste en une synthèse sans chélatants à pH contrôlé et pour laquelle la phase de mûrissement est effectuée dans un four à micro-ondes à 100 ou 150 °C pendant 15 minutes.

Les caractéristiques principales des nanoparticules synthétisées par les méthodes A, B, C et D présentées dans ce chapitre sont regroupées dans le Tableau 5.

La taille des particules est inférieure à 5 nm dans le cas de la méthode A en raison de la présence de chélatants durant la synthèse. La taille des cristallites obtenue par DRX est alors de 4 nm. Les particules $EuVO_4$ de la méthode B, dont la croissance n'est pas limitée par les chélatants, ont une taille moyenne augmentée à 18 nm environ, pour une taille de cristallites de 15 nm. Dans le cas de la méthode C, la taille est encore augmentée à 26 nm pour $EuVO_4$. La taille des cristallites associée est de 15 nm, ce qui montre que les particules sont polycristallines. Il est aussi intéressant de noter que l'augmentation du pH de synthèse à des valeurs de 10 ou 11 entraîne une grande polydispersité de taille des particules.

Tableau 5. Synthèse des caractéristiques des particules YVO_4:Eu

Méthode	Méthode A	Méthode B		Méthode C				Méthode D			
Matériau	100% - c	5%	100%	5% - pH 9	5% - pH 10	5% - pH 11	100% - pH 9	5% - mo 100 °C	100% - mo 100 °C	5% - mo 150 °C	100% - mo 150 °C
Taille des cristallites (DRX) (nm)	4 ± 1	18 ± 6	15 ± 7	14 ± 4	17 ± 5	19 ± 6	15 ± 3	11 ± 4	13 ± 3	15 ± 4	17 ± 4
Taille des particules (nm)	< 5	17 ± 10	18 ± 8	24 ± 15	10-100	10-100	26 ± 16	9 ± 4	11 ± 5	17 ± 9	16 ± 10
Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)	130 ± 5	140 ± 5	168 ± 5	116 ± 5	92 ± 5	66 ± 4	114 ± 5	239 ± 5	171 ± 5	108 ± 5	93 ± 5
Rendement quantique de luminescence (%)	5,5 ± 0,1	/	2,5 - 4	8,5 ± 0,1	/	/	3,0 ± 0,1	/	/	/	7,8 ± 0,1
Durée de vie de fluorescence aux temps courts (µs)	3	/	4	460	/	/	34	/	/	/	34
Photoblanchiment	☹☹	☹		😐							
Reproductibilité	😐	☹☹		☺							
Stabilité des sols	☺	☹		☹				😐			
Qualité des films	☺	😐		😐				😐			

Le traitement au four micro-ondes de la méthode D entraîne une diminution de la taille des particules, qui mesurent environ 11 et 16 nm pour des traitements à 100 et 150 °C, avec des cristallites de tailles similaires. Ainsi, le traitement au four micro-ondes permet d'obtenir des particules monocristallines.

La surface spécifique est également comparée entre les différentes méthodes. La surface spécifique obtenue par la méthode A est de 130 $m^2 \cdot g^{-1}$, ce qui est dû à la faible taille des particules. Dans le cas de la méthode B, les particules présentent une mésoporosité intraparticulaire qui explique l'augmentation de la surface spécifique jusqu'à 168 $m^2 \cdot g^{-1}$ malgré l'augmentation de la taille des particules. Les particules obtenues par la méthode C étant plus grosses, la surface spécifique est abaissée à 114 $m^2 \cdot g^{-1}$. Enfin, la méthode D amène à deux surfaces spécifiques fortement différentes en fonction de la température de traitement. A 100 °C, une surface de 171 $m^2 \cdot g^{-1}$ est obtenue alors qu'elle est de 93 $m^2 \cdot g^{-1}$ à 150 °C. Les particules traitées à 150 °C ne semblent présenter aucune mésoporosité, ce qui explique leur plus faible surface spécifique.

Les propriétés optiques des particules paraissent intimement liées à leur cristallinité. La cristallinité des particules est croissante entre les méthodes B, C et D. Cette cristallinité entraîne une diminution du nombre de défauts de structure, ce qui a un impact certain sur les propriétés optiques. En effet, le transfert d'énergie entre la matrice et les ions europium est alors facilité et le nombre de défauts pouvant capter l'énergie est diminué. En conséquence, le phénomène de photoblanchiment est réduit et les durées de vie de fluorescence aux temps courts du niveau $^5D_0$ de l'europium, bien que faibles par rapport à celles publiées par Huignard *et al.*[82], sont allongées. Cependant, il est étonnant que les durées de vie aux temps courts des matériaux $EuVO_4$ mesurées pour les méthodes C et D soient identiques. Ainsi, la quantité de processus non radiatifs n'est pas abaissée par le traitement au four micro-ondes. Une hypothèse est que ces processus soient majoritairement liés pour les particules $EuVO_4$ à l'auto-extinction par concentration. Par contre, le rendement quantique qui représente l'efficacité de l'ensemble du processus d'émission est bien augmenté pour la méthode D. De plus, il ne faut pas négliger l'impact que peut avoir la stabilité des colloïdes en solution sur la mesure de rendement quantique. En effet, l'état d'agrégation des particules modifie notamment l'impact du quenching de surface associé à la présence d'hydroxyles. Ainsi, le manque de stabilité des colloïdes en solution pour la méthode B peut être responsable du manque de reproductibilité des résultats de mesure de rendement quantique qui ont été faits des jours différents.

En parallèle de cette étude comparative des différentes synthèses, des premiers tests d'affinité ont été effectués en phase liquide entre la cible (H_2O_2) et le matériau sensible (sous forme de solution colloïdale). Ces tests montrent une diminution rapide et importante de l'intensité de fluorescence du sol lors de l'ajout d'une solution de H_2O_2. Ainsi, l'affinité entre le matériau sensible YVO_4:Eu et le peroxyde d'hydrogène est validée. Les nanoparticules YVO_4:Eu sont donc pertinentes pour une application en détection de H_2O_2 par capteur chimique de gaz.

Les performances de détection de H_2O_2 en phase liquide et en phase vapeur des matériaux présentés dans ce chapitre ont été évaluées et sont présentées dans le chapitre III.

CHAPITRE III. PERFORMANCES DES MATERIAUX SENSIBLES

Des premiers tests d'affinité du matériau sensible avec la cible H_2O_2 ont été effectués précédemment en phase liquide (chapitre II § 2.3.). Ces tests montrent une grande affinité du matériau $EuVO_4$ avec la cible. Une diminution immédiate de l'intensité de fluorescence du matériau sensible $EuVO_4$ en solution avec une perte de plus de 80 % du signal est observée pour une concentration de H_2O_2 de 36 ppmv. Ces résultats valident la possibilité de détecter le peroxyde d'hydrogène en solution avec le matériau sensible en solution colloïdale. Cependant, l'objectif final de ces travaux est de détecter des vapeurs de peroxyde d'hydrogène. Pour cela, le matériau sensible peut être intégré sous forme de **film** au sein d'un prototype de détection de type T-REX (voir chapitre I § 2.5.). Il existe également une seconde possibilité au CEA qui est d'intégrer le matériau sensible **en solution** au sein d'un prototype de détection de type Nébulex (voir ci-dessous).
Avant de pouvoir intégrer le matériau dans les prototypes, une évaluation et une optimisation de ses performances doivent être effectuées. Ce chapitre présente les performances des matériaux sensibles et leur optimisation.

1. Matériau en solution

Un prototype de détection en solution de vapeurs d'explosifs a été développé au CEA Le Ripault.[39-41] L'appareil, appelé Nébulex, permet un contrôle continu des analytes présents dans l'air ambiant, permettant ainsi l'analyse de gros volumes d'air. Les matériaux sensibles YVO_4:Eu en solution pourraient y être intégrés.

1.1. Nébulex

Nébulex est un appareil qui permet :

- de collecter les analytes présents dans l'air ambiant (sous forme de vapeurs ou de particules) ;
- de les solubiliser et de les concentrer dans une solution ;
- de les détecter en solution.

Une photographie et un schéma du fonctionnement de Nébulex sont présentés sur la Figure 47. L'appareil est constitué d'une cuve (contenant la solution de matériau sensible), positionnée sous la chambre de nébulisation, d'un système de nébulisation, d'un condenseur

de vapeur, d'une pompe, d'un système de détection et d'une carte électronique permettant le pilotage de l'ensemble par ordinateur. Le prototype est également équipé de capteurs de pression, de débit et de température qui permettent de vérifier son bon fonctionnement.

L'appareil fonctionne selon le principe décrit ci-après. Tout d'abord, une dépression est créée par la pompe, ce qui permet d'aspirer l'air ambiant dans la cuve de l'appareil. L'air entre alors par l'une des deux buses du système de nébulisation, l'autre étant reliée à la solution. Par effet Venturi, un spray est formé entre l'air aspiré et la solution. Les gouttelettes dans le spray étant très fines, une surface de contact très importante est obtenue entre les deux phases. Les gouttelettes (provenant du spray) condensent pour la majeure partie sur le haut de la chambre de nébulisation et retombent dans la cuve par gravité. Un condenseur est placé entre la cuve et la pompe afin de piéger les gouttelettes restantes et de minimiser les pertes en solution par le circuit d'air. La configuration du prototype qui nous intéresse pour ce projet comporte également un système de détection optique. Il permet de mesurer *in situ* l'intensité de fluorescence de la solution (dans la cuve). Par conséquent, les éventuelles modifications de l'intensité de fluorescence associées à l'interaction entre la solution et les composants de l'air aspiré peuvent être mises en évidence. Ainsi, si des vapeurs de H_2O_2 ou d'explosifs sont présentes dans l'air, l'intégration d'une solution adaptée au sein du prototype permet leur détection. L'appareil Nébulex est spécifique puisqu'il permet une analyse de grands volumes d'air (effet de concentration) et permet une surveillance de l'air ambiant en continu sur des durées prolongées.

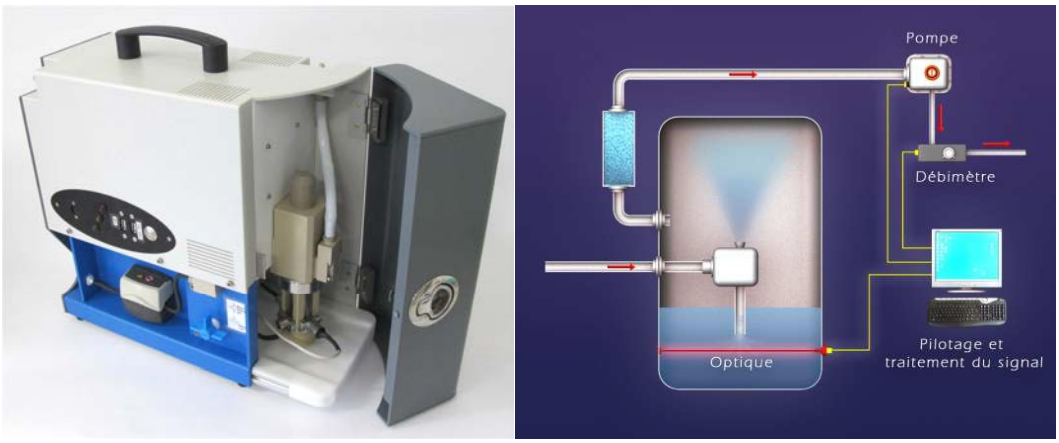

Figure 47. Photographie et schéma du prototype Nébulex

Pour pouvoir être intégré à Nébulex dans le cadre de la détection de vapeurs de peroxyde d'hydrogène, le matériau sensible sous forme de solution doit, dans l'idéal :

- ***être sensible aux vapeurs de peroxyde d'hydrogène ;***
- ***être stable en solution (pas de sédimentation des particules) ;***
- ***être photostable en solution sur une longue durée (plusieurs jours) ;***
- ***offrir une bonne reproductibilité des résultats en détection ;***

- ***être sélectif ;***
- ***offrir une détection réversible pour limiter la fréquence de changement de la solution.***

1.2. Faisabilité de la détection de vapeurs à partir de sols

Avant d'envisager une optimisation des performances des sols pour les intégrer au sein du prototype Nébulex, une démonstration de la faisabilité de la détection de vapeurs de peroxyde d'hydrogène à partir de la solution doit être effectuée. En raison de l'excellente stabilité en solution des colloïdes obtenus par la méthode A, cette étude est effectuée avec un sol de $EuVO_4$ (100 % - c). Ce dernier est introduit dans l'appareil Nébulex et un test de détection de vapeurs de H_2O_2 (de concentration non contrôlée) est effectué. L'intensité de fluorescence du sol est donc mesurée toutes les 2 secondes à 617 nm, avant et après introduction des vapeurs de H_2O_2 dans le prototype.

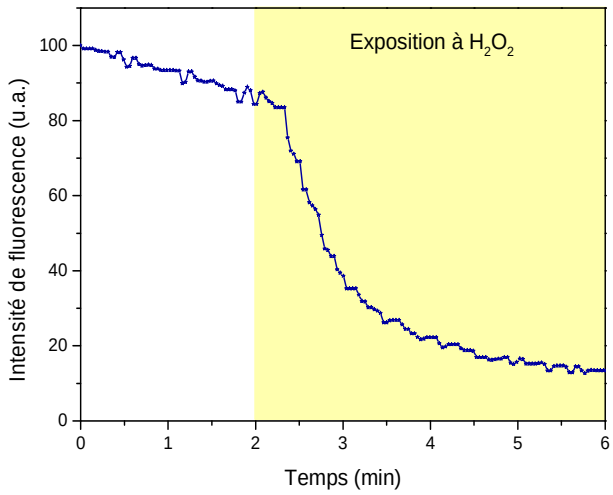

Figure 48. Test de détection de vapeurs de H_2O_2 avec un sol de $EuVO_4$ (100 % - c) dans Nébulex

La Figure 48 montre une chute de l'intensité de fluorescence du sol qui commence 30 secondes environ après le début de l'exposition aux vapeurs. ***La faisabilité de la détection de vapeurs de H_2O_2 à partir d'un sol de YVO_4:Eu dans Nébulex est donc démontrée.***

La possibilité de détecter des vapeurs de peroxyde d'hydrogène à partir d'un sol de $EuVO_4$ ayant été démontrée, les performances du matériau sensible sont ensuite optimisées. La partie suivante présente les résultats obtenus en ce qui concerne la sensibilité des matériaux.

1.3. Sensibilité

Suite aux résultats encourageants présentés ci-dessus, un travail d'optimisation de la sensibilité du matériau sensible est effectué. Pour simplifier les manipulations, le matériau sensible est d'abord étudié à l'aide d'un spectrofluorimètre et la sensibilité à H_2O_2 est optimisée avec du peroxyde d'hydrogène en solution et non pas sous forme de vapeurs. Ces travaux commencent par une comparaison des différentes méthodes de synthèse. Pour chaque matériau, deux cuves sont préparées : l'une contenant seulement la solution colloïdale, l'autre contenant la solution colloïdale et 12 ppmv de peroxyde d'hydrogène en solution. L'intensité de fluorescence à 617 nm (λ_{exc} = 270 nm) des deux cuves est ensuite comparée. Pour chacun des matériaux testés, la diminution de l'intensité de fluorescence engendrée par l'introduction de 12 ppmv de H_2O_2 en solution est indiquée dans le tableau suivant. Elle est notée $(I_0 – I)/I_0$ (avec I_0 : intensité initiale ; I : intensité après ajout de H_2O_2).

Méthode	Matériau	Sensibilité (12 ppmv H_2O_2) $(I_0 – I)/I_0$ (%)
A	100 % - c	42 ± 22
B	100 %	48 ± 24
C	100 % - pH 9	70 ± 6
D	100 % - mo 150 °C	49 ± 6

Tableau 6. Sensibilité du matériau $EuVO_4$ en fonction de la méthode de synthèse : diminution de l'intensité de fluorescence (617 nm, λ_{exc} = 270 nm) lors de l'ajout de 12 ppmv de H_2O_2 en solution

Le Tableau 6 montre que la méthode C assure la plus grande sensibilité. Les trois autres méthodes offrent des résultats équivalents. Ces résultats sont difficiles à interpréter. Il est possible que la sensibilité soit liée à la surface spécifique des particules (et donc à leur accessibilité), ce qui expliquerait les meilleurs résultats obtenus par la méthode C par rapport à la méthode D. Les citrates peuvent également limiter l'accès aux particules et diminuer la sensibilité des sols obtenus par la méthode A. Cependant, si l'accessibilité régissait la sensibilité, la méthode B permettrait d'obtenir les meilleurs résultats. Il semble donc que d'autres paramètres interviennent, tels que la cristallinité, la stabilité des colloïdes ou la quantité de défauts.

De plus, la reproductibilité de la sensibilité est bien meilleure pour les méthodes C et D, ce qui s'explique par la bonne reproductibilité des synthèses. ***Ainsi, la méthode C permet d'obtenir à la fois une sensibilité et une reproductibilité intéressantes. Elle semble donc être la méthode la plus prometteuse.***

Ensuite, l'effet de la composition des matériaux sur la sensibilité est examiné. Ainsi, des solutions colloïdales de nanoparticules YVO_4:Eu sont synthétisées avec différents taux d'europium par la méthode C. De même que précédemment, pour chacun des matériaux testés, la diminution de l'intensité de fluorescence engendrée par l'introduction de 12 ppmv de H_2O_2 en solution est indiquée dans le tableau suivant. La Figure 49 représente la sensibilité en fonction de la teneur en europium des matériaux.

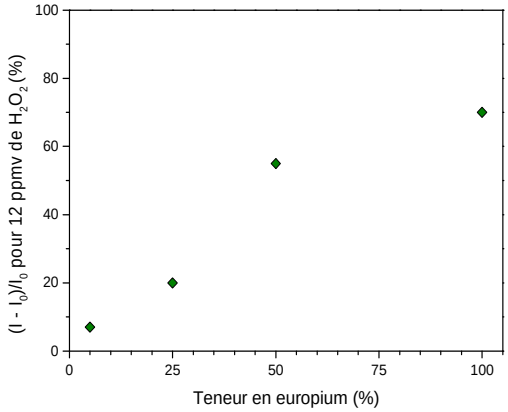

Figure 49. Sensibilité à 12 ppmv de H_2O_2 en fonction du taux d'europium des particules synthétisées par la méthode C

Matériau	Sensibilité (12 ppmv H_2O_2) $(I_0 - I)/I_0$ (%)
5 % - pH 9	7 ± 1
25 % - pH 9	20 ± 2
50 % - pH 9	55 ± 5
100 % - pH 9	70 ± 6

Tableau 7. Sensibilité des matériaux en fonction de leur taux d'europium : diminution de l'intensité de fluorescence (617 nm, λ_{exc} = 270 nm) lors de l'ajout de 12 ppmv de H_2O_2 en solution

Le Tableau 7 et la Figure 49 montrent que ***la sensibilité des matériaux s'améliore avec un taux d'europium croissant.*** Le matériau $EuVO_4$ est donc le plus sensible alors que le matériau $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ n'est pas très performant dans ce cadre d'application.

Enfin, la limite de détection du matériau $EuVO_4$ (100 % - pH 9) est recherchée. La meilleure performance est obtenue pour une concentration du sol de 10^{-3} mol·L^{-1} et est représentée sur la Figure 50.

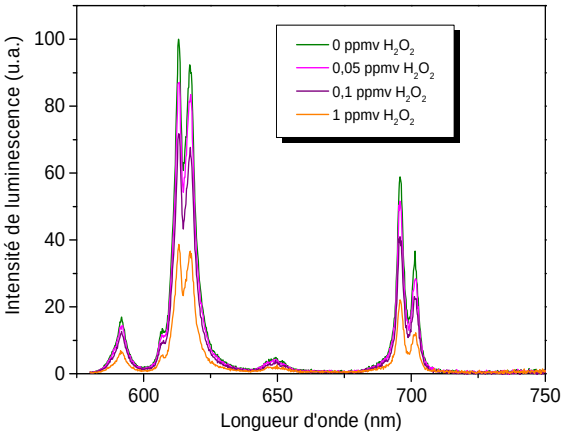

Figure 50. Tests de détection en phase liquide, matériau $EuVO_4$ (100 % - pH 9)

La Figure 50 montre une chute de l'intensité de fluorescence de 13 % lors de l'ajout de 0,05 ppmv de H_2O_2 en solution. Ainsi, ***la limite de détection des nanoparticules $EuVO_4$ (100 % - pH 9) est inférieure à 0,05 ppmv de H_2O_2.*** Sa valeur est estimée à partir du tracé de l'intensité de luminescence des sols en fonction de la quantité de H_2O_2 en solution.

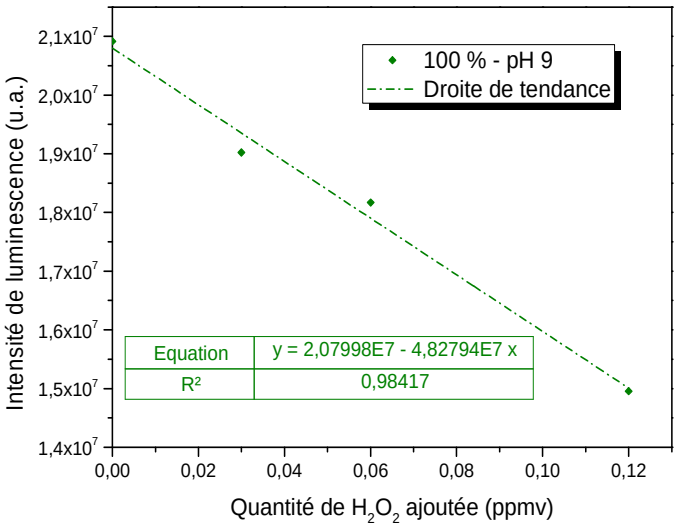

Figure 51. Tracé de l'intensité de luminescence en fonction de la quantité de H_2O_2 ajoutée en solution pour le matériau $EuVO_4$ (100 % - pH 9)

L'intensité maximale du bruit I_{bruit} est de 250000 u.a. La limite de détection du matériau $EuVO_4$ (100 % - pH 9) est estimée égale à la quantité de H_2O_2 ajoutée en solution pour une intensité de luminescence égale à $I_0 - 3 \times I_{bruit}$. ***La limite de détection est ainsi estimée à environ 0,02 ppmv.***

Elle est donc du même ordre de grandeur que celles obtenues par les quelques capteurs inorganiques optiques de H_2O_2 ayant fait l'objet de publications.[74, 76] Le quenching dynamique observé est décrit par l'équation de Stern-Volmer. Comme décrit en

annexe E § 12., la constante de Stern-Volmer K_{SV} est calculée par le tracé de $\frac{I_0}{I} = f([H_2O_2])$ (Figure 52).

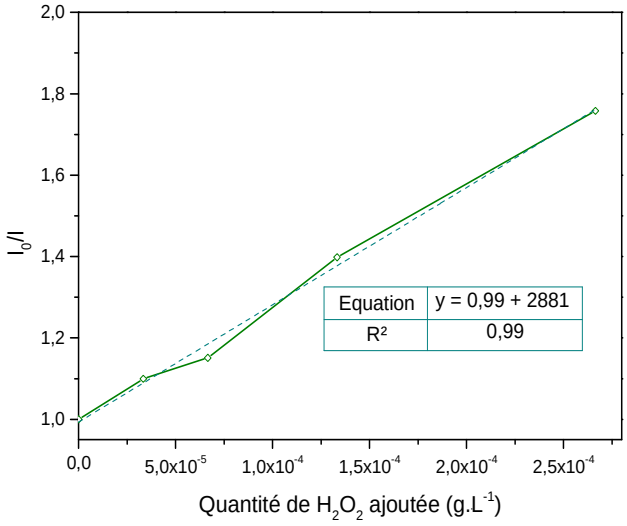

Figure 52. Calcul de la constante de Stern-Volmer : tracé de $I_0/I = f([H_2O_2])$

D'après la Figure 52, ***la constante de Stern-Volmer K_{SV} a une valeur de 2880 L·g^{-1}, soit environ 97980 L·mol^{-1}.*** Ainsi, si la sensibilité à H_2O_2 des colloïdes en solution est loin d'être aussi importante que celle de certains biocapteurs optiques très performants[107], elle est néanmoins meilleure que celle de la majorité des capteurs optiques ayant fait l'objet de publications.[108-110]

Les nanoparticules $EuVO_4$ présentant une bonne affinité pour H_2O_2, la sensibilité du matériau sensible est démontrée. Il convient désormais de vérifier la spécificité de cette interaction en évaluant le comportement du matériau en présence d'interférents potentiels.

1.4. Sélectivité

La sélectivité des particules est évaluée par l'ajout de divers interférents dans une solution de $EuVO_4$ (100 % - pH 9). Pour chaque interférent, deux cuves sont préparées : une cuve ne contenant que la solution colloïdale et une cuve contenant la solution colloïdale et 1 ppmv d'interférent. Les intensités de fluorescence à 617 nm (λ_{exc} = 270 nm) des deux cuves sont ensuite comparées et la diminution de l'intensité de fluorescence engendrée par l'introduction de l'interférent en solution est mesurée. Elle est notée $(I_0 - I)/I_0$ (avec I_0 : intensité initiale ; I : intensité après ajout d'interférent). La Figure 53 résume les résultats obtenus.

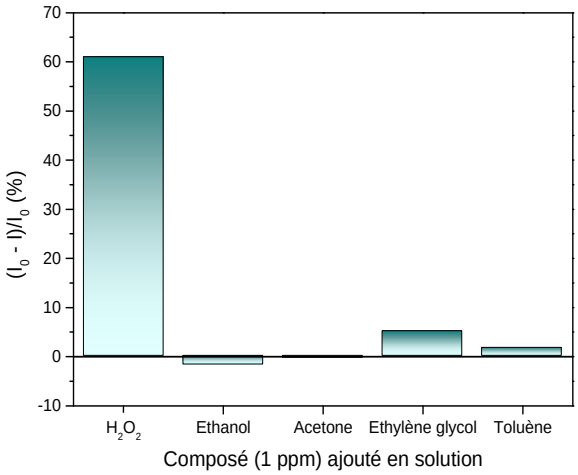

Figure 53. Tests de sélectivité d'une solution colloïdale de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) : perte de fluorescence mesurée après ajout d'interférent (1 ppmv) en solution

La sélectivité du matériau $EuVO_4$ est plutôt bonne : alors que l'ajout de peroxyde d'hydrogène en solution entraîne une chute de plus de 60 % de l'intensité, l'ajout d'éthanol, d'acétone, d'éthylène glycol et de toluène n'implique pas de modification majeure.

Suite à ces résultats prometteurs, la robustesse des matériaux est également étudiée.

1.5. Robustesse

Les matériaux sensibles des capteurs, en plus d'être sensibles et sélectifs, se doivent d'être robustes dans leurs conditions d'utilisation. Dans notre cas, ils doivent donc, dans l'idéal, conserver leur fluorescence sous UV (pendant leur utilisation au sein d'un prototype de détection) et conserver leurs propriétés de détection le plus longtemps possible à l'air et à la lumière.

La comparaison de l'amplitude de photoblanchiment des sols en fonction de la méthode de synthèse est présentée dans le chapitre II sur la Figure 46. Cette figure montre que le photoblanchiment est important pour la méthode A (en raison de la présence de citrates), diminué pour la méthode B et relativement faible pour les méthodes C et D.

De plus, comme indiqué dans le chapitre II, le photoblanchiment des nanoparticules synthétisées par la méthode A est d'autant plus important que la teneur en europium du matériau est grande. Cette propriété est problématique puisque les matériaux à forte teneur en europium sont ceux qui offrent les meilleures sensibilités. Le matériau sélectionné fera donc probablement l'objet d'un compromis entre robustesse et sensibilité. Suite à cette observation, l'effet de la composition sur la photostabilité est étudié en phase liquide pour

des sols de YVO_4:Eu à 10^{-3} mol·L^{-1} préparés par la méthode C. La chute de fluorescence relevée en 30 minutes d'exposition à une longueur d'onde de 270 nm est détaillée pour chaque composition dans le Tableau 8. Elle est notée $(I_0 – I)/I_0$ (avec I_0 : intensité initiale ; I : intensité après photoblanchiment).

Matériau	Photoblanchiment $(I_0 – I)/I_0$ (%)
5 % - pH 9	2,5 ± 1
25 % - pH 9	2,5 ± 1
50 % - pH 9	6 ± 2
100 % - pH 9	5 ± 2

Tableau 8. Amplitude de photoblanchiment des matériaux en fonction de leur taux d'europium : diminution de l'intensité de fluorescence (617 nm, λ_{exc} = 270 nm) après 30 min de photoblanchiment

Le Tableau 8 montre, pour cette méthode de synthèse également, une diminution de la photostabilité avec l'augmentation de la teneur en europium des matériaux. Cependant, cette augmentation est légère et l'amplitude de photoblanchiment obtenue pour les matériaux à forte teneur en europium est raisonnable. Cette différence avec les observations effectuées pour les matériaux synthétisés en présence de chélatants (méthode A) semble due à différentes causes. Tout d'abord les résultats présentés dans le chapitre II sont des tests effectués sur des films. Ensuite, il est observé que plus les solutions colloïdales sont diluées, plus elles sont photostables. Enfin, la présence des ions citrate en surface des particules synthétisées par la méthode A diminue leur photostabilité.

La baisse de photostabilité observée avec l'augmentation de la teneur en europium des particules est donc largement contrebalancée par l'amélioration significative de la sensibilité associée. Ainsi, les matériaux $EuVO_4$ et $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ semblent les plus intéressants, du moins en solution.

Dans l'optique d'une utilisation du matériau sensible au sein d'un prototype de détection, sa capacité à détecter le peroxyde d'hydrogène après plusieurs heures de photoblanchiment est testée. Pour cela, l'option « antiphotoblanchiment » du spectrofluorimètre est activée et une solution colloïdale de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) est photoblanchie pendant 72 heures avant d'être soumise à un test de détection de 12 ppmv de H_2O_2 (Figure 54).

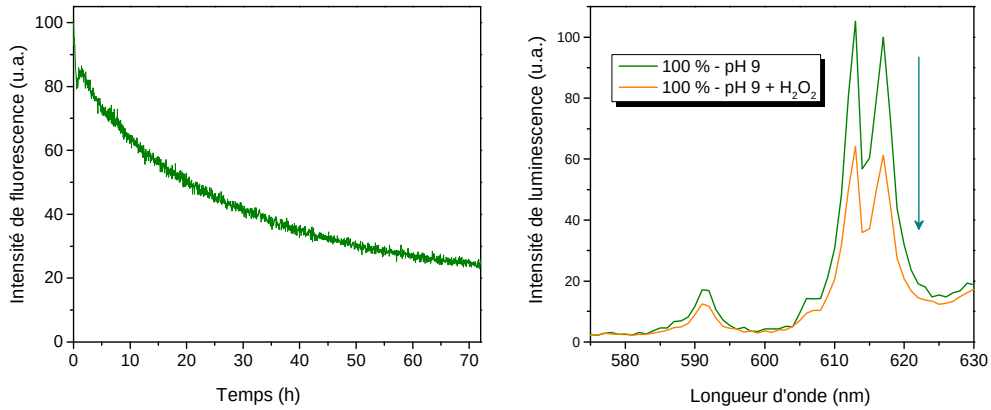

Figure 54. Gauche : photoblanchiment d'une solution colloïdale de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) pendant 72 heures ; Droite : Test de détection de 12 ppmv de H_2O_2 avec la solution colloïdale de nanoparticules préalablement photoblanchies (λ_{exc} = 270 nm)

Après 72 heures de photoblanchiment, la détection de 12 ppmv de H_2O_2 à l'aide d'une solution colloïdale de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) est toujours possible. Les particules sont cependant moins sensibles ($(I_0 - I)/I_0 \approx 40$ %, contre 70 % pour les particules non photoblanchies). ***La Figure 54 valide donc les capacités de détection d'une solution colloïdale de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) même après 72 heures de photoblanchiment, soit 3 jours d'utilisation au sein d'un prototype.***

La durée de conservation des solutions colloïdales est également évaluée. Pour cela, des tests de détection de H_2O_2 sont effectués après un temps t. Pour les solutions colloïdales synthétisées par la méthode A, les propriétés sont conservées pendant plus de 2 ans sans agitation ni maintien sous atmosphère inerte. Il est à noter cependant que les solutions ont été conservées la majeure partie de ces deux années dans un placard, donc la plupart du temps dans l'obscurité. Leur durée de conservation est néanmoins très satisfaisante. Pour les solutions colloïdales synthétisées par les méthodes B et C, les sols doivent être dilués (à 10^{-3} mol·L^{-1}) pour être conservés plusieurs semaines mais finissent par sédimenter. Or, il n'est pas possible de redisperser complètement les particules par sonication. Cette impossibilité de retour à une bonne stabilité des colloïdes en solution est d'autant plus regrettable que la fluorescence et les propriétés de détection sont conservées pour une longue durée (> 6 mois). En ce qui concerne la méthode D, les solutions diluées sont conservables environ 3 mois avec des propriétés de détection non altérées. Là encore, les problèmes de stabilité des colloïdes en solution surviennent avant la perte des propriétés de détection. ***En conclusion, c'est la stabilité des colloïdes en solution qui régit leur durée de conservation.***

1.6. Conclusion

La méthode de synthèse C est celle qui permet d'obtenir les sols les plus sensibles et offrant la meilleure reproductibilité. L'étude de la sensibilité des matériaux en fonction de leur composition montre que plus leur teneur en europium est élevée, plus les matériaux sont sensibles. Le matériau $EuVO_4$ s'avère donc être le plus intéressant en ce qui concerne les performances en sensibilité. Néanmoins, l'étude de la robustesse montre que la teneur en europium impacte également la photostabilité : plus elle est grande, moins le matériau est stable sous UV (plus le photoblanchiment est important). Cependant, cette variation de l'amplitude de photoblanchiment associée au taux d'europium est négligeable dans le cas de solutions diluées. Or, les solutions offrent une sensibilité bien meilleure lorsqu'elles sont diluées à environ 10^{-3} mol·L^{-1}. Ainsi, à cette concentration, la photostabilité des matériaux de différentes compositions est presque équivalente. C'est pourquoi ***le matériau $EuVO_4$ (100 % - pH 9) synthétisé par la méthode C est le matériau le plus performant en solution pour la détection de H_2O_2, avec une constante de Stern-Volmer d'environ 2880 L·g^{-1}.***

De plus, les solutions conservent leurs propriétés de détection pendant plusieurs semaines pour les méthodes B et C et plusieurs mois pour les méthodes A et D.

Quant aux tests de sélectivité, ils montrent que l'intensité de fluorescence des nanoparticules est bien plus impactée par le peroxyde d'hydrogène que par des interférents usuels. La sélectivité semble donc très satisfaisante.

En conclusion, le sol de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) semble particulièrement adapté pour une intégration dans le prototype Nébulex car il allie sensibilité à H_2O_2, sélectivité et robustesse.

2. Matériau sous forme de film

La partie précédente a permis d'optimiser les performances du matériau sensible pour une détection de H_2O_2 en solution. Cette partie est consacrée à l'étude des performances du matériau sous forme de film. En effet, rappelons que l'un des objectifs de cette étude est d'obtenir un matériau sensible robuste se présentant sous forme de film et permettant la détection de vapeurs de H_2O_2. Avant de pouvoir intégrer le matériau sensible dans un prototype de détection comme T-REX (voir chapitre I § 2.5.), ses performances sont évaluées et optimisées en travaillant à l'aide d'un spectrofluorimètre équipé d'une cellule gaz (annexes D et E § 10.). L'affinité entre les vapeurs de H_2O_2 et le matériau sous forme de film est d'abord étudiée. Ensuite, les propriétés de sensibilité, sélectivité, robustesse et réversibilité sont évaluées. Pour cela, il est nécessaire de connaître exactement la nature des gaz auxquels le matériau est exposé ainsi que leur concentration. A ces fins, un banc de

génération de gaz est mis en place. Il permettra notamment de disposer de faibles quantités calibrées de vapeurs de H_2O_2.

2.1. Banc de génération de vapeurs

Pour tester les instrumentations de détection en développement, il est nécessaire de développer une méthode pour générer des vapeurs ou particules d'analytes à des concentrations connues et contenant des concentrations connues d'interférents. Ainsi, différents systèmes de génération de vapeurs (d'explosifs, de précurseurs et dérivés d'explosifs, de composants de mélanges explosifs, d'interférents…) ont été élaborés au CEA. Pour les besoins de cette étude, un banc de génération de vapeurs de peroxyde d'hydrogène a été développé.

L'objectif est de parvenir à générer des vapeurs de H_2O_2 à différentes concentrations de manière stable (pour plusieurs heures) et reproductible. Un détecteur commercial de laboratoire est utilisé pour mesurer les concentrations générées. De plus, il est important de pouvoir contrôler le taux d'humidité de l'air auquel le matériau sensible est exposé.
Le banc est donc composé de trois lignes de gaz :

- une ligne d'air sec, dont le débit est contrôlé ;
- une ligne d'air humide de débit contrôlé, avec une humidité relative proche de 100 % ;
- une ligne de peroxyde d'hydrogène, dont le débit est contrôlé et l'humidité mesurée.

Les lignes d'air sec et d'air humide sont reliées afin de produire un air d'humidité et de débit contrôlés. L'air utilisé pour l'établissement de la ligne de base et le retour sous air (Figure 55) des mesures de détection est produit avec une humidité relative identique à celle du peroxyde d'hydrogène (sauf précision). Ainsi les éventuelles variations de fluorescence observées lors des tests de détection ne peuvent être attribuées à une différence d'humidité entre l'air et le peroxyde.
Les vapeurs de peroxyde d'hydrogène sont produites en faisant circuler un flux d'air sec dans une cellule contenant une solution de peroxyde d'hydrogène. La concentration des vapeurs de H_2O_2 peut être modifiée par de nombreux moyens : variation de la température au sein de la cellule, modification du mode d'interaction entre l'air et le peroxyde (bullage ou non), variation de la concentration de la solution de H_2O_2, variation du débit d'air…
Les informations complémentaires sur le banc de génération de vapeurs de H_2O_2 sont données dans l'annexe D. Les paramètres de génération de vapeurs obtenus suite à cette étude sont regroupés dans le Tableau 9.

Concentration générée	Concentration de la solution de H_2O_2	Volume de H_2O_2 dans la cellule	Température de la cellule	Débit d'air	Temps de stabilisation
0,5 - 1,5 ppm	0,6 %m	10 mL	14 ± 1 °C	20 $L_n \cdot h^{-1}$	1 h
5 ± 1 ppm	3 %m	10 mL	14 ± 1 °C		30 min
250 ± 10 ppm	30 %m	20 mL	21 ± 2 °C		30 min

Tableau 9. Paramètres de génération de vapeurs de H_2O_2 de concentrations contrôlées

La plus basse concentration générée est de 0,5 ppm mais le banc de génération ne permet pas aujourd'hui d'atteindre des concentrations très précises de manière parfaitement reproductible en dessous de 1,5 ppm.

Le déroulement des tests de détection est détaillé dans la partie suivante.

2.2. Détection de vapeurs de H_2O_2

Lors des tests de détection, une seule longueur d'onde d'émission est observée pour une seule longueur d'onde d'excitation. La longueur d'onde d'émission choisie est de 617 nm alors que celle d'excitation est de 270 nm. Le déroulement des tests de détection s'effectue selon la séquence suivante (Figure 55) :

- établissement de la ligne de base pendant 30 minutes : mesure de l'intensité de fluorescence du film à 617 nm lors de l'exposition du matériau sensible à un flux d'air (d'humidité contrôlée) ;
- mesure de l'intensité de fluorescence du film à 617 nm lors de l'exposition du matériau sensible à l'analyte (H_2O_2) pendant 10 minutes ;
- retour sous air pendant 30 minutes : mesure de l'intensité de fluorescence du film à 617 nm lors de l'exposition du matériau sensible à un flux d'air d'humidité contrôlée afin d'évaluer la réversibilité de la détection.

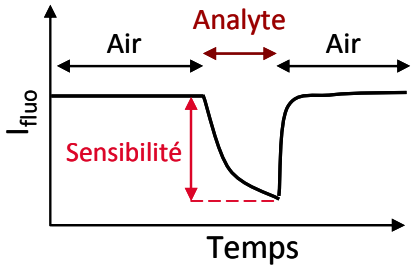

Figure 55. Déroulement des tests de détection dans le cas d'un capteur réversible

Avant de procéder à une quelconque étude des performances des films, l'affinité entre le matériau sensible et la cible (vapeurs de H_2O_2) est évaluée par un test préliminaire de détection de 5 ppm de H_2O_2. En raison de la transparence des films obtenus par la méthode A, un film de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ (50 % - c) est choisi pour ce test. La courbe obtenue est présentée sur la Figure 56.

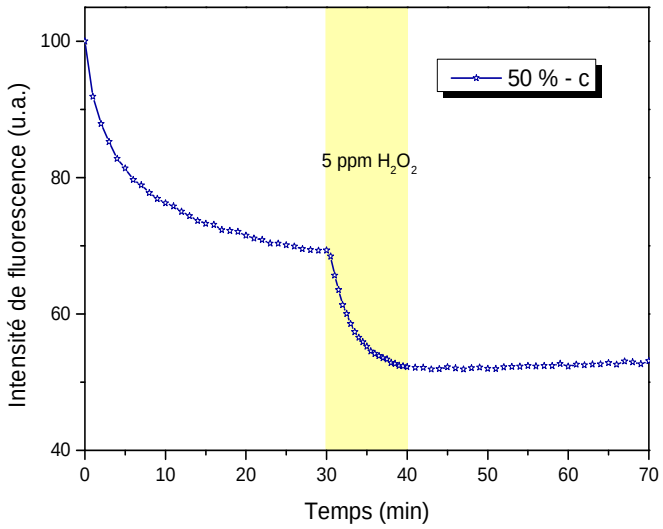

Figure 56. Test de détection (λ_{exc} = 270 nm, λ_{em} = 617 nm) de vapeurs de H_2O_2 (de concentration 5 ppm) avec un film de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ (50 % - c)

Tout d'abord, lors de l'établissement de la ligne de base un photoblanchiment important est observé, avec une perte d'environ 30 % de l'intensité de fluorescence en 30 minutes. Ce résultat est cohérent avec les phénomènes de photoblanchiment observés en présence de citrates dans le chapitre II. La Figure 56 montre ensuite une chute de l'intensité de fluorescence après environ 30 secondes d'exposition du film aux vapeurs de H_2O_2. La chute est rapide lors des premières minutes d'exposition puis ralentit jusqu'à l'atteinte d'un palier. Ainsi, une détection des vapeurs de H_2O_2 par le film de nanoparticules est bien observée. ***Les propriétés de détection observées en solution sont donc conservées pour le matériau sensible sous forme de film (interaction solide – gaz).*** Enfin, lors de la phase de retour sous air, l'intensité de fluorescence reste stable. ***La détection est donc relativement rapide mais non réversible à l'air.***

Après validation de l'affinité entre le matériau sensible sous forme de film et les vapeurs de H_2O_2, la sensibilité des différents matériaux est étudiée.

2.3. Sensibilité

2.3.1 Comparaison des méthodes A et C

Une première comparaison des matériaux est effectuée entre les films de nanoparticules synthétisées par la méthode A (en présence de chélatants) et par la méthode C. Dans ce but, des tests de détection de vapeurs de H_2O_2 de concentration 5 ppm sont effectués avec des films de $EuVO_4$ (100 % - c et 100 % - pH 9).

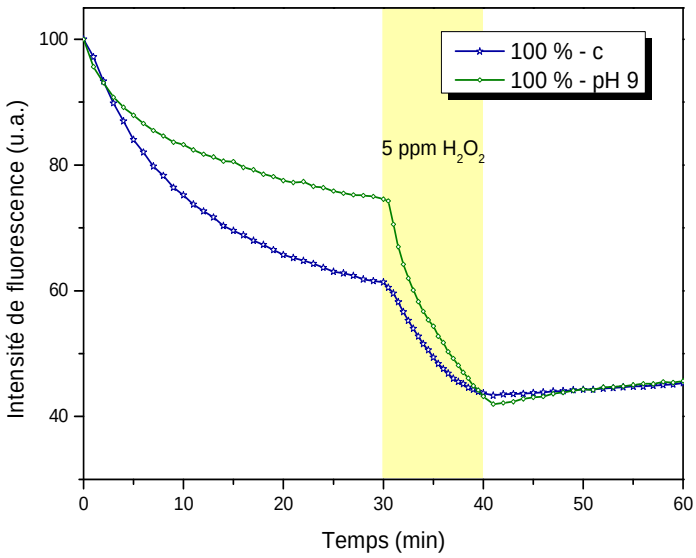

Figure 57. Tests de détection (λ_{exc} = 270 nm, λ_{em} = 617 nm) de vapeurs de H_2O_2 (5 ppm) pour des films de $EuVO_4$ (100 % - c et 100 % - pH 9)

La Figure 57 montre une diminution de l'intensité de fluorescence du film de $EuVO_4$ (100 % - c) de 29 % en 10 minutes d'exposition à des vapeurs de H_2O_2 (5 ppm) alors que 43 % de diminution sont obtenus pour le matériau $EuVO_4$ (100 % - pH 9). Cette tendance est observée pour tous les tests effectués. ***La sensibilité des particules au peroxyde d'hydrogène est donc meilleure lorsqu'elles sont obtenues par la méthode C.*** La plus faible performance du film de la méthode A peut être liée à la présence de citrates en surface des particules, limitant l'accès et l'interaction de H_2O_2 avec les particules. La photostabilité est également meilleure pour la méthode C. Néanmoins, les deux matériaux sont suffisamment sensibles pour être utilisés en tant que matériau sensible de capteur chimique de gaz. De plus, un traitement du signal adapté peut intégrer le photoblanchiment si celui-ci est reproductible et qu'il n'empêche pas la détection.

2.3.2 Teneur en europium

L'importance de la teneur en europium des matériaux vis-à-vis de la sensibilité a été démontrée en solution. Elle est donc étudiée pour les films dans le cas d'une détection de vapeurs de H_2O_2. Pour chacun des matériaux, la sensibilité est estimée par la mesure de la

diminution de l'intensité de fluorescence du film engendrée par l'exposition à des vapeurs de H_2O_2 (de concentration 5 ppm). Elle est indiquée dans le Tableau 10 et est notée $(I_0 – I)/I_0$ (avec I_0 : intensité après établissement de la ligne de base ; I : intensité après 10 min d'exposition à H_2O_2).

Matériau	Sensibilité (5 ppm H_2O_2) $(I_0 – I)/I_0$ (%)
5 % - pH 9	2 ± 1
50 % - pH 9	47 ± 14
100 % - pH 9	48 ± 6

Tableau 10. Moyenne des sensibilités obtenues pour la détection de vapeurs de H_2O_2 (5 ppm)

Le Tableau 10 montre que, comme dans le cas du matériau sensible en solution, le matériau $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - pH 9) ne permet pas de détecter le peroxyde d'hydrogène. Les films de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ (50 % - pH 9) et de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) sont par contre bien sensibles aux vapeurs de H_2O_2. Aucune différence de sensibilité ni de rapidité de réponse n'est mise en évidence entre ces deux matériaux. Cette observation est valable pour tous les tests de détection effectués, quelle que soit la concentration des vapeurs de H_2O_2. Il n'est donc pas possible au vu des expériences réalisées lors de cette étude de distinguer les performances de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ (50 % - pH 9) et de $EuVO_4$ (100 % - pH 9). ***En conclusion, cette fois encore, la meilleure sensibilité est obtenue pour des teneurs en europium supérieures ou égales à 50 %.***

La limite de détection est recherchée par des tests successifs à des concentrations en H_2O_2 de plus en plus basses. La plus basse concentration testée est de 0,8 ppm (Figure 58).

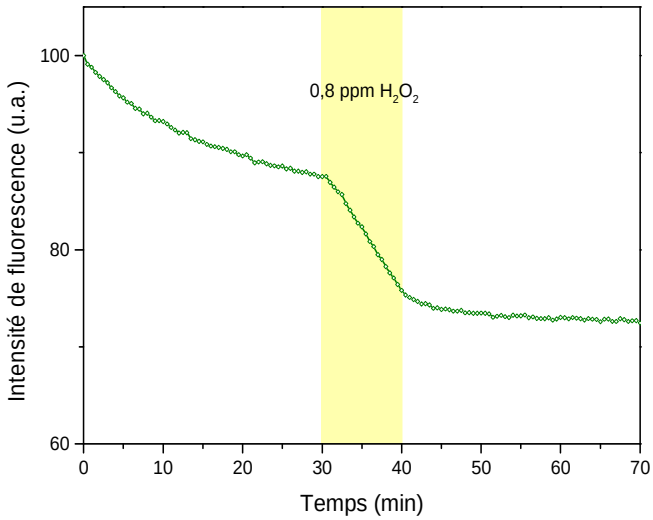

Figure 58. Test de détection (λ_{exc} = 270 nm, λ_{em} = 617 nm) de vapeurs de H_2O_2 (0,8 ppm) pour un film de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ (50 % - pH 9)

L'intensité de fluorescence des films est alors diminuée d'environ 15 % en 10 min d'exposition. ***La limite de détection des deux matériaux sensibles $EuVO_4$ (100 % - pH 9) et $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ (50 % - pH 9) est donc inférieure à 0,8 ppm.*** Cette performance est très intéressante et semble ne pas avoir aujourd'hui d'équivalent dans le domaine des capteurs optiques pour la détection de vapeurs de peroxyde d'hydrogène dans la littérature.[8, 77-78]

La cristallinité des particules semblant avoir un rôle dans leurs performances, la partie suivante est consacrée aux traitements micro-ondes et hydrothermal et à leur apport en ce qui concerne les performances de détection des particules.

2.3.3 Apport des micro-ondes ou d'un traitement hydrothermal

Les matériaux synthétisés par la méthode C ont subi un traitement hydrothermal pendant 16 heures à 100 °C afin d'étudier le rôle de la cristallinité dans la détection. En effet, les particules alors obtenues sont monocristallines. Les matériaux synthétisés par la méthode D (micro-ondes) ont également fait l'objet de tests de détection. La Figure 59 montre un exemple de tests effectués à l'aide des matériaux sensibles $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C et 100 % - pH 9 traitement hydrothermal) et $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ (50 % - mo 150 °C).

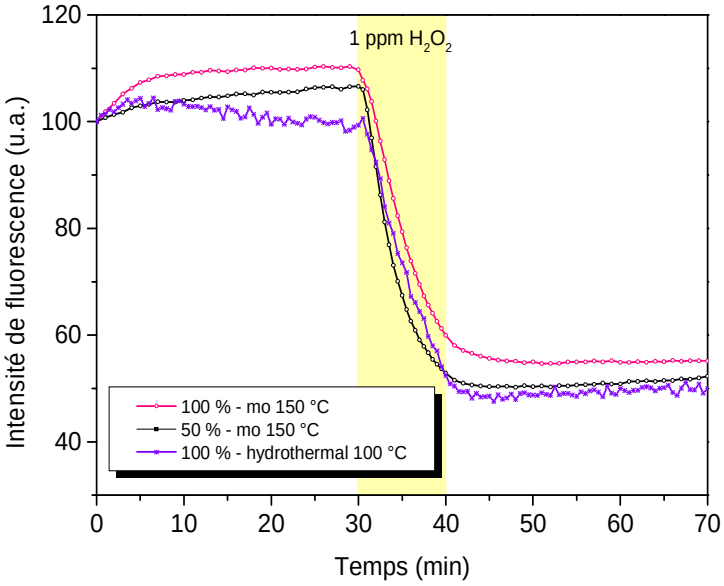

Figure 59. Tests de détection (λ_{exc} = 270 nm, λ_{em} = 617 nm) de vapeurs de H_2O_2 (1 ppm) pour des films de $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C et 100 % - pH 9 traitement hydrothermal à 100 °C pendant 16 heures) et $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ (50 % - mo 150 °C)

La chute de l'intensité de fluorescence observée pour une exposition de 10 min à 1 ppm de H_2O_2 est de 50 % environ pour les trois matériaux. Cette fois encore, les deux matériaux $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C) et $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ (50 % - mo 150 °C) présentent les mêmes performances. La sensibilité de ces trois matériaux est beaucoup plus grande que celle des matériaux synthétisés par les méthodes A, B et C (15 % de sensibilité pour la méthode C dans les mêmes conditions). Ces résultats sont aussi intéressants qu'inattendus puisqu'il était supposé que des matériaux polycristallins seraient de bien meilleurs matériaux sensibles en raison du nombre de défauts de structure qu'ils contiennent. Ces considérations sont détaillées dans le chapitre IV. Il est également observé que l'intensité de fluorescence croît au début du test (pendant l'acquisition de la ligne de base) alors que les matériaux sont exposés à de l'air humide et aux UV. De même, cette absence de photoblanchiment très importante dans le cadre d'une utilisation des matériaux dans un prototype de détection est discutée dans le chapitre IV. ***Ces tests montrent donc que les particules monocristallines sont parfaitement adaptées à une application de matériaux pour capteurs chimiques de gaz et offrent une excellente sensibilité.***

De même que précédemment, la limite de détection des matériaux synthétisés par la méthode D est recherchée. La plus basse concentration de vapeurs de peroxyde d'hydrogène ayant été générée est de 0,5 ppm. Un exemple de test de détection à cette concentration est présenté sur la Figure 60 pour le matériau $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C).

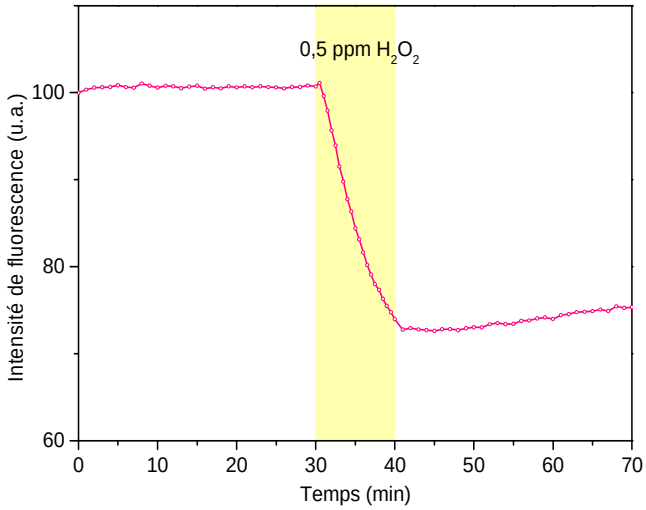

Figure 60. Test de détection (λ_{exc} = 270 nm, λ_{em} = 617 nm) de vapeurs de H_2O_2 (0,5 ppm) pour un film de $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C)

Une perte de 26 % de l'intensité de fluorescence est observée en 10 minutes d'exposition à 0,5 ppm de gaz cible. La détection est très marquée grâce à la très bonne stabilité de l'intensité de fluorescence lors de l'établissement de la ligne de base. ***La limite de détection du matériau $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C) est donc inférieure à 0,5 ppm de H_2O_2.***

Les paramètres influant sur la sensibilité étant mieux cernés, les travaux sont poursuivis par l'étude de la sélectivité.

2.4. Sélectivité

La sélectivité du matériau $EuVO_4$ (100 % - pH 9) est testée en soumettant des films à divers interférents : éthanol, dichlorométhane, toluène, méthyléthylcétone (MEC) et acétone (Tableau 11). Le cas de l'eau est traité dans le § 2.5.1.

Composé	Pression de vapeur saturante à 25 °C (ppm) [111]
Ethanol	8.10^4
Dichlorométhane	46.10^4
Toluène	3.10^4
MEC	9.10^4
Acétone	30.10^4
H_2O_2 30 %	522

Tableau 11. Pression de vapeur saturante des différents interférents

Les vapeurs d'interférents sont produites en envoyant un flux d'air de débit 20 $L \cdot h^{-1}$ dans une cellule gaz de 250 mL (identique à celle utilisée pour H_2O_2) maintenue à une

température d'environ 15 °C (température à l'intérieur de la cellule). La cellule gaz est remplie avec 10 mL d'interférent sauf dans le cas des cétones (20 mL). Le flux d'air ne circule pas dans le liquide mais vient lécher la surface. Pour cela, le tuyau de la ligne d'air arrive à un centimètre de la surface. Ensuite, comme dans le cas de H_2O_2, l'humidité des vapeurs est mesurée et l'humidité de la ligne d'air est ajustée à la même valeur.

Le film de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) est d'abord exposé à de l'air humide pendant 30 min, puis à l'interférent pendant 10 min, et de nouveau à de l'air humide pendant 30 min. Les tests de détection obtenus sont présentés sur la Figure 61. Ils sont regroupés sur la même figure mais effectués séparément à l'aide de différents films du même matériau. L'exposition aux interférents est représentée par un surlignage coloré. La Figure 62 détaille les résultats obtenus.

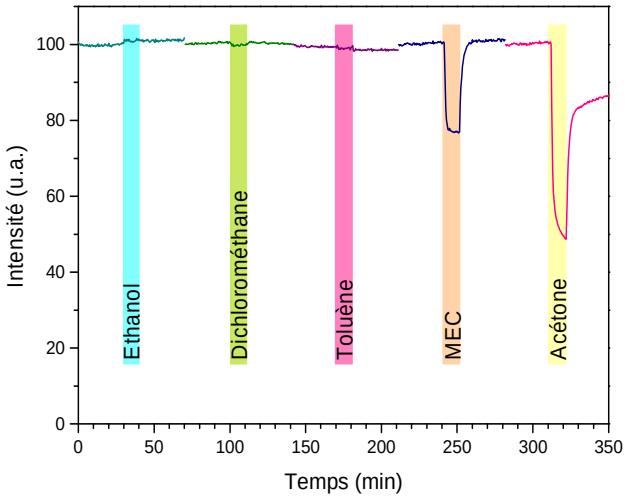

Figure 61. Tests de sélectivité (λ_{exc} = 270 nm, λ_{em} = 617 nm) d'un film de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) : exposition à de fortes concentrations en interférents pendant 10 min

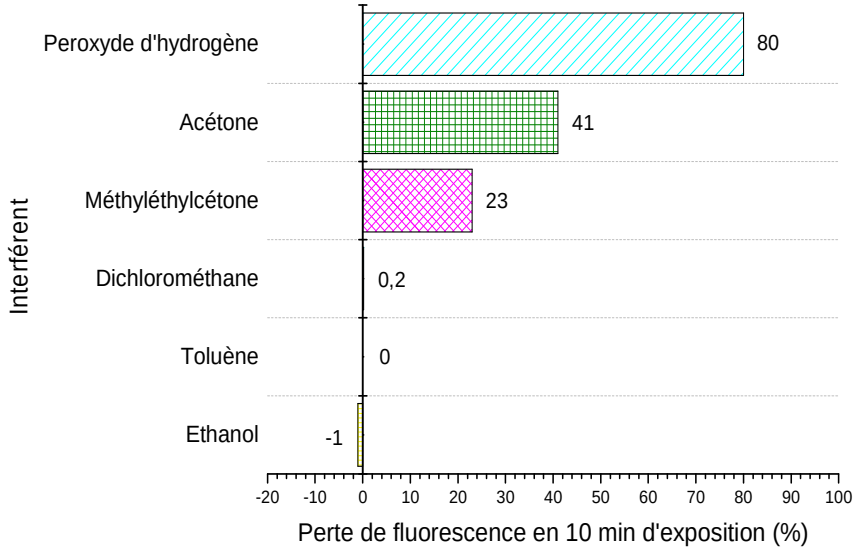

Figure 62.Tests de sélectivité d'un film de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) : perte de fluorescence sous exposition à de fortes concentrations en interférents pendant 10 min

Les figures précédentes montrent que la méthyléthylcétone et l'acétone peuvent interférer sur la détection de H_2O_2. En effet, l'intensité de fluorescence du film est diminuée lors de l'exposition à ces deux solvants, risquant de générer de fausses alarmes. Cependant, un recouvrement de l'intensité de fluorescence est alors observé lors de l'exposition sous air. Ainsi, le mécanisme de détection de ces composés est réversible. Il est donc différent du mécanisme de détection de H_2O_2.

La détection réversible des cétones ressemble à un effet de filtre. En effet, si un composé absorbe à la longueur d'onde d'excitation utilisée pour le test de détection (270 nm), l'excitation du film de $EuVO_4$ est moindre et son intensité de fluorescence diminuée. De même, si un composé absorbe à la longueur d'onde d'émission d'étude (617 nm), l'émission du film est inchangée mais le nombre de photons détectés par le spectrofluorimètre est diminué, comme si un filtre était utilisé. Dans le cas d'un effet de filtre, la chute de l'intensité de fluorescence est réversible à l'air puisque le « composé filtre » est alors éliminé par le balayage d'air.

Afin de mettre en évidence un éventuel effet de filtre des cétones, leur spectre de transmission est étudié (Figure 63).

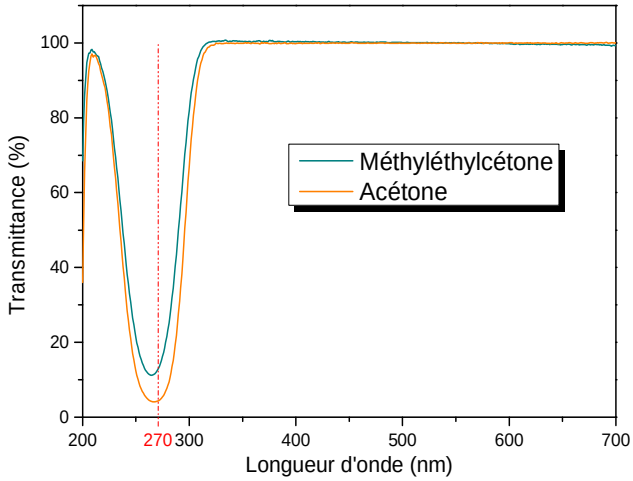

Figure 63. Spectres de transmission de la méthyléthylcétone et de l'acétone

La Figure 63 montre que la méthyléthylcétone et l'acétone absorbent toutes les deux à 270 nm. Ainsi, elles absorbent à la longueur d'onde d'excitation utilisée pour les tests de sélectivité précédents. L'interférence observée avec la détection de H_2O_2 est bien un effet de filtre. La détection de H_2O_2 devrait donc être sélective à une longueur d'onde d'excitation plus grande (310-320 nm) et/ou pour des vapeurs de cétone à plus faible concentration. Un second test de sélectivité d'un film de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) vis-à-vis de la méthyléthylcétone est donc effectué à une longueur d'onde d'excitation de 320 nm (pour la même concentration en cétone). Il est présenté sur la Figure 64.

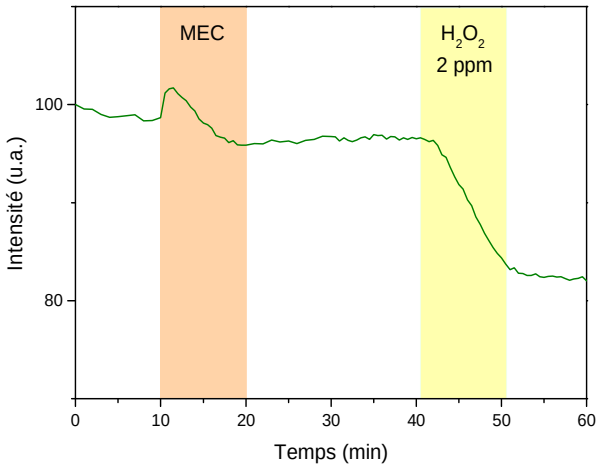

Figure 64. Test de sélectivité (λ_{exc} = 320 nm, λ_{em} = 617 nm) d'un film de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) vis-à-vis de la méthyléthylcétone, suivi d'un test de détection de vapeurs de H_2O_2

La Figure 64 montre une augmentation de l'intensité de fluorescence lors de l'exposition aux vapeurs de méthyléthylcétone. Cet effet est attribué au taux d'humidité de ces dernières qui varie lors de leur génération. Il est donc difficile d'ajuster l'air au même taux d'humidité et d'empêcher cette variation de l'intensité. L'intensité est cependant augmentée et non pas diminuée, ce qui montre que l'effet de filtre est bien empêché à une longueur d'onde d'excitation de 320 nm. En outre, ce test confirme qu'une détection des vapeurs de H_2O_2 est possible suite à une exposition aux vapeurs de cétone. Même en présence de cette augmentation d'intensité due à la variation du taux d'humidité, la diminution d'intensité associée à l'exposition à H_2O_2 est bien plus importante que le bruit de fond. ***Les matériaux sensibles présentent donc une bonne sélectivité à condition de travailler à une longueur d'onde d'excitation proche de 320 nm.*** Ce décalage de la longueur d'onde de travail est plutôt propice à une éventuelle intégration au sein de T-REX puisque la plage de longueur d'onde d'excitation utilisée actuellement dans le prototype présente un maximum à 350 nm.

Suite à ces résultats prometteurs, la robustesse des matériaux est également étudiée.

2.5. Robustesse

Les matériaux sensibles des capteurs, en plus d'être sensibles et sélectifs, se doivent d'être robustes dans leurs conditions d'utilisation. Dans notre cas, ils doivent donc, dans l'idéal, conserver leur fluorescence sous UV (pendant leur utilisation au sein d'un prototype de détection), présenter des propriétés de détection reproductibles et les conserver le plus longtemps possible à l'air et à la lumière.

2.5.1 Importance du taux d'humidité de l'air

Durant les tests de détection en conditions réelles, le taux d'humidité relative de l'air ne pourra être contrôlé. C'est pourquoi l'effet de la variation de ce taux d'humidité sur les films, leur fluorescence, et leur capacité à détecter, est étudié. Dans ce but, un film de $EuVO_4$ (100 %) est soumis alternativement à des balayages d'air sec et d'air humide (Figure 65).

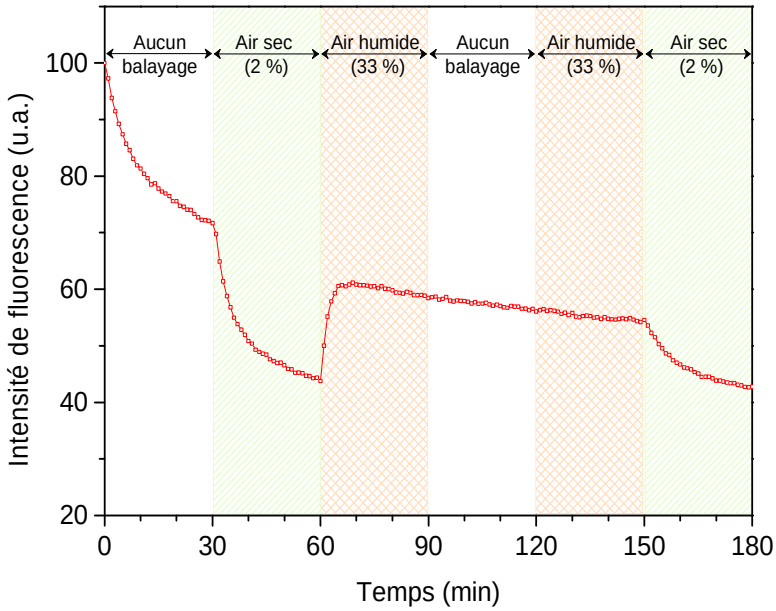

Figure 65. Modulation de l'intensité de fluorescence avec la variation du taux d'humidité de l'air Matériau : film de nanoparticules $EuVO_4$ (100 %) ; λ_{exc} = 270 nm, λ_{em} = 617 nm ; air sec : taux d'humidité relative de 2 %, air humide : taux d'humidité relative de 33 %.

Une variation de l'intensité de fluorescence du film est observée lorsque le taux d'humidité de l'air auquel le matériau est exposé fluctue. Le phénomène consiste en une augmentation de l'intensité de fluorescence à 617 nm (λ_{exc} = 270 nm) lorsque le taux d'humidité de l'air croît et en une diminution lorsqu'il décroît. Cette modulation de l'intensité de fluorescence peut dans certains cas compliquer voire fausser l'interprétation des tests de détection. Par exemple, la Figure 66 représente un test de détection de vapeurs de H_2O_2 (1 ppm) lorsque la ligne de base est acquise à l'aide d'air sec.

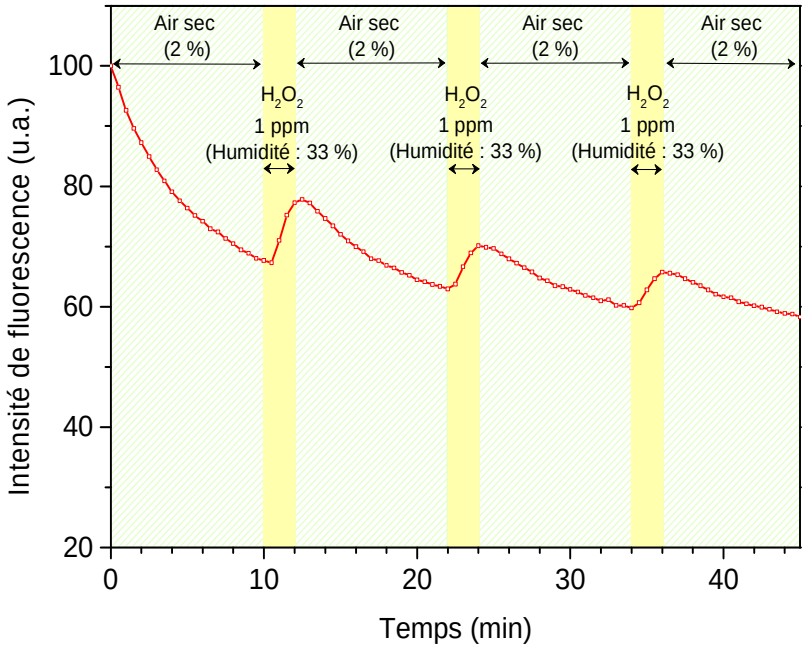

Figure 66. Test de détection (λ_{exc} = 270 nm, λ_{em} = 617 nm) de vapeurs de H_2O_2 (1 ppm) Matériau : film de nanoparticules $EuVO_4$ (100 %) ; air sec : taux d'humidité relative de 2 %, vapeurs de H_2O_2 : taux d'humidité relative de 33 %.

La Figure 66 montre une augmentation de l'intensité de fluorescence lors de l'exposition aux vapeurs de H_2O_2 à une concentration de 1 ppm. Le phénomène d'augmentation de l'intensité observé sur la Figure 65 lors de l'exposition à un air humide est donc obtenu malgré la présence de peroxyde d'hydrogène. Ainsi, la détection des vapeurs de peroxyde d'hydrogène n'est plus possible si le matériau est exposé à de l'air sec avant l'exposition à H_2O_2. Cette remontée de l'intensité de fluorescence lors de l'exposition à H_2O_2 n'est pas observée lorsque la concentration des vapeurs est plus grande. En effet, dans ce cas, la diminution de l'intensité de fluorescence engendrée par H_2O_2 est bien plus importante et ne peut être compensée par l'augmentation associée à l'humidité. L'effet de H_2O_2 domine. Il est à noter également qu'un taux d'humidité relative de 2 % ne représente pas l'air ambiant auquel pourrait être exposé le matériau hors laboratoire. Dans les conditions d'utilisation d'un détecteur de type T-REX, un taux d'humidité si faible ne pourrait être atteint. En effet, même le taux d'humidité du désert nigérien qui est le plus bas de la planète est en moyenne de 15 %.[112]

Au-delà du risque d'absence de détection lors d'un test, il existe également un risque de « fausse alarme ». En effet, le signal de décroissance observé sous exposition brutale à de l'air sec (Figure 65) est similaire au signal de détection de H_2O_2. Ainsi, même le traitement du signal intégré au prototype ne pourrait discriminer l'air sec des vapeurs de H_2O_2. Cette fois encore, il est cependant peu probable que le matériau soit exposé brutalement à de l'air sec. Pour éviter les fausses détections lors de cette étude, tous les tests sont effectués avec une humidité relative de l'air identique à celle des vapeurs de peroxyde d'hydrogène.

2.5.2 Photostabilité

La photostabilité des films est d'abord étudiée. La reproductibilité de la ligne de base (*i.e.* de la cinétique de photoblanchiment) n'est pas bonne et ne permet pas de comparer les matériaux de manière très précise. Cependant, une comparaison entre les différentes méthodes de synthèse est tout de même possible car elles présentent des cinétiques de photoblanchiment très différentes les unes des autres (Figure 67).

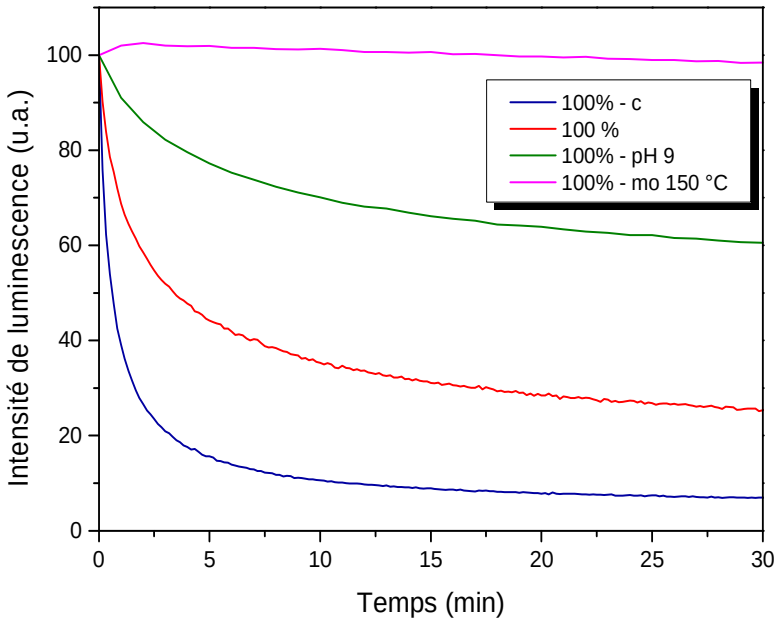

Figure 67. Cinétiques de photoblanchiment de films de $EuVO_4$ (100 % - c, 100 %, 100 % - pH 9 et 100 % - mo 150 °C)

La Figure 67 montre, comme dans le cas des sols, une diminution très marquée de l'intensité de fluorescence sous UV pour la méthode A en raison de la présence de groupements citrate. L'amplitude de photoblanchiment est diminuée pour la méthode B et encore plus restreinte pour la méthode C. ***Dans le cas de la méthode D, le phénomène de photoblanchiment n'est plus observé.*** Il existe par contre une légère augmentation de l'intensité de fluorescence lors des premières minutes d'exposition aux UV et à l'air humide. Comme il l'a été suggéré dans le chapitre II, il est probable que la bonne cristallinité obtenue pour la méthode D soit à l'origine de la photostabilité observée. Ainsi, les défauts de structure seraient responsables du photoblanchiment et la diminution de leur nombre au sein des matériaux obtenus par la méthode B et par la méthode C justifierait l'amélioration des propriétés de photostabilité. La différence entre les méthodes C et D est néanmoins observable pour les films alors qu'elle ne l'est pas en solution.

Pour permettre une comparaison entre les voies hydrothermale et micro-ondes, une synthèse de nanoparticules $EuVO_4$ est effectuée par la méthode C et les particules obtenues sont traitées 16 h en autoclave à 100 °C. Les propriétés de photostabilité du film de ces

particules sont testées de la même manière que pour le film de $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C). Dans le cas de la synthèse hydrothermale également, aucun phénomène marqué de photoblanchiment n'est observé en 30 minutes d'exposition aux UV à 270 nm (Figure 59).

Afin de mieux caractériser le matériau sensible et sa robustesse, un essai de détection est effectué après l'atteinte du palier de photoblanchiment. Le test est effectué pour des vapeurs à forte concentration (environ 80 ppm). L'objectif est de savoir si le matériau a toujours des capacités de détection après photoblanchiment (Figure 68).

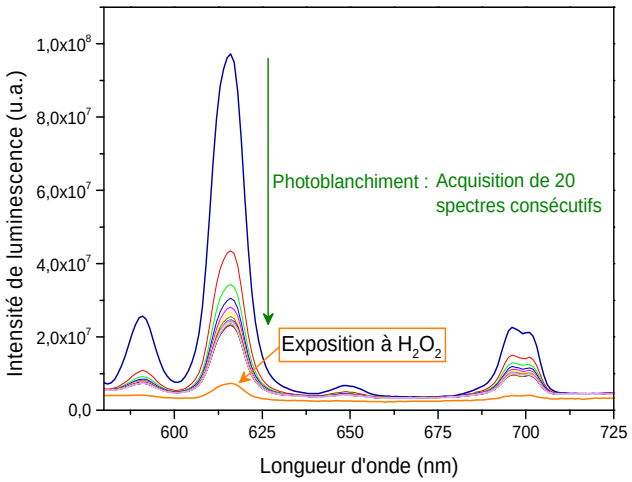

Figure 68. Test de détection de vapeurs de H_2O_2 (forte concentration) après photoblanchiment d'un film de $EuVO_4$ (100 % - c)

La Figure 68 montre une chute de l'intensité de fluorescence de film de $EuVO_4$ même après l'atteinte du palier de photoblanchiment. Ainsi, la détection de H_2O_2 est toujours possible. Cependant, l'intensité de fluorescence avant exposition étant plus faible, il est possible que la sensibilité soit diminuée et que la détection des vapeurs de faible concentration ne soit plus possible.

La même expérience est donc effectuée avec des vapeurs de concentration plus faible.

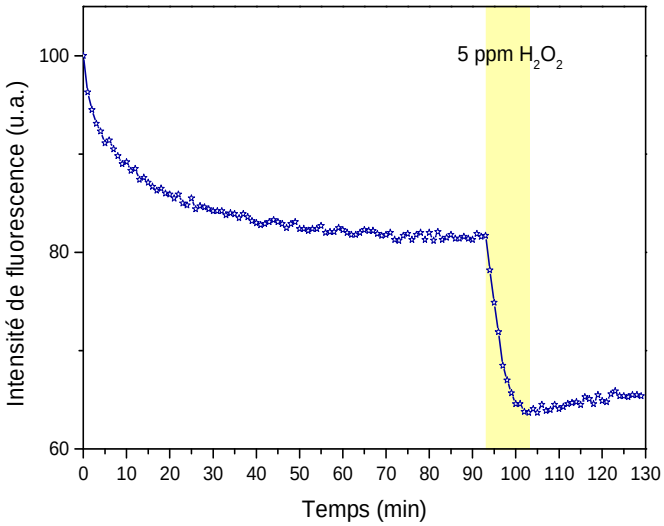

Figure 69. Test de détection (λ_{exc} = 270 nm, λ_{em} = 617 nm) de vapeurs de H_2O_2 (5 ppm) après photoblanchiment pour un film de $EuVO_4$ (100 % - c)

La Figure 69 montre une détection rapide des vapeurs de H_2O_2 à faible concentration par le film de $EuVO_4$ même après photoblanchiment complet, *i.e.* après atteinte du palier de photoblanchiment. Les phénomènes de détection et de photoblanchiment sont donc différents. De plus, pour tous les tests de détection, il est observé que le photoblanchiment n'a plus lieu après détection de H_2O_2, même si l'intensité de fluorescence du film est encore conséquente. Ainsi, le phénomène de détection semble empêcher le photoblanchiment, comme s'ils dépendaient d'une même espèce présente en quantité limitée. Cependant, ***la détection n'est pas empêchée par le photoblanchiment***, son amplitude est seulement diminuée passant de 30 à 22 %.

Des expériences sont réalisées afin de mieux comprendre le lien entre les phénomènes de détection et de photoblanchiment. Un film de $EuVO_4$ est d'abord exposé à des vapeurs de peroxyde d'hydrogène au début de la manipulation pendant une minute, puis la ligne de base est acquise, et enfin le film est exposé à nouveau à des vapeurs de H_2O_2 (Figure 70).

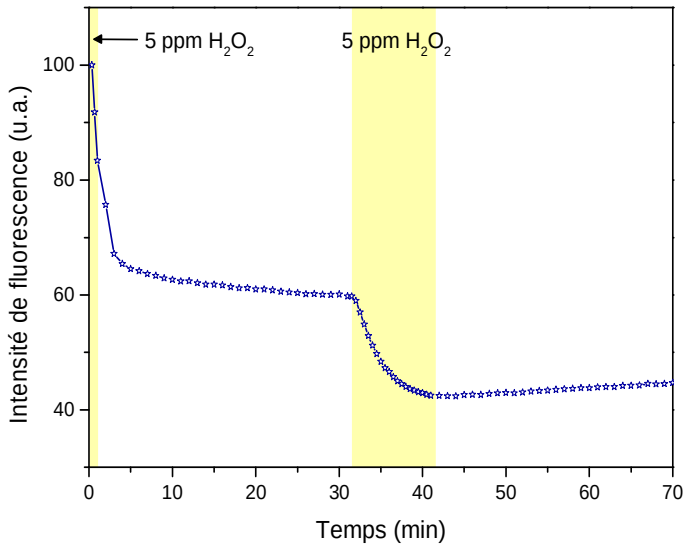

Figure 70. Test de détection (λ_{exc} = 270 nm, λ_{em} = 617 nm) de vapeurs de H_2O_2 (5 ppm) après une première exposition d'une minute à 5 ppm
Matériau sensible : $EuVO_4$ (100% - c)

La Figure 70 montre qu'après une minute d'exposition à H_2O_2, le film de $EuVO_4$ ne subit qu'un photoblanchiment très modéré. Il conserve ses propriétés de détection. Ces observations confirment que ***le mécanisme de détection de H_2O_2 utilise une ressource commune au mécanisme de photoblanchiment.*** Ainsi, le photoblanchiment ne peut plus avoir lieu après détection. A l'inverse, la détection de H_2O_2 est toujours possible après photoblanchiment. Le phénomène de détection implique donc une ressource supplémentaire. Ces observations sont également intéressantes vis-à-vis d'une éventuelle intégration du matériau sensible au sein d'un prototype de détection. En effet, ***même si la sensibilité est limitée après photoblanchiment, la détection reste néanmoins possible.*** De plus, le photoblanchiment est rapide au début puis atteint un seuil. Il serait donc possible de « conditionner » le matériau avant utilisation en le soumettant à une exposition UV ou à des vapeurs de peroxyde d'hydrogène pendant un temps court pour supprimer le photoblanchiment et travailler avec une ligne de base stable.

2.5.3 Reproductibilité

Afin de tester la reproductibilité de la détection, 5 films issus de 5 synthèses différentes de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) sont exposés à des vapeurs de H_2O_2 (5 ppm). Les tests de détection sont présentés sur la Figure 71.

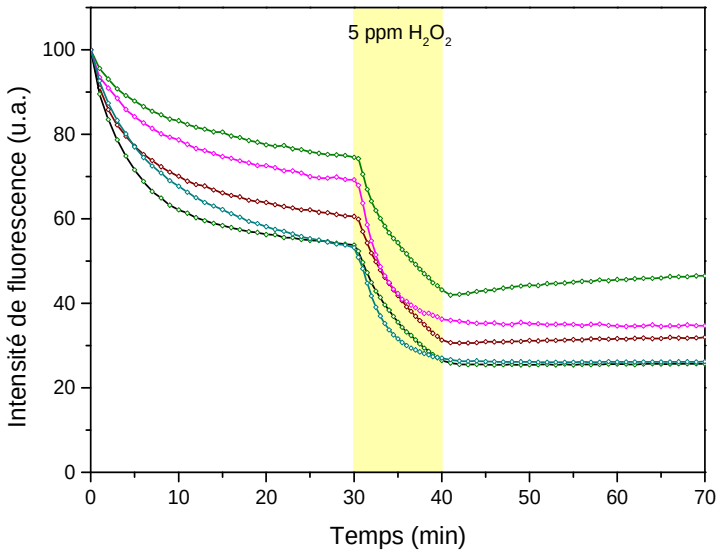

Figure 71. Evaluation de la reproductibilité de la détection pour des films de $EuVO_4$ (100 % - pH 9)

La Figure 71 montre une chute de l'intensité de fluorescence due au photoblanchiment de (38 ± 19) % (2σ) en 30 minutes sous air. ***La cinétique de photoblanchiment n'est donc pas reproductible d'un film à l'autre.*** Le photoblanchiment semble dépendre du vécu des capteurs. L'absence de reproductibilité peut donc provenir des dépôts ou du stockage.
La décroissance de l'intensité associée à l'exposition aux vapeurs de H_2O_2 est de (48 ± 7) % (2σ). ***Une bonne reproductibilité de la détection est donc obtenue***, quelle que soit la cinétique de photoblanchiment.

Des essais complémentaires sont effectués sur les films afin d'étudier l'effet du mode de conservation des films sur la cinétique de photoblanchiment dans le but d'obtenir une meilleure reproductibilité de cette dernière. Des films de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ (50 % - pH 9) sont soumis à différents modes de conservation : à l'abri de la lumière, sous vide et à l'abri de la lumière, ou sous vide et à l'abri de la lumière mais après avoir subi un traitement thermique pendant 5 heures à 100 °C. Après 135 jours, des tests de détection de vapeurs de H_2O_2 sont effectués sur ces films (Figure 72).

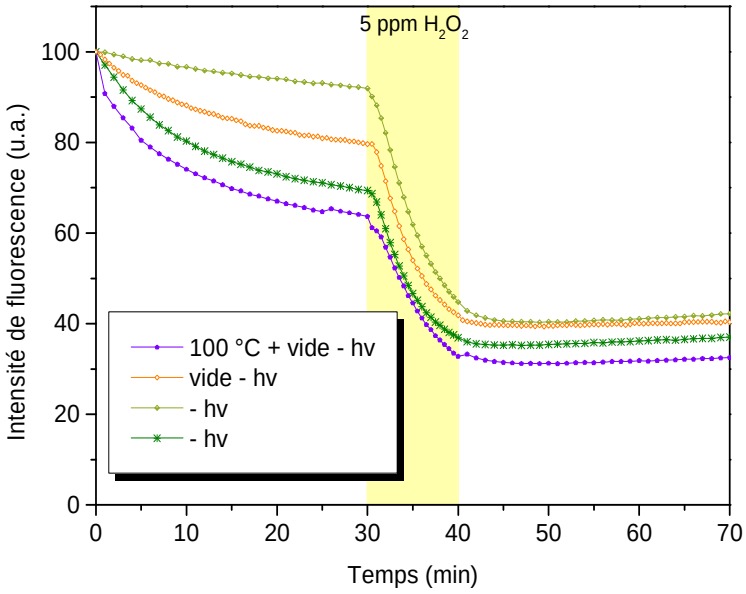

Figure 72. Tests de détection (λ_{exc} = 270 nm, λ_{em} = 617 nm) après conservation de films de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ (50 % - pH 9) dans différentes conditions (100 °C : traitement du film à 100 °C pendant 5 heures ; vide : conservation sous vide 135 jours ; - hv : conservation à l'abri de la lumière 135 jours)

La Figure 72 montre une grande diversité de comportement des films. Il apparaît clairement qu'aucun de ces modes de conservation ne permet de diminuer le phénomène de photoblanchiment. Ce problème de reproductibilité n'a pas pu être approfondi dans le cadre de cette thèse. Le phénomène de photoblanchiment des particules semble être complexe et une meilleure compréhension de son mécanisme paraît indispensable pour pouvoir mieux le contrôler (dans le cas des films obtenus par la méthode C). Les différents modes de stockage n'influent pas sur la sensibilité. En effet, la décroissance de l'intensité de fluorescence associée à l'exposition aux vapeurs de H_2O_2 est de (50 ± 4) % (2σ).

2.5.4 Vieillissement

L'étude de la durée de vie des films dans les conditions d'utilisation est primordiale. En effet, les matériaux sensibles organiques existants pour la détection de H_2O_2 ont une bonne sensibilité et sélectivité mais ont une durée de vie de quelques jours seulement lorsqu'ils sont conservés sans protection vis-à-vis de l'air et de la lumière. L'un des objectifs de ces travaux est donc d'obtenir un matériau plus robuste.

La conservation des propriétés de fluorescence a été étudiée pour des films de $EuVO_4$ et comparée à celle obtenue pour un matériau sensible organique développé pour la détection de nitroaromatiques au cours de la thèse de Caron[8] (Tableau 12).

Conservation		Intensité de fluorescence I/I_0 après 1 mois (%)	
		$EuVO_4$ (100 % - pH 9)	Matériau organique phénylèneéthynylène
Air	Lumière	60	0
Air	~~Lumière~~	80	85
Argon	Lumière	73	0
Argon	~~Lumière~~	100	90

Tableau 12. Intensité de fluorescence de films de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) après 1 mois de conservation dans différentes conditions ; comparaison avec un matériau organique

Cette étude montre clairement que l'air et la lumière entraînent un vieillissement accéléré du matériau $EuVO_4$. Les propriétés de fluorescence des films sont parfaitement conservées pendant un mois si le film est protégé de l'air et de la lumière. L'impact du mode de conservation n'est pas aussi marqué pour le matériau inorganique que pour le matériau organique. De plus, les propriétés de fluorescence des particules de $EuVO_4$ après un mois à l'air et à la lumière restent satisfaisantes. Néanmoins, la conservation des propriétés de fluorescence n'implique pas forcément la conservation des propriétés de détection de H_2O_2.

Cette dernière est donc évaluée en comparant les propriétés d'un film âgé de 1 jour et de films plus âgés pour la détection de vapeurs de H_2O_2 (Figure 73).

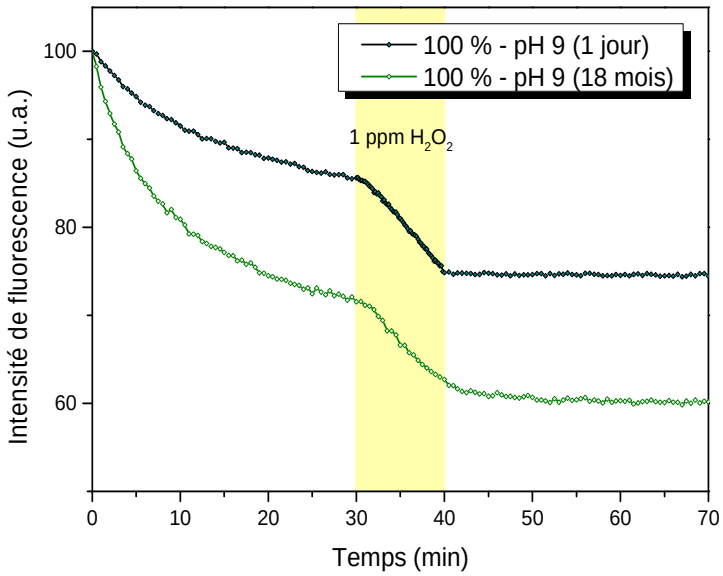

Figure 73. Tests de détection (λ_{exc} = 270 nm, λ_{em} = 617 nm) de vapeurs de H_2O_2 (de concentration 1 ppm) avec des films de $EuVO_4$ (100 % - pH 9), l'un âgé de 18 mois (dépôt effectué 18 mois avant le test) et l'autre âgé de 1 jour, conservés sans protection vis-à-vis de l'air et de la lumière

La Figure 73 montre que la détection de vapeurs de H_2O_2 (1 ppm) est toujours possible un an et demi après le dépôt du film de $EuVO_4$ (100 % - pH 9), sans protéger le film, ni de l'air, ni de la lumière. La sensibilité n'est pas affectée par le vieillissement du film : la décroissance de l'intensité de fluorescence observée sous exposition à 1 ppm de H_2O_2 est de 13 % dans les deux cas. **Ces résultats montrent donc que les propriétés de détection des films sont bien conservées pour une durée supérieure à un an sans protection vis-à-vis de la lumière ni de l'air.** Cependant, l'intensité de fluorescence est clairement diminuée (non montré sur la figure). Il est probable que quelques mois supplémentaires de conservation dans les mêmes conditions entraîneraient la perte complète des propriétés de fluorescence et donc des propriétés de détection. Il est à noter que le photoblanchiment plus marqué pour le film âgé de 18 mois ne peut être imputé au vieillissement seul puisqu'il n'est pas reproductible d'un film à l'autre et que de tels écarts ont été rencontrés à plusieurs reprises.

La réversibilité du phénomène de détection est ensuite étudiée.

2.6. Réversibilité

Le capteur idéal est un capteur réversible, *i.e.* un capteur retournant à son état initial après détection. Il peut ainsi être utilisé plusieurs fois. Les tests de détection présentés dans les paragraphes précédents montrent que la détection du peroxyde d'hydrogène par les matériaux sensibles YVO_4:Eu n'est pas réversible sous balayage d'air en 30 minutes.

Afin d'évaluer si une réversibilité du phénomène de détection est possible sous flux d'air sur de plus longues durées que celles appliquées pendant les tests de détection, un film de $EuVO_4$ (100 %) est exposé à des vapeurs de H_2O_2 (10 ppm) puis laissé sous balayage d'air sec (débit : 10 $L \cdot h^{-1}$) pendant 14 heures (Figure 74).

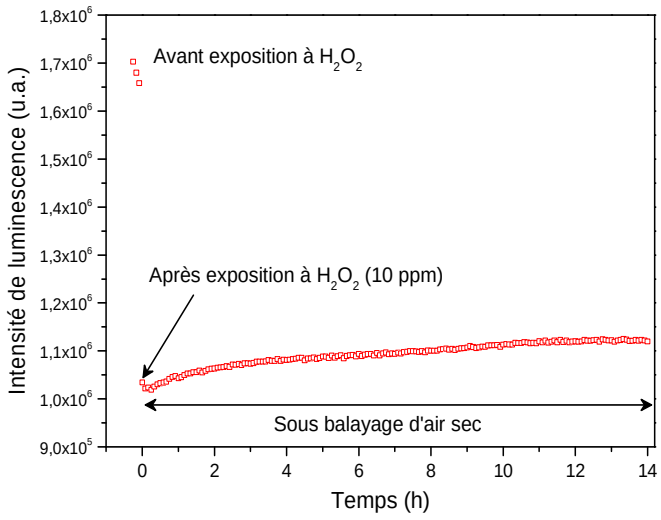

Figure 74. Test de réversibilité de la détection de H_2O_2 sous balayage d'air sec
Matériau : film de $EuVO_4$ (100 %)

La Figure 74 montre que l'intensité de fluorescence du film remonte très doucement sous balayage d'air sec. Il n'est pas sûr que ce recouvrement de fluorescence soit dû à une réversibilité du phénomène de détection. Notamment, l'humidité de l'air a légèrement augmenté au cours de l'expérience. Egalement, une élévation de la température de la cellule gaz a eu lieu, ce qui a une influence non négligeable sur la fluorescence des particules. Ainsi, ***un simple balayage d'air ne permet pas d'obtenir la réversibilité du phénomène de détection.***

Le peroxyde d'hydrogène étant un oxydant fort, un phénomène de détection par oxydo-réduction semble probable. Ainsi, en supposant que le peroxyde d'hydrogène intervient dans le phénomène de détection en tant qu'oxydant, un essai de réduction des particules par un réducteur est effectué à la suite d'une détection de H_2O_2.
Pour cela, un film de particules $EuVO_4$ (100 % - pH 9) ayant détecté des vapeurs de H_2O_2 est exposé à des vapeurs du réducteur (Figure 75).

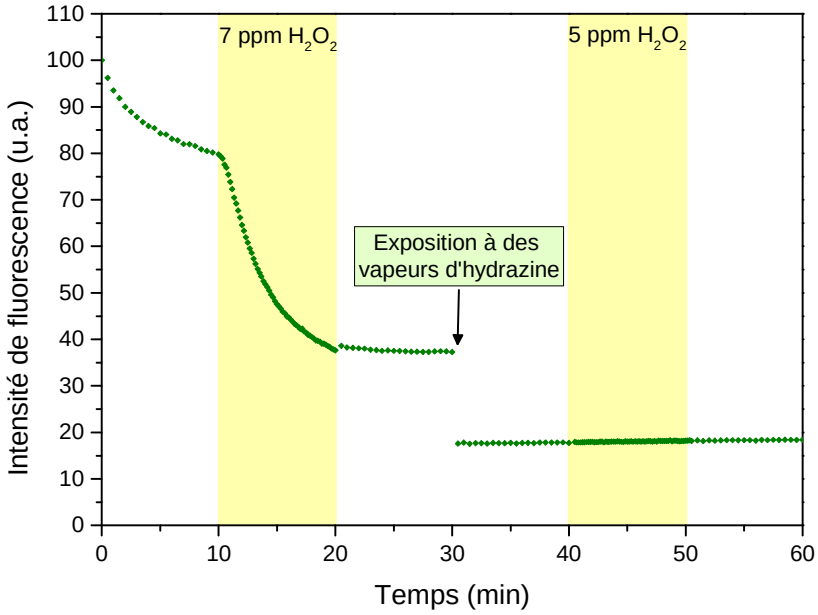

Figure 75. Test de réversibilité effectué sur un film de $EuVO_4$ (100 % - pH 9)

La Figure 75 ne montre pas de recouvrement de fluorescence après exposition aux vapeurs du réducteur (hydrazine) mais une chute supplémentaire de l'intensité. Il est possible que le réducteur ait réduit les ions Eu^{3+} en Eu^{2+}. Une expérience similaire est effectuée mais en trempant le film dans l'hydrazine (au lieu de l'exposer aux vapeurs) et amène au même résultat. Enfin, un film est exposé à un second réducteur (vapeurs d'hydrochlorure d'hydroxylamine NH_2OH, HCl) après exposition à des vapeurs de H_2O_2 (Figure 76).

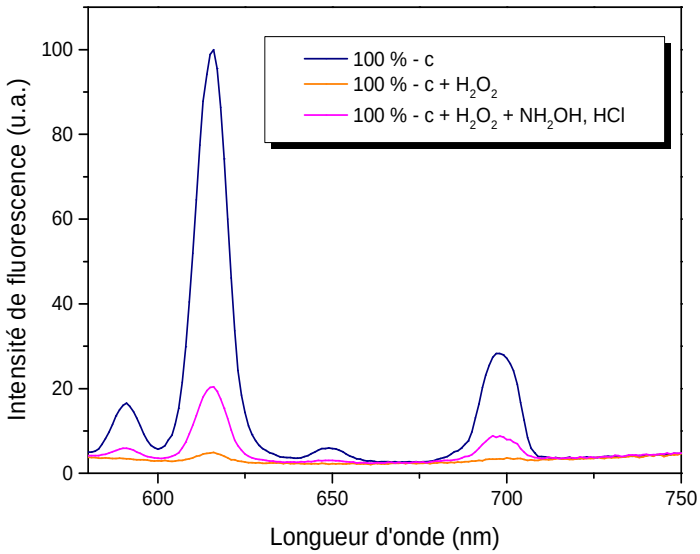

Figure 76. Test de réversibilité effectué sur un film de $EuVO_4$ (100 % - c)

La Figure 76 montre un faible recouvrement de fluorescence après exposition à des vapeurs d'hydrochlorure d'hydroxylamine. Le recouvrement n'est cependant pas suffisant pour permettre une seconde détection de H_2O_2.

2.7. Conclusion

Le développement d'un banc de génération de vapeurs de H_2O_2 permet de générer des vapeurs de concentration contrôlée (1 et 5 ppm notamment) et donc de tester les films de YVO_4:Eu en détection de vapeurs de peroxyde d'hydrogène. Ces tests montrent qu'une sensibilité optimale est obtenue pour les films de nanoparticules synthétisées par la méthode D. La sélectivité des films est également évaluée et elle n'est pas satisfaisante pour une excitation à 270 nm. En effet, les cétones absorbent à cette longueur d'onde et cet effet de filtre entraîne une chute de l'intensité de fluorescence comparable à celle obtenue lors de la détection de H_2O_2. Bien que cet effet de filtre ne soit pas une détection il risque de conduire à de fausses alarmes. Il est éliminé en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 320 nm et une bonne sélectivité est alors obtenue. De plus, la robustesse des films est estimée. La méthode D permet d'obtenir une meilleure photostabilité que la méthode C. En outre, comme dans le cas des sols, le phénomène de photoblanchiment est d'autant plus marqué que la teneur en europium du matériau est grande. Du point de vue de la maximisation de la durée d'utilisation des capteurs, une concentration d'europium la plus faible possible devrait donc être choisie. Cependant, comme dans le cas des sols, la meilleure sensibilité est obtenue pour les matériaux à forte teneur en europium (50 % et plus). Au vu de ces différents résultats, il est évident que le choix du pourcentage d'europium au sein des matériaux fera l'objet d'un compromis. Toutes les propriétés ne peuvent être

maximisées. Enfin, la réversibilité de la détection a été étudiée. Un simple balayage d'air ne permet pas le retour du capteur à son état initial. Egalement, l'exposition des particules à un réducteur ne permet pas le recouvrement de la fluorescence après détection. Ainsi, le phénomène de détection ne semble pas être une simple oxydo-réduction.

3. Conclusion

Pour rappel, l'objectif principal de ce projet est de détecter des vapeurs de peroxyde d'hydrogène. Dans ce but, un matériau sensible en solution pourrait être intégré dans un prototype de détection de type Nébulex alors qu'un matériau sensible sous forme de film pourrait être utilisé au sein du système de détection T-REX. Avant de pouvoir intégrer les matériaux dans les prototypes, une évaluation et une optimisation de leurs performances doivent être effectuées.
Les performances des matériaux présentées dans ce chapitre sont regroupées dans le Tableau 13.

Différentes propriétés ont été prises en compte pour le choix du meilleur matériau pour la détection de H_2O_2 au sein des systèmes de détection : la sensibilité des matériaux, leur photostabilité sous rayonnement UV, leur durée de vie et leur sélectivité. Ces performances peuvent être plus ou moins optimisées via la comparaison des méthodes de synthèse des nanoparticules YVO_4:Eu, la recherche de la teneur optimale en ions Eu^{3+}, ou encore, dans le cas des sols, à travers le choix de la concentration de travail.

En ce qui concerne les sols, la méthode de synthèse C permet d'obtenir une meilleure sensibilité. De plus, l'effet de la teneur en europium sur les propriétés de détection a été étudié : plus le dopage en europium des matériaux est important, meilleure est la sensibilité. Egalement, une corrélation entre le pourcentage d'europium au sein des matériaux et leur photostabilité sous excitation à 270 nm a été mise en évidence. Plus le matériau contient d'ions Eu^{3+}, plus son photoblanchiment est important. Ainsi, plus le pourcentage en europium au sein du matériau est important, moins sa durée de vie dans les conditions d'utilisation sera grande. Cependant, dans le cas des solutions, une faible concentration des colloïdes en solution permet d'atteindre une limite de détection plus basse et une constante de Stern-Volmer K_{SV} plus importante. A une telle concentration (10^{-3} mol·L^{-1}), le phénomène de photoblanchiment est limité et négligeable quelle que soit la teneur en europium du matériau. C'est pourquoi, les matériaux à forte teneur en europium (50 % et plus) obtenus par la méthode C sont les matériaux les plus intéressants pour une intégration au sein d'un système de détection de type Nébulex.

Tableau 13. Synthèse des performances des différents matériaux sensibles

Matériau			Sensibilité	Sélectivité	Durée de vie	Photostabilité	Réversibilité
Solution	Méthode A	**100 % - c**	😐	☺	☺☺	☹☹	
	Méthode B	**100%**	😐	☺	☺	☹	
	Méthode C	**5 % - pH 9**	☹☹				
		25 % - pH 9	☹				
		50 % - pH 9	☺	☺	☺	😐	?
		100 % - pH 9	☺	☺	☺	😐	?
	Méthode D	**100 % - mo 150 °C**	😐	☺	☺	😐	?
Film	Méthode A	**100 % - c**	😐	😐	☺	☹☹	
	Méthode C	**5 % - pH 9**	☹☹				
		50 % - pH 9	☺	😐	☺	😐	😐 ?
		100 % - pH 9	☺	😐	☺	😐	😐 ?
	Méthode D	**100 % - mo 150 °C**	☺☺	😐	☺	☺☺	😐 ?

Ces matériaux ont une durée de vie importante de quelques semaines, même lorsqu'ils sont conservés à l'air et à la lumière. Cependant, ils ne sont pas les plus performants en ce qui concerne la durée de conservation. En effet, cette dernière est régie par la stabilité des colloïdes en solution. Ainsi, la durée de conservation des sols est de 2 ans pour la méthode A, de quelques semaines pour les méthodes B et C et de 3 mois pour la méthode D.
La limite de détection du matériau $EuVO_4$ (100 % - pH 9) est de 0,02 ppmv de H_2O_2 en solution. La constante de Stern Volmer associée est K_{SV} = 2880 $L \cdot g^{-1}$. La sélectivité de ce sol est bonne : l'ajout d'éthanol, d'acétone, d'éthylène glycol ou de toluène n'implique pas de modification majeure de l'intensité de fluorescence.

Dans le cas des films, la meilleure sensibilité est obtenue par la méthode D. Ce résultat est étonnant car la méthode C est la plus intéressante en solution. Néanmoins, les tests de détection à partir de films nécessitent une étape supplémentaire de dépôt des particules qui pourrait entraîner ces différences de performances entre les méthodes. En effet, les colloïdes en solution obtenus par la méthode D présentent une meilleure stabilité. Le dépôt de ces particules permet donc probablement une meilleure organisation du film. Cette dernière pourrait autoriser une plus grande accessibilité des molécules de peroxyde d'hydrogène et augmenter la sensibilité du film. Il est également possible que la nature de l'interaction entre les particules et la cible ait un rôle important et que le fait de travailler dans un système solide-gaz exacerbe l'importance de la cristallinité des particules dans le phénomène de détection.
De même, l'étude de la photostabilité des particules en solution montre un comportement proche pour les méthodes C et D alors que dans le cas des films la méthode D permet d'obtenir une meilleure photostabilité que la méthode C.
Le phénomène de photoblanchiment est d'autant plus marqué que la teneur en europium du matériau est grande. Cependant, comme dans le cas des sols, la meilleure sensibilité est obtenue pour les matériaux à forte teneur en europium (50 % et plus). Néanmoins, le photoblanchiment étant négligeable dans le cas des particules les plus sensibles (obtenues par la méthode D), le choix des matériaux à forte teneur en europium s'impose.
La sélectivité des films est également évaluée et est satisfaisante pour une excitation à 320 nm. En effet, les cétones absorbent entre 220 et 310 nm et si une longueur d'onde d'excitation de 270 nm est utilisée, un effet de filtre entraîne une chute de l'intensité de fluorescence comparable à celle obtenue lors de la détection de H_2O_2. Cependant, cet effet de filtre est éliminé en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 320 nm.
Enfin, la réversibilité de la détection a été étudiée. Un simple balayage d'air ne permet pas le retour du capteur à son état initial. Egalement, l'exposition des particules à un réducteur ne permet pas le recouvrement de la fluorescence après détection. Ainsi, le mécanisme de

détection ne semble pas être une simple oxydo-réduction. Le chapitre suivant est consacré à l'étude de ce mécanisme et de celui du photoblanchiment.

Le prochain challenge s'inscrivant dans la continuité de ce projet est l'intégration des films au sein du système de détection et de reconnaissance de vapeurs d'explosifs T-REX. Le principal frein à cette intégration est la longueur d'onde d'excitation des particules $EuVO_4$ (270 nm) qui est éloignée de la longueur d'onde d'excitation des autres matériaux fluorescents intégrés au dispositif. Ainsi, les diodes électroluminescentes du prototype ont une longueur d'onde maximale d'excitation de 350 nm et une seconde source d'excitation serait nécessaire. Il est cependant également envisageable de décaler la longueur d'onde d'excitation des matériaux par un co-dopage des particules avec du bismuth.[99, 113-114] Le transfert de charge Bi-V permet alors d'exciter les particules jusqu'à une longueur d'onde de 350 nm, ce qui permettrait de ne pas avoir à modifier le dispositif T-REX actuel. Ces travaux plus finalisés n'ont pas pu être effectués pendant cette thèse.

CHAPITRE IV. COMPREHENSION DU MECANISME DE DETECTION

Un matériau sensible inorganique fluorescent pour capteur chimique de gaz a été développé. Il se présente sous forme d'un film mince composé de nanoparticules inorganiques YVO_4:Eu ou d'une solution colloïdale des mêmes nanoparticules. Il permet la détection du peroxyde d'hydrogène de manière sensible et sélective. Cependant, cette détection est irréversible à l'air. Il est important de mieux comprendre le phénomène de détection afin de permettre une meilleure optimisation du capteur, notamment concernant sa réversibilité (pour le rendre réutilisable après une première détection), mais également pour lui conférer une encore meilleure sensibilité et prédire sa sélectivité. Ainsi, la majeure partie de ce chapitre porte sur les travaux menés sur la compréhension du mécanisme de détection. En parallèle, les phénomènes de photoblanchiment et de modulation de l'intensité de fluorescence avec l'humidité de l'air sont étudiés. De plus, au cours de ces travaux de thèse quelques observations permettant de mieux cerner le mécanisme de formation des particules ont été faites. Elles complètent l'étude conséquente publiée par Fleury *et al.*[100] Un paragraphe de ce chapitre y est donc consacré.
Les détails portant sur les caractérisations citées dans ce chapitre sont donnés dans l'annexe E.

1. Problématique

Une détection du peroxyde d'hydrogène est obtenue à l'aide des nanoparticules d'YVO_4:Eu, qu'elles soient en solution (détection de H_2O_2 en solution ou en vapeurs) ou déposées sous forme de film (détection de vapeurs de H_2O_2). La détection est observée par le suivi de l'intensité de fluorescence à 617 nm (transition $^5D_0$-$^7F_2$) des particules sous excitation à 270 nm (Figure 77). Celle-ci est diminuée en présence de peroxyde d'hydrogène et le phénomène de détection n'est pas réversible à l'air.

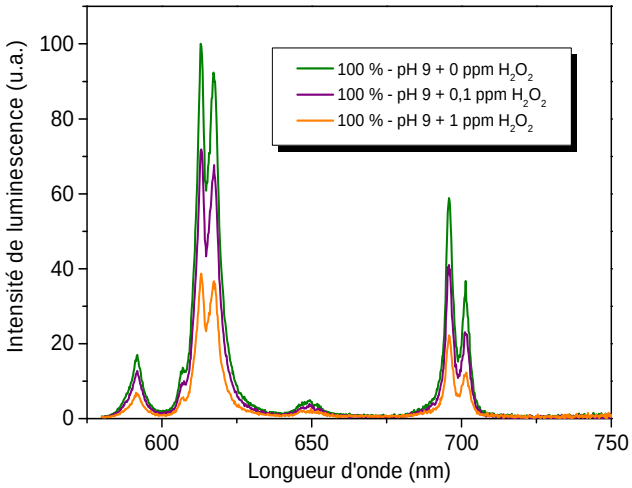

Figure 77. Détection d'une solution de H_2O_2 par une solution de nanoparticules de $EuVO_4$ (100 % - pH 9)

De plus, un phénomène de photoblanchiment est observé sous éclairement UV : l'intensité de fluorescence chute de manière irréversible (voir Figure 98 et chapitres II & III).

Enfin, l'intensité de fluorescence des films de nanoparticules varie avec l'humidité de l'air auquel ils sont exposés. Par exemple, un balayage du film de nanoparticules par de l'air sec (d'une humidité inférieure à 5 %) entraîne une chute de l'intensité de fluorescence (voir Figure 98 et chapitre III). Ce phénomène est réversible par balayage d'air humide.

2. Hypothèse d'une oxydo-réduction par voie chimique

Le peroxyde d'hydrogène étant un oxydant fort, un phénomène de détection par oxydo-réduction semble probable. Ainsi, en supposant que le peroxyde d'hydrogène intervienne dans le phénomène de détection en tant qu'oxydant, un essai de réduction des particules par de l'hydrochlorure d'hydroxylamine ou de l'hydrazine est effectué suite à une détection de H_2O_2. Les résultats obtenus sont détaillés dans le chapitre III et peuvent être résumés comme suit : un effet très faible du réducteur est observé sur la fluorescence des particules. De plus, les changements de degrés d'oxydation ayant lieu au sein du matériau après détection sont limités (voir chapitre IV § 5. et 6.). Ces résultats remettent donc en cause l'hypothèse d'une simple oxydo-réduction par voie chimique. Ainsi, il semble que le phénomène de détection se déroulant au sein des particules soit différent de celui observé par Casanova *et al.*[76, 97] Dans leur cas, les ions Eu^{3+} sont d'abord photo-réduits en Eu^{2+}, ce qui entraîne une chute de l'intensité de fluorescence, puis les ions Eu^{2+} sont oxydés en Eu^{3+} par le peroxyde d'hydrogène, ce qui provoque un recouvrement de la fluorescence.

Suite à ces observations, une étude plus poussée des phénomènes pouvant se dérouler au sein des nanoparticules est effectuée. Elle est tout d'abord focalisée sur les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission.

3. Etude des spectres d'absorption, d'excitation et d'émission

3.1. Effets de filtre

Lors de l'étude des performances de détection par fluorescence, des effets de filtre peuvent perturber les résultats. En effet, un composé qui absorberait aux longueurs d'onde d'excitation des particules limiterait son excitation et donc l'émission mesurée. De même, un composé absorbant à leurs longueurs d'onde d'émission diminuerait l'intensité de fluorescence mesurée. Afin de s'assurer que ces effets de filtre n'ont pas lieu dans le cas de l'exposition des matériaux sensibles à H_2O_2, les spectres d'absorption d'une solution colloïdale de nanoparticules de $EuVO_4$, de la même solution après ajout de H_2O_2, et de H_2O_2 seul sont étudiés (Figure 79, haut).

La Figure 79 montre une légère modification du spectre d'absorption d'une solution colloïdale de nanoparticules $EuVO_4$ lors de l'ajout en solution de 117 ppm de peroxyde d'hydrogène. Cette faible augmentation à 271 nm peut être attribuée à l'absorption propre à H_2O_2 et non pas à un effet de H_2O_2 sur les particules. Il s'agit donc bien d'un faible effet de filtre. Il est considéré négligeable vis-à-vis des résultats en détection.

3.2. Recherche du lieu d'action de H_2O_2

Afin de mieux appréhender le mécanisme de détection, il est primordial de savoir à quel niveau le peroxyde d'hydrogène agit. L'excitation des ions Eu^{3+} peut s'effectuer de deux façons :

- excitation des groupements vanadate entre 250 et 320 nm, suivie d'un transfert aux ions europium qui émettent ;
- excitation directe des ions europium qui émettent.

Les tests de détection ont précédemment toujours été effectués en excitant les particules dans l'UV à 270 nm, donc en excitant les groupements vanadate. Ainsi, il n'est pas évident d'évaluer à quel niveau le peroxyde d'hydrogène agit. Les différentes possibilités envisageables sont représentées sur la Figure 78 : une action sur les groupements vanadate VO_4^{3-} (en A sur la Figure 78), sur les ions europium Eu^{3+} (en C), sur le transfert d'énergie entre ces derniers (en B), à la fois sur les trois…

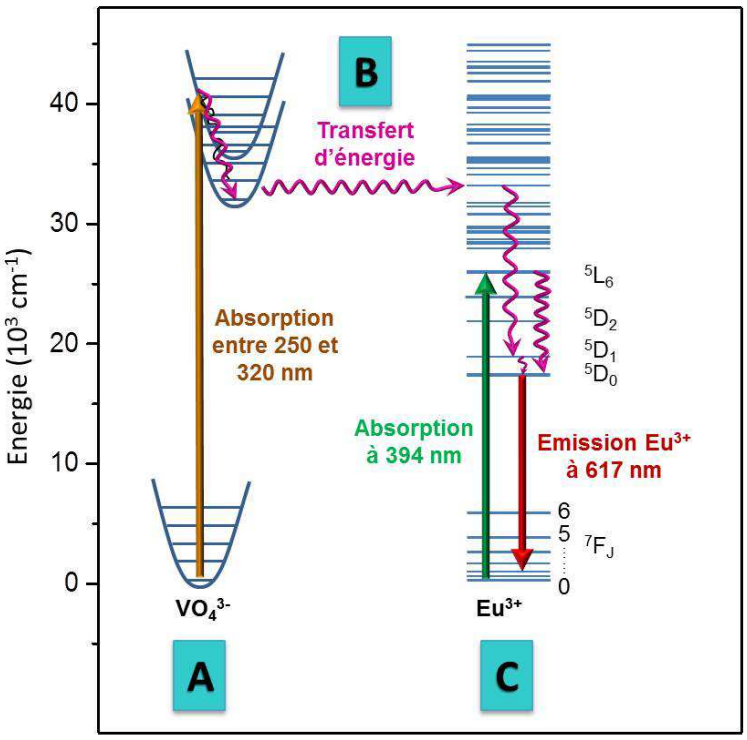

Figure 78. Schéma partiel des niveaux d'énergie de YVO_4:Eu avec les différents lieux d'action de H_2O_2 envisageables (A, B et C)

Afin d'étudier les éventuels effets de H_2O_2 sur les vanadates (en A), l'absorption est étudiée (Figure 79). En effet, la bande large observable entre 250 et 320 nm sur le spectre d'absorption des particules est caractéristique du transfert de charge O-V des groupements VO_4^{3-}. Ainsi, l'étude de l'absorption des particules en présence de H_2O_2 donne des informations sur le réseau de vanadates. Comme indiqué dans la partie précédente, seul un faible effet de filtre est observé lors de l'ajout de H_2O_2 en solution, sans modification significative de l'intensité de la bande de transfert de charge O-V. L'effet de H_2O_2 sur les vanadates (au niveau A de la Figure 78) est donc négligeable. Le peroxyde d'hydrogène intervient donc au niveau du transfert d'énergie entre vanadates et europiums et/ou au niveau des ions europium.

Pour comparaison, l'effet des mêmes concentrations de H_2O_2 sur les spectres d'excitation et d'émission des particules est également présenté (Figure 79).

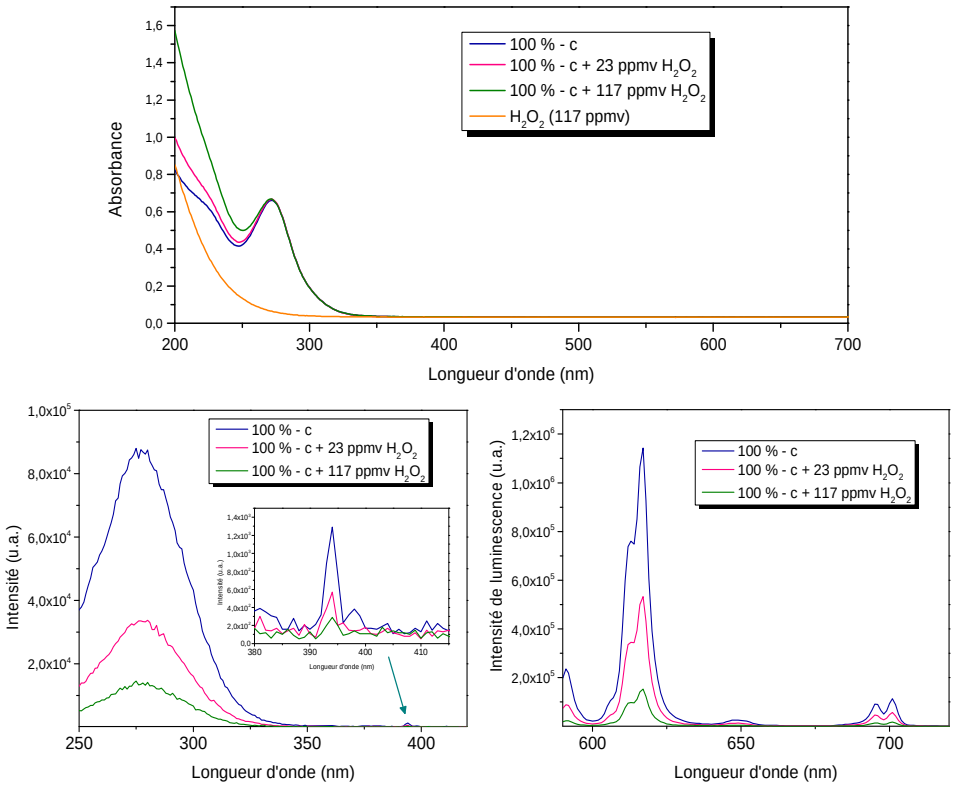

Figure 79. Spectres d'absorption (haut), d'excitation (gauche, λ_{em} = 617 nm) et d'émission (droite, λ_{exc} = 617 nm) d'une solution de nanoparticules $EuVO_4$ (100 % - c) avant et après ajout de 23 et 117 ppmv de $H_2O_{2(l)}$

Pour les mêmes concentrations de H_2O_2 en solution, l'effet sur le spectre d'émission de la solution colloïdale est très marqué. Ainsi, H_2O_2 entraîne une diminution du rendement quantique de l'émission.

La bande entre 250 et 320 nm du spectre d'excitation est impactée par le peroxyde d'hydrogène de la même manière que le spectre d'émission. Cet effet est attribuable directement au mode d'acquisition du spectre d'excitation. En effet, le spectre d'excitation représente les intensités d'émission pour différentes longueurs d'onde d'excitation. Ainsi, lorsque l'émission est moins intense, l'intensité du spectre d'excitation est également diminuée. Ceci ne constitue donc pas une preuve que le transfert entre vanadates et europiums est modifié. Il est néanmoins observable sur le spectre d'excitation que l'intensité du pic à 394 nm (excitation directe des ions europium via les transitions $^7F_{0,1}$-$^5L_6$, sans transfert d'énergie) est également impactée par le peroxyde d'hydrogène. La faible intensité à 394 nm ne permet pas de conclure de manière définitive mais cette observation tend à montrer que H_2O_2 a un effet au niveau des ions europium (en C sur la Figure 78). Cette hypothèse est étudiée dans le paragraphe suivant.

3.2.1 Rôle du transfert vanadates-europiums dans le mécanisme de détection

Afin de statuer sur l'importance du transfert d'énergie entre les vanadates et les europiums, un test de détection en phase liquide est effectué en excitant les nanoparticules à 394 nm (Figure 80 et insert de la Figure 79). Ainsi, les ions europium sont directement excités via les transitions $^{7}F_{0,1}$-$^{5}L_{6}$ (représentées en vert sur la Figure 78), sans transfert d'énergie entre VO_4^{3-} et Eu^{3+}. Si l'intensité de fluorescence est modifiée alors que le transfert d'énergie n'a pas lieu, il sera possible de conclure que le transfert d'énergie n'est pas impliqué dans le phénomène de détection de H_2O_2, ou du moins qu'il n'est pas le seul phénomène impliqué.

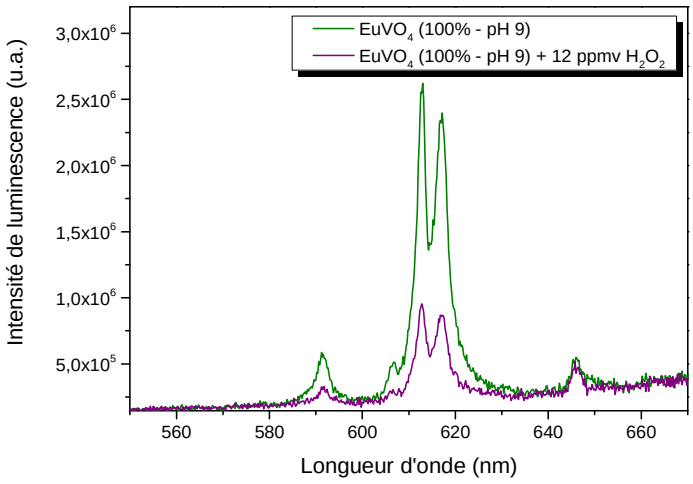

Figure 80. Test de détection en phase liquide avec une solution de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) et 12 ppmv de H_2O_2 en excitant directement l'europium à 394 nm

La Figure 80 montre que la détection de H_2O_2 est possible en excitant directement les ions europium à 394 nm, sans transfert des vanadates aux europiums. Ainsi, le transfert d'énergie n'est pas nécessaire pour détecter H_2O_2. Il participe peut-être à la détection mais n'en a donc pas l'entière responsabilité. Cette conclusion est confirmée par l'étude de la durée de vie de fluorescence de l'europium dans le paragraphe suivant.

Le mécanisme de détection de H_2O_2 ne touche pas les vanadates ni le transfert d'énergie entre vanadates et europiums. Le peroxyde d'hydrogène semble donc avoir une action au niveau des ions Eu^{3+}.

4. Etude de la durée de vie de fluorescence

Les procédés de quenching peuvent se dérouler à partir de l'état excité (quenching dynamique) ou de l'état fondamental (quenching statique : formation de complexes par exemple). Dans le cas du quenching statique, la diminution de l'intensité de fluorescence est due à la réduction de la population de molécules excitables. Dans le cas du quenching dynamique, la durée de vie de fluorescence de l'état excité est diminuée.

Afin de déterminer la nature du quenching, la durée de vie de fluorescence du niveau $^5D_0$ de l'europium est étudiée avant et après exposition à H_2O_2 (Figure 81). Pour cela, de la poudre de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) est déposée sur une lame de verre. Une première mesure de durée de vie est effectuée avec une longueur d'onde d'excitation de 270 nm. La poudre est ensuite exposée à des vapeurs de H_2O_2 (de concentration comprise entre 50 et 150 ppm), pendant quelques minutes. Enfin, une seconde mesure de durée de vie de fluorescence est effectuée.

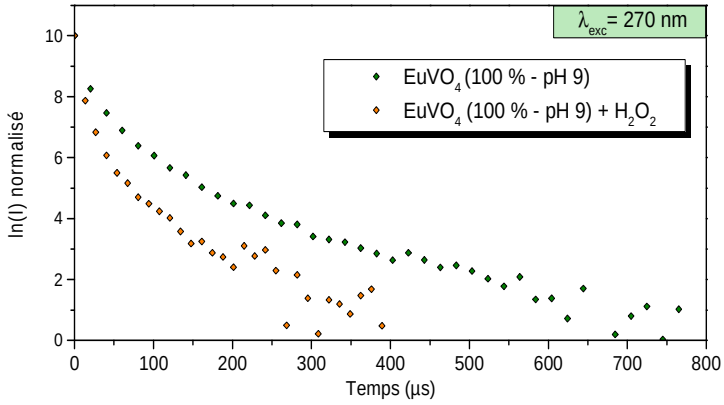

Figure 81. Durées de vie de fluorescence : ln(I)=f(t) d'une poudre de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) avant et après exposition à H_2O_2 (λ_{exc} = 270 nm)

La Figure 81 met clairement en évidence un effet de H_2O_2 sur la durée de vie de fluorescence aux temps courts. Elle passe d'environ 34 µs à 9 µs. Ainsi, un phénomène de quenching dynamique a lieu au sein des nanoparticules YVO_4:Eu lors de l'exposition au peroxyde d'hydrogène. L'effet est plus marqué aux temps courts, ce qui laisse penser à un transfert d'énergie.

L'expérience suivante a pour but d'établir si le transfert d'énergie entre ions vanadate et europium est indispensable à la détection de H_2O_2 et donc au phénomène de quenching dynamique de la fluorescence. L'étude de la durée de vie de fluorescence est poursuivie en excitant directement les ions europium à 530 nm, sans transfert d'énergie entre vanadates et europiums. Les courbes ln(I) = f(t) obtenues avant et après exposition à H_2O_2 sont présentées sur la Figure 82.

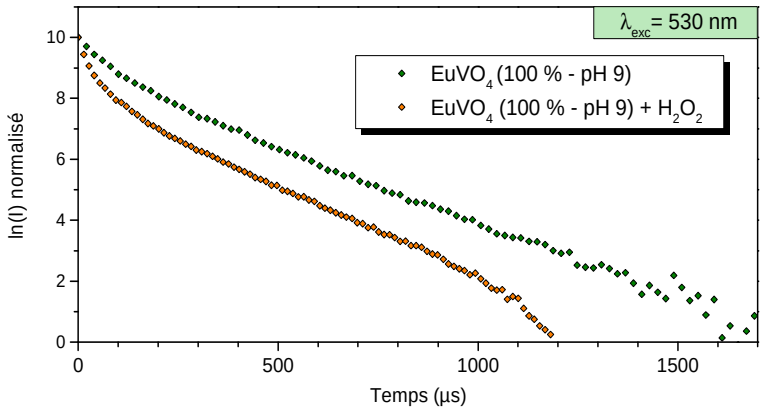

Figure 82. Durées de vie de fluorescence : ln(I)=f(t) d'une poudre de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) avant et après exposition à H_2O_2 (λ_{exc} = 530 nm)

Une diminution marquée de la durée de vie de fluorescence de Eu^{3+} est également observée après exposition à H_2O_2 lors d'une excitation directe des ions europium. La durée de vie de fluorescence aux temps courts chute de 85 à 45 µs. Ainsi, même sans transfert d'énergie entre vanadates et europiums, un quenching dynamique a lieu lors de l'exposition à H_2O_2. Le mécanisme de détection ne peut donc être associé à un effet du peroxyde sur le transfert d'énergie.

De plus, pour les deux longueurs d'onde d'étude, l'effet de H_2O_2 est plus marqué aux temps courts, ce qui montre qu'un transfert est impliqué dans la chute de la durée de vie. Ainsi, il est possible que l'effet plus marqué aux temps de vie courts soit associé à un quenching du même type que le quenching induit par les ions hydroxyles de surface.

Enfin, il est à noter que la durée de vie de fluorescence est plus faible sous excitation à 270 nm qu'à 530 nm. Or, sous excitation UV, le rayonnement est majoritairement absorbé en surface : le rayonnement n'est pas aussi pénétrant à 270 nm qu'à 530 nm et est plus sensible aux effets de surface. Il est donc possible que des hydroxyles de surface, connus pour être l'une des sources de diminution du rendement quantique de fluorescence des nanoparticules, soient responsables de cette différence.[91]

Il est observé que les nanoparticules ayant une teneur faible en europium (de 0 à 30 %) ne détectent pas de manière satisfaisante le peroxyde d'hydrogène (voir chapitre III). Il est intéressant d'étudier la durée de vie de fluorescence de ces matériaux afin de confirmer le lien entre sensibilité en détection et diminution de la durée de vie. La durée de vie de fluorescence du matériau $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ est donc mesurée avant et après exposition à H_2O_2 et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 83.

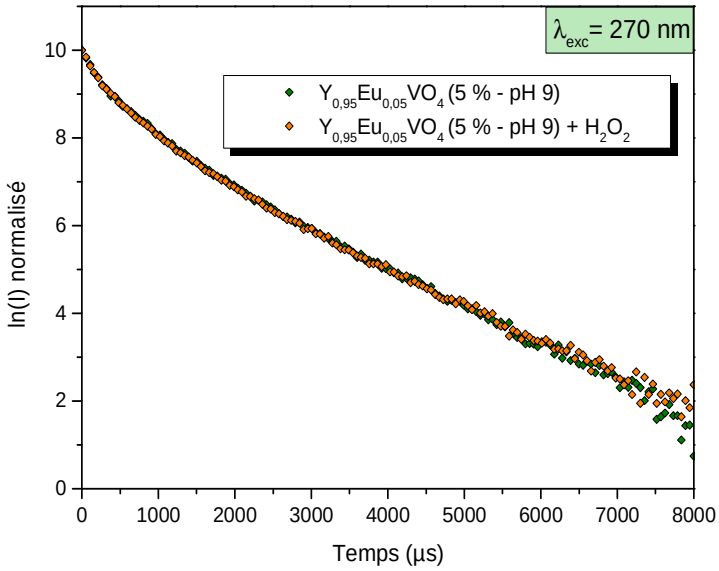

Figure 83. Durées de vie de fluorescence : ln(I)=f(t) d'une poudre de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - pH 9) avant et après exposition à H_2O_2 (λ_{exc} = 270 nm)

La durée de vie de fluorescence de l'europium des nanoparticules $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ est de 460 µs et n'est pas ou peu modifiée par H_2O_2. Cette observation permet donc d'établir un lien entre les propriétés optiques et les résultats de détection.

Les matériaux synthétisés par la méthode D (avec traitement micro-ondes) présentent une sensibilité accrue par comparaison avec les matériaux synthétisés par la méthode C (dont les durées de vie sont étudiées sur la Figure 81 et la Figure 82). Ainsi, la diminution de leur durée de vie de fluorescence lors de l'exposition à H_2O_2 est également étudiée (Figure 84).

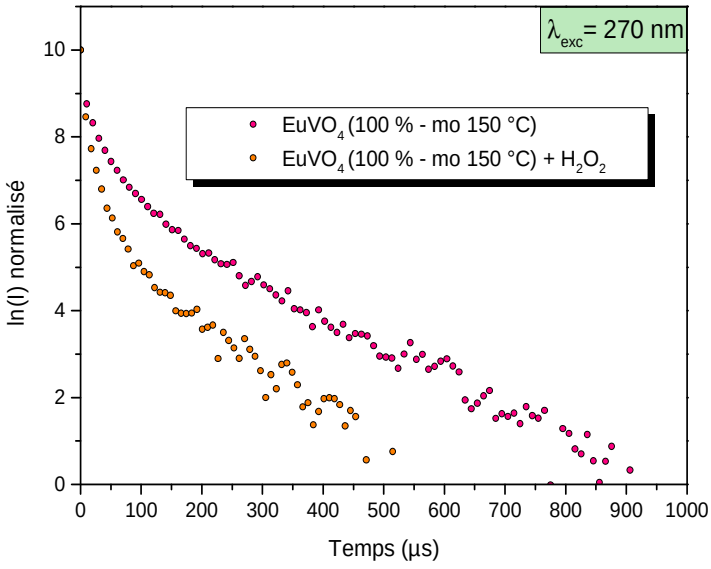

Figure 84. Durées de vie de fluorescence : ln(I)=f(t) d'une poudre de $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C) avant et après exposition à H_2O_2 (λ_{exc} = 270 nm)

Dans le cas du matériau $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C) synthétisé au four micro-ondes, la durée de vie de fluorescence chute de 34 µs à 12 µs. Cette diminution est légèrement plus faible que celle observée pour le matériau $EuVO_4$ (100 % - pH 9) synthétisé par la méthode C (chute de 34 µs à 9 µs), ce qui n'est pas en accord avec la sensibilité accrue de $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C) observée lors des tests de détection. Cependant, l'absence de contrôle de la concentration des vapeurs de H_2O_2 auxquelles les nanoparticules ont été exposées ne permet pas de comparer de manière précise les durées de vie après exposition. En outre, la meilleure sensibilité des matériaux traités au four micro-ondes est peut-être attribuable à l'organisation et la porosité du film. En effet, la plus grande stabilité de la solution obtenue par la méthode D contribue à la formation d'un film mieux organisé, et donc à l'obtention d'une plus grande surface accessible qui facilite les interactions nanoparticules-vapeurs. La meilleure sensibilité des matériaux élaborés par la méthode D (micro-ondes) n'est donc peut-être pas directement liée aux propriétés optiques des particules. Cependant, la photostabilité de ces particules (voir chapitre 3) participe également à l'obtention d'une meilleure sensibilité. Un lien étroit reste donc établi entre sensibilité et propriétés optiques. Il est également conclu que pour toutes les méthodes de synthèse le mécanisme de détection est similaire et implique une diminution de la durée de vie de fluorescence de l'europium.

Un phénomène de quenching dynamique a lieu au sein des nanoparticules YVO_4:Eu lors de l'exposition au peroxyde d'hydrogène. Ainsi, le mécanisme de détection implique l'état excité de l'europium et probablement un transfert d'énergie à partir de cet état. L'étude de l'impact du peroxyde d'hydrogène sur la durée de vie de fluorescence semble refléter les performances en sensibilité des tests de détection. Seule la meilleure sensibilité des matériaux traités au four micro-ondes n'est pas réellement prédictible au vu de l'étude de la durée de vie. Il serait intéressant d'étudier la durée de vie sous exposition à H_2O_2 en contrôlant finement la concentration du peroxyde afin de pouvoir conclure sur l'apport éventuel de la stabilité des solutions et donc de la structuration des films.

L'étude du mécanisme de détection est poursuivie par l'étude de la surface des nanoparticules.

5. Etude de la surface des nanoparticules

Un intérêt particulier est porté à l'étude de la surface en raison de son évidente importance dans la détection de vapeurs par un film de nanoparticules (interface solide-gaz). Ainsi, les nanoparticules sont analysées par spectroscopie infrarouge de réflexion absorption

par modulation de polarisation (PM-IRRAS) et spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS). Le but est de mettre en évidence l'éventuelle induction de modifications de surface par le peroxyde d'hydrogène. Egalement, l'effet des UV sur la surface (lors du photoblanchiment) est étudié.

5.1. XPS

Un film de nanoparticules de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ (50 %) déposé sur un substrat Arrandee est analysé par XPS avant et après exposition à des vapeurs de H_2O_2 (à forte concentration). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 85.

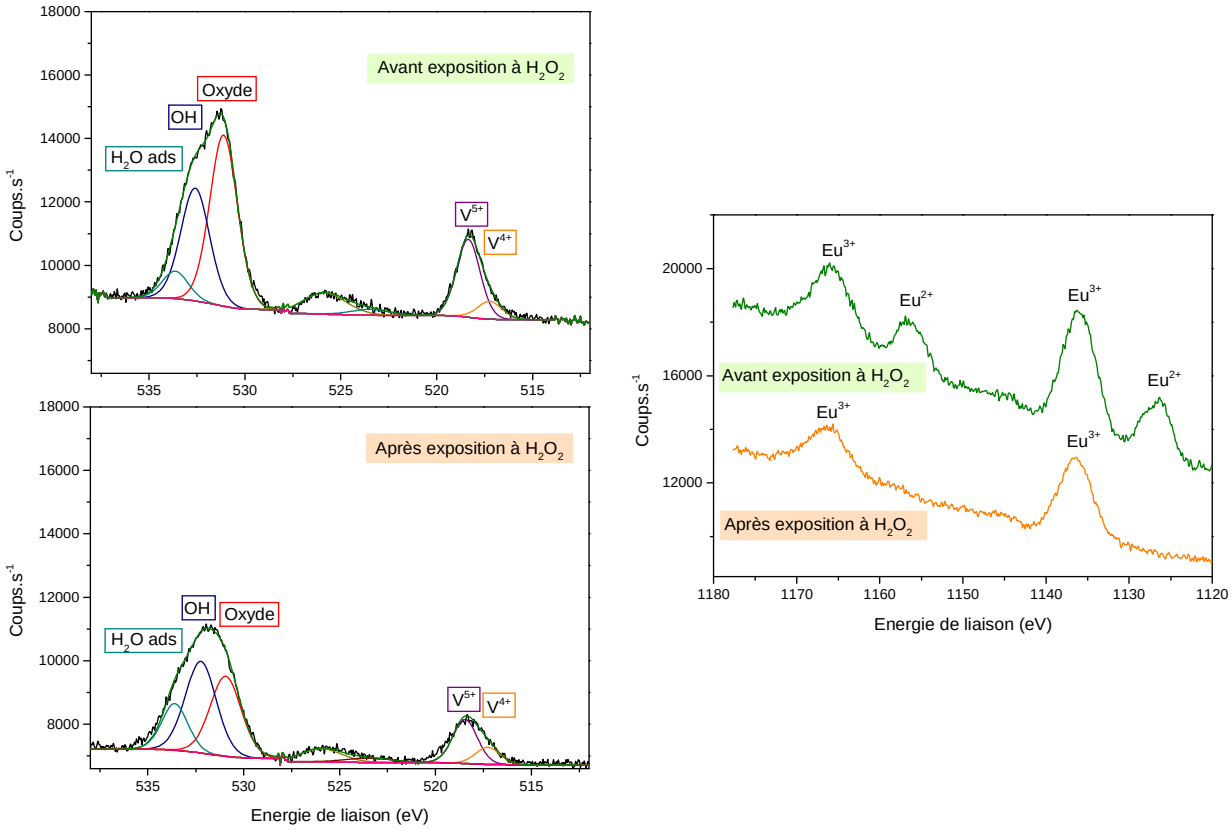

Figure 85. XPS du matériau $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ (50 %)

L'analyse XPS de la surface des particules $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ (50 %) met en évidence la présence d'eau adsorbée, de groupements –OH, de V^{5+}, de V^{4+}, d'Eu^{3+} et d'Eu^{2+}. Il est à noter que pour les métaux sensibles à la réduction, l'XPS peut induire des variations d'état d'oxydation. La technique ne permet donc qu'une quantification relative. Concernant la présence de V^{4+}, la spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) fait foi. Si les ions V^{4+} ne sont pas observés par RPE, c'est qu'ils sont associés à la manipulation de spectroscopie de photoélectrons par rayons X.

La quantité de groupements –OH de surface est augmentée après exposition aux vapeurs de peroxyde d'hydrogène. La quantité d'eau adsorbée est également plus grande et la

quantité de V^{4+} paraît croître légèrement. L'effet du peroxyde d'hydrogène sur les ions Eu^{2+} est important : les pics correspondant disparaissent après l'exposition. Les ions Eu^{2+} semblent donc être oxydés par les vapeurs de H_2O_2, ce qui n'est pas le cas pour les ions V^{4+}. La présence de V^{4+} et de Eu^{2+} est intéressante pour la compréhension du phénomène de détection qui pourrait impliquer les défauts de structure des particules. De plus, elle est associée à des lacunes d'oxygène pour conserver une charge globale neutre. Ces défauts seront étudiés plus en détails dans la partie suivante.
Quant aux groupements –OH de surface, ils sont connus pour être l'une des sources de diminution du rendement quantique de fluorescence des nanoparticules.[91] Ils participent donc peut-être au quenching de la luminescence observé lors de l'exposition. De plus, la faiblesse de la durée de vie de fluorescence sous excitation UV (rayonnement sensible aux effets de surface) par comparaison à celle obtenue sous excitation à 530 nm (rayonnement plus pénétrant) peut être expliquée par leur présence (voir partie précédente).

La surface du matériau $EuVO_4$ (100 % - pH 9) est également analysée par XPS avant et après exposition au peroxyde d'hydrogène mais aussi avant et après exposition à des UV qui provoquent le photoblanchiment des particules. L'objectif est de mettre en évidence un éventuel changement de degré d'oxydation lors du photoblanchiment.

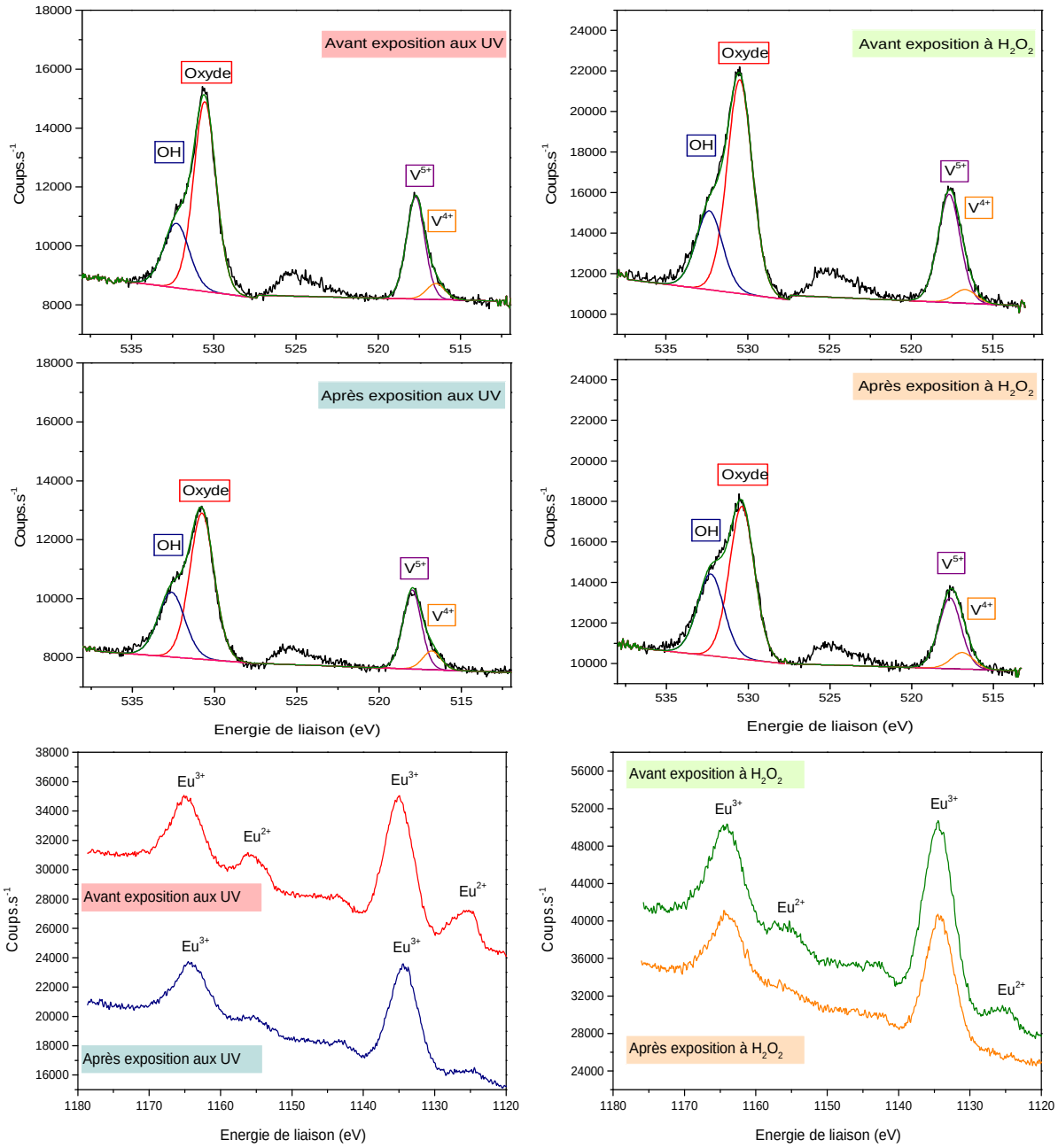

Figure 86. XPS du matériau $EuVO_4$ (100 % - pH 9) : modifications engendrées par l'exposition aux UV ou à H_2O_2

Comme pour les particules $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$, l'analyse de la surface des particules de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) met en évidence la présence d'eau adsorbée, de groupements –OH, de V^{5+}, d'Eu^{3+} et d'Eu^{2+}. La quantité de groupements –OH de surface est plus importante après exposition aux vapeurs de peroxyde d'hydrogène. La présence de V^{4+} est visualisée sur la Figure 86 mais ce n'est pas le cas pour tous les échantillons. En effet, la même mesure a été effectuée sur un second échantillon de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) pour lequel la présence de V^{4+} n'est pas mise en évidence. Il semblerait donc que des problèmes de reproductibilité de synthèse persistent. Cette observation est en accord avec les résultats de l'étude de la

photostabilité (chapitre III) qui montrent une mauvaise reproductibilité du comportement des films sous exposition UV. Il est donc possible de conclure que les défauts de surface de type V^{4+} ne sont pas responsables de la détection de H_2O_2 mais qu'ils participent peut-être au photoblanchiment.

L'exposition aux UV des nanoparticules entraîne une légère diminution du nombre d'ions Eu^{2+} en surface. Cette diminution est plus marquée lors de l'exposition des particules au peroxyde d'hydrogène puisqu'alors les pics disparaissent.

Les particules $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C) obtenues par la méthode D sont aussi caractérisées par XPS afin de mieux comprendre les différences observées en détection ou concernant la photostabilité.

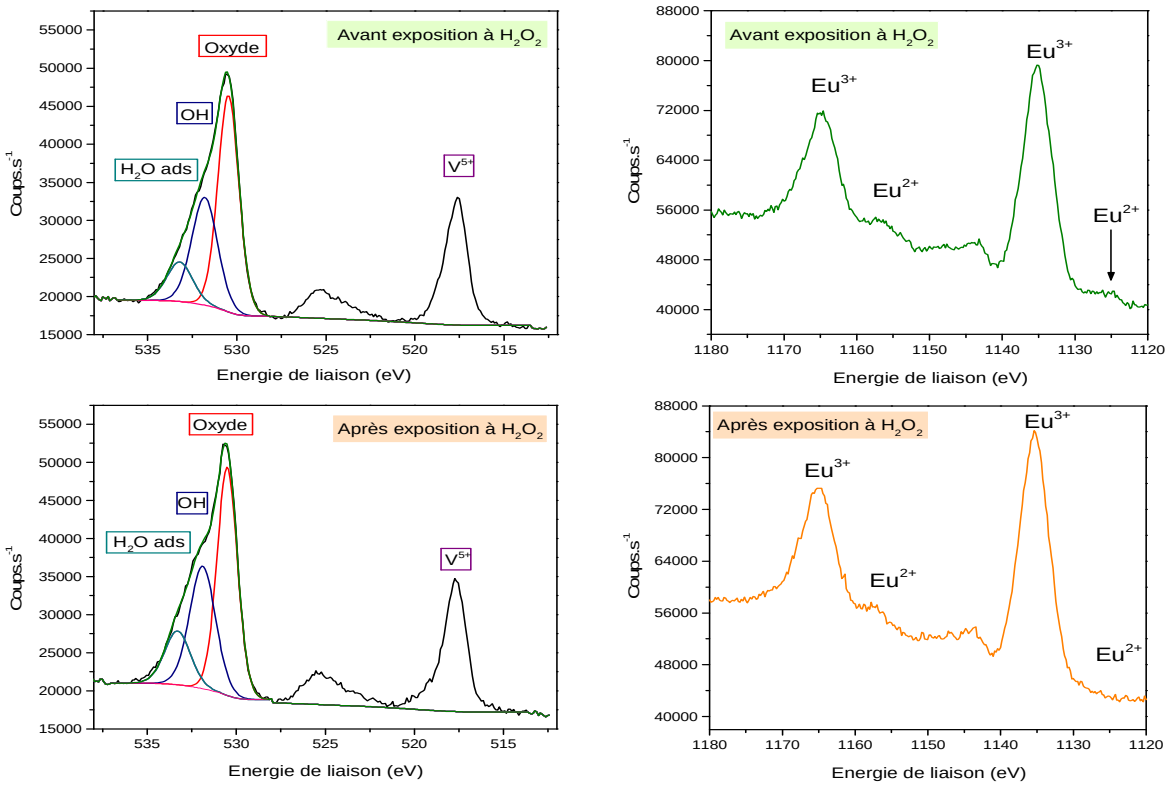

Figure 87. XPS du matériau $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C)

De manière similaire aux cas précédents, l'XPS des particules de $EuVO_4$ (100 % - mo 150 °C) met en évidence la présence d'eau adsorbée, de groupements –OH, de V^{5+} et d'Eu^{3+}. La surface ne présente pas d'ions V^{4+} et le nombre d'ions Eu^{2+} de surface est beaucoup plus faible que pour les autres méthodes. Cette fois encore, les pics de ces derniers disparaissent après exposition aux vapeurs de H_2O_2. Le nombre de défauts pourrait donc être plus faible pour ces particules.

Le rapport des pourcentages atomiques relevés par XPS $\frac{[H_2O_{ads} + OH^-]}{[O^{2-}]}$ est comparé avant et après exposition pour les matériaux $EuVO_4$ des méthodes C et D (100 % - pH 9 et 100 % - mo 150 °C).

Matériau	$\frac{[H_2O_{ads} + OH^-]}{[O^{2-}]}$ avant exposition à $H_2O_{2(g)}$	$\frac{[H_2O_{ads} + OH^-]}{[O^{2-}]}$ après exposition à $H_2O_{2(g)}$
100 % - pH 9	1	1,14
100 % - mo 150 °C	0,84	0,98

Tableau 14. Concentration des hydroxyles en surface des nanoparticules

L'étude de la surface des nanoparticules par XPS montre un nombre de groupements hydroxyle de surface plus faible pour les particules traitées au four micro-ondes (100 % - mo 150 °C) que pour celles synthétisées par la méthode C (100 % - pH 9). Or, les groupements –OH diminuent la probabilité de transition radiative (et donc le rendement quantique) des particules. Ainsi, l'augmentation du rendement quantique observée pour la méthode D pourrait être liée à leur concentration plus faible.

5.2. PM-IRRAS

Les modifications de surface lors de l'exposition à H_2O_2 sont également étudiées par PM-IRRAS. Les spectres obtenus pour un film de $EuVO_4$ (100 % - c) avant et après exposition à des vapeurs de H_2O_2 (à forte concentration) sont présentés sur la Figure 88.

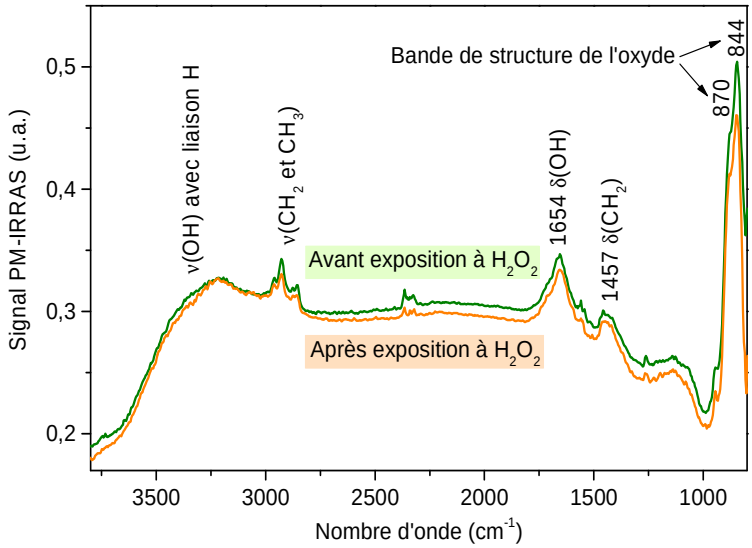

Figure 88. Spectres PM-IRRAS de $EuVO_4$ (100 % - c) acquis avant et après exposition à H_2O_2

La bande large à 3300 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'allongements de OH (eau adsorbée et groupements OH de surface), les bandes à 2930 cm^{-1} à celles de CH_2 et CH_3. Les bandes à 1457 et 1654 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation (δ) de CH_2 et de OH (eau adsorbée) alors que les bandes de structure de l'oxyde sont présentes à 870 et 884 cm^{-1}.
Le spectre PM-IRRAS obtenu après exposition à H_2O_2 ne diffère nullement du spectre acquis avant exposition. Ces résultats ne nous permettent donc pas de mieux comprendre le phénomène de détection.

Les modifications observées sur la surface des particules après exposition aux vapeurs de peroxyde d'hydrogène concernent principalement les ions Eu^{2+}. Ces derniers ne sont plus observés après exposition, ce qui montre qu'ils ont probablement été oxydés en Eu^{3+}. De plus, la quantité de groupements –OH de surface est augmentée après exposition. Cette observation est logique mais peut influer sur la fluorescence puisque les groupements –OH sont des quenchers de la fluorescence des particules.

L'étude des mécanismes de détection, de photoblanchiment et de modulation de l'intensité de fluorescence par l'humidité de l'air est poursuivie via la caractérisation des défauts des particules.

6. Etude des défauts de structure

Après une très longue exposition de la poudre de nanoparticules de YVO_4:Eu à de fortes concentrations en H_2O_2, une légère coloration jaune de la poudre apparaît. Cette coloration rappelle la coloration du matériau massif qui est attribuée à la présence de lacunes d'oxygène, de lacunes de vanadium ou d'ions vanadium de degré d'oxydation inférieur à 5.[115-116]
De plus, Casanova souligne dans sa thèse l'importance des défauts dans le mécanisme de photoblanchiment et de détection des nanoparticules YVO_4:Eu.[97] La photoréduction des Eu^{3+} décrite dans son manuscrit de thèse pourrait être attribuée à la présence de lacunes d'oxygène donneuses d'électrons sous excitation laser. L'amplitude maximale de photoblanchiment (palier) serait liée au nombre de défauts dans la structure : lorsque tous les défauts ont donné leurs électrons aux ions europium trivalents, la photoréduction ne peut plus se poursuivre.
Dans notre cas, le mécanisme est clairement différent puisqu'il ne s'agit pas d'une oxydo-réduction chimique. Cependant, en l'absence d'un mécanisme de détection simple, il est probable que les défauts de structure des nanoparticules soient impliqués. Cette partie est donc consacrée à l'étude de ces défauts.

Parmi les défauts qui peuvent exister au sein des nanoparticules YVO_4:Eu, les lacunes d'oxygène et la présence d'ions Eu^{2+}, V^{4+} et V^{3+} sont les plus probables. En effet, ce sont les défauts les plus rencontrés dans le matériau massif. Des inclusions de phases cristallines différentes se produisent également dans le matériau massif mais elles ne sont pas observées dans notre cas. En outre, des défauts d'antisite existent, causés par la substitution d'ions Y^{3+} par des ions V^{4+}. Il est aussi possible que des impuretés soient présentes dans la structure, entraînant la formation d'autres défauts.

Garces *et al.* ont ainsi montré que la présence d'un ion Si^{4+} dans le matériau massif (sur le site du V^{5+}) induit le piégeage d'un trou et éventuellement la formation d'autres défauts de compensation de charge comme la présence d'un ion vanadium sur le site de l'yttrium ou encore des lacunes d'oxygène.[117]

La présence de centres colorés due à des lacunes d'oxygène dans le matériau YVO_4 massif a été démontrée à de nombreuses reprises et en est une propriété bien connue.[115] Ces lacunes, en induisant un niveau accepteur dans la structure électronique et donc une bande interdite légèrement réduite, sont responsables de l'émission (bande large entre 350 et 600 nm) des cristaux d'YVO_4 non dopés.[116, 118] La présence de lacunes d'oxygène a également été prouvée dans des nanoparticules de YVO_4 par Yang *et al.*[118] Il semble donc raisonnable de considérer que les nanoparticules YVO_4:Eu en contiennent également.

De plus, il est intéressant de noter que les traitements thermiques peuvent augmenter le nombre de défauts de surface des nanoparticules. En effet, Yang *et al.*[118] ont particulièrement étudié les défauts des nanoparticules YVO_4 et l'impact d'un traitement thermique sur leur nombre. Les particules synthétisées à température ambiante sont recouvertes de molécules d'eau physi- et chimi-sorbées (via les groupements –OH) aux cations de surface (Y^{3+}, V^{5+}), ou occupant les sites des lacunes d'oxygène (Figure 89). Yang *et al.* observent que dans une structure cristalline de type zircon, il est facile d'introduire sur la surface des particules un site vanadium non parfaitement coordiné aux oxygènes par traitement thermique.[117-118] En effet, malgré les interactions fortes entre les molécules d'eau et la surface des particules, la majorité des molécules d'eau sont éliminées pendant le recuit (Figure 89). Cette élimination entraîne une altération de l'état de surface et la formation de défauts supplémentaires impliquant principalement l'oxygène. Ainsi, la concentration en défauts de type lacune d'oxygène est augmentée avec le traitement thermique malgré la plus grande cristallinité des particules. Dans notre cas, aucun recuit n'est effectué mais le traitement au four micro-ondes a un impact sur l'état de surface et il est probable qu'il entraîne la formation de tels défauts.

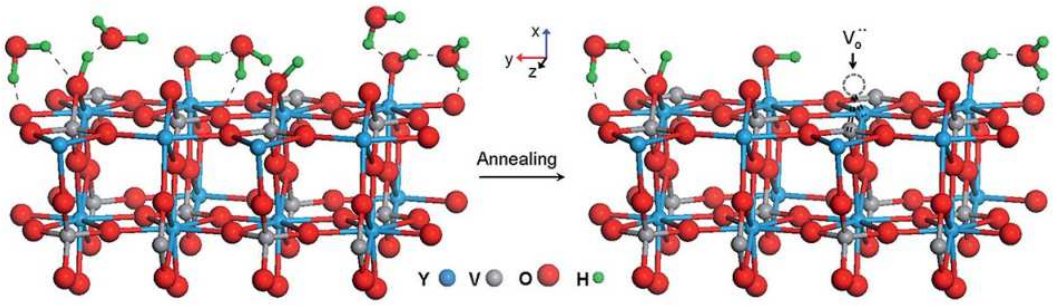

Figure 89. Schéma proposé par Yang et al.[118] sur le comportement des molécules d'eau sur la surface (100) des nanocristaux de YVO_4

Les charges des défauts sont définies par rapport au cristal idéal. Elles sont appelées charges efficaces q_e. La charge efficace d'un élément de structure est la différence entre sa charge réelle (q_r) et la charge qu'il aurait dans le cristal idéal (charge normale q_n) :

$$q_e = q_r - q_n$$

Les défauts sont représentés selon la notation de Kröger-Vink.[119-120]
Un défaut ponctuel se note donc $\mathrm{X}_{\mathrm{Y}}^{\mathrm{q_e}}$ avec :

- X la nature chimique, «e» pour un électron libre, «*V*» pour une lacune (l'élément vanadium est noté V), «h» pour un trou ;
- Y la position dans une structure idéale, soit le nom de l'atome ou de l'ion qu'il remplace, soit «i» pour interstitiel ;
- q_e la charge efficace, une apostrophe «'» pour une charge efficace négative, un point «•» pour une charge efficace positive, rien ou une croix «×» pour une charge neutre.

Pour résumer, il est donc probable que des associations telles que celles d'un ion Eu^{2+} et d'une lacune d'oxygène $V_{\mathrm{O}}^{\bullet}$, d'un ion V^{4+} et d'une lacune d'oxygène $V_{\mathrm{O}}^{\bullet}$, d'un ion V^{3+} et d'une lacune d'oxygène $V_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}$, de lacunes de vanadium $V_{\mathrm{V}}^{''''}$ et de lacunes d'oxygènes $V_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}$ ou d'une impureté et de divers défauts, soient présentes au sein des nanoparticules YVO_4:Eu. Les ions Y^{3+} peuvent également être substitués par des ions V^{4+}. Selon la notation de Kröger-Vink, les défauts les plus probables peuvent donc être décrits comme :

$$\mathrm{Eu}_{\mathrm{Eu}}^{\times} \leftrightarrow \mathrm{Eu}_{\mathrm{Eu}}^{\prime} + V_{\mathrm{O}}^{\bullet}$$

$$\mathrm{V}_{\mathrm{V}}^{\times} \leftrightarrow \mathrm{V}_{\mathrm{V}}^{\prime} + V_{\mathrm{O}}^{\bullet}$$

$$V_V^{\times} \leftrightarrow V_V'' + V_O^{\bullet\bullet}$$

$$2\,V_V^{\times} \leftrightarrow 2\,V_V'''' + 5\,V_O^{\bullet\bullet}$$

$$\emptyset \leftrightarrow Si_V' + h^{\bullet}$$

$$\emptyset \leftrightarrow V_Y^{\bullet} + Y_V'$$

Ces considérations nous ont amenés à étudier la présence de défauts. Pour cela, la présence d'ions V^{4+} et Eu^{2+} est étudiée par résonance paramagnétique électronique (RPE) et fluorescence, puis les défauts de type lacune d'oxygène sont recherchés par thermoluminescence. Les défauts liés à l'yttrium sont négligés car ils ne peuvent être présents dans les particules $EuVO_4$ qui sont les plus performantes en détection.

6.1. RPE

La spectroscopie par résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique très sensible permettant de mettre en évidence la présence d'électrons non appariés dans des solides, des liquides ou des gaz, et de déterminer l'environnement de ces derniers. Dans le cadre de cette étude, les mesures RPE sont effectuées afin de caractériser les défauts de structure des nanoparticules (V^{4+}, lacunes) et de mettre en évidence un éventuel changement de degré d'oxydation du vanadium avec l'exposition à H_2O_2 ou pendant le photoblanchiment.

Une poudre de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) est tout d'abord étudiée à 115 K. La spectroscopie RPE de cette dernière ne montre pas la présence d'espèces possédant des électrons non appariés. L'effet des UV (photoblanchiment) sur la poudre est ensuite étudié. Pour mieux analyser les particules pendant le photoblanchiment, l'idéal est que l'excitation des particules ait lieu pendant la mesure. Malheureusement, la manipulation n'est pas aisée à mettre en œuvre : l'introduction d'une fibre optique reliée à une lampe UV dans le tube RPE n'illumine que la poudre présente au contact de la fibre et non pas la totalité de l'échantillon. La RPE de la poudre de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) ne détecte pas d'espèces possédant des électrons non appariés mais la poudre analysée n'est donc probablement que peu exposée aux UV. Une excitation des particules préalablement à la mesure est donc effectuée. Cette fois encore, les mesures ne montrent pas de formation de V^{4+}.

De même, l'ajout de H_2O_2 devrait être fait pendant la mesure et là encore, exposer toute la poudre n'est pas possible car la manipulation a lieu à froid (hélium liquide : 115 K).

Les particules analysées ne sont donc pas forcément exposées. Une goutte de H_2O_2 est donc ajoutée à la poudre dans le tube RPE juste avant l'analyse (Figure 90).

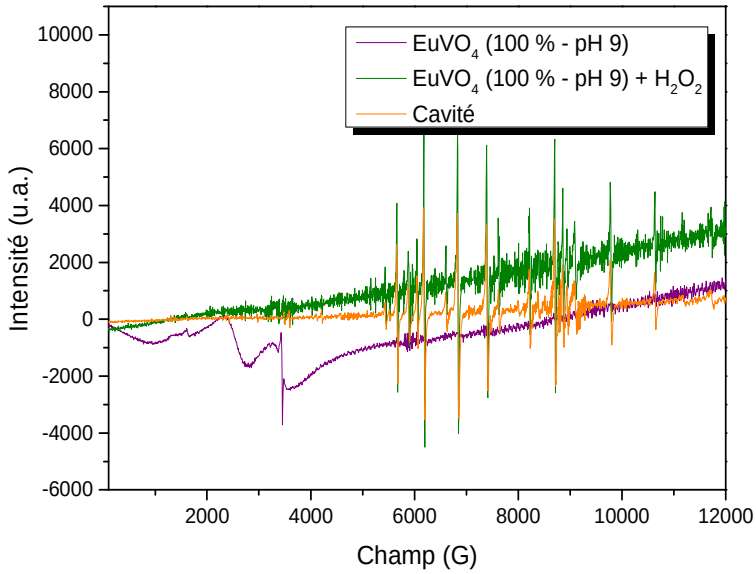

Figure 90. Spectre RPE de la poudre de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) avant et après introduction de H_2O_2 dans le tube

Les signaux observés avant introduction de H_2O_2 pourraient correspondre à un électron piégé dans une lacune et à du Eu^{II} mais il n'est pas possible de conclure de manière certaine. Ils sont associés à un facteur de Landé g de 2,01, ce qui est supérieur au facteur g_e de l'électron libre (g_e = 2,0023). Ainsi, ils ne devraient pas correspondre à du V^{IV} car ce dernier a un facteur $g < g_e$. Cependant, étant donnée la largeur des signaux, la présence de V^{IV} en interaction dipolaire ne peut être exclue. Cette étude des particules par RPE ne permet donc pas de mieux cerner les mécanismes de détection et de photoblanchiment. La fluorescence est ensuite utilisée afin d'étudier le rôle des ions Eu^{2+} dans la détection.

6.2. Fluorescence

La fluorescence des ions Eu^{2+} est étudiée pour deux raisons : d'abord, pour mieux comprendre le phénomène de détection, mais aussi pour comparer les phénomènes se déroulant au sein de « nos » particules et de celles étudiées par Casanova *et al.*[76, 97] Dans leur cas, les ions Eu^{3+} sont d'abord photo-réduits en Eu^{2+} sous excitation laser à 466 nm, ce qui entraîne une chute de l'intensité de fluorescence, puis les ions Eu^{2+} sont oxydés en Eu^{3+} par le peroxyde d'hydrogène, ce qui provoque un recouvrement de la fluorescence. Il est surprenant que les mêmes particules permettent la détection de H_2O_2 avec deux phénomènes de détection qui semblent opposés. Le photoblanchiment serait, dans leur cas, un phénomène photo-induit, *i.e.* qui transite par l'état excité des europiums. La même

expérience est donc effectuée sur nos particules. Une poudre de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5% - pH 9) est irradiée à 466 nm pendant 10 minutes, et le spectre de luminescence (λ_{exc} = 330 nm) est acquis avant et après irradiation (Figure 91). Une longueur d'onde d'excitation de 330 nm est utilisée pour exciter les ions Eu^{2+} et permettre l'observation de leur bande d'émission.

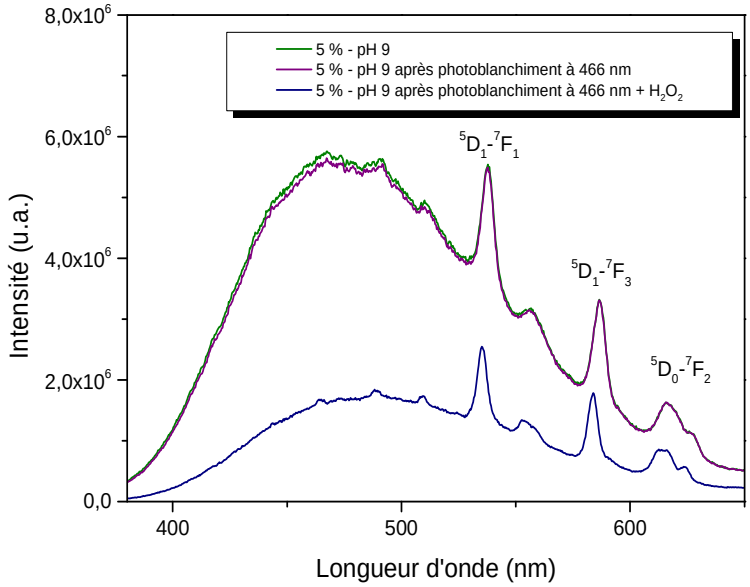

Figure 91. Spectre d'émission (λ_{exc} = 330 nm) de luminescence d'une poudre de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - pH 9) 26 ns après impulsion laser (gate width : 100 ns) avant et après photoblanchiment (10 min, λ_{exc} = 466 nm) et après exposition à H_2O_2 (à forte concentration)

La Figure 91 montre une large bande d'émission présentant un maximum à 465 nm qui est attribuable aux ions Eu^{2+} et des raies fines attribuable aux ions Eu^{3+}. Ce spectre confirme donc les résultats obtenus par XPS. La même expérience est effectuée avec le matériau $EuVO_4$ (100 % - pH 9). Cependant, dans ce cas, la durée de vie de fluorescence de Eu^{2+} est trop courte et l'émission n'est pas observable avec un délai de 26 ns après l'excitation par laser. On peut cependant supposer que des ions Eu^{2+} sont également présents au sein du matériau $EuVO_4$.

La Figure 91 montre également que le photoblanchiment des particules à 466 nm pendant 10 minutes n'induit pas d'augmentation de la concentration des ions Eu^{2+}. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette observation.

Tout d'abord, il est possible que le temps nécessaire à la mise en place de l'expérience (quelques secondes sous exposition à une longueur d'onde de 330 nm) ait suffit à photoréduire les ions Eu^{3+} en Eu^{2+}. Ainsi, le spectre « avant photoblanchiment » serait plutôt un spectre « après photoblanchiment à 330 nm ». Cependant, dans le cas de Casanova, le spectre obtenu avant photoblanchiment ne montre pas d'émission des ions Eu^{2+}. Or, dans notre cas, ces derniers ont été mis en évidence par XPS.

De plus, il est possible que l'excitation appliquée ne soit pas suffisante pour photoblanchir l'échantillon.
Enfin, une autre explication serait que ce phénomène de photoréduction de Eu^{3+} en Eu^{2+} n'ait pas lieu dans notre cas.

Par contre, la Figure 91 semble montrer un effet de H_2O_2 sur les ions Eu^{2+}. Il est difficile de comparer les intensités relatives attribuées aux ions Eu^{2+} et Eu^{3+} avant et après exposition à H_2O_2 car la durée de vie de fluorescence de Eu^{3+} chute avec l'exposition. Il est cependant observé que l'intensité de la bande attribuée aux ions Eu^{2+} devient inférieure à celle du pic à 617 nm de Eu^{3+} après exposition. Il est donc possible qu'une oxydation des ions Eu^{2+} en Eu^{3+} ait lieu au sein des nanoparticules lors de l'exposition à H_2O_2. Tous les ions Eu^{2+} ne seraient cependant pas concernés puisque la bande d'émission qui leur est attribuée est toujours observée après exposition au peroxyde. Il est à noter tout de même que les particules $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ ne sont pas très sensibles à H_2O_2 et que les phénomènes observés sont peut-être exacerbés ou réduits au sein des particules $EuVO_4$.

L'étude des ions Eu^{2+} par fluorescence n'a donc pas permis de mettre en évidence une réduction des ions Eu^{3+} en Eu^{2+} lors de l'exposition des particules à une longueur d'onde de 466 nm. Il est cependant possible qu'une oxydation des ions Eu^{2+} en Eu^{3+} ait lieu lors de l'exposition au peroxyde d'hydrogène.

Les défauts sont également étudiés par thermoluminescence.

6.3. Thermoluminescence

Les lacunes d'oxygènes étant peut-être impliquées dans les phénomènes de photoblanchiment, de détection et de modulation de l'intensité de fluorescence avec l'humidité de l'air, il est important de montrer leur présence. La thermoluminescence est une technique qui peut mettre en évidence un système non-stœchiométrique et prouver la présence de lacunes d'oxygène. Cette expérience a été effectuée sur une poudre de $EuVO_4$ (100 % - pH 9). Les signaux obtenus après 10 min d'irradiation à 365 nm (lampe Hg), avant et après exposition à des vapeurs de peroxyde d'hydrogène à forte concentration (pendant 20 min) sont présentés sur la Figure 92.

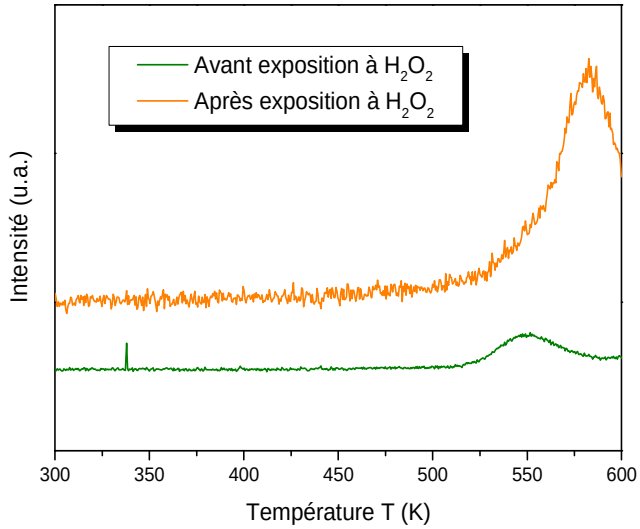

Figure 92. Spectre de thermoluminescence d'une poudre de $EuVO_4$ (100 % - pH 9) avant et après exposition à H_2O_2 (forte concentration)

Un signal de pièges de faible intensité est observé avant exposition à H_2O_2 à 550 K environ. Ils ont une profondeur proche de 1,1 eV (0,002 × T_{max}). Après exposition au peroxyde d'hydrogène, un signal de défaut plus intense apparaît à 585 K, ce qui correspond à une profondeur de pièges d'environ 1,2 eV. Il semblerait donc que le peroxyde d'hydrogène ait une action sur les défauts des particules et qu'il augmente leur quantité. Les pièges observés après exposition correspondent à ceux indiqués dans la littérature pour des lacunes d'oxygène dans $CaMgSi_2O_6$.[121] Cette expérience permet donc de confirmer la présence de lacunes d'oxygène au sein des nanoparticules après exposition à H_2O_2.

La thermoluminescence a mis en évidence la présence de défauts de type lacune d'oxygène au sein des nanoparticules après exposition au peroxyde d'hydrogène. La RPE ne permet pas de conclure de manière certaine : il est possible que les signaux observés correspondent à des ions Eu^{2+} associés à un électron piégé dans une lacune mais la présence d'ions V^{4+} n'est pas exclue. La fluorescence a montré que les particules contiennent des ions Eu^{2+} qui participent peut-être au mécanisme de détection.

7. Mécanisme de formation des particules

Au cours de ces travaux de thèse quelques observations permettant de mieux cerner le mécanisme de formation des particules ont été faites. Fleury *et al.*[100-101] ont proposé un mécanisme de formation des particules d'YVO_4:Eu. Ils ont montré que dans des temps très courts (t < 400 ms) se forme un précipité amorphe et luminescent d'hydroxyde d'yttrium, d'europium et de vanadate. Ce dernier est visible sur les clichés MET de nanoparticules

$Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - pH 10) dont la durée de mûrissement a été limitée à 20 minutes (Figure 93).

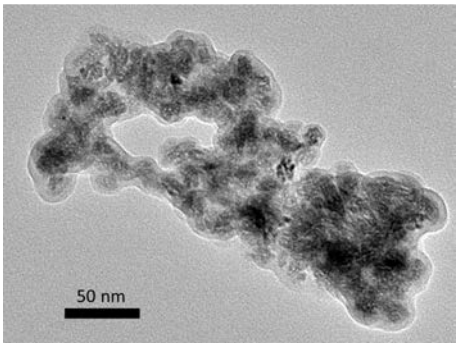

Figure 93. Image MET de nanoparticules $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - pH 10) dont la durée de mûrissement a été limitée à 20 min

De plus, des zones amorphes sont visibles au sein des particules de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - pH 9 et 5 % - pH 11) et pourraient être dues à cet état initial amorphe (Figure 94). Ces zones faiblement cristallisées sont observables entre les grains primaires en forme de bâtonnets de diamètre d'environ 5 nm et de longueur 8 nm, qui semblent s'agréger en structures secondaires.

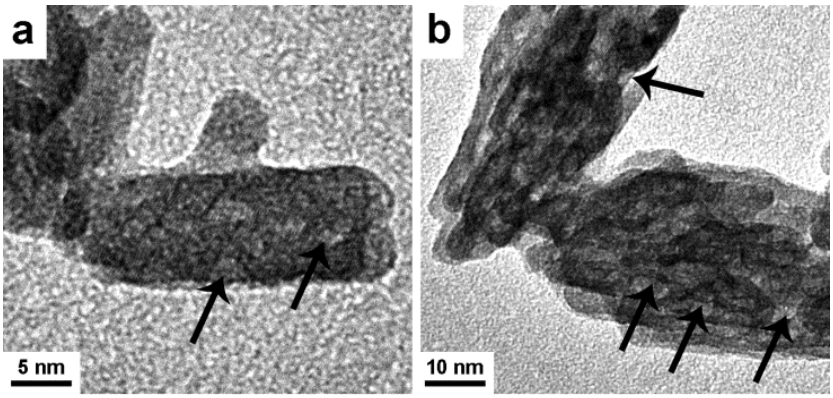

Figure 94. Images METHR de nanoparticules $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ obtenues par la méthode C (5 % - pH 9 et 11) à a) pH 9 et b) pH 11
Les flèches indiquent les zones amorphes au sein des nanoparticules.

D'après Fleury[101], des grains primaires cristallins sont formés par cristallisation des objets amorphes ou à partir de précurseurs en solution. Ils s'agrègent enfin en particules anisotropes. En parallèle de la production des grains primaires, les particules grossissent par ajout de grains libres en solution et par fusion de petits agrégats de grains. Les grains primaires sont particulièrement bien observables sur certains clichés (Figure 95) où les particules ont un aspect de grappe.

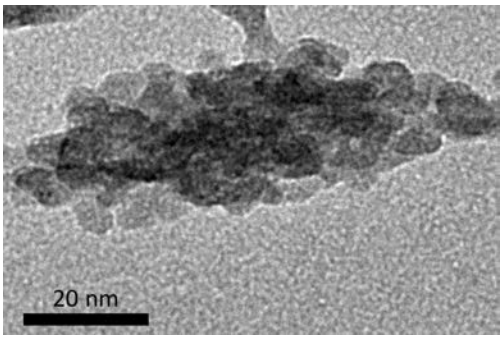

Figure 95. Cliché MET d'une nanoparticule de $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - pH 11)

Par traitement thermique en autoclave ou au four micro-ondes à une température supérieure à 100 °C, des particules monocristallines sont obtenues avec une anisotropie exacerbée par agrégation de particules d'environ 10 nm de diamètre et 15 nm de longueur. Par exemple, la Figure 96 a) montre une grande anisotropie pour le matériau $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - mo 150 °C) traité au four micro-ondes.

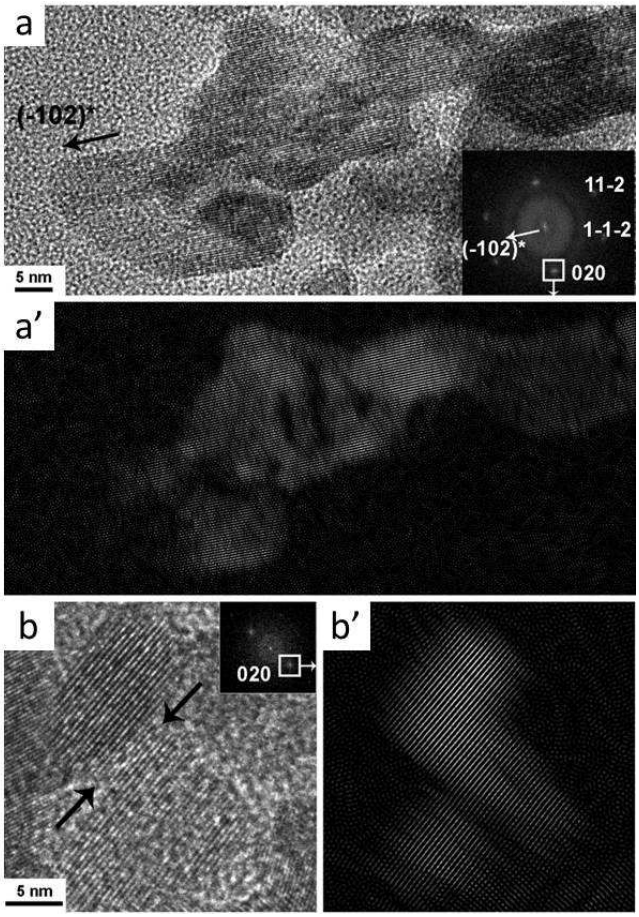

Figure 96. Clichés METHR (a, b) et images correspondantes (a', b') après filtrage de Fourier (020) de nanoparticules $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ obtenues par la méthode D (5 % - mo 150 °C). Les flèches de la figure b montrent les angles internes à la jonction entre des grains primaires. Le léger lissage de ces angles sur la figure b' est un artéfact du traitement d'image par filtrage de Fourier.

Après filtrage de Fourier de cette figure, les franges (020) sont observées. La monocristallinité de l'assemblage est mise en évidence, ainsi que son orientation (Figure 96 a'). De plus, les angles rentrants observés à la jonction entre certaines particules primaires (par exemple sur la Figure 96 b) indiquent également qu'un assemblage ordonné a lieu. Quelques zones de défauts restent néanmoins visibles. La croissance se déroule préférentiellement le long de la direction perpendiculaire au plan (-102). Ces assemblages sont observés uniquement dans le cas des échantillons ayant subi un traitement thermique à une température supérieure à 100 °C (au four micro-ondes ou en autoclave, voir Figure 97). Il semble donc probable que l'assemblage conduisant à une forte anisotropie se déroule après l'agrégation initiale de grains amorphes.

De tels assemblages anisotropes et monocristallins ont déjà été observés pour d'autres composés, souvent à l'issue d'un auto-assemblage épitaxial de nanoparticules primaires cristallines par un mécanisme nommé « attachement orienté ».[122-123] Dans ce cas précis, les particules primaires ont des dimensions de 10x15 nm, supérieures à celles des grains amorphes observés à temps courts par Fleury *et al.* Il est donc probable que le mécanisme de formation consiste d'abord en la formation de grains amorphes, suivie par la coalescence des grains primaires amorphes tel que décrit par Fleury *et al.*, avec une seconde phase de croissance vers une forme anisotrope par attachement orienté des particules cristallisées.

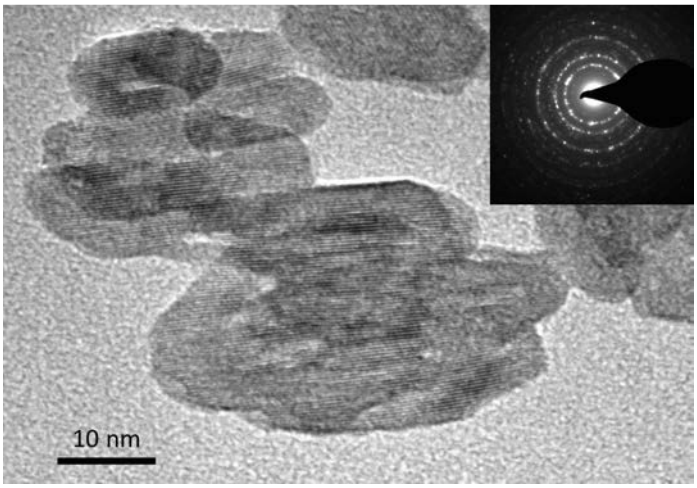

Figure 97. Images MET et diffraction des électrons de nanoparticules $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ synthétisées par la méthode B et traitées en autoclave à 100 °C pendant 16 H

8. Discussion

Pour rappel, trois phénomènes ont lieu en parallèle au sein des nanoparticules :

- la modulation de l'intensité de fluorescence avec l'humidité de l'air (Figure 98, gauche) ;
- le photoblanchiment, *i.e.* la chute irréversible de l'intensité de fluorescence sous éclairement UV (Figure 98, droite) ;
- la détection de H_2O_2 qui entraîne une chute de la fluorescence via une diminution du rendement quantique et qui est irréversible à l'air (Figure 77).

La conjugaison de ces trois phénomènes différents rend compliquée la compréhension et illustre la complexité des mécanismes mis en jeu dans les particules. Le point commun de ces trois phénomènes est la présence d'un palier au-delà duquel le phénomène est stoppé. Cette observation tend à montrer qu'il existe dans les trois phénomènes une espèce présente en quantité limitante qui intervient. Il est cependant possible que l'espèce en question soit différente dans les trois cas. Concernant le photoblanchiment et la détection, les espèces les plus probablement impliquées sont les défauts, et notamment les défauts de surface. En effet, la formation de défauts est thermodynamiquement défavorable pour les très petits cristaux, ce qui entraîne une localisation majoritaire en surface.[124] En outre, plus le matériau contient d'europium, plus l'amplitude du photoblanchiment et de la détection est grande. La détection semblant être liée à un transfert d'énergie à partir de l'état excité des ions Eu^{3+}, il est logique que le phénomène de quenching soit facilité lorsque la concentration des ions europium augmente, puisque les interactions entre ions sont facilitées. Comme dans le cas de l'auto-extinction par concentration, les transferts d'énergie entre ions sont facilités et le transfert d'énergie vers un éventuel défaut également. De plus, un transfert de charge d'intervalence photoinduit pourrait avoir lieu entre les ions Eu^{2+} et Eu^{3+}, et serait donc lié à leurs concentrations. Ce type de transfert a été observé au sein du matériau $Na_5Eu_7Cl_{22}$[125] où il entraîne l'apparition d'une large bande d'émission de faible intensité de 400 à 1000 nm environ. La détection de H_2O_2 au sein des particules YVO_4:Eu pourrait y être associé mais c'est aussi le cas du phénomène de photoblanchiment.

Le phénomène de modification de l'intensité de fluorescence observé lors de la variation du taux d'humidité de l'air auquel sont exposées les nanoparticules est intéressant. Par exemple, un balayage du film de nanoparticules par de l'air sec (de taux d'humidité inférieur à 5 %) entraîne la chute de l'intensité de fluorescence (Figure 98). Ce phénomène est réversible par balayage d'air humide. Ainsi, le phénomène est bien différent de celui du

photoblanchiment et de celui de la détection. Ensuite, l'humidité n'a pas d'impact sur le photoblanchiment. En effet, celui-ci se poursuit de la même manière pendant l'exposition à l'air sec (Figure 98).

La forme du signal lors de la diminution de l'intensité de fluorescence en raison de l'air sec est similaire à la forme du signal lors de la détection de H_2O_2. Il est probable que ce phénomène soit lié à des modifications de surface. Le balayage d'air sec entraîne sûrement l'élimination d'une partie des molécules d'eau adsorbées en surface des particules. Il peut donc s'agir d'un simple effet d'échange de molécules en surface des particules, modifiant la concentration des quenchers. Il peut également s'agir d'un phénomène impliquant les lacunes d'oxygène de surface. En effet, d'après Yang *et al.*[118], les nanoparticules de YVO_4 sont recouvertes de molécules d'eau physi- et chimi-sorbées (via les groupements –OH) aux cations de surface (Y^{3+}, V^{5+}), ou occupant les sites des lacunes d'oxygène (Figure 89). L'élimination d'une partie des molécules d'eau pourrait donc libérer des lacunes d'oxygène, qui seraient de nouveau occupées lors de l'exposition à un air humide.

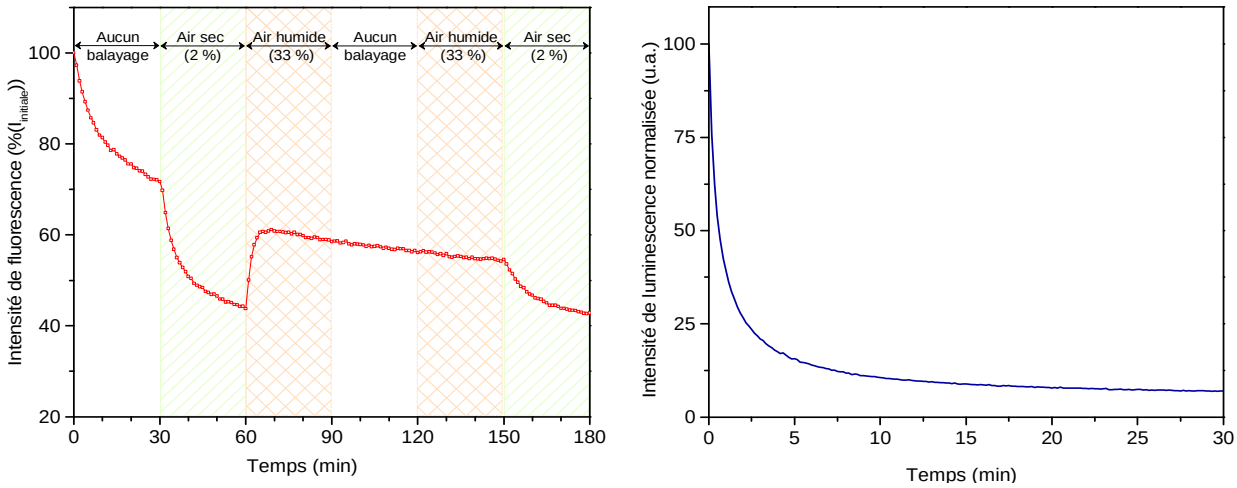

Figure 98. Gauche : Modulation de l'intensité de fluorescence d'un film de nanoparticules $EuVO_4$ (100 %) avec la variation du taux d'humidité de l'air ; Droite : Photoblanchiment d'un film de nanoparticules $EuVO_4$ (100 % - c)

Quant au photoblanchiment des nanoparticules, il est observé qu'il existe une certaine durée d'exposition à une certaine concentration de peroxyde d'hydrogène au bout de laquelle il n'a plus lieu. Cependant, lorsque le film de nanoparticules YVO_4:Eu est exposé sur une courte durée à des vapeurs de peroxyde d'hydrogène de faible concentration, le photoblanchiment peut se poursuivre. A l'inverse, même après un long photoblanchiment, une détection (peu sensible) de H_2O_2 est toujours possible. De plus, le photoblanchiment a une cinétique plus lente que la détection. Enfin, les analyses par XPS et fluorescence

montrent que le photoblanchiment et l'exposition à H_2O_2 entraînent tous deux une oxydation des ions Eu^{2+} en Eu^{3+}.

Ceci montre que les deux phénomènes de quenching sont liés mais qu'ils n'ont pas exactement le même mécanisme. Il est possible que la détection de H_2O_2 fasse intervenir plusieurs types de défauts, ou des défauts localisés dans différentes parties de la particule (cœur/surface) et que le photoblanchiment ne soit lié qu'à un type de défauts ou à des défauts localisés. L'action du peroxyde d'hydrogène sur les défauts empêcherait le photoblanchiment d'avoir lieu (défauts oxydés, électrons non disponibles…). Par exemple, si le photoblanchiment est lié (comme dans le cas de Casanova[97]) à un mouvement des électrons des lacunes, il semble logique que l'oxydation des lacunes limite le phénomène. Egalement, si le photoblanchiment est lié à un transfert d'intervalence entre Eu^{2+} et Eu^{3+}, l'oxydation des ions Eu^{2+} lors de l'exposition à H_2O_2 empêcherait le phénomène. Ou encore, si le photoblanchiment n'implique que les défauts de cœur et que la détection implique à la fois les défauts de cœur et de surface de la particule, le photoblanchiment est alors arrêté par la détection. A l'inverse, la détection n'est alors pas complètement empêchée mais seulement limitée par le photoblanchiment.

Cette hypothèse d'une détection impliquant le cœur et la surface est soutenue par l'aspect de la courbe de la sensibilité des nanoparticules $EuVO_4$ (100 % - pH 9) en fonction de la concentration de peroxyde d'hydrogène (Figure 99, insert).

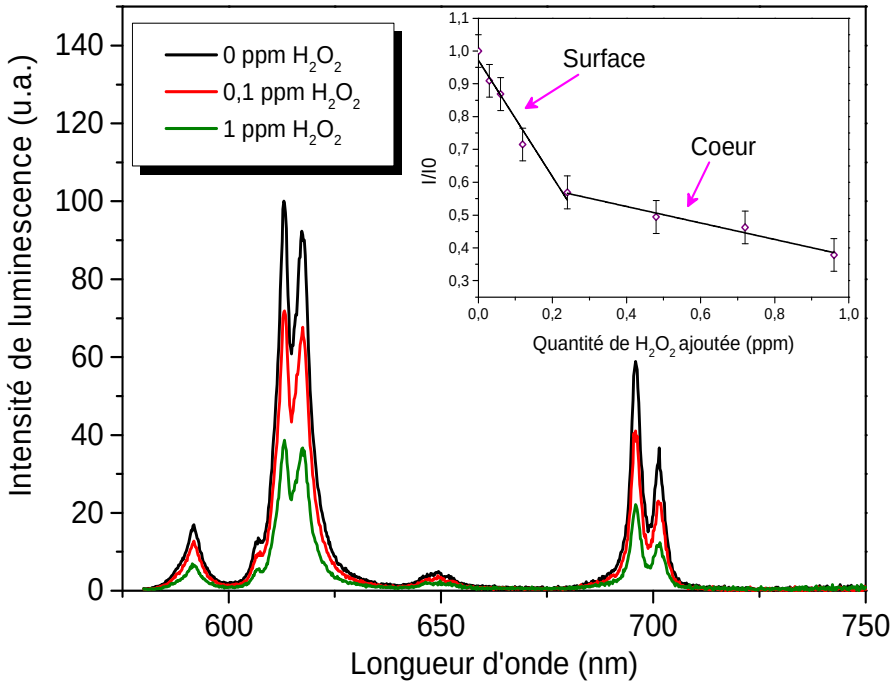

Figure 99. Détection de H_2O_2 par $EuVO_4$ (100 % - pH 9)
Insert : Sensibilité I/I_0 en fonction de la concentration de H_2O_2

En effet, un premier régime linéaire est obtenu pour les faibles concentrations, avec une constante de Stern Volmer K_{SV} élevée. Un second régime linéaire avec une constante K_{SV} plus faible est observé pour les plus grandes concentrations en H_2O_2. Les interactions entre les particules et les molécules de H_2O_2 étant plus aisées en surface, le premier régime pourrait être attribué à une détection dite « de surface » alors que le second pourrait être dû à une détection « de cœur ». Egalement, il ne faut pas négliger le rôle des hydroxyles de surface dans la détection du peroxyde. Leur concentration est clairement augmentée lors de l'exposition à H_2O_2.

Quelques informations sur le photoblanchiment sont apportées par le comportement des particules traitées au four micro-ondes ou en autoclave. Ces particules ont pour point commun d'avoir une intensité de fluorescence relativement stable sous rayonnement UV. Elles ont pour second point commun d'être monocristallines. Ainsi, une bonne cristallinité (et donc une diminution du nombre de défauts) limite les mécanismes de photoblanchiment. Cette observation n'est pas inattendue. Il est à noter également que le nombre d'ions Eu^{2+} de surface des particules traitées au four micro-ondes est faible, ce qui étaye l'hypothèse d'un photoblanchiment lié à un transfert entre ions Eu^{2+} et Eu^{3+}.

Toutefois, de manière plus étonnante, les particules traitées au four micro-ondes ou en autoclave ont une sensibilité au peroxyde d'hydrogène exaltée par rapport à celle des particules moins cristallines. Si la détection de H_2O_2 est bien associée à des défauts, il semblerait donc que la quantité de ces défauts ne soit pas diminuée par les traitements au four micro-ondes ou en autoclave, ou que l'efficacité du transfert vers les défauts soit plus grande après ces traitements. La première hypothèse est corroborée par les travaux de Yang *et al.*[118] qui montrent que dans le cas des nanoparticules YVO_4, la concentration en défauts de type lacune d'oxygène est augmentée après traitement thermique malgré la plus grande cristallinité des particules. Les lacunes sont alors localisées en surface des particules. Ainsi, les défauts responsables du photoblanchiment pourraient être éliminés par les traitements au four micro-ondes et en autoclave alors que la formation de lacunes d'oxygène serait exacerbée, entraînant une plus grande sensibilité au peroxyde d'hydrogène. De plus, l'explication de la meilleure sensibilité des matériaux traités par micro-ondes réside peut-être dans la porosité et l'organisation du film qui, en raison de la plus grande stabilité de la solution, est probablement propice à une plus grande interaction film-vapeurs. Enfin, une grande cristallinité entraîne généralement une meilleure efficacité des transferts. Le transfert responsable de la détection est donc peut-être tout simplement plus efficace au sein des particules monocristallines.

Il est également important de mieux comprendre les différences observées par Casanova *et al.*[76, 97] avec des particules similaires. Certes, la plupart de ces expériences ont été effectuées à partir de nanoparticules modifiées (enrobées d'une couche de silice, parfois fonctionnalisée par des groupements bis(sulfosuccinimidyl)suberate (BS^3)). L'excitation n'est pas identique à la nôtre non plus puisqu'ils ont travaillé à l'aide d'un laser à une longueur d'onde de 466 nm principalement. Egalement, ils ont étudié les phénomènes sur des particules individuelles, ce qui est plus adapté dans le cas de phénomènes biologiques. Cependant, certaines expériences ont été effectuées dans des conditions similaires aux nôtres. Notons particulièrement l'expérience où ils montrent l'absence de détection d'une solution de H_2O_2 à 10 mmol·L^{-1} (306 ppm) en phase liquide avec des particules $Y_{0,6}Eu_{0,4}VO_4$ fonctionnalisées par du BS^3. L'étude est faite à l'aide d'un simple spectrofluorimètre comme dans notre cas, avec une excitation à 280 nm. La seule différence remarquable avec notre étude est donc l'enrobage de silice et la fonctionnalisation. Celle-ci est cependant une différence primordiale puisque notre mécanisme de détection semble étroitement lié à l'état de surface des particules. Il est possible que les deux mécanismes de détection différents aient lieu au sein des nanoparticules non enrobées et que l'enrobage empêche les phénomènes liés à la surface. En effet, nous observons bien un photoblanchiment sous excitation (même si nous n'avons pas réussi à mettre en évidence la photoréduction de Eu^{3+} en Eu^{2+}).

9. Conclusion

Pour conclure, les travaux présentés dans ce chapitre ne permettent malheureusement pas de proposer un mécanisme de détection précis. Le mécanisme de quenching dynamique de la fluorescence des nanoparticules YVO_4:Eu associé à l'exposition au peroxyde d'hydrogène implique probablement une action de H_2O_2 sur des défauts (qui pourraient être des lacunes d'oxygène), entraînant un transfert d'énergie à partir de l'état excité des ions Eu^{3+}, empêchant donc l'émission.

La modulation de l'intensité de fluorescence avec le taux d'humidité de l'air est probablement liée à des modifications de surface. Le balayage d'air sec entraîne sûrement l'élimination d'une partie des molécules d'eau adsorbées en surface des particules. Il peut donc s'agir d'un simple effet d'échange de molécules en surface des particules, modifiant la concentration des quenchers.

Le photoblanchiment impliquerait des défauts de cœur qui sont éliminés lors des traitements thermiques. Il est envisageable que le mécanisme soit le même que celui décrit par Casanova, *i.e.* une photoréduction des Eu^{3+} de cœur en Eu^{2+} (impliquant le mouvement des

électrons vers des défauts). Il pourrait également s'agir un transfert de charge d'intervalence photoinduit entre Eu^{2+} et Eu^{3+}.

De nombreux travaux supplémentaires pourraient être envisagés. Il serait intéressant de mieux caractériser les lacunes d'oxygène de surface et d'élaborer des matériaux à grande concentration en lacunes (par traitement thermique). Si les lacunes sont réellement en partie responsables de la détection, les performances de sensibilité devraient être encore améliorées. Egalement, mieux comprendre le photoblanchiment en caractérisant de nouveau les ions Eu^{2+} avant et après photoblanchiment pourrait aider à la compréhension.

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de thèse était d'élaborer un matériau sensible pour la détection de vapeurs de peroxyde d'hydrogène qui présente une plus longue durée de vie que les matériaux organiques. De plus, ce matériau devait être, dans l'idéal, très sensible aux vapeurs de H_2O_2, sélectif, reproductible et réversible pour pouvoir être intégré au sein d'un ou plusieurs des systèmes de détection développés par le CEA.

Dans ce but, des nanoparticules inorganiques fluorescentes de YVO_4:Eu ont été étudiées. Elles présentent l'avantage de pouvoir être utilisées sous deux formes : en solution ou en film. Ainsi, elles pourraient être utilisées en film au sein du système de détection et de reconnaissance de vapeurs d'explosifs T-REX ou en solution dans le dispositif Nébulex.
Différentes synthèses ont été étudiées afin d'assurer l'obtention de particules répondant au mieux aux besoins.

Une bonne robustesse, c'est à dire une photostabilité satisfaisante, une excellente reproductibilité des propriétés des particules, et une grande durée de vie des matériaux a été tout particulièrement souhaitée.
C'est pourquoi une synthèse effectuée en présence d'ions citrate n'est pas adaptée. Ces derniers assurent une remarquable stabilité des colloïdes en solution mais impliquent un photoblanchiment sous UV très important des particules, que ce soit en solution ou en film. Leur élimination a permis l'obtention d'une meilleure photostabilité des particules. La durée d'utilisation potentielle du matériau au sein d'un prototype a donc été augmentée, au détriment cependant de la stabilité des colloïdes en solution. Egalement, un contrôle fin du pH de synthèse a été mis en place afin d'obtenir une bonne reproductibilité des propriétés optiques des nanoparticules. Il garantit en outre la reproductibilité des performances de détection des vapeurs de H_2O_2. Enfin, un traitement des colloïdes au four micro-ondes réduit considérablement le photoblanchiment des particules, le rendant inexistant dans le cas des films. La durée d'utilisation potentielle des films dans un prototype de type T-REX a donc été considérablement allongée. Le traitement au four micro-ondes permet également d'obtenir une meilleure stabilité des colloïdes en solution.

L'impact de la composition des matériaux sur la photostabilité a aussi été étudié. Plus le matériau contient d'europium, moins son intensité de fluorescence est stable sous UV. Cependant, dans le cas de la synthèse assistée par micro-ondes, le photoblanchiment des films est inexistant, quelle que soit la composition étudiée.
La durée de vie des films est infiniment supérieure à celle des matériaux organiques : la détection de vapeurs de H_2O_2 de concentration 1 ppm est toujours possible 18 mois après dépôt de nanoparticules de $EuVO_4$ sans protéger le film, ni de l'air, ni de la lumière.

La meilleure sensibilité possible a été évidemment recherchée.
Dans ce but, la composition des matériaux a été variée avec une teneur en europium comprise entre 5 et 100 %. La conclusion est la suivante : plus le matériau contient d'europium, plus il est sensible au peroxyde d'hydrogène. Cette observation est valable à la fois pour les particules sous forme de film et pour les particules en solution. Dans le cas des films, les performances des différents matériaux à forte teneur en europium sont cependant similaires au-delà d'une teneur en europium de 50 %.
De plus, les matériaux synthétisés à l'aide d'un four micro-ondes présentent une meilleure sensibilité. Cette performance peut être attribuée à différentes causes : la meilleure organisation des films associée à la meilleure stabilité des colloïdes en solution et/ou la meilleure cristallinité des particules. Une limite de détection inférieure à 0,5 ppm est atteinte.

La sélectivité des matériaux a également été étudiée et est satisfaisante pour une excitation à 320 nm. Quant à la réversibilité du capteur, son étude nécessite une meilleure compréhension du mécanisme de détection. Le mécanisme de quenching dynamique de la fluorescence des nanoparticules YVO_4:Eu associé à l'exposition au peroxyde d'hydrogène implique probablement une action de H_2O_2 sur des défauts (qui pourraient être des lacunes d'oxygène), qui entraîne un transfert d'énergie à partir de l'état excité des ions Eu^{3+} et empêche donc l'émission. L'impossibilité de proposer un mécanisme de détection précis nous met dans l'incapacité de travailler sur sa réversibilité.

En conclusion, un matériau fluorescent très prometteur a été élaboré pour la détection de peroxyde d'hydrogène. Sa robustesse et sa sensibilité en font un matériau de choix. Sa non-réversibilité est néanmoins limitante pour son intégration dans un dispositif de détection et de reconnaissance de vapeurs d'explosifs. Un travail poussé sur la compréhension du mécanisme de détection est nécessaire afin de déterminer s'il est possible d'obtenir un retour du capteur à son état initial après détection.
L'éventuelle intégration de ce matériau au sein d'un prototype de détection est également limitée aujourd'hui par sa longueur d'onde d'excitation qui ne correspond pas à celle du

système de détection T-REX. Un changement de diode électroluminescente (LED) ou l'adjonction d'un second type de LED serait nécessaire, ce qui engendrerait des dépenses assez conséquentes. Il est également envisageable de décaler la longueur d'onde d'excitation des matériaux par un co-dopage des particules avec du bismuth. Le transfert de charge Bi-V permettrait alors d'exciter les particules jusqu'à une longueur d'onde de 350 nm.

Annexe A

Produits utilisés

Les produits utilisés lors de cette étude sont détaillés dans le tableau suivant.

Produit	Formule	Fournisseur	CAS	Etat	Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	Autre
Nitrate d'europium	$Eu(NO_3)_3$, 5 H_2O	Sigma-Aldrich	63026-01-7	Solide	428,05	99,9 %
Nitrate d'yttrium	$Y(NO_3)_3$, 6 H_2O	Sigma-Aldrich	13494-98-9	Solide	383,01	
Citrate de sodium	$C_6H_5Na_3O_7$, 2 H_2O	Sigma-Aldrich	6132-04-3	Solide	294,10	
Orthovanadate de sodium	Na_3VO_4	Sigma-Aldrich	13721-39-6	Solide	183,91	
Hydroxyde de tetraméthylammonium	$C_4H_{13}NO$, 5 H_2O	Sigma-Aldrich	10424-65-4	Solide	181,23	
Rhodamine 6G	$C_{28}H_{30}N_2O_3$, HCl	Sigma-Aldrich	989-38-8	Solide	479,01	
Nitrate de bismuth	$Bi(NO_3)_3$, 5 H_2O	Sigma-Aldrich	10035-06-0	Solide	485,07	
Méthyléthylcétone	C_4H_8O	Carlo Erba	78-93-3	Liquide	72,11	
Dichlorométhane	CH_2Cl_2	Carlo Erba	75-09-2	Liquide	84,93	
Acétone	C_3H_6O	VWR	67-64-1	Liquide	58,08	AnalaR Normapur
Toluène	C_7H_8	Sigma-Aldrich	108-88-3	Liquide	92,14	
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	Sigma-Aldrich	7722-84-1	Liquide	34,01	30 % dans H_2O
Ethanol absolu	C_2H_6O	VWR	64-17-5	Liquide	46,08	AnalaR Normapur
Hydrochlorure d'hydroxylamine	NH_2OH, HCl	Sigma-Aldrich	5470-11-1	Solide	69,49	
Hydrazine	NH_2NH_2, H_2O	Sigma-Aldrich	7803-57-9	Liquide	50,06	

Tableau 15. Produits utilisés

L'eau utilisée a été traitée par une station PERMO. L'eau de ville passe successivement à travers des filtres de 20 µm, 5 µm et 1 µm avant de pénétrer dans un adoucisseur. Celui-ci est constitué d'un filtre à charbon actif (pour retenir les chlorures) et d'une résine (empêchant la formation de tartre par captage des ions magnésium et calcium). Un osmoseur, constitué de deux membranes en série sur lesquelles l'eau exerce une forte pression, permet d'éliminer les minéraux. Le circuit s'achève par une résine cationique et anionique où la résistance de l'eau passe de 0,1 à 10 MΩ.

L'air sec utilisé pour les tests de détection provient d'une bouteille d'air synthétique Messer.

Annexe B

Méthodes de synthèse

1. Méthode A : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu en présence de chélatants

Le protocole de synthèse est détaillé ci-dessous pour une synthèse d'une solution colloïdale de nanoparticules de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ mais la teneur en europium est contrôlée et il est possible de faire varier le rapport $\frac{n(Eu)}{n(Y+Eu)}$ entre 0 et 100 %. Les masses et volumes varient bien sûr en fonction de la teneur en europium visée et sont détaillés dans le Tableau 16.

Pour 100 mL de solution aqueuse, avec x égal au pourcentage d'europium (0 < x < 100) :

	$Y(NO_3)_3$, 6 H_2O	$Eu(NO_3)_3$, 5 H_2O	Na_3VO_4	$C_6H_5Na_3O_7$, 2 H_2O
Concentration (mol·L^{-1})	0,1	0,1	0,1	0,1
Masse (g)	0,01532·(1-x)	0,01712·x	0,55173	0,88230
Volume (mL)	0,4·(1-x)	0,4·x	30,0	30,0

Tableau 16. Masses et volumes des précurseurs de la méthode A

Des solutions aqueuses contenant les précurseurs d'oxydes sont d'abord préparées (juste avant la synthèse), puis elles sont mélangées à une solution de citrate de sodium à 60 °C.

Pour cela, la solution de nitrate d'europium à 0,1 mol·L^{-1} est préparée par dissolution de 0,86 g d'$Eu(NO_3)_3$, 5 H_2O dans 20 mL d'eau. La solution d'orthovanadate de sodium à 0,1 mol·L^{-1} est préparée à partir de 0,55 g de Na_3VO_4 introduits dans 30 mL d'eau. Le pH de la solution de Na_3VO_4 est contrôlé et ajusté si nécessaire à une valeur comprise entre 12,3 et 12,8 par ajout d'hydroxyde de sodium. La solution de nitrate d'yttrium de concentration égale à 0,1 mol·L^{-1} est préparée à partir de 0,77 g de $Y(NO_3)_3$, 6 H_2O et de 20 mL d'eau. La solution de citrate de sodium à 0,1 mol·L^{-1} est obtenue par dissolution de 0,88 g de $C_6H_5Na_3O_7$, 2 H_2O dans 30 mL d'eau.

Les solutions de nitrate d'europium et de nitrate d'yttrium sont mélangées et introduites dans un ballon bicol surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule d'addition. La solution de citrate de sodium est ensuite ajoutée goutte à goutte, sous agitation magnétique. Un précipité blanc de citrate de lanthanide se forme alors, puis il est complètement dissous par ajout goutte à goutte de la solution d'orthovanadate de sodium sous agitation

magnétique. Après l'ajout complet des différents réactifs, le sol est laissé sous agitation à 60 °C pendant 30 minutes.

Après ce temps de réaction, le sol obtenu est ramené à température ambiante puis il est placé en dialyse dans une membrane semi-perméable (3500 Da, Spectrum Laboratories Spectra/Por, ø 34 mm, largeur 54 mm) contre de l'eau déionisée afin d'éliminer les sels jusqu'à obtention d'une conductivité ionique d'environ 0,5 $mS \cdot cm^{-1}$, soit généralement pendant trois jours, en renouvelant l'eau deux fois par jour. Un sol aqueux stable, transparent et incolore de nanoparticules de $Y_{0,5}$ $Eu_{0,5}VO_4$ à pH 6,5 environ est alors obtenu.

2. Méthode B : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu sans chélatants

Le protocole de synthèse est détaillé ci-dessous pour une synthèse d'une solution de nanoparticules de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ mais la teneur en europium est contrôlée et il est possible de faire varier le rapport $\frac{n(Eu)}{n(Y+Eu)}$ entre 0 et 100 %. Les masses et volumes varient bien sûr en fonction de la teneur en europium visée et sont détaillés dans le Tableau 17.

Pour 100 mL de solution aqueuse, avec x égal au pourcentage d'europium (0 < x < 100) :

	$Y(NO_3)_3$, 6 H_2O	$Eu(NO_3)_3$, 5 H_2O	Na_3VO_4
Concentration ($mol \cdot L^{-1}$)	0,1	0,1	0,1
Masse (g)	0,02189·(1-x)	0,02446·x	0,78819
Volume (mL)	0,5714·(1-x)	0,5714·x	42,8571

Tableau 17. Masses et volumes des précurseurs de la méthode B

Des solutions aqueuses contenant les précurseurs d'oxydes sont d'abord préparées (juste avant la synthèse), puis elles sont mélangées à 60 °C.

Pour cela, la solution de nitrate d'europium à 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ est préparée par dissolution de 1,22 g d'$Eu(NO_3)_3$, 5 H_2O dans 28,6 mL d'eau. La solution d'orthovanadate de sodium à 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ est préparée à partir de 0,79 g de Na_3VO_4 introduits dans 42,9 mL d'eau. Le pH de la solution de Na_3VO_4 est contrôlé et ajusté si nécessaire à une valeur comprise entre 12,3 et 12,8. La solution de nitrate d'yttrium à 0,1 $mol \cdot L^{-1}$ est préparée à partir de 1,09 g de $Y(NO_3)_3$, 6 H_2O et de 28,6 mL d'eau.

La solution d'orthovanadate de sodium est introduite dans un ballon bicol surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule d'addition. Les solutions de nitrate d'europium et de nitrate d'yttrium sont mélangées et ajoutées goutte à goutte, sous agitation magnétique. Durant l'ajout, le pH est mesuré. Dans le cas où il atteint la valeur de 8, il est ajusté à une valeur d'environ 9 par ajout d'hydroxyde de sodium. Après l'ajout complet des différents réactifs, le sol est laissé sous agitation à 60 °C pendant 30 minutes. Pendant ce mûrissement, la phase

YVO_4 se forme et le pH augmente doucement jusqu'à une valeur d'environ 10. Après ce temps de réaction, le sol obtenu est ramené à température ambiante puis il est placé en dialyse dans une membrane semi-perméable (3500 Da, Spectrum Laboratories Spectra/Por, ø 34 mm, largeur 54 mm) contre de l'eau déionisée jusqu'à obtention d'une conductivité ionique d'environ 100 µS·cm^{-1}, soit généralement pendant trois jours, en renouvelant l'eau deux fois par jour afin d'éliminer les sels. Un sol aqueux instable et diffusant de nanoparticules de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$, à pH 6 environ, est alors obtenu. Des agrégats d'environ 200 nm sont mis en évidence par diffusion dynamique de la lumière. Le sol peut être dilué à 10^{-3} mol·L^{-1} afin d'obtenir des colloïdes stables en solution pour plusieurs semaines (agrégats de 100 nm).

3. Méthode C : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu à pH contrôlé

Le protocole de synthèse est détaillé ci-dessous pour une synthèse d'une solution de nanoparticules de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ mais la teneur en europium est contrôlée et il est possible de faire varier le rapport $\frac{n(Eu)}{n(Y+Eu)}$ entre 0 et 100 %. Les masses et volumes varient bien sûr en fonction de la teneur en europium visée et sont détaillés dans le Tableau 18. Le titrateur utilisé pour assurer un pH constant dans les méthodes C et D est un Titroline alpha Schott.

Pour 100 mL de solution aqueuse, avec x égal au pourcentage d'europium (0 < x < 100) :

	$Y(NO_3)_3$, 6 H_2O	$Eu(NO_3)_3$, 5 H_2O	Na_3VO_4	TMAH
Concentration (mol·L^{-1})	0,1	0,1	0,1	0,6
Masse (g)	0,02189·(1-x)	0,02446·x	0,78819	5,43690
Volume (mL)	0,5714·(1-x)	0,5714·x	42,8571	50,0000

Tableau 18. Masses et volumes des précurseurs et de la base du titrateur de la méthode C

Des solutions aqueuses contenant les précurseurs d'oxydes sont d'abord préparées (juste avant la synthèse), puis elles sont mélangées à 60 °C.

Pour cela, la solution de nitrate d'europium à 0,1 mol·L^{-1} est préparée par dissolution de 1,22 g d'$Eu(NO_3)_3$, 5 H_2O dans 28,6 mL d'eau. La solution d'orthovanadate de sodium à 0,1 mol·L^{-1} est préparée à partir de 0,79 g de Na_3VO_4 versés dans 42,9 mL d'eau. Le pH de la solution de Na_3VO_4 est contrôlé et ajusté si nécessaire à une valeur comprise entre 12,3 et 12,8. La solution de nitrate d'yttrium à 0,1 mol·L^{-1} est préparée à partir de 1,09 g de $Y(NO_3)_3$, 6 H_2O et de 28,6 mL d'eau.

De plus, 50 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) sont préparés à partir de 5,44 g de TMAH.

La solution d'orthovanadate de sodium est introduite dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule d'addition (Figure 100). Les solutions de nitrate d'europium

et de nitrate d'yttrium sont mélangées et ajoutées goutte à goutte, sous agitation magnétique. Le pH diminue au cours de l'ajout. Lorsque le pH atteint une valeur choisie par l'utilisateur (9, 10 ou 11), un appareil de titrage le maintient constant par addition d'une base (hydroxyde de tétraméthylammonium) jusqu'à la fin de l'ajout des précurseurs. Un schéma du montage est présenté sur la Figure 100.

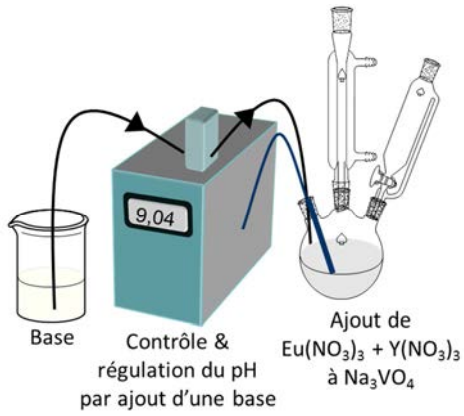

Figure 100. Schéma du montage

Après l'ajout complet des différents réactifs, le sol est laissé sous agitation à 60 °C pendant 30 minutes. Après ce temps de réaction, le sol obtenu est ramené à température ambiante puis il est placé en dialyse dans une membrane semi-perméable (3500 Da, Spectrum Laboratories Spectra/Por, ø 34 mm, largeur 54 mm) contre de l'eau déionisée jusqu'à obtention d'une conductivité ionique d'environ 100 $\mu S \cdot cm^{-1}$, soit généralement pendant trois jours, en renouvelant l'eau deux fois par jour afin d'éliminer les sels. On obtient alors un sol aqueux instable et diffusant de nanoparticules de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ à pH 6 environ. Des agrégats d'environ 200 nm sont mis en évidence par diffusion dynamique de la lumière. Le sol peut être dilué à 10^{-3} $mol \cdot L^{-1}$ afin d'obtenir des colloïdes stables en solution pour plusieurs semaines (agrégats de 100 nm).

4. Méthode D : Synthèse de nanoparticules YVO_4:Eu assistée par micro-ondes

Le protocole de synthèse est détaillé ci-dessous pour une synthèse d'une solution de nanoparticules de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ mais la teneur en europium est contrôlée et il est possible de faire varier le rapport $\frac{n(Eu)}{n(Y+Eu)}$ entre 0 et 100 %. Les masses et volumes varient bien sûr en fonction de la teneur en europium visée et sont détaillés dans le Tableau 19. Le titrateur utilisé pour assurer un pH constant dans les méthodes C et D est un Titroline alpha Schott. Le four micro-ondes est un four Anton Paar Synthos 3000 multimode équipé d'une sonde de température à immersion.

Pour 100 mL de solution aqueuse, avec x égal au pourcentage d'europium (0 < x < 100) :

	$Y(NO_3)_3$, 6 H_2O	$Eu(NO_3)_3$, 5 H_2O	Na_3VO_4	TMAH
Concentration (mol·L^{-1})	0,1	0,1	0,1	0,6
Masse (g)	0,02189·(1-x)	0,02446·x	0,78819	5,43690
Volume (mL)	0,5714·(1-x)	0,5714·x	42,8571	50,0000

Tableau 19. Masses et volumes des précurseurs et de la base de la méthode D

Des solutions aqueuses contenant les précurseurs d'oxydes sont d'abord préparées (juste avant la synthèse), puis elles sont mélangées à 60 °C.

Pour cela, la solution de nitrate d'europium à 0,1 mol·L^{-1} est préparée par dissolution de 1,22 g d'$Eu(NO_3)_3$, 5 H_2O dans 28,6 mL d'eau. La solution d'orthovanadate de sodium à 0,1 mol·L^{-1} est préparée à partir de 0,79 g de Na_3VO_4 versés dans 42,9 mL d'eau. Le pH de la solution de Na_3VO_4 est contrôlé et ajusté si nécessaire à une valeur comprise entre 12,3 et 12,8. La solution de nitrate d'yttrium à 0,1 mol·L^{-1} est préparée à partir de 1,09 g de $Y(NO_3)_3$, 6 H_2O et de 28,6 mL d'eau. De plus, 50 mL de solution aqueuse d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) sont préparés à partir de 5,44 g de TMAH.

La solution d'orthovanadate de sodium est introduite dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule d'addition. Les solutions de nitrate d'europium et de nitrate d'yttrium sont mélangées et ajoutées goutte à goutte, sous agitation magnétique. Le pH diminue au cours de l'ajout. Lorsque le pH atteint une valeur choisie par l'utilisateur (9, 10 ou 11), un appareil de titrage le maintient constant par addition d'une base (hydroxyde de tétraméthylammonium TMAH) jusqu'à la fin de l'ajout des précurseurs. Un schéma du montage est présenté sur la Figure 100.

Après l'ajout complet des différents réactifs, le sol est introduit dans un four micro-ondes pour être traité à 100 ou 150 °C sous agitation magnétique. La température du four est montée à 100 °C en 2 minutes et à 150 °C en 3 minutes. Dans les deux cas elle est ensuite maintenue constante pendant 15 minutes. Le sol obtenu est ensuite ramené à température ambiante puis il est placé en dialyse dans une membrane semi-perméable (3500 Da, Spectrum Laboratories Spectra/Por, ø 34 mm, largeur 54 mm) contre de l'eau déionisée jusqu'à obtention d'une conductivité ionique d'environ 100 µS·cm^{-1}, soit généralement pendant trois jours, en renouvelant l'eau deux fois par jour afin d'éliminer les sels. On obtient alors un sol aqueux assez instable et diffusant de nanoparticules de $Y_{0,5}Eu_{0,5}VO_4$ à pH 6 environ. Les agrégats sont cependant plus petits (140 nm) que ceux obtenus par les méthodes B et C. L'origine de cette plus grande stabilité de la solution peut être attribuée à la plus grande cristallinité des particules, qui entraîne problement une modification des charges de surface. Comme pour les autres méthodes, le sol peut être dilué à 10^{-3} mol·L^{-1} afin d'obtenir des colloïdes stables en solution pour plusieurs semaines.

Annexe C

Dépôts des films et obtention des poudres

Les dépôts des nanoparticules sont effectués sur des substrats Hellma en quartz Suprasil par trempage-retrait à 20 °C environ.

Le trempage-retrait (ou dip-coating, Figure 101) consiste en l'immersion d'un substrat dans une solution traitante, puis en son retrait à vitesse constante pour former un film mince. Cette méthode permet de traiter les deux faces du substrat simultanément mais aussi de revêtir les substrats de grandes dimensions et de formes complexes. Cependant, le procédé nécessite des quantités de solutions plus importantes que d'autres méthodes de dépôt comme l'enduction centrifuge (ou spin-coating). Pour des fluides newtoniens (dont la viscosité est indépendante des contraintes appliquées), le contrôle de l'épaisseur se fait par la vitesse de tirage, la tension superficielle et/ou la viscosité de la solution.[126]

Afin de pouvoir déposer les particules sous forme de film, il est nécessaire d'effectuer un transfert des particules dans un solvant organique. Le solvant usuellement utilisé pour la mise en œuvre de couches minces est l'éthanol, ou un mélange éthanol-eau. Le sol aqueux est donc mis en dialyse contre de l'éthanol pendant 24 heures.

Le substrat est ensuite nettoyé à l'aide d'acétone, de soude (10%m), d'eau déminéralisée et de savon optique. Des rinçages à l'eau déminéralisée puis à l'éthanol terminent cette procédure de nettoyage. Les deux faces d'une lame de quartz sont enfin revêtues par trempage-retrait du substrat dans le sol alcoolique à une vitesse de 15 $cm \cdot min^{-1}$, en laissant tremper le substrat dans le sol pendant 2 min. Une durée de séchage de 2 min à l'air libre est appliquée afin d'éliminer les solvants de la couche formée. Une des faces peut être effacée à l'aide d'éthanol selon le besoin.

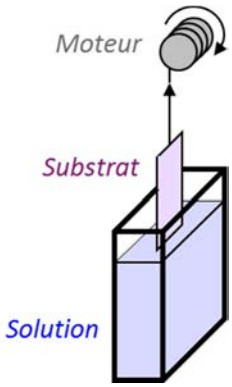

Figure 101. Schéma d'un dépôt par trempage-retrait

Les poudres sont obtenues par séchage des sols à l'air et à température ambiante.

Annexe D

Génération de vapeurs de H_2O_2 et d'interférents

Pour tester les instrumentations de détection en développement, il est nécessaire de développer une méthode pour générer des vapeurs ou particules à concentrations connues et contenant des concentrations connues d'interférents. Ainsi, différents systèmes de génération de vapeurs (explosifs, précurseurs et dérivés d'explosifs, composants de mélanges explosifs, interférents…) ont été élaborés au CEA. Pour les besoins de cette étude, un banc de génération de vapeurs de peroxyde d'hydrogène a été développé.

L'objectif est de parvenir à générer des vapeurs de H_2O_2 à différentes concentrations de manière stable et reproductible. Un détecteur commercial (Dräger Polytron + dispositif Low Concentration) est utilisé pour mesurer les concentrations générées. De plus, il est important de pouvoir contrôler le taux d'humidité de l'air auquel le matériau sensible est exposé.

Figure 102. Photographie d'une partie du détecteur Dräger Polytron et du capteur Low Concentration

Le banc est composé de trois lignes de gaz :

- une ligne d'air sec, dont le débit est contrôlé ;
- une ligne d'air humide de débit contrôlé, avec une humidité relative proche de 100 % ;
- une ligne de peroxyde d'hydrogène, dont le débit est contrôlé (20 $L_n \cdot h^{-1}$) et l'humidité mesurée.

L'air sec provient d'une bouteille. L'air humide est produit via un double bullage d'air sec dans de l'eau déionisée. Les lignes d'air sec et d'air humide sont reliées afin de produire un air d'humidité et de débit (20 $L_n \cdot h^{-1}$) contrôlés. L'air utilisé pour l'établissement de la ligne de base et le retour sous air des mesures de détection est produit avec une humidité relative

identique à celle du peroxyde d'hydrogène (sauf précision). Ainsi les éventuelles variations de fluorescence observées lors des tests de détection ne peuvent être attribuées à une différence d'humidité entre l'air et le peroxyde. Pour cela, un hygromètre assure la mesure de l'humidité des vapeurs avant et pendant les tests de détection.

Les vapeurs de peroxyde d'hydrogène sont produites en faisant circuler un flux d'air sec dans une cellule de 250 mL contenant une solution de peroxyde d'hydrogène. La température à l'intérieur de la cellule à double enveloppe est mesurée. Elle est ajustée à l'aide d'un cryostat. La concentration des vapeurs de H_2O_2 peut être modifiée par de nombreux moyens : température au sein de la cellule, mode d'interaction entre l'air et le peroxyde (bullage ou non), concentration de la solution de H_2O_2, taille de la cellule, débit d'air… Les paramètres de génération de vapeurs obtenus suite à cette étude sont regroupés dans le Tableau 9. Dans tous les cas, l'air ne bulle pas dans la solution de H_2O_2. Le tuyau conduisant l'air dans la cellule de H_2O_2 arrive à environ 1 cm de la surface du liquide.

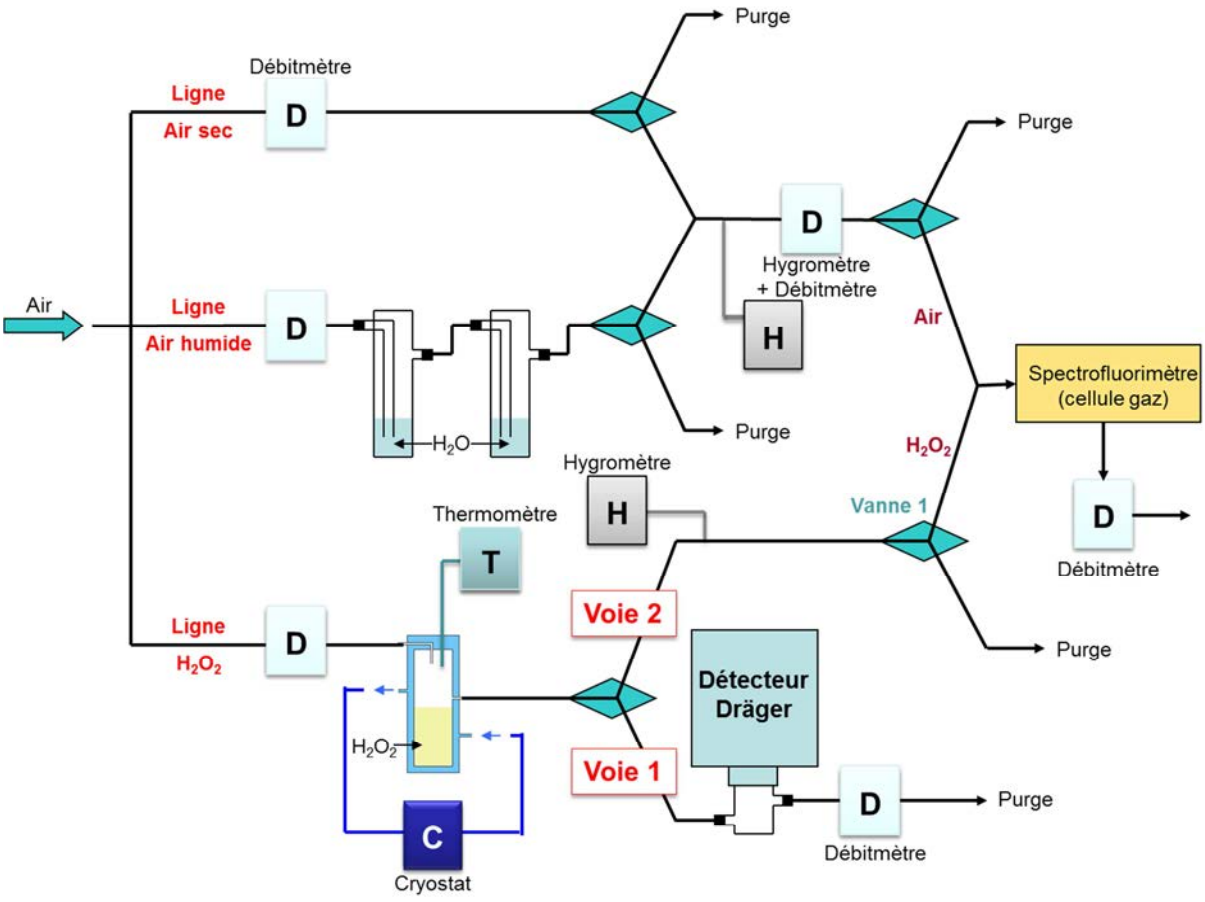

Figure 103. Schéma du banc de génération de vapeurs

Lors de la génération de faibles concentrations de H_2O_2 (typiquement inférieures à 5 ppm), les tuyaux en perfluoroalkoxy (PFA) retiennent en partie le peroxyde et il faut quelques minutes pour obtenir réellement la dite concentration au niveau de la cellule gaz (10 min

pour des vapeurs de concentration 1 ppm pour un tuyau de 50 cm environ). C'est pourquoi la vanne 1 est nécessaire. Après équilibrage et contrôle par le détecteur commercial Dräger de la concentration générée sur la voie 1, le gaz est envoyé sur la voie 2, sans autoriser sa pénétration au sein de la cellule gaz (utilisation de la purge au niveau de la vanne 1). Ainsi le tuyau de la voie 2 est saturé en H_2O_2. La longueur de tuyau restante entre la vanne 1 et la cellule gaz est faible (2 cm) et donc négligeable. Il est ainsi possible de diffuser quasi-instantanément une concentration connue et maîtrisée de H_2O_2 dans la cellule gaz.

La sélectivité des matériaux est testée en soumettant des films à divers interférents : éthanol, dichlorométhane, toluène, méthyléthylcétone et acétone. Dans ce but, le même banc de génération de vapeurs est utilisé. Les vapeurs d'interférents sont produites en envoyant un flux d'air sec de débit 20 $L \cdot h^{-1}$ dans une cellule gaz de 250 mL (identique à celle utilisée pour H_2O_2) maintenue à une température d'environ 15 °C (température à l'intérieur de la cellule). La cellule gaz est remplie avec 10 mL d'interférent sauf dans le cas des cétones (20 mL). Le flux d'air ne circule pas dans le liquide mais vient lécher la surface. Pour cela, le tuyau de la ligne d'air arrive à un centimètre de la surface. Ensuite, comme dans le cas de H_2O_2, l'humidité des vapeurs est mesurée et l'humidité de la ligne d'air est ajustée à la même valeur. Il est à noter cependant que les interférents n'ont probablement pas une concentration constante pendant les tests. En effet, des variations de taux d'humidité sont mesurées sur des durées pourtant plutôt courtes (70 min). Les concentrations produites sont inconnues.

Annexe E

Caractérisations

1. Taille des particules

La taille des particules est mesurée par diffusion dynamique de la lumière avec un granulomètre laser Malvern Zetasizer Nano-ZS. Cette technique consiste en la mesure de la diffraction et de la diffusion d'un faisceau monochromatique par une solution colloïdale contenue dans une cuve d'analyse. La vitesse à laquelle les particules se déplacent, grâce au mouvement Brownien, est ainsi mesurée. Des modèles physiques permettent d'obtenir la taille des particules.[127]

2. Potentiel zêta et point de charge nulle

Quand une particule chargée est en suspension dans un liquide, les ions de charges opposées sont attirés à la surface de cette particule.[128] Les ions proches de la surface sont fortement adsorbés et forment une première couche alors que les ions plus éloignés forment une couche appelée couche diffuse (Figure 104). Au sein de cette couche diffuse, il existe une limite. Les ions situés à l'intérieur de cette limite bougent avec la particule lorsqu'elle est en mouvement, alors que les ions à l'extérieur de la limite restent immobiles. Cette limite est appelée plan de cisaillement. Le potentiel zêta ζ représente la charge d'une particule au niveau du plan de cisaillement (Figure 104).

La valeur du potentiel ζ permet de comprendre et de prédire les interactions entre les particules en suspension et peut être utilisé pour prédire la stabilité à long terme d'un produit. La manipulation du potentiel zêta permet par exemple d'améliorer la stabilité des suspensions, ou encore d'accélérer la floculation des particules. Par convention, un potentiel zêta de valeur absolue supérieure à 30 mV sera considéré comme grand et va conférer la stabilité. Il est mesuré par la mobilité électrophorétique des particules.

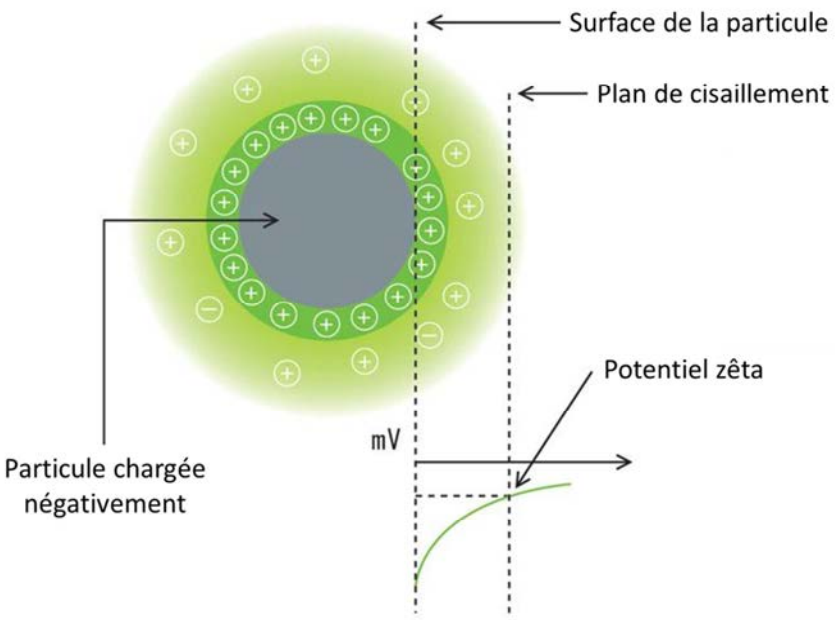

Figure 104. Schéma d'une particule chargée en solution[128]

Le mouvement des particules provoqué par le champ électrique appliqué est mesuré par diffusion de la lumière. Du fait du décalage par effet Doppler, la fréquence de la lumière diffusée dépend de la vitesse des particules. Un faisceau de référence permet l'extraction, avec une grande sensibilité, du décalage de fréquence de la lumière diffusée. L'amplitude mesurée du décalage de fréquence permet alors de déterminer la vitesse des particules.

La mesure du potentiel zêta dans des solutions de pH différents permet d'obtenir le point de charge nulle (PCN) qui correspond au pH de la solution dans laquelle la surface étudiée présente un potentiel nul. Il s'agit du point auquel le système colloïdal est le moins stable.

Pour ces travaux, le potentiel zêta a été mesuré avec un appareil Malvern Zetasizer Nano-ZS.

3. Diffraction des Rayons X (DRX)

L'attribution des phases des matériaux obtenus a été effectuée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro ou d'un diffractomètre d8 Brucker Advance, tous deux de géométrie Bragg-Brentano (θ-2θ), à la longueur d'onde K_α du cuivre (1,54 Å).

L'identification des pics a été effectuée par comparaison respective avec les références ICCD 00-015-0809 et 04-008-2103 pour $EuVO_4$ et YVO_4.

Les longueurs de cohérence monocristallines sont déterminées après déconvolution de la largeur instrumentale. Celle-ci est tout d'abord mesurée à l'aide d'un étalon de type LaB6 NIST 660. Pour ce faire, le diffractogramme de l'étalon est enregistré et les largeurs à mi-hauteur sont mesurées. L'évolution des largeurs à mi-hauteur en fonction de 2θ est approximée à l'aide d'un polynôme P(2θ) du troisième ou éventuellement du quatrième degré.

Sur le diffractogramme de l'échantillon de YVO_4:Eu, les largeurs à mi-hauteur des pics sont également mesurées. La largeur à mi-hauteur (FWHM) est ensuite déconvoluée de la largeur à mi-hauteur instrumentale. Selon la forme des pics, deux formules différentes peuvent être appliquées.

Dans le cas de profils gaussiens :

$$\Delta 2\theta = \Delta 2\theta_{mesurée} \cdot \sqrt{\left(1 - \frac{\Delta 2\theta^2_{instrumentale}}{\Delta 2\theta^2_{mesurée}}\right)}$$

Avec $\Delta 2\theta$: FWHM déconvoluée de la largeur instrumentale ;

$\Delta 2\theta_{instrumentale}$: FWHM instrumentale calculée à partir du polynôme P(2θ) ;

$\Delta 2\theta_{mesurée}$: FWHM mesurée sur le diffractogramme de l'échantillon.

Pour les profils lorentziens, la formule de Wagner est appliquée :

$$\Delta 2\theta = \Delta 2\theta_{mesurée} \cdot \left(1 - \frac{\Delta 2\theta^2_{instrumentale}}{\Delta 2\theta^2_{mesurée}}\right)$$

Avec $\Delta 2\theta$: FWHM déconvoluée de la largeur instrumentale ;

$\Delta 2\theta_{instrumentale}$: FWHM instrumentale calculée à partir du polynôme P(2θ) ;

$\Delta 2\theta_{mesurée}$: FWHM mesurée sur le diffractogramme de l'échantillon.

La méthode de Williamson & Hall est ensuite appliquée. La droite de $\Delta 2\theta.cos(\theta) = f(sin(\theta))$ est tracée. La taille moyenne des cristallites est donnée par la formule de Scherrer :

$$L = \frac{\lambda}{\Delta 2\theta_0}$$

Avec λ : longueur d'onde (nm) ;

L : taille moyenne des cristallites (nm) ;

$\Delta 2\theta_0$: - si la pente de la droite $\Delta 2\theta \cdot cos(\theta) = f(sin(\theta))$ est positive, $\Delta 2\theta_0$ est l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue (rad) ;

- dans le cas où la droite présente une pente nulle ou négative, $\Delta 2\theta_0$ est considéré égal à la moyenne des largeurs à mi-hauteur.

4. Isothermes d'adsorption/désorption et distribution de taille des pores

Une surface est capable de fixer par adsorption un certain nombre de moles de gaz par unité de surface.[129] Pour déterminer la quantité fixée, il est simple en travaillant à température constante de faire évoluer la pression du gaz fixé. Les courbes donnant la quantité de gaz fixé en fonction de la pression s'appellent les isothermes d'adsorption. Souvent, au voisinage de la pression de vapeur saturante, la couche initialement monomoléculaire (correspondant à un palier de la quantité fixée), s'épaissit par condensation progressive du gaz en couches multiples. La description de la formation de couches multiples est due à Brunauer, Emmett et Teller et ce type d'isotherme est appelé isotherme BET (d'après les initiales de leurs inventeurs).

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des poudres ont été obtenues à 77 K à l'aide d'un appareil Micromeritics Tristar 3000 ou d'un appareil Belsorp-max. L'aire des surfaces spécifiques a été estimée par la méthode BET, la distribution de taille des pores via la méthode BJH (Barret – Joyner - Halenda). La phase de dégazage appliquée à chaque échantillon est décrite sous la figure associée.

5. Spectrométrie par torche à plasma

La composition des poudres a été déterminée par spectrométrie par torche à plasma (ICP/AES : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) à l'aide d'un appareil Horiba Jobin Yvon Model Activa. Il s'agit d'une méthode d'analyse par spectrométrie d'émission atomique dont la source est un plasma généré par couplage inductif.[130] Le plasma est un milieu à très haute température qui permet d'atomiser le nébulisat et d'ioniser partiellement et exciter les atomes. Les hautes températures permettent de détruire complètement les liaisons moléculaires, et de s'affranchir des interférences observées dans les sources moins chaudes. Après leur passage dans le cœur du plasma, les atomes et les ions qui ont été excités émettent, en retournant à des états de niveau d'énergie moins élevé, un rayonnement lumineux. La partie émise dans le domaine UV-Visible est analysée par un dispositif optique. L'intensité d'émission permet de déterminer la concentration dans l'échantillon.

6. Microscopie Electronique en Transmission

Le microscope électronique en transmission (MET) permet d'étudier la structure et la composition chimique de la matière. Son utilisation en mode « balayage » consiste à

déplacer sur la surface d'un échantillon un flux focalisé d'électrons et d'enregistrer sur des détecteurs les électrons qui ont interagi avec la matière lors de leur traversée de l'échantillon (changement de trajectoire, perte d'énergie…).[131] Synchronisée avec le balayage du faisceau, l'intensité recueillie par le détecteur est alors traduite, point par point, en image.

Un microscope Tecnai Spirit G2 à 120 kV a été utilisé pour l'acquisition des images MET. Quant aux clichés de Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (METHR), ils ont été obtenus à partir d'un microscope JEOL JEM 2011 200 kV à l'Institut des Matériaux de Paris Centre (UPMC Univ Paris 6). Les échantillons ont été préparés par déposition d'une goutte des solutions colloïdales sur une grille de carbone.

7. Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) s'intéresse aux flux de chaleur dont un échantillon est le siège lorsqu'il est soumis à un programme de température variable.[129] Afin d'obtenir une sensibilité et une précision suffisante, cette technique opère en mode différentiel, en chauffant simultanément dans le même four un creuset échantillon et un creuset témoin. Ce dernier contient une quantité de produit thermiquement inerte sensiblement identique à la quantité de produit échantillon. La différence de température entre les deux creusets est enregistrée en fonction de la température du four.

La thermogravimétrie (TG) consiste à étudier en continu les variations de masse d'un échantillon soumis à une montée de température programmée.[129] Au cours du chauffage, l'échantillon peut subir différentes transformations d'origine thermique. En opérant sous atmosphère inerte, il existe toujours une température maximale de stabilité de l'échantillon au-dessus de laquelle l'échantillon se décompose en fragments gazeux, ce qui entraîne sa volatilisation partielle ou totale et une perte de masse dans le creuset porte-échantillon. En-dessous de cette température, des décompositions partielles peuvent se produire, avec une perte de matière sous forme de gaz. Un changement de phase à l'état condensé (transformation solide-solide ou solide-liquide) n'est pas décelé en TG, ces transformations n'entraînant pas de variation de la quantité de matière présente dans le creuset porte-échantillon.

Pour ces deux techniques, les quantités mises en œuvre sont très faibles, de quelques mg à quelques centaines de mg.

Les mesures de dégradation thermique ont été effectuées sous air, avec un appareil Netzsch STA 409. La gamme de température est 25-1000 °C, avec une rampe de montée en température de 10 °C·min^{-1}. Les mesures ont été faites avec 20 mg de produit.

8. UV/Visible

Les spectres d'absorption et de transmission ont été acquis à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Lambda 900.

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2500 nm par exemple.

Dans l'UV-Vis, le domaine de 190-800 nm correspond à des énergies de l'ordre de quelques eV.[132] Ces énergies correspondent aux énergies de transition électronique des molécules : à température ambiante, la plupart des molécules sont dans leur état électronique et leur état de vibration fondamental, plusieurs états de rotation pouvant être occupés conformément à la répartition de Boltzmann. Ces molécules vont donc pouvoir absorber des photons UV-Vis et changer leurs états énergétiques électroniques, de vibration et de rotation, ce qui explique la complexité des spectres d'absorption, même pour des molécules simples à l'état gazeux.

Egalement, le nombre de photons absorbés entraîne une diminution de l'intensité du rayonnement UV-Vis transmis par le milieu, et cette diminution dépend du nombre de molécules traversées par le rayonnement. Ceci se traduit par une loi d'absorption : la loi de Beer-Lambert.

9. Mesure de la concentration de nanoparticules YVO_4:Eu en solution

Le coefficient d'extinction molaire ε des vanadates est calculé à l'aide de la loi de Beer-Lambert pour des solutions de Na_3VO_4 de concentration C connue et de densité optique comprise entre 0,03 et 0,3.

$$A = \varepsilon l C$$

Avec A : absorbance (ici, mesurée à 266 nm) ;

l : longueur de la cuve en cm (dans notre cas l = 1 cm) ;

ε : coefficient d'extinction molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$;

C : concentration de la solution en $mol \cdot L^{-1}$.

Le tracé de $A = f(C)$ permet de calculer le coefficient d'extinction molaire ε des vanadates libres en solution.

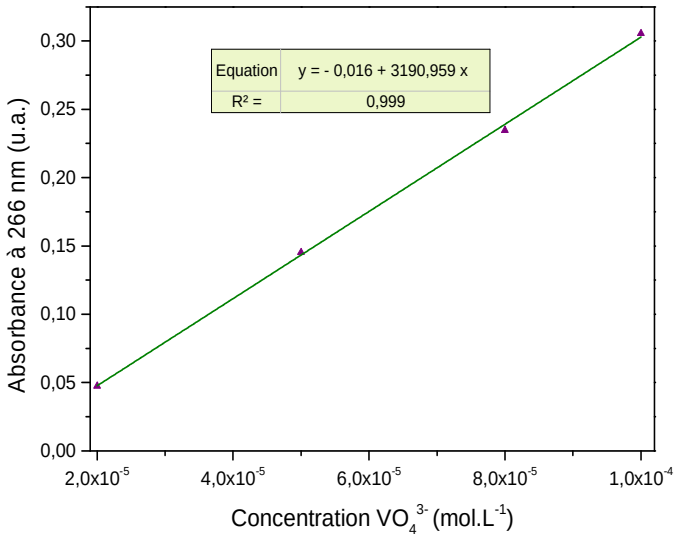

Figure 105. A = f(C)

La valeur obtenue pour ε est 3190 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

En considérant que cette valeur est peu modifiée lorsque le vanadate est cristallin[80], la valeur de l'absorbance des solutions colloïdales de YVO_4:Eu permet de déterminer la concentration des vanadates dans celles-ci, et donc la concentration des nanoparticules. Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Lambda 900.

10. Fluorescence : Acquisition de spectres et tests de détection

La luminescence correspond à une émission de photons dans le domaine de l'ultraviolet, du visible ou de l'infrarouge à partir d'une espèce se trouvant dans un état électronique excité. La fluorescence est un cas particulier de la luminescence pour lequel le mode d'excitation correspond à l'absorption d'un ou plusieurs photons.
En spectroscopie de fluorescence, les espèces sont tout d'abord excitées de leur état fondamental vers un des nombreux niveaux vibrationnels des niveaux électroniques (S_1, S_2, etc.), par absorption d'un photon (Figure 106). L'efficacité de l'absorption d'un photon de longueur d'onde λ d'un milieu absorbant est définie par l'absorbance A(λ).

$$A(\lambda) = log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Avec I_0 et I : intensités lumineuses de longueur d'onde λ pénétrant et émergeant du milieu absorbant.

Les désexcitations qui s'ensuivent peuvent alors être radiatives, *i.e.* avec émission d'un photon, ou non radiatives (Figure 106).[8, 133-134]

La conversion interne (CI) est une transition non radiative entre deux états de même multiplicité de spin. En effet, lorsque l'absorption d'un photon porte un électron à un état excité supérieur à S_1, ou vers un niveau vibrationnel supérieur au niveau 0 de celui-ci, le phénomène de conversion interne permet à cet électron de redescendre au plus bas niveau vibrationnel de l'état S_1. Cette transition est en général couplée à un transfert d'énergie vers les molécules environnantes (telles que les molécules de solvant lorsque le processus a lieu en solution). Une conversion interne de S_1 vers S_0 est également possible. Cependant, compte tenu de l'écart énergétique important entre ces deux états, celle-ci est moins probable et rentre en compétition avec d'autres processus de désexcitation.

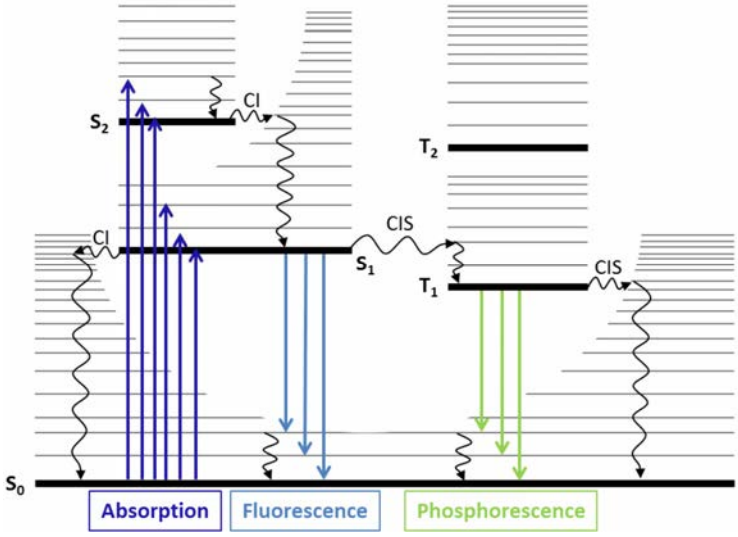

Figure 106. Diagramme de Perrin-Jablonski [8]
Les états électroniques singulets sont notés S_0 (état fondamental), S_1, S_2 etc., et les états triplets T_1, T_2 etc.. Les conversions internes sont notées CI, et les croisements inter-systèmes CIS.

La fluorescence correspond à la relaxation de S_1 vers S_0 accompagnée d'une émission de photons. Ce phénomène est très rapide, de l'ordre de 10^{-6} s. Il est intéressant de remarquer que puisque cette transition n'a lieu que depuis l'état S_1, les propriétés d'émission ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation. De plus, en raison des pertes d'énergie correspondant aux conversions internes, le phénomène de fluorescence se produit à une énergie plus basse, et donc à une longueur d'onde plus grande que la longueur d'onde d'absorption (Figure 107). Aux faibles concentrations, l'intensité de la fluorescence est généralement proportionnelle à la concentration du fluorophore, ce qui justifie l'emploi de ce mode de détection pour l'analyse de traces.

Le croisement inter-système (CIS) est une transition non radiative entre deux niveaux vibrationnels appartenant à des états de multiplicités différentes. Elle permet donc de passer d'un état singulet à un état triplet, ou inversement. Une telle transition est dite interdite, c'est-à-dire que la probabilité de ce type de transfert est quasi nulle. Cependant, cette transition

est rendue possible par un phénomène de couplage spin-orbite favorisé par la présence d'atomes lourds (Br, I, Pb, etc.).

Une transition entre l'état triplet T_1 et l'état fondamental S_0 peut avoir lieu de façon radiative, ce phénomène est appelé phosphorescence. Tout comme le croisement inter-système, cette transition est peu probable. Ainsi, il est plus fréquent de rencontrer des molécules fluorescentes que phosphorescentes. Enfin, le phénomène de phosphorescence a lieu pour des longueurs d'ondes plus importantes que celles impliquant la fluorescence (Figure 107).

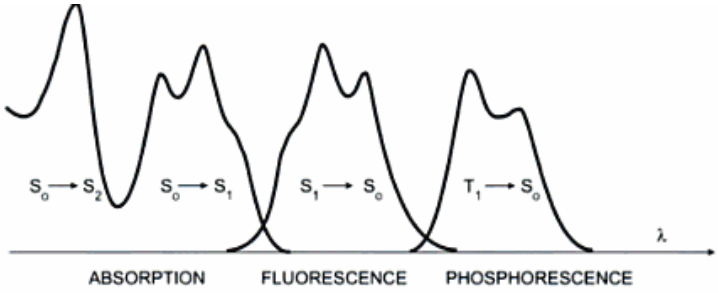

Figure 107. Illustration de la position relative des spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence[133]

Un spectre d'émission de fluorescence représente le nombre de photons émis à différentes longueurs d'onde pour une longueur d'onde d'excitation donnée.

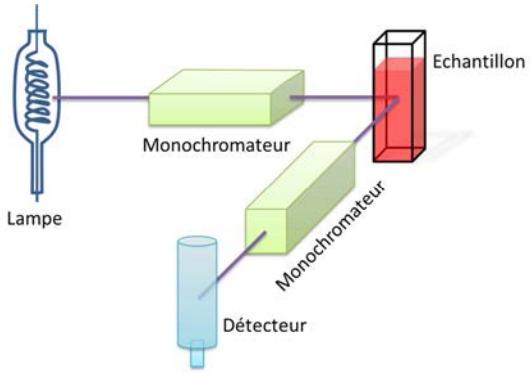

Figure 108. Schéma d'un spectrofluorimètre (d'après [128]*)*

Dans un spectrofluorimètre, la lumière de la source d'excitation passe par un filtre ou un monochromateur, puis par l'échantillon (Figure 108). Alors, une partie du faisceau incident peut être absorbée, induisant la fluorescence de certaines molécules de l'échantillon. Une partie de la lumière de fluorescence est ensuite concentrée sur un filtre ou un monochromateur, avant d'être captée par un détecteur. Ce dernier est souvent placé à un angle de 90° par rapport à la lumière d'excitation afin d'éviter les interférences entre

l'excitation et l'émission. Cela entraîne un meilleur rapport signal/bruit, et diminue la limite de détection par un facteur approximatif de 10 000, par rapport à une géométrie à 180°.[128]

Pour cette étude, la spectroscopie de fluorescence est choisie pour constituer un capteur chimique de type optique. Le spectrofluorimètre joue à la fois le rôle de transducteur et de dispositif de mesure. Il permet l'analyse d'une solution ou de l'interaction entre un solide et un gaz. Pour les tests en phase liquide, des cuves Hellma en quartz Suprasil de trajet optique de 10 mm sont utilisées. Les spectres d'émission et d'excitation de fluorescence, ainsi que les mesures de photoblanchiment et les tests de détection en phase liquide ont été acquis grâce à un spectrofluorimètre Horiba Jobin Yvon Fluoromax-P. Les tests de détection de vapeurs ont été effectués à l'aide d'un spectrofluorimètre Horiba Jobin Yvon Fluoromax-3. Dans les deux cas, la lampe est une lampe à arc au xénon continue de 150 W. Pour les tests de détection de vapeurs, un compartiment à échantillon sous forme de « cellule gaz » est utilisé, permettant l'exposition du film de matériau sensible à un gaz pendant la mesure (Figure 109).

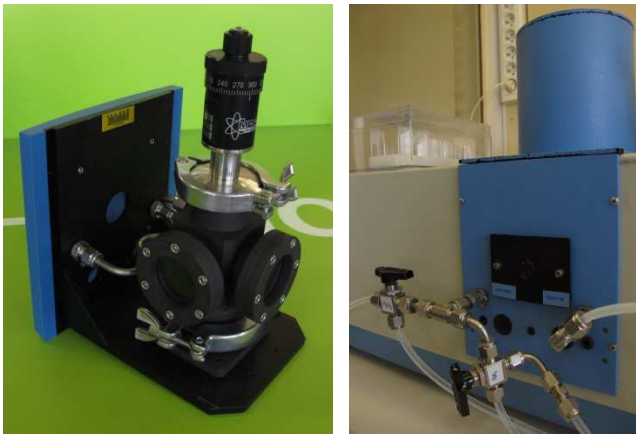

Figure 109. Cellules gaz utilisées pour les tests de détection de vapeurs

Certains spectres ont été acquis à l'aide d'une source laser. Il s'agit d'une source Ekspla NT 342B-SH.

11. Durée de vie de fluorescence

La durée de vie de fluorescence est le temps caractéristique pendant lequel une molécule reste dans un état excité avant de retourner à l'état fondamental. La durée de vie de fluorescence intrinsèque τ_0 est définie comme la durée de vie de l'état excité en l'absence de tous les procédés participant à la désactivation de l'état excité. En pratique, la durée de vie de l'état excité τ est diminuée par des procédés non-radiatifs. Ainsi, la durée de vie mesurée

est une combinaison de la durée de vie intrinsèque et des mécanismes de relaxation non fluorescente en compétition.

La durée de vie de fluorescence est une mesure absolue (indépendante de la concentration). Elle est définie comme le temps nécessaire pour que l'intensité de fluorescence initiale d'un fluorophore décroisse jusqu'à une valeur égale à 1/e (approximativement 37 %) de l'intensité initiale. Le déclin de l'intensité de fluorescence (exemple sur la Figure 111 à gauche) en fonction du temps pour une population uniforme de molécules excitées avec une brève impulsion de lumière est décrit par une fonction exponentielle :

$$I(t) = I_0 e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}$$

Avec $I(t)$: intensité de fluorescence mesurée à un temps t ;

I_0 : intensité initiale, mesurée immédiatement après l'excitation ;

τ : durée de vie de fluorescence.

La durée de vie de fluorescence peut ainsi être calculée en traçant ln(I) en fonction du temps :

$$ln(I) = ln(I_0) - \frac{1}{\tau} t$$

Les courbes de déclin de luminescence ont été acquises sous une excitation provenant d'une source laser Ekspla NT 342B-SH comprenant un oscillateur paramagnétique optique accordable (couvrant les domaines UV, visible et NIR). Les profils des déclins ont été analysés avec un monochromateur Jobin Yvon HR250 couplé à une caméra ICCD Roper.

Pour cela, les spectres de fluorescence des poudres sont acquis régulièrement après une impulsion laser à 266 ou 535 nm. Le résultat obtenu pour le matériau $EuVO_4$ (100 % - c) est présenté sur la Figure 110. De ces spectres est extrait le déclin de fluorescence pour la transition $^5D_0$-$^7F_2$ (Figure 111). Les tracés de ln(I)=f(t) sont ensuite effectués afin d'obtenir les valeurs des durées de vie de fluorescence (Figure 111).

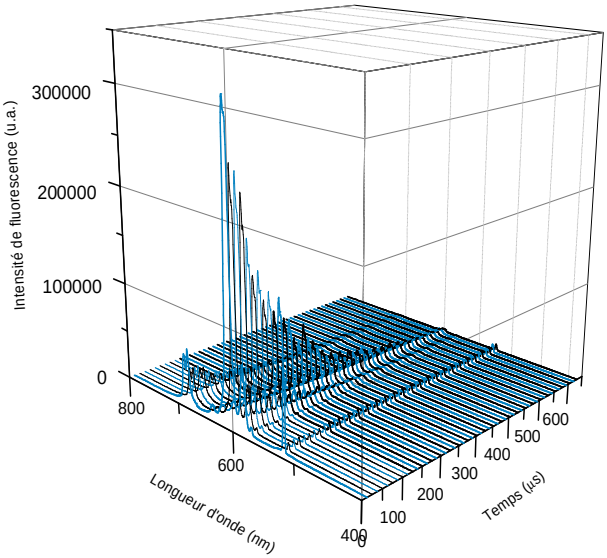

Figure 110. Déclin de fluorescence de $^5D_0$ de $EuVO_4$ (100 % - c), (λ_{exc} = 266 nm, délai 100 ns, incrément 12,6253 µs)

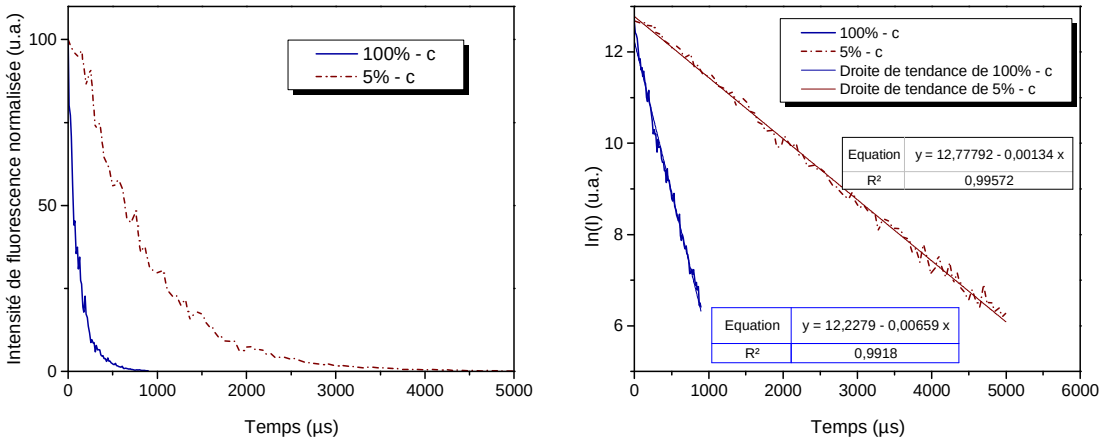

Figure 111. Gauche : Déclins de fluorescence (λ_{exc} = 266 nm) de $^5D_0$-$^7F_2$ pour les matériaux $EuVO_4$ (100 % - c) et $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ (5 % - c) ; Droite : ln(I) = f(t)

Cependant, dans certains cas, les déclins sont non-exponentiels et se composent de deux parties distinguables. La pente de ln(I)=f(t) aux temps courts (premières µs dans notre cas) est dans ce cas différente de la pente aux temps longs. Il est alors possible de distinguer la durée de vie de fluorescence aux temps courts et aux temps longs. La durée de vie aux temps courts est plus faible en raison d'un transfert qui est probablement un transfert aux ions hydroxyles de surface. Ainsi, la durée de vie aux temps courts correspondrait aux ions europium proches de la surface des nanoparticules alors que la durée de vie aux temps longs pourrait être celle des europiums de cœur.

12. Constante de Stern-Volmer

Les processus d'inhibition de fluorescence peuvent être analysés par les relations de Stern-Volmer :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[Q] \qquad \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q]$$

Avec I_0 : intensité de fluorescence initiale ;

I : intensité de fluorescence après addition de H_2O_2 ;

K_{SV} : constante de Stern-Volmer ;

$[\mathrm{Q}]$: concentration de l'inhibiteur Q ;

τ_0 : durée de vie de fluorescence en l'absence d'inhibiteur ;

τ : durée de vie de fluorescence à une concentration $[\mathrm{Q}]$ en inhibiteur ;

k_q : constante bimoléculaire de vitesse d'inhibition.

La constante de Stern-Volmer peut donc être calculée par le tracé de $\frac{I_0}{I} = f([Q])$ pour différentes concentrations en inhibiteur.

Plus la constante de Stern-Volmer est grande, meilleure est la sensibilité. La constante de Stern-Volmer K_{SV} est le produit de la durée de vie de l'état excité sans inhibiteur τ_0 par la constante bimoléculaire de vitesse d'inhibition k_q. Ainsi, un état excité à durée de vie longue et un processus photochimique rapide (contrôlé par la diffusion et non chimiquement) résultent en une très bonne sensibilité.

Si le processus photochimique est le résultat de collisions entre le luminophore à l'état excité et l'inhibiteur, l'inhibition de fluorescence (quenching) est dynamique. Elle est statique lorsque le luminophore et l'inhibiteur forment un complexe à l'état fondamental. Une relation linéaire entre $[Q]$ et $\frac{I_0}{I}$ implique une inhibition purement statique ou purement dynamique. Le quenching dynamique étant un procédé qui a lieu pendant la durée de vie du luminophore, la durée de vie est modifiée en présence d'inhibiteur. Ainsi, la mesure de la durée de vie de fluorescence en absence et en présence d'inhibiteur permet de déterminer si l'inhibition est statique ou dynamique.

13. Rendement quantique de fluorescence

Le rendement quantique de fluorescence Q est défini comme

$$Q = \frac{\tau}{\tau_0}$$

Avec τ : durée de vie de fluorescence ;

τ_0 : durée de vie de fluorescence intrinsèque (voir § 11).

La durée de vie de fluorescence mesurée τ étant toujours inférieure à la durée de vie de fluorescence intrinsèque τ_0, le rendement quantique de fluorescence n'excède jamais l'unité.

Le rendement quantique de fluorescence Q des nanoparticules est calculé par comparaison avec la rhodamine 6G d'après l'équation suivante. Cette équation est valable pour des valeurs de densité optique comprises entre 0,01 et 0,1 environ, à la longueur d'onde λ.[135]

$$Q = Q_R \left(\frac{m}{m_R}\right)\left(\frac{n^2}{n_R^2}\right)$$

Avec m : pente de la droite obtenue à partir du tracé de l'intégrale de l'intensité de fluorescence (obtenue pour une excitation à une longueur d'onde λ) en fonction de l'absorbance à la longueur d'onde λ (ici λ = 280 nm) ;

n : indice de réfraction du solvant ;

R : réfère au fluorophore de référence (ici Rhodamine 6G) ;

Q_R = 0,95 pour la rhodamine 6G dans l'éthanol.

Différentes solutions de rhodamine 6G et de la solution colloïdale YVO_4:Eu de concentrations variées dans l'éthanol sont préparées. Leurs spectres d'absorption et d'émission de fluorescence ont été acquis à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Lambda 900 et d'un spectrofluorimètre Horiba Jobin Yvon Fluoromax-P. L'absorbance à 280 nm est ensuite relevée et l'intégrale de l'intensité de fluorescence calculée. Le tracé de l'intégrale de l'intensité de fluorescence en fonction de l'absorbance peut ainsi être effectué pour chaque solution et les valeurs de m et m_R calculées (Figure 112), ce qui permet d'appliquer l'équation précédente pour obtenir la valeur de Q.

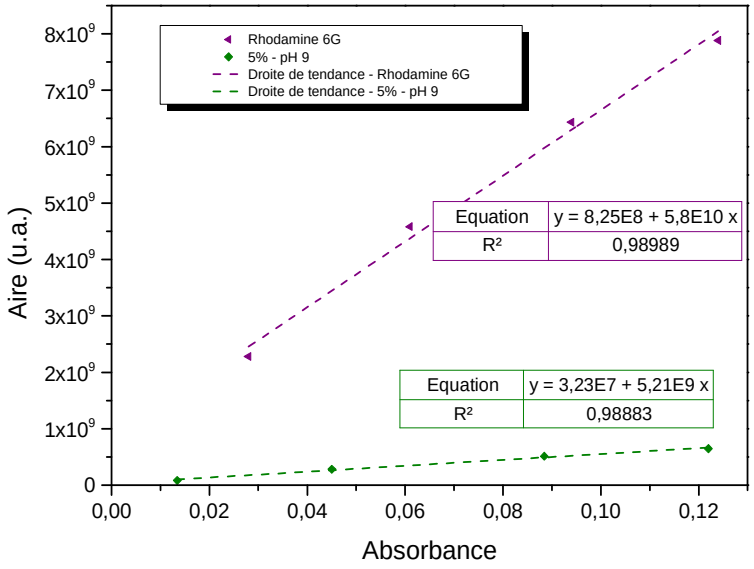

Figure 112. Tracé de l'intégrale de l'intensité de fluorescence en fonction de l'absorbance

14. Spectroscopie infrarouge (FTIR et PM-IRRAS)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Dans le cas de couches ultraminces, la spectroscopie FTIR conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détectivité. Alors, une méthode de réflectivité différentielle basée sur la modulation rapide de la polarisation de l'onde électromagnétique qui privilégie les absorptions de surface est utilisée: la Spectroscopie InfraRouge de Réflexion Absorption par Modulation de Polarisation (PM-IRRAS).[136]

La spectroscopie FTIR par modulation de polarisation est particulièrement bien adaptée à la caractérisation des surfaces, interfaces et films ultraminces. Elle offre la possibilité de réaliser des études in-situ de surface grâce à son caractère différentiel qui permet de compenser parfaitement les absorptions intenses et isotropes de l'environnement. Sa très grande sensibilité permet d'accéder, avec une totale innocuité sur l'échantillon analysé, à des informations moléculaires et chimiques de surface.

Les études PM-IRRAS effectuées sur les films de YVO_4:Eu ont été réalisées dans le cadre du Laboratoire de Recherche Correspondant (LRC) entre le CEA Le Ripault et le Laboratoire de Réactivité des Surfaces de l'UPMC.

La mesure par réflexion nécessite de déposer le matériau à étudier sur un substrat métallique réfléchissant. Pour cela, les particules ont été déposées par trempage-retrait sur des substrats recouverts d'or de marque Arrandee (substrats de verre 11 x 11 mm²

recouverts d'une épaisseur de 1 à 4 nm de chrome, par-dessus laquelle est déposée une couche d'or de 200 à 300 nm).

La spectroscopie PM-IRRAS utilise la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) qui comporte un interféromètre de Michelson (Nicolet 5700). Le spectre est alors obtenu par le calcul de la transformée de Fourier de l'interférogramme.
A la sortie du spectromètre, le faisceau est donc modulé en intensité à des fréquences ω_i (fonction de la longueur d'onde du faisceau, de la vitesse de balayage du miroir mobile de l'interféromètre ; ω_i est compris entre 100 et 1500 Hz). Ce faisceau, à l'extérieur du spectromètre est polarisé suivant $\vec{p}$ à l'aide d'un polariseur à grille en ZnSe, puis passe à travers le modulateur photo élastique. Une modulation du faisceau est alors produite à une fréquence fixe ω_m qui est d'un ordre de grandeur plus élevé que les fréquences ω_i (HINDS Instruments, PEM 90, modulation à 50 kHz). L'application de la tension sinusoïdale va donc permettre de moduler la polarisation du faisceau entre les états $\vec{p}$ et $\vec{s}$, le faisceau étant doublement modulé : en intensité (ω_i) et en polarisation ($2\omega_m$). Après réflexion sur l'échantillon en incidence rasante (85°), le faisceau est focalisé par une lentille en ZnSe sur la surface active d'un détecteur infrarouge MCT (Mercure-Cadmium-Tellure) refroidi à l'azote liquide.

15. Spectroscopie de photoélectrons par rayons X

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) est un outil puissant pour l'étude de la surface des solides. Cette technique permet d'identifier et de quantifier les différents éléments chimiques qui sont présents et d'obtenir des informations sur leur environnement chimique. Les mesures XPS sont effectuées dans le cadre du LRC entre le CEA Le Ripault et Laboratoire de Réactivité des Surfaces de l'UPMC. La technique a été utilisée pour mettre en évidence les défauts structurels des nanoparticules YVO_4:Eu et pour étudier les modifications de surface lors de l'exposition à H_2O_2 ou aux UV afin de mieux comprendre les phénomènes de détection et de photoblanchiment.

Les échantillons pour l'XPS ont été préparés de deux façons. Parfois, les mêmes échantillons ont été analysés en XPS et en PM-IRRAS donc les particules ont été déposées par trempage-retrait sur des substrats recouverts d'or de marque Arrandee. Sinon, les échantillons ont été analysés sous forme de poudre.

L'XPS est basé sur l'effet photoélectrique, mis en évidence par Hertz en 1887, interprété par Einstein en 1935.

Si une grande partie des rayons X d'énergie $h\nu$ traverse un échantillon sans interaction avec les atomes le constituant, une partie est absorbée suivant la loi de Beer. Dans le domaine d'énergie utilisé en XPS (de l'ordre de 1 à 2 keV), deux types d'interactions interviennent lors de l'absorption des rayons X : la diffusion Compton et l'effet photoélectrique. La diffusion Compton est une diffusion inélastique des photons avec les électrons de valence. Il s'agit d'un phénomène mineur comparé à l'effet photoélectrique pour lequel le photon interagit avec un électron atomique. Il est absorbé et cède la totalité de son énergie à l'électron qui est éjecté de son orbitale avec une énergie cinétique liée à l'énergie de liaison de l'électron et à l'énergie incidente du photoélectron. Cet effet n'est observable que pour des énergies incidentes supérieures à l'énergie de liaison du photoélectron sur son orbitale atomique.

L'échantillon à analyser est bombardé par des rayons X d'énergie $h\nu$ connue :

$$h\nu = E_i + E_{cin}$$

Avec $h\nu$: énergie du photon incident (keV) ;

E_i : énergie d'ionisation appelé aussi énergie de liaison de l'électron (différence entre l'énergie totale de l'atome à Z électrons et de l'énergie totale de l'atome à Z-1 électrons après ionisation) ;

E_{cin} : énergie cinétique des photoélectrons émis.

L'énergie de liaison des photoélectrons (caractéristiques d'un élément donné) est obtenue par différence entre l'énergie incidente (connue) et l'énergie cinétique (mesurée) des photoélectrons éjectés. Parmi les photoélectrons émis, les électrons externes de valence sont distingués des électrons internes (fortement liés). Pour les électrons faiblement liés, des photons de faibles énergies (dans le domaine UV) suffisent à l'analyse (Spectrométrie photoélectronique UV : UPS). Pour les électrons internes, des énergies de l'ordre du keV sont utilisées (XPS).

Les spectres XPS ont été acquis sur un spectromètre SPECS (Phoibos MCD 100). Les échantillons sont introduits à l'air ambiant dans un sas de transfert permettant d'effectuer un premier vide de 10^{-7} mbar, puis dans la chambre d'analyse XPS sous des conditions ultravide (10^{-10} mbar) assurées par une pompe ionique.

Les échantillons sont irradiés au moyen d'une source de RX monochromatée AlKα ($h\nu$ = 1486,6 eV). Le faisceau est envoyé avec une puissance de 150 W (12 mA, 12,5 kV). L'énergie des photoélectrons émis est mesurée à 90° par rapport au plan de l'échantillon par un analyseur hémisphérique. Les spectres à haute résolution sont acquis avec une énergie

de passage de 20 eV et une résolution de 0,1 eV. Les spectres XPS (intensité en fonction de l'énergie de liaison) sont acquis grâce au logiciel SPECS Lab et traités grâce au logiciel CASA XPS (calibration, calcul et soustraction du fond continu).

16. Résonance Paramagnétique Electronique

La spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une technique très sensible permettant de mettre en évidence la présence d'électrons non appariés dans des solides, des liquides ou des gaz, et de déterminer l'environnement de ces derniers. Ainsi, la présence d'une espèce chimique précise peut être démontrée de manière très spécifique si cette dernière possède des électrons non appariés. La résonance paramagnétique électronique s'applique donc aux radicaux libres formés par rupture d'une liaison covalente, par arrachement ou addition d'un électron, aux états triplets et aux ions de transition.[137] La plupart des ions de transition ne sont observables par RPE qu'en phase solide et à basses températures où le temps de relaxation électronique transversal est au moins de l'ordre de 10^{-10} s pour donner un signal observable.

La RPE a été utilisée dans le cadre de cette étude pour étudier les défauts structurels des nanoparticules et les phénomènes de détection et de photoblanchiment. En effet, les ions V^{4+}, de configuration électronique [Ar] $4s^0$ $3d^1$, sont observables en RPE. Les mesures pour cette étude ont été effectuées sur des poudres. Les spectres RPE ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker Elexsys E500 travaillant en bande X équipé d'une cavité SHQ, *i.e.* dans un domaine de fréquences centré à environ 9,4 GHz avec une plage de champ magnétique accessible comprise entre 100 Gauss et 9100 Gauss. Le spectromètre peut être équipé d'un accessoire Oxford Instrument à hélium perdu, permettant de travailler dans une gamme de température allant de 4 K à 300 K.

Rappelons qu'un électron libre tournant autour de son axe possède un moment cinétique intrinsèque appelé spin et qui, d'après les lois de la mécanique quantique, peut prendre deux valeurs S = ±1/2. À ce moment cinétique correspond un moment magnétique μ. L'électron se comporte donc comme un petit dipôle magnétique. Soumis à un champ magnétique extérieur intense H, ces moments magnétiques vont s'orienter soit dans le sens du champ, soit en sens opposé.[138] À ces deux sens correspondent deux niveaux d'énergie E_1 et E_2. Une source extérieure de rayonnement électromagnétique de haute fréquence donne au système un supplément d'énergie hv, capable à la résonance de faire « basculer » les spins des électrons du niveau d'énergie inférieur vers le niveau supérieur. Il s'ensuit une absorption d'énergie. La condition de résonance s'écrit :

$$E_2 - E_1 = hv = \mu_B g H$$

Avec h : constante de PIanck ;

μ_B : facteur de conversion (magnéton de Bohr) ;

H : champ magnétique extérieur (électroaimant) ;

g : facteur caractérisant la position du spectre en champ.

La courbe d'absorption, ou spectre, représente l'énergie absorbée par la matière en fonction du champ H. Pour des raisons de sensibilité de l'appareillage, la courbe enregistrée est la dérivée première de la courbe d'absorption.

17. Thermoluminescence

La thermoluminescence (TL) est un phénomène physique qui se traduit par la propriété qu'ont certains cristaux d'émettre de la lumière lorsqu'ils sont chauffés, à condition qu'ils aient été au préalable soumis à une irradiation naturelle ou artificielle.[139] Cette luminescence ne se produit que si le chauffage a été précédé d'une irradiation due à des rayonnements ionisants, par exemple l'exposition à la radioactivité naturelle pendant des milliers d'années. La TL s'explique par la structure imparfaite des cristaux qui contiennent souvent en nombre élevé des défauts, qu'il s'agisse de défauts de construction, tels que des lacunes ou des dislocations, ou de la présence d'atomes étrangers à la composition chimique de base (impuretés). Le phénomène est souvent décrit par un schéma de bandes (Figure 113).

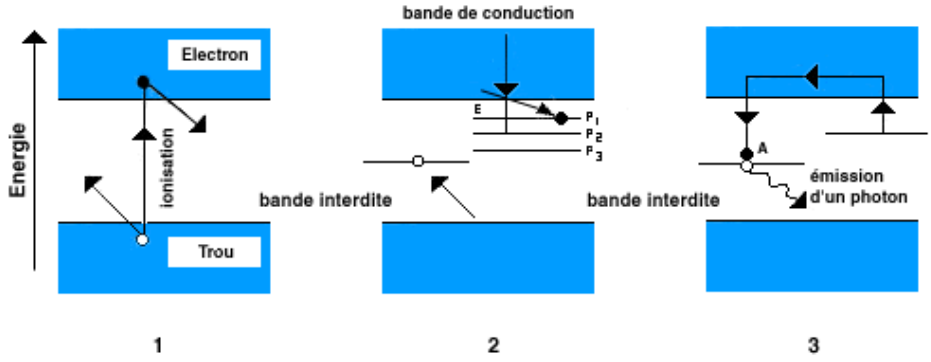

Figure 113. Représentation schématique du modèle des bandes[139] *:*
1. L'ionisation par rayonnement libère un trou et un électron qui est projeté dans le continuum énergétique de la bande de conduction ;
2. L'électron et le trou sont capturés par des impuretés (pièges) du minéral ;
3. Le minéral chauffé libère l'électron ; ce dernier se recombine au trou en A, ce qui entraîne l'émission d'un photon.

La thermoluminescence a été utilisée dans le cadre de cette étude pour mettre en évidence la présence de défauts au sein du matériau sensible. Le système de détection de la luminescence est composé de :

- une fibre optique qui collecte directement l'émission lumineuse de l'échantillon ;
- un monochromateur SpectraPro 2150i (Princeton Instruments), équipé d'un réseau 300 traits/mm blazé à 500 nm ;
- une caméra CCD (« charge coupled device ») Roper Scientific Pixis 100 (Princeton Instruments) refroidie à -70 °C ;
- un système d'acquisition (ordinateur et logiciel Winspec/programme Labview).

La caméra CCD est sensible de 400 nm à 1000 nm. Cependant, son efficacité quantique, ainsi que celle du monochromateur, n'etant pas uniforme sur toute cette plage de longueur d'onde une correction spectrale a été appliquée. Pour cela, une lampe de calibration Avantes AvaLight-Hal-Cal-ISP150 (type: wolfram halogen 6390 ; Range: 350-1110 nm) a été utilisée. L'adhésion de la poudre au support a été assurée à l'aide de laque d'argent. La température a été descendue à 10 K et l'échantillon a été irradié 10 min sous UV (365 nm, lampe Hg). Enfin, la température a été montée jusqu'à 650 K avec une rampe de montée en température de 10 $K \cdot min^{-1}$ pour la mesure. L'échantillon a ensuite été exposé pendant 20 min à des vapeurs de H_2O_2 à température ambiante avant la seconde mesure (identique à la précédente).

Références

1. Clavaguera, S. *Conception, synthèse et caractérisation de matériaux fluorescents pour l'élaboration d'un capteur chimique d'explosifs.* Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, **2007**.

2. Commission des affaires culturelles, f. e. s., Rapport d'information du Sénat n° 454, Projet de loi de financement de la sécurité sociale pour 1998. **1997**.

3. Hairault, L. ; Bry, A. ; Montméat, P. ; Clavaguera, S. ; Frenois, C. ; Bousquet, M. ; Angenault, S., Détecter une molécule d'explosif parmi mille milliards. *Clefs CEA* **2006**.

4. Kolla, P., The application of analytical methods to the detection of hidden explosives and explosive devices. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997,** *36* (8), 801-811.

5. Moore, D. S., Instrumentation for trace detection of high explosives. *Review of Scientific Instruments* **2004,** *75* (8), 2499-2512.

6. Décret no 99-460 du 2 juin 1999 portant publication de la convention sur le marquage des explosifs plastiques et en feuilles aux fins de détection, signée à Montréal le 1er mars 1991. MAEJ9930030D, N., Ed.: **1999**; Vol. JORF n°128, p 8296.

7. Moore, D., Instrumentation for trace detection of high explosives. *Rev. Sci. Instrum.* **2004,** *75* (8), 2499.

8. Caron, T. *Développement de capteurs chimiques d'explosifs basés sur la détection par fluorescence.* Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, **2010**.

9. Otto, J. ; Brown, M. F. ; Long, W., Training rats to search and alert on contraband odors. *Applied Animal Behaviour Science* **2002,** *77* (3), 217-232.

10. Yinon, J., *Forensic and Environmental Detection of Explosives.* John Wiley Sons ed.: **1999**.

11. Yinon, J., Field detection and monitoring of explosives. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* **2002,** *21* (4), 292-301.

12. Caygill, J. S. ; Davis, F. ; Higson, S. P. J., Current trends in explosive detection techniques. *Talanta* **2012,** *88*, 14-29.

13. Fetterolf, D. D. ; Clark, T. D., Detection of trace explosive evidence by ion mobility spectrometry. *Journal of Forensic Sciences* **1993,** *38* (1), 28-39.

14. Ewing, R. G. ; Atkinson, D. A. ; Eiceman, G. A. ; Ewing, G. J., A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds. *Talanta* **2001,** *54* (3), 515-529.

15. Ewing, R. ; Waltman, M., Mechanisms for negative reactant ion formation in an atmospheric pressure corona discharge. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2009,** *12* (2), 65-72.

16. Khayamian, T. ; Tabrizchi, M. ; Jafari, M. T., Analysis of 2,4,6-trinitrotoluene, pentaerythritol tetranitrate and cyclo-1,3,5-trimethylene-2,4,6-trinitramine using negative corona discharge ion mobility spectrometry. *Talanta* **2003,** *59* (2), 327-333.

17. *Smiths Detection.* www.smithsdetection.com.

18. Hairault, L. ; Montméat, P. ; Buvat, P. ; Pasquinet, E. ; Mathieu, D. ; Belleville, P. ; Prené, P., Couches actives pour capteurs chimiques de gaz. *Chocs* Décembre 2007, **2007**, pp 6-13.

19. Montméat, P. ; Thery-Merland, F. ; Parret, F. ; Régien, A. ; Prené, P. ; Hairault, L., Capteur chimique miniature : Du matériau à la détection. *Chocs* Décembre 2007, **2007**, pp 14-21.

20. Chiappini, R., La détection chimique et radioactive dans l'environnement. *Chocs* Décembre 2007, **2007**, pp 2-5.

21. Thery-Merland, F. ; Hairault, L. ; Montméat, P. Capteurs chimiques pour la détection d'explosifs *Techniques de l'ingénieur*, **2003**.

22. Singh, S., Sensors - An effective approach for the detection of explosives. *Journal of Hazardous Materials* **2007,** *144* (1–2), 15-28.

23. Lubczyk, D. ; Siering, C. ; Lorgen, J. ; Shifrina, Z. B. ; Mullen, M. ; Waldvogel, S. R., Simple and sensitive online detection of triacetone triperoxide explosive. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2010,** *143* (2), 561-566.

24. McGill, R. A. ; Mlsna, T. E. ; Chung, R. ; Nguyen, V. K. ; Stepnowski, J., The design of functionalized silicone polymers for chemical sensor detection of nitroaromatic compounds. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2000,** *65* (1-3), 5-9.

25. Datskos, P. G. ; Lavrik, N. V. ; Sepaniak, M. J., Detection of explosive compounds with the use of microcantilevers with nanoporous coatings. *Sensor Letters* **2003,** *1* (1), 25-32.

26. Cizek, K. ; Prior, C. ; Thammakhet, C. ; Galik, M. ; Linker, K. ; Tsui, R. ; Cagan, A. ; Wake, J. ; La Belle, J. ; Wang, J., Integrated explosive preconcentrator and electrochemical detection system for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) vapor. *Analytica Chimica Acta* **2010,** *661* (1), 117-121.

27. Aguilar, A. D. ; Forzani, E. S. ; Leright, M. ; Tsow, F. ; Cagan, A. ; Iglesias, R. A. ; Nagahara, L. A. ; Amlani, I. ; Tsui, R. ; Tao, N. J., A Hybrid Nanosensor for TNT Vapor Detection. *Nano Lett.* **2010,** *10* (2), 380-384.

28. Delile, S. ; Aussage, A. ; Maillou, T. ; Palmas, P. ; Lair, V. ; Cassir, M., Electrochemical detection of nitromethane vapors combined with a solubilization device. *Talanta* **2014**.

29. Banerjee, S. ; Mohapatra, S. K. ; Misra, M. ; Mishra, I. B., The detection of improvised nonmilitary peroxide based explosives using a titania nanotube array sensor. *Nanotechnology* **2009,** *20* (7), 6.

30. Chen, P. C. ; Sukcharoenchoke, S. ; Ryu, K. ; de Arco, L. G. ; Badmaev, A. ; Wang, C. ; Zhou, C. W., 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) Chemical Sensing Based on Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes and ZnO Nanowires. *Advanced Materials* **2010,** *22* (17), 1900.

31. Meaney, M. S. ; McGuffin, V. L., Luminescence-based methods for sensing and detection of explosives. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2008,** *391* (7), 2557-2576.

32. Andrew, T. L. ; Swager, T. M., A fluorescence turn-on mechanism to detect high explosives RDX and PETN. *Journal of the American Chemical Society* **2007,** *129* (23), 7254.

33. Monterola, M. P. P. ; Smith, B. W. ; Omenetto, N. ; Winefordner, J. D., Photofragmentation of nitro-based explosives with chemiluminescence detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2008,** *391* (7), 2617-2626.

34. Albert, K. J. ; Myrick, M. L. ; Brown, S. B. ; Milanovich, F. P. ; Walt, D. R. In *High-speed fluorescence detection of explosives vapor*, Detection and Remediation Technologies

for Mines and Minelike Targets IV Conference, Orlando, Fl, Apr 05-09; Univ, T., Ed. Spie-Int Soc Optical Engineering: Orlando, Fl, **1999**; pp 308-314.

35. Sohn, H. ; Calhoun, R. M. ; Sailor, M. J. ; Trogler, W. C., Detection of TNT and picric acid on surfaces and in seawater by using photoluminescent polysiloles. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001,** *40* (11), 2104-2105.

36. Zhang, S. J. ; Lu, F. T. ; Gao, L. N. ; Ding, L. P. ; Fang, Y., Fluorescent sensors for nitroaromatic compounds based on monolayer assembly of polycyclic aromatics. *Langmuir* **2007,** *23* (3), 1584-1590.

37. Tao, S. Y. ; Shi, Z. Y. ; Li, G. T. ; Li, P., Hierarchically structured nanocomposite films as highly sensitive chemosensory materials for TNT detection. *Chemphyschem* **2006,** *7* (9), 1902-1905.

38. Tao, S. Y. ; Li, G. T., Porphyrin-doped mesoporous silica films for rapid TNT detection porphyrin-doped mesoporous silica films for rapid TNT detection. *Colloid and Polymer Science* **2007,** *285* (7), 721-728.

39. Delile, S. *Détection électrochimique du nitrométhane pour un détecteur de traces d'explosifs par concentration en milieu liquide.* Thèse de doctorat, Université François Rabelais de Tours, **2013**.

40. Bry, A. ; Bousquet, M. ; Hairault, L. ; Maillou, T. *Procédé pour détecter in situ la présence d'explosifs dans un milieu gazeux, Brevet CEA FR 2968082-A1.* **2010**.

41. Charrue, P. ; Thevenot, G. ; Cavalin, G. ; Delmas, R. *Appareil et procédé pour extraire des éléments gazeux, liquides et/ou solides d'un milieu gazeux et les concentrer dans un milieu liquide, Brevet CEA WO 2005/025721.* **2004**.

42. Chang, C. P. ; Chao, C. Y. ; Huang, J. H. ; Li, A. K. ; Hsu, C. S. ; Lin, M. S. ; Hsieh, B. R. ; Su, A. C., Fluorescent conjugated polymer films as TNT chemosensors. *Synthetic Metals* **2004,** *144* (3), 297-301.

43. Liu, Y. ; Mills, R. C. ; Boncella, J. M. ; Schanze, K. S., Fluorescent polyacetylene thin film sensor for nitroaromatics. *Langmuir* **2001,** *17* (24), 7452-7455.

44. Kim, T. H. ; Kim, H. J. ; Kwak, C. G. ; Park, W. H. ; Lee, T. S., Aromatic oxadiazole-based conjugated polymers with excited-state intramolecular proton transfer: Their synthesis

and sensing ability for explosive nitroaromatic compounds. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2006,** *44* (6), 2059-2068.

45. Levitsky, I. A. ; Euler, W. B. ; Tokranova, N. ; Rose, A., Fluorescent polymer-porous silicon microcavity devices for explosive detection. *Applied Physics Letters* **2007,** *90* (4), 3.

46. Naddo, T. ; Che, Y. K. ; Zhang, W. ; Balakrishnan, K. ; Yang, X. M. ; Yen, M. ; Zhao, J. C. ; Moore, J. S. ; Zang, L., Detection of explosives with a fluorescent nanofibril film. *Journal of the American Chemical Society* **2007,** *129* (22), 6978.

47. Caron, T. ; Clavaguera, S. ; Huron, M. ; Montmeat, P. ; Pasquinet, E. ; Lere-Porte, J. P. ; Serein-Spirau, F. ; Perraut, F. ; Prene, P., Detection of explosive vapors: development and performances of a fluorescence sensor. *Nose 2010: International Conference on Environmental Odour Monitoring and Control* **2010,** *23*, 25-30.

48. Caron, T. ; Guillemot, M. ; Montmeat, P. ; Veignal, F. ; Perraut, F. ; Prene, P. ; Serein-Spirau, F., Ultra trace detection of explosives in air: Development of a portable fluorescent detector. *Talanta* **2010,** *81* (1-2), 543-548.

49. Fisher, M. ; Sikes, J. In *Minefield edge detection using a novel chemical vapor sensing technique*, Conference on Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets VIII, Orlando, Fl, Apr 21-25; Nomad Inc, S. O. K. U. S. A., Ed. Spie-Int Soc Optical Engineering: Orlando, Fl, **2003**; pp 1078-1087.

50. Swager, T. M. ; Wosnick, J. H., Self-amplifying semiconducting polymers for chemical sensors. *Mrs Bulletin* **2002,** *27* (6), 446-450.

51. La Grone, M. ; Cumming, C. ; Fisher, M. ; Fox, M. ; Jacob, S. ; Reust, D. ; Rockley, M. ; Towers, E. In *Detection of landmines by amplified fluorescence quenching of polymer films: A man-portable chemical sniffer for detection of ultra-trace concentrations of explosives emanating from landmines*, Conference on Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets V, Orlando, Fl, Apr 24-28; Nomad Inc, S. O. K. U. S. A., Ed. Spie-Int Soc Optical Engineering: Orlando, Fl, **2000**; pp 553-562.

52. La Grone, M. ; Cumming, C. ; Fisher, M. ; Reust, D. ; Taylor, R. In *Landmine detection by chemical signature: Detection of vapors of nitroaromatic compounds by fluorescence quenching of novel polymer materials*, Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets IV Conference, Orlando, Fl; Nomad Inc, S. O. K. U. S. A., Ed. Spie-Int Soc Optical Engineering: Orlando, Fl, **1999**; pp 409-420.

53. Cumming, C. J. ; Aker, C. ; Fisher, M. ; Fox, M. ; la Grone, M. J. ; Reust, D. ; Rockley, M. G. ; Swager, T. M. ; Towers, E. ; Williams, V., Using novel fluorescent polymers as sensory materials for above-ground sensing of chemical signature compounds emanating from buried landmines. *Ieee Transactions on Geoscience and Remote Sensing* **2001,** *39* (6), 1119-1128.

54. Yinon, J., Detection of explosives by electronic noses. *Analytical Chemistry* **2003,** *75* (5), 99A-105A.

55. Gardner, J. ; Yinon, J., *Electronic Noses & Sensors for the Detection of Explosives.* Springer ed.: **2004**; Vol. 159, p 53-69.

56. Burks, R. M. ; Hage, D. S., Current trends in the detection of peroxide-based explosives. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009,** *395* (2), 301-313.

57. *La France face au terrorisme, Livre blanc du gouvernement sur la sécurité intérieure face au terrorisme.* La documentation Française: **2006**.

58. Shaojun, Y. ; Shuai, Y. ; Junhui, X. ; Ying, W. ; Jianlin, L. ; Shengshui, H., A hydrogen peroxide sensor based on colloidal MnO_2/Na-montmorillonite. *Applied Clay Science* **2006,** *33* (1), 35-42.

59. Hong, J. G. ; Maguhn, J. ; Freitag, D. ; Kettrup, A., Determination of H_2O_2 and organic peroxides by high-performance liquid chromatography with post-column UV irradiation, derivatization and fluorescence detection. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1998,** *361* (2), 124-128.

60. Lu, D. L. ; Cagan, A. ; Munoz, R. A. A. ; Tangkuaram, T. ; Wang, J., Highly sensitive electrochemical detection of trace liquid peroxide explosives at a Prussian-blue 'artificial-peroxidase' modified electrode. *Analyst* **2006,** *131* (12), 1279-1281.

61. Wiedemair, J. ; van Dorp, H. D. S. ; Olthuis, W. ; van den Berg, A., Developing an amperometric hydrogen peroxide sensor for an exhaled breath analysis system. *Electrophoresis* **2012,** *33* (21), 3181-3186.

62. Bohrer, F. I. ; Colesniuc, C. N. ; Park, J. ; Schuller, I. K. ; Kummel, A. C. ; Trogler, W. C., Selective detection of vapor phase hydrogen peroxide with phthalocyanine chemiresistors. *Journal of the American Chemical Society* **2008,** *130* (12), 3712-3713.

63. Guzman, C. ; Orozco, G. ; Verde, Y. ; Jimenez, S. ; Godinez, L. A. ; Juaristi, E. ; Bustos, E., Hydrogen peroxide sensor based on modified vitreous carbon with multiwall carbon nanotubes and composites of Pt nanoparticles-dopamine. *Electrochimica Acta* **2009,** *54* (6), 1728-1732.

64. Laine, D. F. ; Roske, C. W. ; Cheng, I. F., Electrochemical detection of triacetone triperoxide employing the electrocatalytic reaction of iron(II/III)-ethylenediaminetetraacetate and hydrogen peroxide. *Analytica Chimica Acta* **2008,** *608* (1), 56-60.

65. Verma, A. L. ; Saxena, S. ; Saini, G. S. S. ; Gaur, V. ; Jain, V. K., Hydrogen peroxide vapor sensor using metal-phthalocyanine functionalized carbon nanotubes. *Thin Solid Films* **2011,** *519* (22), 8144-8148.

66. Munoz, R. A. A. ; Lu, D. ; Cagan, A. ; Wang, J., 'One-step' simplified electrochemical sensing of TATP based on its acid treatment. *Analyst* **2007,** *132* (6), 560-565.

67. Mills, A. ; Grosshans, P. ; Snadden, E., Hydrogen peroxide vapour indicator. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2009,** *136* (2), 458-463.

68. Apblett, A. W. ; Kiran, B. P. ; Malka, S. ; Materer, N. F. ; Piquette, A. In *Nanotechnology for Neutralization of Terrorist Explosives (A.W. Apblett, B.P. Kiran, S. Malka, N.F. Materer, A. Piquette)*, 107th Annual Meeting of The American Ceramic Society, Baltimore; Ceramic Transactions: Baltimore, **2005**.

69. Sanchez, J. C. ; Trogler, W. C., Polymerization of a boronate-functionalized fluorophore by double transesterification: applications to fluorescence detection of hydrogen peroxide vapor. *J. Mater. Chem.* **2008,** *18* (42), 5134-5141.

70. Germain, M. E. ; Knapp, M. J., Turn-on Fluorescence Detection of H_2O_2 and TATP. *Inorganic Chemistry* **2008,** *47* (21), 9748-9750.

71. Malashikhin, S. ; Finney, N. S., Fluorescent signaling based on sulfoxide profluorophores: Application to the visual detection of the explosive TATP. *Journal of the American Chemical Society* **2008,** *130* (39), 12846.

72. Lock, J. P. ; Geraghty, E. ; Kagumba, L. C. ; Mahmud, K. K., Trace detection of peroxides using a microcantilever detector. *Thin Solid Films* **2009,** *517* (12), 3584-3587.

73. Nguyen, D. H. ; Locquiao, S. ; Huynh, P. ; Zhong, Q. L. ; He, W. ; Christensen, D. ; Zhang, L. ; Bilkhu, B., Fast detection of explosives vapours and particles by

chemiluminescence technique. *Electronic Noses & Sensors for the Detection of Explosives* **2004,** *159*, 71-80.

74. Shu, X. ; Chen, Y. ; Yuan, H. ; Gao, S. ; Xiao, D., H_2O_2 sensor based on the room-temperature phosphorescence of nano TiO_2/SiO_2 composite. *Analytical Chemistry* **2007,** *79* (10), 3695-3702.

75. Huignard, A. ; Gacoin, T. ; Boilot, J.-P., Synthesis and Luminescence Properties of Colloidal YVO_4:Eu Phosphors. *Chem. Mater.* **2000,** *12*, 1090-1094.

76. Casanova, D. ; Bouzigues, C. ; Nguyen, T.-L. ; Ramodiharilafy, R. O. ; Bouzhir-Sima, L. ; Gacoin, T. ; Boilot, J.-P. ; Tharaux, P.-L. ; Alexandrou, A., Single europium-doped nanoparticles measure temporal pattern of reactive oxygen species production inside cells. *Nat. Nanotechnol.* **2009,** *4* (9), 581-585.

77. Reisert, S. ; Schneider, B. ; Geissler, H. ; van Gompel, M. ; Wagner, P. ; Schoning, M. J., Multi-sensor chip for the investigation of different types of metal oxides for the detection of H_2O_2 in the ppm range. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* **2013,** *210* (5), 898-904.

78. Hennemann, J. ; Kohl, C. D. ; Reisert, S. ; Kirchner, P. ; Schoning, M. J., Copper oxide nanofibres for detection of hydrogen peroxide vapour at high concentrations. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* **2013,** *210* (5), 859-863.

79. Belleville, P., Functional coatings: The sol-gel approach. *C. R. Chim.* **2010,** *13* (1-2), 97-105.

80. Riwotzki, K. ; Haase, M., Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanoparticles: YVO_4 : Ln (Ln = Eu, Sm, Dy). *J. Phys. Chem. B* **1998,** *102* (50), 10129-10135.

81. Ningthoujam, R. S. ; Singh, L. R. ; Sudarsan, V. ; Singh, S. D., Energy transfer process and optimum emission studies in luminescence of core-shell nanoparticles: YVO_4:Eu-YVO_4 and surface state analysis. *J. Alloy. Compd.* **2009,** *484* (1-2), 782-789.

82. Huignard, A. ; Buissette, V. ; Laurent, G. ; Gacoin, T. ; Boilot, J.-P., Synthesis and characterizations of YVO_4 : Eu colloids. *Chem. Mat.* **2002,** *14* (5), 2264-2269.

83. Lévêque, A. ; Maestro, P. Terres rares *Techniques de l'ingénieur*, **1993**.

84. Auzel, F. Propriétés optiques des terres rares *Techniques de l'ingénieur*, **1998**.

85. Wolbers, M. P. O. ; Van Veggel, F. C. J. M. ; Snellink-Ruel, B. H. M. ; Hofstraat, J. W. ; Geurts, F. A. J. ; Reinhoudt, D. N., Photophysical studies of m-terphenyl-sensitized visible and near-infrared emission from organic 1 : 1 lanthanide ion complexes in methanol solutions. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1998,** (10), 2141-2150.

86. Dexter, D. L. ; Schulman, J. H., Theory of concentration quenching in inorganic phosphors. *J. Chem. Phys.* **1954,** *22* (6), 1063-1070.

87. Ozawa, L., Determination of Self-Concentration Quenching Mechanisms of Rare Earth Luminescence from Intensity Measurements on Powdered Phosphor Screens. *J. Electrochem. Soc.* **1979,** *126*, 106-109.

88. Van Uitert, L. G. ; Iida, S., Quenching interactions between rare-earth ions. *J. Chem. Phys.* **1962,** *37* (5), 986.

89. Demchenko, A. P., *Introduction to Fluorescence Sensing.* Spinger ed.: **2009**.

90. Shannon, R. D. ; Prewitt, C. T., *Acta Cryst. B* **1969,** *25*, 925.

91. Buissette, V. ; Giaume, D. ; Gacoin, T. ; Boilot, J. P., Aqueous routes to lanthanide-doped oxide nanophosphors. *J. Mater. Chem.* **2006,** *16* (6), 529-539.

92. Reisfeld, R. ; Zigansky, E. ; Gaft, M., Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. *Mol. Phys.* **2004,** *102* (11-12), 1319-1330.

93. Riwotzki, K. ; Haase, M., Colloidal YVO_4 : Eu and $YP_{0.95}V_{0.05}O_4$: Eu nanoparticles: Luminescence and energy transfer processes. *J. Phys. Chem. B* **2001,** *105* (51), 12709-12713.

94. Huignard, A. ; Buissette, V. ; Franville, A. C. ; Gacoin, T. ; Boilot, J.-P., Emission processes in YVO_4 : Eu nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2003,** *107* (28), 6754-6759.

95. Blasse, G. ; Bril, A., Characteristic luminescence. *Philips Technical Review* **1970,** *31* (10), 303.

96. Dexter, D. L. ; Heller, W. R., Capture and collision processes for excitons in alkali halides. *Physical Review* **1951,** *84* (2), 377-378.

97. Casanova, D. *Nanoparticules d'oxyde : développements et applications comme sondes biologiques.* Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, **2008**.

98. Takeshita, S. ; Ogata, H. ; Isobe, T. ; Sawayama, T. ; Niikura, S., Effects of Citrate Additive on Transparency and Photostability Properties of YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} Nanophosphor. *J. Electrochem. Soc.* **2010,** *157* (3), J74-J80.

99. Takeshita, S. ; Watanabe, T. ; Isobe, T. ; Sawayama, T. ; Niikura, S., Improvement of the photostability for YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} nanoparticles synthesized by the citrate route. *Opt. Mater.* **2011,** *33* (3), 323-326.

100. Fleury, B. ; Neouze, M.-A. ; Guigner, J.-M. ; Menguy, N. ; Spalla, O. ; Gacoin, T. ; Carriere, D., Amorphous to Crystal Conversion as a Mechanism Governing the Structure of Luminescent YVO_4:Eu Nanoparticles. *ACS Nano* **2014**.

101. Fleury, B. *Nanoparticules luminescentes d'YVO_4 dopées lanthanides : mécanisme de formation et applications en couches minces.* Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, **2013**.

102. Sun, Y. J. ; Liu, H. J. ; Wang, X. ; Kong, X. G. ; Zhang, H., Optical spectroscopy and visible upconversion studies of YVO_4 : Er^{3+} nanocrystals synthesized by a hydrothermal process. *Chem. Mat.* **2006,** *18* (11), 2726-2732.

103. Xu, Z. H. ; Kang, X. J. ; Li, C. X. ; Hou, Z. Y. ; Zhang, C. M. ; Yang, D. M. ; Li, G. G. ; Lin, J., Ln^{3+} (Ln: Eu, Dy, Sm, and Er) Ion-Doped YVO_4 Nano/Microcrystals with Multiform Morphologies: Hydrothermal Synthesis, Growing Mechanism, and Luminescent Properties. *Inorganic Chemistry* **2010,** *49* (14), 6706-6715.

104. Jia, C. J. ; Sun, L. D. ; Luo, F. ; Jiang, X. C. ; Wei, L. H. ; Yan, C. H., Structural transformation induced improved luminescent properties for $LaVO_4$: Eu nanocrystals. *Applied Physics Letters* **2004,** *84* (26), 5305-5307.

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

106. Mialon, G. ; Turkcan, S. ; Alexandrou, A. ; Gacoin, T. ; Boilot, J. P., New Insights into Size Effects in Luminescent Oxide Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2009,** *113* (43), 18699-18706.

107. Divyalakshmi, T. V. ; Sreedhanya, S. ; Akhil, G. ; Aravindakumar, C. T. ; Aravind, U. K., Subpicomolar sensing of hydrogen peroxide with ovalbumin-embedded chitosan/polystyrene sulfonate multilayer membrane. *Analytical Biochemistry* **2013,** *440* (1), 49-55.

108. Mills, A. ; Tommons, C. ; Bailey, R. T. ; Tedford, M. C. ; Crilly, P. J., Reversible, fluorescence-based optical sensor for hydrogen peroxide. *Analyst* **2007,** *132* (6), 566-571.

109. Wang, F. ; Liu, X. Q. ; Lu, C. H. ; Willner, I., Cysteine-Mediated Aggregation of Au Nanoparticles: The Development of a H_2O_2 Sensor and Oxidase-Based Biosensors. *ACS Nano* **2013,** *7* (8), 7278-7286.

110. Wolfbeis, O. S. ; Durkop, A. ; Wu, M. ; Lin, Z. H., A europium-ion-based luminescent sensing probe for hydrogen peroxide. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002,** *41* (23), 4495.

111. Dean, J. A., *Lange's Handbook of Chemistry.* Mc Graw Hill: **1992**.

112. Ahrens, C. D., *Essentials of Meteorology, An Invitation to the Atmosphere.* **2012**.

113. Yi, J. ; Zhao, Z. Y. ; Wang, Y. A. ; Zhou, D. C. ; Ma, C. S. ; Cao, Y. C. ; Qiu, J. B., Monophasic zircon-type tetragonal $Eu_{1-x}Bi_xVO_4$ solid-solution: synthesis, characterization, and optical properties. *Materials Research Bulletin* **2014,** *57*, 306-310.

114. Takeshita, S. ; Isobe, T. ; Sawayama, T. ; Niikura, S., Effects of the homogeneous Bi^{3+} doping process on photoluminescence properties of YVO_4:Bi^{3+},Eu^{3+} nanophosphor. *J. Lumines.* **2009,** *129* (9), 1067-1072.

115. Dess, H. M. ; Bolin, S. R., Czochralski growth and properties of yttrium vanadate crystals. *Transactions of the Metallurgical Society of Aime* **1967,** *239* (3), 359.

116. Nobe, Y. ; Takashima, H. ; Katsumata, T., Decoloration of yttrium orthovanadate laser host crystals by annealing. *Optics Letters* **1994,** *19* (16), 1216-1218.

117. Garces, N. Y. ; Halliburton, L. E. ; Stevens, K. T. ; Shone, M. ; Foundos, G. K., Identification of silicon as the dominant hole trap in YVO_4 crystals. *J. Appl. Phys.* **2002,** *91* (3), 1354-1358.

118. Yang, L. S. ; Li, G. S. ; Hu, W. B. ; Zhao, M. L. ; Sun, L. ; Zheng, J. ; Yan, T. J. ; Li, L. P., Control Over the Crystallinity and Defect Chemistry of YVO_4 Nanocrystals for Optimum Photocatalytic Property. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011,** (14), 2211-2220.

119. IUPAC, *Nomenclature of inorganic chemistry, IUPAC recommendations 2005.* **2005**.

120. Soustelle, M., *Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques.* **1990**.

121. Lecointre, A. *Mécanismes de luminescence persistante de nouveaux types de marqueurs pour l'imagerie optique in vivo.* Thèse de doctorat, UPMC, Paris, **2010**.

122. Portehault, D. ; Cassaignon, S. ; Baudrin, E. ; Jolivet, J. P., Morphology control of cryptomelane type MnO_2 nanowires by soft chemistry. growth mechanisms in aqueous medium. *Chem. Mat.* **2007,** *19* (22), 5410-5417.

123. Penn, R. L. ; Banfield, J. F., Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO_2. *American Mineralogist* **1998,** *83* (9-10), 1077-1082.

124. Hodes, G., When small is different: Some recent advances in concepts and applications of nanoscale phenomena (vol 19, pg 639, 2007). *Advanced Materials* **2007,** *19* (10), 1307-1307.

125. Wickleder, C., A new mixed valent europium chloride: $Na_5Eu_7Cl_{22}$. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* **2002,** *57* (8), 901-907.

126. Brinker, C. J. ; Frye, G. C. ; Hurd, A. J. ; Ashley, C. S., Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films* **1991,** *201*, 97-108.

127. *Zetasizer nanoseries User Manual.* Malvern Instrument Ltd.: **2003**.

128. www.horiba.com.

129. Walter, S. ; Freitag, S., *Cours de Chimie Analytique de l'ENSCMu.* **2006**.

130. Moutte, J., *Notes sur l'analyse par spectrométrie d'émission atomique à source plasma, cours de l'école des Mines de Saint-Etienne.*

131. Le microscope électronique en transmission. *Les défis du CEA* **2013** *N°184*.

132. Di Benedetto, D. ; Breuil, P. Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible *Techniques de l'ingénieur*, **2007**.

133. Valeur, B., *Invitation à la fluorescence moléculaire.* **2004**; p 22-28.

134. Valeur, B., *Molecular Fluorescence.* **2002**.

135. Allen, M. W., *Measurement of Fluorescence Quantum Yields.* **2010**; Technical Note 52019 Thermo Scientific.

136. Buffeteau, T. ; Desbat, B. ; Turlet, J. M., *Applied Spectroscopy* **1991,** *45* (3).

137. Chachaty, C. Spectrométrie par résonance paramagnétique électronique *Techniques de l'ingénieur*, **1984**.

138. Catoire, B. Étude des polymères par résonance paramagnétique électronique *Techniques de l'ingénieur*, **2001**.

139. Guérin, G. ; Lefèvre, J.-C. ; Elie, F. *Thermoluminescence.* Site du Laboratoire de Géochronologie Multi-Techniques IDES CNRS-UPS11, http://geochrono.free.fr/fr/tech/thermo/principe/tlprin2.html.