



Elaboration de nanoparticules à luminescence persistante pour l'imagerie optique dans le domaine du visible et du proche infrarouge

Morgane Pellerin

► To cite this version:

Morgane Pellerin. Elaboration de nanoparticules à luminescence persistante pour l'imagerie optique dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066537 . tel-01891219

HAL Id: tel-01891219

<https://theses.hal.science/tel-01891219>

Submitted on 9 Oct 2018

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.

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

Institut de Recherche de Chimie Paris

Élaboration de nanoparticules à luminescence persistante pour l'imagerie optique dans le domaine du rouge profond et du proche infrarouge

Par Morgane PELLERIN

Thèse de doctorat de Chimie des Matériaux

Dirigée par Corinne CHANEAC & Bruno VIANA

Soutenance prévue le 12 Décembre 2017

Devant un jury composé de :

Mme Sandrine PERRUCHAS	Chargée de Recherche	Rapporteur
Mr Christophe DUJARDIN	Professeur	Rapporteur
Mme Geneviève CHADEYRON	Professeur	Examinatrice
Mr Franck FAYON	Directeur de Recherche	Examineur
Mr Christophe PETIT	Professeur	Examineur
Mme Corinne CHANEAC	Professeur	Directrice de thèse
Mr Bruno VIANA	Directeur de Recherche	Codirecteur de thèse

Sommaire

Liste des abréviations	6
INTRODUCTION GÉNÉRALE	7
CHAPITRE 1.....	13
Matériaux à luminescence persistante pour l'imagerie optique <i>in vivo</i>	13
I. Matériaux et luminescence persistante	16
1. Historique de la luminescence persistante	16
a. Historique	16
b. Applications.....	18
2. Phénomène de luminescence persistante.....	19
a. Rappel sur la structure d'un matériau.....	19
b. Mécanisme simplifié de la luminescence persistante.....	20
c. Nature et formation des pièges	21
II. Luminescence persistante et imagerie optique.....	25
1. Imagerie optique.....	25
2. Cahier des charges.....	26
a. Autofluorescence des tissus.....	27
b. Fenêtre de transparence des tissus.....	28
c. Diffusion dans les tissus	29
d. Verrous technologiques	30
3. Apport des sondes à luminescence persistante.....	31
III. Matériaux à luminescence persistante pour l'imagerie dans la première fenêtre de transparence des tissus	33
1. Première génération : la matrice silicate	33
2. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	34
3. Autres matrices.....	38
IV. Imagerie dans les deuxième et troisième fenêtres de transparence des tissus.....	39
1. Nanotubes de carbone	39
2. Nanoparticules dopées avec des terres rares	40
3. Quantum dots	42
Bilan	45

Bibliographie.....	46
CHAPITRE 2.....	53
Synthèse de nanoparticules à luminescence persistante de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	53
I. État de l'art sur la synthèse de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	56
1. Différentes voies de synthèse de nanoparticules de ZnGa_2O_4	56
2. Synthèse de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ pour l'imagerie optique <i>in vivo</i>	58
a. Approche hydrothermale	58
b. Approche solvothermale.....	59
3. Propriétés des nanoparticules obtenues.....	59
II. Synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde	62
1. Chauffage micro-onde.....	62
a. Principe.....	62
b. Avantages	64
2. Synthèse de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	65
a. Synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde.....	65
b. Caractérisations des nanoparticules synthétisées	66
III. Vers une amélioration des propriétés de luminescence persistante	69
1. Traitement thermique post-synthèse	69
2. Enrobage à la silice et calcination	71
a. Protocole de synthèse de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}@\text{SiO}_2$	71
b. Calcination.....	72
3. Protocoles retenus pour l'amélioration des propriétés de luminescence persistante	74
Conclusion.....	75
Bibliographie.....	77
CHAPITRE 3.....	79
Relation entre le désordre local et les propriétés de luminescence persistante	79
I. Caractérisations des propriétés de luminescence persistante des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ et sonde locale du désordre.....	82
1. Luminescence persistante et imagerie	83
2. Techniques de sonde locale du désordre	84
II. Étude de l'environnement du chrome (III) par spectroscopie optique et RPE	85
1. Propriétés optiques	85
2. Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)	87

a.	Relation entre photoluminescence et RPE	87
b.	Caractérisation par RPE en bande X	90
c.	Caractérisation par RPE en bande Q	92
3.	Le chrome (III), une sonde du désordre ?	93
III.	Étude de la répartition des ions Ga^{3+} au sein de la matrice par RMN en phase solide	96
1.	RMN du solide	96
a.	RMN du gallium.....	96
b.	Conditions expérimentales	99
2.	Résultats	99
IV.	Étude de la profondeur et de la distribution des pièges	104
1.	Principe de la thermoluminescence.....	104
a.	Profondeur des pièges	104
b.	Montage expérimental.....	104
2.	Résultats	106
V.	Influence de la taille des cristallites	108
	Conclusion.....	113
	Bibliographie.....	115
CHAPITRE 4.....		117
Vers une amélioration des propriétés de luminescence persistante		117
I.	Stratégies possibles pour l'amélioration des propriétés de luminescence persistante	120
1.	Ajout d'un codopant.....	120
2.	Modification de la matrice	123
3.	Résumé : « ingénierie » des défauts et de la matrice	127
II.	Ajout d'un codopant : le cas $ZnGa_2O_4 : Cr^{3+}, Bi^{3+}$	128
1.	Optimisation de la composition.....	129
2.	Propriétés optiques	132
3.	Origine de l'amélioration des propriétés de luminescence persistante	133
a.	Microscopie haute résolution : un matériau mieux cristallisé.....	133
b.	RPE : un environnement moins désordonné	135
c.	RMN : une même répartition des ions Ga^{3+}	136
d.	Thermoluminescence : une meilleure distribution des pièges.....	138
4.	Conclusion.....	139

III. Modification de la matrice et substitution par le germanium	141
1. Composition et caractérisation structurale	141
2. Modification de la matrice avec l'ajout de germanium.....	142
3. Propriétés de luminescence persistante améliorées.....	145
a. Excitation de la luminescence persistante	145
b. Thermoluminescence.....	146
c. Propriété de luminescence persistante.....	147
4. Environnement plus désordonné	150
a. Photoluminescence	150
b. Résonance paramagnétique électronique	151
5. Imagerie <i>in vivo</i>	152
a. Préparation des nanoparticules par hydroxylation	152
b. Imagerie.....	153
Conclusion.....	155
Bibliographie.....	157

CHAPITRE 5..... 159

Nanoparticules à luminescence persistante pour l'imagerie optique au-delà de la première fenêtre de transparence des tissus..... 159

I. Nanoparticules dopées au nickel (II)	162
1. Luminescence persistante et nickel (II) dans la littérature	162
2. Choix de la matrice	164
3. Étude des propriétés optiques des matrices choisies	166
a. Spectre d'absorption.....	166
b. Photoluminescence	168
c. Photoluminescence en fonction de la température	170
d. Luminescence persistante.....	172
e. Thermoluminescence.....	173
f. Ré-excitation dans le visible.....	174
4. Bilan	175
II. Nouvelle matrice pour l'imagerie optique dans les fenêtres de transparence II et III	177
1. Synthèse de nanogrenat.....	179
a. État de l'art	179
b. Synthèse par coprécipitation	181

c.	Synthèse assistée par chauffage micro-onde	184
d.	Bilan	188
2.	Nanogrenats dopés avec du néodyme (III) et avec de l'erbium (III) pour l'imagerie dans la deuxième et la troisième fenêtre de transparence des tissus	189
a.	Matériau massif et mécanisme de luminescence persistante.....	189
b.	Propriétés optiques	191
c.	Optimisation de la composition.....	193
III.	Applications <i>in vivo</i>	195
1.	Présentation des caractéristiques des différentes caméras	195
2.	$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$	196
a.	Poudre et solution.....	196
b.	Imagerie <i>in vivo</i>	197
3.	Grenats	198
a.	Céramiques	198
b.	Nanoparticules.....	200
	Conclusion.....	203
	Bibliographie.....	205

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES..... 207

ANNEXES	I
Annexe I : Détermination du paramètre de maille et de la taille des cristallites.....	III
Annexe II : Principales sources d'excitations utilisées	V
Annexe III : Analyse des spectres RPE.....	VII
Annexe IV : Résonance Magnétique Nucléaire	VIII
Annexe V : RMN ^{71}Ga MAS – Complément de spectres.....	XIII
Annexe VI : Destruction de la couche de SiO_2	XVII
Annexe VII : Imagerie avec des nanoparticules de gallogermanate de zinc dans la littérature	XIX
Annexe VIII : Nanopérovskite $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ pour l'imagerie optique <i>in vivo</i> ..	XXII
Annexe IX : Spectres de photoluminescence sous excitation rouge à 625 nm de nanoparticules de $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(y\%)}$	XXX

Liste des abréviations

BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
CCD	Coupled-Charge Device
DLS	Dynamic Light Scattering (Diffusion dynamique de la lumière)
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	Analyse dispersive en énergie
FB	Fenêtre biologique
FFT	Fast Fourier transform (Transformation de Fourier rapide)
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopie Électronique à Transmission Haute Résolution)
IRM	Imagerie par Résonance Magnétique
LED	Light Emitting Diode (Diode électroluminescente)
MAS	Magic Angle Spinning (Rotation à l'angle magique)
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MET	Microscopie Électronique à Transmission
MW	Microwave (Micro-onde)
NIR	Near InfraRed (Proche Infra Rouge)
NPs	Nanoparticules
PEG	Polyéthylène glycol
PEPSI	PErsistent nanoPhosphorS for bioImaging
PM	Photomultiplicateur
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RPE	Résonnance Paramagnétique Électronique
T°	Température
TEOS	Tétraéthoxysilane
UV	Ultraviolet
YAG	Grenat
YAM	$Y_4Al_2O_9$
YAP	$YAlO_3$
ZGO	$ZnGa_2O_4$
ZGGO	$Zn_{1,1}Ga_{1,8}Ge_{0,1}O_4$

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

L'imagerie optique est une nouvelle technique d'imagerie qui doit permettre de sonder, de diagnostiquer et de contrôler la progression de maladie comme le cancer ou encore de suivre la délivrance de principes actifs. Cependant ce type d'imagerie se confronte à deux limitations principales : les nombreux composants du corps (tissus, sang, lipides...) absorbent fortement les rayonnements lumineux dans certaines régions du spectre du visible et de l'infrarouge et des fluorophores endogènes peuvent masquer le signal des sondes utilisées pour réaliser l'imagerie.

Les sondes conventionnelles proposées pour des applications sur le petit animal sont des quantum dots ou des fluorophores moléculaires émettant dans le rouge profond ou le proche infrarouge qui nécessitent une excitation continue. Une alternative proposée qui ne nécessite pas d'excitation continue, et peut donc s'apparenter à la bioluminescence est l'utilisation de nanoparticules à luminescence persistante. Ces nanoparticules peuvent « stocker » l'énergie lumineuse et la réémettre pendant plusieurs minutes voire plusieurs heures après avoir coupé la source d'excitation.

Les nano-sondes à luminescence persistante ont connu un fort développement depuis 2007 (Figure 1) avec la publication des premiers résultats d'imagerie optique *in vivo* utilisant des nanoparticules à luminescence persistante (Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for *in vivo* imaging, Le Masne de Chermont *et al.*, PNAS 2007).

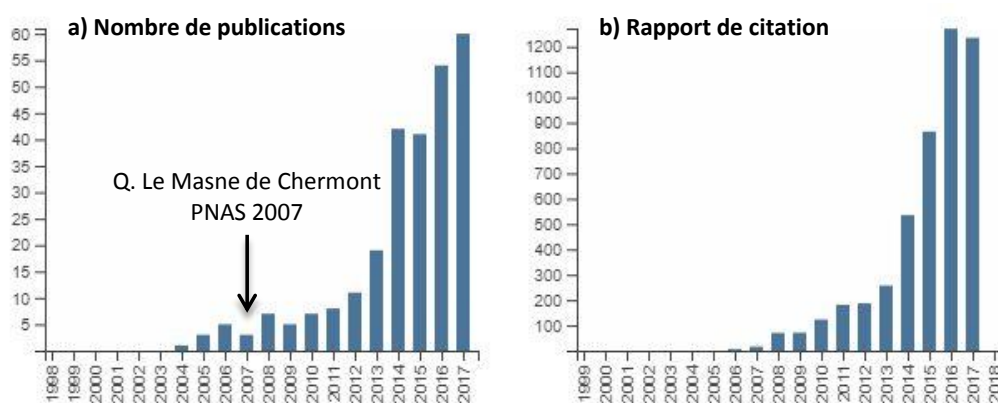


Figure 1 : a) Nombre de publications ; b) Rapport de citations pour les termes « persistant luminescent » et « nanoparticules ». Données générées en octobre 2017, d'après apps.webofknowledge.com

Ces travaux, qui ont fait l'objet de la thèse de Quentin Le Masne de Chermont, sont le fruit d'une collaboration entre trois laboratoires parisiens : le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP, Paris VI), l'Institut de Recherche de Chimie Paristech (IRCP, Chimie Paristech) et l'Unité de Technologies Chimiques et Biologiques pour la Santé (UTCBS, Paris V).

Depuis ces travaux, de nouvelles nanoparticules à luminescence persistante ont été développées, par ces trois partenaires, en particulier dans le cadre du projet NATLURIM (NANoparTicules à LUMinescence Retardée pour l'Imagerie Médicale). Les travaux de thèse d'Aurélié Lecointre et de Céline Rosticher ont permis d'améliorer la première génération de sondes à luminescence persistante à base de silicate tandis que ceux de Thomas Maldiney ont permis de lever un verrou technologique avec la synthèse et l'utilisation de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ en tant que sondes pour l'imagerie (The *in vivo* activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells, Maldiney *et al.*, Nature Materials 2014). Dans ces travaux, l'émission du chrome, centrée à 695 nm, est située dans la fenêtre de transparence des tissus, ce qui a permis d'ouvrir la voie à des nouvelles applications en bio-imagerie. En effet, dans ce matériau, la luminescence persistante peut être activée à la fois dans l'ultra-violet mais aussi dans le visible et peut ainsi permettre la réexcitation *in vivo*, à travers les tissus. Cependant ces nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ne sont pas optimales pour l'imagerie optique : les particules sont de grande taille (80 nm) et l'efficacité, surtout après excitation dans le visible, est faible. De plus, peu d'études sur la toxicité des nanoparticules ont été conduites.

L'objectif premier de cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre du projet ANR PEPSI (PErsistent nanoPhosphorS for bioImaging), est de synthétiser des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ayant des propriétés de persistance améliorées, par rapport à celles mises au point par Thomas Maldiney en 2014, mais ayant une taille bien inférieure à 80 nm. Le deuxième objectif est de trouver de nouvelles sondes émettant à des longueurs d'onde plus élevées que le gallate de zinc dopé Cr^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 695$ nm) afin d'émettre dans la fenêtre de transparence des tissus et d'augmenter le rapport signal sur bruit pour améliorer la qualité des images obtenues.

Ce travail porte donc sur l'élaboration de nanoparticules à luminescence persistante, principalement de gallate de zinc mais aussi de matrices grenats et pérovskites dopées par des métaux de transitions (Cr^{3+} , Ni^{2+}) ou par des ions des terres rares trivalents (Nd^{3+} , Er^{3+}) pour l'imagerie optique dans le domaine du visible et du proche infrarouge.

Le premier chapitre introduit le concept de luminescence persistante ainsi que son utilisation comme sonde pour l'imagerie optique. Les contraintes liées à l'environnement sont présentées ainsi que les différentes fenêtres de transparence des tissus. Un bref historique décrit l'évolution des sondes à luminescence persistante, dans le rouge profond, pour l'imagerie optique dans la première fenêtre de transparence des tissus. Une dernière partie s'intéressera à décrire les sondes utilisées pour l'imagerie dans le proche infrarouge, dans les deuxième et troisième fenêtres de transparence des tissus.

Le deuxième chapitre présente les voies de synthèse des nanoparticules de ZnGa_2O_4 décrites dans la littérature ainsi que celle retenue pour obtenir des nanoparticules d'une dizaine de nanomètres : la synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde suivie d'un traitement thermique. En effet, après la synthèse assistée par chauffage micro-onde, les nanoparticules ne présentent pas de propriétés de persistance suffisantes, en intensité et en durée, pour des applications en imagerie. L'étape de traitement thermique est donc nécessaire pour avoir des propriétés de luminescence persistante.

Le troisième chapitre porte sur la relation entre les propriétés de luminescence persistante et l'ordre local au sein du nanomatériau afin de comprendre l'influence de l'organisation du matériau sur les propriétés. L'environnement local est sondé par spectroscopie optique, par résonance paramagnétique électronique, ou par résonance magnétique nucléaire du gallium à l'état solide.

Le quatrième chapitre vise à étudier les différentes approches possibles pour améliorer les propriétés de luminescence persistante des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. Deux démarches différentes, développées à l'échelle micrométrique, seront reprises à l'échelle nanométrique : l'ajout d'un codopant comme l'ion Bi^{3+} et la modification de la matrice avec l'incorporation d'ions Ge^{4+} . Dans les deux cas, l'influence sur les propriétés de luminescence persistante et l'organisation du nanomatériau sera étudiée.

Dans un dernier chapitre, nous démontrerons qu'il est possible d'obtenir des propriétés de luminescence persistante dans le proche infrarouge à l'échelle nanométrique. La synthèse de nouvelles matrices, les différentes caractérisations optiques ainsi que des premiers tests d'imagerie optique *in vivo* seront présentés.

CHAPITRE 1

Matériaux à luminescence persistante pour l'imagerie optique *in vivo*

I. Matériaux et luminescence persistante	16
1. Historique de la luminescence persistante	16
a. Historique	16
b. Applications.....	18
2. Phénomène de luminescence persistante.....	19
a. Rappel sur la structure d'un matériau.....	19
b. Mécanisme simplifié de la luminescence persistante.....	20
c. Nature et formation des pièges	21
II. Luminescence persistante et imagerie optique	25
1. Imagerie optique.....	25
2. Cahier des charges.....	26
a. Autofluorescence des tissus.....	27
b. Fenêtre de transparence des tissus	28
c. Diffusion dans les tissus	29
d. Verrous technologiques	30
3. Apport des sondes à luminescence persistante.....	31
III. Matériaux à luminescence persistante pour l'imagerie dans la première fenêtre de transparence des tissus	33
1. Première génération : la matrice silicate	33
2. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	34
3. Autres matrices.....	38
IV. Imagerie dans les deuxième et troisième fenêtres de transparence des tissus.....	39
1. Nanotubes de carbone	39
2. Nanoparticules dopées avec des terres rares	40
3. Quantum dots	42
Bilan.....	45
Bibliographie	46

I. Matériaux et luminescence persistante

La luminescence persistante est un phénomène optique, décrit pour la première fois au XVII^{ème} siècle. Un matériau à luminescence persistante est un matériau capable d'émettre des photons jusqu'à plusieurs heures voire plusieurs jours sans excitation continue. Les sources d'excitation peuvent être aussi diverses et variées que les rayonnements UV, visible, X ou gamma. Ce phénomène peut parfois être désigné comme « phosphorescence longue » mais ce terme n'est pas adapté. En effet, les longs temps de vie de la phosphorescence (de l'ordre de la seconde à la minute) sont dus à des transitions interdites au sein du centre luminescent (par exemple transition interdite de multiplicité de spin entre un niveau singulet et un niveau triplet). Dans le cas de la luminescence persistante, après la fin de l'excitation, l'énergie stockée est graduellement dépiégée par l'énergie thermique apportée par la température ambiante, et est transférée au centre luminescent qui émet alors de la lumière. La profondeur des pièges joue un rôle clé dans les mécanismes de luminescence persistante : si les pièges ne sont pas assez profonds aucune persistance n'est observée et si les pièges sont trop profonds, le dépiégeage n'aura quasiment pas lieu à température ambiante.

1. Historique de la luminescence persistante

a. Historique

La première référence à un matériau avec des propriétés de luminescence persistante a été décrite en Italie, par le cordonnier et alchimiste Vincenzo Cascariolo. Il a trouvé une roche sur le mont Paderno, par la suite baptisée pierre de Bologne, qui après avoir subi une calcination, a la propriété d'émettre de la lumière dans l'obscurité après exposition à la lumière du soleil. Il s'agit en fait de sulfate de baryum BaSO_4 , encore appelé baryte ou barytine. De nombreux scientifiques de l'époque dont Galilée s'intéressèrent à cet étrange phénomène et nommèrent la pierre de Bologne « éponge à lumière ». Giulio Cesare La Galla, professeur de philosophie au Collège Romain, fût le premier à en donner une explication en 1612. Il affirma que la propriété était acquise au cours de la calcination et qu'un matériau non calciné ne pouvait émettre de la lumière. Selon son explication, le phénomène provenait du piégeage d'une certaine quantité de feu et de lumière qui était doucement libérée.

Au cours du XVII^{ème} de nombreux autres scientifiques (comme Fortunius Licetus qui publia en 1640 son traité *Litheosphorus Sive De Lapide Bononiensi*, Figure 1.1) se sont

intéressés à la description du phénomène de luminescence persistante jusqu'au philosophe allemand Goethe. Ce grand collectionneur de minéraux, démontra qu'en envoyant de la lumière filtrée sur un échantillon de barytine calcinée, seule la lumière bleue provoquait la luminescence de la pierre. De nouveaux matériaux ayant les mêmes propriétés furent par la suite étudiés, marquant le début du développement des matériaux à luminescence persistante.



Figure 1.1 : Portrait de Fortunius Licetus et couverture de son traité *Litheosphorus Sive De Lapide Bononiensi*.

Au milieu du XIX^{ème} siècle, on recense déjà de nombreux écrits traitant de luminescence persistante (nouveaux matériaux découverts, rôle des traces de matériau dans le mécanisme de luminescence persistante). En 1858, Edmond Becquerel a développé le premier phosphoroscope, capable de mesurer le temps de déclin de la luminescence. Cette invention est un des points les plus importants de la recherche sur les matériaux à luminescence persistante. Il sera suivi d'Eilhardt Wiedeman qui proposa une explication pour le phénomène de la luminescence persistante : il supposa qu'un tel matériau peut exister dans deux états, A et B. Quand la lumière frappe la surface, l'état stable A absorbe certaines longueurs d'onde et est converti en un état instable B, lequel retourne alors en A avec une émission de lumière. Le déclin logarithmique de luminescence observé dans certains cas soutient directement cette théorie.

A la fin du XIX^{ème} siècle, les matériaux à luminescence persistante commencèrent leur développement industriel, notamment dans la production de peinture. Par exemple, le sulfure de zinc ZnS dopé avec des ions Cu^{2+} ^{1,2} devint un important produit commercial. Ce luminophore avait une persistance de l'ordre de quarante minutes, mais fut rapidement amélioré par un codopage au Co^{2+} ³. Ces matériaux étaient utilisés comme voyants lumineux la nuit dans les montres et autres indicateurs^{4,5}. La luminescence persistante des peintures fut améliorée par l'ajout de radium car la radioactivité permettait une excitation permanente du

matériau. Leur utilisation fut abandonnée dans les années 1950 du fait de leur toxicité (en fait l'interdiction totale de leur utilisation s'est seulement faite à la fin des années 1980).

En parallèle, des matériaux non radioactifs à luminescence persistante se développèrent. Dans les années 1930, P. Lenard développa des sulfures d'alcalino-terreux ⁶ (CaS, SrS, ...) appelés luminophores de Lenard. Ces matériaux furent utilisés pour des applications militaires pendant la seconde guerre mondiale du fait de leur propriété de photostimulation par la lumière du soleil ⁷. L'inconvénient majeur de ces matériaux était leur instabilité chimique : au contact de l'humidité des émanations de sulfure d'hydrogène, fortement toxique, pouvaient avoir lieu.

Le milieu des années 90 marque un tournant dans le développement des matériaux à luminescence persistante. Contrairement aux matériaux étudiés jusqu'alors, le matériau mis au point par Matsuzawa *et al.* ⁸ peut émettre pendant plus de 16 heures (le temps de persistance varie de 10 à 20 heures, selon les limites de détections utilisées). Ce luminophore, l'aluminate de strontium $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, dérive du composé $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ découvert par V. Abbruscato en 1971 ⁹ et possède une émission intense dans le vert à 520 nm. Peu de temps après, une luminescence persistante dans le bleu à 450 nm a été reportée dans le composé $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ ¹⁰. Ainsi, les aluminates connurent un fort développement dans le domaine de la luminescence persistante de même que les sulfates et les silicates avec notamment le composé $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ qui présente lui aussi une émission dans le vert ¹¹. Depuis lors, de nombreux autres matériaux à luminescence persistante utilisant des matrices différentes et émettant à différentes longueurs d'onde ont été développés.

b. Applications

Les matériaux à luminescence persistante ont donné lieu à de nombreuses applications industrielles et ils sont utilisés dans un grand nombre d'objets de la vie courante. Les applications principales sont les suivantes :

- Peinture, application la plus développée de la luminescence persistante.
- Signalétique.
- Aiguilles de montres.
- Jouets...

À titre d'exemple plus récent et pour une application en extérieur, on peut citer la piste cyclable Van Gogh-Roosegaarde proche d'Eindhoven aux Pays-Bas (Figure 1.2). Cette piste

cyclable est née en 2015 de la collaboration de l'artiste Daan Roosegaarde et de la société Heijmans. Ce chemin, long de 600 m inclut dans son revêtement des particules luminescentes qui se chargent pendant la journée et réémettent la lumière accumulée au cours de la nuit.



Figure 1.2 : Piste cyclable Van Gogh-Roosegaarde.

D'après <https://www.studioroosegaarde.net/project/smart-highway/photo/#van-gogh-path>

À l'heure actuelle, ces matériaux à luminescence persistante sont aussi étudiés comme sonde pour l'imagerie optique, ce qui fera l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

2. Phénomène de luminescence persistante

Pour rappel, la luminescence persistante est la propriété que possède un matériau de continuer à émettre de la lumière une fois la source d'excitation arrêtée. Ce phénomène complexe est souvent mal compris. Il est d'ailleurs sujet à discussions dans la communauté scientifique. Celle-ci s'accorde à dire que le mécanisme est différent de la fluorescence et de la phosphorescence et qu'il fait intervenir le piégeage et le dépiégeage d'électrons ou de trous^{12,13}.

a. Rappel sur la structure d'un matériau

Les matériaux à luminescence persistante sont principalement des isolants. La bande de valence (BV) correspond généralement aux orbitales s et p des anions de la matrice (O, S, N...) et la bande de conduction (BC) aux orbitales des cations. La bande interdite a une largeur qui peut être comprise entre 3 et 5 eV en fonction des matériaux.

Dans la bande interdite, des niveaux d'énergie accessibles peuvent aussi exister du fait de la présence de défauts. Ces défauts peuvent être intrinsèques au matériau (imperfection du type dislocation) ou extrinsèques (impureté ajoutée au matériau comme un codopant par exemple). Ces défauts/pièges peuvent séquestrer une charge négative ou une charge positive.

On parle alors de pièges à électrons et de pièges à trous. Les pièges à électrons se situent à un niveau proche de la bande conduction, au-dessus du niveau de Fermi. Les pièges à trous, quant à eux, sont localisés à un niveau proche de la bande de valence, en dessous du niveau de Fermi (Figure 1.3). L'énergie séparant la bande de valence/conduction du niveau piège à trou/électron correspond à la profondeur du piège. Elle correspond donc à l'énergie à fournir pour pouvoir vider le piège.

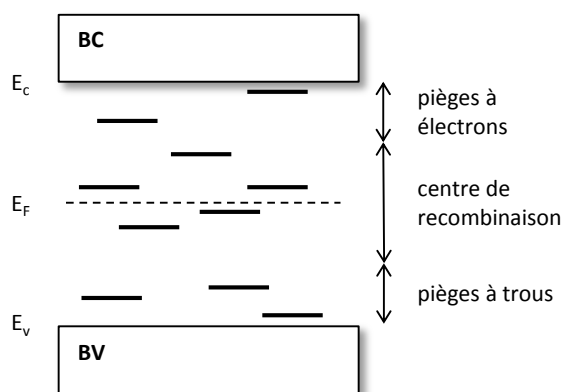


Figure 1.3 : Niveaux électroniques localisés dans la bande interdite participant à la luminescence persistante.

b. Mécanisme simplifié de la luminescence persistante

La luminescence persistante est due à un phénomène de piégeage des électrons (et/ou des trous) lors de l'excitation du luminophore. Un apport d'énergie thermique ou un effet tunnel peuvent déclencher la libération progressive des porteurs de charges piégés par des recombinaisons radiatives. Le processus clé de la luminescence persistante repose donc sur le piégeage contrôlé et maîtrisé des porteurs de charge. La Figure 1.4 présente un mécanisme simplifié de piégeage et dépiégeage thermiquement activé d'un électron à travers la bande de conduction. Sous l'effet d'une énergie extérieure, comme un rayonnement lumineux par exemple, un centre luminescent est excité. Si un niveau excité de ce centre luminescent se situe au voisinage ou dans la bande de conduction, le centre luminescent est alors ionisé ou l'électron a suffisamment d'énergie pour être délocalisé dans la bande de conduction. Au cours de sa migration, il peut être piégé par un défaut déficitaire en électron (Figure 1.4a). La distance séparant le piège du centre luminescent empêche la recombinaison directe avec le trou. Cet état métastable se prolonge alors tant que l'énergie nécessaire au dépiégeage de l'électron n'est pas fournie au système (Figure 1.4b). Pour obtenir, le phénomène de luminescence persistante, l'énergie thermique à température ambiante kT_{amb} est suffisante pour provoquer ce dépiégeage. L'électron se désexcite alors de façon non radiative sur le

niveau excité du centre luminescent émetteur puis se recombine avec le trou resté sur le niveau fondamental, provoquant l'émission de lumière (Figure 1.4c). L'intensité lumineuse émise au cours du temps diminue progressivement puisque le nombre d'électrons piégés diminue à chaque émission de photon.

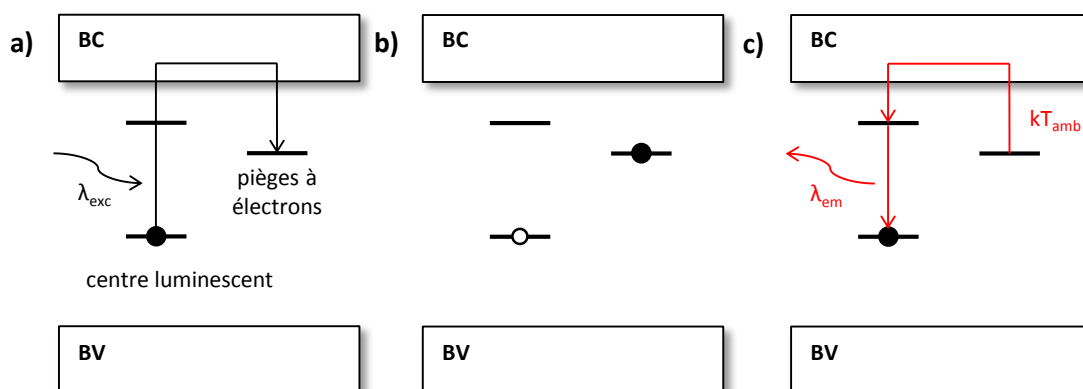


Figure 1.4 : Mécanisme simplifié de la luminescence persistante : a) Excitation du luminophore, création d'un exciton et piégeage de l'électron ; b) État métastable ; c) Dépiégeage progressif des électrons et recombinaison sur le centre luminescent.

c. Nature et formation des pièges

Nature des défauts pièges

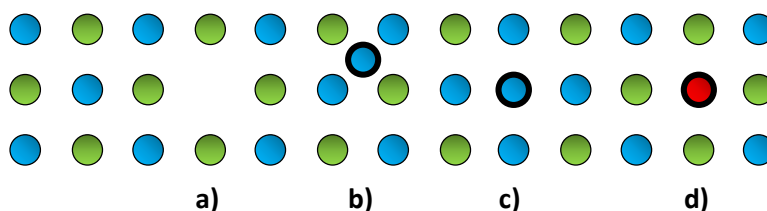


Figure 1.5 : Défauts ponctuels : a) lacune ; b) interstitiel ; c) substitution ; d) dopant en substitution.

Les pièges impliqués dans le phénomène de luminescence persistante peuvent être des défauts étendus ou ponctuels, intrinsèques ou extrinsèques au réseau ¹⁴. Les défauts ponctuels peuvent être des dislocations, la surface ou des joints de grain. Les défauts ponctuels intrinsèques peuvent être des lacunes si des atomes sont absents du cristal parfait (Figure 1.5a), des défauts interstitiels si des atomes sont présents hors des sites normalement occupés (Figure 1.5b) ou des anti-sites si des atomes occupent le site d'un autre type d'atome (Figure 1.5c). Les défauts ponctuels extrinsèques peuvent être des dopants ou des impuretés suivant qu'ils aient été introduits volontairement ou non en position interstitielle ou en substitution des atomes du réseau (Figure 1.5d).

Formation des pièges

Les défauts peuvent se former de différentes façons dans un matériau ¹⁴ :

- La concentration en défauts intrinsèques dans la matrice dépend des conditions de synthèse. En effet, plus la température de chauffage est élevée, plus le refroidissement est rapide et plus le nombre des défauts est élevé. Le contrôle de l'atmosphère peut aussi permettre d'obtenir une sous- ou une sur-stœchiométrie d'un des constituants de la matrice. Ainsi, un traitement réducteur pourra entraîner la formation de lacunes d'oxygène.
- L'introduction de dopant, qui contribue à générer des défauts extrinsèques, engendre aussi des défauts intrinsèques appelés défauts de compensation : ils apparaissent pour maintenir la neutralité électrique du cristal.
- L'irradiation X ou γ du solide peut être à l'origine de la formation de défauts comme l'apparition de lacunes ou d'atomes interstitiels.

Profondeur des pièges

Il est possible de déterminer la quantité et la profondeur des pièges présents pour un matériau donné en étudiant l'évolution de la luminescence d'un matériau en fonction de la température ¹⁵. Suivant le type d'excitation employée, on parle de luminescence photostimulée (OSL, Optically Stimulated Luminescence) ou de luminescence stimulée thermiquement (TSL, Thermally Stimulated Luminescence) plus communément appelée thermoluminescence (TL). Dans cette partie nous traiterons uniquement de la thermoluminescence.

L'émission thermostimulée fut découverte en 1663 par Robert Boyle ¹⁶. En approchant un diamant d'une pièce de fer chaude, il s'aperçut que le diamant émettait de la lumière. Les premiers fondements théoriques de la thermoluminescence furent élaborés par Urbach puis par Randall et Wilkins ^{17,18} qui donnèrent une représentation simplifiée des mécanismes, encore utilisée actuellement dans la plupart des modèles proposés. Les applications de la thermoluminescence sont vastes allant de la physique du solide et de la caractérisation des défauts à la dosimétrie des rayonnements ionisants (radioprotection, datation archéologique ou géologique) ^{15,20}.

Le phénomène par lequel des matériaux émettent de la lumière lorsqu'ils sont chauffés peut être compris par un modèle très simple basé sur deux niveaux localisés $E_{\text{pièges}}$ et C^* dans la bande interdite (Figure 1.6) :

- Un piège à électron, situé en-dessous de la bande de conduction à une profondeur d'énergie ΔE .
- Un centre de recombinaison (centre luminescent).

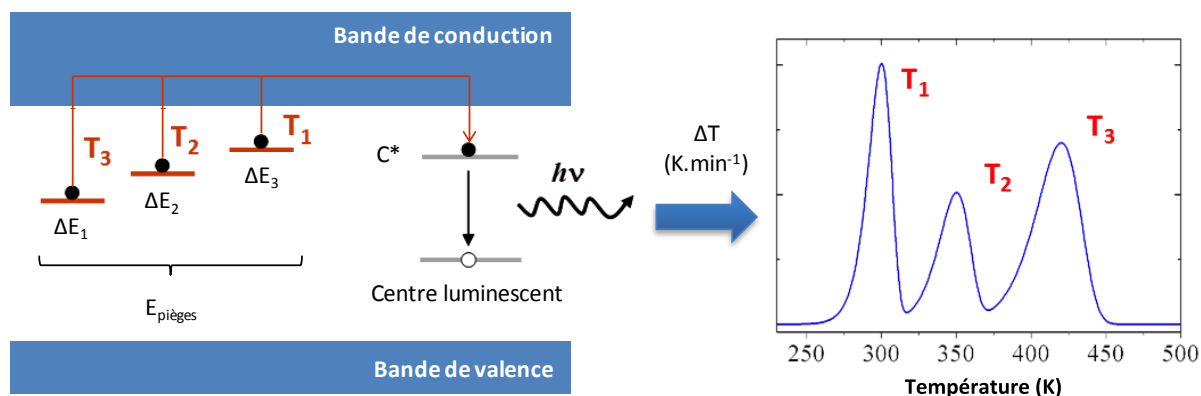


Figure 1.6 : Principe de la thermoluminescence.

Il est aussi possible de considérer un piège à trou, situé à une énergie supérieure à ΔE par rapport à la bande de valence (non représenté mais analogue des niveaux $E_{\text{pièges}}$ de la Figure 1.6).

Le phénomène de libération des électrons par activation thermique peut être de deux sortes :

- Dépiégeage délocalisé (passage des électrons par la bande de conduction).
- Dépiégeage localisé (sans passage par la bande de conduction).

Ce second cas n'est pas représenté sur le schéma illustrant le principe de la thermoluminescence. Cette recombinaison particulière a lieu si les deux centres sont suffisamment proches l'un de l'autre.

Si ΔE est faible ($\Delta E < 0.5$ eV), l'agitation thermique du réseau libère les charges quasi-immédiatement (en moins d'une milliseconde), aucune persistance de l'émission n'est observée. Si ΔE est relativement faible ($0.6 < \Delta E < 1.1$ eV), l'agitation thermique du réseau peut suffire pour communiquer à l'électron piégé l'énergie nécessaire à son dépiégeage à température ambiante. Le dépiégeage des charges se fera ainsi de manière progressive donnant lieu à une luminescence persistante allant de quelques secondes à quelques jours.

Enfin, si ΔE est trop important ($\Delta E > 1.2$ eV), le dépiégeage des charges n'aura quasiment pas lieu à température ambiante, l'énergie thermique du réseau n'étant pas suffisante. La constante de temps est alors de quelques années à plusieurs millions d'années.

Ainsi, pour améliorer les performances de luminescence persistante d'un matériau au dopage connu on peut choisir un autre dopant pour ajuster en profondeur la position et le nombre de pièges. De plus, selon l'application visée la température d'utilisation du luminophore peut être ajustée puisque l'étape de dépiégeage des électrons est dépendante de la température. Une température basse limitera le dépiégeage des électrons et l'intensité de la luminescence persistante. Le phénomène se faisant plus lentement, la durée de vie de la luminescence devrait être plus longue. *A contrario*, une température plus haute conduira à une luminescence plus intense mais de plus faible durée.

II. Luminescence persistante et imagerie optique

1. Imagerie optique

Ces dernières années l'imagerie *in vivo* connaît un développement important. Les techniques d'imagerie permettent le dépistage et le diagnostic précoce de certaines maladies. Elles permettent aussi d'accéder à des informations d'ordre fonctionnel ou métabolique ou bien de suivre la biodistribution de principes actifs. Les techniques cliniques utilisées à l'heure actuelle sont principalement l'imagerie par ultrasons (échographie), par rayons X (radiologie et scanner), l'imagerie par résonance magnétique (IRM) ou l'imagerie nucléaire (scintigraphie, tomographie par émission de positons). Le Tableau 1.1 présente les résolutions spatiales et les durées d'acquisition des principales techniques d'imagerie utilisées en médecine.

Technique d'imagerie	Résolution spatiale	Durée d'acquisition
Radiographie	0,1 mm	0,02 à 3 s
Scanner	1x1x1 mm	2 à 30 s par image
Imagerie nucléaire	2 à 5 mm	10 à 30 min
Échographie	< 1 mm	Temps réel
IRM	Quelques mm	1 à 20 min par séquence

Tableau 1.1 : Résolution spatiale et durée d'acquisition des principales techniques d'imagerie. D'après le cours de « Dispositifs d'imagerie médicale », Master Images, Sciences et Technologies de l'Information de l'Université de Strasbourg.

L'imagerie *in vivo* est aussi un outil indispensable en recherche biomédicale pour l'étude et la compréhension des processus biologiques (interaction entre un organe et des tissus par exemple), pour l'évaluation de modèles animaux ou pour les études précliniques de validation de nouveaux concepts thérapeutiques. Ainsi les laboratoires recherchent des méthodes d'étude et d'analyse non invasives car les modèles *in vivo* sont complexes. Ces méthodes permettent aussi, pour des raisons éthiques, d'utiliser moins d'animaux en expérimentation. Les techniques d'imagerie *in vivo* permettent d'accroître les données expérimentales pour chaque animal en réalisant des études temporelles longitudinales (études à différents intervalles de temps). Cependant, le coût important des techniques actuelles telles que l'IRM ou l'imagerie nucléaire ainsi que le nombre d'obstacles technologiques limitent leur utilisation dans les laboratoires de recherche pour les recherches précliniques.

Grâce aux récentes avancées technologiques (caméra CCD et InGaAs, LED, lasers,...), les techniques d'imagerie optique, pour lesquelles les photons sont la source

d'information, offrent aujourd'hui la possibilité d'un suivi spatio-temporel de façon non invasive et peu onéreuse, avec des applications directes en pharmacologie, en biologie moléculaire et cellulaire, et en diagnostic. Ces techniques d'imagerie moins coûteuses occupent aujourd'hui une place grandissante, tout au moins complémentaire, aux techniques usuelles.

Il existe aujourd'hui différents types d'imagerie optique qui présentent de nombreuses applications en médecine (cancérologie ²¹, dermatologie ²², ophtalmologie ²³, odontologie ²⁴, cardiologie ²⁵...). On peut citer par exemple l'imagerie par transillumination (les photons sont émis et seuls ceux qui ont traversé les tissus sont recueillis) ou la tomographie par cohérence optique (après émission de la lumière sur un tissu on recueille les photons émis par un mécanisme de réflexion). Enfin, il existe un dernier type d'imagerie, l'imagerie par luminescence, qui entre dans la problématique de ce travail de thèse. Dans ce cas, les photons recueillis sont ceux émis par une sonde par un mécanisme de luminescence. Cette technique est en pleine expansion dans le domaine de la recherche biomédicale car elle permet le suivi de la biodistribution de principes actifs et la visualisation de mécanismes biologiques aussi bien au niveau cellulaire qu'au niveau d'un organisme entier. Elle apporte des informations clés pour le diagnostic et le suivi de pathologies. Cette technique consiste à exciter une sonde luminescente à une longueur d'onde adaptée : la sonde est alors dans un état excité. Les photons émis lors du retour à l'état fondamental par un processus radiatif sont recueillis par un système de détection. Il existe de nombreuses sondes luminescentes comme les fluorophores organiques ²⁶⁻²⁸, les protéines fluorescentes et bioluminescentes ²⁹⁻³², les nano-cristaux semi-conducteurs ³³⁻³⁵ (QD, quantum dots) et les nanoparticules luminescentes incluant les composés à luminescence persistante ³⁶. Dans ce travail de thèse nous nous intéresseront principalement à ce dernier type de sonde pour l'imagerie optique.

2. Cahier des charges

Travailler en milieu biologique engendre de multiples contraintes qu'il faut prendre en compte lors de l'élaboration d'une sonde pour de l'imagerie optique. Les contraintes peuvent être dues aux sondes optiques utilisées (photoblanchiment, clignotement dû à l'émission de photons de la sonde qui peut osciller aléatoirement entre plusieurs états dont l'émission est différente, toxicité ³⁷...) mais aussi aux milieux biologiques eux-mêmes. Trois grandes restrictions vont limiter l'utilisation de l'imagerie optique : l'autofluorescence des tissus, l'absorption et la diffusion de la lumière par les tissus. Elles sont résumées schématiquement Figure 1.7 ³⁸. Ces phénomènes tendent à diminuer l'intensité du signal émis et à augmenter le

bruit de fond. Enfin, la dernière contrainte est un verrou technologique dû aux systèmes de détection employés. Ces différents points sont détaillés ci-après.

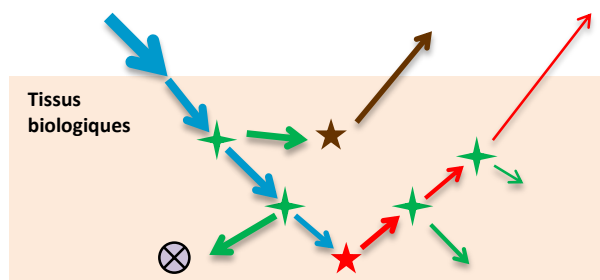


Figure 1.7 : Schéma illustrant les possibles interactions entre la lumière et les tissus biologiques. La source d'excitation est représentée par les flèches bleues, le fluorophore par l'étoile rouge et son émission par les flèches rouges. Le signal, provenant de la source d'excitation ou de la sonde, peut être atténué par des phénomènes de diffusion (flèches vertes et étoiles vertes pour les centres diffusants), par l'autofluorescence due à la présence de fluorophores endogènes (étoile et flèche marron), ou par l'absorption des tissus (cercle violet et croix noire). Ces différents phénomènes contribuent à la diminution du signal (traduit par un affinement des flèches). Adapté d'Hong et al.³⁸.

a. Autofluorescence des tissus

Les tissus contiennent des substances fluorescentes appelées fluorophores endogènes comme la protoporphyrine IX, la chlorophylle, l'élastine, le collagène... L'excitation de la sonde luminescente provoque aussi l'excitation de ces fluorophores endogènes. Il est alors difficile dans certains cas de distinguer le signal de la sonde de celui du tissu que l'on assimilera au bruit de fond. Comme pour tout fluorophore, l'excitation des composants fluorescents endogènes n'est pas équivalente sur l'ensemble du spectre.

La Figure 1.8 présente la relation entre le phénomène d'autofluorescence et les longueurs d'ondes d'excitation et d'émission des composants endogènes³⁹. Lorsque les tissus sont illuminés dans le bleu, on observe une forte autofluorescence de la peau et des viscères. En utilisant un filtre rouge, l'autofluorescence de la vessie et de la vésicule biliaire est diminuée mais reste importante dans l'intestin grêle. Seule l'utilisation d'un filtre infrarouge permet d'atténuer toute autofluorescence provenant des tissus.

Pour éviter le phénomène d'autofluorescence, il faut travailler dans la mesure du possible dans le proche infrarouge afin d'augmenter le rapport signal sur bruit de fond ou avec des sondes qui ne nécessitent pas une excitation en continue.

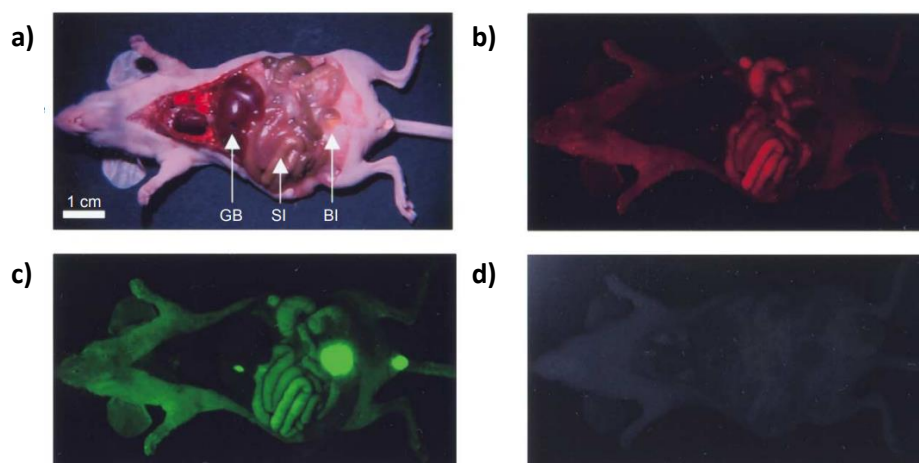


Figure 1.8 : Autofluorescence des tissus selon les longueurs d'onde d'excitation et d'émission utilisées. a) Image en lumière blanche d'une souris après sacrifice, les flèches indiquent la vésicule biliaire (GB), l'intestin grêle (SI) et la vessie (BI). L'autofluorescence des tissus lors de l'utilisation de trois dispositifs de filtres d'émission/excitation différents : b) Filtre vert/rouge (525 – 555 nm/590 – 650 nm) ; Filtre bleu/vert (460 – 500 nm/505 – 560 nm) ; Filtre proche infrarouge (725 – 775 nm/790 – 830 nm). Adapté de Frangioni³⁹.

b. Fenêtre de transparence des tissus

Avant d'évoquer les fenêtres de transparence des tissus, il convient de définir les domaines de longueurs d'onde au-delà du domaine du rouge qui vont nous intéresser par la suite. En effet, par abus de langage les termes « proche infrarouge » et « infrarouge » ne sont pas employés à bon escient dans certaines publications de bio-imagerie. Pour des longueurs d'onde comprises dans le domaine du rouge du spectre électromagnétique et jusqu'à environ 800 nm on parle de rouge profond, entre 800 nm et 3000 nm il s'agit du proche infrarouge et au-delà 3000 nm on parle d'infrarouge.

L'absorption par les tissus dépend à la fois de leur composition et de la longueur d'onde du faisceau les traversant^{40,41} (Figure 1.9).

Le corps humain est constitué à 70 % d'eau, 15 % de lipides et 6 % de sang. L'hémoglobine (principal composant du sang) et les lipides absorbent fortement dans le visible, mais cette absorption diminue dans la zone « rouge » (650 – 800 nm) du spectre électromagnétique. L'eau possède deux pics d'absorption aux environs de 980 nm et de 1450 nm délimitant des zones peu propices à l'imagerie optique. Ces bandes d'absorption permettent de définir trois fenêtres de transparence (FB) des tissus :

- FB I : entre 650 et 950 nm, dans le domaine du rouge profond principalement
- FB II : entre 1000 et 1350 nm, dans le domaine du proche infrarouge

- FB III : entre 1500 et 1800 nm, également dans le domaine du proche infrarouge.

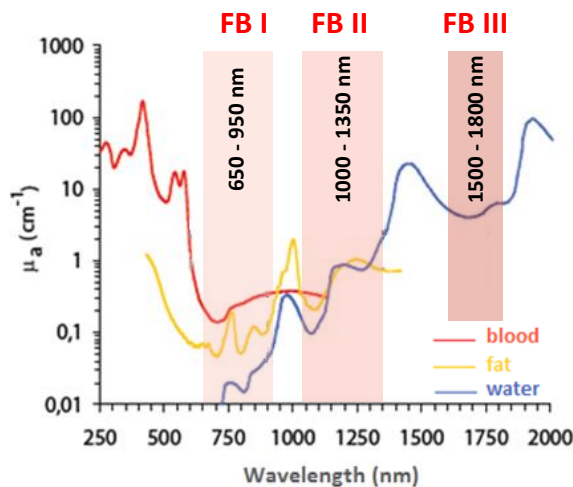


Figure 1.9 : Courbes d'absorbances des principaux composants du corps (eau, lipide et sang) et délimitation des trois fenêtres de transparence (FB). Adapté de Weissleder⁴⁰ et de Smith et al.⁴¹.

Pour pouvoir réaliser de l'imagerie des tissus profonds (profondeur supérieure à 0,5 cm), il est nécessaire de se placer dans l'une de ces trois fenêtres de transparence des tissus.

c. Diffusion dans les tissus

Lorsque les photons pénètrent les tissus biologiques ils peuvent subir des phénomènes de diffusion de la lumière, dus à l'hétérogénéité des indices de réfraction des différents composants des tissus biologiques. Ce phénomène se produit lorsque l'hétérogénéité est faible par rapport à la longueur d'onde (modèle de Rayleigh) ou lorsqu'elle est égale en taille à la longueur d'onde (modèle de Mie)^{42,43}. Un photon diffusé est dévié de la direction parallèle à son axe incident ce qui entraîne une rapide perte de la cohérence de la lumière émise par la sonde. Expérimentalement on observe une perte de l'intensité du signal et une augmentation du bruit de fond ce qui peut rendre la localisation de la sonde au sein du petit animal difficile.

Des mesures empiriques du coefficient de diffusion des tissus par la lumière avec différentes longueurs d'onde (Figure 1.10) montrent que pour quasiment tous les composés biologiques, la diffusion est inversement proportionnelle à la longueur d'onde³⁸.

Ainsi, dans les applications biomédicales, on préfère l'utilisation de sondes émettant dans le rouge profond et l'infrarouge qui permettent de faciliter l'imagerie de tissus profonds.

Ces domaines de longueur d'onde limitent les phénomènes de diffusion et permettent un bien meilleur rapport signal sur bruit.

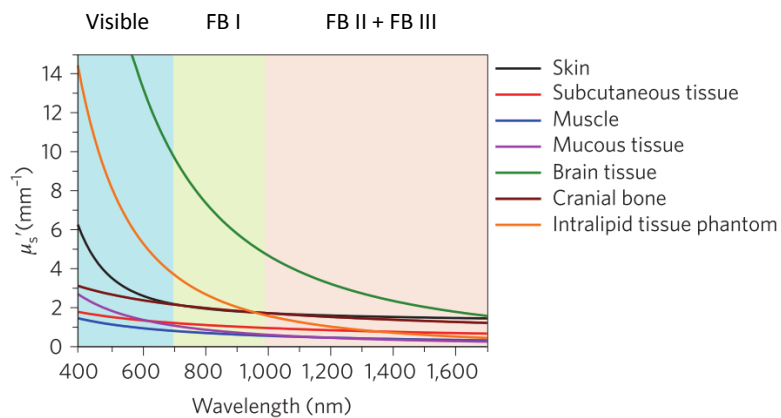


Figure 1.10 : Coefficient de diffusion de différents tissus biologiques dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Superposition des différentes fenêtres de transparence des tissus. Adapté d'Hong et al.³⁸.

d. Verrous technologiques

Nous avons vu jusqu'ici, que pour être dans des conditions optimales d'imagerie optique, il faut que l'émission de la sonde employée se situe dans l'une des trois fenêtres de transparence des tissus. Le nombre de photons susceptibles d'être détectés est alors augmenté. Cependant, il faut, en plus des limitations dues à l'environnement, prendre en compte les limitations des outils de détection utilisés (Figure 1.11)⁴¹.

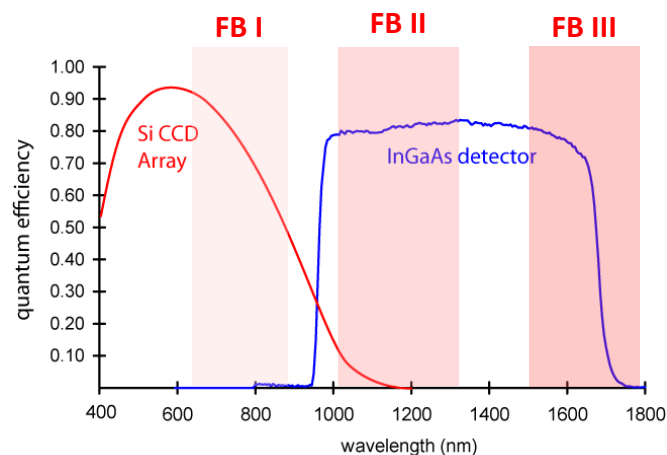


Figure 1.11 : Rendement quantique des détecteurs Si et InGaAs. Superposition des différentes fenêtres de transparences des tissus. Adapté de Smith et al.⁴¹.

En effet, le rendement quantique, qui définit l'efficacité, (rapport entre le nombre total de photons reçu et le nombre de photons réellement détecté) d'un détecteur à base de silicium décroît fortement à partir de 800 nm. Ces détecteurs, classiquement utilisés dans les laboratoires de recherche biomédicale, ne sont donc pas adaptés pour des sondes émettant dans le proche infrarouge. Il faut alors utiliser des détecteurs constitués d'arséniure de gallium et d'indium (InGaAs), actuellement très peu développés dans le domaine civil, leur usage ayant été longtemps réservé au domaine militaire.

3. Apport des sondes à luminescence persistante

L'utilisation de sonde à luminescence persistante permet de surmonter les limitations dues à l'environnement. Rappelons-le, un matériau à luminescence persistante est capable d'émettre des photons pendant plusieurs minutes voire plusieurs heures après l'arrêt de la source d'excitation. Le principe de l'imagerie optique utilisant une sonde à luminescence persistante est résumé Figure 1.12.

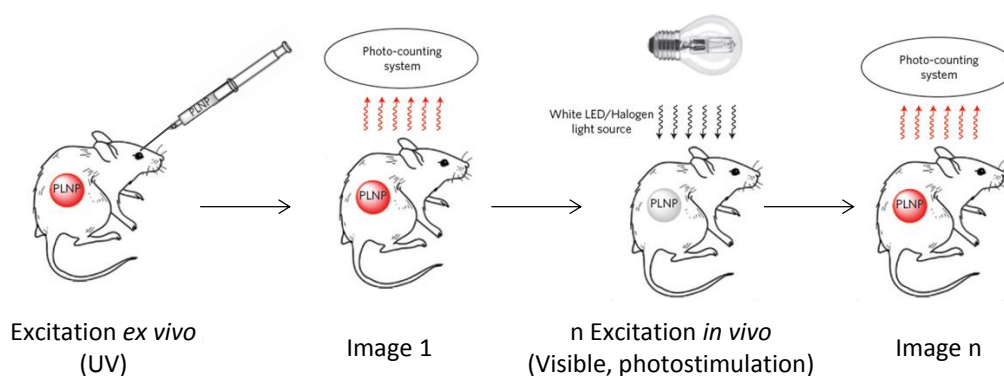


Figure 1.12 : Principe de l'imagerie optique avec des sondes à luminescence persistante.

En excitant le matériau *ex vivo*, dans l'UV par exemple, on s'affranchit de l'absorption des tissus et des phénomènes de diffusion. Comme le matériau émet des photons sans excitation continue, il peut être injecté à l'animal pour effectuer une acquisition d'une image. Les tissus ne sont jamais soumis à la source d'excitation, il n'y a donc pas d'autofluorescence. Certaines sondes à luminescence persistante peuvent être réexcitées une fois injectées, *in vivo* soit en utilisant un rayonnement visible dans l'orange-rouge⁴⁴ soit par photostimulation^{45,46} afin de réaliser de l'imagerie à plus long terme.

La suite de ce chapitre vise à décrire les principales sondes à luminescence persistante utilisées pour l'imagerie optique dans la première fenêtre de transparence des tissus. Nous

ferons également une revue de quelques sondes actuellement utilisées en recherche biomédicale pour réaliser de l'imagerie optique dans les deuxième et troisième fenêtres de transparence des tissus.

III. Matériaux à luminescence persistante pour l'imagerie dans la première fenêtre de transparence des tissus

Comme nous venons de le voir dans la première partie de ce chapitre, les matériaux ayant une émission comprise entre 650 et 950 nm (première fenêtre de transparence des tissus) sont de bons candidats pour l'imagerie optique. On peut, à titre d'exemple, citer les composés suivants :

- $\text{MgSiO}_3 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ avec une émission maximale à 660 nm^{47,48} ou 680 nm dans la matrice $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ grâce à l'émission de l'ion Mn^{2+} ⁴⁹.
- $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ avec une émission maximale à 700 nm grâce à l'émission de l'ion Cr^{3+} ⁵⁰.

1. Première génération : la matrice silicate

Le matériau développé par Wang *et al.*⁴⁷ MgSiO_3 et son dérivé proche optimisé sous la composition $\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,9}\text{Mg}_{0,9}\text{Si}_2\text{O}_6$ triplement dopé avec Eu^{2+} , Dy^{3+} et Mn^{2+} sont des luminophores persistants qui ne peuvent pas être utilisés directement pour des applications de bio-imagerie car ces composés sont obtenus par voie solide. Par voie de conséquence, les particules sont de taille micrométrique. Lors de ses travaux de thèse, Quentin le Masne de Chermont a montré qu'il était possible de synthétiser de tels matériaux, émettant à 660 nm, à l'échelle nanométrique par voie sol-gel^{51,52}. Les nanoparticules ont ensuite été fonctionnalisées avec des polymères biocompatibles comme des chaînes PEG ou carboxyle avant de les injecter au petit animal. Ces travaux font références car il s'agit des premiers travaux rapportant l'utilisation de nanoparticules à luminescence persistante pour de l'imagerie optique. Cependant, *in vivo*, le signal est détectable uniquement pendant une soixantaine de minutes, ce qui empêche le suivi de la biodistribution à long terme.

Des améliorations de ce composé (matrice et dopant) ont ensuite été proposées dans les travaux de thèse d'Aurélié Lecointre⁵³ et de Thomas Maldiney⁵⁴. Malgré des résultats satisfaisants^{55,56}, ces nanomatériaux présentaient encore de nombreuses limitations telle que la taille et l'agrégation des nanoparticules, une polydispersité importante et enfin une intensité et un temps de déclin perfectibles.

Ces améliorations ont fait l'objet, au laboratoire, de la thèse de Céline Rosticher⁵⁷⁻⁵⁹. L'auteur a ainsi développé une deuxième génération de matrice silicate, simplifiée, du type $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ln}^{3+}$, où $\text{Ln}^{3+} = \text{Dy}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$. L'ion europium étant indispensable pour une excitation sous UV et l'ion Mn^{2+} étant le centre luminescent du matériau, le praséodyme est choisi comme alternative au dysprosium pour les composés de seconde génération. Par rapport à la génération précédente, ces nanoparticules présentent une taille et une morphologie contrôlées ainsi qu'une nette augmentation de l'intensité de luminescence persistante (20 fois supérieure) et une durée de déclin plus longue de l'ordre d'une trentaine de minutes permettant de réaliser des études d'imagerie *in vivo* dans la première fenêtre de transparence des tissus.

Malgré ces améliorations, les matrices triplement dopées sont complexes et les silicates restent difficiles à synthétiser. Les nanoparticules de silicate jusqu'alors utilisées peuvent être excitées uniquement dans l'UV avant une injection par voie intraveineuse et la luminescence persistante ne peut être détectée que pendant une à trois heures. Ce type de sonde n'est donc pas adaptée pour de l'imagerie et du suivi à long terme. Les recherches se sont donc tournées vers de nouvelles matrices plus simples, ne présentant qu'un seul dopant comme le gallate de zinc dopé avec des ions Cr^{3+} , $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

2. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

En 2011, Bessière et al.⁵⁰ ont rapporté la synthèse par voie solide de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ présentant des propriétés de luminescence persistante dans le rouge profond (émission à 695 nm) après excitation dans l'UV. En 2014, Thomas Maldiney, toujours dans le cadre de sa thèse, a développé la synthèse de ce matériau à l'échelle nanométrique par voie hydrothermale suivie d'un traitement thermique⁴⁴. Ce composé marque une rupture dans les sondes à luminescence persistante pour l'imagerie optique. En effet, en plus de pouvoir être excitées dans l'UV, les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ peuvent être excitées dans le visible, *in vivo* avec une LED orange/rouge (Figure 1.13a). Cette réexcitation à travers les tissus (Figure 1.13b) permet d'envisager de l'imagerie à long terme puisque les nanoparticules peuvent conduire à des propriétés de persistance « à la demande » après simulation *in vivo*.

Cette matrice, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, étant celle qui nous intéresse pour la suite de cette thèse, arrêtons-nous un peu plus en détail sur sa description et sur les possibles mécanismes de luminescence persistante impliqués après excitation UV et excitation dans le visible.

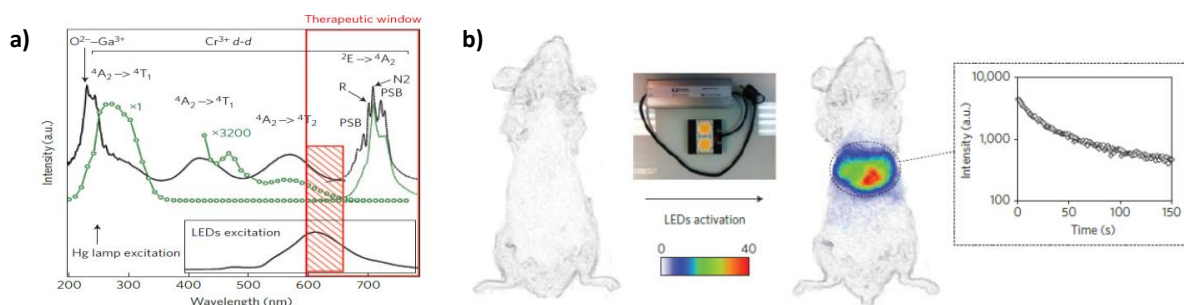


Figure 1.13 : a) Spectre d'excitation de la photoluminescence (trait plein noir), spectre de photoluminescence (trait pointillé noir), et spectre d'excitation de la luminescence persistante (trait et points vert) ; b) Luminescence persistante activée à travers les tissus de l'animal pendant 2 min avec une LED orange/rouge. L'encart présente le déclin de luminescence persistante correspondant au signal provenant du foie. Adapté de Maldiney et al. ⁴⁴.

Le gallate de zinc a une structure spinelle (groupe d'espace O_h^7 (Fd-3m)) avec les ions Zn^{2+} occupant les sites tétraédriques et les ions Ga^{3+} les sites octaédriques de la structure. Les ions Cr^{3+} s'insèrent dans les sites octaédriques de la structure car leur rayon ionique est identique à celui des ions Ga^{3+} (0,62 Å pour les ions Ga^{3+} et Cr^{3+} , contre 0,60 Å pour les ions Zn^{2+}) et l'ion Cr^{3+} est très fortement stabilisé dans un environnement octaédrique. L'excitation du centre émetteur donne lieu à une émission dans le rouge profond, centrée à 696 nm, due à la transition ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ des ions Cr^{3+} .

Le mécanisme de luminescence persistante proposé est différent selon que l'excitation soit dans l'UV ou dans le visible. Afin de clarifier les notations employées par la suite il convient de définir la notation de Kröger – Vink.

Notation de Kröger – Vink ⁶⁰: Le système de notation de Kröger Vink pour représenter les défauts ponctuels fait intervenir la symbolique des éléments de structure. Les ions en substitution ou en position interstitielle sont représentés par le symbole de l'atome, tandis que les lacunes se notent V. En indice, est porté le symbole de l'atome occupant le site dans le cristal parfait, ou la lettre i pour les positions interstitielles. En exposant, est indiquée la charge effective de l'élément de structure, égale à la différence entre sa charge réelle et la charge qu'il aurait dans le cristal parfait. Cette charge efficace est notée ', x ou ° suivant qu'elle vaut -1, 0 ou +1, respectivement. Ainsi par exemple, Ga_{Zn}^x désigne un ion Ga^{3+} en substitution d'un ion Zn^{2+} , sans modification de sa charge.

Après excitation avec une énergie supérieure à 3,1 eV, le mécanisme proposé par Bessière et al. ⁵⁰, pour le matériau massif, est le suivant : l'excitation crée des électrons (e^-) et des trous (h^+) qui sont piégés par des défauts aux voisinages des bandes de conduction et de valence. Les électrons sont piégés au voisinage d'ions Cr^{3+} avec un environnement

légèrement distordu selon la réaction : $\text{Ga}_{\text{Zn}}^{\circ}\{\text{Cr}^{3+}\} + e' \rightarrow \text{Ga}_{\text{Zn}}^{\times}\{\text{Cr}^{3+}\}$, tandis que les trous sont piégés par des défauts chargés négativement comme Zn_{Ga}' ou V_{Zn}'' . Les trous sont dépiégés par activation thermique et se recombinent alors avec le centre émetteur permettant d'obtenir la luminescence selon la réaction : $\text{Ga}_{\text{Zn}}^{\times}\{\text{Cr}^{3+}\} + h^{\circ} \rightarrow [\text{Ga}_{\text{Zn}}^{\circ}\{\text{Cr}^{3+}\}]^* \rightarrow \text{Ga}_{\text{Zn}}^{\circ}\{(\text{Cr}^{3+})^*\} \rightarrow \text{Ga}_{\text{Zn}}^{\circ}\{\text{Cr}^{3+}\} + h\nu$, avec * traduisant l'état excité. La libération de l'électron peut aussi être envisagé : $\text{Ga}_{\text{Zn}}^{\times}\{\text{Cr}^{3+}\} + e^- \rightarrow [\text{Ga}_{\text{Zn}}'\{\text{Cr}^{3+}\}]^* \rightarrow \text{Ga}_{\text{Zn}}'\{\text{Cr}^{3+}\} + h\nu$.

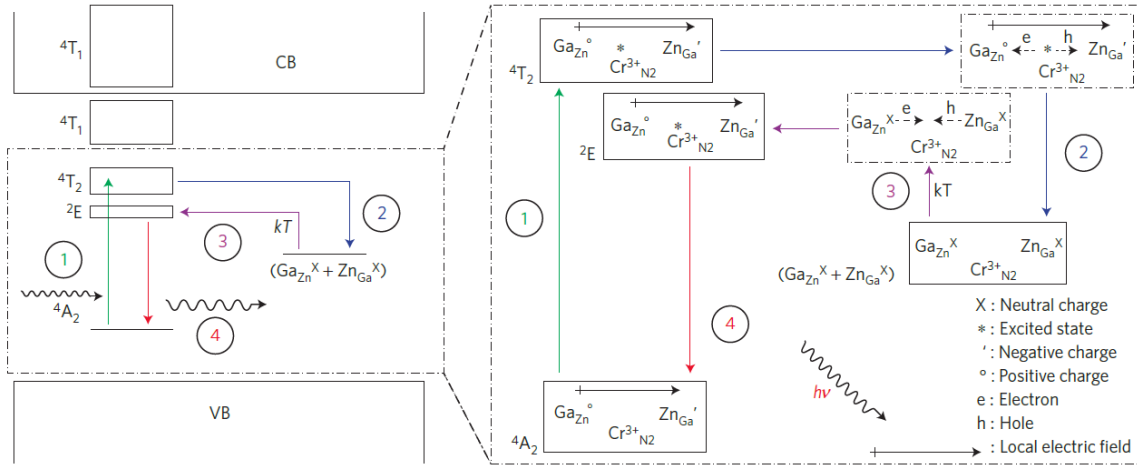


Figure 1.14 : Mécanisme de luminescence persistante après excitation visible de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. Adapté de Maldiney et al. ⁴⁴.

Le mécanisme de luminescence persistante après excitation avec des énergies inférieures à 3,1 eV a été proposé par le même groupe en 2014 ⁶¹ et est repris dans des travaux à l'échelle nanométrique ⁴⁴ (Figure 1.14). Dans la matrice ZnGa_2O_4 , il existe environ 3% de défauts d'anti-sites ^{62,63}. Ce phénomène d'anti-site peut être décrit de la façon suivante : $\text{Zn}_{\text{Zn}}^{\times} + \text{Ga}_{\text{Ga}}^{\times} \rightarrow \text{Zn}_{\text{Ga}}' + \text{Ga}_{\text{Zn}}^{\circ}$. Certains des ions chrome introduits dans la structure sont à proximité de ces défauts d'anti-sites et sont appelés Cr^{3+}N_2 . Après excitation dans le visible, ils sont responsables de la luminescence persistante. Lorsque le matériau est excité dans le visible (LED orange/rouge), ces Cr^{3+}N_2 passent d'un état fondamental $^4\text{A}_2$ à un état $^4\text{T}_2$ excité (étape 1, Figure 1.14). La présence d'un défaut d'anti-site à proximité du $\text{Cr}^{3+}\text{N}_2^*$ excité, crée un champ électrique qui favorise la création d'une paire électron-trou. Cette paire est alors piégée par un défaut d'anti-site selon la réaction : $(e'-h^{\circ}) + \text{Zn}_{\text{Ga}}' + \text{Ga}_{\text{Zn}}^{\circ} \rightarrow \text{Zn}_{\text{Ga}}^{\times} + \text{Ga}_{\text{Zn}}^{\times}$. Les deux défauts sont alors neutralisés et le champ électrique à l'origine de la séparation de charge est supprimé, en conséquence la paire électron-trou reste piégée au voisinage de ce défaut neutre (étape 2, Figure 1.14). L'étape de dépiégeage est là aussi induite par l'activation thermique (étape 3, Figure 1.14) conduisant à la création de Cr^{3+*} suivie de l'émission à partir du niveau ^2E (étape 4, Figure 1.14). Dans ce mécanisme la paire électron-trou est donc piégée

par les défauts au voisinage des niveaux excités des ions Cr^{3+} . Les chromes $\text{Cr}^{3+} \text{N}_2$ sont caractérisés par une raie spécifique sur le spectre de photoluminescence.

Ces deux mécanismes de luminescence persistante font intervenir des pièges qui peuvent être vidés à température ambiante. Les pièges les plus profonds ne sont pas impliqués dans ces mécanismes et ne participent pas aux propriétés de luminescence persistante. Une possibilité pour dépiéger ces pièges plus profonds est de les activer optiquement. C'est la photostimulation. Ainsi, il a été démontré *in vivo* que la luminescence persistante peut être activée avec une excitation laser dans le proche infrarouge à 977 nm ⁴⁵. Bien que cette longueur d'onde d'excitation ne soit pas dans le fenêtre de transparence des tissus, la photostimulation est une propriété intéressante.

Le gallate de zinc est une sonde prometteuse pour l'imagerie optique puisque la luminescence persistante peut être obtenue après excitation dans l'UV avant injection (1, Figure 1.15), après réexcitation ou excitation *in vivo* dans le visible (2 et 4, Figure 1.15) ou après photostimulation (3, Figure 1.15). De plus, la première étude de toxicité à long terme (jusqu'à 6 mois après injection) montre que les nanoparticules PEGylées ne présentent pas d'effet toxique, à la dose classiquement injectée de 2 mg/souris ⁶⁴. Ces résultats permettent d'envisager l'utilisation du gallate de zinc comme sonde pour l'imagerie en recherche biomédicale, même si des données concernant la génotoxicité et la biotransformation manquent encore pour le moment.

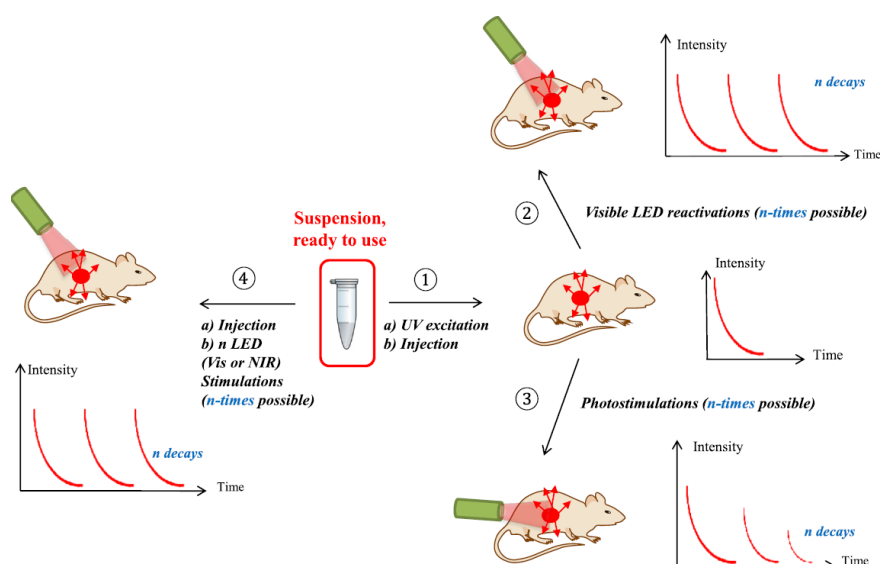


Figure 1.15 : Différentes stratégies possibles pour l'imagerie optique avec des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. Adapté de Sharma et al. ⁴⁵.

D'autres travaux étudient la synthèse et l'utilisation de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ pour l'imagerie optique, ils seront présentés dans le deuxième chapitre de cette thèse.

3. Autres matrices

Suite aux travaux sur la matrice $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ d'autres matrices à base de gallium ont été développées pour l'émission retardée du Cr^{3+} . À titre d'exemple on peut citer $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ ⁶⁵⁻⁶⁷. Liu *et al.* ⁶⁵ ont ainsi démontré que la luminescence persistante peut être obtenue après photostimulation dans le proche infrarouge. Ce matériau, synthétisé par voie solide, permet d'obtenir des propriétés de persistance pendant plus de 1000 h quand il est pré-excité dans l'UV puis photostimulé à temps régulier dans le proche infrarouge. *In vivo*, la luminescence peut être détectée par photostimulation jusqu'à 10 jours après injection des nanoparticules, synthétisées par voie sol-gel.

La synthèse de matériaux biocompatibles est un des enjeux de l'imagerie optique. Ainsi, Céline Rosticher a, au cours de sa thèse ^{57,68}, mis au point la synthèse de phosphate de calcium (HAp/ β -TCP) codopé $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} et Dy^{3+} . Les nanoparticules sont obtenues par synthèse hydrothermale suivit d'un traitement thermique sous atmosphère réductrice. Ce traitement permet de réduire les ions Eu^{3+} en Eu^{2+} et de créer les lacunes d'oxygène nécessaire à la luminescence persistante. Après injection de ces nanoparticules à des souris, sans fonctionnalisation de surface préalable, du signal a pu être détecté *in vivo* 10 minutes après la fin de l'excitation.

Un autre axe de développement des nanoparticules à luminescence persistante concerne la multimodalité. En effet, l'utilisation d'une seule et unique technique d'imagerie ne permet pas toujours d'obtenir les informations nécessaires concernant à la fois l'anatomie, la physiologie ou les activités fonctionnelles. En réponse à cette problématique, des appareils associant plusieurs modalités ont été développés, comme la tomographie par émission de positons couplée à la tomodensitométrie ou bien la tomographie par émission de positons couplée à l'imagerie par résonance magnétique. On peut ainsi obtenir des informations à la fois sur le métabolisme et sur la morphologie. Il en est de même avec les nanoparticules développées en recherche biomédicale. Ainsi Eliott Teston a, au cours de sa thèse ^{69,70}, développé des plateformes multimodales alliant des nanoparticules à luminescence persistante pour l'imagerie optique et des nanoparticules magnétiques pour l'IRM.

IV. Imagerie dans les deuxième et troisième fenêtres de transparence des tissus

Dans la deuxième (1000 – 1350 nm) et la troisième (1500 – 1800 nm) fenêtres de transparence des tissus, les phénomènes de diffusion et d'autofluorescence sont très fortement diminués par rapport à la première fenêtre, ce qui compense largement le fait que l'absorption soit légèrement plus intense à ces longueurs d'onde. Le développement de sondes pour l'imagerie optique dans ces fenêtres de transparence est un objet de recherche relativement nouveau. En effet, les sondes biocompatibles émettant à ces longueurs d'onde n'ont été développées que très récemment. Les principaux obstacles au développement de ce type d'imagerie sont le manque de fluorophores adéquats et l'absence de caméra NIR performante à un coût raisonnable dans ce domaine spectral.

A l'heure actuelle, les sondes^{38,71} principalement étudiées sont les nanotubes de carbone, les nanoparticules dopées avec des terres rares et les quantum dots. Les fluorophores organiques ne seront pas présentés ici. À notre connaissance, aucune référence n'est faite dans la littérature à des nanoparticules à luminescence persistante émettant au-delà de 1000 nm pour l'imagerie optique.

1. Nanotubes de carbone

La première démonstration d'imagerie optique au-delà de 1000 nm a été faite en 2009. En effet, cette année-là, Welsher *et al.*⁷² ont utilisé des nanotubes de carbone mono-feuillet (SWCNTs, single-walled carbon nanotubes) fonctionnalisés avec des chaînes PEG pour réaliser des images de souris et de vascularisation de tumeur.

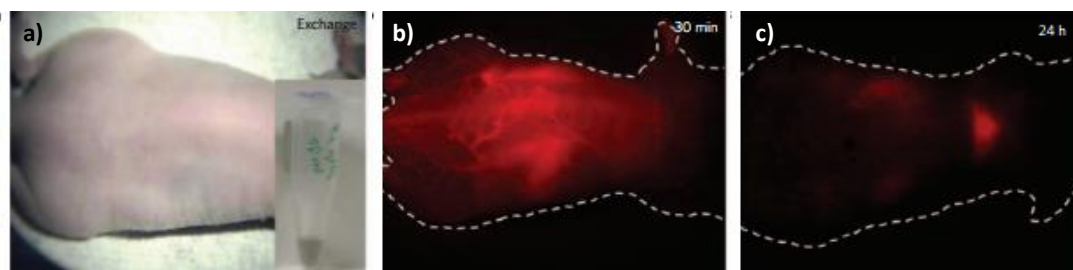


Figure 1.16 : a) Image optique d'une souris nue traitée avec 200 μL de SWCNTs PEGylés à 17 mg.L^{-1} . Images de photoluminescence dans le proche infrarouge (1100 – 1700 nm, excitation à 808 nm avec une diode laser 20 W couplée à une fibre optique) 30 min (b) et 24 h (c) après injection intraveineuse dans la queue des SWCNTs PEGylés. Adapté de Welsher *et al.*⁷².

Les images obtenues (Figure 1.16) montrent bien qu'en plus du système vasculaire sous cutané, on peut obtenir des informations plus en profondeur comme par exemple sur le foie et la rate. Au bout de 24 h le signal a fortement diminué. Les auteurs expliquent cette diminution par la possible élimination par les reins des nanotubes de carbone.

En 2015, Diao *et al.*⁷³ ont démontré qu'en utilisant des SWCNTs d'un diamètre plus large que ceux utilisés classiquement (de 0,96 à 1,24 nm contre 0,7 à 1,1 nm en temps normal), la longueur d'onde d'émission peut être décalée de la FB II à la FB III, permettant une meilleure résolution des images obtenues (Figure 1.17).

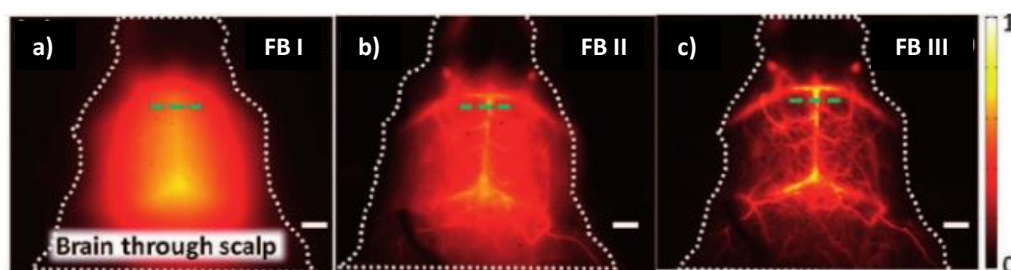


Figure 1.17 : Images de crâne de souris (sans craniotomie) dans les différentes fenêtres de transparence des tissus a) FB I ; b) FB II ; c) FB III réalisées avec des SWCNTs sous excitation à 808 nm. Adapté de Diao *et al.*⁷³.

De nombreuses autres études font référence à l'utilisation des SWCNTs pour de l'imagerie optique dans le proche infrarouge⁷⁴⁻⁷⁶. Cependant, ces études prometteuses sont à modérer du fait de la toxicité des nanotubes de carbone. L'étude de Becker *et al.*⁷⁷, montre en particulier la relation entre la longueur des nanotubes de carbone et leur toxicité : en dessous d'une longueur critique de 189 ± 17 nm la toxicité des nanotubes envers les fibroblastes IMR90 augmente.

2. Nanoparticules dopées avec des terres rares

Les recherches dans ce domaine visent à développer des nanoparticules inorganiques dopées avec des ions terres rares émettant dans les deuxième et troisième fenêtres de transparence des tissus. Les ions Ho^{3+} et Er^{3+} sont souvent étudiés car ils émettent respectivement à environ 1200 nm (FB II) et à environ 1550 nm (FB III). Ils sont souvent associés à l'ion Yb^{3+} comme codopant. En effet, Yb^{3+} a de très bonnes propriétés d'absorption à 980 nm, et par transfert d'énergie aux ions Ho^{3+} ou Er^{3+} on peut obtenir l'émission de ces derniers. Contrairement au phénomène d'up-conversion, où l'on a la conversion de photons de basse énergie (proche infrarouge par exemple) en photons de plus haute énergie (visible),

on a ici la conversion d'un photon de haute énergie en photon de plus basse énergie (ce phénomène est communément appelé down-conversion ou plutôt downshifting).

La première preuve d'imagerie *in vivo* utilisant ce type de sonde a été rapportée par le groupe du Professeur Soga, au Japon, ⁷⁸ en 2011. Les auteurs ont montré qu'en excitant à 980 nm des nanoparticules d'oxyde d'yttrium $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ fonctionnalisées avec des chaînes PEG, un signal peut être détecté *in vivo* dans la rate de la souris (Figure 1.18a). Après dissection, 24 h après l'injection des nanoparticules, du signal est détecté dans les poumons, le foie et la rate traduisant une forte internalisation par ces organes, probablement due à la grande taille des particules (diamètre de 200 nm) (Figure 1.18b). Ce même groupe a ensuite montré que d'autres matrices, comme Gd_2O_3 , pouvaient être utilisées pour ce type d'imagerie ^{79,80}.

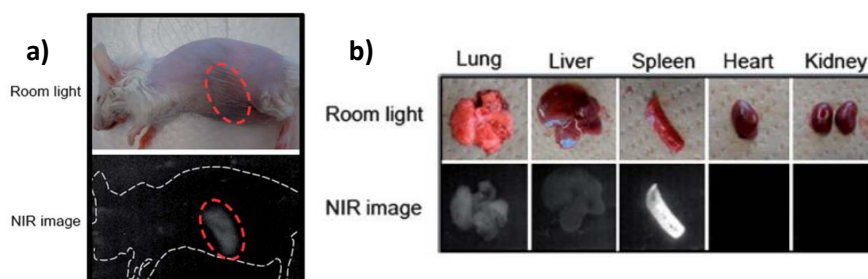


Figure 1.18 : Images *in vivo* dans le proche infrarouge après injection en intraveineuse de nanoparticules $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}@\text{PEG}$ sous excitation à 980 nm. a) Souris entière ; b) Organes après biodistribution *ex vivo*. Adapté de Kamimura *et al.* ⁷⁸.

En parallèle de ces matrices d'oxydes, d'autres matériaux comme les fluorures dopés avec des ions Nd^{3+} se sont développés (NaYF_4 , NaGdF_4) ⁸¹⁻⁸⁴. L'utilisation de Nd^{3+} permet une excitation à 800 nm, dans la première fenêtre de transparence des tissus, en dehors du pic d'absorption de l'eau (contrairement à l' Yb^{3+} , dont la longueur d'onde d'excitation, à 980 nm, n'est pas dans une des fenêtres de transparence des tissus).

Des structures plus complexes comme des structures cœur@coquille peuvent aussi être synthétisées avec ces nanoparticules. Par exemple, Wang *et al.* ⁸⁵ ont synthétisé des nanoparticules multicouches $\beta\text{-NaGdF}_4/\text{Na}(\text{Gd}, \text{Yb})\text{F}_4:\text{Er}^{3+}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{NaNdF}_4:\text{Yb}^{3+}$ par croissance épitaxiale (Figure 1.19). Grâce à ces particules, l'émission d' Er^{3+} à 1550 nm peut être observée sans excitation directe des ions Yb^{3+} à 980 nm mais par excitation indirecte à 800 nm via les ions Nd^{3+} présents dans la couche externe de la structure.

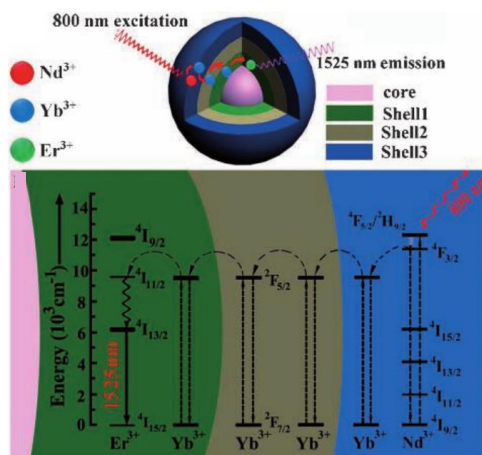


Figure 1.19 : Structure des nanoparticules cœur@coquille pour une émission à 1525 nm après une excitation à 800 nm et proposition de mécanisme de transfert d'énergie à travers les différentes couches de la structure. Adapté de Wang et al.⁸⁵.

À l'heure actuelle, les recherches se concentrent principalement sur le développement des nouvelles matrices fluorées dopées avec des ions Nd^{3+} comme par exemple LiLuF_4 ⁸⁶ bien que de nouvelles matrices oxydes soient aussi exploitées ($\text{BiVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ ⁸⁷). De plus, l'utilisation de nanoparticules dopées avec des terres rares, comme les ions Nd^{3+} , permet aussi d'envisager le design d'une plateforme multimodale pour des applications en hyperthermie

88,89.

3. Quantum dots

L'utilisation de quantum dots pour l'imagerie dans la première fenêtre de transparence des tissus a d'ores et déjà été démontrée avec des particules de CdSe émettant dans le rouge. Pour des applications au-delà de 1000 nm, les chalcogénures PbS ou Ag_2S sont étudiés comme sonde pour la bio-imagerie. Bien qu'il soit peu probable que les chalcogénures de plomb soient un jour utilisés pour des applications en médecine, de nombreuses études sont publiées pour des applications en recherche biomédicale^{90,91} du fait de leur rendement quantique élevé et de leur émission dans le proche infrarouge.

Le principal challenge à l'heure actuelle est donc le développement de quantum dots émettant entre 1000 et 1500 nm et présentant une toxicité réduite par rapport aux quantum dots qui sont synthétisés à base de métaux toxiques comme le cadmium, le mercure ou le plomb. Ainsi, les quantum dots à base d'argent sont largement étudiés car ils sont présentés comme moins toxiques⁹². Cependant, de nombreuses études concernant des nanoparticules d'argent ont montré qu'elles pouvaient être toxiques pour les organismes, principalement à cause de la libération d'ions Ag^+ ⁹³⁻⁹⁵. La longueur d'onde d'émission, après excitation à

800 nm, de quantum dots Ag_2S peut par exemple être modulée de 900 à 1400 nm en jouant sur la taille des quantum dots (2,4 à 8 nm)⁹⁶. Hong *et al.*⁹⁷ ont utilisé ces quantum dots Ag_2S fonctionnalisés avec des chaînes PEG pour réaliser de l'imagerie de tumeur, jusqu'à 24 h après l'injection (Figure 1.20). Ces particules présentent une émission intense avec un maximum à 1200 nm après excitation à 808 nm. Après injection en intraveineuse des quantum dots à une souris portant une tumeur, les particules se sont accumulées au niveau de la tumeur (flèche jaune sur la Figure 1.20). Cette accumulation est expliquée par un effet EPR (Enhanced Permeability and Retention effet) : on observe un effet de pénétration sélective et un effet d'accumulation dans la tumeur en raison de la réaction inflammatoire et aux thromboses vasculaires causées par les cellules cancéreuses. Dans leur étude, les auteurs concluent que le meilleur contraste au niveau de la tumeur est obtenu 10 h après l'injection (Figure 1.20d).

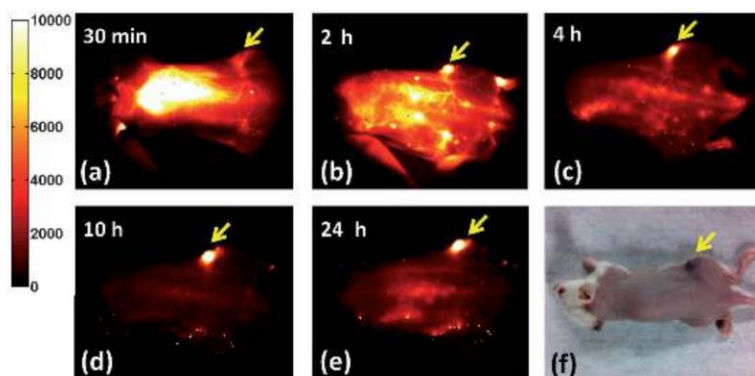


Figure 1.20 : a) à e) Images *in vivo* dans le proche infrarouge (1200 nm) de souris avec une tumeur à différents temps après injection intraveineuse de quantum dots Ag_2S PEGylés ; f) Photographie de la souris. Adapté d'Hong *et al.*⁹⁷.

En plus de ces quantum dots à base d'argent^{98–100}, une nouvelle génération de quantum dots à base d'indium se développe. Avec ces nouvelles particules, l'imagerie dans la troisième fenêtre de transparence des tissus peut être envisagée. En effet, en faisant varier la taille des quantum dots, des émissions allant de 1200 à 1750 nm peuvent être obtenues¹⁰¹. On peut à titre d'exemple citer les travaux de Bruns *et al.*¹⁰². Les auteurs proposent la synthèse de structure cœur@coquille à base d'arséniure d'indium pour le cœur et de coquilles constituées de CdSe/CdS ou de CdSe/ZnSe . Cette structure permet d'obtenir des matériaux avec un rendement quantique élevé dont l'émission couvre le proche infrarouge de 900 à 1600 nm. En modulant la fonctionnalisation de surface des quantum dots, différentes applications peuvent être envisagées comme imager le métabolisme, monitorer certaines fonctions (rythme cardiaque, respiration) ou cartographier le réseau micro-vasculaire. Ces différentes modifications de surface et utilisations sont présentées sur la Figure 1.21.

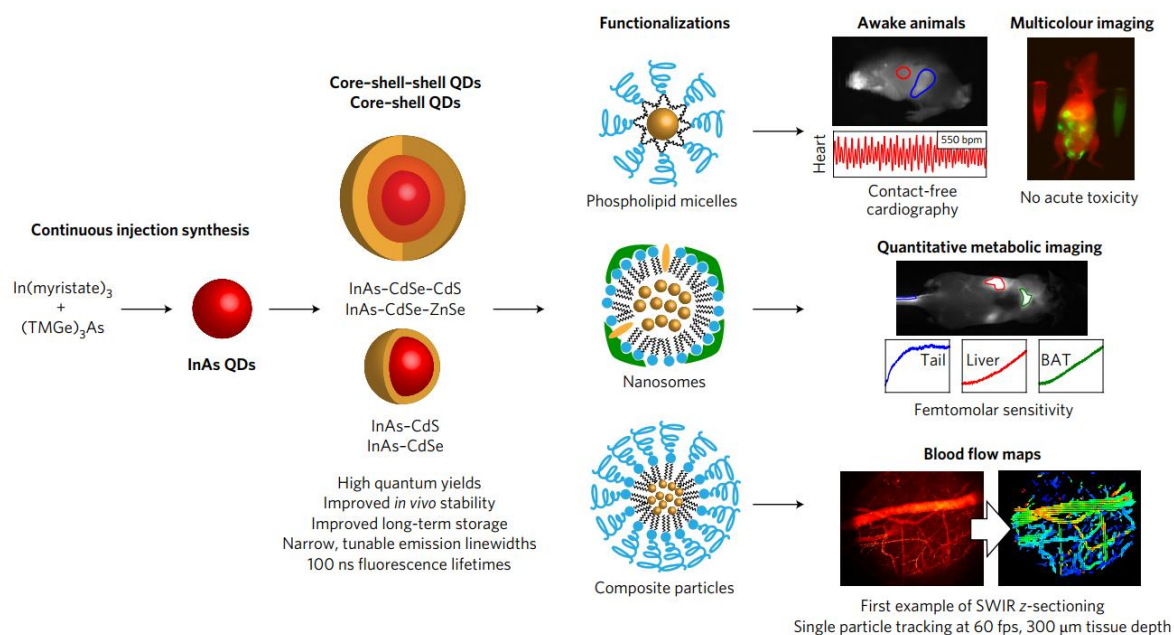


Figure 1.21 : Différentes fonctionnalisations et applications pour des quantum dots cœur@coquille à base d'arséniure d'indium. Adapté de Bruns et al.¹⁰².

Il est à noter que les auteurs ont aussi étudié la toxicité de leur matériau *in vivo*. Six jours après l'injection des quantum dots, le signal est toujours détecté, traduisant une bonne stabilité des particules et aucune toxicité apparente n'a été détectée. Cette étude n'étudie cependant pas la toxicité à long terme.

Bilan

Trouver des sondes permettant de réaliser de l'imagerie optique est un véritable défi puisqu'il faut s'affranchir des limitations dues à l'environnement comme l'autofluorescence et l'absorption des tissus ainsi que des phénomènes de diffusion. L'utilisation de sondes à luminescence persistante est alors une bonne option pour dépasser ces contraintes. Ces sondes sont capables d'émettre des photons plusieurs minutes voire plusieurs heures sans excitation continue. Pour l'imagerie dans la première fenêtre de transparence des tissus, le gallate de zinc dopé Cr^{3+} est un candidat de choix. En effet l'émission des ions Cr^{3+} , dans le rouge profond, à 695 nm peut être détectée à travers les tissus. De plus l'excitation *ex vivo* permet de s'affranchir de l'autofluorescence et de l'absorption des tissus. Ce matériau est aussi très intéressant pour des suivis à long terme (évolution de tumeur par exemple) puisque la luminescence persistante peut être stimulée *in vivo* par une excitation dans le visible avec une LED orange/rouge ou par photostimulation dans le proche infrarouge.

C'est donc sur cette nano-sonde que les travaux de cette thèse vont principalement porter. Le premier objectif est de synthétiser des nanoparticules d'une taille inférieure à 80 nm, taille utilisée par l'équipe de Cyrille Richard, porteur de l'ANR PEPSI à l'Unité de Technologies Chimiques et Biologiques pour la Santé (UTCBS). Le deuxième objectif est d'améliorer les propriétés de luminescence persistante de ce matériau à l'échelle nanométrique en ajoutant un codopant ou en modifiant la matrice. Ces deux points feront l'objet des chapitres 2 et 4 respectivement. Le chapitre 3 s'attardera sur le lien existant entre les propriétés de luminescence persistante et la structure locale du nanomatériau.

Les récents développements dans le domaine de l'imagerie optique montrent qu'utiliser des sondes émettant dans les deuxième et troisième fenêtres de transparence des tissus est très prometteur. En effet, l'utilisation de nanotubes de carbone, de nanoparticules dopées avec des terres rares ou encore des quantum dots permet d'atteindre une très grande résolution spatiale en profondeur (imagerie du réseau micro-vasculaire par exemple).

En revanche, aucune sonde à luminescence persistante émettant au-delà de 1000 nm n'a jusqu'à présent été utilisée *in vivo* pour de l'imagerie optique. Le dernier objectif, qui fera l'objet du chapitre 5, vise donc à développer des nanoparticules à luminescence persistante émettant dans le proche-infrarouge et à tester la faisabilité de l'imagerie optique avec de telles sondes.

Bibliographie

- (1) Fonda, G. R. Preparation and characteristics of zinc sulfide phosphors sensitive to infra-Red. *J. Opt. Soc. Am.* **1946**, 36 (7), 382-389.
- (2) de Groot, W. Luminescence decay and related phenomena. *Physica* **1939**, 6 (3), 275–289.
- (3) Hoogenstraaten, W.; Klasens, H. A. Some properties of zinc sulfide activated with copper and cobalt. *J. Electrochem. Soc.* **1953**, 100 (8), 366-375.
- (4) Kröger, F. A. *Some aspects of the luminescence of solids*; Elsevier Publishing Company, Inc., **1948**.
- (5) Fonda, G. R. Dependence of emission spectra of phosphors upon activator concentration and temperature. *J. Opt. Soc. Am.* **1950**, 40 (6), 347-352.
- (6) Lenard, P. E. A.; Schmidt, F.; Tomaschek, R. Phosphoreszenz und fluoreszenz. *Handb. der Exp. Phy.* **1928**, 23.
- (7) Garlick, G. F. J.; Mason, D. E. Electron traps and infrared stimulation of phosphors. *J. Electrochem. Soc.* **1949**, 96 (90), 90-113.
- (8) Matsuzawa, T. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143 (8), 2670.
- (9) Abbruscato, V. Optical and electrical properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, 118 (6), 930-933.
- (10) Yamamoto, H.; Matsuzawa, T. Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$. *J. Lumin.* **1997**, 72–74 (97), 287–289.
- (11) Lin, Y.; Tang, Z.; Zhang, Z.; Wang, X.; Zhang, J. Preparation of a new long afterglow blue-emitting $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based photoluminescent phosphor. *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, 20 (16), 1505–1506.
- (12) Leverenz, H. W. Luminescent solids (Phosphors). *Science*. **1949**, 109 (2826), 183–195.
- (13) Sontakke, A. D.; Ferrier, A.; Burner, P.; Guimarães, V. F.; Salaün, M.; Maurel, V.; Gautier-Luneau, I.; Ibanez, A.; Viana, B. Afterglow luminescence in wet-chemically synthesized inorganic materials: ultra-Long room temperature phosphorescence instead of persistent luminescence. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8 (19), 4735–4739.
- (14) Agullo-Lopez, F.; Catlow, C. A.; Towsend., P. D. Point defects in materials, *Academic P.*; Londres, **1988**.
- (15) McKeever, S. W. S. *Thermoluminescence of solids*; Cambridge University Press: Cambridge, **1985**.
- (16) Birch, T. *The Works of the honourable Robert Boyle : in six volumes.*; **1772**.
- (17) Randall, J. T.; Wilkins, M. H. F. Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1945**, 184 (999), 365–389.
- (18) Randall, J. T.; Wilkins, M. H. F. Phosphorescence and electron Traps. II. The interpretation of long-period phosphorescence. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1945**, 184 (999), 390–407.
- (19) McKeever, S. W. S. *Thermoluminescence of solids*; Cambridge University Press: Cambridge, **1985**.
- (20) McKinlay, A. F. *Thermoluminescence dosimetry*; Adam Hilger in collaboration with the Hospital Physicists' Association, **1981**.
- (21) Kleshnin, M.; Shirmanova, M.; Fiks, I.; Orlova, A.; Plekhanov, V.; Zagainova, E.; Lukyanov, S.; Turchin, I. Trans-illumination fluorescence imaging of deep-seated tumors in small animals. *Photonics Lasers Med.* **2015**, 4 (1), 85-92.

- (22) Gambichler, T.; Moussa, G.; Sand, M.; Sand, D.; Altmeyer, P.; Hoffmann, K. Applications of optical coherence tomography in dermatology. *J. Dermatol. Sci.* **2005**, *40* (2), 85–94.
- (23) Sigal, I. A.; Wang, B.; Strouthidis, N. G.; Akagi, T.; Girard, M. J. A. Recent advances in OCT imaging of the lamina cribrosa. *Br. J. Ophthalmol.* **2014**, *98* (Suppl 2), ii34–ii39.
- (24) Simon, J. C.; Lucas, S. A.; Staninec, M.; Tom, H.; Chan, K. H.; Darling, C. L.; Cozin, M. J.; Lee, R. C.; Fried, D. Near-IR transillumination and reflectance imaging at 1300 nm and 1500–1700 nm for *in vivo* caries detection. *Lasers Surg. Med.* **2016**, *48* (9), 828–836.
- (25) Regar, E.; Schaar, J. .; Mont, E.; Virmani, R.; Serruys, P. Optical coherence tomography. *Cardiovasc. Radiat. Med.* **2003**, *4* (4), 198–204.
- (26) Bugaj, J. E.; Achilefu, S.; Dorshow, R. B.; Rajagopalan, R. Novel fluorescent contrast agents for optical imaging of *in vivo* tumors based on a receptor-targeted dye-peptide conjugate platform. *J. Biomed. Opt.* **2001**, *6* (2), 122–133.
- (27) Tanaka, E.; Chen, F. Y.; Flaumenhaft, R.; Graham, G. J.; Laurence, R. G.; Frangioni, J. V. Real-time assessment of cardiac perfusion, coronary angiography, and acute intravascular thrombi using dual-channel near-infrared fluorescence imaging. *J. Thorac. Cardiovasc. Surg.* **2009**, *138* (1), 133–140.
- (28) Choi, H. S.; Gibbs, S. L.; Lee, J. H.; Kim, S. H.; Ashitate, Y.; Liu, F.; Hyun, H.; Park, G.; Xie, Y.; Bae, S.; Henary, M.; Frangioni, J. V. Targeted zwitterionic near-infrared fluorophores for improved optical imaging. *Nat. Biotechnol.* **2013**, *31* (2), 148–153.
- (29) Shimomura, O. Structure of the chromophore of aequorea green fluorescent protein. *FEBS Lett.* **1979**, *104* (2), 220–222.
- (30) Bhaumik, S.; Gambhir, S. S. Optical imaging of Renilla Luciferase reporter gene expression in living mice. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99* (1), 377–382.
- (31) Filonov, G. S.; Piatkevich, K. D.; Ting, L.-M.; Zhang, J.; Kim, K.; Verkhusha, V. V. Bright and stable near-infrared fluorescent protein for *in vivo* imaging. *Nat. Biotechnol.* **2011**, *29* (8), 757–761.
- (32) Piatkevich, K. D.; Subach, F. V.; Verkhusha, V. V. Far-red light photoactivatable near-infrared fluorescent proteins engineered from a bacterial phytochrome. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2153.
- (33) Gao, X.; Cui, Y.; Levenson, R. M.; Chung, L. W. K.; Nie, S. *In vivo* cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22* (8), 969–976.
- (34) Xie, R.; Chen, K.; Chen, X.; Peng, X. InAs/InP/ZnSe Core/shell/shell quantum dots as near-infrared emitters: bright, narrow-band, non-cadmium containing, and biocompatible. *Nano Res.* **2008**, *1* (6), 457–464.
- (35) Choi, H. S.; Ipe, B. I.; Misra, P.; Lee, J. H.; Bawendi, M. G.; Frangioni, J. V. Tissue- and organ-selective biodistribution of NIR fluorescent quantum dots. *Nano Lett.* **2009**, *9* (6), 2354–2359.
- (36) Lécuyer, T.; Teston, E.; Ramirez-Garcia, G.; Maldiney, T.; Viana, B.; Seguin, J.; Mignet, N.; Scherman, D.; Richard, C. Chemically engineered persistent luminescence nanoprobes for bioimaging. *Theranostics* **2016**, *6* (13), 2488–2523.
- (37) Liu, L.; Zhang, J.; Su, X.; Mason, R. P. *In vitro* and *in vivo* assessment of CdTe and CdHgTe toxicity and clearance. *J. Biomed. Nanotechnol.* **2008**, *4* (4), 524–528.
- (38) Hong, G.; Antaris, A. L.; Dai, H. Near-infrared fluorophores for biomedical imaging. *Nat. Biomed. Eng.* **2017**, *1* (1), 10.
- (39) Frangioni, J. *In vivo* near-infrared fluorescence imaging. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2003**, *7* (5), 626–634.
- (40) Weissleder, R. A clearer vision for *in vivo* imaging. *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19* (4), 316–317.

- (41) Smith, A. M.; Mancini, M. C.; Nie, S. Bioimaging: second window for *in vivo* imaging. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4 (11), 710–711.
- (42) Cheong, W. F.; Pahl, S. A.; Welch, A. J. A Review of the optical properties of biological tissues. *IEEE J. Quantum Electron.* **1990**, 26 (12), 2166–2185.
- (43) Cerussi, A. E.; Berger, A. J.; Bevilacqua, F.; Shah, N.; Jakubowski, D.; Butler, J.; Holcombe, R. F.; Tromberg, B. J. Sources of absorption and scattering contrast for near-infrared optical mammography. *Acad. Radiol.* **2001**, 8 (3), 211–218.
- (44) Maldiney, T.; Bessière, A.; Seguin, J.; Teston, E.; Sharma, S. K.; Viana, B.; Bos, A. J. J.; Dorenbos, P.; Bessodes, M.; Gourier, D.; Scherman, D.; Richard, C. The *in vivo* activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells. *Nat. Mater.* **2014**, 13 (4), 418–426.
- (45) Sharma, S. K.; Gourier, D.; Teston, E.; Scherman, D.; Richard, C.; Viana, B. Persistent luminescence induced by near infra-red photostimulation in chromium-doped zinc gallate for *in vivo* optical imaging. *Opt. Mater. (Amst).* **2017**, 63, 51–58.
- (46) Katayama, Y.; Viana, B.; Gourier, D.; Xu, J.; Tanabe, S. Photostimulation induced persistent luminescence in $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$. *Opt. Mater. Express.* **2016**, 6 (4), 1405.
- (47) Wang, X.-J.; Jia, D.; Yen, W. M. Mn^{2+} activated green, yellow, and red long persistent phosphors. *J. Lumin.* **2003**, 102–103, 34–37.
- (48) Lin, L.; Shi, C.; Wang, Z.; Zhang, W.; Yin, M. A kinetics model of red long-lasting phosphorescence in $\text{MgSiO}_3:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} , Mn^{2+} . *J. Alloys Compd.* **2008**, 466 (1–2), 546–550.
- (49) Ye, S.; Zhang, J.; Zhang, X.; Wang, X. Mn^{2+} activated red long persistent phosphors in $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. *J. Lumin.* **2007**, 122–123, 914–916.
- (50) Bessière, A.; Jacquart, S.; Priolkar, K.; Lecointre, A.; Viana, B.; Gourier, D. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$: a new red long-lasting phosphor with high brightness. *Opt. Express.* **2011**, 19 (11), 10131–10137.
- (51) Le Masne de Chermont., Q. de. *Nanoparticules à luminescence persistante pour l'imagerie optique in vivo*, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2007**.
- (52) le Masne de Chermont, Q.; Chaneac, C.; Seguin, J.; Pelle, F.; Maitrejean, S.; Jolivet, J.-P.; Gourier, D.; Bessodes, M.; Scherman, D. Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for *in vivo* imaging. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, 104 (22), 9266–9271.
- (53) Lecointre, A. *Mécanismes de luminescence nouveaux types de marqueurs pour l'imagerie optique in vivo*, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2010**.
- (54) Maldiney, T. *Nanocristaux à luminescence persistante : nouveaux concepts pour l'imagerie in vivo*, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2012**.
- (55) Maldiney, T.; Lecointre, A.; Viana, B.; Bessière, A.; Bessodes, M.; Gourier, D.; Richard, C.; Scherman, D. Controlling electron trap depth to enhance optical properties of persistent luminescence nanoparticles for *in vivo* Imaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (30), 11810–11815.
- (56) Maldiney, T.; Viana, B.; Bessière, A.; Gourier, D.; Bessodes, M.; Scherman, D.; Richard, C. *In vivo* imaging with persistent luminescence silicate-based nanoparticles. *Opt. Mater. (Amst).* **2013**, 35 (10), 1852–1858.
- (57) Rosticher, C. *Elaboration de nanoparticules à luminescence persistante dans le rouge-proche infrarouge pour l'imagerie in vivo : synthèse et caractérisations optiques*, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2012**.
- (58) Rosticher, C.; Viana, B.; Laurent, G.; Le Griel, P.; Chanéac, C. Insight into $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} , Dy^{3+} nanoprobes: influence of chemical composition and crystallinity on persistent red luminescence. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015 (22), 3681–3687.

- (59) Rosticher, C.; Chaneac, C.; Bos, A. J. J.; Viana, B. Study on the persistent luminescence of diopside nanotracers $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Eu^{2+} , Mn^{2+} , Pr^{3+} . *Proc. SPIE.* **2016**, 9749, 97490–97491.
- (60) Kröger, F. A.; Vink, H. H. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Phys.* **1956**, 3.
- (61) Bessière, A.; Sharma, S. K.; Basavaraju, N.; Priolkar, K. R.; Binet, L.; Viana, B.; Bos, A. J. J.; Maldiney, T.; Richard, C.; Scherman, D.; Gourier, D. Storage of visible light for long-lasting phosphorescence in chromium-doped zinc gallate. *Chem. Mater.* **2014**, 26 (3), 1365–1373.
- (62) Allix, M.; Chenu, S.; Véron, E.; Poumeyrol, T.; Kouadri-Boudjelthia, E. A.; Alahraché, S.; Porcher, F.; Massiot, D.; Fayon, F. Considerable improvement of long-persistent luminescence in germanium and tin substituted ZnGa_2O_4 . *Chem. Mater.* **2013**, 25 (9), 1600–1606.
- (63) De Vos, A.; Lejaeghere, K.; Vanpoucke, D. E. P.; Joos, J. J.; Smet, P. F.; Hemelsoet, K. First-Principles Study of antisite defect configurations in ZnGa_2O_4 :Cr persistent phosphors. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (5), 2402–2412.
- (64) Ramírez-García, G.; Gutiérrez-Granados, S.; Gallegos-Corona, M. A.; Palma-Tirado, L.; D'Orlyé, F.; Varenne, A.; Mignet, N.; Richard, C.; Martínez-Alfaro, M. Long-term toxicological effects of persistent luminescence nanoparticles after intravenous injection in mice. *Int. J. Pharm.* **2017**, 686–695.
- (65) Liu, F.; Yan, W.; Chuang, Y.-J.; Zhen, Z.; Xie, J.; Pan, Z. Photostimulated near-infrared persistent luminescence as a new optical read-out from Cr^{3+} -doped LiGa_5O_8 . *Sci. Rep.* **2013**, 3 (1), 1554.
- (66) Fu, X.; Liu, C.; Shi, J.; Man, H.; Xu, J.; Zhang, H. Long persistent near infrared luminescence nanoprobe LiGa_5O_8 : Cr^{3+} -PEG- OCH_3 for *in vivo* imaging. *Opt. Mater. (Amst).* **2014**, 36 (11), 1792–1797.
- (67) Chuang, Y.-J.; Zhen, Z.; Zhang, F.; Liu, F.; Mishra, J. P.; Tang, W.; Chen, H.; Huang, X.; Wang, L.; Chen, X.; Xie, J.; Pan, Z. Photostimulable near-infrared persistent luminescent nanoprobe for ultrasensitive and longitudinal deep-tissue bio-imaging. *Theranostics* **2014**, 4 (11), 1112–1122.
- (68) Rosticher, C.; Viana, B.; Maldiney, T.; Richard, C.; Chanéac, C. Persistent luminescence of Eu, Mn, Dy doped calcium phosphates for *in-vivo* optical imaging. *J. Lumin.* **2016**, 170, 460–466.
- (69) Teston, E. *Nanohybrides superparamagnétiques à luminescence persistante : conception et application au marquage cellulaire pour la vectorisation magnétique in vivo*, Université Paris Descartes - Paris V, **2016**.
- (70) Teston, E.; Lalatonne, Y.; Elgrabli, D.; Autret, G.; Motte, L.; Gazeau, F.; Scherman, D.; Clément, O.; Richard, C.; Maldiney, T. Design, Properties, and *in vivo* behavior of super-paramagnetic persistent luminescence nanohybrids. *Small* **2015**, 11 (22), 2696–2704.
- (71) Hemmer, E.; Benayas, A.; Légaré, F.; Vetrone, F. Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm. *Nanoscale Horiz.* **2016**, 1 (3), 168–184.
- (72) Welsher, K.; Liu, Z.; Sherlock, S. P.; Robinson, J. T.; Chen, Z.; Daranciang, D.; Dai, H. A route to brightly fluorescent carbon nanotubes for near-infrared imaging in mice. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4 (11), 773–780.
- (73) Diao, S.; Blackburn, J. L.; Hong, G.; Antaris, A. L.; Chang, J.; Wu, J. Z.; Zhang, B.; Cheng, K.; Kuo, C. J.; Dai, H. Fluorescence imaging *in vivo* at wavelengths beyond 1500 nm. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, 54 (49), 14758–14762.

- (74) Welsher, K.; Sherlock, S. P.; Dai, H. Deep-tissue anatomical imaging of mice using carbon nanotube fluorophores in the second near-infrared window. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2011**, *108* (22), 8943–8948.
- (75) Hong, G.; Lee, J. C.; Robinson, J. T.; Raaz, U.; Xie, L.; Huang, N. F.; Cooke, J. P.; Dai, H. Multifunctional *in vivo* vascular imaging using near-infrared II fluorescence. *Nat. Med.* **2012**, *18* (12), 1841–1846.
- (76) Hong, G.; Diao, S.; Chang, J.; Antaris, A. L.; Chen, C.; Zhang, B.; Zhao, S.; Atochin, D. N.; Huang, P. L.; Andreasson, K. I.; Kuo, C. J.; Dai, H. Through-skull fluorescence imaging of the brain in a new near-infrared window. *Nat. Photonics* **2014**, *8* (9), 723–730.
- (77) Becker, M. L.; Fagan, J. A.; Gallant, N. D.; Bauer, B. J.; Bajpai, V.; Hobbie, E. K.; Lacerda, S. H.; Migler, K. B.; Jakupciak, J. P. Length-dependent uptake of DNA-wrapped single-walled carbon nanotubes. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (7), 939–945.
- (78) Kamimura, M.; Kanayama, N.; Tokuzen, K.; Soga, K.; Nagasaki, Y. Near-infrared (1550 nm) *in vivo* bioimaging based on rare-earth doped ceramic nanophosphors modified with PEG-B-poly(4-Vinylbenzylphosphonate). *Nanoscale* **2011**, *3* (9), 3705–3713.
- (79) Hemmer, E.; Takeshita, H.; Yamano, T.; Fujiki, T.; Kohl, Y.; Löw, K.; Venkatachalam, N.; Hyodo, H.; Kishimoto, H.; Soga, K. *In vitro* and *in vivo* investigations of upconversion and NIR emitting Gd₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺ nanostructures for biomedical applications. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2012**, *23* (10), 2399–2412.
- (80) Hemmer, E.; Vetrone, F.; Soga, K. Lanthanide-based nanostructures for optical bioimaging: small particles with large promise. *MRS Bull.* **2014**, *39* (11), 960–964.
- (81) Naczynski, D. J.; Tan, M. C.; Zevon, M.; Wall, B.; Kohl, J.; Kulesa, A.; Chen, S.; Roth, C. M.; Riman, R. E.; Moghe, P. V. Rare-earth-doped biological composites as *in vivo* shortwave infrared reporters. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2199.
- (82) Chen, G.; Ohulchanskyy, T. Y.; Liu, S.; Law, W.-C.; Wu, F.; Swihart, M. T.; Ågren, H.; Prasad, P. N. Core/shell NaGdF₄:Nd³⁺/NaGdF₄ nanocrystals with efficient near-infrared to near-infrared downconversion photoluminescence for bioimaging applications. *ACS Nano* **2012**, *6* (4), 2969–2977.
- (83) Cao, C.; Xue, M.; Zhu, X.; Yang, P.; Feng, W.; Li, F. Energy transfer highway in Nd³⁺-sensitized nanoparticles for efficient near-infrared bioimaging. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (22), 18540–18548.
- (84) Kamimura, M.; Matsumoto, T.; Suyari, S.; Umezawa, M.; Soga, K. Ratiometric near-infrared fluorescence nanothermometry in the OTN-NIR (NIR II/III) biological window based on rare-earth doped β-NaYF₄ nanoparticles. *J. Mater. Chem. B* **2017**, *5* (10), 1917–1925.
- (85) Wang, R.; Li, X.; Zhou, L.; Zhang, F. Epitaxial seeded growth of rare-earth nanocrystals with efficient 800 nm near-infrared to 1525 nm short-wavelength infrared downconversion photoluminescence for *in vivo* bioimaging. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53* (45), 12086–12090.
- (86) Qin, Q.-S.; Zhang, P.-Z.; Sun, L.-D.; Shi, S.; Chen, N.-X.; Dong, H.; Zheng, X.-Y.; Li, L.-M.; Yan, C.-H. Ultralow-power near-infrared excited neodymium-doped nanoparticles for long-term *in vivo* bioimaging. *Nanoscale* **2017**, *9* (14), 4660–4664.
- (87) Starsich, F. H. L.; Gschwend, P.; Sergeyev, A.; Grange, R.; Pratsinis, S. E. Deep tissue imaging with highly fluorescent near-infrared nanocrystals after systematic host screening. *Chem. Mater.* **2017**, 8158–8166.
- (88) Habash, R. W. Y.; Bansal, R.; Krewski, D.; Alhafid, H. T. Thermal therapy, Part 1: an introduction to thermal therapy. *Crit. Rev. Biomed. Eng.* **2006**, *34* (6), 459–489.
- (89) Ximendes, E. C.; Rocha, U.; Kumar, K. U.; Jacinto, C.; Jaque, D. LaF₃ Core/shell nanoparticles for subcutaneous heating and thermal sensing in the second biological-window. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108* (25), 253103.

- (90) Sasaki, A.; Tsukasaki, Y.; Komatsuzaki, A.; Sakata, T.; Yasuda, H.; Jin, T. Recombinant protein (EGFP-Protein G)-coated PbS quantum dots for *in vitro* and *in vivo* dual fluorescence (visible and second-NIR) imaging of breast tumors. *Nanoscale* **2015**, 7 (12), 5115–5119.
- (91) Kong, Y.; Chen, J.; Fang, H.; Heath, G.; Wo, Y.; Wang, W.; Li, Y.; Guo, Y.; Evans, S. D.; Chen, S.; Zhou, D. Highly fluorescent ribonuclease-a-encapsulated lead sulfide quantum dots for ultrasensitive fluorescence *in vivo* imaging in the second near-infrared window. *Chem. Mater.* **2016**, 28 (9), 3041–3050.
- (92) Levard, C.; Hotze, E. M.; Colman, B. P.; Dale, A. L.; Truong, L.; Yang, X. Y.; Bone, A. J.; Brown, G. E.; Tanguay, R. L.; Di Giulio, R. T.; Bernhardt, E. S.; Meyer, J. N.; Wiesner, M. R.; Lowry, G. V. Sulfidation of silver nanoparticles: natural antidote to their toxicity. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47 (23), 13440–13448.
- (93) Kawata, K.; Osawa, M.; Okabe, S. *In vitro* toxicity of silver nanoparticles at noncytotoxic doses to HepG2 human hepatoma cells. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43 (15), 6046–6051.
- (94) Levard, C.; Mitra, S.; Yang, T.; Jew, A. D.; Badireddy, A. R.; Lowry, G. V.; Brown, G. E. Effect of chloride on the dissolution rate of silver nanoparticles and toxicity to *E. Coli*. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47 (11), 5738–5745.
- (95) Wang, H.; Ho, K. T.; Scheckel, K. G.; Wu, F.; Cantwell, M. G.; Katz, D. R.; Horowitz, D. B.; Boothman, W. S.; Burgess, R. M. Toxicity, bioaccumulation, and biotransformation of silver nanoparticles in marine organisms. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48 (23), 13711–13717.
- (96) Zhang, Y.; Liu, Y.; Li, C.; Chen, X.; Wang, Q. Controlled synthesis of Ag₂S quantum dots and experimental determination of the exciton bohr radius. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (9), 4918–4923.
- (97) Hong, G.; Robinson, J. T.; Zhang, Y.; Diao, S.; Antaris, A. L.; Wang, Q.; Dai, H. *In vivo* fluorescence imaging with Ag₂S quantum dots in the second near-infrared region. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, 51 (39), 9818–9821.
- (98) Li, C.; Zhang, Y.; Wang, M.; Zhang, Y.; Chen, G.; Li, L.; Wu, D.; Wang, Q. *In vivo* real-time visualization of tissue blood flow and angiogenesis using Ag₂S quantum dots in the NIR-II window. *Biomaterials* **2014**, 35 (1), 393–400.
- (99) Hu, F.; Li, C.; Zhang, Y.; Wang, M.; Wu, D.; Wang, Q. Real-time *in vivo* visualization of tumor therapy by a near-infrared-II Ag₂S quantum dot-based theranostic nanoplatfrom. *Nano Res.* **2015**, 8 (5), 1637–1647.
- (100) Zhang, Y.; Xia, J.; Li, C.; Zhou, G.; Yang, W.; Wang, D.; Zheng, H.; Du, Y.; Li, X.; Li, Q. Near-infrared-Emitting colloidal Ag₂S quantum dots excited by an 808 nm diode laser. *J. Mater. Sci.* **2017**, 52 (16), 9424–9429.
- (101) Liu, W.; Chang, A. Y.; Schaller, R. D.; Talapin, D. V. Colloidal InSb nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (50), 20258–20261.
- (102) Bruns, O. T.; Bischof, T. S.; Harris, D. K.; Franke, D.; Shi, Y.; Riedemann, L.; Bartelt, A.; Jaworski, F. B.; Carr, J. A.; Rowlands, C. J.; Wilson, M. W. B.; Chen, O.; Wei, H.; Hwang, G. W.; Montana, D. M.; Coropceanu, I.; Achorn, O. B.; Kloepper, J.; Heeren, J.; So, P. T. C.; Fukumura, D.; Jensen, K. F.; Jain, R. K.; Bawendi, M. G. Next-generation *in vivo* optical imaging with short-wave infrared quantum dots. *Nat. Biomed. Eng.* **2017**, 1 (4), 56.

CHAPITRE 2

Synthèse de nanoparticules à luminescence persistante de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$

I. État de l'art sur la synthèse de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	56
1. Différentes voies de synthèse de nanoparticules de ZnGa_2O_4	56
2. Synthèse de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ pour l'imagerie optique <i>in vivo</i>	58
a. Approche hydrothermale	58
b. Approche solvothermale	59
3. Propriétés des nanoparticules obtenues	59
II. Synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde	62
1. Chauffage micro-onde	62
a. Principe	62
b. Avantages	64
2. Synthèse de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$	65
a. Synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde	65
b. Caractérisations des nanoparticules synthétisées	66
III. Vers une amélioration des propriétés de luminescence persistante	69
1. Traitement thermique post-synthèse	69
2. Enrobage à la silice et calcination	71
a. Protocole de synthèse de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}@\text{SiO}_2$	71
b. Calcination	72
3. Protocoles retenus pour l'amélioration des propriétés de luminescence persistante	74
Conclusion	75
Bibliographie	77

I. État de l'art sur la synthèse de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

De nombreuses voies de synthèse différentes ont été étudiées pour l'élaboration de gallate de zinc telles que : la voie solide ¹⁻³, l'ablation laser ⁴, la voie biphasique ⁵, la coprécipitation ⁶, le broyage ⁷ ou encore la méthode Pechini ⁸. Dans cette partie nous nous intéresserons à des techniques plus classiques telles que les voies de synthèse hydrothermale ou solvothermale pour l'obtention de nanoparticules de ZnGa_2O_4 . Dans le cadre de cette thèse les voies de synthèse en milieu aqueux seront privilégiées.

1. Différentes voies de synthèse de nanoparticules de ZnGa_2O_4

Avant d'être une sonde pour l'imagerie médicale, le gallate de zinc a été étudié pour ses propriétés de semi-conducteur pour l'électroluminescence ⁹ et comme matériau pour la dégradation photocatalytique ^{10,11}. C'est pourquoi l'intérêt pour la synthèse de nanoparticules de ZnGa_2O_4 est grandissant depuis le début des années 2000. Les différentes voies de synthèse en solution pour l'obtention de nanoparticules, ainsi que leurs conditions, sont résumées dans le Tableau 2.1.

Type de synthèse	Précurseurs	Solvant	T°	Durée	Taille (MET)
Hydrothermale ¹²	Sulfate	Eau	180°C	20 h	10 – 20 nm
Solvothermale ¹³	Acetylacetonate	Benzylamine	200°C	48 h	7 nm
Hydrothermale assistée par micro-onde ¹⁴	Sulfate	Eau	150°C	2 h	10 – 20 nm

Tableau 2.1 : Voies et conditions de synthèse de nanoparticules de ZnGa_2O_4 .
Taille des nanoparticules ainsi obtenues.

Une des premières études a été rapportée par Hirano *et al.* ¹² en 1999 qui par synthèse hydrothermale ont obtenu des nanoparticules de ZnGa_2O_4 de 10 – 20 nm de diamètre. La synthèse hydrothermale consiste à chauffer un milieu réactionnel (solution aqueuse) dans un réacteur scellé (autoclave) à une température supérieure à 100°C, ce qui augmente la pression de vapeur saturante dans l'enceinte et entraîne la cristallisation des particules. À partir de 180°C, et pour une durée de 20 h, des nanoparticules de phase spinelle pure sont obtenues (Figure 2.1a) mais la morphologie n'est pas contrôlée (particules sphériques et bâtonnets,

Figure 2.1b). Il faut chauffer jusqu'à 240°C pour obtenir uniquement des nanoparticules sphériques mais polydisperses en taille (Figure 2.1c).

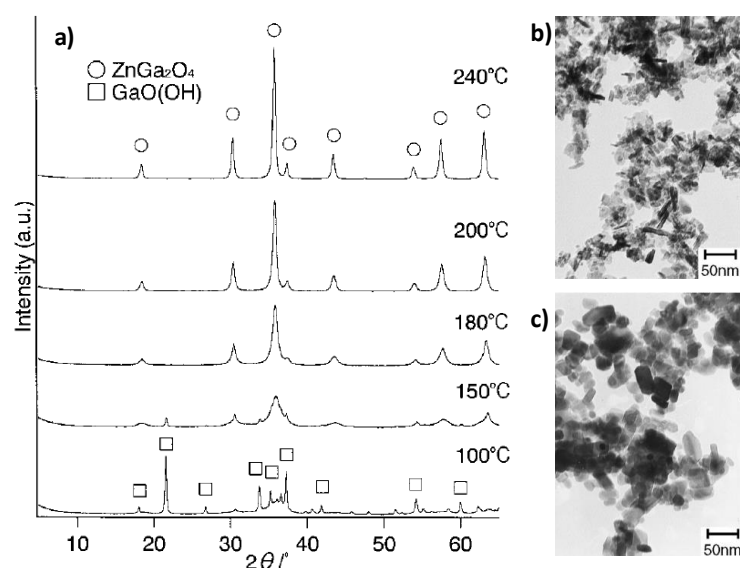


Figure 2.1 : Synthèse de nanoparticules de ZnGa_2O_4 par voie hydrothermale a) Diffractogrammes de RX et images MET de NPs synthétisées à b) 180°C et c) 240°C. Adapté d'Hirano et al.¹².

Un moyen d'obtenir des nanoparticules de taille et de morphologie contrôlées est d'utiliser la synthèse solvothermale. Le principe est le même que pour la synthèse hydrothermale sauf que le solvant est un composé organique. Cao et al.¹³ ont par exemple obtenu des nanoparticules hautement cristallines d'une taille d'environ 7 nm en faisant réagir des précurseurs acetylacetonates dans la benzylamine en autoclave pendant 2 jours à 200°C (Figure 2.2).

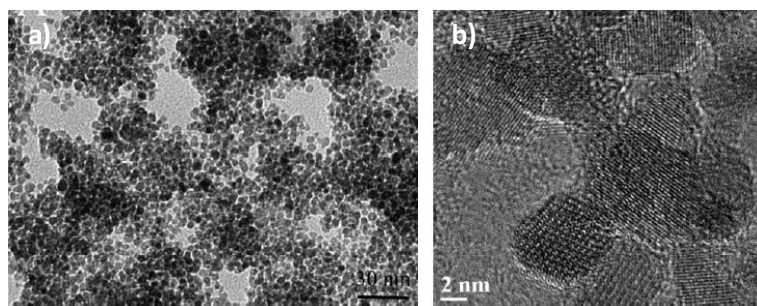


Figure 2.2 : Synthèse solvothermale de nanoparticules de ZnGa_2O_4 a) Image MET ; b) Image HRTEM. Adapté de Cao et al.¹³.

En utilisant cette voie sol-gel non aqueuse, les particules de ZnGa_2O_4 présentent une bonne dispersibilité et une stabilité en solution car la benzylamine joue à la fois le rôle de solvant et d'agent de stabilisation.

Plus récemment, Conrad *et al.* ¹⁴ ont développé une voie de synthèse permettant de réduire considérablement les temps de réaction par rapport aux voies hydro- et solvothermale. L'étape de chauffage en autoclave dans un four traditionnel a été remplacée par un chauffage dans un réacteur micro-onde. L'apport du chauffage micro-onde sera discuté plus tard dans ce chapitre. Cette voie de synthèse permet d'obtenir en 2 h (montée en température à 150°C en 30 min, pallier de 1 h à 150°C et 30 min de descente à température ambiante) des nanoparticules cristallines d'une dizaine de nanomètres de diamètre présentant une phase spinelle et un paramètre de maille proche du matériau massif.

2. Synthèse de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ pour l'imagerie optique *in vivo*

Les voies de synthèse présentées précédemment ne sont pas spécifiques pour l'imagerie optique puisque les matériaux ne contiennent pas le dopant requis pour émettre dans la fenêtre de transparence des tissus. Dans cette partie, on étudiera spécifiquement les voies de synthèse de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ pour des applications en bio-imagerie. Depuis la première étude publiée en 2014 ¹⁵, les voies de synthèses proposées cherchent à obtenir des particules de la plus petite taille possible (en dessous de 10 nm), le but étant d'atteindre la clairance des nanoparticules par les reins ¹⁶. Les propriétés des particules obtenues seront discutées dans la partie suivante.

a. Approche hydrothermale

La première synthèse de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ pour l'imagerie optique a été rapportée en 2014 par Maldiney *et al.* ¹⁵. Il s'agit d'une synthèse hydrothermale à 120°C pendant 24 h suivie d'une calcination à 750°C pendant 4 h. Les particules obtenues sont polydisperses et agrégées, et ont une taille comprise entre 20 et 60 nm. Aussi, un tri sélectif en taille est nécessaire pour les applications *in vivo*. Li *et al.* ¹⁷ ont démontré que les nanoparticules synthétisées par la même voie de synthèse (220°C, 10 h), mais sans post-traitement thermique, sont de phase spinelle et d'une taille inférieure à 10 nm (8 ± 4 nm d'après une distribution de taille obtenue à partir d'image MET). Dans le cadre de cette thèse, nous avons proposé de conserver une taille d'une dizaine de nanomètres tout en maintenant l'étape de traitement thermique en déposant une couche de silice protectrice sur les particules ^{18,19}. En 2017, Zou *et al.* ²⁰ ont proposé un protocole analogue pour des nanoparticules obtenues par voie hydrothermale (200°C, 18 h) avant calcination à 900°C pendant 4 h. Cette couche limite le frittage lors du recuit et permet d'obtenir des

nanoparticules de 15 nm. Les nanoparticules fonctionnalisées avec des chaînes PEG, après destruction de la couche de silice par voie alcaline, ont une taille de 98,9 nm.

Ces deux dernières voies de synthèse sont globalement similaires en température et durée de réaction et conduisent à l'obtention de nanoparticules d'une dizaine de nanomètres. L'importance de l'étape de traitement thermique, qui est absent du procédé utilisé par Li *et al.*¹⁷, sera discutée dans le chapitre 3.

b. Approche solvothermale

Parallèlement au développement de synthèse en milieu aqueux, des synthèses en milieu organique ont été étudiées. Ces synthèses présentent l'avantage de ne pas nécessiter de traitement thermique à l'issue de la première étape de cristallisation des particules. Teston *et al.*²¹ ont par exemple démontré qu'il est possible d'obtenir des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ d'environ 6 nm par voie sol-gel non aqueux sous irradiation micro-onde en seulement 30 min. Le solvant étant de l'alcool benzylique, le milieu réactionnel peut être chauffé à 270°C. L'éthylène diamine est un autre solvant possible, permettant un chauffage à 200°C, comme l'on montré Shi *et al.*²². Au bout de 48 h les particules obtenues ont un diamètre d'environ 7 nm et présentent des groupements amines en surface. En effet l'éthylènediamine joue à la fois le rôle de solvant et d'agent de stabilisation. Cette synthèse en une étape permet de simplifier la fonctionnalisation de surface pour rendre les particules biocompatibles.

3. Propriétés des nanoparticules obtenues

Le Tableau 2.2 résume les caractéristiques des nanoparticules, dont nous venons de décrire les synthèses, ainsi que le bilan des expériences d'imagerie *in vivo* qui en ont découlé. Ce tableau donne un aperçu, même s'il est difficile de comparer de façon rigoureuse les publications entre elles, malgré le fait que les particules soient globalement de taille et de composition équivalente. En effet, le taux de dopants diffère beaucoup (et dans certains cas un codopant tel que l'étain ou l'euporium est ajouté), les sources et les temps d'excitation sont différents d'une expérience à l'autre... Cependant, quelle que soit la voie de synthèse employée, l'émission caractéristique du Cr^{3+} , dans un environnement octaédrique, peut être détectée après excitation UV comme illustré Figure 2.3 (trait rouge). Dans certains cas, un signal est obtenu même après excitation dans le visible ou par photostimulation dans le proche infrarouge.

Référence	Dopants	Voie de synthèse	Solvant	Conditions	Calcination	Taille MET	Taille DLS (fonctionnalisation)	Luminescence persistante	Expériences <i>in vivo</i> - Imagerie
Maldiney [2014] ¹⁵	0,5 % Cr ³⁺	Hydrothermale	Eau pH 7,5	120°C 24 h	750°C 4 h	20 – 60 nm	80 nm (PEG)	80 min (poudre, excitation UV 2 min)	Excitation <i>ex vivo</i> UV (254 nm, 6 W) Réexcitation <i>in vivo</i> (LED orange/rouge, 5700 lm, 70 W)
Li [2015] ¹⁷	0,4 % Cr ³⁺	Hydrothermale	Eau pH 9	220°C 10 h	-	8 ± 4 nm	9,3 ± 2.6 nm	58 min (poudre, excitation 650 nm 3 min)	Pas d'excitation <i>ex vivo</i> Excitation <i>in vivo</i> (LED blanche, 5000 lm)
Teston [2015] ²¹	5 % Cr ³⁺	Solvothermale	Alcool benzylique	270°C 30 min sous irradiation micro-ondes	-	6,1 ± 0.2 nm	16 nm (PEG)	250 min (solution, excitation UV 2 min)	Excitation <i>ex vivo</i> UV (254 nm, 6 W)
Shi [2016] ²²	0,5 % Cr ³⁺ 0,5 % Eu ³⁺	Solvothermale	Ethylène-diamine	200°C 48 h	-	5 – 7 nm	10 nm	30 min (poudre, excitation UV 5 min)	Excitation <i>ex vivo</i> UV (254 nm, 6 W) Réexcitation <i>in vivo</i> (rouge, 650 nm) Photostimulation <i>in vivo</i> (808 nm)
Zou [2017] ²⁰	0,05 % Cr ³⁺ 0,1 % Sn ⁴⁺	Hydrothermale	Eau pH 11	200°C 18h	900°C 4 h avec couche SiO ₂	15 nm	98,9 nm (PEG)	5 min (poudre, excitation UV 5 min)	Excitation <i>ex vivo</i> UV (254 nm, 6 W) Réexcitation <i>in vivo</i> (LED blanche, 1400 lm)

Tableau 2.2 : Voies et conditions de synthèse de nanoparticules de ZnGa₂O₄ pour l'imagerie optique. Taille des nanoparticules ainsi obtenues et propriété de luminescence persistante.

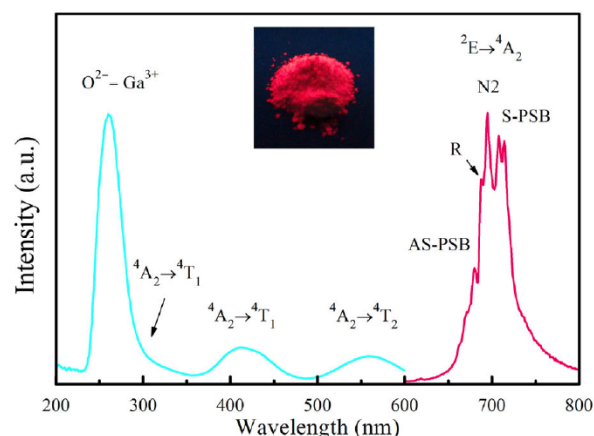


Figure 2.3 : Spectre d'excitation (trait bleu) et spectre d'émission (trait rouge) de nanoparticules de $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ obtenues par voie hydrothermale, recouvertes de silice et calcinées à 900°C 4h. Adapté de Zou et al.²⁰.

Pour chacun de ces travaux, dans chaque cas la luminescence persistante provenant des ions Cr^{3+} a conduit à un signal en imagerie optique. Là encore, il est compliqué de comparer les résultats entre eux, les fonctionnalisations de surface étant différentes, tout comme les échelles exprimées en unité de fausse couleur (chaque unité correspondant à un nombre de coup différent, qui n'est pas toujours précisé, suivant les publications). Il est à noter que, même avec un nombre de coups très faible, du signal peut être détecté. Ainsi, par exemple, sur la Figure 2.4²¹, le nombre de coups est très faible (seulement 2,5 au maximum de l'intensité) mais il est quand même possible d'acquérir une image après injection des nanoparticules préalablement excitées dans l'UV.

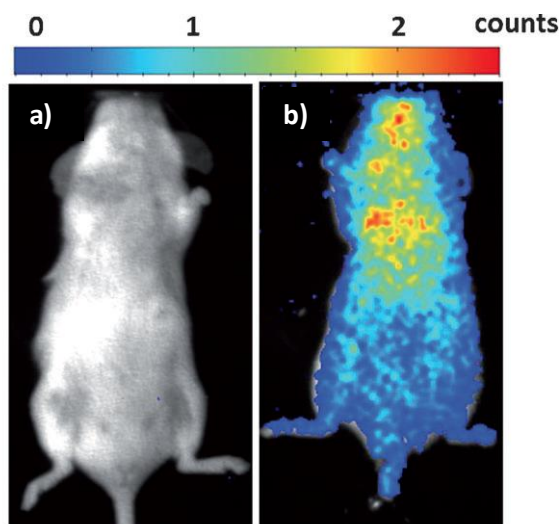


Figure 2.4 : Imagerie in vivo en utilisant des nanoparticules de $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ synthétisées par voie sol-gel non aqueuse assistée par chauffage micro-onde et fonctionnalisées avec des chaînes PEG. a) Image visible ; b) Acquisition de la luminescence persistante après excitation UV. Adapté de Teston et al.²¹.

II. Synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde

Pour obtenir des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ d'une dizaine de nanomètres nous avons choisi dans cette étude la synthèse hydrothermale assistée par micro-onde. La synthèse hydrothermale est une voie de synthèse répondant à des critères d'écoconception, facile à mettre en œuvre et qui permet d'obtenir en milieu aqueux des nanoparticules. Le temps de réaction est considérablement réduit en utilisant le chauffage assisté par micro-onde : une journée de synthèse pour une synthèse réalisée en autoclave contre une heure pour le chauffage par micro-onde. Cette méthode de chauffage permet une nucléation rapide et donc la formation de nanoparticules plus petites et plus monodisperses en taille que par chauffage conventionnel (étuve).

1. Chauffage micro-onde

a. Principe

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques de fréquence comprise entre 0,3 et 300 GHz, correspondant à une longueur d'onde variant de 1 mm à 1 m (Figure 2.5)²³.

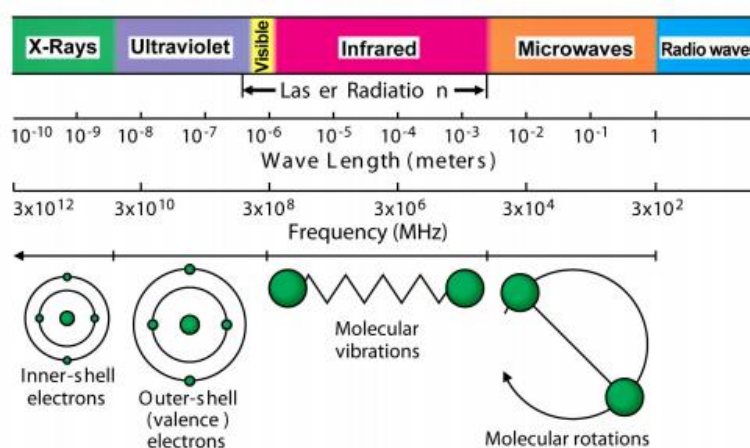


Figure 2.5 : Spectre électromagnétique. Adapté de Brittany et al.²³.

Afin d'éviter les interactions entre les télécommunications, les réseaux sans fils et les téléphones portables, la fréquence de 2,45 GHz (12,25 cm) a été attribuée aux réacteurs micro-onde. Cette fréquence est optimale pour les fours micro-onde adaptés au chauffage des

aliments car le magnetron correspondant présente un coût de fabrication faible et la profondeur de pénétration est de l'ordre de celle des aliments (quelques centimètres).

La chimie sous irradiation micro-ondes ²⁴ est basée sur la capacité d'un matériau (solvant ou réactif) à absorber l'énergie des micro-ondes et à la convertir en chaleur. Les rotations partielles des molécules polaires ont un retard par rapport aux oscillations du champ électrique. Le déplacement de phase résultant, est appelé δ , l'angle de pertes. On peut alors définir le coefficient de perte tangente δ ($\tan \delta$) pour une fréquence et une température données. Ce coefficient est défini par le rapport de la perte diélectrique ϵ'' (qui traduit l'efficacité de la conversion des ondes électromagnétiques en chaleur) et de la constante diélectrique ϵ' (qui traduit la capacité d'une molécule à être polarisée par un champ électrique). Pour une température de 20°C et une fréquence de 2,45 GHz, l'eau possède par exemple un coefficient de perte de 0,123 et est considérée comme un milieu absorbant moyennement les micro-ondes ($0,1 < \tan \delta < 0,5$) alors que l'éthylène glycol avec un coefficient de perte de 1,350 absorbe fortement les micro-ondes ($\tan \delta > 0,5$).

Deux processus sont impliqués dans les mécanismes de chauffage : la polarisation dipolaire et la conduction ionique (Figure 2.6) ²⁵.

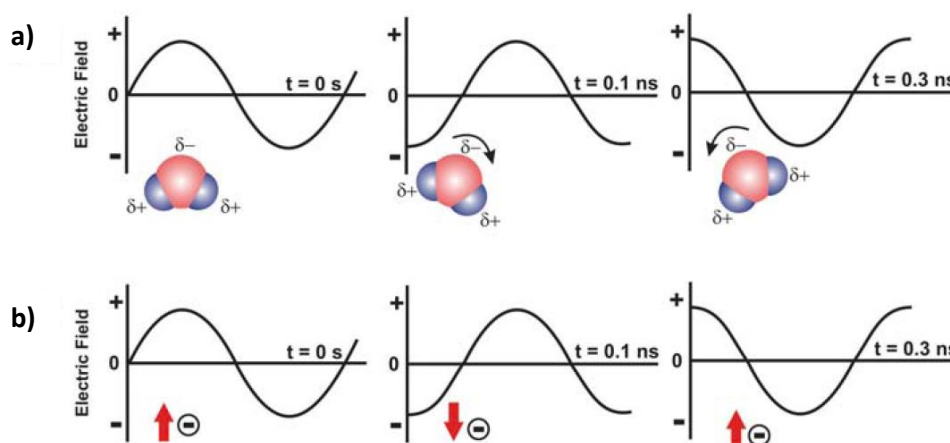


Figure 2.6 : Mécanisme de chauffage sous irradiation micro-onde : a) polarisation dipolaire
b) conduction ionique. Adapté de Bilecka et al. ²⁵.

Quand une molécule dipolaire est placée dans un champ électrique elle s'oriente avec ce champ. En absence de champ les dipôles sont soumis uniquement au mouvement brownien sans aucune orientation préférentielle. Si les dipôles sont soumis à un courant électrique alternatif, ils vont s'aligner avec le champ électrique qui subit une alternance de sens. Cette alternance induit des frottements et des frictions des molécules qui se dissipent sous forme de chaleur (Figure 2.6a), il s'agit du phénomène de polarisation dipolaire. Si des espèces

ioniques ou des ions libres sont présents dans le milieu réactionnel, l'énergie est alors transférée par conduction ionique (Figure 2.6b). Le champ électrique est à l'origine du mouvement des ions qui tentent de s'aligner avec le courant alternatif. Il en résulte alors une augmentation de la température. Ce transfert d'énergie est d'autant plus efficace que la température augmente.

b. Avantages

Le chauffage micro-onde permet un chauffage plus rapide et homogène par rapport à des voies de chauffage classique (Figure 2.7). En utilisant un chauffage conventionnel (bain d'huile par exemple), le chauffage s'effectue par convection ce qui implique un gradient de température dans le réacteur. En effet, la chaleur est dans un premier temps transférée du bain d'huile à la surface du réacteur puis la surface du réacteur transmet sa chaleur au milieu réactionnel. Au début du chauffage, la température du milieu réactionnel est donc plus faible que celle du réacteur et l'équilibre thermique est long à atteindre (Figure 2.7a). *A contrario*, dans le cas du chauffage micro-onde, les ondes sont directement en interaction avec les dipôles ou les ions présents dans le milieu réactionnel ce qui provoque un chauffage interne homogène et rapide de la solution (Figure 2.7b). Comme les matériaux utilisés pour les réacteurs micro-ondes (verres borosilicatés, quartz ou téflon) sont transparents ou quasiment transparents aux micro-ondes, le gradient de température est inversé par rapport au chauffage conventionnel. Par exemple, pour la synthèse de nanoparticules de ZnGa_2O_4 , il faut 24 h de traitement thermique en autoclave à 120°C ¹⁵, contre 1 h avec le chauffage micro-onde à 200°C .

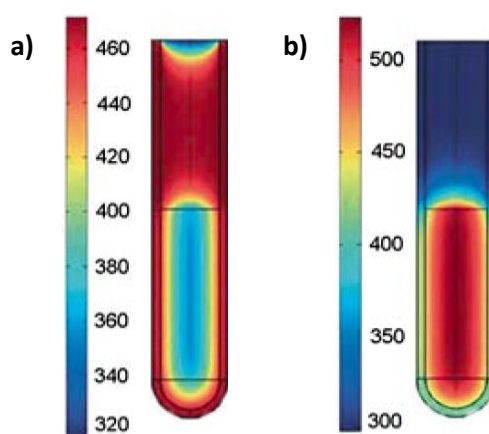


Figure 2.7 : Gradient de température (en K) a) Chauffage classique ; b) Chauffage micro-onde. Adapté de Kappe et al.²⁴.

2. Synthèse de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$

a. Synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde

La synthèse utilisée pour l'obtention de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ est résumée Figure 2.8.

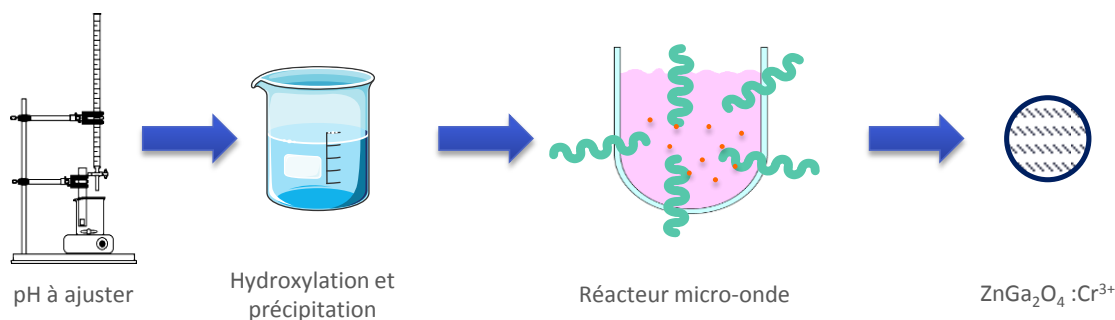


Figure 2.8 : Différentes étapes de la synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes pour l'obtention de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$.

Protocole : Les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ sont obtenues par synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes. Typiquement, 1,64 mmol de chlorure de zinc, 2,67 mmol de chlorure de gallium et 0,0164 mmol de chlorure de chrome (III) hexahydrate sont mélangées à 10 mL d'eau pH 8. Le pH de la solution ainsi obtenue est ajusté à 8 avec de la soude 4 mol.L⁻¹. La solution transférée dans un réacteur micro-onde scellé et chauffée 1 heure à 200°C (8 min de montée en température) (micro-onde Synthos 3000, Anton Paar). Le composé obtenu est lavé à l'eau distillée par centrifugation jusqu'à un pH neutre et séché sous flux d'air pendant 1 nuit. Les particules obtenues sont ensuite broyées pour les différentes caractérisations.

Les ions Cr^{3+} se substituent aux ions Ga^{3+} dans la structure spinelle. La notation $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ indique le pourcentage atomique de Cr^{3+} substituant les ions Ga^{3+} et correspond donc à la composition nominale $\text{ZnGa}_{1,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_4$.

À ce stade, la première étape est la coprécipitation des différents précurseurs chlorés (GaCl_3 , ZnCl_2 et CrCl_3). Le choix du pH de précipitation est un point clef de la synthèse. En effet, les différents cations Ga^{3+} , Cr^{3+} et Zn^{2+} possèdent des minima de solubilité différents²⁶ (Figure 2.9). Ainsi par exemple, plus le pH augmente, plus le gallium est soluble alors que le zinc devient de moins en moins soluble. Afin de favoriser la précipitation des ions chrome dans la structure spinelle, le choix a été fait de travailler à pH 8. À ce pH, le chrome est à son minimum de solubilité et le gallium est plus soluble ce qui devrait favoriser l'insertion du

chrome dans les sites octaédriques de la structure. Par ailleurs, le zinc qui est presque à son minimum de solubilité pour cette valeur de pH pourra occuper les sites tétraédriques.

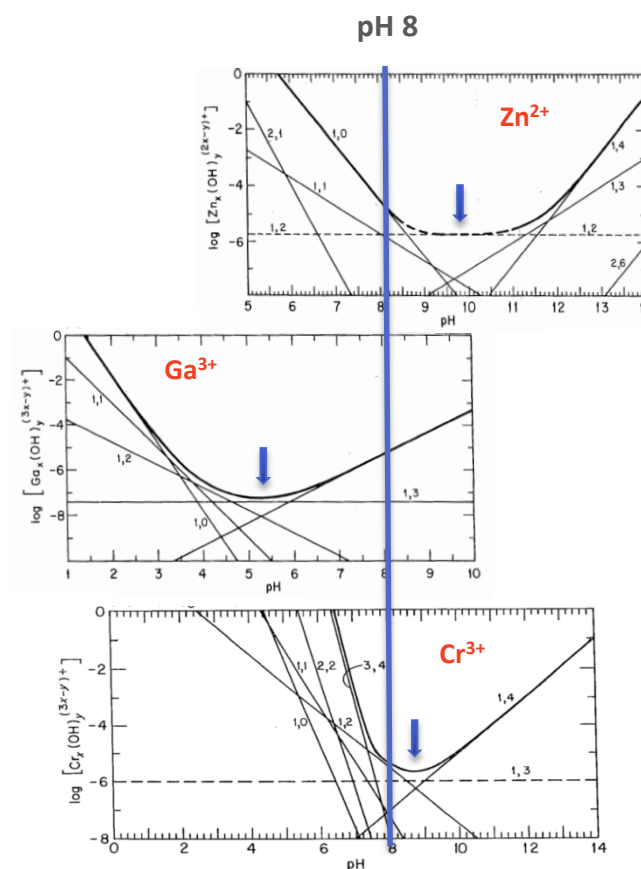


Figure 2.9 : Superposition des diagrammes de solubilité des ions Zn^{2+} , Ga^{3+} et Cr^{3+} .
Adapté de Baes et al. ²⁶.

Le mélange réactionnel est ensuite placé dans un réacteur micro-onde en téflon fermé hermétiquement et chauffé à 200°C pendant 1 heure. En fin de synthèse le pH est de l'ordre de 6, indiquant qu'une étape d'hydroxylation a eu lieu au cours de la formation des nanoparticules.

b. Caractérisations des nanoparticules synthétisées

La synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde permet l'obtention de nanoparticules de morphologie et de taille contrôlées comme le montre la Figure 2.10.

Les nanoparticules sont sphéroïdales et ont une taille de $7,5 \pm 0,1$ nm avec un indice de polydispersité de 0,234. L'indice de polydispersité est défini comme le rapport de l'écart type et de la moyenne pour une distribution donnée. La microscopie haute résolution montre que les particules semblent relativement bien organisées et cristallisées puisque des plans

cristallins traversant toute la particule peuvent être observés à fort grandissement ($\times 1\,500\,000$). La distance entre deux plans est estimée à $2,8\text{ \AA}$, ce qui correspond au plan 220 ($d_{th} = 2,9\text{ \AA}$).

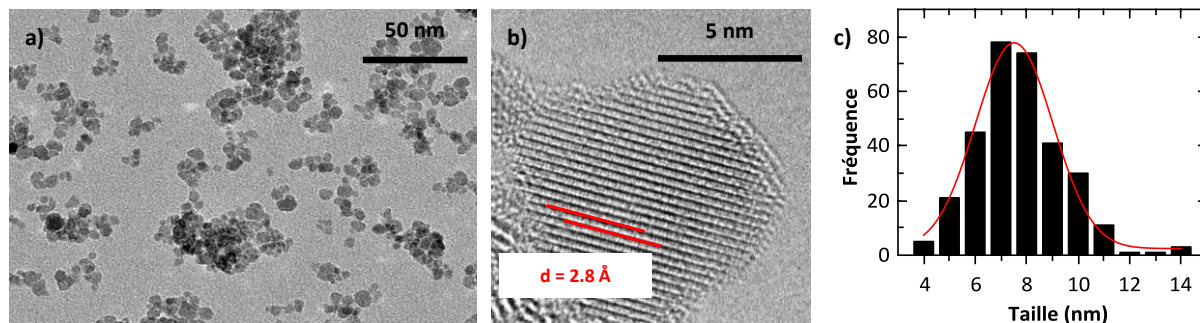


Figure 2.10 : Nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ a) Image MET ; b) Image HRTEM ; c) Distribution en taille.

Le diffractogramme de rayons-X (Figure 2.11) montre que les nanoparticules obtenues après synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde cristallisent bien dans une phase spinelle. La taille des cristallites est estimée, à partir des diffractogrammes, à $6,0 \pm 0,2\text{ nm}$, ce qui est en accord avec la taille obtenue d'après l'analyse des clichés MET. Les nanoparticules sont donc des monocristaux. Le paramètre de maille est quant à lui estimé à $8,364 \pm 0,001\text{ \AA}$ ce qui est supérieur au matériau massif ($a_{\text{bulk}} = 8,3342\text{ \AA}$ d'après la fiche JCPDS n°38-1240). Cette différence de paramètre de maille est souvent observée dans le cas des nanoparticules de taille inférieure à 10 nm et serait due à la relaxation des couches atomiques de surface. L'annexe I présente les détails des calculs de la taille des cristallites et du paramètre de maille.

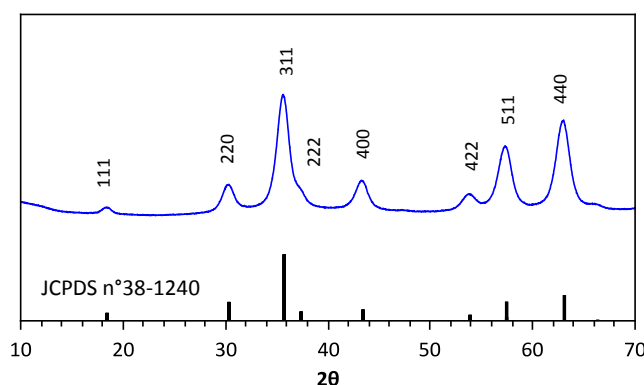


Figure 2.11 : Diffractogramme de RX de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ après synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde.

Le spectre de photoluminescence (Figure 2.12a) montre bien la transition caractéristique du niveau excité ${}^2\text{E}$ vers le niveau fondamental ${}^4\text{A}_2$ des ions Cr^{3+} dans un

environnement octaédrique. Cette transition est responsable de l'émission centrée à 695 nm. Le déclin de luminescence persistante après excitation UV (Figure 2.12b) monitoré à cette même longueur d'onde ne dure qu'une quarantaine de secondes. Afin que les mesures de déclin soient reproductibles d'un échantillon à l'autre mais également comparables, la quantité de poudre de nanoparticules est fixée à 10 mg et l'échantillon est placé à une distance de 9,5 cm de la fibre optique. Les principales sources d'excitation utilisées sont présentées Annexe II.

Le système de détection de la luminescence persistante est composé :

- *D'une fibre optique qui collecte directement l'émission lumineuse de l'échantillon.*
- *D'un monochromateur SpectraPro 2150i (Princeton Instruments), équipé d'un réseau 300 traits/mm blazé à 500 nm.*
- *D'une caméra CCD (« charge coupled device ») Roper Scientific Pixis 100 (Princeton Instruments) refroidie à -70 °C.*
- *D'un système d'acquisition (ordinateur et logiciel Winspec).*

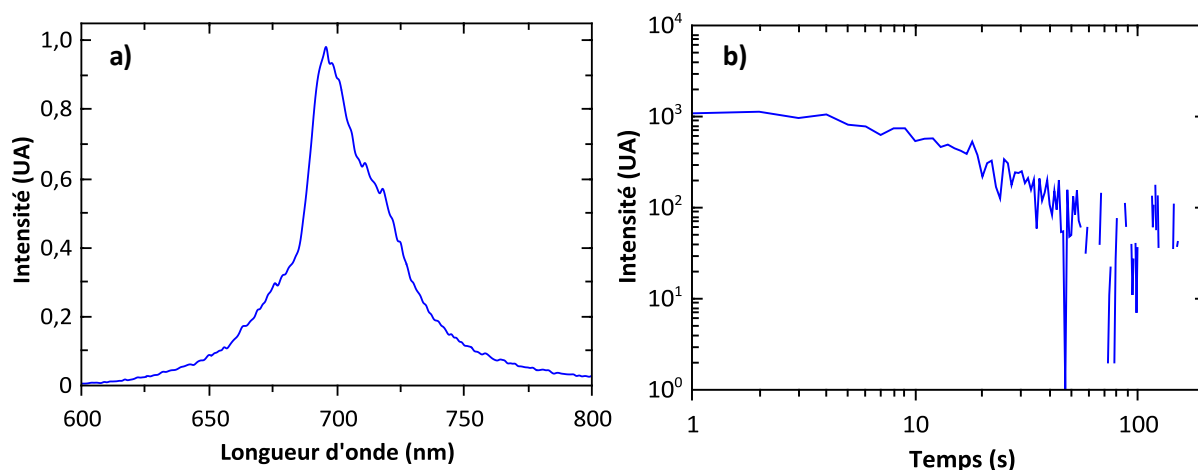


Figure 2.12 : a) Spectre de photoluminescence de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0.5\%)}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) ; b) Déclin de luminescence persistante de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0.5\%)}$ enregistré 5 s après 2 min d'irradiation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$).

De telles propriétés de luminescence persistante ne sont pas satisfaisantes tant en intensité qu'en durée pour des applications d'imagerie biomédicale. Pour améliorer ces propriétés, une stratégie de calcination peut être mise en place afin d'augmenter les propriétés de luminescence persistante. En effet, comme cela a été décrit dans le Chapitre 1. (cf. Chapitre 1. I. 2. c.), les propriétés de luminescence persistante sont reliées à la présence de défauts au sein de la structure. En calcinant le matériau, les défauts de surface, qui favorisent des processus non-radiatifs et donc limitent les propriétés de persistance, peuvent être réduits.

III. Vers une amélioration des propriétés de luminescence persistante

Afin d'améliorer les propriétés de luminescence persistante des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ obtenues après synthèse par chauffage micro-onde, un post-traitement thermique est appliqué. Deux stratégies ont été testées :

- Traitement thermique directement après l'obtention des nanoparticules.
- Protection des nanoparticules, pour éviter l'augmentation de la taille par frittage, avant traitement thermique.

1. Traitement thermique post-synthèse

Pour calciner les nanoparticules trois températures différentes ont été testées : 800°C, 900°C et 1000°C. La rampe de température utilisée est de 10°C.min⁻¹ et le temps de traitement est fixé à 2 h. Après cette étape de calcination un changement de couleur est observé pour les échantillons calcinés à 900°C et 1000°C (coloration passant de blanchâtre à orangeâtre), traduisant un possible changement de phase.

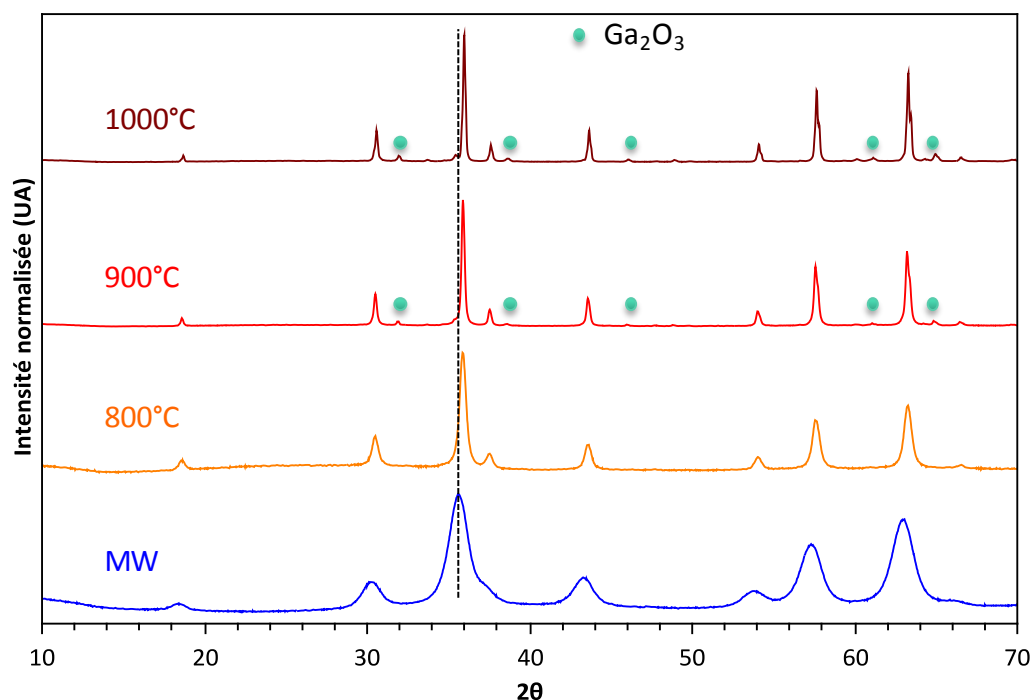


Figure 2.13 : Diffractogrammes de RX correspondant aux différentes températures de calcination de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$.

L'analyse des diffractogrammes de rayons-X (Figure 2.13) montre qu'avec la calcination on observe un décalage vers les angles 2θ les plus grands et un affinement des pics traduisant respectivement une diminution du paramètre de maille et une augmentation de la taille des cristallites. Ainsi par exemple, pour des particules calcinées à 800°C le paramètre de maille passe d'environ $8,36 \text{ \AA}$ à $8,32 \text{ \AA}$ et la taille des cristallites de $6,0 \pm 0,2 \text{ nm}$ à $18,7 \pm 0,3 \text{ nm}$. À partir de 900°C , la phase spinelle n'est plus unique et on observe l'apparition d'une phase d'oxyde de gallium Ga_2O_3 . Cette démixtion s'accompagne de la perte du caractère nanométrique des particules (affinement des pics de diffraction). Cette observation est confirmée par les clichés de microscopie électronique en transmission (Figure 2.14) : avec une température de calcination supérieure à 900°C , le frittage des nanoparticules est très prononcé, conduisant à des objets de plus d'une centaine de nanomètres, caractéristique du frittage en température des oxydes métalliques.

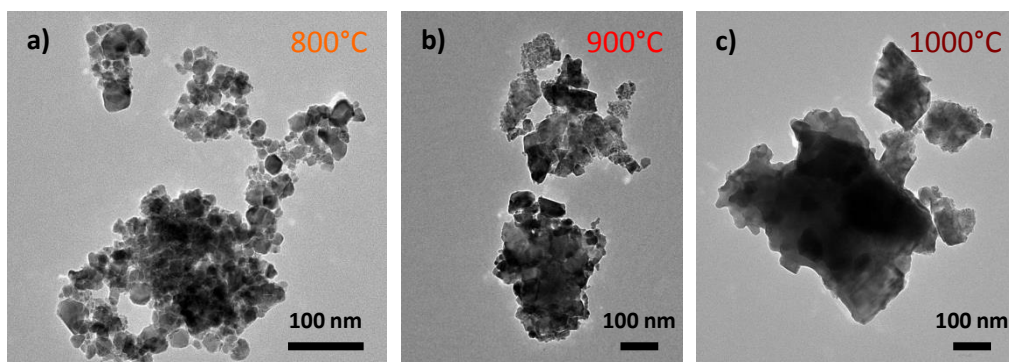


Figure 2.14 : Images MET de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ en fonction de la température de calcination : a) 800°C ; b) 900°C ; c) 1000°C .

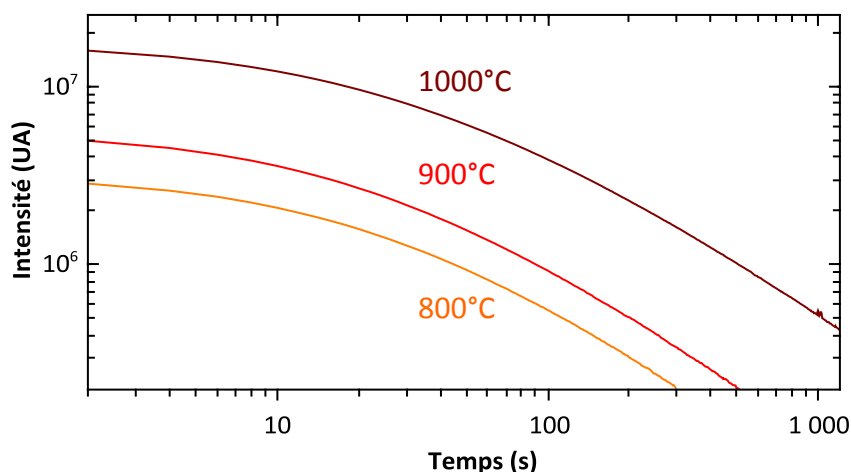


Figure 2.15 : Déclin de la luminescence persistante de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ enregistré 5 s après 2 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) en fonction de la température de calcination.

Les déclins de la luminescence persistante correspondants sont présentés dans la Figure 2.15. En calcinant le matériau à 800°C on augmente grandement les propriétés de luminescence persistante (de trois ordres de grandeur) par rapport au matériau après synthèse hydrothermale assistée par micro-onde (cf. Figure 2.16). Plus la température de calcination est élevée, plus l'intensité est élevée et plus le déclin dure longtemps. Ceci s'explique par le fait qu'en calcinant au-delà de 800°C le matériau obtenu présente une augmentation de la taille des cristallites. Ce même phénomène est observé dans des vitrocéramiques incorporant des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ²⁷ : en calcinant à plus haute température la taille des cristallites augmente et le nombre de défaut limitant les propriétés de persistance est réduit.

La calcination à 800°C pendant 2 h directement après la synthèse hydrothermale assistée par micro-onde permet d'obtenir des nanoparticules d'une vingtaine de nanomètres et plus polydisperses. Afin de conserver une taille d'une dizaine de nanomètres une stratégie de protection cœur@coquille est mise en place.

2. Enrobage à la silice et calcination

Pour protéger les nanoparticules pendant leur calcination elles sont enrobées d'une couche de SiO_2 synthétisée par voie sol-gel en voie basique. Cette stratégie d'enrobage des nanoparticules avant traitement thermique afin d'améliorer les propriétés optiques a déjà été utilisée dans le cas de nanoparticules $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ²⁸. Après synthèse du nanomatériau les particules sont dispersées dans une silice poreuse avant l'étape de calcination.

a. Protocole de synthèse de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}@\text{SiO}_2$

Le protocole utilisé pour la synthèse de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}@\text{SiO}_2$ est inspiré du procédé Stöber²⁹ qui permet l'obtention de nanoparticules de silice de taille contrôlée. Cette synthèse consiste en l'hydrolyse puis en la condensation en milieu basique de précurseurs de silice (TEOS par exemple) dans un mélange d'alcool, d'eau et d'ammoniaque. Pour obtenir la structure cœur@coquille, les nanoparticules de ZnGa_2O_4 constituent le centre de nucléation hétérogène de la silice. En nucléation homogène, en faisant varier les rapports molaires entre les différents composants, on peut obtenir des billes de silice de tailles différentes. Les travaux de thèse de Loic André³⁰ ont par exemple démontré que pour obtenir des particules de silice de taille contrôlée à température ambiante, il faut introduire 5 mL d'une solution de tétraéthoxysilane (TEOS) (diluée au 1/5 dans l'éthanol absolu) dans un mélange contenant 46 mL d'éthanol absolu, et 10 mL d'un mélange eau – ammoniaque. Ainsi par exemple, pour

obtenir des particules de 7,5 nm de diamètre il faut 1,8 %_{volumique} d'ammoniaque 28 % dans l'eau.

Protocole : 53 mg de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ sont dissous dans 10 mL d'eau et 0,18 mL d'ammoniaque 28 % est ajouté. On ajoute ensuite goutte à goutte 5 mL d'une solution de TEOS diluée dans de l'éthanol en proportion TEOS:EtOH (1:5). La solution est placée sous agitation pendant 24 h, puis les particules sont lavées par centrifugation à l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH neutre et séchées sous flux d'air pendant 1 nuit. Les nanoparticules obtenues sont ensuite broyées avant calcination.

b. Calcination

Une fois les nanoparticules habillées d'une couche de silice, elles sont calcinées à différentes températures (800°C, 900°C et 1000°C) pendant 2 h avec une rampe de 10°C.min⁻¹. L'analyse des diffractogrammes des rayons-X (Figure 2.17) confirme que la phase spinelle est conservée quelle que soit la température de calcination. Un décalage vers les 2θ les plus grands est observé ainsi qu'un léger affinement des raies (apparition de la raie 222). Les calculs du paramètre de maille et de la taille des cristallites (Tableau 2.3) en utilisant l'équation de Scherrer ³¹ confirment ces observations. Avec la calcination, le paramètre de maille diminue (passant de 8,364 ± 0,001 Å après synthèse micro-onde à 8,292 ± 0,001 Å après calcination à 1000°C) et la taille des cristallites augmente légèrement mais reste inférieure à 10 nm. Ceci peut s'expliquer par une réorganisation des cations au sein de la matrice et sera discuté plus en détail dans le chapitre 3.

De plus, on remarque que jusqu'à 900°C, la taille des particules n'est quasiment pas affectée par la calcination, alors qu'à 1000°C, température à laquelle la silice commence sa fusion, la silice n'assure plus complètement son rôle de barrière à la diffusion des ions, ce qui se traduit par une très légère augmentation de la taille des nanoparticules de spinelle.

Température de calcination	Paramètre de maille a (Å)	Taille de cristallite L (nm)
MW	8,364 ± 0,001	6,0 ± 0,2
800°C	8,302 ± 0,001	6,7 ± 0,1
900°C	8,276 ± 0,001	7,1 ± 0,2
1000°C	8,292 ± 0,001	9,2 ± 0,2

Tableau 2.3 : Évolution du paramètre de maille et de la taille des cristallites en fonction de la température de calcination.

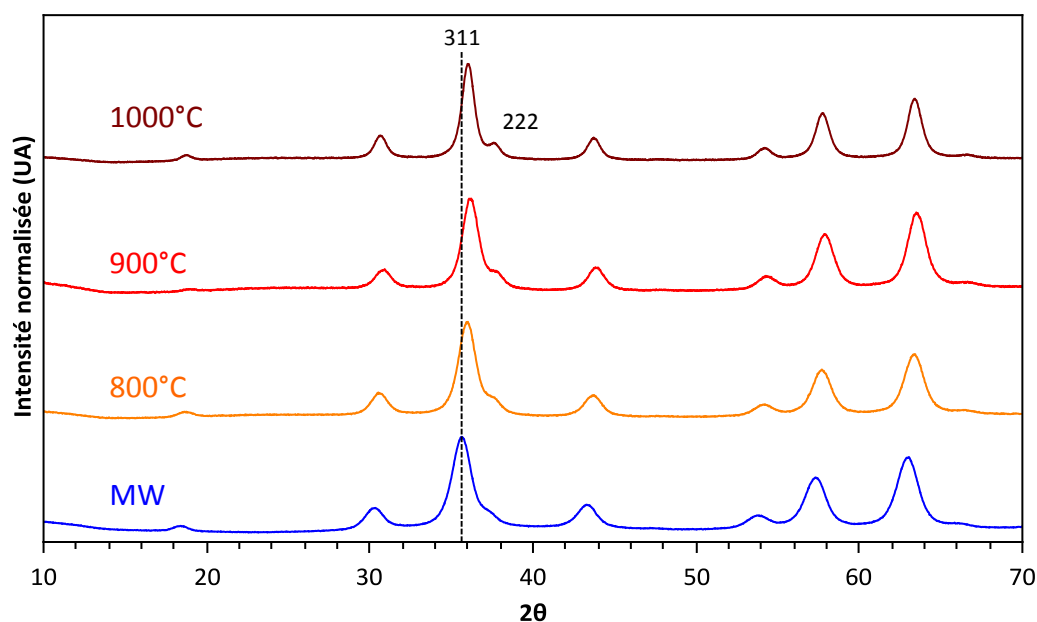


Figure 2.17 : Diffractogrammes de RX correspondant aux différentes températures de calcination de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)} @ \text{SiO}_2$.

Les clichés de microscopie électronique (Figure 2.18) permettent de confirmer la structure cœur@coquille. Chaque particule est enrobée d'une couche de silice variant de 3 à 4 nm. Comme escompté, cette couche protectrice permet de calciner les nanoparticules de ZnGa_2O_4 à haute température (jusqu'à 1000°C) en évitant leur décomposition et le frittage tout en conservant leur taille d'une dizaine de nanomètres.

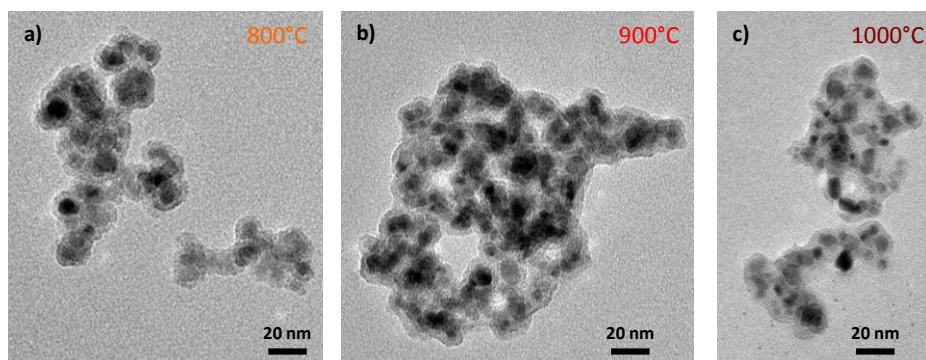


Figure 2.18 : Images MET de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)} @ \text{SiO}_2$ en fonction de la température de calcination : a) 800°C ; b) 900°C ; c) 1000°C.

Les propriétés de luminescence persistante des particules obtenues ont été testées après excitation UV (Figure 2.19). Plus la température de calcination est élevée, plus l'intensité est importante et plus le déclin est de longue durée. La calcination permet donc d'améliorer les propriétés de luminescence persistante. Les particules ayant globalement la

même taille, cette amélioration peut s'expliquer par une meilleure cristallinité dans les nanoparticules calcinées à 1000°C.

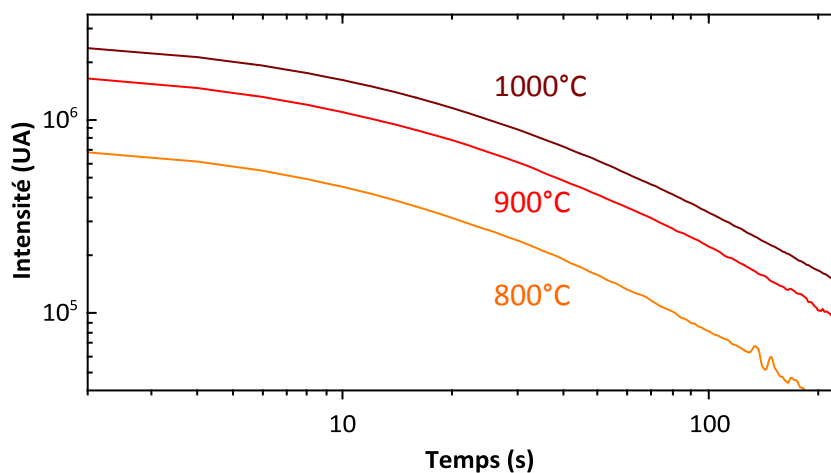


Figure 2.19 : Déclin de la luminescence persistante de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0.5\%)}@\text{SiO}_2$ enregistré 5 s après 2 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) en fonction de la température de calcination.

3. Protocoles retenus pour l'amélioration des propriétés de luminescence persistante

Grâce à une étape de traitement thermique après l'obtention des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ par voie hydrothermale assistée par chauffage micro-onde, les propriétés de luminescence persistante peuvent être grandement améliorées. Le but étant d'obtenir la meilleure qualité de déclin (en intensité et en durée) tout en conservant la plus petite taille possible, deux protocoles peuvent être retenus :

- La calcination post-synthèse micro-onde à 800°C pendant 2 h ($5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$).
- L'enrobage d'une couche de silice puis la calcination à 1000°C pendant 2 h ($10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$).

La calcination des poudres « nues » à 800°C entraîne une augmentation de la taille (nanoparticules d'une vingtaine de nanomètres), mais permet de produire une grande quantité de particules (à l'échelle du gramme) avec un protocole très simple.

Dans les chapitres suivants, selon les besoins de l'étude l'un ou l'autre des protocoles pourra être choisi.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de décrire le protocole retenu pour la synthèse des nanoparticules de ZnGa_2O_4 dopées au chrome (III) de la plus petite taille possible afin de les utiliser pour l'imagerie optique *in vivo*. Parmi les nombreuses voies de synthèse existantes, nous avons choisi de travailler en milieu aqueux. Au lieu de procéder avec un mode de chauffage classique du type chauffage en autoclave, la synthèse assistée par chauffage micro-onde a été utilisée. L'utilisation de la synthèse par chauffage micro-onde permet de réduire considérablement le temps de synthèse par rapport à la synthèse hydrothermale classique (1 h contre 24 h pour le protocole établi par Maldiney et al.¹⁵). Les nanoparticules obtenues après synthèse hydrothermale assistée par micro-onde ont une taille inférieure à 10 nm (de l'ordre de 6 – 7 nm) mais ne présentent pas de luminescence persistante suffisante pour une application en imagerie biomédicale.

Afin d'améliorer les propriétés de luminescence persistante, un traitement thermique post-synthèse est réalisé. Sans couche protectrice, les particules ne peuvent être calcinées qu'à 800°C, sans que cela induise un changement de phase même si cela provoque une augmentation de la taille des particules qui passe d'une dizaine à une vingtaine de nanomètres. En protégeant les particules avec une couche de silice synthétisée par chimie sol-gel, la température de calcination peut s'élever à 1000°C avec un frittage très limité des particules. Avec ce traitement thermique, les nanoparticules conservent leur taille d'une dizaine de nanomètres et leurs propriétés de luminescence persistante sont améliorées à la fois en intensité (gain de 3 ordres de grandeur) et en longévité (le déclin peut durer plusieurs dizaines de minutes).

Après calcination à 1000°C des nanoparticules $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}@\text{SiO}_2$, les pics de diffraction sont affinés et légèrement décalés vers les 2θ les plus grands traduisant respectivement une très légère augmentation de la taille des cristallites et une diminution du paramètre de maille. Malgré l'affinement des pics de diffraction avec le traitement thermique, ceux-ci restent élargis. Cet élargissement peut traduire la présence de contraintes au sein de la structure. Pour accéder à cette contrainte on peut tracer $\beta \cdot \cos \theta$ en fonction de $\sin \theta$ (analyse de Williamson-Hall, Figure 2.20). La contrainte est à son minimum quand la pente est proche de zéro³¹. Le Tableau 2.4 présente les tailles de cristallites obtenues en utilisant l'analyse de Scherrer et l'analyse de Williamson-Hall. Les tailles déterminées par ces deux méthodes sont en accord avec les observations de microscopie électronique en transmission.

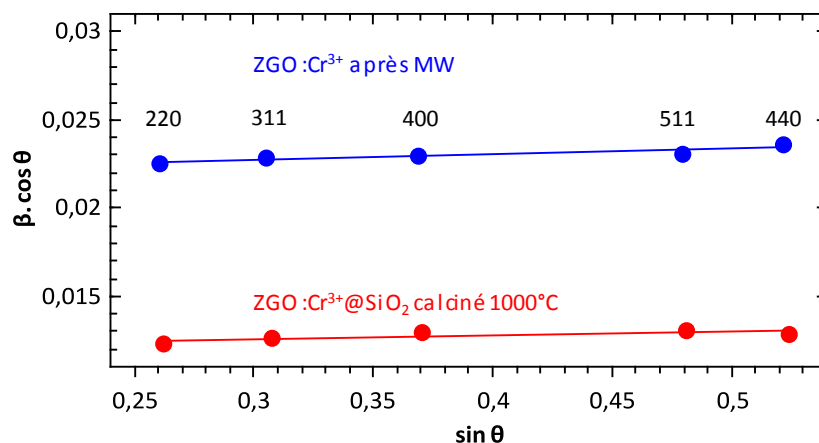


Figure 2.20 : Analyse Williamson-Hall de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ après la synthèse par chauffage micro-onde et après la calcination.

	Analyse Scherrer		Analyse Williamson-Hall	
	Paramètre de maille a (Å)	Taille de cristallite (nm)	Taille de cristallite (nm)	Pente
Après MW	$8,364 \pm 0,001$	$6,0 \pm 0,2$	6,3	0,0033
Après calcination	$8,322 \pm 0,001$	$10,7 \pm 0,3$	11,5	0,0022

Tableau 2.4 : Paramètres structuraux obtenus après analyse de Scherrer et après analyse de Williamson-Hall.

La diminution du paramètre de maille est une première indication de la réorganisation du matériau après la calcination, conduisant à une plus grande compacité et certainement à un environnement moins distordu. L'analyse de Williamson-Hall, quant à elle, révèle une pente quasi nulle signifiant qu'il y a peu de défaut et de contraintes au sein de la structure.

Les techniques classiques d'analyse de diffraction ne sont donc pas assez puissantes pour expliquer les différences de propriétés de luminescence persistante entre des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ juste après synthèse hydrothermale assistée par micro-onde de celles après calcination à 1000°C . Il est donc nécessaire de sonder de façon locale la structure afin de préciser la nature du désordre qui impacte directement les propriétés optiques du matériau. Cela sera l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

- (1) Sampath, S. K.; Cordaro, J. F. Optical properties of zinc aluminate, zinc gallate, and zinc aluminogallate spinels. *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *81* (3), 649–654.
- (2) Kim, J. S.; Kim, J. S.; Kim, T. W.; Park, H. L.; Kim, Y. G.; Chang, S. K.; Han, S. Do. Energy transfer among three luminescent centers in full-color emitting $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$, Cr^{3+} phosphors. *Solid State Commun.* **2004**, *131* (8), 493–497.
- (3) Kim, J. S.; Park, H. L.; Chon, C. M.; Moon, H. S.; Kim, T. W. The origin of emission color of reduced and oxidized ZnGa_2O_4 phosphors. *Solid State Commun.* **2004**, *129* (3), 163–167.
- (4) Reshmi, R.; Mini Krishna, K.; Manoj, R.; Jayaraj, M. K. Pulsed laser deposition of ZnGa_2O_4 phosphor films. *Surf. Coatings Technol.* **2005**, *198* (1–3), 345–349.
- (5) Srivastava, B. B.; Kuang, A.; Mao, Y. Persistent luminescent sub-10 nm Cr doped ZnGa_2O_4 nanoparticles by a biphasic synthesis route. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (34), 7372–7375.
- (6) Chen, X.; Xue, H.; Li, Z.; Wu, L.; Wang, X.; Fu, X. Ternary wide band gap P-block metal semiconductor ZnGa_2O_4 for photocatalytic benzene degradation. *J. Phys. Chem. C.* **2008**, *112* (51), 20393–20397.
- (7) Chen, C.; Li, G.; Liu, Y. Synthesis of ZnGa_2O_4 assisted by high-energy ball milling and its gas-sensing characteristics. *Powder Technol.* **2015**, *281*, 7–11.
- (8) Xu, Z.; Li, Y.; Liu, Z.; Xiong, Z. Low-temperature synthesis of nanocrystalline $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Tb}^{3+}$ phosphors via the pechini method. *Mater. Sci. Eng. B.* **2004**, *110* (3), 302–306.
- (9) Kim, J.; Lee, S.; Park, H.; Park, J.; Han, S. Optical and electrical properties of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}^{2+}$ powder electroluminescent device. *Mater. Lett.* **2004**, *58* (7–8), 1354–1357.
- (10) Zhang, W.; Zhang, J.; Chen, Z.; Wang, T. Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnGa_2O_4 thin films. *Catal. Commun.* **2009**, *10* (13), 1781–1785.
- (11) Li, D.; Wang, Y.; Xu, K.; Li, L.; Hu, Z.; Zhao, H. Enhancement of photoluminescence, persistent luminescence and photocatalytic activity in ZnGa_2O_4 phosphors by lithium ion doping. *Opt. Mater. (Amst.)* **2015**, *42*, 313–318.
- (12) Hirano, M.; Imai, M.; Inagaki, M. Preparation of ZnGa_2O_4 spinel fine particles by the hydrothermal method. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *83* (4), 977–979.
- (13) Cao, M.; Djerdj, I.; Antonietti, M.; Niederberger, M. Nonaqueous synthesis of colloidal ZnGa_2O_4 nanocrystals and their photoluminescence properties. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (24), 5830–5832.
- (14) Conrad, F.; Massue, C.; Kühl, S.; Kunkes, E.; Girgsdies, F.; Kasatkin, I.; Zhang, B.; Friedrich, M.; Luo, Y.; Armbrüster, M.; Patzke, G. R.; Behrens, M. Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of nanostructured copper substituted ZnM_2O_4 (M = Al, Ga) spinels as precursors for thermally stable Cu catalysts. *Nanoscale* **2012**, *4* (6), 2036–2043.
- (15) Maldiney, T.; Bessière, A.; Seguin, J.; Teston, E.; Sharma, S. K.; Viana, B.; Bos, A. J. J.; Dorenbos, P.; Bessodes, M.; Gourier, D.; Scherman, D.; Richard, C. The *in vivo* activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (4), 418–426.
- (16) Dreaden, E. C.; Alkilany, A. M.; Huang, X.; Murphy, C. J.; El-Sayed, M. A. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (7), 2740–2779.
- (17) Li, Z.; Zhang, Y.; Wu, X.; Huang, L.; Li, D.; Fan, W.; Han, G. Direct aqueous-phase synthesis of sub-10 nm “Luminous Pearls” with enhanced *in vivo* renewable near-infrared persistent luminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (16), 5304–5307.

- (18) Sharma, S. K.; Glais, E.; Pellerin, M.; Chaneac, C.; Viana, B. Temperature sensing using a Cr:ZnGa₂O₄ new phosphor. *Proc. SPIE*. **2016**, 9749, 974922.
- (19) Pellerin, M.; Coelho-Diogo, C.; Bonhomme, C.; Touatib, N.; Binet, L.; Gourier, D.; Ueda, J.; Tanabe, S.; Viana, B.; Chanéac, C. Optical properties and mechanisms in Cr³⁺, Bi³⁺-codoped oxide-based spinel nanoparticles. *Proc. SPIE*. **2017**, 10100, 101000B.
- (20) Zou, R.; Huang, J.; Shi, J.; Huang, L.; Zhang, X.; Wong, K.-L.; Zhang, H.; Jin, D.; Wang, J.; Su, Q. Silica shell-assisted synthetic route for mono-disperse persistent nanophosphors with enhanced *in vivo* recharged near-infrared persistent luminescence. *Nano Res.* **2017**, 10 (6), 2070–2082.
- (21) Teston, E.; Richard, S.; Maldiney, T.; Lièvre, N.; Wang, G. Y.; Motte, L.; Richard, C.; Lalatonne, Y. Non-aqueous sol-gel synthesis of ultra small persistent luminescence nanoparticles for near-infrared *in vivo* imaging. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, 21 (20), 7350–7354.
- (22) Shi, J.-P.; Sun, X.; Zhu, J.; Li, J.-L.; Zhang, H.-W. One-step synthesis of amino-functionalized ultrasmall near infrared-emitting persistent luminescent nanoparticles for *in vitro* and *in vivo* bioimaging. *Nanoscale* **2016**, 8 (18), 9798–9804.
- (23) Brittany, H. Microwave Synthesis: chemistry at the speed of light. *Choice Rev. Online* **2003**, 40 (8).
- (24) Kappe, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, 43 (46), 6250–6284.
- (25) Bilecka, I.; Niederberger, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale* **2010**, 2 (8), 1358–1374.
- (26) Baes, C.; Mesmer, R. *The Hydrolysis of cations*; Wiley, 1977.
- (27) Chenu, S.; Véron, E.; Genevois, C.; Garcia, A.; Matzen, G.; Allix, M. Long-lasting luminescent ZnGa₂O₄:Cr³⁺ transparent glass-ceramics. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2 (46), 10002–10010.
- (28) Revaux, A.; Dantelle, G.; George, N.; Seshadri, R.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. A protected annealing strategy to enhanced light emission and photostability of YAG:Ce nanoparticle-based films. *Nanoscale* **2011**, 3 (5), 2015–2022.
- (29) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26 (1), 62–69.
- (30) André, L. *Synthèse de matériaux composites à base d'oxydes préformés : de la compréhension des mécanismes de déstabilisation de sols multiconstituants à l'étude des propriétés des hétéroagrégats*, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2012**.
- (31) Suryanarayana, C.; Norton, M. G. *X-Ray Diffraction*; Springer, **1998**.

CHAPITRE 3

Relation entre le désordre local et les propriétés de luminescence persistante

I. Caractérisations des propriétés de luminescence persistante des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (0,5 %) et sonde locale du désordre	82
1. Luminescence persistante et imagerie	83
2. Techniques de sonde locale du désordre	84
II. Étude de l'environnement du chrome (III) par spectroscopie optique et RPE	85
1. Propriétés optiques	85
2. Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)	87
a. Relation entre photoluminescence et RPE	87
b. Caractérisation par RPE en bande X	90
c. Caractérisation par RPE en bande Q	92
3. Le chrome (III), une sonde du désordre ?	93
III. Étude de la répartition des ions Ga^{3+} au sein de la matrice par RMN en phase solide	96
1. RMN du solide	96
a. RMN du gallium	96
b. Conditions expérimentales	99
2. Résultats	99
IV. Étude de la profondeur et de la distribution des pièges	104
1. Principe de la thermoluminescence	104
a. Profondeur des pièges	104
b. Montage expérimental	104
2. Résultats	106
V. Influence de la taille des cristallites	108
Conclusion	113
Bibliographie	115

I. Caractérisations des propriétés de luminescence persistante des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ et sonde locale du désordre

Ce chapitre a pour but de montrer que les propriétés optiques du spinelle $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ observées pour des nanoparticules de faible taille (< 10 nm) sont très étroitement reliées à la structure locale du matériau. Pour réaliser cette étude, des nanoparticules sont synthétisées par précipitation et cristallisation en solution par chauffage micro-onde comme décrit sur la Figure 3.1.

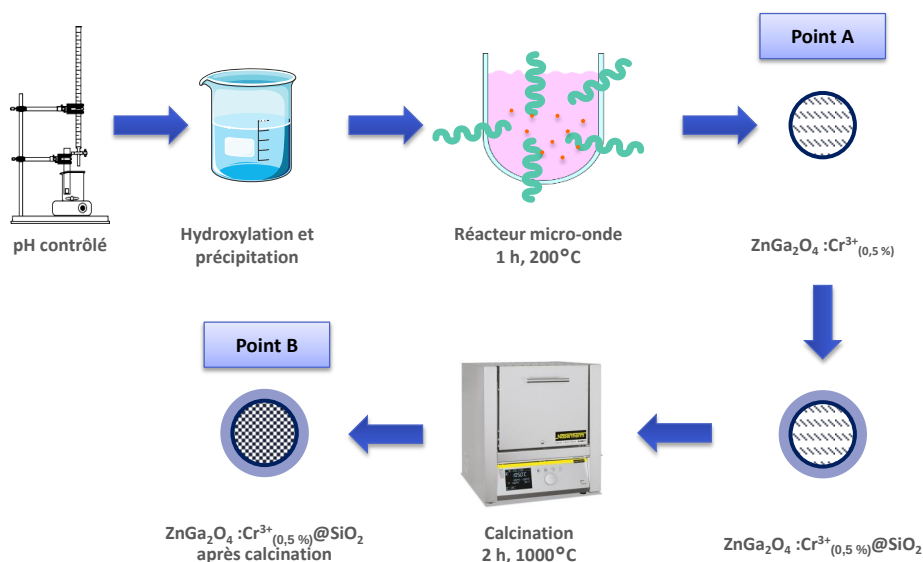


Figure 3.1 : Résumé de la voie de synthèse de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ retenue pour l'étude.

Afin de comparer des particules dont la taille n'est pas affectée par un processus de frittage à haute température, les particules sont recouvertes d'une couche de silice avant la calcination. On comparera donc les propriétés des nanoparticules après synthèse micro-onde (point A de la Figure 3.1) et celles des nanoparticules après calcination (point B de la Figure 3.1). Les notations employées sont les suivantes :

- ZGO – MW pour désigner les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ obtenues après synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde (point A).
- ZGO – Cal pour désigner les nanoparticules $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}@\text{SiO}_2$ obtenues après l'étape de calcination à 1000°C (point B).

1. Luminescence persistante et imagerie

Les propriétés de luminescence persistante peuvent être caractérisées soit par des techniques d'imagerie optique, soit par des techniques spectroscopiques. La Figure 3.2 présente les images de luminescence persistante obtenues après 1 min d'excitation à 254 nm d'un milligramme de poudre de nanoparticules. Les images ont été réalisées dans les mêmes conditions (même distance à la source d'excitation, même masse, même temps de délai de 5 s avant de débiter l'acquisition). Les nanoparticules ZGO – MW présentent un signal intense dans l'eppendorf (Figure 3.2a). Si l'image de ce même tube est traitée avec le même niveau de saturation que pour les nanoparticules ZGO – Cal (Figure 3.2b), cette fois le signal est très faible. La caractérisation de la luminescence par des techniques d'imagerie est certes très visuelle mais également très dépendante des conditions d'observation.

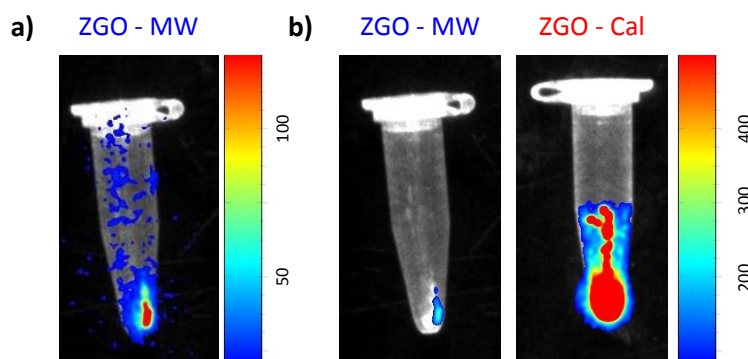


Figure 3.2 : Images de luminescence persistante enregistrées 5 s après 1 min d'excitation UV ($\lambda_{ex} = 254$ nm). a) ZGO – MW ; b) ZGO – MW en comparaison de ZGO – Cal. Les niveaux de saturation sont différents entre a) et b).

Les déclin de la luminescence persistante (Figure 3.3) enregistrés avec un montage de spectroscopie montrent bien la différence des propriétés de persistance entre les deux étapes de synthèse. La calcination à 1000°C pendant 2 h permet d'améliorer considérablement la qualité du déclin en intensité (3 ordres de grandeur par rapport au ZGO – MW) et en durée (une minute pour ZGO – MW contre plusieurs dizaines de minutes pour les ZGO – Cal).

Cet exemple illustre bien le fait que les propriétés de luminescence persistante ne peuvent pas être uniquement caractérisées par imagerie optique puisqu'en jouant sur le traitement du signal et sur les niveaux de saturation on peut réussir à détecter un signal alors qu'il est en réalité très faible si on se réfère aux caractérisations spectroscopiques.

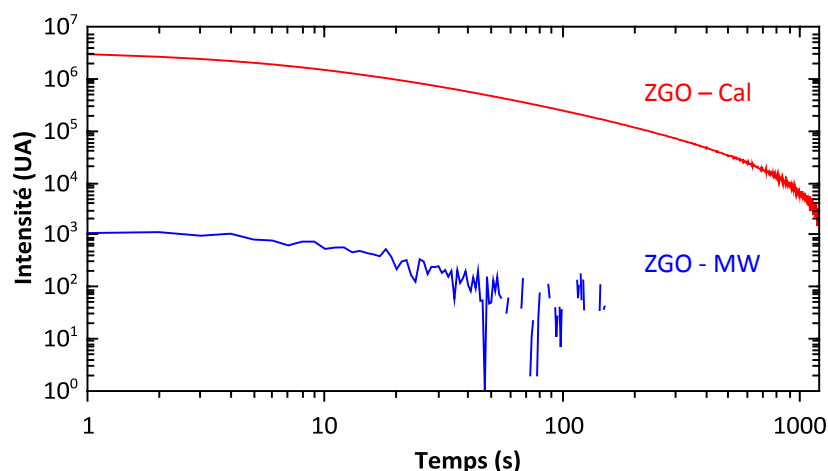


Figure 3.3 : Déclin de la luminescence persistante de nanoparticules ZGO – MW (en bleu) et ZGO – Cal (en rouge) enregistré 5 s après 2 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254$ nm).

Cette nette amélioration des propriétés de luminescence persistante laisse à penser que la calcination modifie la structure du matériau, ce que les techniques de diffraction des rayons X (cf. Chapitre 2. Conclusion) ne permettent pas de mettre en évidence. Nous avons donc cherché des sondes locales pour décrire l'organisation des nanomatériaux à l'échelle atomique.

2. Techniques de sonde locale du désordre

Les techniques de caractérisation locale pour sonder le désordre sont multiples et dépendent principalement du cation étudié. Les techniques utilisées au cours de ce chapitre pour expliquer les différences de luminescence entre les nanoparticules obtenues après la synthèse par chauffage micro-onde et après la calcination sont les suivantes :

- Les spectroscopies optiques (excitation de la photoluminescence, photoluminescence à température ambiante et à basse température, 25 K) et de Résonance Paramagnétique Électroniques (RPE) en bande X à température ambiante et à basse température (10 K), ainsi qu'en bande Q permettent d'étudier l'environnement du chrome (III).
- La Résonance Nucléaire Magnétique (RMN) du solide du ^{71}Ga permet de caractériser la distribution des ions gallium (III).
- La thermoluminescence permet d'avoir des indications concernant la profondeur et la distribution des pièges au sein de la matrice.

II. Étude de l'environnement du chrome (III) par spectroscopie optique et RPE

1. Propriétés optiques

Les spectres d'excitation de la photoluminescence et de la photoluminescence des nanoparticules ZGO – MW et ZGO – Cal sont présentés sur la Figure 3.4a. Les spectres sont sensiblement différents dans les deux cas, et en particulier les bandes sont élargies, moins bien définies et moins structurées pour les nanoparticules ZGO – MW. Cette moins bonne résolution et cet élargissement des raies sont des premières indications d'un environnement plus désordonné dans le cas des nanoparticules obtenues après synthèse micro-onde.

Pour le spectre d'excitation on retrouve, les bandes dues à l'excitation à travers la bande interdite (transfert bande à bande et transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Ga^{3+}$) entre 200 et 300 nm ainsi que les transitions d-d du Cr^{3+} entre 400 et 600 nm. L'épaule attribué à la transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ n'est pas observé dans le cas de nanoparticules ZGO – MW. De plus, les transitions sont décalées vers les plus grandes longueurs d'onde après synthèse par chauffage micro-onde. Par exemple, la transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ est centrée à environ 577 nm pour les nanoparticules ZGO – MW contre 560 nm pour les nanoparticules ZGO – Cal. Le champ cristallin est donc différent dans les deux types de nanoparticules (distance entre cations et environnement différents).

Le spectre de photoluminescence est quant à lui constitué d'une bande large centrée à 695 nm, caractéristique de la transition $^2E \rightarrow ^4A_2$ du Cr^{3+} dans un environnement octaédrique. Le spectre des nanoparticules ZGO – MW est moins bien résolu que celui des nanoparticules calcinées puisque l'on ne distingue qu'une seule raie. Dans le cas des nanoparticules ZGO – Cal (Figure 3.4b) on peut identifier différentes raies : les raies R à 688 nm, les raies N à 695 nm ainsi que les raies multi-phonons Stokes (S-PSB) à 708 et 715 nm et anti-Stokes (AS-PSB) à 662, 670 et 680 nm.

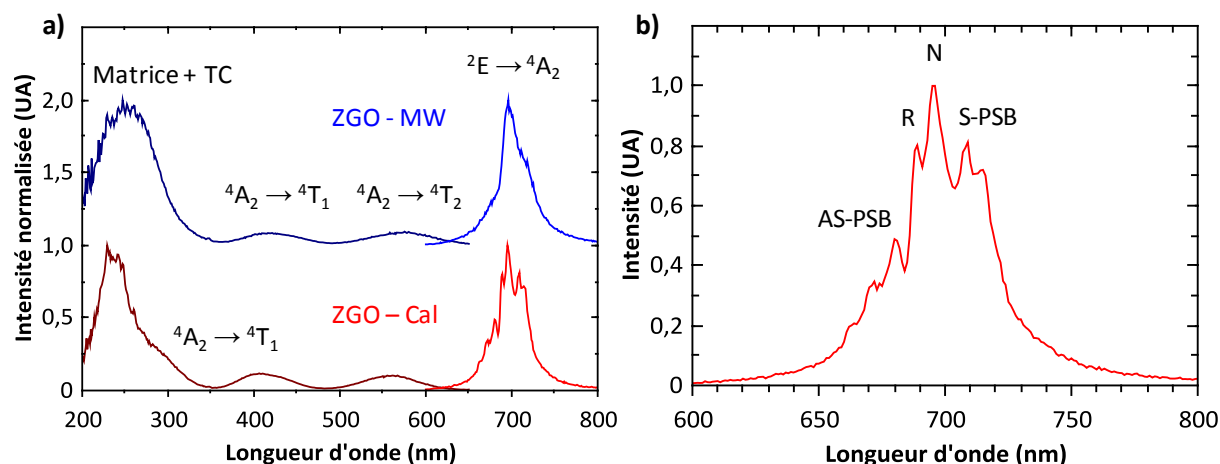


Figure 3.4 : a) Spectres d'excitation de la photoluminescence (traits foncés) ($\lambda_{em} = 695$ nm) et spectres de la photoluminescence (traits clairs) ($\lambda_{ex} = 254$ nm) de nanoparticules ZGO – MW (en bleu) et ZGO – Cal (en rouge) ; b) Zoom sur le spectre de photoluminescence ($\lambda_{ex} = 254$ nm) de nanoparticules ZGO – Cal.

Pour augmenter la résolution et obtenir la séparation des différentes raies, le spectre de photoluminescence est réalisé à 25 K avec un réseau plus dispersif 1200 traits/mm (Figure 3.5). Après la calcination, la résolution augmente et l'attribution des différentes raies est alors possible ¹⁻³. Le spectre est composé d'une région correspondant aux raies zéro-phonon (sans raie multi-phonon) de 680 à 700 nm et d'une deuxième région où les raies multi-phonons Stokes prédominent de 700 à 720 nm ⁴. À basse température, aucune raie multi-phonons anti-Stokes n'est observée. Les raies R_1 et R_2 correspondent à des Cr^{3+} situés dans un environnement idéal à courte distance (c'est-à-dire une structure idéale de la matrice et la distribution cationique attendue). Par opposition à ces raies R, les raies N désignent des ions chrome (III) qui sont dans un environnement plus désordonné (à l'échelle des deux premières sphères de coordination). Ce désordre peut être dû à la présence de paires $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ (deux chrome voisins) ou de clusters de chrome (raies n_7) ⁴ ou à la présence de défauts intrinsèques à la matrice. Les défauts sont, par exemple, des anti-sites, à savoir un ion Ga^{3+} dans un site tétraédrique de la structure au lieu d'être dans un site octaédrique. Il a été montré ⁴⁻⁷ que les chromes (III) situés à proximité de ces défauts d'anti-sites étaient responsables de la luminescence persistante, en particulier lors de l'excitation dans le visible à plus faible énergie. Ils sont caractérisés par la raie N_2 que l'on retrouve sur le spectre d'émission des nanoparticules ZGO – Cal. Les nanoparticules ZGO – MW présentent un spectre très large dû à la superposition des différentes raies et surtout à la prédominance de raie n_7 . Ce même type de comportement a déjà été observé dans des composés du type $Zn_{1-x}Mg_xGa_{1,99}O_4:Cr^{3+}_{0,01}$ fortement substitués en magnésium ^{8,9} : plus la teneur en magnésium

est grande (typiquement $x = 0,5$), plus les bandes sont élargies et plus la raie n_7 devient prédominante.

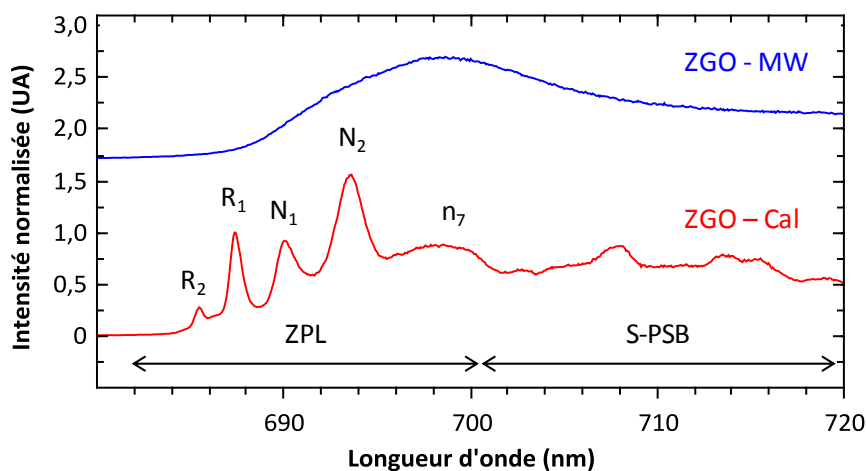


Figure 3.5 : Spectres de photoluminescence sous excitation laser ($\lambda_{ex} = 430$ nm) et à 25 K (réseau 1200 traits/mm, haute résolution) de nanoparticules ZGO – MW (en bleu) et ZGO – Ca (en rouge).

L'analyse de ces spectres permet de confirmer que l'environnement des ions Cr^{3+} dans le cas des nanoparticules obtenues après traitement par les micro-ondes (ZGO – MW) est un environnement désordonné (bande élargie, présence de clusters de Cr^{3+} et absence de propriétés de luminescence persistante). Après calcination (ZGO – Cal), le désordre est moins important (raies affinées) même si des clusters et des défauts d'anti-sites sont encore présents.

2. Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)

a. Relation entre photoluminescence et RPE

Principe de la RPE¹⁰

La résonance paramagnétique électronique est une technique de mesure physique locale non destructive qui permet d'obtenir des informations concernant la nature des espèces magnétiques présentes, ainsi qu'une estimation de leur concentration, et leur interaction avec l'environnement et les autres espèces paramagnétiques. Ces centres paramagnétiques doivent être sous forme de traces ou dilués afin d'obtenir un signal résolu.

Lorsqu'un électron libre de spin électronique $S = 1/2$ est placé dans un champ magnétique externe B_0 , la dégénérescence des niveaux d'énergie associés aux moments magnétiques de spin est levée par effet Zeeman et conduit à deux niveaux $\pm 1/2 g_e \beta B_0$

d'énergie distincts (Figure 3.6). β est le magnétron de Bohr et g_e correspond au facteur de Landé (constante qui vaut 2,0023 dans le cas de l'électron libre). La transition entre ces deux niveaux d'énergie est induite par une onde électromagnétique ν lorsque $h\nu = g_e\beta B_0$.

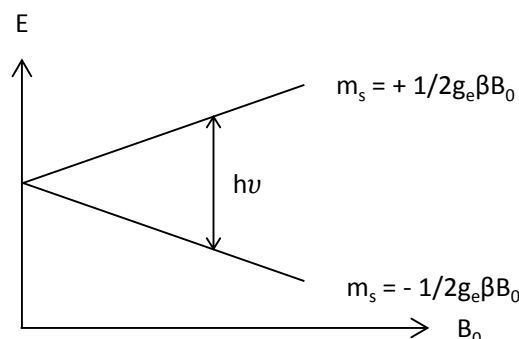


Figure 3.6 : Levée de dégénérescence induite par un champ magnétique B_0 pour un spin électronique, $S = 1/2$.

En pratique, on travaille avec des ions ou des espèces paramagnétiques situées dans un environnement particulier dépendant de la nature des voisins, de la symétrie du site... De plus, le couplage spin-orbite et la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion libre sont affectés par l'action du champ cristallin. Dans ce cas, la constante à prendre en compte n'est plus g_e mais le facteur g qui est propre à l'espèce considérée. Le facteur g varie selon l'orientation du champ magnétique par rapport aux axes du champ cristallin et est donc sensible à l'environnement dans lequel se trouve l'ion et il peut refléter la symétrie du site.

Relation avec la photoluminescence⁴

La Figure 3.7 illustre les niveaux d'énergie de l'état fondamental 4A_2 et de l'état excité 2E du Cr^{3+} dans un environnement octaédrique avec une distorsion axiale avec un couplage spin-orbite dans la matrice $ZnGa_2O_4$ et soumis à un champ magnétique externe.

La transition $^2E \rightarrow ^4A_2$ donne lieu à l'émission des raies R (raies zéro-phonon) et des raies multi-phonon. L'action du champ cristallin et du couplage spin-orbite entraîne la levée de dégénérescence du niveau 2E qui se sépare alors en deux niveaux distincts. Cette levée de dégénérescence conduit aux deux composantes R_1 et R_2 qui sont observées en photoluminescence ($R_1 = 14547 \text{ cm}^{-1}$ et $R_2 = 14587 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 40 \text{ cm}^{-1}$, dans les nanoparticules comme dans le matériau massif). La levée de dégénérescence du niveau 4A_2 n'est pas observable en photoluminescence car trop faible (environ 1 cm^{-1}). La RPE est dans ce cas un outil mieux adapté pour sonder ces niveaux d'énergie (4A_2).

Les transitions visibles en RPE sont représentées par les flèches bleues et vertes sur la Figure 3.7 et sont induites à une fréquence micro-onde fixe : 9,4 GHz ($0,3 \text{ cm}^{-1}$) en bande X et 35 GHz ($1,2 \text{ cm}^{-1}$) en bande Q. Pour les expériences, la fréquence ν est donc fixe et la résonance est obtenue en faisant varier le champ magnétique.

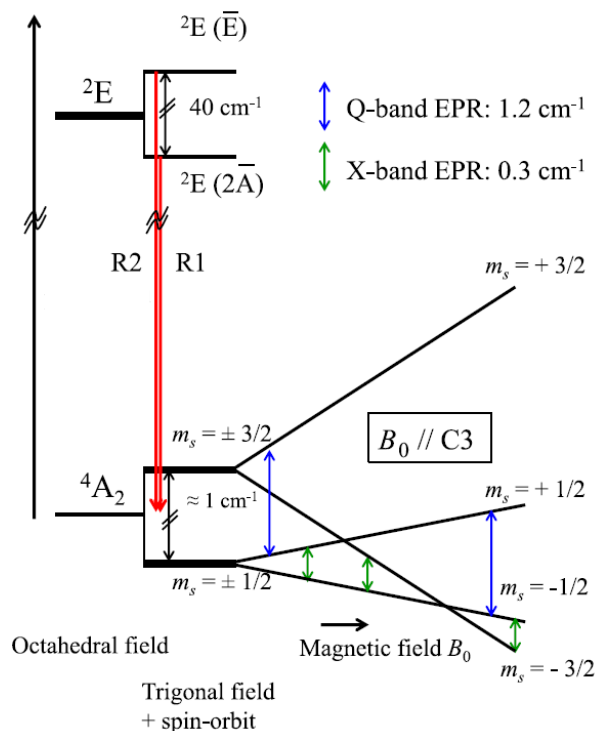


Figure 3.7 : Levée de dégénérescence des niveaux 4A_2 et 2E de l'ion Cr^{3+} dans un environnement octaédrique sous l'effet du champ cristallin, du couplage spin-orbite et d'un champ magnétique externe, orienté suivant l'axe principal de symétrie du champ cristallin. Adapté de Gourier et al. ⁴.

Comme dans le cas de la spectroscopie optique, la présence d'anti-sites à proximité des ions Cr^{3+} influe sur le spectre RPE. En effet, la composante axiale du champ cristallin est modifiée, ce qui conduit à une modification de la symétrie qui influence sur la levée de dégénérescence des niveaux 4A_2 et 2E . Dans ce cas, le paramètre d'éclatement en champ nul (Zero Field Splitting, ZFS) est composé d'une composante axiale D et d'une composante non-axiale E tel que $0 \leq E/D \leq 1/3$, le cas $E = 0$ correspondant à une symétrie parfaitement axiale. Ce paramètre ZFS permet de décrire les différentes interactions entre les différents niveaux d'énergie d'un ion en présence d'électrons célibataires.

Fonctionnement d'un spectromètre RPE

Un rayonnement électromagnétique de fréquence fixe est produit par une diode Gunn. Un atténuateur est placé après le générateur afin d'ajuster l'intensité du rayonnement. Un

guide d'onde conduit le rayonnement jusqu'à l'échantillon qui est placé dans une cavité résonnante. Cette cavité est placée dans l'entrefer d'un électroaimant qui produit le champ magnétique B_0 . Lorsqu'une transition RPE se produit la quantité d'énergie électromagnétique réfléchie par la cavité varie. Cette énergie est ensuite détectée par une diode qui transforme le rayonnement électromagnétique en tension électrique. Le signal obtenu est la dérivée première du signal d'absorption.

Les spectres RPE sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Elexys E500 équipé d'un résonateur SHQ travaillant en bande X, ou d'un résonateur ER5106 QTW en bande Q. Une quinzaine de milligrammes de poudre sont nécessaires pour réaliser les expériences en bande X. Les tubes utilisés sont en quartz. Un cryostat à flux d'hélium Oxford Instrument ESR 900 permet de réaliser les expériences à basse température (jusqu'à 4 K). L'annexe III présente le traitement des spectres réalisés avant analyse.

b. Caractérisation par RPE en bande X

Le spectre RPE caractéristique de l'ion Cr^{3+} dans un environnement idéal au sein de la matrice ZnGa_2O_4 à l'échelle micrométrique est présenté Figure 3.8a. Pour le matériau massif, le spectre peut être simulé avec une combinaison linéaire de trois composantes, traduisant trois environnements différents des ions Cr^{3+} ⁹ :

- La première composante correspond à des ions Cr^{3+} en symétrie quasi-axiale (environnement octaédrique), $E/D \sim 0$.
- La deuxième composante correspond à des ions Cr^{3+} dans un environnement très distordu (pas de symétrie axiale). Cet environnement distordu est dû à la présence d'un grand nombre d'anti-sites au voisinage des ions Cr^{3+} , $E/D = 1/3$.
- La dernière composante donne lieu à une bande large et peut avoir pour origine une concentration localement élevée en Cr^{3+} (forte interaction d'échange). Il peut s'agir par exemple des clusters de Cr^{3+} .

La Figure 3.8b présente les spectres obtenus pour les nanoparticules ZGO – MW et ZGO – Cal. Afin de mieux comprendre les composantes constituant ces spectres, la simulation obtenue pour un Cr^{3+} dans un environnement fortement distordu ($E/D = 1/3$) a été ajoutée (courbe noire). La simulation a été effectuée avec le logiciel EasySpin ¹¹. Le spectre des nanoparticules ZGO – MW est très différent du spectre obtenu pour le matériau massif : les raies sont élargies et l'on observe des composantes supplémentaires comme une raie aux environ de 150 mT. D'après le spectre simulé pour un rapport $E/D = 1/3$, cette composante est

due à la présence de Cr^{3+} dans une symétrie non axiale. Ce type de spectre est semblable à celui obtenu pour le gallate de magnésium ⁹ qui présente un environnement fortement désordonné avec une faible symétrie axiale. Après la calcination, le spectre obtenu est proche du spectre du matériau massif. La présence de paires $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ est confirmée par cette technique d'analyse (flèche verte sur la Figure 3.8b). Cependant, la composante à 150 mT, due à un environnement désordonné, est toujours présente. De plus, sur la zone III de la figure, on distingue à peine des raies peu intenses ou très élargies dans le cas des ZGO – Cal alors que dans le cas du matériau synthétisé par voie solide on distingue deux pics bien définis. Cette région étant très sensible au désordre structural, on peut en déduire que même si l'étape de calcination permet d'augmenter l'ordre au sein de la structure, l'environnement des ions Cr^{3+} reste soumis à une forte distribution du champ cristallin. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus après l'analyse des spectres de photoluminescence à température ambiante et à basse température.

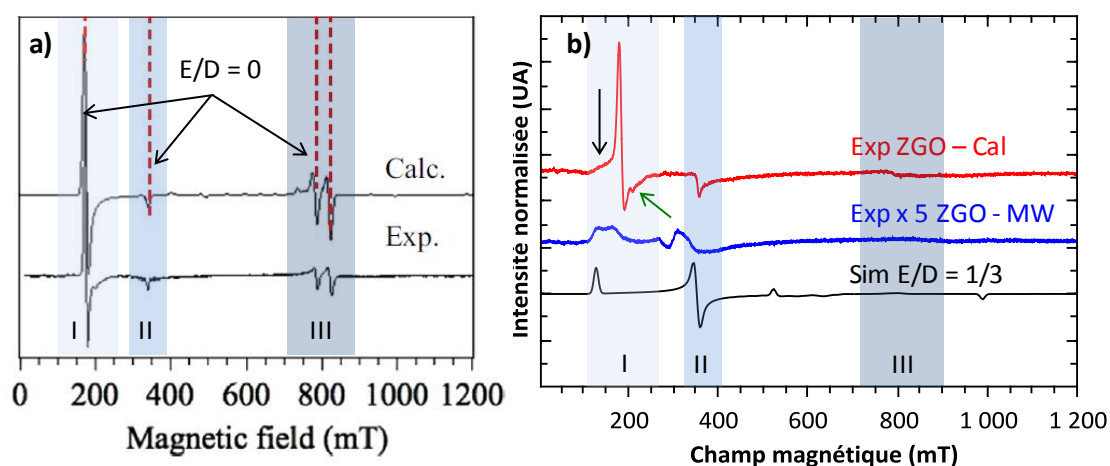


Figure 3.8 : Spectres RPE en bande X à température ambiante a) Spectres expérimental et simulé de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ massif correspondant à $E/D = 0$. Adapté de Gourier et al. ⁴ ; b) Spectres RPE expérimentaux de nanoparticules de ZGO – MW (en bleu) et ZGO – Cal (en rouge) et spectre simulé d'un Cr^{3+} avec $E/D = 1/3$ (en noir). La flèche noire indique l'épaule à 150 mT et la flèche verte indique les paires $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$.

Les expériences ont également été réalisées à 10 K (Figure 3.9). Le fait de réaliser les expériences à basse température permet de ralentir la relaxation électron/phonon, d'augmenter l'intensité, d'avoir un meilleur rapport signal sur bruit et dans une moindre mesure d'affiner les transitions RPE. La résolution des spectres obtenus est donc augmentée.

Dans ces conditions les spectres sont semblables. La similitude entre les spectres permet de confirmer l'absence d'autres types de Cr^{3+} (avec un environnement différent de ceux présentés précédemment) ou de lacune d'oxygène par exemple.

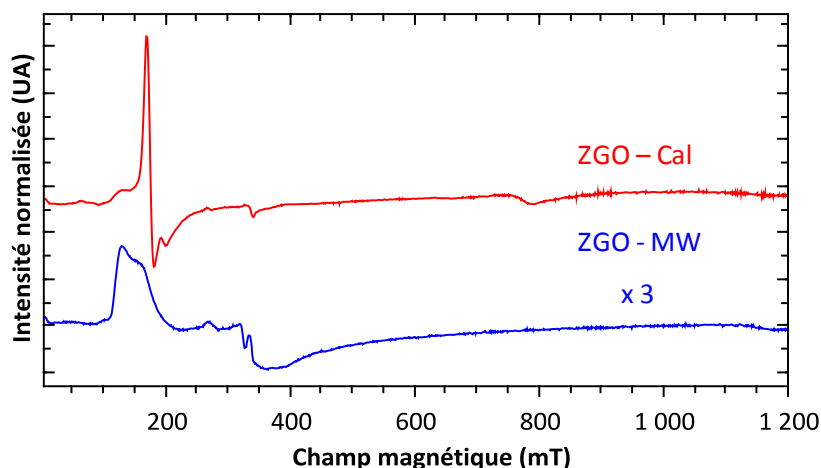


Figure 3.9 : Spectres RPE en bande X à 10 K de nanoparticules ZGO – MW (en bleu) et ZGO – Cal (en rouge).

c. Caractérisation par RPE en bande Q

Un autre moyen d'augmenter la résolution est de travailler en bande Q à une fréquence plus élevée (35 GHz). Le spectre RPE en bande Q de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ synthétisé par voie solide est présenté sur la Figure 3.10a. D'après l'analyse publiée par Sharma *et al.*⁶, le spectre obtenu en bande Q est composé de 5 bandes à 55, 108, 765, 984, 1495 mT correspondant à des Cr^{3+} dans des sites octaédriques avec une distorsion axiale ($E/D = 0$). Ces Cr^{3+} sont les mêmes que ceux à l'origine des raies R en photoluminescence. D'autres bandes correspondant aux ions Cr^{3+} N_1 , N_2 ou encore n_7 sont aussi visibles en photoluminescence et peuvent être observées dans le pied des pics principaux ou entre ces pics.

À l'échelle nanométrique (Figure 3.10b), après synthèse par chauffage micro-onde, comme dans le cas de la bande X, aucun signal résultant d'ions Cr^{3+} dans un environnement octaédrique idéal n'est observé. Après calcination, on retrouve le signal caractéristique des ions Cr^{3+} observé à l'échelle micrométrique mais les raies pour ZGO – Cal sont élargies. De plus, en comparant les Figure 3.10a et Figure 3.10b, une nouvelle raie apparaît à 1240 mT (flèche noire), dans le cas des nanoparticules. L'origine de cette raie, qui est présente à la fois pour les nanoparticules ZGO – MW et ZGO – Cal, n'est pas bien expliquée. Plusieurs hypothèses sont possibles :

- Il peut par exemple s'agir d'un défaut dû à la matrice de gallate de zinc elle-même. La résonance paramagnétique électronique étant une technique très sensible qui permet de détecter des concentrations de 100 ppm ou moins.

- Il peut aussi s'agir de défauts d'impuretés reliés aux phases de ZnO ou de Ga₂O₃ qui ne sont pas observables en diffraction des rayons X.

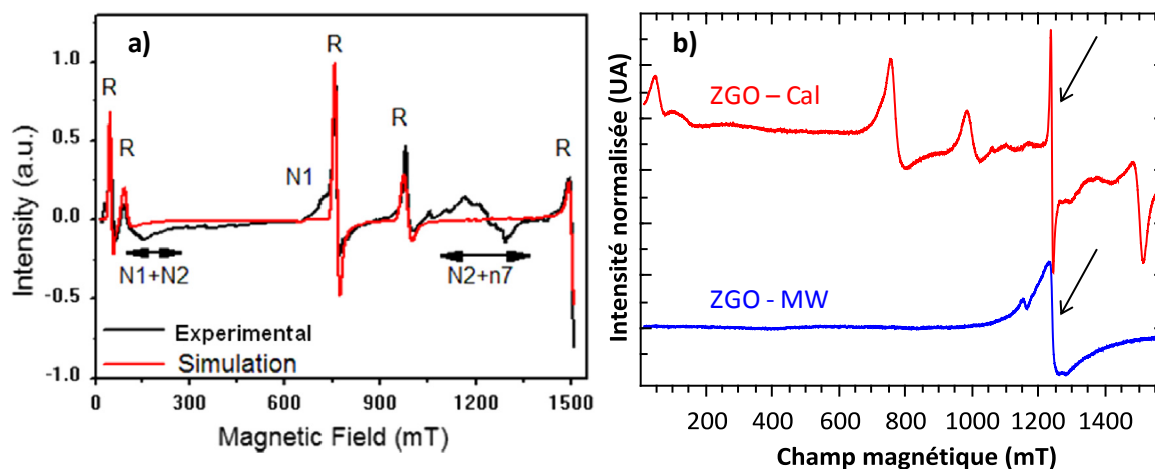


Figure 3.10 : Spectres RPE en bande Q à température ambiante a) Spectres expérimental et simulé de ZnGa₂O₄:Cr³⁺ massif. Adapté de Sharma et al. ⁶ ; b) Spectres expérimentaux de nanoparticules ZGO – MW (en bleu) et ZGO – Cal (en rouge). Les flèches indiquent la raie à 1240 mT.

L'analyse des spectres RPE montre donc bien que l'on a une réorganisation de l'environnement local après la calcination, avec une diminution du désordre.

3. Le chrome (III), une sonde du désordre ?

Comme montré dans la partie ci-dessus, le chrome est une espèce très sensible au désordre environnant au sein de la structure spinelle ZnGa₂O₄. Afin d'étudier l'évolution de l'organisation du matériau au fur et à mesure de la calcination, les nanoparticules de ZnGa₂O₄:Cr³⁺_(0,5 %)@SiO₂ ont été calcinées pendant deux heures à différentes températures (700, 800, 900 et 1000°C).

Condition	Paramètre de maille (Å)	Taille de cristallite (nm)
ZGO – MW	8,361 ± 0,001	5,8 ± 0,2
ZGO – Cal 700	8,323 ± 0,001	6,6 ± 0,7
ZGO – Cal 800	8,311 ± 0,001	5,8 ± 0,3
ZGO – Cal 900	8,305 ± 0,001	7,3 ± 0,2
ZGO – Cal 1000	8,293 ± 0,001	9,3 ± 0,2

Tableau 3.1 : Paramètre de maille et taille des cristallites en fonction de la température de calcination de nanoparticules de ZnGa₂O₄:Cr³⁺@SiO₂. L'échantillon ZGO – Cal 700 provient d'un échantillon mère différent.

L'évolution des paramètres cristallographiques correspondant à ces différentes températures de calcination est présentée dans le Tableau 3.1. En augmentant la température

de calcination, le paramètre de maille diminue et la taille des cristallites augmente sensiblement à haute température traduisant une réorganisation du matériau à l'échelle locale. L'échantillon ZGO – Cal 700 provient d'un échantillon « mère » différent, ce qui peut expliquer que les particules soient plus grosses que celles calcinées à 800°C.

Le suivi par RPE est présenté sur la Figure 3.11. Avec l'augmentation de la température de calcination, on peut suivre l'apparition de la bande correspondant à des Cr^{3+} situés dans des sites octaédriques avec une distorsion purement axiale ($E = 0$) (185 mT, flèche verte). *A contrario*, la raie correspondant à des Cr^{3+} ayant un environnement fortement distordu ($E \neq 0$) aux environs de 150 mT (flèche noire) diminue. Aux températures intermédiaires (700 et 800°C), d'autres espèces de Cr^{3+} ayant un rapport E/D intermédiaire (entre 0 et 1/3) sont présentes, traduisant un environnement distordu.

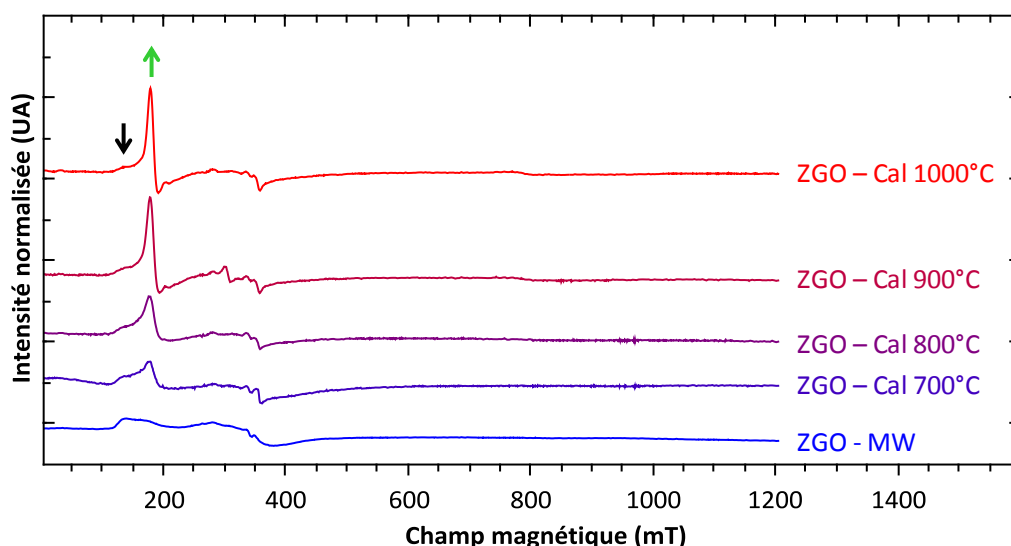


Figure 3.11 : Spectres RPE normalisés en bande X à température ambiante : influence de la température de calcination. La flèche noire montre l'évolution de la raie à 150 mT et la verte celle de la raie à 185 mT.

Afin de vérifier que l'évolution des propriétés de luminescence est bien corrélée à l'environnement des ions Cr^{3+} (passage d'un environnement peu symétrique à un environnement plus symétrique), les déclins de luminescence persistante ont été enregistrés 5 s après avoir stoppé l'excitation UV à 254 nm (2 min) (Figure 3.12). Comme montré dans la première partie de ce chapitre, les nanoparticules ZGO – MW présentent des déclins de luminescence persistante très faibles en intensité et rapides alors que les nanoparticules ZGO – Cal traitées à 1000°C présentent un déclin tout à fait satisfaisant et pourraient être utilisées pour des applications en imagerie optique *in vivo*. Les nanoparticules calcinées à 700, 800 et 900°C ont un comportement intermédiaire : la qualité de la luminescence

persistante augmente en intensité et en durée avec la température de traitement thermique. Les nanoparticules calcinées à 700°C ont une taille de cristallite légèrement plus importante, ce qui peut expliquer qu'elles présentent un déclin légèrement plus intense que les nanoparticules calcinées à 800°C et 900°C (voir remarque dans le Tableau 3.1).

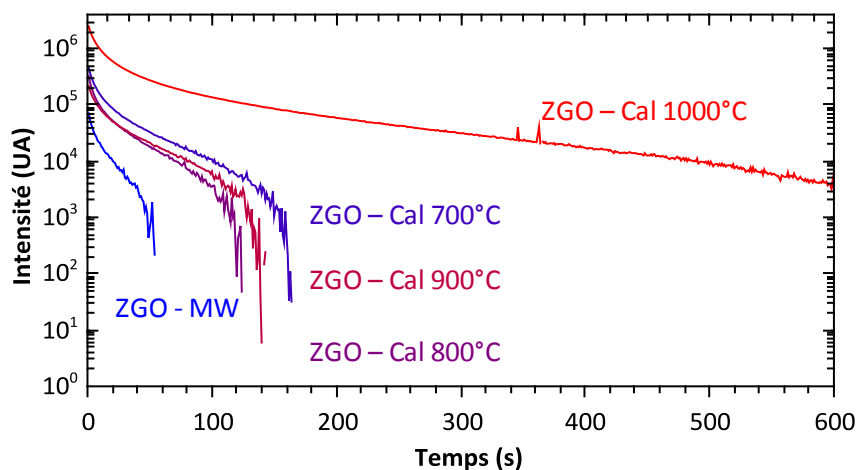


Figure 3.12 : Déclin de la luminescence persistante enregistré 5 s après 2 min d'excitation UV ($\lambda_{ex} = 254$ nm) de nanoparticules ZGO calcinées à différentes températures. Les spectres sont réalisés dans les mêmes conditions expérimentales et avec les mêmes quantités de nanoparticules pour pouvoir comparer les échantillons entre eux.

Ces expérimentations confirment bien qu'un environnement désordonné au sein de la matrice ZnGa_2O_4 ne permet pas d'obtenir de la luminescence persistante et que l'étape de calcination est indispensable pour la réorganisation du matériau et l'obtention des propriétés optimisées.

III. Étude de la répartition des ions Ga^{3+} au sein de la matrice par RMN en phase solide

1. RMN du solide

L'annexe IV résume le principe de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et de la rotation à l'angle magique, MAS (Magic Angle Spinning) et son application particulière aux noyaux quadripolaires ($I > 1/2$).

a. RMN du gallium

Le gallium possède deux isotopes observables en RMN : ^{69}Ga et ^{71}Ga (spin $I = 3/2$) d'abondance relative de 60,4 % et 39,6 % respectivement (dans le cadre de l'étude menée ici c'est le noyau ^{71}Ga qui nous intéresse). De par leur nature quadripolaire ($I > 1/2$), les deux isotopes sont fortement affectés par l'interaction quadripolaire. L'interaction quadripolaire au premier et au second ordre élargit considérablement les raies en RMN ^{71}Ga (et ^{69}Ga) conduisant ainsi à des difficultés d'acquisition. Des conditions spécifiques d'acquisition sont donc nécessaires ; elles sont listées par Massiot *et al.* ¹² :

- Interaction quadripolaire « faible » (moins de quelques MHz) : les expérimentations classiques de RMN du solide haute résolution peuvent être utilisées (MAS, dynamic-angle spinning (DAS), multiple-quantum MAS (MQ-MAS) ou double rotation (DOR)).
- Interaction quadripolaire moyenne ($C_Q \leq 10$ MHz) : en utilisant des champs magnétique B_0 et des fréquences classiques de rotation, l'analyse du spectre peut être compliquée du fait de la présence de nombreuses bandes de rotation.
- Interaction quadripolaire forte (C_Q de l'ordre de 15 MHz) : avec les techniques classiques de MAS il est impossible d'enregistrer un spectre, il faut se tourner vers des techniques d'acquisition plus complexes.

Il est à noter que cet article date de 1999, et que depuis, les progrès techniques et instrumentaux en RMN du solide ont permis d'atteindre des champs B_0 et des fréquences de rotations MAS beaucoup plus élevées permettant de faciliter l'acquisition des spectres et de « reconsidérer » les conditions expérimentales optimales.

Comme expliqué dans le Chapitre 1, la structure spinelle possède deux types de sites : un site tétraédrique et un site octaédrique. Les ions Ga^{3+} occupent préférentiellement les sites en coordination 6. Dans certains cas, ces ions Ga^{3+} peuvent s'insérer dans les sites tétraédriques. Grâce à la RMN du ^{71}Ga , il est possible de quantifier le taux de gallium dans les différents sites. Dans leur étude publiée en 1999, Massiot *et al.*¹² présentent le spectre ^{71}Ga du spinelle MgGa_2O_4 (Figure 3.13). En mode statique, la résolution est insuffisante pour pouvoir différencier les deux sites. En rotation à l'angle magique, la résolution augmente mais les bandes de rotation des deux pics isotropes gênent leur séparation. Les résonances sont séparées d'environ 100 ppm soit environ 12 kHz. Augmenter la fréquence de rotation pourrait permettre d'obtenir un spectre résolu. L'expérience QPASS (Quadrupolar Phase Adjusted Spinning Sideband) consiste à reconstruire, à partir de la somme de données bidimensionnelles, le spectre en rotation infinie et permet ainsi d'augmenter la résolution.

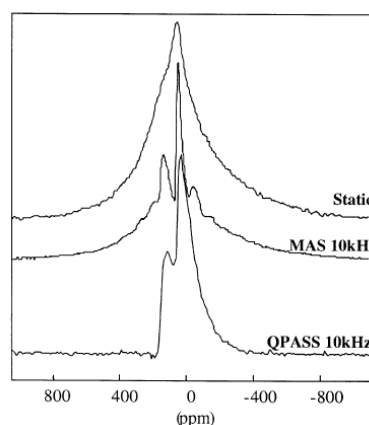


Figure 3.13 : Spectres RMN ^{71}Ga de MgGa_2O_4 en mode statique, MAS et QPASS (9,4 T). Adapté de Massiot *et al.*¹².

En 2013, Allix *et al.*⁵ ont étudié par RMN du ^{71}Ga l'influence de la substitution des ions Ga^{3+} par des ions Ge^{4+} ou Sn^{4+} dans la structure spinelle $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (obtenue par voie solide) sur les propriétés de luminescence persistante. Lorsque la résolution est suffisante pour distinguer les ions Ga^{3+} en site octaédrique (Ga^{Oh}) de ceux en site tétraédrique (Ga^{Td}), la quantification de la quantité de gallium dans chaque site est possible. Le rapport $\text{Ga}^{\text{Td}}/\text{Ga}^{\text{Oh}}$ permet de définir le taux d'inversion dans le spinelle. Ce taux d'inversion permet de quantifier la proportion de gallium en anti-site. Il joue un rôle clé dans les propriétés de luminescence persistante puisqu'il a été démontré, et confirmé par calcul DFT⁷ (Density Functional Theory), qu'un taux d'inversion de l'ordre de 3 % permettait d'obtenir les meilleures propriétés de persistance. En effet, comme déjà discuté dans le premier chapitre de cette thèse, les pièges responsables des propriétés de persistance sont reliés à la présence d'anti-sites, c'est-à-dire à des ions Ga^{3+} en site tétraédrique.

Nous rappelons ci-dessous les principaux résultats obtenus par Allix *et al.* ⁵ dans leur contribution.

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un champ magnétique de 20 T et à une fréquence de rotation MAS de 67 kHz (Figure 3.14). Ce champ très élevé et cette grande fréquence de rotation permettent d'obtenir une résolution suffisante : les deux raies correspondant à Ga^{Td} à ~ 164 ppm et à Ga^{Oh} à ~ 65 ppm sont bien mises en évidence.

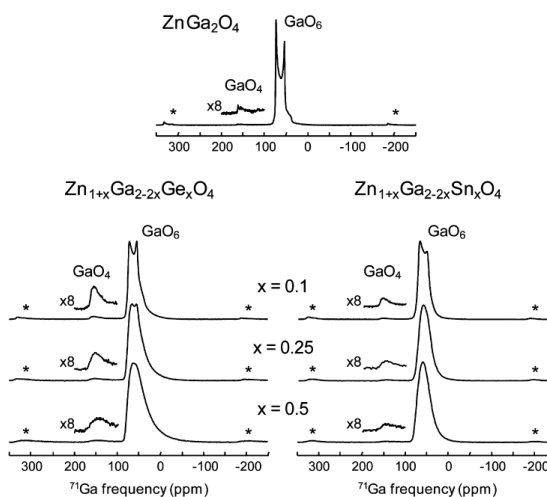


Figure 3.14 : Spectres de RMN ^{71}Ga MAS enregistrés à l'aide d'un champ de 20 T et une fréquence de rotation de 67 kHz. x variant entre 0,1 et 0,5 dans les composés $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ et $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Sn}_x\text{O}_4$. Adapté d'Allix *et al.* ⁵.

En plus du ratio $\text{Ga}^{\text{Td}}/\text{Ga}^{\text{Oh}}$, l'analyse du spectre RMN permet d'obtenir des informations sur la structure locale. Le matériau pur ZnGa_2O_4 présente une forme de raie caractéristique d'une interaction quadripolaire au second ordre, traduisant un environnement local ordonné. En augmentant la teneur en substituant (Ge^{4+} ou Sn^{4+}), la forme des raies est fortement modifiée. Elle est moins bien définie et élargie, traduisant une distribution de l'interaction quadripolaire.

Des expériences à deux dimensions STMAS (Satellite Transition Magic Angle Spinning) ont également été réalisées (Figure 3.15) afin de sonder le désordre induit par la substitution dans la structure. Elle permet de confirmer les résultats de l'expérience à une dimension : le pic correspondant aux ions Ga^{3+} en site octaédrique est composé de deux contributions différentes, correspondant à des ions Ga^{3+} présentant un environnement peu distordu (comparable au signal du ZnGa_2O_4 pur) d'une part, et à des ions Ga^{3+} avec un environnement distordu, c'est-à-dire proche des sites octaédriques occupés par Zn^{2+} ou

$\text{Ge}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$ ou de sites tétraédriques occupés par du Ga^{3+} ou $\text{Ge}^{4+}/\text{Sn}^{4+}$ (distribution de l'interaction quadripolaire beaucoup plus forte), d'autre part.

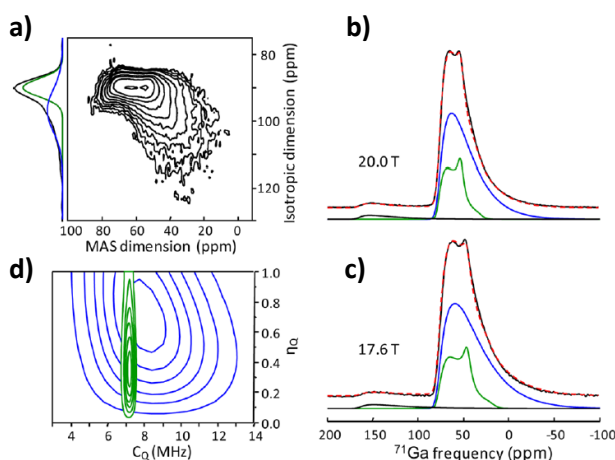


Figure 3.15 : RMN ^{71}Ga de $\text{Zn}_{1,25}\text{Ga}_{1,5}\text{Ge}_{0,25}\text{O}_4$ a) Spectre STMAS (champ magnétique de 20 T) ; b) et c) Spectres ^{71}Ga MAS expérimentaux et simulés à différents champs ; d) Distribution des paramètres C_Q et η_Q correspondant aux deux résonances des ions Ga^{Oh} . Adapté d'Allix et al.⁵.

b. Conditions expérimentales

Les expériences de RMN ^{71}Ga MAS ont été réalisées sur deux spectromètres différents de la plateforme de l'Institut des Matériaux de Paris Centre. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Spectromètre Bruker Avance III (700 MHz, champ magnétique de 16,5 T), fréquence de rotation à l'angle magique : 62 kHz dans le cas d'expériences avec une sonde 1,3 mm et 33 kHz dans le cas des expériences réalisées avec une sonde 2,5 mm.
- Spectromètre Bruker Avance III (500 MHz, champ magnétique de 11,7 T), fréquence de rotation à l'angle magique : 33 kHz avec une sonde 2,5 mm.

Une solution de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 1 mol.L⁻¹ a été utilisée comme référence (0 ppm). La durée d'acquisition d'un spectre est d'environ 50 000 scans (D1 = 5 s), soit environ 3 jours.

2. Résultats

La Figure 3.16 présente les spectres de RMN ^{71}Ga MAS des nanoparticules ZGO – MW et ZGO – Cal. Le Tableau 3.2 résume les différents paramètres extraits des simulations. Les spectres ont été simulés avec le logiciel DMfit¹³ afin de déterminer les

contributions individuelles de chaque composante. Les résultats montrent que les ions gallium occupent à la fois les sites tétraédriques et les sites octaédriques de la structure.

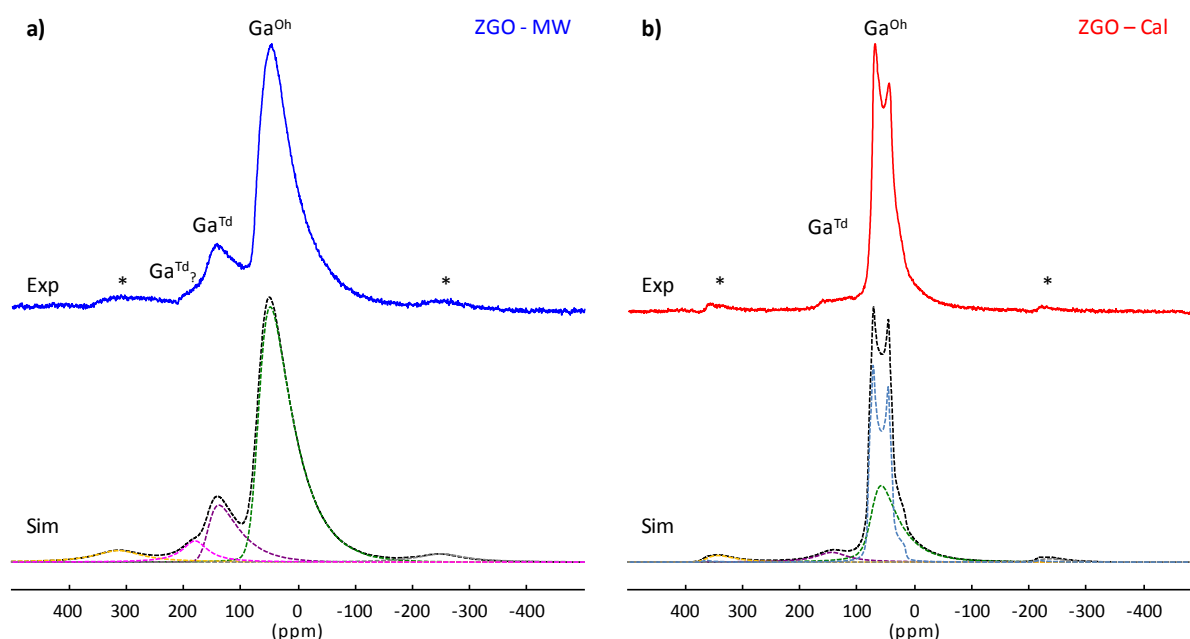


Figure 3.16 : Spectres de RMN ^{71}Ga MAS (champ magnétique de **16,5 T**, fréquence de rotation = **62 kHz**, trait plein) a) ZGO – MW ; b) ZGO – Cal. Les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque et les contributions individuelles sont représentées en traits pointillés.

La proportion d'ions Ga^{3+} dans chaque site peut être déterminée en intégrant le signal correspondant (en incluant les bandes de rotation). Après synthèse par chauffage micro-onde (ZGO – MW), 15 % des ions Ga^{3+} sont en site tétraédrique (à 159 ppm) et 79 % en site octaédrique (à 71 ppm). Les 6 % restant (à 179 ppm, noté $\text{Ga}^{\text{Td}^?}$) correspondent à une troisième composante utilisée pour simuler le spectre, mais à l'heure actuelle son origine n'est pas comprise. On peut néanmoins exclure la présence d'ions Ga^{3+} en coordinance 5. En effet, d'après le spectre présenté par Otero Arean *et al.*¹⁴, le pic correspondant aux ions Ga^{3+} en coordinance 5, dans le composé $\text{Na}_6\text{Ga}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, est situé entre les deux pics correspondant aux ions Ga^{3+} en coordinance 4 et 6, respectivement. Dans le composé $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$ ¹², les ions Ga^{3+} sont en coordinance 5 et ont un déplacement chimique d'environ 76 ppm. Il semblerait que cette composante soit donc due à un deuxième type de Ga^{3+} en site tétraédrique. L'environnement après synthèse par chauffage micro-onde étant désordonné (comme montré par spectroscopie optique et par RPE), cette deuxième composante peut possiblement être attribuée à des ions Ga^{3+} en site tétraédrique avec un environnement distordu. Avec la calcination (ZGO – Cal), le pourcentage de Ga^{3+} en site tétraédrique tombe à 7 % et le site à 179 ppm à disparu, alors que celui des Ga^{3+} en site octaédrique s'élève à 93 %. Le ratio

Ga^{Td}/Ga^{Oh} est donc égal à 0,08. L'étude par RMN MAS permet de mettre en évidence une réorganisation du matériau après l'étape de traitement thermique.

	Site	δ_{iso} (ppm)	dCSA (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	%
ZGO – MW	Ga^{Td}	159 ± 1	25 ± 2	$8,4 \pm 0,1$	-	$15 \pm 1\%$
	$Ga^{Td}_{?}$	179 ± 1	-	-	-	$6 \pm 1\%$
	Ga^{Oh}_{dist}	71 ± 1	27 ± 2	$8,7 \pm 0,1$	-	$79 \pm 1\%$
ZGO – Cal	Ga^{Td}	143 ± 1	-	-	-	$7 \pm 1\%$
	Ga^{Oh}	86 ± 1	-	$7,2 \pm 0,1$	$0,22 \pm 0,03$	$93 \pm 1\%$
	Ga^{Oh}_{dist}	73 ± 1	23 ± 2	$7,2 \pm 0,1$	-	

Tableau 3.2 : Paramètres RMN obtenus en simulant les spectres RMN ^{71}Ga MAS (champ magnétique de 16,5 T et fréquence de rotation égale à 62 kHz) : déplacement chimique isotrope (δ_{iso}), distribution gaussienne du déplacement chimique isotrope (dCSA), constante de couplage quadripolaire (C_Q), paramètre d'asymétrie (η_Q), et intégration du signal correspondant à la proportion de chaque site. Pour les nanoparticules ZGO – MW, la composante $Ga^{Td}_{?}$ correspond à une espèce encore non attribuée définitivement.

L'analyse de la forme des raies et des constantes extraites des simulations permet d'obtenir des informations concernant l'ordre relatif au sein de la matrice. En effet, la forme de la raie de résonance correspondant aux ions Ga^{3+} en site octaédrique varie fortement entre les nanoparticules ZGO – MW et ZGO – Cal.

Après synthèse hydrothermale assistée par micro-onde, la forme des raies est caractéristique d'une large distribution de l'interaction quadripolaire. Cette forte distribution traduit un fort désordre au sein du matériau. En calcinant les nanoparticules, la constante C_Q de couplage quadripolaire diminue (elle passe d'environ 8,7 MHz à environ 7,2 MHz), traduisant une diminution du désordre. Il est à noter que les valeurs données dans le tableau sont des valeurs moyennes des distributions. De plus, la forme de la raie est modifiée et se rapproche d'une forme de raie caractéristique d'une interaction quadripolaire unique, caractéristique d'un environnement local ordonné autour des ions Ga^{3+} . En simulant le spectre, il est possible d'extraire deux composantes pour ZGO – Cal :

- La première correspond à des ions Ga^{3+} dans un environnement unique, qui peut être simulé en utilisant une seule valeur pour la constante quadripolaire C_Q ($7,2 \pm 0,1$ MHz).
- La deuxième correspond à des ions Ga^{3+} dans un environnement distordu, noté Ga^{Oh}_{dist} . Cette composante a été simulée en utilisant la distribution de Czapk de l'interaction quadripolaire ¹⁵⁻¹⁷, généralement utilisée dans le cas de matériau présentant du désordre. Ces ions Ga^{3+} correspondent très certainement à des ions

Ga^{3+} à proximité de défauts d'anti-sites (Ga^{3+} en site tétraédrique ou Zn^{2+} en site octaédrique).

Les valeurs moyennes des distributions (paramètres C_Q et η_Q) extraites pour les nanoparticules ZGO – MW et ZGO – Cal sont en accord avec les paramètres obtenus pour le matériau massif ⁵. Cependant, contrairement au matériau massif, le paramètre dCSA, qui correspond à une distribution gaussienne du déplacement chimique isotrope, a dû être pris en compte. Il est nécessaire d'introduire ce paramètre afin de simuler les spectres correctement (Annexe V.1).

D'après Neuville *et al.* ¹⁸, les spectres obtenus à deux champs magnétiques B_0 différents doivent pouvoir être simulés avec les mêmes paramètres. En effet, la distribution de déplacement chimique (en ppm) est inchangée avec le champ magnétique et l'élargissement et le déplacement du couplage quadripolaire au second ordre sont proportionnels à $1/B_0^2$. Des expériences réalisées à deux champs différents permettent donc de valider le modèle utilisé pour simuler les spectres. Comme les expériences à 11,7 T ont été réalisées à une fréquence de rotation de 33 kHz, les expériences à 16,5 T ont été refaites à cette même fréquence de rotation. Les paramètres extraits des simulations sont présentés dans le Tableau 3.3 (11,7 T) et le Tableau 3.4 (16,5 T). Les spectres correspondants sont présentés en Annexe V.2.

Les jeux de paramètres utilisés pour simuler les spectres obtenus sont très proches, ce qui permet de valider le modèle utilisé. La proportion d'ions Ga^{3+} varie d'une expérience à l'autre : ceci est peut-être dû au fait qu'à un champ magnétique de 11,7 T, les spectres sont beaucoup moins résolus, il est donc difficile de faire la séparation entre les différentes contributions. De plus la fréquence de rotation étant plus faible, les bandes de rotation sont moins bien séparées. À cette fréquence de rotation, on ne retrouve pas la composante Ga^{Td} , centrée sur 179 ppm. De plus, du fait d'une moins bonne résolution et d'un rapport signal sur bruit plus faible, le spectre obtenu pour les nanoparticules ZGO – Cal à un champ de 11,7 T ne permet pas de simuler le pic correspondant aux Ga^{Oh} en deux composantes Ga^{Oh} et $\text{Ga}^{\text{Oh}}_{\text{dist}}$. Deux exemples de simulation sont présentés en annexe V.3.

Suivant les conditions d'acquisition (champ magnétique et fréquence de rotation) le pourcentage d'ions Ga^{3+} en site octaédrique varie de 93 à 99 %. À un champ et à une fréquence de rotation plus faible (11,7 T et 33 kHz), le rapport signal sur bruit est moins bon (cf. Annexe V.2) pouvant expliquer que l'intégration du signal soit légèrement différente des spectres réalisés à plus haut champ et plus grande vitesse de rotation (16,5 T et 62 kHz par exemple).

	Site	δ_{iso} (ppm)	dCSA (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	%
ZGO – MW	Ga ^{Td}	143 ± 1	-	-	-	19 ± 1 %
	Ga ^{Oh_{dist}}	78 ± 1	25 ± 2	7,8 ± 0,1	-	81 ± 1 %
ZGO – Cal	Ga ^{Td}	149 ± 1	-	-	-	1 ± 1 %
	Ga ^{Oh}	80 ± 1	-	7,0 ± 0,1	0,22 ± 0,03	99 ± 1 %

Tableau 3.3 : Paramètres RMN obtenus en simulant les spectres RMN ⁷¹Ga MAS (champ magnétique de 11,7 T et fréquence de rotation égale à 33 kHz) : déplacement chimique isotrope (δ_{iso}), distribution gaussienne du déplacement chimique isotrope (dCSA), constante de couplage quadripolaire (C_Q), paramètre d'asymétrie (η_Q), et intégration du signal correspondant à la proportion de chaque site.

	Site	δ_{iso} (ppm)	dCSA (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	%
ZGO – MW	Ga ^{Td}	144 ± 1	-	-	-	18 ± 1 %
	Ga ^{Oh_{dist}}	70 ± 1	22 ± 2	8,1 ± 0,1	-	82 ± 1 %
ZGO – Cal	Ga ^{Td}	151 ± 1	-	-	-	3 ± 1 %
	Ga ^{Oh}	87 ± 1	-	7,5 ± 0,1	0,22 ± 0,03	97 ± 1 %
	Ga ^{Oh_{dist}}	71 ± 1	21 ± 2	7,5 ± 0,1	-	

Tableau 3.4 : Paramètres RMN obtenus en simulant les spectres RMN ⁷¹Ga MAS (champ magnétique de 16,5 T et fréquence de rotation égale à 33 kHz) : déplacement chimique isotrope (δ_{iso}), distribution gaussienne du déplacement chimique isotrope (dCSA), constante de couplage quadripolaire (C_Q), paramètre d'asymétrie (η_Q), et intégration du signal correspondant à la proportion de chaque site.

L'analyse des spectres de RMN ⁷¹Ga MAS confirme que l'étape de traitement thermique permet une réorganisation du matériau et une augmentation de l'ordre au sein de la structure. Cependant, après la calcination, des ions Ga³⁺ conservent un environnement distordu et un faible pourcentage d'ions Ga³⁺ restent localisés en site tétraédrique (rôle clé dans le mécanisme de la luminescence persistante).

IV. Étude de la profondeur et de la distribution des pièges

1. Principe de la thermoluminescence

a. Profondeur des pièges

Le principe de la thermoluminescence a été présenté Chapitre I. 2. c. et ne sera pas détaillé ici.

La profondeur des pièges par rapport à la bande de conduction peut être exprimée de façon simple grâce à la relation empirique suivante : $\Delta E \approx 0,002 * T_M$ ¹⁹, où T_M est la température du maximum du pic. ΔE est obtenu en eV (à condition d'avoir un piégeage au premier ordre, c'est-à-dire que le processus de repiégeage soit négligeable). Afin d'obtenir des propriétés de luminescence persistante à température ambiante, il faut une valeur de E comprise entre 0,4 et 0,7 eV.

Nous avons choisi, dans le cadre de cette thèse, de s'appuyer sur cette méthode pour définir la profondeur des pièges, bien qu'elle ne soit pas des plus précise puisqu'elle s'applique pour des vitesses de chauffage lentes et que le phénomène de repiégeage n'est pas pris en compte. En effet, pour cette étude il est difficile d'utiliser d'autres méthodes comme par exemple celle de la forme du pic car les bandes obtenues sont larges et multi-composantes et car les pics se superposent. De plus, la méthode de la forme du pic est fortement liée à la cinétique de dépiégeage. Soit un pic de thermoluminescence d'intensité I_m pour la température T_m , on définit les températures T_1 et T_2 comme les températures pour $I_m/2$. Pour un pic du premier ordre, on définit la profondeur de piège ΔE par²⁰ :

$$\Delta E = \frac{2,52 * k_B * T_m^2}{T_2 - T_1} - 2k_B T_m \text{ ou } \Delta E = 0,976 \frac{k_B * T_m^2}{T_2 - T_m}$$

b. Montage expérimental

Il existe principalement deux types d'expériences permettant l'étude de la thermoluminescence d'un échantillon. L'expérience la plus couramment utilisée est un dispositif qui permet de réaliser une mesure de la température ambiante jusqu'à environ 400°C (des mesures à plus hautes températures sont rendues difficiles par la radiation du

corps noir). Un système plus sophistiqué permet de refroidir (à l'azote liquide ou à l'hélium) puis de chauffer l'échantillon, rendant possible des mesures de thermoluminescence allant de quelques Kelvin à 600 K. C'est ce deuxième type de montage que nous avons utilisé.

Le dispositif expérimental (Figure 3.17) est équipé d'un système de détection, d'une source d'excitation (lampe UV 6 W 254 nm), d'un cryogénérateur, et d'un contrôleur en température permettant de mesurer et de programmer la température. Le cryogénérateur utilisé (CCS-400H Janis, à circuit fermé d'hélium) permet également de chauffer l'échantillon. Les expériences peuvent ainsi être réalisées de 10 à 600 K, grâce à une résistance chauffante. Un thermocouple permet la contrôle de la température. Pour descendre à des températures de l'ordre de quelques dizaines de Kelvin, un vide secondaire est nécessaire dans l'enceinte du cryogénérateur. Pour cela, un groupe de pompage composé d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire turbomoléculaire est utilisé, en parallèle du cryogénérateur.

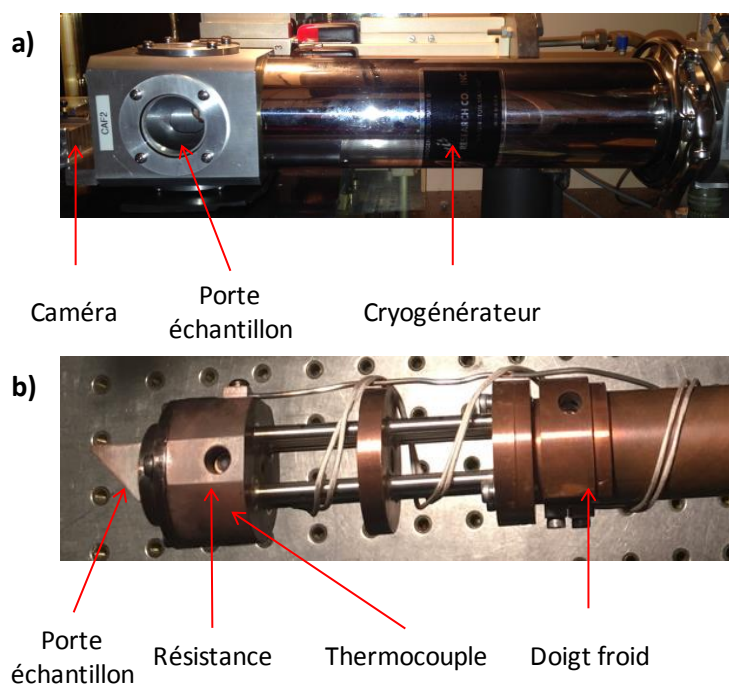


Figure 3.17 : Dispositif expérimental de l'expérience de thermoluminescence a) Vue d'ensemble ; b) Porte échantillon équipé du système de refroidissement et de chauffage.

La luminescence étant analysée par un monochromateur avant d'être détectée par la caméra CCD, une expérience de thermoluminescence donne ainsi accès à un système de trois grandeurs : l'intensité, la température et la longueur d'onde. Pour ces données, un programme « maison » a été écrit à l'aide de Labview afin de relier les données spectrales (généralement obtenues avec le logiciel Winspec, logiciel d'acquisition de Princeton Instruments) avec les

données fournies par le contrôleur de température. Ce programme permet donc d'obtenir à chaque instant, une température et un spectre d'émission. Le profil de thermoluminescence est obtenu en traçant le maximum de l'intensité du pic d'émission en fonction de la température.

Dans une expérience classique, quelques milligrammes de poudre de nanoparticules sont fixés sur le porte échantillon avec de la laque d'argent. L'échantillon est ensuite refroidi à 10 K (il faut environ 4 h pour cette étape) puis irradié pendant 5 min avec, par exemple, une lampe UV à 254 nm. La montée en température jusqu'à 600 K se fait avec une vitesse de 10 K.min^{-1} .

2. Résultats

Les courbes de thermoluminescence obtenues pour les nanoparticules ZGO – Cal et ZGO – MW sont présentées Figure 3.18b.

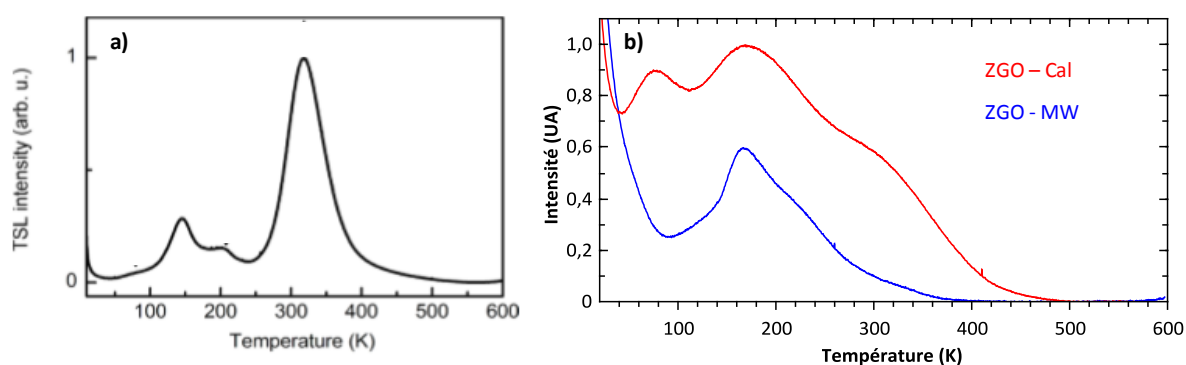


Figure 3.18 : Courbes de thermoluminescence a) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ massif, de 10 à 600 K (10 K.min^{-1}) après 30 min d'excitation à 10 K. Adapté de Maldiney et al. ²⁵ ; b) ZGO – MW (en bleu) et ZGO – Cal (en rouge) de 10 à 600 K (10 K.min^{-1}) après 5 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) à 10 K.

Dans le cas des nanoparticules obtenues après calcination, le signal est plus intense indiquant la présence d'un plus grand nombre de pièges que pour les nanoparticules ZGO – MW. Pour les deux types de nanoparticules, entre 30 et 40 K, l'intensité est très élevée, ce qui est probablement dû à des phénomènes de recombinaison athermique, par exemple par effet tunnel ²¹ (recombinaison directe sans passer par la bande de conduction). La courbe de thermoluminescence des nanoparticules ZGO – MW est multi-composante avec un pic principal à 166 K (0,33 eV). Ces pièges ne sont donc pas assez profonds pour induire de la luminescence persistante à température ambiante. En ce qui concerne les nanoparticules ZGO – Cal, trois pics à 75, 166, et 320 K (0,15, 0,33 et 0,64 eV respectivement) sont observés. Les deux premiers pics correspondent à des pièges peu profonds et donc non impliqués dans les mécanismes de luminescence persistante à température ambiante. Le

dernier pic à 320 K correspond à des pièges situés à une profondeur optimale par rapport à la bande de conduction pour obtenir des propriétés de luminescence persistante à température ambiante.

Dans les nanoparticules ZGO – Cal, les pièges sont mieux distribués et plus nombreux par rapport à ceux présents dans les nanoparticules ZGO – MW, expliquant la nette amélioration des propriétés de luminescence persistante (en intensité et en durée) des nanoparticules après calcination.

Par rapport au matériau massif ²² (Figure 3.18a), le spectre des nanoparticules ZGO – Cal est élargi et la présence de pics intenses à basse température (région entre 60 et 250 K) traduit une moins bonne organisation du matériau. Cette observation permet de mettre en évidence un effet de la taille des cristallites sur les propriétés du matériau. Cet effet sera étudié dans la dernière partie de ce chapitre.

V. Influence de la taille des cristallites

Pour étudier le lien entre la taille des cristallites et l'organisation locale, deux types de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ ont été comparés :

- ZGO – Cal : nanoparticules synthétisées par voie hydrothermale assistée par chauffage micro-onde, puis habillées d'une couche de silice avant l'étape de traitement thermique à 1000°C pendant 2 h,
- ZGO – Cal 800 : nanoparticules synthétisées par voie hydrothermale assistée par chauffage micro-onde puis calcinées à 800°C pendant 2h (sans couche de silice protectrice).

Les nanoparticules calcinées à 1000°C ont, d'après l'analyse par diffraction des rayons X, une taille de cristallites de l'ordre de 9 nm, la couche de silice permettant d'éviter le frittage. Les nanoparticules calcinées à 800°C sont deux fois plus grosses avec une taille de cristallites de l'ordre de 18 nm. La Figure 3.19a propose une représentation schématique des deux types de nanoparticules étudiées dans cette partie. Pour rappel, nous avons choisi 800°C comme température de chauffage car une calcination à 1000°C sans couche de silice protectrice entraîne l'apparition d'une phase secondaire de Ga_2O_3 et la perte du caractère nanométrique des particules (cf. Chapitre 2. III. 1.). L'augmentation de la taille permet une légère amélioration des performances de la luminescence persistante. L'intensité est plus élevée et le déclin moins rapide avec les nanoparticules ZGO – Cal 800 (Figure 3.19b).

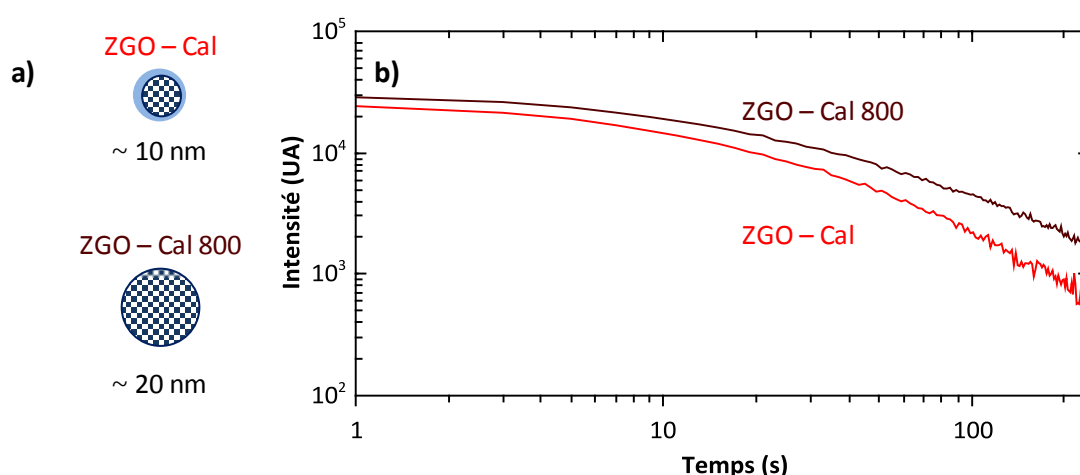


Figure 3.19 : a) Représentation schématique des nanoparticules ZGO – Cal et ZGO – Cal 800 ;
b) Déclin de la luminescence persistante enregistrés 5 s après 2 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) de nanoparticules ZGO – Cal et ZGO – Cal 800.

Pour expliquer les meilleures propriétés du composé ZGO – Cal 800, l'ordre local est étudié par photoluminescence à basse température, RPE, RMN et thermoluminescence.

Pour plus de clarté, les spectres de photoluminescence à 25 K ont été normalisés à l'aide de la raie R_1 (Figure 3.20b). Les raies N sont moins intenses dans le cas des ZGO – Cal 800 par rapport à ZGO – Cal, ce qui traduit un environnement moins désordonné dans les particules les plus grosses. Avec l'augmentation de la taille, la raie n_7 associée à la présence de clusters de Cr^{3+} disparaît au profit de la raie N_3 qui traduit la présence de paires $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ ⁶. Le traitement thermique sans couche de silice engendre du frittage et une diffusion plus importante des ions Cr^{3+} au sein de la matrice. Avec la couche de silice, les nanoparticules sont confinées, ce qui limite la diffusion et peut favoriser la création de clusters. Ce type d'évolution du spectre de photoluminescence à basse température a déjà été observé dans le cas du matériau massif ⁴ (Figure 3.20a).

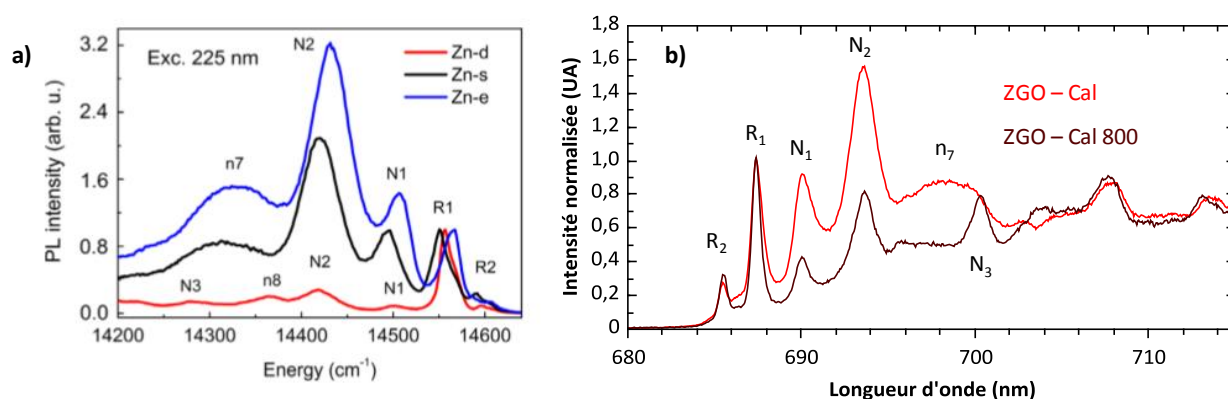


Figure 3.20 : Spectres de photoluminescence a) de $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ massif sous excitation à 225 nm à 20 K. Adapté de Gourier et al. ⁴ ; b) de nanoparticules ZGO – Cal et ZGO – Cal 800 sous excitation laser ($\lambda_{ex} = 430$ nm) et à 25 K (réseau 1200 traits/mm, haute résolution).

Pour corroborer cette hypothèse, les spectres RPE sont réalisés dans des conditions équivalentes et ensuite normalisés par la masse et le facteur de qualité (Annexe III). Les intensités relatives des pics permettent d'obtenir des informations quantitatives (les largeurs des raies étant identiques, on peut comparer les intensités). Les raies RPE en bande X (Figure 3.21) sont plus intenses dans le cas des ZGO – Cal 800 traduisant un plus grand nombre d'ions Cr^{3+} dans un environnement octaédrique à symétrie axiale. L'environnement est aussi beaucoup moins désordonné et l'allure des spectres est proche de celle obtenue dans le cas de $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}$ synthétisé par voie solide (Figure 3.8a). Cette diminution du désordre est très nettement marquée dans la région des 800 mT du spectre en bande X : au lieu d'avoir une bande mal résolue et élargie comme dans le cas de ZGO – Cal, deux raies bien définies sont observées dans le cas des ZGO – Cal 800.

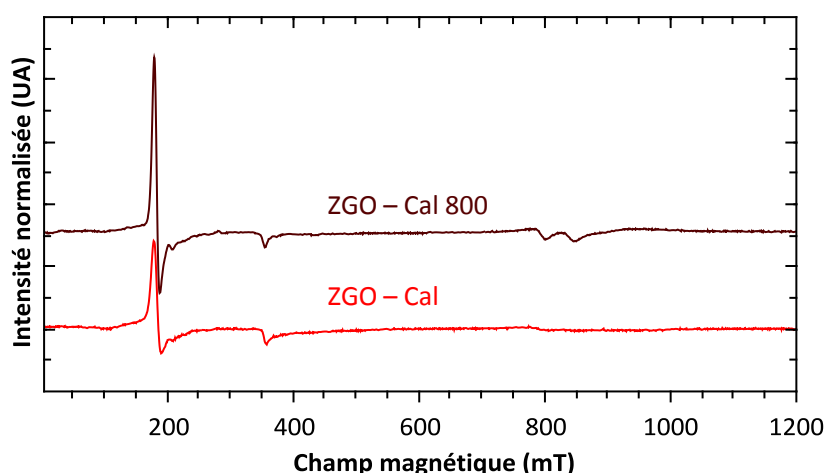


Figure 3.21 : Spectres RPE en bande X à température ambiante de nanoparticules de ZGO – Cal et ZGO – Cal 800.

La proportion d'ions Ga^{3+} en site tétraédrique et en site octaédrique est identique pour les nanoparticules ZGO – Cal et ZGO – Cal 800, d'après l'étude RMN ^{71}Ga MAS (Tableau 3.5). Les spectres correspondants sont présentés en Annexe V.4. La légère amélioration du déclin de la luminescence persistante sous excitation UV n'est donc pas liée à un plus grand nombre de défauts d'anti-sites. En plus de la distribution de l'interaction quadripolaire, le désordre au sein d'un matériau peut se traduire en RMN du solide par une distribution de déplacement chimique isotrope. Ces deux paramètres diminuent lors du traitement thermique sans couche de silice. Le frittage permet donc de réduire le désordre au sein de la structure.

	Site	δ_{iso} (ppm)	dCSA (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	%
ZGO – Cal	Ga^{Td}	143 ± 1	-	-	-	7 ± 1 %
	Ga^{Oh}	86 ± 1	-	$7,2 \pm 0,1$	$0,22 \pm 0,03$	93 ± 1 %
	$\text{Ga}^{\text{Oh}_{\text{dist}}}$	73 ± 1	23 ± 2	$7,2 \pm 0,1$	-	
ZGO – Cal 800	Ga^{Td}	143 ± 1	-	-	-	7 ± 1 %
	Ga^{Oh}	83 ± 1	-	$6,9 \pm 0,1$	$0,22 \pm 0,03$	93 ± 1 %
	$\text{Ga}^{\text{Oh}_{\text{dist}}}$	75 ± 1	10 ± 2	$6,9 \pm 0,1$	-	

Tableau 3.5 : Paramètres RMN obtenus en simulant les spectres ^{71}Ga MAS RMN (champ magnétique de 16,5 T et vitesse de rotation égale à 62 kHz) : déplacement chimique isotrope (δ_{iso}), distribution gaussienne du déplacement chimique isotrope (dCSA), constante de couplage quadripolaire (C_Q), paramètre d'asymétrie (η_Q), et intégration du signal correspondant à la proportion de chaque site.

La courbe de thermoluminescence est elle aussi affectée par la variation de la taille des nanoparticules (Figure 3.22). Avec l'augmentation de la taille, les pièges sont mieux distribués. En effet dans le cas des nanoparticules ZGO – Cal 800, on observe uniquement deux pics (contre trois dans le cas des ZGO – Cal) centrés à 212 et 295 K soit 0,42 et 0,59 eV. Ces pièges sont donc à une profondeur plus adaptée à la luminescence persistante à

température ambiante, expliquant les meilleures propriétés de persistance des nanoparticules ZGO – Cal 800.

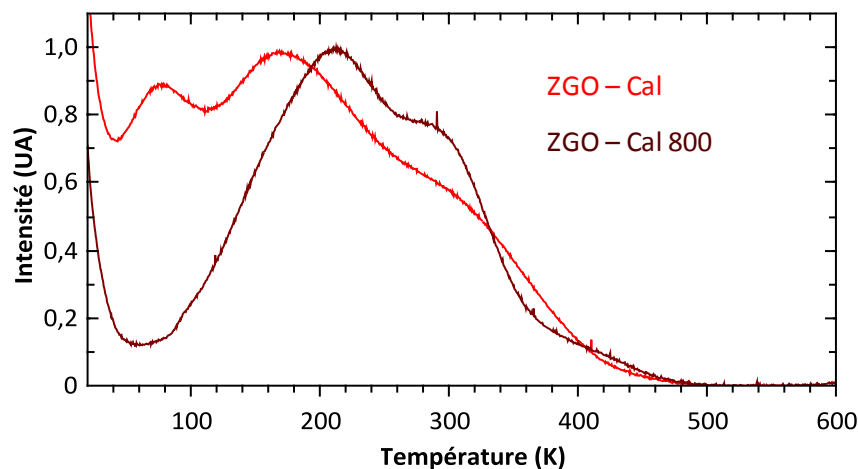


Figure 3.22 : Courbes de thermoluminescence de nanoparticules ZGO – MW et ZGO – Cal de 10 à 600 K (10 K.min^{-1}) après 5 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) à 10 K.

En conclusion, une augmentation de la taille des nanoparticules, passant d'environ 10 à 20 nm, a un fort impact sur la structure locale du matériau. Nous avons montré par photoluminescence, RPE et RMN, que le désordre structural diminue dans les plus grosses nanoparticules conduisant à une meilleure distribution des pièges (thermoluminescence) et donc à des propriétés de luminescence persistante améliorées (déclin plus long et plus intense).

En calcinant les nanoparticules enrobées de silice à 1000°C , la mobilité des atomes est réduite du fait du confinement. On observe donc un redressement de la structure due à de petits mouvements d'atomes, ce qui se traduit par exemple, par une diminution du paramètre de maille. De plus on peut exclure un effet de l'interface nanoparticule/silice puisque l'on a montré que la dissolution de la couche de silice ne modifiait pas les propriétés de luminescence persistante des nanoparticules (cf. Annexe VI).

En calcinant à 800°C , sans couche de silice protectrice, le frittage engendre des mouvements locaux de la matière de plus grande ampleur. On est alors, très certainement, en présence d'un phénomène de reconstruction des nanoparticules dans un volume plus grand. La cristallisation des nanoparticules permet alors d'obtenir des sites encore moins distordus qu'en calcinant dans un environnement confiné. Ces observations sont résumées par la Figure 3.23 qui présente l'évolution de la surface de nanoparticules de TiO_2 frittées à 1800 K par simulation de la dynamique moléculaire²³ : au début de la calcination les nanoparticules sont proches (étape 1), au cours du temps les particules commencent à fritter, on observe alors la diffusion des atomes et une diminution de la surface (étape 2 et 3) ce qui engendre la

cristallisation et la reconstruction des nanoparticules dans un environnement plus grand, marqué par une nouvelle diminution de la surface (étape 4).

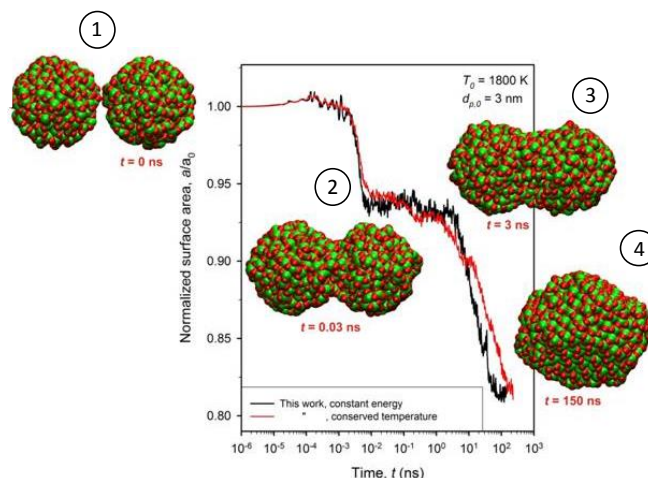


Figure 3.23 : Suivi de l'évolution de la surface de nanoparticules de TiO_2 frittées à 1800 K par simulation de la dynamique moléculaire. Adapté de Buesser et al. ²³.

Le composé ZGO – Cal 800 a des propriétés proches du composé traditionnellement utilisé pour les études *in vivo* de bio-imagerie qui est obtenu par voie hydrothermale suivie d'une étape de traitement thermique à 750°C pendant 5 h ²⁴. Rappelons que l'objectif de cette thèse est de synthétiser des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ de la plus petite taille possible. C'est la raison pour laquelle l'utilisation des nanoparticules ZGO – Cal, d'une dizaine de nanomètres est préférée à celle des ZGO – Cal 800, d'une vingtaine de nanomètres, bien que l'intensité d'émission de la luminescence persistante des ZGO – Cal soit plus faible que celle des ZGO – Cal 800, elle reste détectable et exploitable en imagerie.

Conclusion

Dans ce chapitre, il a été démontré que le désordre local au sein de la matrice $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ peut être décrit avec précision grâce aux techniques d'analyse suivantes : excitation de la photoluminescence, photoluminescence, RPE et RMN à l'état solide et thermoluminescence.

Les nanoparticules obtenues après synthèse par chauffage micro-onde présentent des signaux élargis quelque soit la technique de caractérisation employée, confirmant un fort désordre autour des cations Cr^{3+} . Les spectres RPE, en bandes X et Q, montrent que l'ion Cr^{3+} peut avoir différents environnements et que l'environnement fortement distordu prédomine. Après la calcination, les cations se réorganisent au sein de la matrice. Cette redistribution des cations et notamment des ions Ga^{3+} est clairement mise en évidence par RMN ^{71}Ga : la proportion d'ions Ga^{3+} en site octaédrique passe de 79 à 93 % après la calcination. La présence d'ions Cr^{3+} dans un environnement octaédrique à symétrie axiale est démontrée par RPE et par photoluminescence par la présence des raies R. Certains ions Cr^{3+} sont dans un environnement plus désordonné (présence de clusters et de paires $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$). Parmi ces ions Cr^{3+} , on note également la présence d'ions Cr^{3+} à proximité de défauts d'anti-sites (gallium en site tétraédrique au lieu des sites octaédriques). Ils jouent un rôle clé dans les mécanismes de luminescence persistante après excitation dans le visible. L'environnement moins distordu obtenu après chauffage et la meilleure distribution des pièges observée en thermoluminescence permettent d'expliquer pourquoi les nanoparticules présentent des meilleures performances en luminescence persistante après traitement thermique, que les nanoparticules étudiées juste après la synthèse par chauffage micro-onde.

Même si la calcination permet d'augmenter l'ordre, du désordre structural reste présent par rapport au matériau synthétisé par voie solide : en RPE, la zone des 800 mT reste très mal définie et en RMN du ^{71}Ga à l'état solide, une distribution de Czjzek doit être utilisée afin de simuler les raies de résonance en RMN du ^{71}Ga .

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre l'influence de la taille a été discutée. En « doublant » la taille des nanoparticules, la qualité du déclin de luminescence persistante est améliorée, à la fois en intensité et en durée. Cette amélioration des performances s'explique par un environnement moins désordonné et une meilleure population et distribution des pièges. Ces résultats suggèrent que l'étape de frittage permet une diffusion volumique contribuant à une reconstruction du solide et à une diminution des défauts structuraux.

Cette meilleure appréhension de la relation désordre local/propriétés de luminescence persistante dans les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ permet d'envisager des pistes d'amélioration des propriétés de luminescence persistante. Deux stratégies sont envisagées pour améliorer ces propriétés : l'ajout d'un codopant, ou encore la modification de la matrice. Les techniques d'analyse présentées dans ce chapitre pourront être utilisées afin d'étudier l'impact de la modification du matériau initial sur l'ordre structural et local du solide et les propriétés de luminescence persistante.

Bibliographie

- (1) Mikenda, W.; Preisinger, A. N-lines in the luminescence spectra of Cr^{3+} -doped spinels (I) Identification of N-lines. *J. Lumin.* **1981**, 26 (1–2), 53–66.
- (2) Mikenda, W.; Preisinger, A. N-lines in the luminescence spectra of Cr^{3+} -doped spinels (II) Origins of N-lines. *J. Lumin.* **1981**, 26 (1–2), 67–83.
- (3) Mikenda, W. N-lines in the luminescence spectra of Cr^{3+} -doped spinels (III) Partial spectra. *J. Lumin.* **1981**, 26 (1–2), 85–98.
- (4) Gourier, D.; Bessière, A.; Sharma, S. K.; Binet, L.; Viana, B.; Basavaraju, N.; Priolkar, K. R. Origin of the visible light induced persistent luminescence of Cr^{3+} -doped zinc gallate. *J. Phys. Chem. Solids* **2014**, 75 (7), 826–837.
- (5) Allix, M.; Chenu, S.; Véron, E.; Poumeyrol, T.; Kouadri-Boudjelthia, E. A.; Alahraché, S.; Porcher, F.; Massiot, D.; Fayon, F. Considerable improvement of long-persistent luminescence in germanium and tin substituted ZnGa_2O_4 . *Chem. Mater.* **2013**, 25 (9), 1600–1606.
- (6) Sharma, S. K.; Bessière, A.; Basavaraju, N.; Priolkar, K. R.; Binet, L.; Viana, B.; Gourier, D. Interplay between chromium content and lattice disorder on persistent luminescence of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ for *in vivo* imaging. *J. Lumin.* **2014**, 155, 251–256.
- (7) De Vos, A.; Lejaeghere, K.; Vanpoucke, D. E. P.; Joos, J. J.; Smet, P. F.; Hemelsoet, K. First-principles study of antisite defect configurations in $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ persistent phosphors. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (5), 2402–2412.
- (8) Basavaraju, N.; Priolkar, K. R.; Gourier, D.; Sharma, S. K.; Bessière, A.; Viana, B. The importance of inversion disorder in the visible light induced persistent luminescence in Cr^{3+} doped AB_2O_4 (A = Zn or Mg and B = Ga or Al). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17 (3), 1790–1799.
- (9) Basavaraju, N.; Priolkar, K. R.; Bessière, A.; Sharma, S. K.; Gourier, D.; Binet, L.; Viana, B.; Emura, S. Controlling disorder in the $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ persistent phosphor by Mg^{2+} substitution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (2), 1369–1377.
- (10) Bertrand, P. *Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique*, EDP Scienc.; **2010**.
- (11) Stoll, S.; Schweiger, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *J. Magn. Reson.* **2006**, 178 (1), 42–55.
- (12) Massiot, D.; Vosegaard, T.; Magneron, N.; Trumeau, D.; Montouillout, V.; Berthet, P.; Loiseau, T.; Bujoli, B. ^{71}Ga NMR of reference Ga^{IV} , Ga^{V} , and Ga^{VI} compounds by MAS and QPASS, extension of gallium/aluminum NMR parameter correlation. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1999**, 15 (3), 159–169.
- (13) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling One- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, 40 (1), 70–76.
- (14) Areán, C. O.; Delgado, M. R.; Montouillout, V.; Massiot, D. Synthesis and characterization of spinel-type gallia-alumina solid solutions. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* **2005**, 631 (11), 2121–2126.
- (15) Czjzek, G.; Fink, J.; Götz, F.; Schmidt, H.; Coey, J. M. D.; Rebouillat, J.-P.; Liénard, A. Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids. *Phys. Rev. B.* **1981**, 23 (6), 2513–2530.
- (16) d’Espinose de Lacaillerie, J.-B.; Fretigny, C.; Massiot, D. MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: the Czjzek model. *J. Magn. Reson.* **2008**, 192 (2), 244–251.

- (17) Caër, G. Le; Brand, R. A. General models for the distributions of electric field gradients in disordered solids. *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, *10* (47), 10715-10774.
- (18) Neuville, D. R.; Cormier, L.; Massiot, D. Al Environment in tectosilicate and peraluminous glasses: a ^{27}Al MQ-MAS NMR, raman, and XANES investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68* (24), 5071–5079.
- (19) Randall, J. T.; Wilkins, M. H. F. Phosphorescence and electron Traps. I. The study of trap distributions. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1945**, *184* (999), 365–389.
- (20) Chen, R. On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves. *J. Appl. Phys.* **1969**, *40* (2), 570–585.
- (21) Bessière, A.; Jacquart, S.; Priolkar, K.; Lecointre, A.; Viana, B.; Gourier, D. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$: a new red long-lasting phosphor with high brightness. *Opt. Express*. **2011**, *19* (11), 10131-10137.
- (22) Bessière, A.; Sharma, S. K.; Basavaraju, N.; Priolkar, K. R.; Binet, L.; Viana, B.; Bos, A. J. J.; Maldiney, T.; Richard, C.; Scherman, D.; Gourier, D. Storage of visible light for long-lasting phosphorescence in chromium-doped zinc gallate. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (3), 1365–1373.
- (23) Buesser, B.; Gröhn, A. J.; Pratsinis, S. E. Sintering rate and mechanism of TiO_2 nanoparticles by molecular dynamics. *J. Phys. Chem. C*. **2011**, *115* (22), 11030–11035.
- (24) Maldiney, T.; Bessière, A.; Seguin, J.; Teston, E.; Sharma, S. K.; Viana, B.; Bos, A. J. J.; Dorenbos, P.; Bessodes, M.; Gourier, D.; Scherman, D.; Richard, C. The *in vivo* activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (4), 418–426.

CHAPITRE 4

Vers une amélioration des propriétés de luminescence persistante

I. Stratégies possibles pour l'amélioration des propriétés de luminescence persistante	120
1. Ajout d'un codopant	120
2. Modification de la matrice	123
3. Résumé : ingénierie des défauts et de la matrice	127
II. Ajout d'un codopant : le cas $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$	128
1. Optimisation de la composition	129
2. Propriétés optiques	132
3. Origine de l'amélioration des propriétés de luminescence persistante	133
a. Microscopie haute résolution : un matériau mieux cristallisé	133
b. RPE : un environnement moins désordonné	135
c. RMN : une même répartition des ions Ga^{3+}	136
d. Thermoluminescence : une meilleure distribution des pièges	138
4. Conclusion	139
III. Modification de la matrice et substitution par le germanium	141
1. Composition et caractérisation structurale	141
2. Modification de la matrice avec l'ajout de germanium	142
3. Propriétés de luminescence persistante améliorées	145
a. Excitation de la luminescence persistante	145
b. Thermoluminescence	146
c. Propriété de luminescence persistante	147
4. Environnement plus désordonné	150
a. Photoluminescence	150
b. Résonance paramagnétique électronique	151
5. Imagerie <i>in vivo</i>	152
a. Préparation des nanoparticules par hydroxylation	152
b. Imagerie	153
Conclusion	155
Bibliographie	157

I. Stratégies possibles pour l'amélioration des propriétés de luminescence persistante

La qualité de l'imagerie optique *in vivo* peut être améliorée en augmentant le rapport signal sur bruit. Un des moyens d'y parvenir est d'avoir un déclin avec une intensité plus importante et une atténuation plus faible. Concernant les propriétés de luminescence persistante du composé de structure spinelle $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, deux stratégies ont été envisagées : l'ajout d'un codopant ou une légère modification de la composition de la matrice pour exacerber la luminescence persistante du chrome (III).

1. Ajout d'un codopant

Il est connu que l'ajout d'un codopant à un matériau luminescent permet d'améliorer ses propriétés de luminescence persistante. C'est par exemple le cas de l'aluminate de strontium codopé $\text{Eu}^{2+}\text{-Dy}^{3+}$ ¹. L'incorporation de dysprosium (III) permet la création de nombreux pièges supplémentaires dont la profondeur est telle qu'elle conduit à un déclin très intense et pouvant durer plusieurs heures à température ambiante. L'ajout d'un codopant ne permet donc pas uniquement d'améliorer les propriétés de persistance mais modifie aussi le mécanisme de luminescence persistante. Grâce à l'analyse de la courbe de thermoluminescence du composé $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, il est montré que le pic autour de la température ambiante ($T = 300 \text{ K}$) est celui correspondant aux pièges créés par la présence de Dy^{3+} ².

Pour améliorer les propriétés de luminescence persistante du spinelle ZnGa_2O_4 dopé avec des ions Cr^{3+} , Zhuang *et al.*³ proposent d'ajouter des ions Bi^{3+} . Les matériaux synthétisés sont obtenus par voie solide. L'amélioration de l'intensité de la luminescence persistante est clairement visible à l'œil nu (Figure 4.1a). En effet, une heure après avoir stoppée l'excitation UV (durée d'exposition = 5 min), l'intensité du déclin (Figure 4.1b) est dix fois plus intense pour le matériau codopé $\text{Cr}^{3+}\text{-Bi}^{3+}$ que pour le matériau uniquement dopé Cr^{3+} . L'intensité du $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(1\%)}$ est même comparable à celle du $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ qui fait office de référence dans le domaine des matériaux à luminescence persistante.

À partir des propriétés d'absorption, les auteurs associent l'amélioration de la photoluminescence et de la persistance à un effet stabilisant des ions Cr^{3+} par les ions Bi^{3+} . En

effet, selon eux, la création de défauts d'anti-sites dans la structure spinelle, lors de la synthèse par voie solide, s'accompagne de la production d'électrons pour maintenir l'équilibre des charges. Ces électrons peuvent alors réduire les dopants dans un état de valence instable. Ainsi les ions Bi^{3+} peuvent être réduits en $\text{Bi}^{(0)}$ ou bien les ions Cr^{3+} en Cr^{2+} . Les ions Bi^{3+} étant plus faciles à réduire que les ions Cr^{3+} , la réduction des ions Cr^{3+} en Cr^{2+} est évitée avec la présence de bismuth. C'est la raison pour laquelle les auteurs parlent d'un effet stabilisant des ions Bi^{3+} .

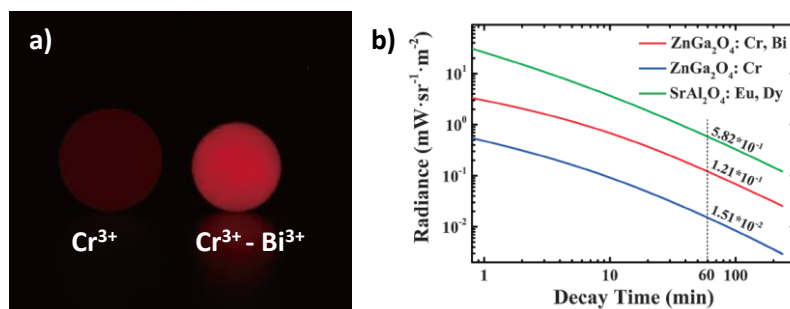


Figure 4.1 : Propriétés de luminescence persistante de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (0,5 %) et $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (0,5 %), Bi^{3+} (1 %) massif. a) Photographie des échantillons 30 s après avoir coupé l'excitation à 330 nm ; b) Déclin de la luminescence persistante (en radiance) enregistrés après 5 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 250 - 380 \text{ nm}$). Adapté de Zhuang et al.³.

Les résultats obtenus en thermoluminescence (non présentés ici) montrent que les courbes sont similaires pour ZnGa_2O_4 dopé Cr^{3+} et codopé $\text{Cr}^{3+}\text{-Bi}^{3+}$. Elles présentent un pic principal entre 40°C et 70°C et des pics moins intenses à basse température. Les courbes étant quasi-identiques, les défauts responsables de la luminescence persistante dans le matériau $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ne sont pas modifiés par le codopage avec des ions Bi^{3+} . Ainsi, contrairement au cas de l'aluminate de strontium codopé $\text{Eu}^{2+}\text{-Dy}^{3+}$, l'ajout de Bi^{3+} ne crée donc pas de nouveaux pièges.

Comme nous venons de le voir, l'ajout d'un codopant permet d'améliorer les propriétés de luminescence persistante. Cependant la quantité de codopant à insérer est un point clé à prendre en compte. Une publication plus récente⁴ propose par exemple de codoper le spinelle $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ avec des ions Si^{4+} . Cette étude présente un cas d'optimisation de la composition à travers l'étude des propriétés optiques : grâce aux déclins de persistance les auteurs montrent que la composition avec 1 % d'ion Si^{4+} comme codopant présente les meilleures performances en intensité et en durée par rapport à des échantillons plus fortement codopés (Figure 4.2). Selon les auteurs le mécanisme de substitution mis en jeu est le suivant : en ajoutant des ions Si^{4+} , les lacunes de zinc éventuellement présentes dans la structure seraient comblées par les ions Si^{4+} , puis une fois les lacunes comblées, les ions Si^{4+}

substitueraient les ions Ga^{3+} . Cette substitution causerait un déséquilibre de charge à l'origine de l'échange d'ions $\text{Zn}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$ créant les défauts d'anti-sites et permettant d'augmenter la luminescence persistante. Ce mécanisme de substitution n'est absolument pas prouvé expérimentalement puisque l'étude ne présente que des caractérisations optiques (photoluminescence, déclin de persistance et thermoluminescence). De plus, il est difficile de comparer les déclins de luminescence persistante qui dépendent des conditions expérimentales (quantité d'échantillon, durée d'excitation, position de l'échantillon par rapport au système de détection...). Cet article illustre donc bien la réelle difficulté à comprendre les mécanismes de substitution mis en jeu par l'ajout d'un codopant. On peut par exemple se demander si les ions Si^{4+} substituent bien les ions Ga^{3+} en site octaédrique : les ions Si^{4+} dans les matrices d'oxyde sont toujours sous forme de tétraèdre, ce qui laisse penser qu'ils pourraient s'insérer plus aisément en site tétraédrique. Il est donc nécessaire de coupler les techniques de spectroscopie optique à des techniques d'analyse locale telle que la RMN ^{71}Ga ou ^{29}Si , ou d'apporter des preuves d'ordre structural pour pouvoir discuter des mécanismes de substitution.

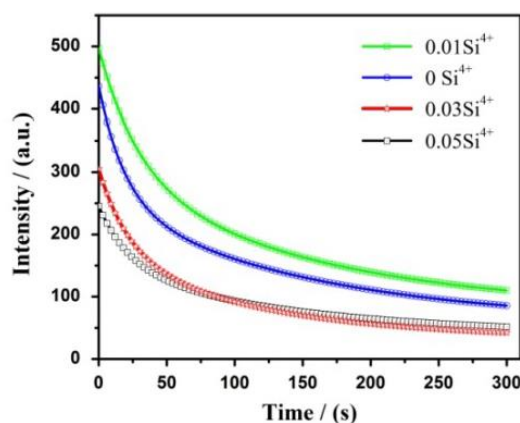


Figure 4.2 : Déclin de la luminescence persistante de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0.5\%)}, \text{Si}^{4+}_{(x\%)}$ enregistrés après 5 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$). Adapté de Hu et al.⁴.

À l'échelle nanométrique de nombreuses études de bio-imagerie *in vivo* basée sur la luminescence persistante utilisent des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ codopées avec un autre cation (Eu^{3+} ⁵, B^{3+} ⁶, Sn^{4+} ⁷...). Contrairement aux études menées sur les matériaux à l'échelle micrométrique peu d'études discutent l'intérêt du codopant ou s'intéressent à l'optimisation de la composition et à son influence sur les propriétés d'émission du Cr^{3+} .

Notamment, les travaux de Shi et al.⁵ ne discutent absolument pas de l'utilité de l'ajout d'euprium et ne prouvent donc pas le réel intérêt du codopant dans ce cas-là. De plus l'insertion des ions Eu^{3+} au sein de la matrice reste à démontrer. Les travaux de Zhao et al.⁶

et Zou *et al.* ⁷, quant à eux, proposent tous deux un travail d'optimisation du ratio de dopant utilisé. Que ce soit avec l'ajout de B^{3+} ou de Sn^{4+} , l'origine de l'augmentation des propriétés de luminescence proposée est la même : le codopant s'insère dans les sites octaédriques de la structure spinelle « poussant » ainsi les ions Ga^{3+} dans les sites tétraédriques ce qui permet d'augmenter le nombre d'anti-sites. Comme il a été montré dans le chapitre précédent, les défauts d'anti-sites jouent un rôle clé dans le mécanisme de la persistance. En effet, les électrons piégés par ces défauts structuraux peuvent être libérés à température ambiante ce qui permet d'obtenir un déclin long et intense.

2. Modification de la matrice

Pour améliorer les propriétés de luminescence persistante la modification de la matrice par l'ajout de germanium est aussi possible. Dans la littérature on trouve deux compositions différentes qui permettent d'illustrer la modification de la matrice en substituant en partie les ions Ga^{3+} par des ions Ge^{4+} : la composition développée par Pan *et al.* ⁸ ($Zn_3Ga_2Ge_2O_{10}$) et celle développée par Allix *et al.* ⁹ ($Zn_{1+x}Ga_{2-2x}Ge_xO_4$). L'étude de ces deux matrices et de leurs différences mérite un peu plus d'attention et est proposée dans les paragraphes suivants.

En 2012, Pan *et al.* ⁸ ont rapporté les propriétés de luminescence persistante d'un matériau constitué d'une matrice gallogermanate : $Zn_3Ga_2Ge_2O_{10}$. Ces travaux, qui s'attardent principalement sur des études de luminescence ne présentent aucune donnée concernant la structure des matériaux synthétisés ou leur morphologie. Ce matériau luminescent de taille micronique, dopé au Cr^{3+} calciné à 1350°C peut être activé par les rayonnements du soleil et dans diverses conditions climatiques (temps pluvieux, différentes conditions d'illumination suivant l'heure du jour, endroits ombragés...). La persistance du matériau est détectée après excitation UV plusieurs jours après arrêt de l'excitation (Figure 4.3a) et est toujours visible à l'œil nu au bout de 360 h (Figure 4.3b). Ce type de matériaux à luminescence persistante émettant dans le rouge profond, peut avoir diverses applications de types marquage, signalétique de nuit, de secours ou d'urgence. Ces excellentes propriétés de luminescence persistante sont reliées à la présence d'une forte densité de pièges. En effet, l'excitation par la lumière du soleil pendant 5 min donne en thermoluminescence un large pic, couvrant une gamme de température de 30 à 300°C traduisant une très grande distribution de la profondeur des pièges. Même si les auteurs ne savent pas très bien expliquer cette forte densité de pièges, ils la relient à la présence d'ions Ge^{4+} . La calcination à haute température peut favoriser la création de lacune de Ge^{4+} (V_{Ge}) et d'oxygène (V_O). Ces lacunes peuvent, au voisinage des ions Cr^{3+} , former des défauts du type $V_{Ge}-Cr^{3+}-V_O$ et servir de réservoir à électrons.

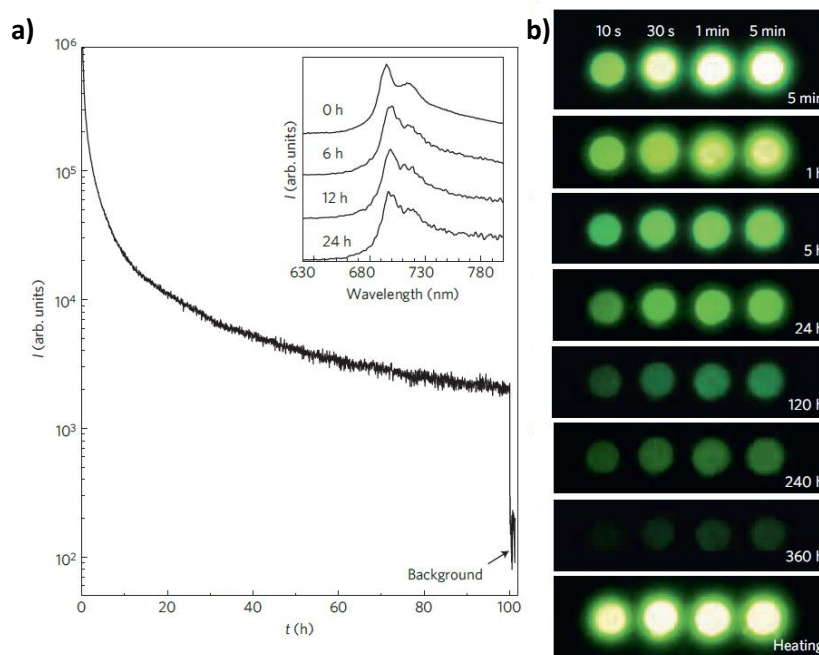


Figure 4.3 : $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ massif a) Déclin de la luminescence persistante enregistré après 5 min d'irradiation à 365 nm, l'encart présente le spectre de photoluminescence de la luminescence persistante à différent temps après l'arrêt de l'excitation. ; b) Influence du temps d'irradiation sur les propriétés de luminescence persistante, en fausse couleur. Adapté de Pan *et al.* ⁸.

Ce matériau est toutefois remis en question par les travaux d'Allix *et al.* ⁹ en 2013 qui montrent par diffraction électronique couplée à de l'EDX que les matériaux synthétisés par Pan *et al.* n'étaient pas constitués d'une phase pure mais d'un mélange de deux phases différentes : une phase spinelle $\text{Zn}_{1,5}\text{GaGe}_{0,5}\text{O}_4$ et un excès de GeO_2 amorphe ($\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} = 2 \text{Zn}_{1,5}\text{GaGe}_{0,5}\text{O}_4 + \text{GeO}_2$). Leur étude montre également que les propriétés de luminescence persistante du spinelle ZnGa_2O_4 peuvent être améliorées par la substitution des ions Ga^{3+} par des ions Ge^{4+} . Les composés testés ont pour formule $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$. De $x = 0$ à $x = 0,5$, les auteurs montrent par analyse des diffractogrammes des rayons X qu'ils obtiennent une phase spinelle pure. Au-delà de $x = 0,5$, un mélange du spinelle direct ZnGa_2O_4 et du spinelle inverse Zn_2GeO_4 est obtenu. Les meilleurs résultats en luminescence persistante sont obtenus pour la composition suivante : $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ (Figure 4.4a).

Contrairement aux travaux de Pan *et al.* ⁸, Allix *et al.* ont étudié les mécanismes de substitution intervenant au sein du matériau par RMN ^{71}Ga (Figure 4.4b). Comme la technique et les résultats ont été présentés dans le chapitre précédent (Chapitre 3. III. 1. c.), ils ne seront que brièvement décrits ici. Pour rappel, grâce à la RMN du gallium 71 , le taux d'inversion du spinelle peut être obtenu (c'est-à-dire le nombre d'ions Ga^{3+} en site

tétraédrique). Avec cette technique leurs auteurs ont pu corrélérer les résultats de luminescence à ce taux d'inversion : le matériau ayant le plus grand nombre d'ions Ga^{3+} en anti-sites présente l'intensité de photoluminescence la plus intense. L'amélioration des propriétés de luminescence persistante par l'ajout de Ge^{4+} est donc directement liée au mécanisme de substitution qui crée des sites octaédriques distordus (aussi montré par RMN), entourés par des défauts chargés positivement (Ge^{4+}) qui jouent très certainement le rôle de piège à électrons. Une étude de thermoluminescence pour comparer la distribution des pièges entre les deux compositions ZnGa_2O_4 et $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4$ pourrait étayer ces résultats.

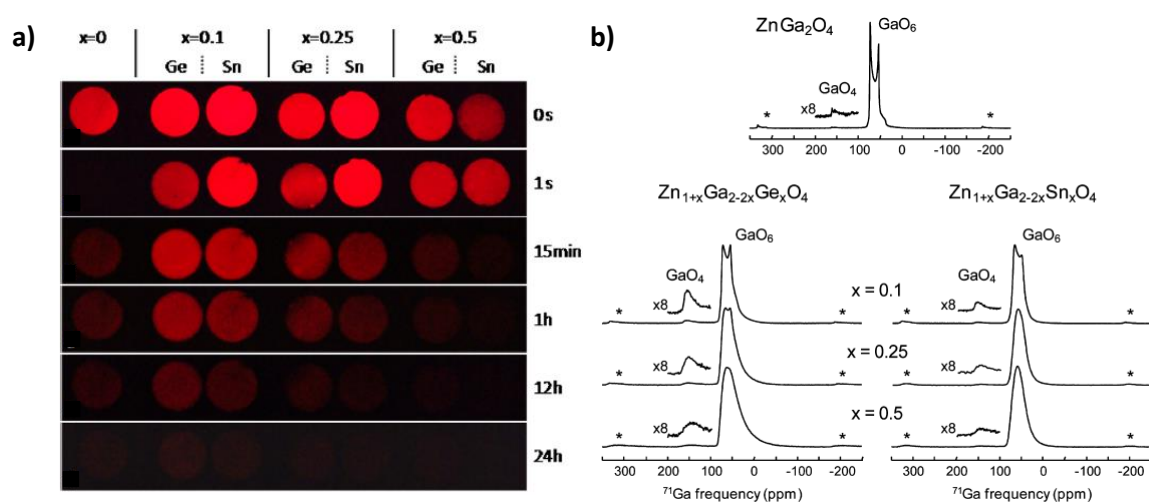


Figure 4.4 : $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ($0,5\%$) massif, x variant entre 0 et 0,5. a) Déclins de la luminescence persistante sur des pastilles excitées pendant 1 min avec une lampe UV ; b) Spectres RMN ^{71}Ga MAS. Adapté d'Allix et al. ⁹.

Les matériaux que nous venons de décrire étaient sous forme micrométrique. En ce qui concerne les composés sous forme de nanoparticules, dans la majeure partie des cas, les études se focalisent sur les aspects biologiques (imagerie *in vivo*, biodistribution, cytotoxicité...) et ne s'intéressent ni aux aspects matériaux, ni aux mécanismes de luminescence persistante mis en jeu dans les composés utilisés.

Cependant, une étude proposée par Li et al. ¹⁰ concilie étude *in vivo* et aspects mécanistiques. Les auteurs démontrent que des nanoparticules de $\text{Zn}_{1,25}\text{Ga}_{1,5}\text{Ge}_{0,25}\text{O}_4$ codopées Cr^{3+} , Yb^{3+} et Er^{3+} fonctionnalisées avec de l'acide folique et administrées de façon orale peuvent cibler des cellules cancéreuses et être suivies en temps réel grâce aux propriétés de luminescence persistante. Nous ne discuterons ici que de l'influence du germanium sur les propriétés de persistance et non pas de l'influence du codopage Cr^{3+} - Yb^{3+} - Er^{3+} . Il est cependant important de noter que l'ajout d'ions Yb^{3+} et Er^{3+} comme codopant n'est proposé

que pour exalter les propriétés de persistance de l'ion Cr^{3+} et non pour obtenir des propriétés de luminescence persistante au-delà de 1000 nm (cf. Chapitre 5).

Selon les auteurs, l'énergie de la bande interdite est diminuée avec l'ajout de germanium. Cela a été démontré par analyse des spectres d'absorption UV-Vis : avec l'incorporation Ge^{4+} les bandes sont décalées vers les plus grandes longueurs d'onde. Les niveaux excités et les pièges sont donc plus proches de la bande de conduction. Bien que les nanoparticules soient calcinées à une température inférieure à celle utilisée dans les travaux de Pan ⁸, les auteurs attribuent les pièges à la présence de clusters du type $\text{V}_{\text{Ge}}\text{-Cr}^{3+}\text{-V}_{\text{O}}$. La thermoluminescence est utilisée pour montrer une grande densité de pièges dans le cas des nanoparticules incorporant du germanium. Le mécanisme proposé par les auteurs est présenté Figure 4.5.

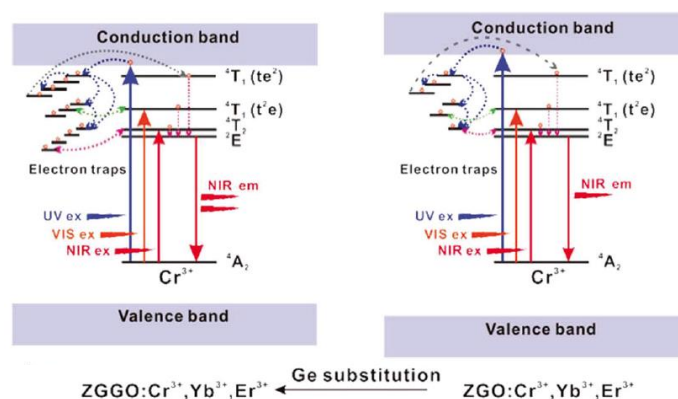


Figure 4.5 : Mécanisme de luminescence persistante possible suivant la composition.

Adapté de Li et al. ¹⁰.

Sous excitation UV, la transition est la suivante : ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$. Le niveau ${}^4\text{T}_1$ est proche de la bande de conduction. Les électrons sont ensuite captés par les pièges peu profonds, puis par relaxation non-radiative transférés aux pièges plus profonds. Une fois l'excitation arrêtée, la recombinaison électron/ Cr^{3+} ionisé donne lieu à la persistance. L'ajout de germanium, permet de diminuer la largeur de la bande interdite, le niveau ${}^4\text{T}_1$ est alors situé au voisinage de la bande de conduction ou est dégénéré avec celle-ci. En conséquence, un nombre un peu plus grand d'électrons peuvent être piégés. Cette nouvelle distribution des niveaux permet d'expliquer l'exaltation liée à l'introduction de Ge^{4+} au sein de la structure.

Cette diminution de la largeur de la bande interdite avec l'ajout d'un substituant a déjà été observée dans des composés du type $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ¹¹.

3. Résumé : « ingénierie » des défauts et de la matrice

Comme il vient d'être rapporté, deux voies d'amélioration différentes sont possibles pour augmenter les performances de luminescence persistante (déclin plus long et plus intense) du composé $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

Une première possibilité est d'ajouter un codopant, comme l'ont montré les travaux de Zhuang *et al.*³. En ajoutant des ions Bi^{3+} , les propriétés de luminescence persistante sont améliorées d'un ordre de grandeur. Cependant aucun des travaux publiés^{3,12} sur ce composé ne présente une étude de l'optimisation de la composition en dopant, ne prouvant pas que le ratio $\text{Cr}^{3+}\text{-Bi}^{3+}$ est celui permettant d'obtenir les déclins de luminescence les plus longs et les plus intenses. Le rôle du codopant est souvent obscur comme le montre l'exemple du matériau $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ codopé avec des ions Si^{4+} ⁴, et seulement des hypothèses peuvent être avancées comme pour l'effet stabilisant des ions Bi^{3+} . Les mécanismes de luminescence persistante faisant intervenir le codopant sont donc difficiles à établir.

La deuxième voie d'amélioration consiste à modifier directement la matrice en substituant une partie des ions Ga^{3+} par des ions Ge^{4+} . Les travaux de Pan *et al.*⁸ et d'Allix *et al.*⁹ montrent que les mécanismes de substitution jouent un rôle clé dans l'amélioration des propriétés de persistance. L'appréhension de ces mécanismes de substitution ne peut pas uniquement être basée sur des spectroscopies optiques comme la thermoluminescence mais doit aussi prendre en compte la caractérisation structurale à l'ordre local qui peut être obtenu par RMN ^{71}Ga et RPE du Cr^{3+} .

Dans la suite de ce chapitre les deux voies de modification du gallate de zinc dopé avec des ions Cr^{3+} seront étudiées à l'échelle nanométrique. Les compositions testées sont les suivantes : $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, Bi^{3+} et $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. Nous tenterons de confirmer que les résultats obtenus à l'échelle micrométrique peuvent être transposés à l'échelle nanométrique. Enfin, nous essayerons d'apporter des réponses sur le rôle du codopant ou sur l'influence de la modification de la matrice dans l'amélioration des propriétés de luminescence persistante.

II. Ajout d'un codopant : le cas $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$

Sauf indication contraire, pour mener cette étude le choix a été fait de travailler avec des nanoparticules synthétisées par voie hydrothermale assistée par chauffage micro-onde puis enrobées de silice et calcinées à 1000°C pendant 2 h (cf. Chapitre 2, III.2.b.). L'ajout de bismuth en tant que codopant à la composition ne modifie ni la structure ni la taille des nanoparticules (Figure 4.6). Les ions Bi^{3+} de par leur rayon (103 pm) et leur charge s'insèrent dans les sites octaédriques de la structure spinelle. La présence de Bi^{3+} peut être confirmée par EDX. L'analyse par énergie dispersive des rayons X permet de détecter l'élément bismuth. En revanche, il est présent en trop faible quantité pour pouvoir être quantifié.

***Protocole :** Les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(x \%)} \text{Bi}^{3+}_{(y \%)}$ sont obtenues par synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde. Typiquement, pour la composition $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(0,5 \%)} \text{Bi}^{3+}_{(0,5 \%)}$ 1,64 mmol de chlorure de zinc, 3,26 mmol de chlorure de gallium, 0,0163 mmol de chlorure de chrome (III) hexahydrate et 0,0163 mmol de nitrate de bismuth (III) pentahydrate sont mélangées à 10 mL d'eau à pH 8. Le pH de la solution ainsi obtenue est ajusté à 8 avec de la soude 4 mol.L⁻¹. La solution est transférée dans un réacteur micro-onde scellé et chauffée 1 heure à 200°C (8 min de montée en température) (micro-onde Synthos 3000, Anton Paar). Le composé obtenu est lavé à l'eau distillée par centrifugation jusqu'à un pH neutre et séché sous flux d'air pendant 1 nuit. 53 mg de nanoparticules sont dissous dans 10 mL d'eau et 0,18 mL d'ammoniaque 28 % est ajouté. On ajoute ensuite goutte à goutte 5 mL d'une solution TEOS:EtOH (1:5). La solution est placée sous agitation pendant 24 h puis les particules sont lavées par centrifugation jusqu'à obtenir un pH neutre et séchées sous flux d'air pendant 1 nuit. Les nanoparticules obtenues sont ensuite broyées et calcinées à 1000°C pendant 2 h.*

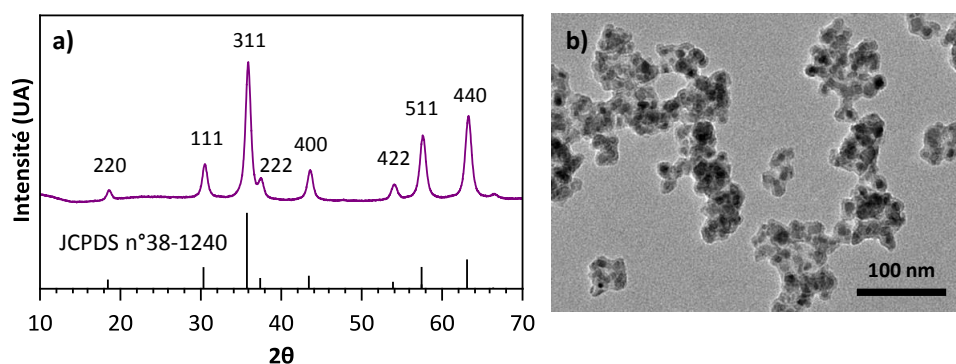


Figure 4.6 : Caractérisation structurale et morphologique de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(0,5 \%)} \text{Bi}^{3+}_{(0,5 \%)} @ \text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h.
a) Diffractogramme de RX ; b) Image MET.

1. Optimisation de la composition

Les différentes compositions testées pour l'optimisation du ratio de dopant sont les suivantes : $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(x\%)} \text{Bi}^{3+}_{(1\%)}$ et $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(x\%)} \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}$, avec $x = 0,25, 0,5$ ou $0,75\%$.

Les déclins de luminescence persistante ont été enregistrés sur le système de détection Optima de la société Biospace. Le signal émis est collecté grâce à un système de comptage de photons basé sur une caméra CCD intensifiée GaAs et refroidie.

Les nanoparticules sont excitées pendant 2 min (soit dans le visible avec une LED orange/rouge 70 W 5700 lm soit dans l'UV avec une lampe UV 254 nm 6 W) puis une minute de délai est nécessaire avant de débiter l'acquisition pour éviter la saturation du détecteur. L'excitation et l'acquisition du signal sont faites pour tous les échantillons en même temps en utilisant un seul support muni de différents puits, comme illustré sur la Figure 4.7. De plus, afin de pouvoir comparer l'intensité de la luminescence persistante d'un échantillon à l'autre, les déclins ont été mesurés sur une même quantité de poudre (1 mg).

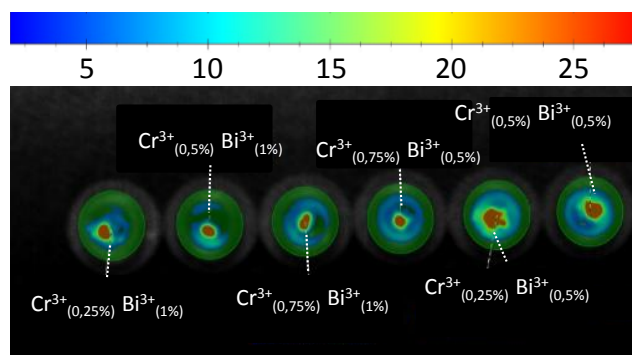


Figure 4.7 : Image de la luminescence persistante de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(x\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(y\%)} @ \text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h enregistrée après 2 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$). Acquisition du signal en même temps pour chaque composition.

La Figure 4.8 présente le déclin obtenu après excitation visible et la Figure 4.9 celui obtenu après excitation dans l'UV pour différents taux de dopage Cr^{3+} - Bi^{3+} . Quel que soit le ratio de dopant utilisé, un déclin de luminescence persistante peut être enregistré pendant 5 min après excitation dans le visible ou dans l'ultraviolet. De manière générale, l'intensité de la luminescence persistante est plus faible d'un ordre de grandeur après excitation dans le visible (par exemple pour la composition $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}$, après excitation dans le visible, l'intensité initiale est de l'ordre de $3 \cdot 10^4$ cps contre $9 \cdot 10^5$ cps après excitation UV).

C'est d'ailleurs pour cette raison que l'excitation dans le visible est testée en premier, car elle est moins efficace que l'excitation UV pour charger les niveaux pièges.

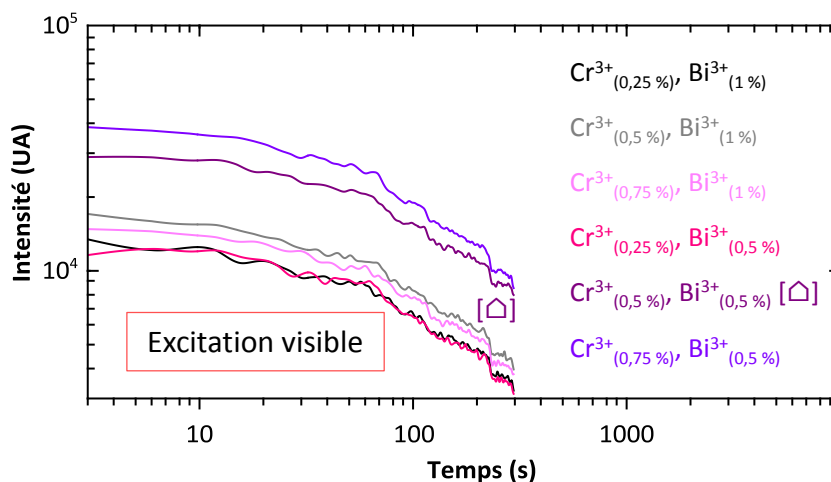


Figure 4.8 : Déclin de la luminescence persistante en fonction de la concentration en dopants des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(x\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(y\%)}@ \text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h enregistrés après 2 min d'excitation visible (LED orange/rouge), 1 min de délai avant le début de l'acquisition. Système de détection Optima, Biospace. La flèche indique l'échantillon sélectionné pour l'étude.

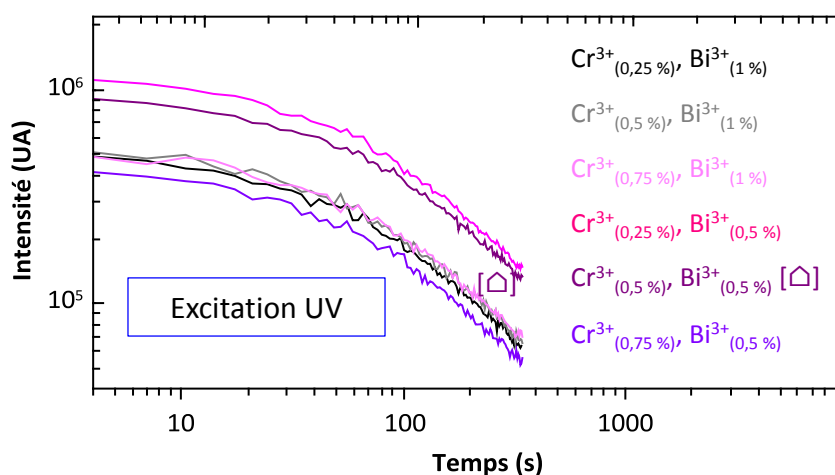


Figure 4.9 : Déclin de la luminescence persistante en fonction de la concentration en dopants des composés de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(x\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(y\%)}@ \text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h enregistrés après 2 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$), 1 min de délai avant le début de l'acquisition. Système de détection Optima, Biospace. La flèche indique l'échantillon sélectionné pour l'étude.

À taux de bismuth constant et taux de chrome variable, les compositions avec 1 % de Bi³⁺ comme codopant présentent des déclins moins intenses que celles avec 0,5% de Bi³⁺ comme codopant. Comme l'application visée pour ces nanoparticules concerne la bio-imagerie, l'obtention de la luminescence persistante après excitation dans le visible est un critère pris en compte pour le choix de la composition. La composition retenue pour le reste de l'étude est donc : $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}$. En effet c'est cette composition qui

présente l'une des intensités les plus élevées à la fois après excitation visible et après excitation UV.

Afin de visualiser les spectres et de confirmer que l'ajout de bismuth (III) permet d'améliorer les propriétés de luminescence persistante des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, les déclin sont enregistrés pour une durée plus longue au moyen d'une fibre optique connectée à une caméra CCD et couplée à un monochromateur centré à 700 nm. Dans un souci de comparaison, la masse d'échantillon est fixée à 10 mg. Les nanoparticules sont excitées pendant 2 min à 254 nm avec une lampe UV 6 W. Après 5 s, le déclin est enregistré. Les courbes obtenues sont présentées dans la Figure 4.10. Comme pour les matériaux synthétisés par voie solide, l'ajout de bismuth permet d'améliorer les propriétés de luminescence persistante : l'intensité du déclin est plus importante (un peu moins d'un ordre de grandeur) et il dure plus longtemps que la composition équivalente sans Bi^{3+} . Le spectre d'émission de la luminescence persistante est très similaire au spectre d'émission publié pour les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ¹³. Il est dominé par la raie N_2 à environ 695 nm.

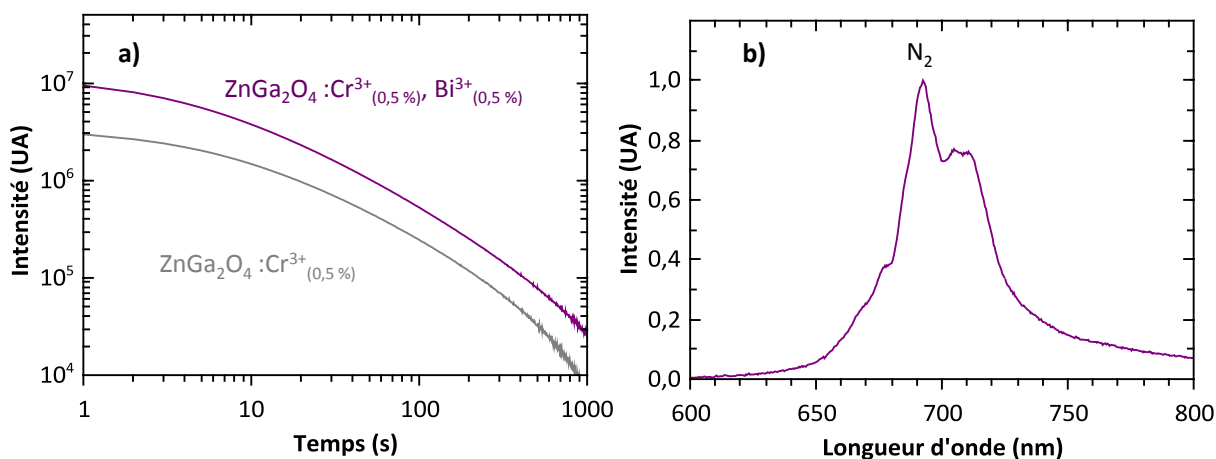


Figure 4.10 : a) Déclin de la luminescence persistante de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}@\text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h et de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}@\text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h enregistré 5 s après 2 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254$ nm) ;
b) Spectre d'émission de la luminescence persistante de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}@\text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h enregistré après 5 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254$ nm).

Afin de déterminer si l'introduction du bismuth a un impact sur l'environnement du chrome, les propriétés de photoluminescence et d'excitation de la photoluminescence sont dans un premier temps étudiées. Dans un second temps, l'étude se focalise sur la compréhension de l'origine de l'amélioration des propriétés de luminescence persistante grâce à l'ajout d'ions Bi^{3+} comme codopant.

2. Propriétés optiques

Les spectres d'excitation de la photoluminescence (de 200 à 650 nm, $\lambda_{em} = 695$ nm) et de photoluminescence (de 600 à 800 nm, $\lambda_{ex} = 254$ nm) des nanoparticules de $ZnGa_2O_4 : Cr^{3+}_{(0,5\%)}, Bi^{3+}_{(0,5\%)}$ sont présentés Figure 4.11. Le spectre d'excitation est composé des trois bandes dues à la présence de Cr^{3+} :

- L'épaule vers 300 nm sur la bande d'excitation à travers la matrice et la bande interdite, est attribué à la transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$.
- Entre 400 et 580 nm : deux bandes correspondent aux transitions d-d du Cr^{3+} $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ et $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$.

L'introduction d'ions Bi^{3+} ne modifie pas l'allure du spectre d'excitation par rapport aux nanoparticules de $ZnGa_2O_4 : Cr^{3+}$ (cf. Chapitre 3. Figure 3.4a). De plus l'ajout de ce codopant n'influe pas sur la matrice car l'excitation bande à bande (aux alentours de 290 nm, soit 4,3 eV¹³) n'est pas modifiée avec l'ajout d'ions Bi^{3+} .

Le spectre d'émission est quant à lui composé d'une seule bande centrée à 695 nm due à la transition $^2E \rightarrow ^4A_2$.

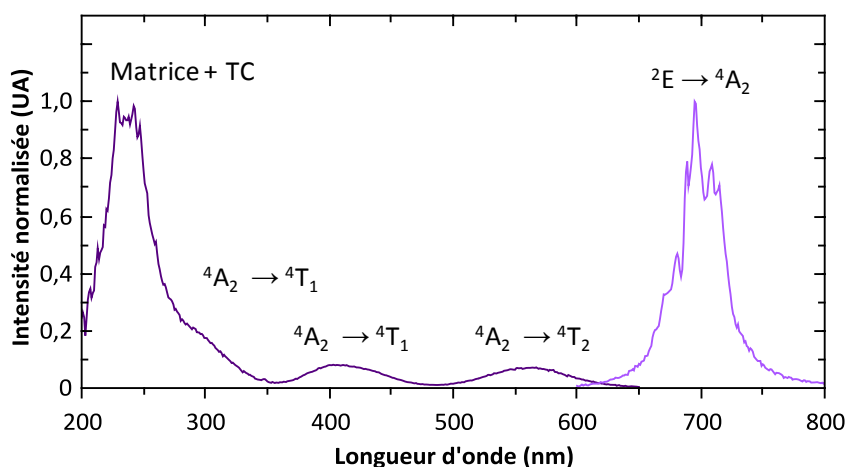


Figure 4.11 : Spectres d'excitation de la photoluminescence en trait foncé ($\lambda_{em} = 695$ nm) et de photoluminescence en trait clair ($\lambda_{ex} = 254$ nm) de nanoparticules de $ZnGa_2O_4 : Cr^{3+}_{(0,5\%)}, Bi^{3+}_{(0,5\%)@SiO_2}$ calcinées 1000°C 2 h.

L'ajout de bismuth ne semble donc modifier ni l'excitation ni l'émission du chrome présent dans la matrice. Afin de vérifier cette hypothèse, le spectre d'émission est réalisé sous excitation laser à 430 nm et à 25 K en utilisant un réseau 1200 traits/mm, ce qui permet une meilleure résolution (Figure 4.12). À cette température, la résolution spectrale permet de faire

la distinction entre les différentes composantes du spectre d'émission. L'attribution des différentes raies a été discutée dans le chapitre précédent (Chapitre 3. II. 1). Pour une meilleure comparaison les spectres sont normalisés à l'aide de la raie R_1 . Les spectres des nanoparticules dopées Cr^{3+} et de celles codopées $\text{Cr}^{3+}\text{-Bi}^{3+}$ se superposent parfaitement, confirmant que le bismuth ne modifie pas l'émission du chrome car ni la forme des raies ni leurs positions ne varient. Par ailleurs, les intensités relatives bande à bande sont également très similaires d'un composé à l'autre. L'incorporation d'ions Bi^{3+} n'influe pas sur l'environnement des ions Cr^{3+} à courte distance.

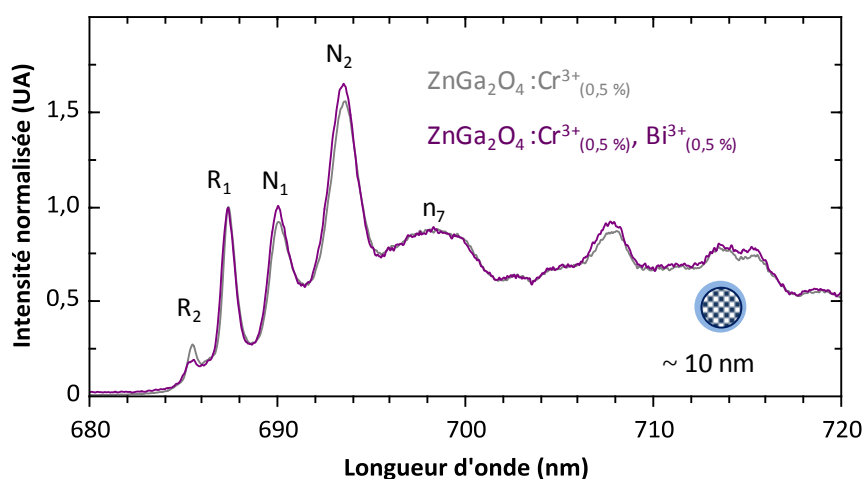


Figure 4.12 : Spectres de photoluminescence sous excitation laser ($\lambda_{\text{ex}} = 430 \text{ nm}$) et à 25 K (réseau 1200 traits/mm, haute résolution) de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}\text{@SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h et de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}\text{@SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h. Les spectres sont normalisés à l'aide de la raie R_1 .

3. Origine de l'amélioration des propriétés de luminescence persistante

a. Microscopie haute résolution : un matériau mieux cristallisé

Les images de microscopie électronique en transmission haute résolution montrent que les nanoparticules codopées $\text{Cr}^{3+}\text{-Bi}^{3+}$ après synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes semblent moins bien cristallisées par rapport aux nanoparticules enrobées de silice et calcinées puisque l'on peut observer des défauts au sein de la nanoparticule (Figure 4.13a). En effet après calcination (Figure 4.13b) on voit apparaître sur les images l'arrangement des plans de diffraction selon deux orientations (111 et 220). Le microscope électronique à balayage par transmission utilisé (JEOL ARM 80 – 200 kV, à corrections d'aberration) ne permet pas l'analyse chimique sur des particules d'une dizaine de nanomètres, il n'est donc pas possible d'obtenir la répartition des atomes à l'échelle d'une particule. Pour les particules

ayant une haute cristallinité après calcination il est possible d'en extraire l'espacement interplanare. De plus la transformation de Fourier rapide (FFT) associée à l'image HRTEM permet une indexation des pics qui est en accord avec la structure spinelle des nanoparticules.

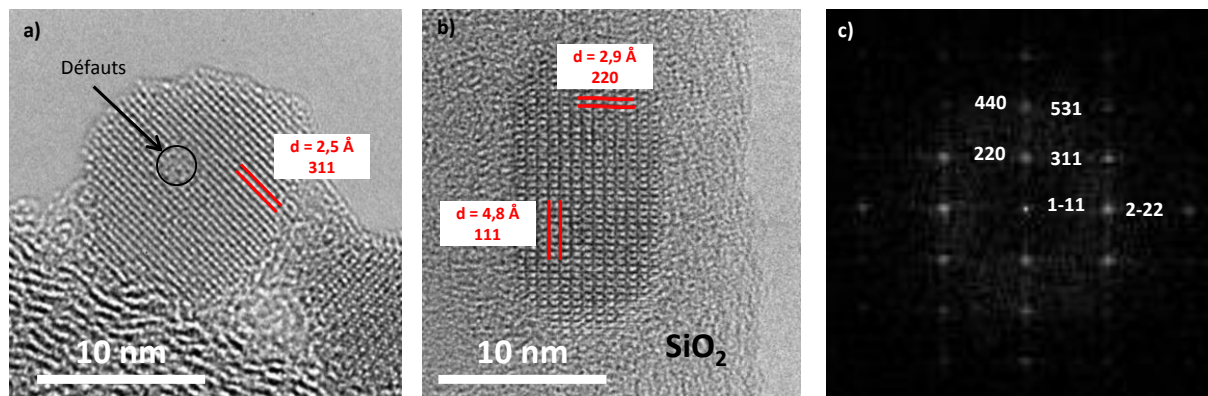


Figure 4.13 : Images HRTEM : a) Nanoparticule de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}$ après synthèse micro-onde ; b) Nanoparticule de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}@ \text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h ; c) FFT correspondant à b).

Cette organisation chimique est moins marquée sur les particules calcinées et dopées Cr^{3+} uniquement (Figure 4.14) et seuls les rangées atomiques d'une famille de plan sont visible comme pour les nanoparticules obtenues après synthèse par chauffage micro-onde (Figure 4.13a). L'incorporation de bismuth comme dopant semble donc augmenter la cristallinité des nanoparticules obtenues après calcination. Cette meilleure cristallisation est l'une des raisons possibles pouvant expliquer l'amélioration des propriétés de luminescence persistante des nanoparticules codopées $\text{Cr}^{3+} - \text{Bi}^{3+}$. Il semblerait que les ions Bi^{3+} jouent un rôle d'agent structurant de la matière.

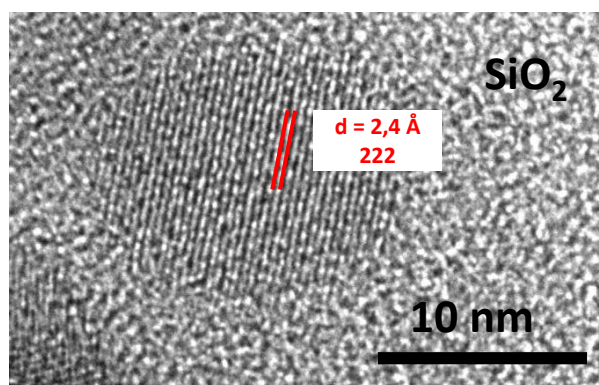


Figure 4.14 : Image HRTEM de nanoparticule de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}@ \text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h.

b. RPE : un environnement moins désordonné

Comme montré dans le chapitre précédent la résonance paramagnétique électronique du Cr^{3+} est une bonne sonde du désordre local au sein de la structure ZnGa_2O_4 . La Figure 4.15 présente les spectres de RPE en bande X normalisés (par la masse et le facteur de qualité Q) obtenus pour des nanoparticules dopées Cr^{3+} et codopées $\text{Cr}^{3+}\text{-Bi}^{3+}$. Les deux spectres sont identiques et correspondent à la signature d'un Cr^{3+} dans un environnement octaédrique légèrement désordonné (cf Chapitre 3, II.2.). Avec l'ajout de bismuth, la signature du Cr^{3+} n'est pas modifiée. Le bismuth n'a donc pas d'influence sur le champ cristallin et se situe à une grande distance des ions Cr^{3+} (deuxième ou troisième couche d'ions après le chrome). Ces résultats sont en accord avec l'étude des spectres d'émission à froid. Les spectres étant normalisés (cf. Annexe III), la comparaison des intensités est possible. Le pic à 179 mT est plus intense dans le cas des particules avec du bismuth, traduisant un plus grand nombre de chrome dans un environnement octaédrique ordonné.

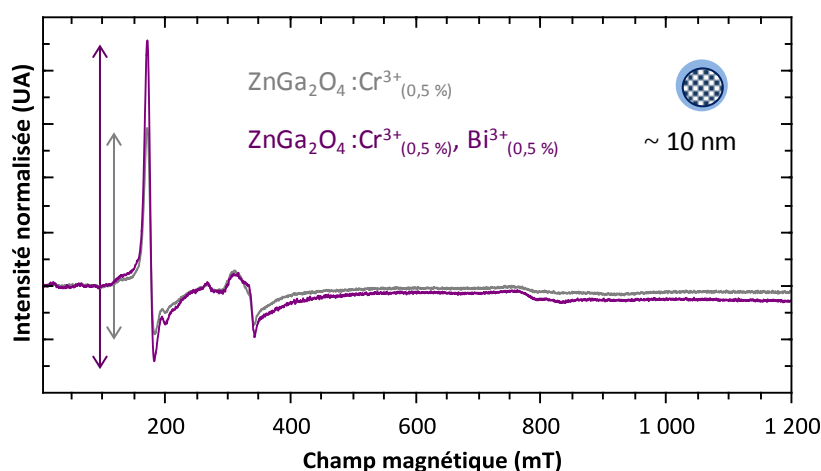


Figure 4.15 : Spectres RPE (bande X) normalisés de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}@ \text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h et de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}@ \text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h.

La région vers 800 mT est très sensible au désordre dans la structure ZnGa_2O_4 , comme vu précédemment dans le Chapitre 3, II.2.. En se focalisant sur cette région (Figure 4.16) il est possible de déterminer si le bismuth a une influence sur l'ordre local autour des ions Cr^{3+} . Dans le cas de nanoparticules dopées uniquement au chrome les pics sont très mal définis et élargis alors que dans le cas des nanoparticules codopées la contribution spectrale est mieux résolue et tend vers ce qui est observé dans le cas des matériaux obtenus par voie solide (pics fins et définis, cf. encadré Figure 4.16).

Le bismuth (III) bien que n'étant pas dans l'environnement proche des ions Cr^{3+} , permet d'augmenter la symétrie et l'ordre autour du centre émetteur. Cette observation est en

accord avec les observations de microscopie haute résolution, qui montrent une meilleure cristallinité, à longue distance, dans le cas des nanoparticules codopées Cr^{3+} - Bi^{3+} et donc une augmentation de l'ordre local.

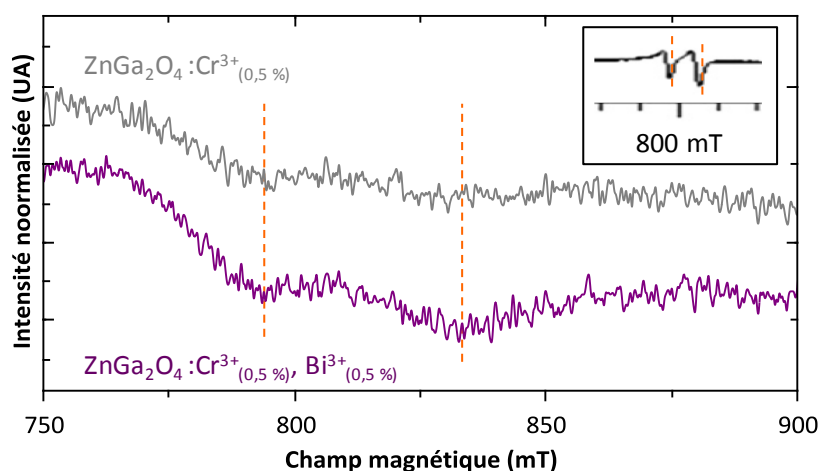


Figure 4.16 : Spectres RPE (bande X) normalisés de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}@ \text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h et de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}@ \text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h – Zoom de la région des 800 mT. L'encadré présente la même région pour un matériau $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ synthétisé par voie solide.

c. RMN : une même répartition des ions Ga^{3+}

La Figure 4.17 présente les spectres de RMN ^{71}Ga MAS. Comme déjà décrit dans le chapitre précédent (Chapitre 3. III. 2.), on retrouve les deux composantes liées à la présence d'ions Ga^{3+} en site octaédrique (Ga^{Oh}) à environ 70 ppm et en site tétraédrique (Ga^{Td}) à 155 ppm. Les simulations permettent d'extraire, pour les ions Ga^{3+} en site octaédrique, les valeurs de la constante de couplage quadripolaire C_Q et du paramètre d'asymétrie η_Q (Tableau 4.1). Les résultats présentés ici sont pour un champ de 16,5 T et une fréquence de rotation de 33 kHz.

L'ajout d'ions Bi^{3+} comme codopant ne modifie pas ces paramètres. Pour les deux compositions, l'intégration du signal permet d'accéder à la proportion d'ions Ga^{3+} dans chaque site de la matrice qui est égale à environ 97 % pour les sites octaédriques dans les deux cas. *A priori*, l'incorporation de bismuth à la structure $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ n'apporterait pas plus d'ion Ga^{3+} en anti-sites. L'hypothèse, purement spéculative, publiée dans différentes études^{6,7} comme quoi l'ajout d'un codopant permettrait d'augmenter le nombre d'anti-sites et les propriétés de luminescence persistante n'est donc pas vérifiée ici. Cependant, compte tenu du faible taux de codopant (seulement 0,5%) et il est possible que la RMN ne soit pas assez sensible pour pouvoir identifier un changement dans le ratio $\text{Ga}^{\text{Td}}/\text{Ga}^{\text{Oh}}$.

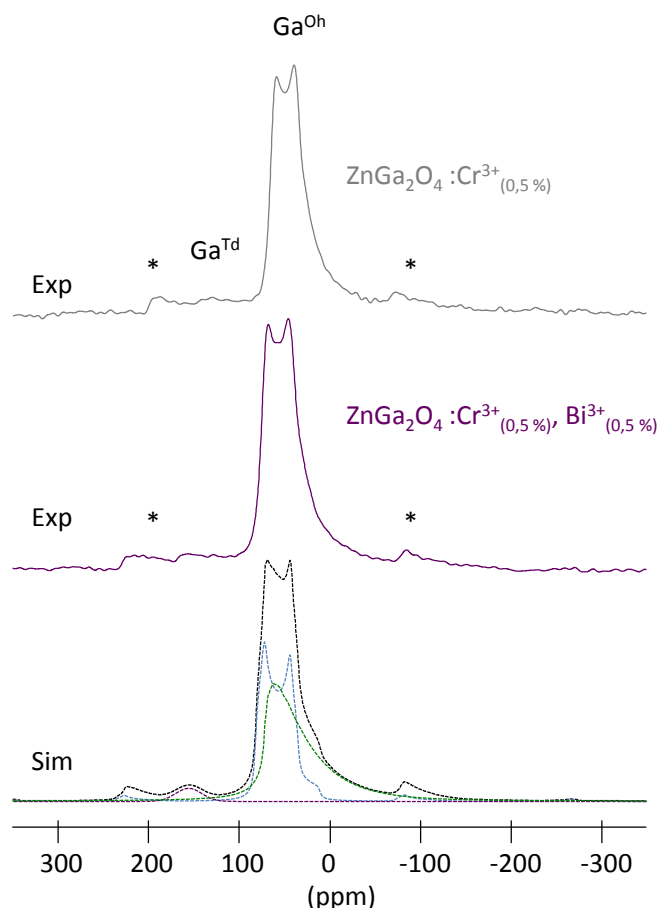


Figure 4.17 : Spectres expérimentaux et simulés de RMN ^{71}Ga MAS (**16,5 T**, fréquence de rotation = **33 kHz**, trait plein) de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}\text{@SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h et de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}\text{@SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h. Les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque et les contributions individuelles sont représentées en traits pointillés.

Site octaédrique	$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$	$\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}$
C_Q	$7,6 \pm 0,1 \text{ MHz}$	$7,6 \pm 0,1 \text{ MHz}$
η_Q	$0,22 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,03$
δ_{iso}	$71 \pm 1 \text{ ppm}$	$72 \pm 1 \text{ ppm}$
% Ga^{Oh}	$\sim 97 \%$	$\sim 97 \%$

Tableau 4.1 : Paramètres RMN obtenus en simulant les spectres ^{71}Ga MAS RMN pour le site octaédrique (Ga^{Oh}) (champ magnétique de **16,5 T** et vitesse de rotation égale à **33 kHz**) : déplacement chimique isotrope (δ_{iso}), constante de couplage quadripolaire (C_Q), paramètre d'asymétrie (η_Q), et intégration du signal correspondant à la proportion de chaque site.

d. Thermoluminescence : une meilleure distribution des pièges

Pour compléter l'étude, des expériences de thermoluminescence sont réalisées pour sonder la distribution et la profondeur des pièges. La Figure 4.18 présente les courbes obtenues.

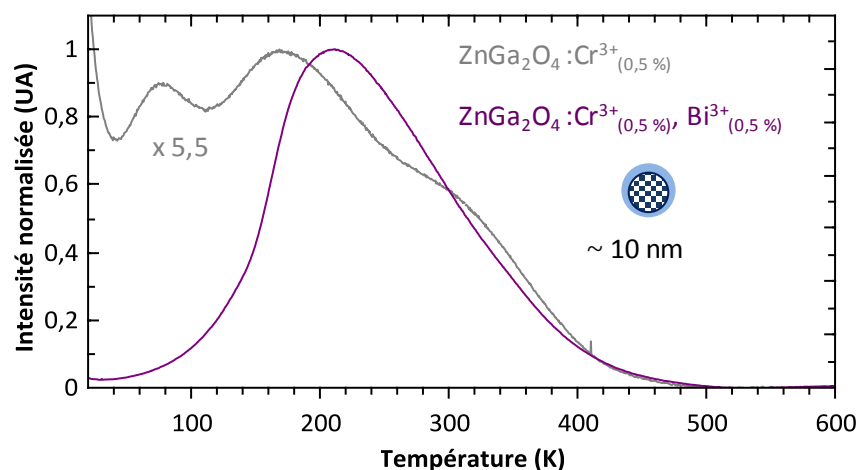


Figure 4.18 : Courbes de thermoluminescence de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}@ \text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h et de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}@ \text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h de 10 à 600 K (10 K.min^{-1}) enregistrées après 5 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) à 10 K.

Les deux courbes n'ont ni la même allure ni la même intensité (la courbe pour les nanoparticules codopées $\text{Cr}^{3+}\text{-Bi}^{3+}$ est 5,5 fois plus intense que celle des nanoparticules dopées Cr^{3+}) traduisant une profondeur et une distribution différentes des pièges suivant le dopage utilisé. Dans le cas des nanoparticules dopées Cr^{3+} on observe trois pics à 70 K, 170 K et 320 K correspondant à des énergies de 0,14, 0,34 et 0,64 eV respectivement. Afin d'obtenir de la persistance à température ambiante, les pièges doivent être à une profondeur comprise entre 0,4 et 0,7 eV du bas de la bande de conduction (cf. Chapitre 3. IV. 1. a.). La plupart des pièges ne sont donc pas assez profonds pour participer au mécanisme de la luminescence persistante à température ambiante. Pour les nanoparticules codopées $\text{Cr}^{3+}\text{-Bi}^{3+}$, on observe une seule et unique bande, cinq fois et demie plus intense que dans le cas des $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. Cette bande est centrée à 230 K avec une largeur à mi-hauteur comprise entre 165 et 310 K.

Avec le bismuth comme codopant la population des pièges est beaucoup plus importante et ils sont situés à une profondeur presque optimale pour la luminescence persistante à température ambiante (pic à 0,46 eV). Cette meilleure distribution (résumée schématiquement dans la Figure 4.19) permet d'expliquer les meilleures propriétés de luminescence persistante des nanoparticules de ZnGa_2O_4 codopées $\text{Cr}^{3+}\text{-Bi}^{3+}$.

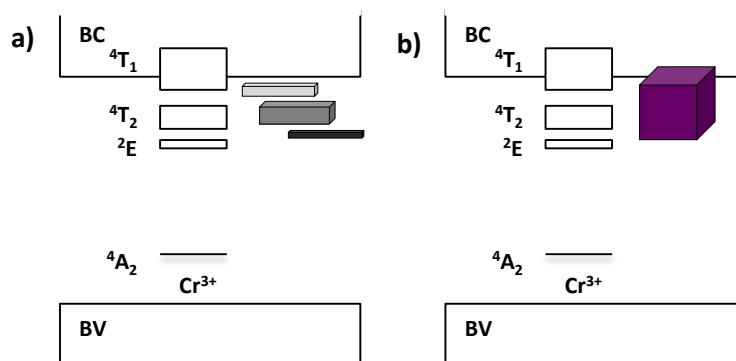


Figure 4.19 : Représentation schématique de la profondeur et de la distribution des pièges dans
 a) Nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}@ \text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h ;
 b) Nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}@ \text{SiO}_2$ calcinées 1000°C 2 h.

4. Conclusion

Une étude des ratios de dopants Cr^{3+} - Bi^{3+} a permis de déterminer que la composition $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}$ était la composition optimale permettant à la fois la luminescence persistante après excitation dans le visible et excitation dans l'UV.

Comme précédemment pour les matériaux à l'échelle microscopique, l'ajout de Bi^{3+} au composé $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ permet d'améliorer les propriétés de luminescence persistante (intensité plus élevée et déclin plus long). Cependant, contrairement au travail publié par Zhuang et al.³ nous n'avons pas été capable de mettre en évidence le rôle d'agent stabilisant des ions Cr^{3+} par les ions Bi^{3+} (d'après les spectres d'absorption). En revanche, nous avons montré son rôle d'agent structurant de la matrice. En effet, même si aucune différence n'est observable en diffraction des rayons X, le codopage avec des ions Bi^{3+} permet une meilleure cristallisation des nanoparticules (HRTEM) et l'environnement local est moins désordonné (RPE). L'incorporation du bismuth n'a de plus pas d'influence directe sur l'environnement local du Cr^{3+} puisque l'intensité et la position des raies en photoluminescence n'est pas modifiée.

À l'échelle micrométrique³ l'analyse des courbes obtenues en thermoluminescence a montré que le mécanisme de luminescence persistante était quasiment identique entre les matériaux dopés Cr^{3+} et codopés Cr^{3+} - Bi^{3+} puisque les courbes obtenues sont similaires. À l'échelle nanométrique, ce n'est pas le cas car l'incorporation des ions Bi^{3+} redistribue totalement les pièges et augmente leur densité. L'analyse des spectres RMN ne nous permet pas de confirmer les hypothèses précédemment publiées^{6,7} comme quoi l'ajout d'un codopant permettrait d'augmenter le nombre de gallium en anti-sites ce qui conduirait à plus de pièges

à électrons dans la matrice, dû aux défaut d'anti-sites. Une autre hypothèse plausible, est que le bismuth (III) prend lui-même part au mécanisme de la luminescence persistante et joue lui-même le rôle de piège à électrons sous la forme $[\text{Bi}^{3+} + e^-]$.

Même si à l'heure actuelle, il est difficile de définir le rôle exact des ions Bi^{3+} dans le mécanisme de la luminescence persistante des nanoparticules $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}$, son incorporation permet la création de nouveaux pièges permettant d'augmenter la qualité de la luminescence persistante en intensité et en durée.

III. Modification de la matrice et substitution par le germanium

1. Composition et caractérisation structurale

Fort des travaux d'Allix *et al.*⁹ sur les particules microniques, nous avons choisi la composition $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ qui apparait comme particulièrement intéressante et nous nous sommes intéressés à cette composition à l'échelle nanométrique.

Une partie des caractérisations optiques ayant été réalisée au Japon dans le laboratoire du Pr. S. Tanabe lors de mon séjour en 2016 à l'université de Kyoto, il a fallu travailler sur des plus grandes quantités de poudre que pour les précédentes études afin de pouvoir réaliser des pastilles pour caractériser les échantillons sur leurs équipements. C'est pourquoi les nanoparticules ont été synthétisées par voie hydrothermale assistée par micro-onde suivi d'une étape de traitement thermique pendant 2 h à 800°C sans enrobage de silice.

Protocole : Les nanoparticules de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ sont obtenues par synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde. Typiquement, 1,64 mmol de chlorure de zinc, 2,67 mmol de chlorure de gallium, 0,015 mmol de chlorure de germanium et 0,0134 mmol de chlorure de chrome (III) hexahydrate sont mélangées à 10 mL d'eau à pH 8. Le pH de la solution ainsi obtenue est ajusté à 8 avec de la soude 4 mol.L⁻¹. La solution est transférée dans un réacteur micro-onde scellé et chauffée 1 heure à 200°C (8 min de montée en température) (micro-onde Synthos 3000, Anton Paar). Le composé obtenu est lavé à l'eau distillée par centrifugation jusqu'à un pH neutre et séché sous flux d'air pendant 1 nuit. Les nanoparticules obtenues sont ensuite broyées et calcinées à 800°C pendant 2 h.

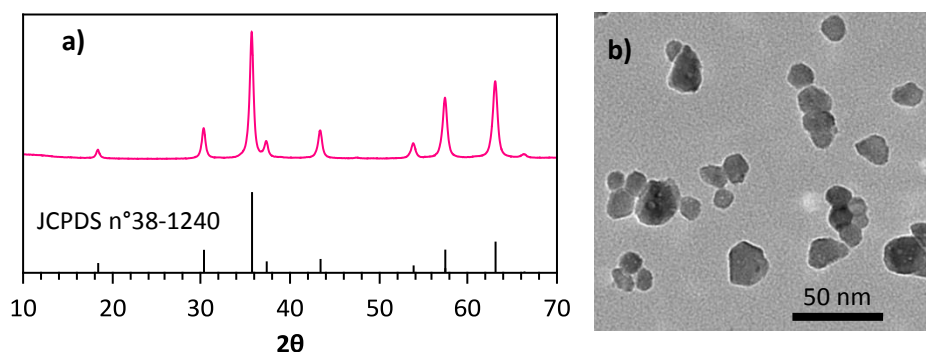


Figure 4.20 : Caractérisation des nanoparticules de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées 2 h à 800°C a) Diffractogramme de RX ; b) Image MET.

La diffraction des rayons X (Figure 4.20a) confirme que les particules sont composées d'une phase spinelle sans trace de sous-produits de réaction cristallisés. Les ions Ge^{4+} substituent donc bien le Ga^{3+} dans les sites octaédriques de la structure. La taille des cristallites est estimée à $16,7 \pm 0,7$ nm d'après les calculs de Scherrer et le paramètre de maille à $8,354 \pm 0,001$ Å.

La microscopie électronique en transmission (Figure 4.20b) indique que les particules obtenues sont plutôt sphériques avec une taille de 13 ± 1 nm, ce qui est en accord avec l'analyse du diffractogramme des rayons X.

2. Modification de la matrice avec l'ajout de germanium

La Figure 4.21 compare les spectres d'excitation de la photoluminescence de nanoparticules de gallate de zinc et de nanoparticules de gallogermanate de zinc.

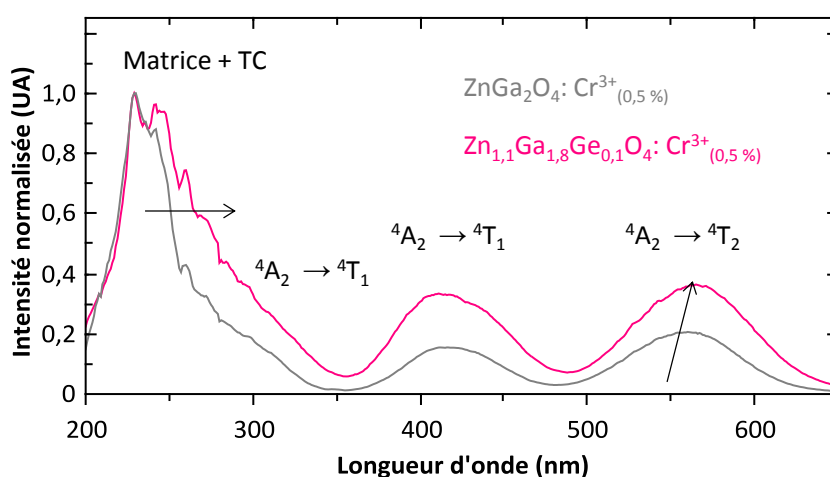


Figure 4.21 : Spectres d'excitation de la photoluminescence ($\lambda_{em} = 695$ nm) de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées 2 h à 800°C et de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées 2 h à 800°C .

Dans le cas du gallogermanate de zinc on retrouve bien les trois bandes caractéristiques du Cr^{3+} (transitions d-d) en plus de celle de la matrice dans l'UV. Cependant la bande correspondant à une excitation bande à bande vers 290 nm est élargie et déplacée vers les grandes longueurs d'onde. Cette observation suggère que l'introduction d'ions Ge^{4+} au sein de la structure modifie la matrice et les niveaux d'énergie de la bande interdite. Cette hypothèse sera étudiée dans la suite du manuscrit. La transition $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ est quant à elle décalée vers les plus grandes longueurs d'onde. Cette variation de la position du pic montre que le germanium a une influence directe sur la valeur du champ cristallin. Le décalage vers les plus grandes longueurs d'onde traduit un champ cristallin plus faible dans les échantillons

riches en germanium. Pour mieux comprendre ce phénomène on peut s'appuyer sur les diagrammes de Tanabe-Sugano ^{14,15} (Figure 4.22).

Les énergies des différents termes de la théorie des groupes provenant d'une configuration d^n peuvent être décrite comme une fonction des paramètres de Racah (A, B et C) qui caractérisent les répulsions interélectroniques. Le paramètre A s'annule si on considère des différences d'énergie et les expressions des transitions seront uniquement fonction des paramètres B et C, relatifs aux énergies coulombiennes et d'échange respectivement. D'après E. House ¹⁶, les énergies correspondant aux transitions spectrales d'un ion d^3 en champ octaédrique sont les suivantes, dans le cas de champ moyen comme dans le cas des oxydes :

$$E(v_1) = 10D_Q$$

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

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

$$v_3 + v_2 - 3v_1 = 15B$$

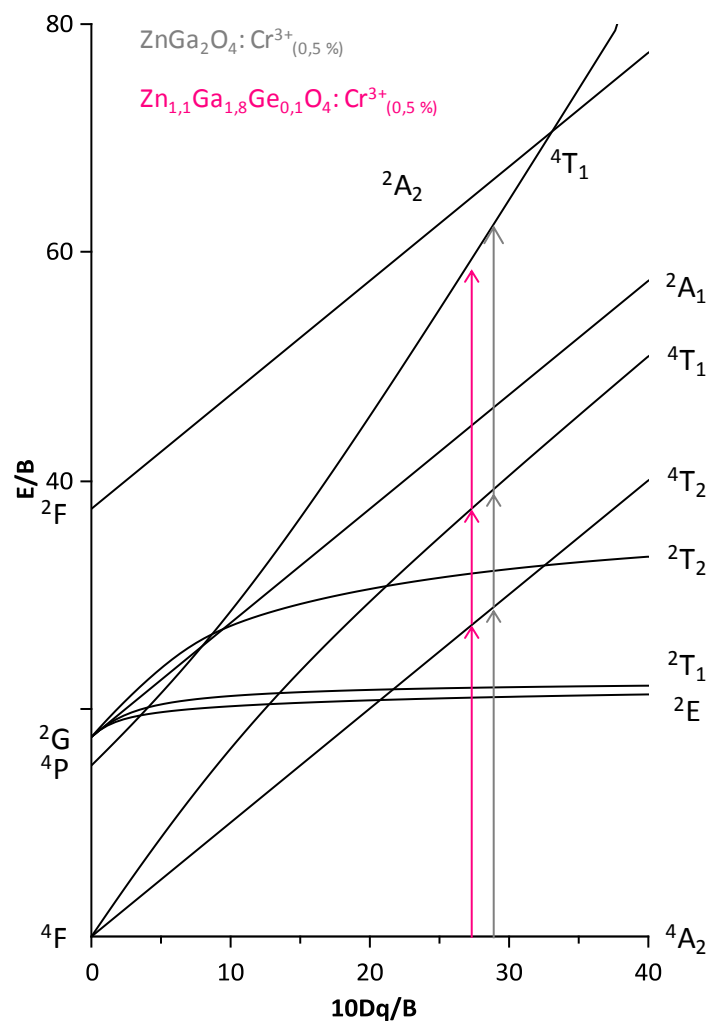
La précision sur la position de la bande v_3 étant trop incertaine, on tire des équations présentées ci-dessus :

$$v_1 = 10D_Q$$

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

où v_1 correspond à la transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ et v_2 à la transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (en cm^{-1}). Les valeurs calculées de $10D_Q/B$, présentées dans le Tableau 4.2, confirment que le champ cristallin est plus faible dans les nanoparticules de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ que dans les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

Ceci est en accord avec l'évolution du paramètre de maille qui augmente dans le cas des nanoparticules de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. En effet le paramètre de maille dans le cas des nanoparticules de gallogermanate de zinc est égal à $8,354 \pm 0,001 \text{ \AA}$ contre $8,316 \pm 0,001 \text{ \AA}$ pour les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.


 Figure 4.22 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour l'ion Cr^{3+} (environnement octaédrique) d^3 .

Composition	$\nu_1 (\text{cm}^{-1}) = 10D_Q$	$\nu_2 (\text{cm}^{-1})$	B	$10D_Q/B$
ZnGa_2O_4	17 857	24 331	628,9	28,4
$\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4$	17 699	24 331	650	27,2

 Tableau 4.2 : Paramètres du champ cristallin pour des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées 2 h à 800°C et de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées 2 h à 800°C .

La Figure 4.23 illustre la distribution des niveaux d'énergie pour des nanoparticules de gallogermanate et de gallate de zinc, en prenant en compte l'influence du germanium sur la variation du champ cristallin : avec l'ajout de l'ion Ge^{4+} , la largeur de la bande interdite diminue ($E_g \text{ ZGGO} < E_g \text{ ZGO}$).

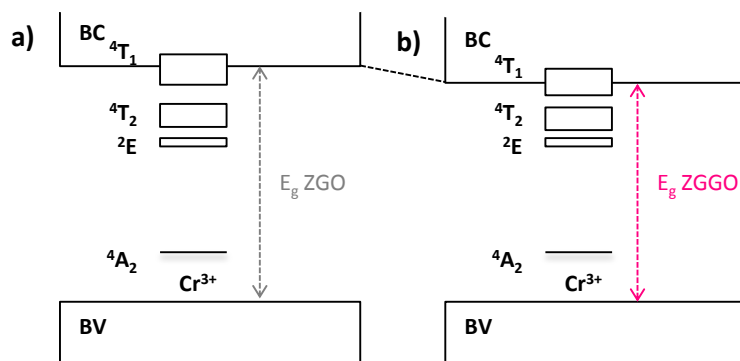


Figure 4.23 : Distribution des niveaux d'énergie pour des nanoparticules a) $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées à 800°C 2 h (ZGO) ; b) $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées à 800°C 2 h (ZGGO).

3. Propriétés de luminescence persistante améliorées

a. Excitation de la luminescence persistante

Le spectre d'excitation de la luminescence persistante permet de déterminer les longueurs d'onde d'excitation optimales afin d'obtenir un déclin de luminescence persistante de la meilleure qualité possible. Pour réaliser ce type de spectre on utilise un spectrofluorimètre qui a été programmé de façon manuelle pour les expériences d'excitation de la luminescence persistante. Le matériau est excité pendant 5 min avec une lumière monochromatique. Le spectre d'émission des ions Cr^{3+} est ensuite enregistré une minute après avoir stoppé l'excitation de façon à obtenir le spectre de luminescence persistante. Un délai d'une heure est laissé avant de procéder à l'excitation suivante afin que les pièges soient vidés au maximum. La longueur d'onde d'excitation varie de 200 à 650 nm par pas de 10 nm. L'émission est quant à elle contrôlée entre 600 et 800 nm. Pour obtenir le spectre d'excitation de la luminescence persistante on trace l'intensité maximale du pic d'émission ($\lambda_{\text{em}} = 695 \text{ nm}$) en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

L'allure du spectre d'excitation de la luminescence persistante (pointillé, Figure 4.24) est différent de celui du spectre d'excitation de la photoluminescence (trait plein, Figure 4.24). Concernant le spectre d'excitation de la luminescence persistante on observe que :

- La bande large et intense entre 200 et 350 nm est attribuée à la transition vers la bande de conduction bande à bande et à la transition $4\text{A}_2 \rightarrow 4\text{T}_1$ des ions Cr^{3+} . Cette forte intensité peut s'expliquer par le fait que le niveau excité 4T_1 des ions Cr^{3+} est partiellement dégénéré avec les niveaux inférieurs de la bande de conduction ¹⁷.

- Entre 500 et 650 nm on retrouve une bande moins intense correspondant à la transition $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ des ions Cr^{3+} , mais décalée vers les plus grandes longueurs d'onde. La bande $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ n'est pas observée ici contrairement aux résultats précédemment publiés à l'échelle micrométrique ¹⁷ et nanométrique ¹³. Ce décalage vers les plus grandes longueurs d'onde peut s'expliquer par le fait que ce sont les ions Cr^{3+} du type N_2 qui sont spécifiquement excités dans le cas du spectre d'excitation de la luminescence persistante.

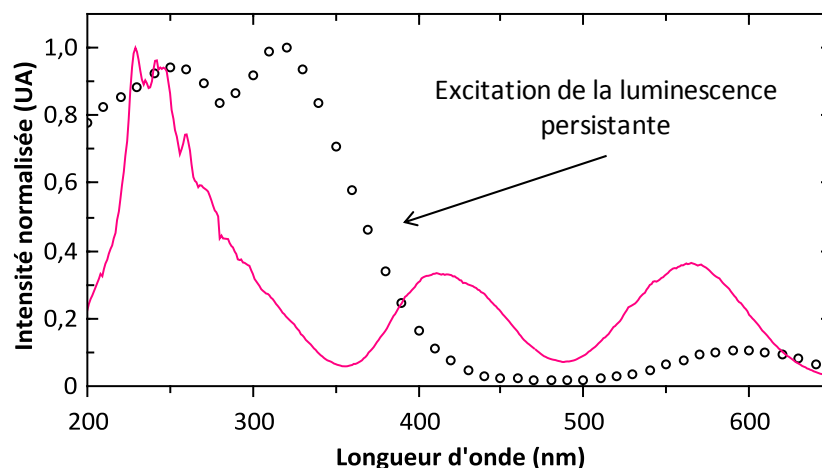


Figure 4.24 : Spectre d'excitation de la luminescence persistante (pointillé) et spectre d'excitation de la photoluminescence (trait plein) de nanoparticules de $Zn_{1,1}Ga_{1,8}Ge_{0,1}O_4:Cr^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées 2 h à 800°C.

Le spectre d'excitation de la luminescence persistante confirme donc que le matériau peut efficacement être excité dans l'UV (entre 200 et 350 nm) pour la luminescence persistante et aussi dans le visible entre 550 et 650 nm, mais avec une plus faible intensité. Ces nanoparticules présentent donc les qualités requises pour des applications en imagerie optique puisqu'un signal de luminescence persistante peut être obtenu après excitation dans l'ultraviolet (excitation *ex vivo*) et la réexcitation dans le visible à travers les tissus est possible. Pour étudier plus en détails l'impact de la longueur d'onde d'excitation sur la luminescence persistante, des expériences de thermoluminescence ont été conduites.

b. Thermoluminescence

Deux études comparatives ont été menées, sur une même quantité de nanoparticules : comparaison de la composition avec excitation à 254 nm ($ZnGa_2O_4:Cr^{3+}_{(0,5\%)}$ et $Zn_{1,1}Ga_{1,8}Ge_{0,1}O_4:Cr^{3+}_{(0,5\%)}$, Figure 4.25a) et comparaison de la longueur d'onde d'excitation (254 nm ou 625 nm, Figure 4.25b) pour les nanoparticules contenant du germanium.

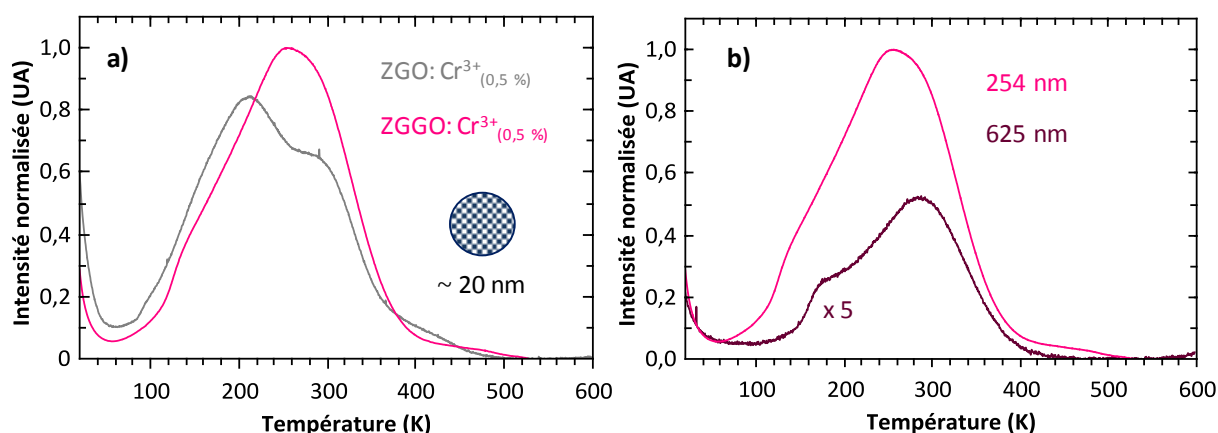


Figure 4.25 : Courbes de thermoluminescence de 10 à 600 K (10 K.min^{-1}) après 5 min d'excitation à 10 K. a) Comparaison de la composition chimique de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées à 800°C 2 h et de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées à 800°C 2 h, excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) ; b) Comparaison de la longueur d'onde d'excitation pour les nanoparticules de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées à 800°C 2 h, excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) et rouge ($\lambda_{\text{ex}} = 625 \text{ nm}$).

La courbe de thermoluminescence du gallate de zinc est constituée de plusieurs composantes avec des pics à 210 et 290 K. La courbe du gallogermanate est quant à elle composée d'une seule bande dissymétrique, plus intense centrée à 265 K. Cette distribution plus favorable des pièges dans le cas des nanoparticules synthétisées avec du germanium, devrait conduire à un déclin de la luminescence persistante plus intense et plus long à température ambiante. Après excitation à 625 nm, on obtient une large bande multi-composée bien moins intense (10 fois moins intense) qu'après excitation à 254 nm. Ce résultat est en bon accord avec le spectre d'excitation de la luminescence persistante présenté précédemment et nous indique qu'après une excitation dans le visible entre (550 et 650 nm) un déclin de la luminescence persistante devrait être observé (avec une intensité moindre par rapport à l'excitation UV).

c. Propriété de luminescence persistante

Les déclins de la luminescence persistante réalisés au Japon ont été enregistrés et calibrés en unité absolue de radiance ($\text{mW.sr}^{-1}.\text{m}^{-2}$). Avant de présenter les résultats obtenus, la radiance est définie.

i. Quantification de la luminescence¹⁸

La luminance, en cd.m^{-2} , permet de quantifier la luminescence d'un matériau luminescent dans les standards industriels ou dans les brevets. Elle est définie comme le flux lumineux émit en un point d'une surface et dans une direction donnée, par unité de surface et

par unité d'angle solide. La luminance n'est pas purement une grandeur physique puisqu'elle prend en compte la sensibilité de l'œil humain. La sensibilité de l'œil (exprimé en efficacité lumineuse) dépend à la fois de la longueur d'onde de la radiation et de la luminosité de l'environnement (vision photopique : de jour ou en éclairage important et vision mésopique : au crépuscule ou en éclairage modéré). Le temps de déclin est défini comme le temps que met la luminance à atteindre une certaine valeur souvent fixée à $0,32 \text{ mcd.m}^{-2}$. Cette valeur correspond à environ 100 fois la limite de sensibilité de l'œil humain une fois adapté à l'obscurité. Cependant la luminance n'est pas une grandeur adaptée pour décrire la luminescence pour des longueurs d'onde supérieures à 650 nm. En effet, l'efficacité lumineuse de l'œil (sensibilité de l'œil) est proche de zéro dans les régions du rouge et du proche infrarouge. À la place de la luminance on préfère utiliser la radiance qui est exprimée en $\text{W.sr}^{-1}.\text{m}^{-2}$. La radiance, quant à elle, n'est pas reliée à la sensibilité de l'œil et est plus adaptée aux détecteurs du type silicium et peut donc être utilisée pour quantifier les déclins de la luminescence persistante dans le rouge profond ou le proche infrarouge.

ii. Déclin de la luminescence persistante

La Figure 4.26 présente le dispositif utilisé pour enregistrer le déclin de luminescence persistante. Typiquement, une pastille de 50 mg de nanoparticules (5 mm de diamètre) est excitée pendant 5 min avec une lampe xénon (300 W) comprenant un module UV (250 – 380 nm). Pour enregistrer l'émission de l'ion Cr^{3+} , un photomultiplicateur (PM) couvert d'un filtre passe haut à 600 nm est utilisé. Les courbes de déclin sont ensuite calibrées en radiance absolue en utilisant un montage de mesure de la radiance comprenant un détecteur CCD, une fibre optique UV-visible et un collimateur.

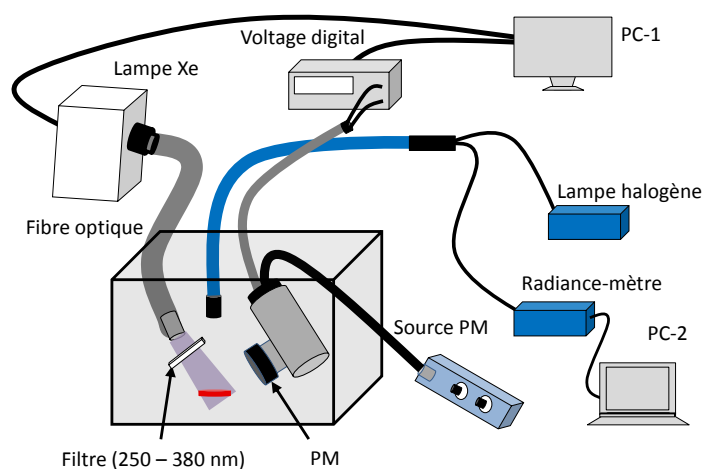


Figure 4.26 : Dispositif permettant d'obtenir la luminescence persistante calibrée en unité absolue de radiance. D'après J. Xu.

Les déclinés obtenus sont présentés sur la Figure 4.27. Comme attendu d'après les résultats de thermoluminescence, le déclin de la luminescence persistante est plus intense et dure plus longtemps dans le cas de nanoparticules comprenant du germanium. Ainsi au bout de dix minutes l'intensité est trois fois plus intense pour les nanoparticules de gallogermanates de zinc ($4,69 \cdot 10^{-2} \text{ mW} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) que pour celles les gallates de zinc ($1,52 \cdot 10^{-2} \text{ mW} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$).

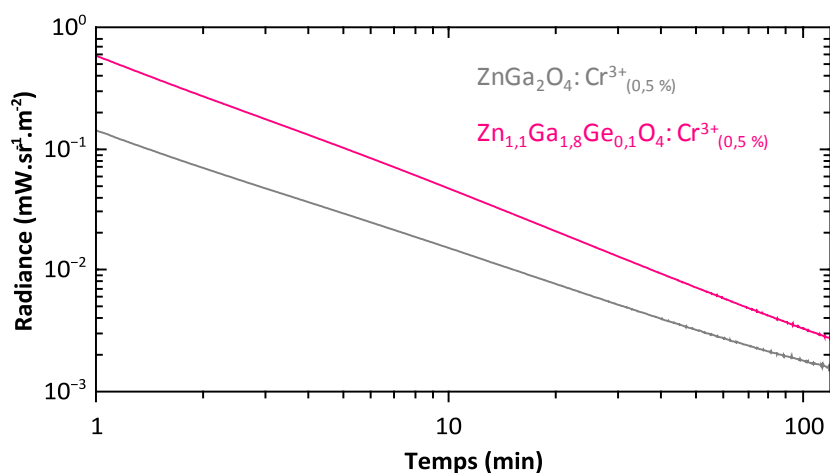


Figure 4.27 : Déclin de la luminescence persistante exprimé en radiance pour des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5 \%)}$ calcinées 2 h à 800°C et de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5 \%)}$ calcinées 2 h à 800°C enregistré après 5 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 250 - 380 \text{ nm}$).

Pour vérifier si une excitation dans le visible conduit à de la luminescence persistante, les déclinés ont été enregistrés sur le système classiquement utilisé à l'IRCP, Chimie ParisTech (Figure 4.28).

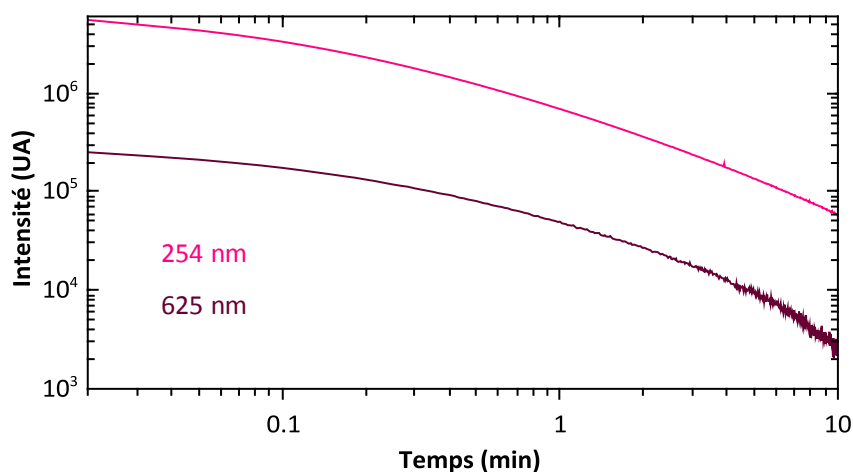


Figure 4.28 : Déclin de la luminescence persistante de nanoparticules de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5 \%)}$ calcinées 2 h à 800°C enregistré 5 s après 2 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) ou rouge ($\lambda_{\text{ex}} = 625 \text{ nm}$).

En accord avec les résultats d'excitation de la luminescence persistante et de thermoluminescence une persistance peut être obtenue sur les nanoparticules de gallogermanate après excitation dans le rouge à 625 nm. Le déclin est moins intense de plus d'un ordre de grandeur et ne dure qu'une dizaine de minutes. Ces propriétés restent cependant suffisantes pour une réexcitation *in vivo*, qui sera présentée dans la dernière partie de ce chapitre.

4. Environnement plus désordonné

D'après les spectres d'excitation de la photoluminescence, l'introduction d'ions Ge^{4+} dans la structure spinelle semble augmenter le désordre. Afin de sonder ce désordre dans les nanoparticules de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ l'environnement des ions Cr^{3+} est étudié par photoluminescence à 25 K et par résonance paramagnétique électronique.

a. Photoluminescence

Les spectres de photoluminescence à 25 K sous excitation laser à 430 nm sont normalisés à l'aide de la raie R_1 pour plus de clarté (Figure 4.29).

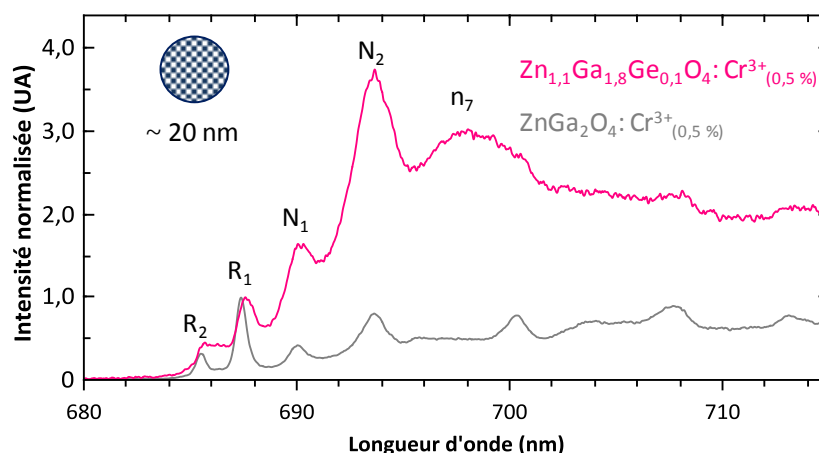


Figure 4.29 : Spectres de photoluminescence sous excitation laser ($\lambda_{ex} = 430$ nm) et à 25 K (réseau 1200 traits/mm, haute résolution) de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées 2 h à 800°C et de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées 2 h à 800°C.

Pour les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ l'intensité des raies N est moins élevée que dans le cas de nanoparticules de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$, traduisant un environnement plus désordonné dans le gallogermanate. En introduisant des ions Ge^{4+} dans la structure, les raies N_2 (Cr^{3+} à proximité d'anti-site) et n_7 (clusters de Cr^{3+}) deviennent majoritaires. La présence de clusters de chrome suggère qu'avec l'incorporation d'ions Ge^{4+} , les ions Cr^{3+} sont

moins bien dispersés dans la structure. La raie N_2 est plus intense par rapport aux nanoparticules de gallate de zinc. Il y a donc, dans le cas des gallogermanates, plus d'ions Cr^{3+} à proximité de défauts d'anti-sites. Afin de quantifier les ions Ga^{3+} en anti-site il aurait fallu effectuer le spectre de RMN ^{71}Ga MAS de ces nanoparticules et le comparer aux résultats obtenus pour les nanoparticules de $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}_{(0,5\%)}$. Cependant, ceci n'a pas pu être réalisé et dans le cadre de cette étude, nous avons observé le désordre lié aux ions Ge^{4+} par étude RPE.

b. Résonance paramagnétique électronique

Les spectres RPE obtenus pour des nanoparticules de $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}_{(0,5\%)}$ et de $Zn_{1,1}Ga_{1,8}Ge_{0,1}O_4:Cr^{3+}_{(0,5\%)}$ sont présentés Figure 4.30. Pour le gallogermanate on retrouve la signature classique des ions Cr^{3+} dans un environnement axial (raies à 184 et 350 mT). La raie à 340 mT, absente du spectre du gallate de zinc, est due à la présence d'impuretés de cuivre (II) dans le précurseur de germanium ($GeCl_4$). Les bandes à 800 et 847 mT sont très larges et mal définies traduisant un plus grand désordre. L'épaule à 160 mT (flèche noire) s'explique par la présence de Cr^{3+} avec une symétrie non axiale et donc un environnement désordonné.

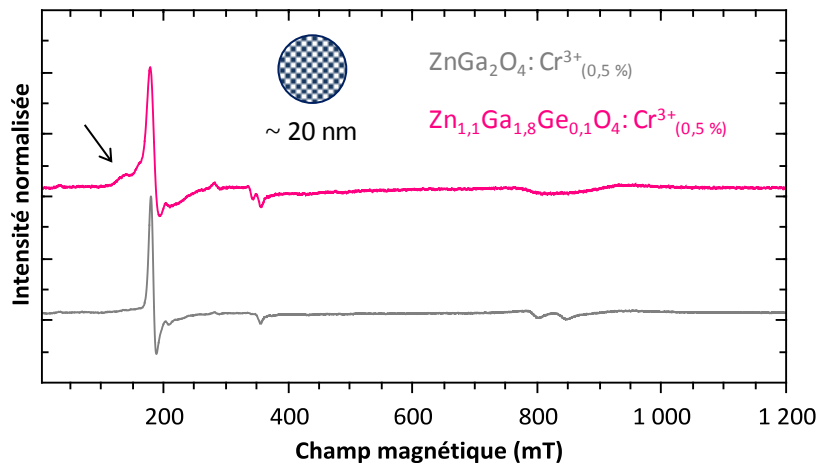


Figure 4.30 : Spectres RPE de nanoparticules de $ZnGa_2O_4:Cr^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées 2 h à $800^\circ C$ et de $Zn_{1,1}Ga_{1,8}Ge_{0,1}O_4:Cr^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées 2 h à $800^\circ C$. La flèche noire indique l'épaulement à 160 mT.

Comme montré par Allix *et al.*⁹ par étude de la RMN du solide du ^{71}Ga à l'échelle micrométrique, nous avons montré par photoluminescence à basse température et par RPE que l'ajout de germanium aux nanoparticules de $ZnGa_2O_4$ augmente le désordre local.

5. Imagerie *in vivo*

Pour conclure cette analyse sur les nanoparticules de gallogermanate de zinc dopées avec des ions Cr^{3+} , une étude par imagerie *in vivo* a été conduite. L'annexe VII présente des exemples de résultats tirés de la littérature obtenus en imagerie avec ce type de nanoparticules.

a. Préparation des nanoparticules par hydroxylation

Pour cette étude nous avons choisi de travailler avec des nanoparticules hydroxylées. Contrairement aux nanoparticules recouvertes d'un polymère biocompatible tel que le polyéthylène glycol (PEG), les nanoparticules hydroxylées ne circulent pas dans le flux sanguin mais sont directement captées par le foie. Cette captation rend la comparaison des signaux après excitation UV et après excitation visible dans le rouge plus aisée.

Les nanoparticules de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}:\text{Cr}^{3+}$ sont hydroxylées par une digestion dans de l'acide chlorhydrique 5 mM sous agitation pendant deux jours. Au bout de deux jours, des centrifugations séparatives sont réalisées afin de conserver la fraction de nanoparticules ayant un diamètre hydrodynamique de l'ordre de 70 nm. Les particules sont ensuite séchées par centrifugation sous vide puis redispersées dans une solution stérile de glucose à 5 %.

Les nanoparticules de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}:\text{Cr}^{3+} @\text{OH}$ ont un diamètre hydrodynamique de 68 nm (mesuré par diffusion dynamique de la lumière, DLS) et une charge de surface légèrement positive traduisant l'hydroxylation de la surface (potentiel zeta de $+29,0 \pm 3,5$ mV à pH neutre). La grande différence de taille entre la taille mesurée en microscopie et celle obtenue par DLS peut s'expliquer par le fait que :

- Par DLS la mesure de la taille prend en compte la sphère de solvation des nanoparticules, qui ont en plus à leur surface une couche d'ions OH^- voir des molécules de glucose qui ont pu se fixer à la surface.
- Les particules peuvent s'être agrégées, conduisant à l'hydroxylation d'amas de quelques particules et donc à une taille plus élevée que celle observée en microscopie électronique à transmission.

b. Imagerie

La Figure 4.31 illustre le protocole suivi pour l'imagerie *in vivo* utilisant des nanoparticules à luminescence persistante.

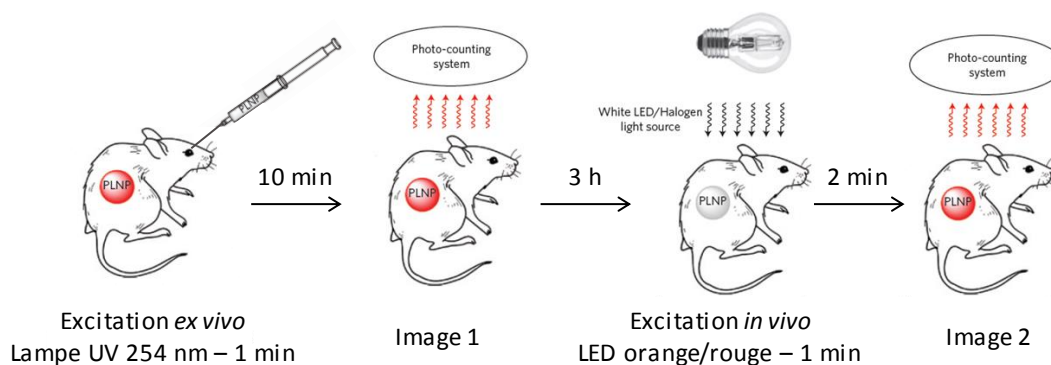


Figure 4.31 : Schéma illustrant le protocole d'imagerie *in vivo*.

2 mg de nanoparticules sont injectés par souris balb/cJRj de 20 g. Les nanoparticules sont excitées pendant 1 min avec une lampe UV 254 nm, 6 W. L'injection est faite dans le coin interne de l'œil du petit animal. L'acquisition de 16 minutes est démarrée 10 minutes après la fin de l'excitation. Trois heures après l'injection, et une fois le signal revenu dans le bruit de fond, les nanoparticules sont réexcitées *in vivo* avec une LED orange/rouge, 70 W pendant 1 min. L'acquisition de 20 min est débutée 2 min après la fin de l'excitation. La Figure 4.32 montre les images obtenues après les deux excitations.

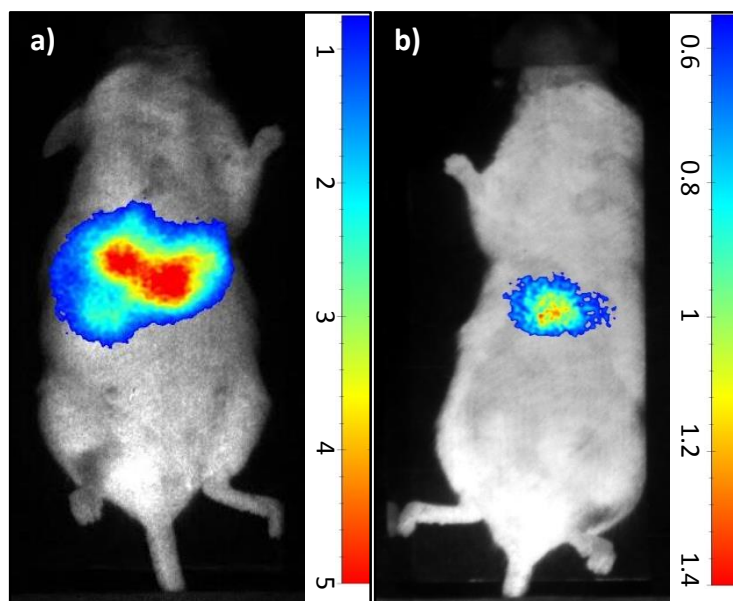


Figure 4.32 : Biodistribution *in vivo* de nanoparticules de $\text{Zn}_{1.1}\text{Ga}_{1.8}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0.5\%)}$ calcinées 2 h à 800°C a) 10 min après l'injection des nanoparticules pré-excitées dans l'UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) ; b) 3 heures après l'injection et 2 min après réexcitation *in vivo* dans le visible (LED orange/rouge).

L'utilisation de nanoparticules de gallogermanate de zinc dopé avec des ions Cr^{3+} permet d'effectuer de l'imagerie optique basée sur la luminescence persistante puisqu'un signal est détecté plusieurs minutes après la fin de l'excitation. Comme attendu les particules hydroxylées sont captées par le foie. Les résultats obtenus en spectroscopie sont confirmés. En effet l'excitation UV (Figure 4.32a) conduit à un signal plus intense que l'excitation dans le visible (Figure 4.32b).

Ces résultats d'imagerie permettent d'envisager l'utilisation de ces nanoparticules pour effectuer des suivis à long terme puisque la luminescence persistante peut être simulée efficacement *in vivo* dans le visible. Cependant, cette étude est basée uniquement sur des nanoparticules hydroxylées, qui sont directement captées par le foie. Il serait donc intéressant dans une étude future de fonctionnaliser ces nanoparticules avec un polymère biocompatible. En les fonctionnalisant, par exemple avec des chaînes polyéthylène glycol (PEG), les nanoparticules sont furtives et circulent dans le corps du petit animal. Ces résultats pourraient ensuite être comparés à ceux obtenus avec des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0.5\%)}$ afin de confirmer que les résultats obtenus sur poudre (luminescence persistante plus intense et pouvant durer plus longtemps dans les cas des nanoparticules $\text{Zn}_{1.1}\text{Ga}_{1.8}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0.5\%)}$) sont aussi vrais *in vivo*.

Conclusion

Dans ce chapitre il a été démontré que le matériau de référence, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ utilisé pour les expériences d'imagerie optique *in vivo* basées sur la luminescence persistante peut être amélioré de façon à obtenir un déclin plus long et plus intense. La Figure 4.33 résume les différentes améliorations proposées soit en ajoutant un codopant (Bi^{3+}) soit en modifiant légèrement la matrice (incorporation d'ions Ge^{4+}).

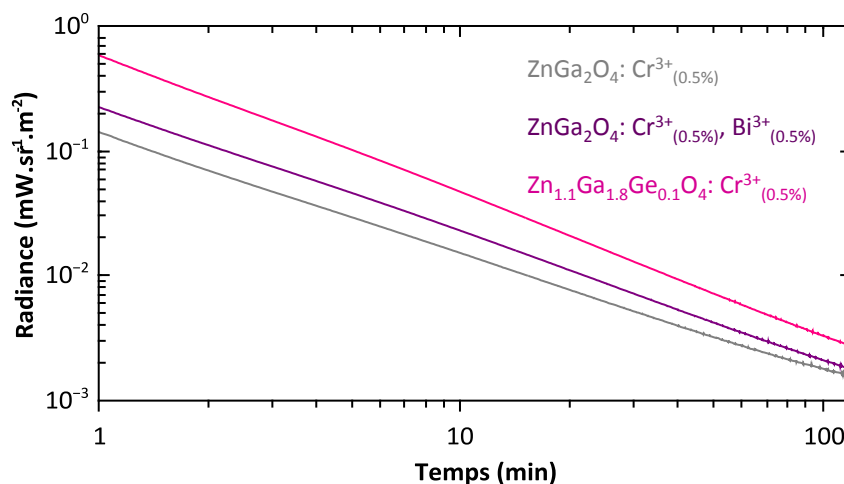


Figure 4.33 : Déclin de la luminescence persistante exprimé en radiance, des différentes nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées 2 h à 800°C, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}\text{Bi}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées 2 h à 800°C et de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées 2 h à 800°C. Signal enregistré après 5 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 250 - 380 \text{ nm}$).

En ajoutant du bismuth comme codopant le matériau est mieux cristallisé et moins désordonné localement améliorant ainsi les propriétés de luminescence persistante par rapport aux nanoparticules uniquement dopées avec des ions Cr^{3+} . En modifiant légèrement la composition de la matrice en ajoutant du germanium, on améliore d'un ordre de grandeur l'intensité de luminescence persistante. L'incorporation d'ion Ge^{4+} augmente le nombre de Cr^{3+} à proximité d'anti-sites (raie N_2 intense). Ces ions Cr^{3+} comme déjà démontré dans les chapitres précédents sont les centres émetteurs responsables de la luminescence persistante. L'apport du désordre dans la structure se traduit par des sites octaédriques distordus qui peuvent jouer le rôle de nouveaux pièges pour la luminescence persistante.

L'effet des ions Bi^{3+} et Ge^{4+} sur la structure ZnGa_2O_4 sont antagonistes et permettent d'illustrer la complexité de la compréhension des mécanismes de luminescence persistante. En effet, en codopant des nanoparticules de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ avec des ions Bi^{3+} les propriétés de luminescence persistante ne sont pas exaltées.

À ce stade, nous pouvons considérer que l'optimisation de la luminescence persistante avec la matrice ZnGa_2O_4 est aboutie pour les applications d'imagerie optique avec le système conventionnel disponible à l'Unité de Technologies Chimiques et Biologiques pour la Santé (collaboration avec Cyrille Richard). Pour envisager une rupture dans la qualité des images obtenues, il faut donc augmenter le rapport signal sur bruit et la sensibilité, ce qui nécessite de considérer d'autres matériaux. Une des solutions possibles est de décaler l'émission légèrement vers le proche infrarouge en changeant de matrice. On peut penser par exemple à l'utilisation d'un matériau tel que la pérovskite $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$. Dans ce matériau l'émission du Cr^{3+} après excitation UV est décalée à 734 nm^{19,20}. Ce matériau peut être synthétisé à l'échelle nanométrique par coprécipitation suivie d'un traitement thermique. Cette analyse fait l'objet d'une étude présentée dans l'annexe VIII. Le principal inconvénient de cette matrice est que le chrome ne peut pas être excité dans le domaine du visible, donc la réexcitation *in situ* n'est pas possible. De plus, comme nous l'avons développé dans le premier chapitre, l'efficacité des détecteurs CCD diminue lorsque la longueur d'onde est proche du proche infrarouge (Figure 4.34). Cependant, notons qu'il existe tout de même des détecteurs CCD avec une sensibilité exaltée dans le rouge/proche infrarouge. Afin d'augmenter la sensibilité il est proposé de se tourner vers des matériaux émettant au-delà de 1000 nm dans les fenêtres de transparences des tissus II et III. La description de ces matériaux à luminescence persistante dans l'infrarouge sera l'objet du prochain chapitre.

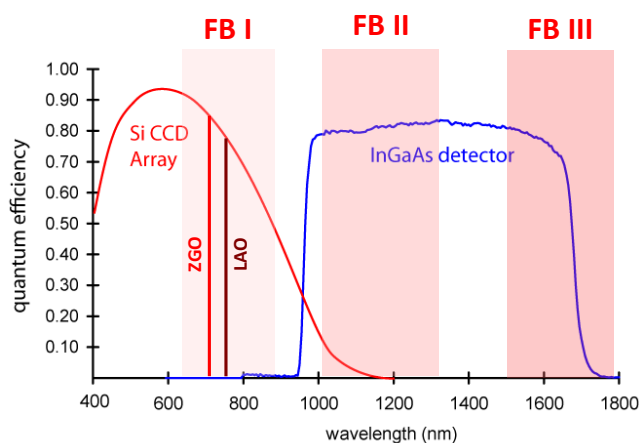


Figure 4.34 : Efficacité des détecteurs CCD et InGaAs en fonction de la longueur d'onde et des différentes fenêtres biologiques. Adapté de Smith et al.²¹.

Bibliographie

- (1) Matsuzawa, T. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143 (8), 2670.
- (2) Yamamoto, H.; Matsuzawa, T. Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$. *J. Lumin.* **1997**, 72–74 (97), 287–289.
- (3) Zhuang, Y.; Ueda, J.; Tanabe, S. Enhancement of red persistent luminescence in Cr^{3+} -doped ZnGa_2O_4 phosphors by Bi_2O_3 codoping. *Appl. Phys. Express* **2013**, 6 (5), 52602.
- (4) Hu, Z.; Ye, D.; Lan, X.; Zhang, W.; Luo, L.; Wang, Y. Influence of co-Doping Si ions on persistent luminescence of $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ red phosphors. *Opt. Mater. Express* **2016**, 6 (4), 1329–1338.
- (5) Shi, J.-P.; Sun, X.; Zhu, J.; Li, J.-L.; Zhang, H.-W. One-step synthesis of amino-functionalized ultrasmall near infrared-emitting persistent luminescent nanoparticles for *in vitro* and *in vivo* bioimaging. *Nanoscale*. **2016**, 8 (18), 9798–9804.
- (6) Zhao, H.-X.; Yang, C.-X.; Yan, X.-P. Fabrication and bioconjugation of B^{III} and Cr^{III} co-Doped ZnGa_2O_4 persistent luminescent nanoparticles for dual-targeted cancer bioimaging. *Nanoscale*. **2016**, 8 (45), 18987–18994.
- (7) Zou, R.; Huang, J.; Shi, J.; Huang, L.; Zhang, X.; Wong, K.-L.; Zhang, H.; Jin, D.; Wang, J.; Su, Q. Silica shell-assisted synthetic route for mono-disperse persistent nanophosphors with enhanced *in vivo* recharged near-infrared persistent luminescence. *Nano Res.* **2017**, 10 (6), 2070–2082.
- (8) Pan, Z.; Lu, Y.-Y.; Liu, F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr^{3+} -doped zinc gallogermanates. *Nat. Mater.* **2011**, 11 (1), 58–63.
- (9) Allix, M.; Chenu, S.; Véron, E.; Poumeyrol, T.; Kouadri-Boudjelthia, E. A.; Alahraché, S.; Porcher, F.; Massiot, D.; Fayon, F. Considerable improvement of long-persistent luminescence in germanium and tin substituted ZnGa_2O_4 . *Chem. Mater.* **2013**, 25 (9), 1600–1606.
- (10) Li, Y.-J.; Yan, X.-P. Synthesis of functionalized triple-doped zinc gallogermanate nanoparticles with superlong near-infrared persistent luminescence for long-term orally administrated bioimaging. *Nanoscale*. **2016**, 8 (32), 14965–14970.
- (11) Kim, J. S.; Oh, E. S.; Choi, J. C.; Lee, M.; Bahng, J. H.; Park, H. L.; Kim, T. W. Sn mole fractions forming as single phases in $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ phosphors. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3 (2), 183–185.
- (12) Zhuang, Y.; Ueda, J.; Tanabe, S. Tunable trap depth in $\text{Zn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Cr}, \text{Bi}$ red persistent phosphors: considerations of high-temperature persistent luminescence and photostimulated persistent luminescence. *J. Mater. Chem. C*. **2013**, 1 (47), 7849.
- (13) Maldiney, T.; Bessière, A.; Seguin, J.; Teston, E.; Sharma, S. K.; Viana, B.; Bos, A. J. J.; Dorenbos, P.; Bessodes, M.; Gourier, D.; Scherman, D.; Richard, C. The *in vivo* activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells. *Nat. Mater.* **2014**, 13 (4), 418–426.
- (14) Tanabe, Y.; Sugano, S. On the absorption spectra of complex ions II. *J. Phys. Soc. Japan*. **1954**, 9 (5), 766–779.
- (15) Seltzer, M. D. Interpretation of the emission spectra of trivalent chromium-doped garnet crystals using Tanabe-Sugano diagrams. *J. Chem. Educ.* **1995**, 72 (10), 886–888.
- (16) E. House, *J. Inorganic Chemistry*; Elsevier, **2008**.
- (17) Bessière, A.; Sharma, S. K.; Basavaraju, N.; Priolkar, K. R.; Binet, L.; Viana, B.; Bos, A. J. J.; Maldiney, T.; Richard, C.; Scherman, D.; Gourier, D. Storage of visible light for

long-lasting phosphorescence in chromium-doped zinc gallate. *Chem. Mater.* **2014**, 26 (3), 1365–1373.

(18) Zhuang, Y.; Katayama, Y.; Ueda, J.; Tanabe, S. A brief review on red to near-infrared persistent luminescence in transition-metal-activated phosphors. *Opt. Mater. (Amst)*. **2014**, 36 (11), 1907–1912.

(19) Biasotto, G.; Simões, A. Z.; Foschini, C. R.; Zaghete, M. A.; Varela, J. A.; Longo, E. Microwave-hydrothermal synthesis of perovskite bismuth ferrite nanoparticles. *Mater. Res. Bull.* **2011**, 46 (12), 2543–2547.

(20) Katayama, Y.; Kobayashi, H.; Ueda, J.; Viana, B.; Tanabe, S. Persistent luminescence properties of Cr^{3+} - Sm^{3+} activated LaAlO_3 perovskite. *Opt. Mater. Express*. **2016**, 6 (5), 1500–1505.

(21) Smith, A. M.; Mancini, M. C.; Nie, S. Bioimaging: second window for *in vivo* imaging. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4 (11), 710–711.

CHAPITRE 5

**Nanoparticules à luminescence persistante pour
l'imagerie optique au-delà de la première fenêtre de
transparence des tissus**

I. Nanoparticules dopées au nickel (II)	162
1. Luminescence persistante et nickel (II) dans la littérature	162
2. Choix de la matrice	164
3. Étude des propriétés optiques des matrices choisies	166
a. Spectre d'absorption	166
b. Photoluminescence	168
c. Photoluminescence en fonction de la température	170
d. Luminescence persistante	172
e. Thermoluminescence	173
f. Ré-excitation dans le visible	174
4. Bilan	175
II. Nouvelle matrice pour l'imagerie optique dans les fenêtres de transparence II et III	177
1. Synthèse de nanogrenat	179
a. État de l'art	179
b. Synthèse par coprécipitation	181
c. Synthèse assistée par chauffage micro-onde	184
d. Bilan	188
2. Nanogrenats dopés avec du néodyme (III) et avec de l'erbium (III) pour l'imagerie dans la deuxième et la troisième fenêtre de transparence des tissus	189
a. Matériau massif et mécanisme de luminescence persistante	189
b. Propriétés optiques	191
III. Applications <i>in vivo</i>	195
1. Présentation des caractéristiques des différentes caméras	195
2. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$	196
a. Poudre et solution	196
b. Imagerie <i>in vivo</i>	197
3. Grenats	198
a. Céramiques	198
b. Nanoparticules	200
Conclusion	203
Bibliographie	205

I. Nanoparticules dopées au nickel (II)

1. Luminescence persistante et nickel (II) dans la littérature

À l'heure actuelle seul un article présente l'ion Ni^{2+} comme centre émetteur de la luminescence persistante dans le proche infrarouge ¹. Habituellement, le nickel est un centre luminescent étudié pour des applications d'amplificateur optique ou comme laser infrarouge accordable ². Suivant sa coordinance l'ion Ni^{2+} peut émettre dans le visible (coordinance 4) ou dans le proche infrarouge (coordinance 6). Par exemple dans des structures du type grenat ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) les ions Ni^{2+} peuvent s'insérer dans les deux types de sites alors que dans des structures pérovskites (LaGaO_3 ou YAlO_3), l'ion Ni^{2+} substitue uniquement les sites octaédriques ³. Le nickel (II) peut aussi être introduit dans la structure spinelle (MgAl_2O_4) ² ou spinelle inverse (LiGa_5O_8) ⁴. Dans ces matériaux l'ion Ni^{2+} se substitue aux ions Ga^{3+} ou Al^{3+} (site octaédriques). Une autre étude ⁵ conclut de la même façon que le nickel se positionne préférentiellement dans les sites octaédriques de la structure spinelle mais sans vraiment expliquer les mécanismes de compensation de charge. L'émission du nickel (II) en site octaédrique du niveau excité $^3\text{T}_2$ (^3F) au niveau fondamental $^3\text{A}_2$ (^3F) (cf. le diagramme de Tanabe – Sugano présenté dans la suite de ce chapitre) couvre une large partie de l'infrarouge allant de 1000 à 1600 nm suivant les matrices hôtes.

Dans leurs travaux sur la luminescence persistante du nickel (II), Liu *et al.* ¹ étudient différentes matrices de gallates : gallate de lithium, gallogermanate de zinc et gallogermanate de lanthane. Suivant la matrice, l'émission du Ni^{2+} est décalée vers les plus grandes longueurs d'onde : 1220 nm pour LiGa_5O_8 , 1290 nm pour $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$ et 1430 nm pour $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$. Les échantillons sont synthétisés par voie solide et les meilleurs résultats de luminescence persistante (en intensité et en durée) sont obtenus pour la composition suivante : $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Ni}^{2+}_{(0,5\%)}$. Ce matériau (dont la composition a été discutée dans le Chapitre 4. I. 2.) contient une phase excédentaire de germanium sous forme de GeO_2 . L'émission du luminophore (Figure 5.1a) couvre une large partie de l'infrarouge (entre 1050 et 1600 nm) et est centrée à 1290 nm (transition $^3\text{T}_2$ (^3F) $\rightarrow$ $^3\text{A}_2$ (^3F)). Aucune émission dans le visible n'est détectée, indiquant que le Ni^{2+} occupe les sites octaédriques de la structure. Le spectre d'excitation de la luminescence persistante (Figure 5.1b) montre que la luminescence persistante peut être excitée efficacement dans l'UV et ce jusqu'à 470 nm. Au-delà de 480 nm, aucun déclin n'est obtenu. Le spectre d'excitation de l'ion Ni^{2+} est également rapporté Figure 5.1b pour la matrice gallogermanate.

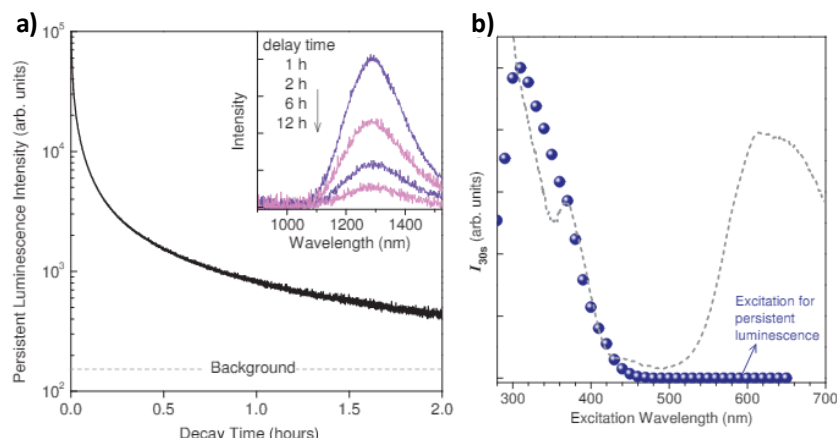


Figure 5.1 : a) Déclin de la luminescence persistante de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10} : \text{Ni}^{2+}$ après 20 min d'excitation à 300 nm. L'encart présente les spectres d'émission de la luminescence persistante ; b) Spectre d'excitation de la luminescence persistante (points bleus) et spectre d'excitation de la photoluminescence (courbe en pointillés gris). Adapté de Liu et al. ¹.

Afin de mieux comprendre les propriétés de luminescence persistante, le spectre de thermoluminescence après 20 min d'excitation à 300 nm a été réalisé (Figure 5.2).

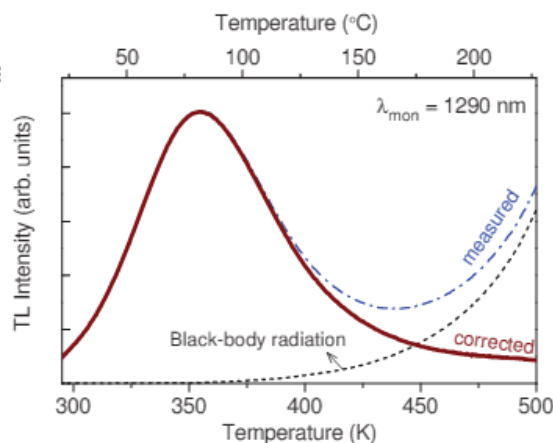


Figure 5.2 : Courbe de thermoluminescence enregistrée après 20 min d'excitation à 300 nm de 295 à 500 K (pointillé bleu). La courbe en pointillé noir correspond à l'irradiation du corps noir. La courbe rouge est la soustraction de la courbe mesurée à celle du corps noir. Adapté de Liu et al. ¹.

La courbe obtenue (en pointillé bleu) est composée d'un pic, centré à 355 K et d'une augmentation de l'intensité à partir de 425 K. Cette augmentation de l'intensité n'est pas due à la présence de pièges plus profonds mais à la radiation du corps noir de l'échantillon et du montage expérimental. Le mécanisme de la luminescence persistante proposé dans cet article est le suivant : lorsque le matériau est irradié avec des photons de hautes énergies (280 – 470 nm), les électrons peuvent se délocaliser dans la bande de conduction ce qui conduit au remplissage des pièges à électrons. Les phénomènes de piégeage/dépiégeage

donnent ensuite lieu à l'émission retardée des ions Ni^{2+} . Les pièges à électrons ne sont pas clairement identifiés dans ce travail.

2. Choix de la matrice

Comme vu précédemment, la composition de la matrice est un paramètre clé qui influe sur les propriétés de luminescence persistante. Nous avons testé dans ce travail de thèse différentes compositions : $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(y\%)}$ avec $x = 0, 0,1, 0,2$ ou $0,5$ et $y = 0,25, 0,5, 0,75, 1\%$ (taux de germanium et de nickel variables, 16 compositions différentes au total). Les nanoparticules sont synthétisées par voie hydrothermale assistée par chauffage micro-onde suivit d'une calcination à 800°C pendant 2 heures sans couche de silice.

Protocole : Les nanoparticules de $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(y\%)}$ sont obtenues par synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-ondes. Typiquement, les précurseurs sont mélangés à 10 mL d'eau à pH 8. Le pH de la solution ainsi obtenue est ajusté à 8 avec de la soude 4 mol.L^{-1} . La solution est transférée dans un réacteur micro-onde scellé et chauffée 1 heure à 200°C (8 min de montée en température) (micro-onde Synthos 3000, Anton Paar). Le composé obtenu est lavé par centrifugation à l'eau distillée jusqu'à un pH neutre et séché sous flux d'air pendant 1 nuit. Les nanoparticules obtenues sont ensuite broyées et calcinées à 800°C pendant 2 h.

La phase spinelle est confirmée par diffraction des rayons X pour toutes les compositions. Les caractérisations morphologiques et structurales ne seront pas présentées dans cette partie car les résultats sont similaires à ceux obtenus dans le Chapitre 4. III. 1.. Afin de sélectionner le matériau le plus intéressant pour poursuivre l'étude, nous avons dans un premier temps étudié les propriétés de photoluminescence dans le proche infrarouge après excitation dans l'UV et dans le rouge.

Deux sources d'excitation sont testées : une LED à 365 nm (1 W) et une LED à 625 nm (1 W). Afin d'éviter toute émission parasite (harmonique des sources d'excitation notamment) un filtre passe-haut 1000 nm a été utilisé. De plus les échantillons sont calibrés en poids afin de pouvoir comparer les intensités de photoluminescence. Le détecteur utilisé ici est un détecteur InGaAs PyLoN-IR de chez Princeton Instruments. La Figure 5.3 présente les spectres obtenus après excitation dans l'UV suivant la composition (teneur en germanium et pourcentage de nickel (II) variable). Les spectres obtenus après excitation dans le rouge sont présentés en annexe (cf. Annexe IX).

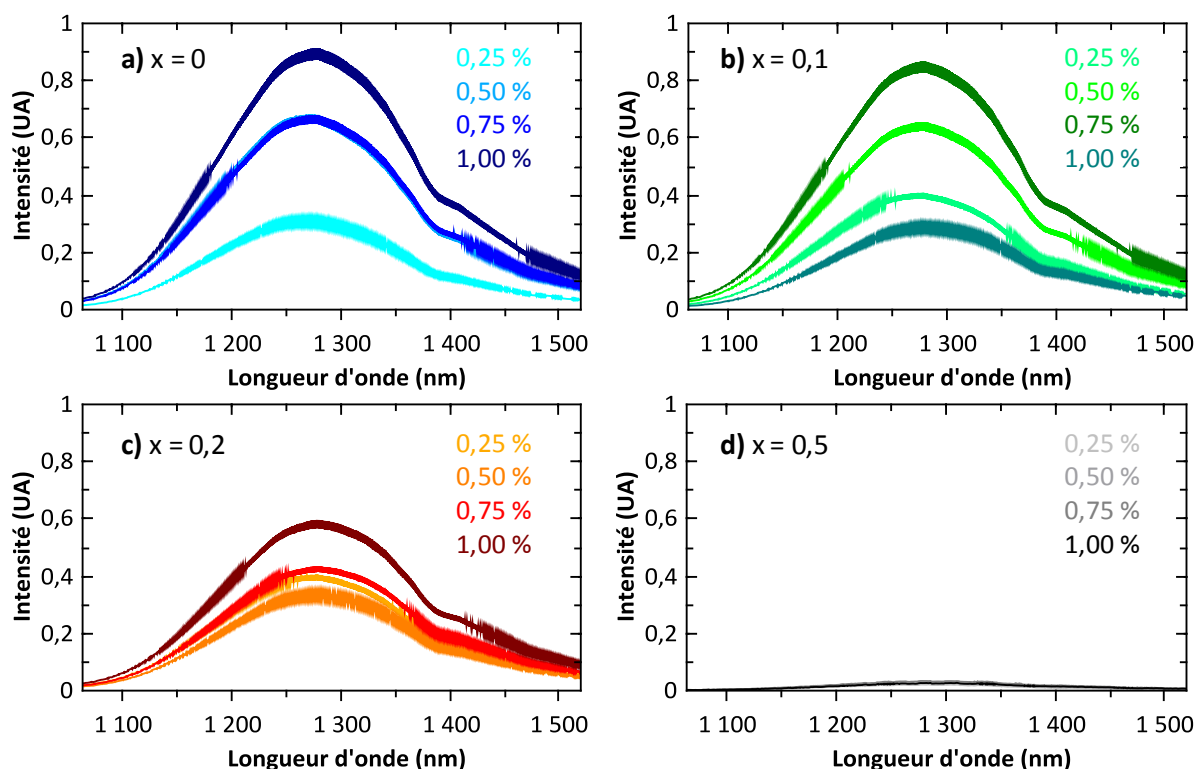


Figure 5.3 : Spectres de photoluminescence ($\lambda_{ex} = 365$ nm) de nanoparticules de $Zn_{1+x}Ga_{2-2x}Ge_xO_4:Ni^{2+}_{(y\%)}$ calcinées 2 h à 800°C en fonction de la teneur en nickel et en germanium
a) $x = 0$; b) $x = 0,1$; c) $x = 0,2$; d) $x = 0,5$.

L'étude de ces spectres de photoluminescence permet de dégager des tendances concernant les différentes compositions :

- Quelle que soit la source d'excitation ou la composition on trouve une large bande entre 1100 et 1500 nm correspondant à la transition ${}^3T_2({}^3F) \rightarrow {}^3A_2({}^3F)$ du Ni^{2+} en site octaédrique. L'insertion de l'ion Ni^{2+} au sein de la structure sera discutée dans la partie suivante.
- L'intensité de la photoluminescence des nanoparticules riches en germanium ($Zn_{1,5}Ga_1Ge_{0,5}O_4:Ni^{2+}_{(y\%)}$) (Figure 5.3d) est plus faible par rapport aux autres compositions indiquant un quenching de la luminescence.
- Aucune émission dans le visible n'a été observée après excitation à 365 nm.

La composition permettant d'avoir à la fois les meilleurs résultats après excitation UV et excitation dans le rouge est : $Zn_{1,1}Ga_{1,8}Ge_{0,1}O_4:Ni^{2+}_{(0,75\%)}$. Cette composition a donc été retenue pour la suite de l'étude. De plus, afin de pouvoir comparer l'influence du germanium, la composition $ZnGa_2O_4:Ni^{2+}_{(0,75\%)}$ est aussi retenue.

3. Étude des propriétés optiques des matrices choisies

La comparaison entre les deux compositions ($\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ et $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$) s'est faite à travers l'étude des propriétés optiques des deux nanomatériaux par les mesures de spectroscopie optique suivantes : absorption, photoluminescence, déclin de luminescence persistante et thermoluminescence.

a. Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption (Figure 5.4) de l'ion Ni^{2+} présente la même allure pour les deux compositions. On retrouve trois bandes principales à 370, 620 et 1030 nm correspondant respectivement aux transitions 3d-3d autorisées de spin : ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1({}^3\text{P})$, ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1({}^3\text{F})$ et ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2({}^3\text{F})$ de l'ion Ni^{2+} dans un environnement octaédrique. Les épaulements à 440 et 770 nm sont dus aux transitions d-d interdites de spin : ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^1\text{T}_2({}^1\text{D})$ et ${}^3\text{A}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^1\text{E}({}^1\text{D})$. L'épaulement à 715 nm pourrait correspondre à la transition ${}^3\text{T}_1({}^3\text{F}) \rightarrow {}^1\text{E}({}^1\text{D})$, dû à la présence d'ion Ni^{2+} en site tétraédrique ⁶.

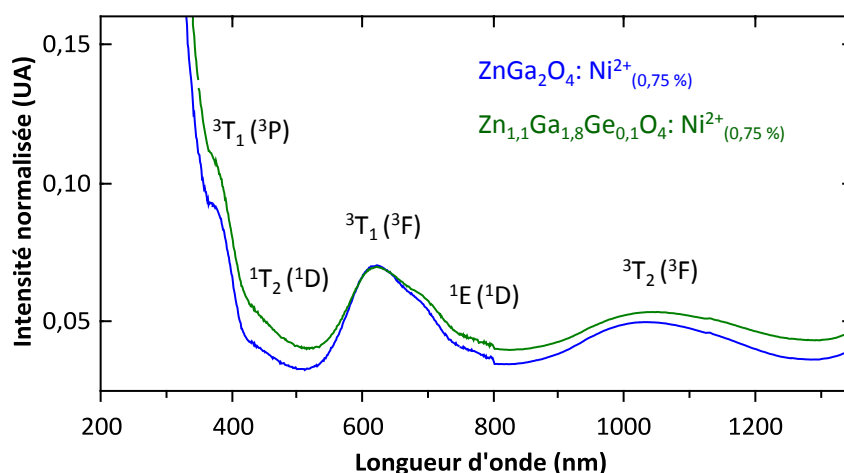


Figure 5.4 : Spectres d'absorption de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C et de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C.

En effet, les ions Ni^{2+} peuvent s'insérer dans les sites tétraédriques ou octaédriques de la structure. De par leur taille, aucun des deux sites ne peut être discriminé : l'ion Ni^{2+} en coordinance 4 a une taille de 55 pm (60 pm pour l'ion Zn^{2+}) et en coordinance 6 sa taille est de 74 pm (69 pm pour l'ion Ga^{3+}). En revanche, le bilan de charge peut laisser penser que les ions Ni^{2+} s'insèrent préférentiellement en site tétraédrique, occupé par les ions Zn^{2+} . D'après les spectres de photoluminescence et d'absorption l'ion Ni^{2+} semble s'insérer préférentiellement dans les sites octaédriques de la structure spinelle.

D'après les tableaux ⁷ présentés Figure 5.5 l'ion Ni^{2+} est une espèce stable vis-à-vis de l'oxydation et de la réduction et il est fortement stabilisé dans un environnement octaédrique. Ces données permettent de confirmer l'insertion préférentielle des ions Ni^{2+} dans les sites octaédriques de la structure spinelle.

a)				b)			
Ion	Configuration	Stability against oxidation	Stability against reduction	Ion	Octahedral stabilization	Tetrahedral stabilization	Excess octahedral stabilization
Ti^{3+}	$3d^1$	Low	High	Ti^{3+}	d^1	87.6	28.9
V^{4+}	$3d^1$	Moderate	Low	V^{3+}	d^2	160.5	53.6
Ti^{2+}	$3d^2$	Low	High	Cr^{3+}	d^3	225.0	158.0
V^{3+}	$3d^2$	Moderate	Moderate	Mn^{3+}	d^4	135.8	95.5
V^{2+}	$3d^3$	Low	High	Fe^{3+}	d^5	0	0
Cr^{3+}	$3d^3$	High	High	Mn^{2+}	d^5	0	0
Mn^{4+}	$3d^3$	High	Low	Fe^{2+}	d^6	49.9	16.8
Cr^{2+}	$3d^4$	Low	High	Co^{2+}	d^7	93.0	31.0
Mn^{3+}	$3d^4$	Moderate	Low	Ni^{2+}	d^8	122.3	86.3
Mn^{2+}	$3d^5$	High	High	Cu^{2+}	d^9	90.5	63.7
Fe^{3+}	$3d^5$	High	Low				
Fe^{2+}	$3d^6$	High	High				
Co^{3+}	$3d^6$	High	Low				
Co^{2+}	$3d^7$	High	High				
Ni^{2+}	$3d^8$	High	Moderate				
Cu^{2+}	$3d^9$	High	Low				

Figure 5.5 : a) Stabilité des éléments de transitions vis-à-vis de l'oxydation et de la réduction ;
b) Énergie de stabilisation du champ cristallin (kJ.mol^{-1}). Adapté de Budgor et al. ⁷.

Les longueurs d'onde des transitions sont en accord avec les valeurs trouvées pour la structure spinelle dans la littérature (Tableau 5.1). Les différences observées sont dues au fait que la matrice est différente ce qui modifie la valeur du champ cristallin. Cette différence dans le champ cristallin a déjà été observée pour les mêmes matrices mais dopées avec des ions Cr^{3+} ⁸ : la substitution des ions Zn^{2+} par des ions Mg^{2+} diminue le champ cristallin.

Composition	${}^3\text{T}_1 ({}^3\text{P})$	${}^3\text{T}_1 ({}^3\text{F})$	${}^3\text{T}_2 ({}^3\text{F})$
MgGa_2O_4 ²	$26\,316\text{ cm}^{-1}$	$15\,873\text{ cm}^{-1}$	$9\,524\text{ cm}^{-1}$
ZnGa_2O_4	$27\,027\text{ cm}^{-1}$	$16\,077\text{ cm}^{-1}$	$9\,718\text{ cm}^{-1}$

Tableau 5.1 : Comparaison des spectres d'absorption du Ni^{2+} suivant la matrice (MgGa_2O_4 ou ZnGa_2O_4).

Une analyse plus fine du spectre d'absorption des ions Ni^{2+} montre que la transition ${}^3\text{A}_2 ({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_2 ({}^3\text{F})$ est décalée vers les plus grandes longueurs d'onde dans le cas des nanoparticules contenant des ions Ge^{4+} (maximum à 1030 nm pour ZnGa_2O_4 et à 1052 nm pour $\text{Zn}_{1.1}\text{Ga}_{1.8}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$, cf. Tableau 5.2). Avec Ni^{2+} , comme dans le cas des nanoparticules dopées avec des ions Cr^{3+} , l'incorporation de Ge^{4+} modifie le champ cristallin. Les valeurs calculées de D_Q/B , présentées dans le Tableau 5.2, confirment que le champ cristallin est plus faible dans les nanoparticules de $\text{Zn}_{1.1}\text{Ga}_{1.8}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ que dans les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$.

Composition	3T_1 (3P)	3T_1 (3F)	3T_2 (3F)	Dq	Dq/B
$ZnGa_2O_4$	$27\,027\text{ cm}^{-1}$	$16\,077\text{ cm}^{-1}$	$9\,718\text{ cm}^{-1}$	972 cm^{-1}	1,06
$Zn_{1,1}Ga_{1,8}Ge_{0,1}O_4$	$26\,596\text{ cm}^{-1}$	$16\,077\text{ cm}^{-1}$	$9\,506\text{ cm}^{-1}$	951 cm^{-1}	1,04

Tableau 5.2 : Paramètre du champ cristallin pour des nanoparticules $ZnGa_2O_4:Ni^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C et de $Zn_{1,1}Ga_{1,8}Ge_{0,1}O_4:Ni^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C .

Avec l'incorporation de germanium le champ cristallin est donc légèrement diminué, comme on peut le voir en plaçant les valeurs de Dq/B sur le diagramme de Tanabe-Sugano (Figure 5.6), à l'origine du décalage de l'émission du Ni^{2+} .

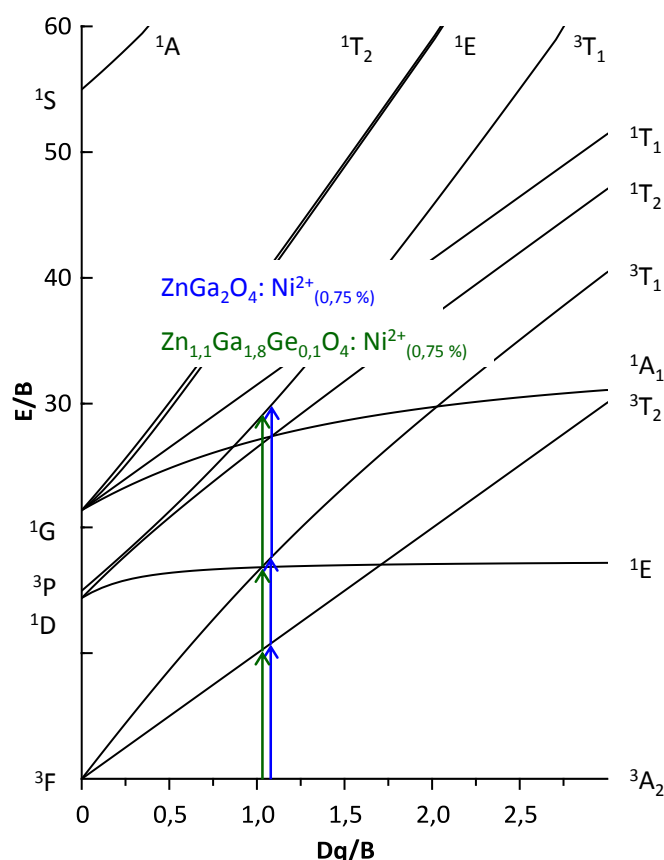


Figure 5.6 : Diagramme de Tanabe-Sugano pour l'ion Ni^{2+} (environnement octaédrique) d^8 .

b. Photoluminescence

Les spectres de photoluminescence sous excitation UV (365 nm) ont été réalisés pour les deux compositions à température ambiante et à froid sur une même masse d'échantillon. Le spectre de photoluminescence à température ambiante (Figure 5.7) est composé d'une bande large (1100 à 1500 nm) correspondant à la transition du niveau excité 3T_2 (3F) vers le niveau fondamental 3A_2 (3F) caractéristique de l'émission de l'ion Ni^{2+} dans un environnement octaédrique. Comme pour le spectre d'absorption on retrouve l'influence du germanium sur le champ cristallin puisque le pic est centré à 1273 nm dans le cas des

nanoparticules de gallate de zinc alors qu'il est à 1280 nm dans le cas des gallogermanates de zinc (décalage vers les plus grandes longueurs d'onde donc diminution du champ cristallin avec la présence d'ion Ge^{4+}). Ce décalage vers les plus grandes longueurs d'onde est aussi observé dans des vitrocéramiques incorporant des nanocristaux de gallate (ZGO) ou de gallogermanate de zinc (ZGGO) ⁹ (Figure 5.8).

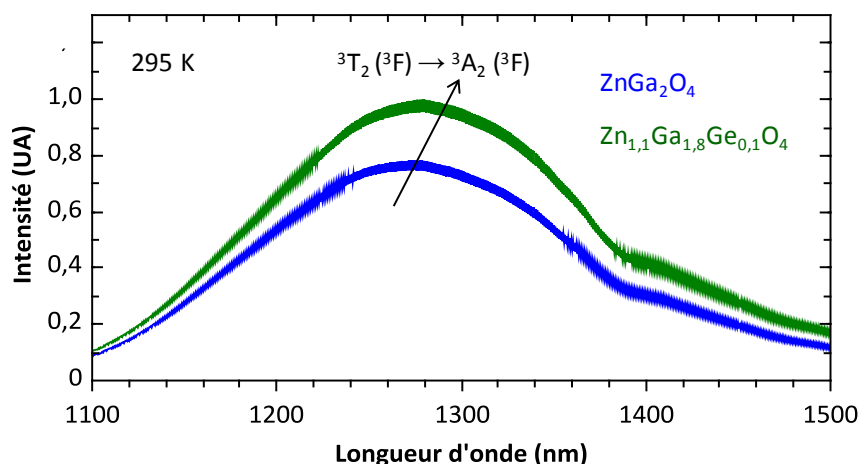


Figure 5.7 : Spectres de photoluminescence ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) à température ambiante de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C et de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C .

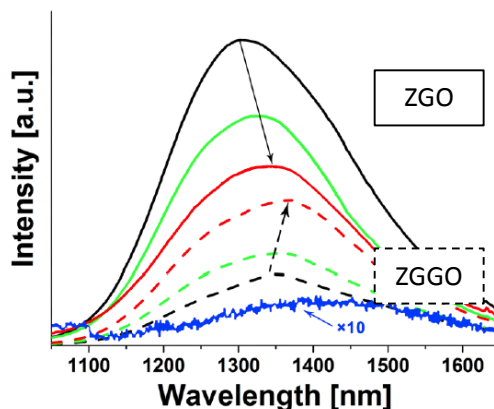


Figure 5.8 : Spectres de photoluminescence de nanocristaux de $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ dans une matrice vitrocéramique. Adapté de Gao et al. ⁹.

À 15 K (Figure 5.9), la bande d'émission ${}^3\text{T}_2 ({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_2 ({}^3\text{F})$ est toujours présente mais s'est affinée. En effet les largeurs à mi-hauteur sont diminuées à basse température : dans le cas des nanoparticules de ZnGa_2O_4 elle passe de $\Delta E = 1210$ à 1155 cm^{-1} et dans le cas des nanoparticules de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4$ de $\Delta E = 1255$ à 975 cm^{-1} . De plus on observe l'apparition à 1170 nm d'une raie zéro-phonon peu intense ⁴.

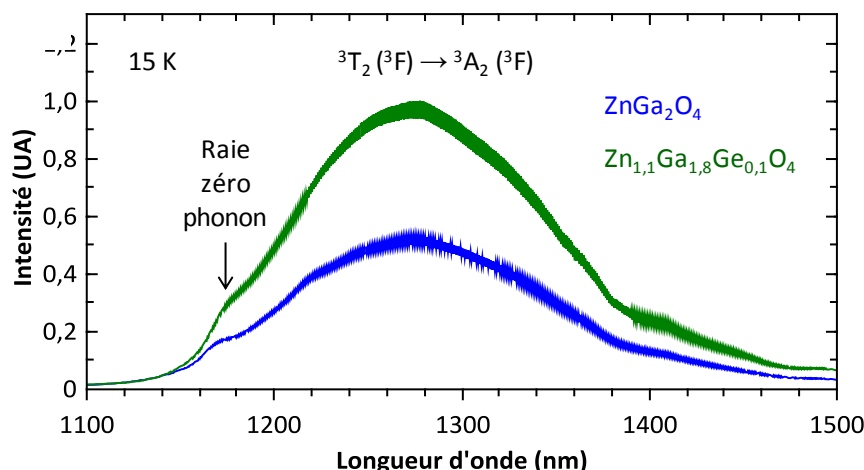


Figure 5.9 : Spectres de photoluminescence ($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$) à 15 K de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C et de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C .

c. Photoluminescence en fonction de la température

Dans le cas des ions Cr^{3+} la transition responsable de l'émission est la suivante ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$. Le niveau ${}^2\text{E}$ est peu sensible aux fluctuations de champ cristallin comme le montre la représentation des niveaux énergétiques Figure 5.10a. Dans ce cas-là, aucune dépendance de l'intensité de l'émission de la photoluminescence vis-à-vis de la température n'est attendue. Dans le cas du Ni^{2+} (Figure 5.10b), une faible variation de température peut engendrer une forte variation de l'intensité de l'émission, induisant une extinction thermique qui s'explique par un fort couplage électron-phonon. Cette extinction thermique est due au fait que lorsque la température augmente et peuple les niveaux excités situés au-dessus du point de contact entre le niveau fondamental et le niveau excité, les courbes de configuration peuvent se « croiser » induisant des relaxations non-radiatives (Figure 5.12).

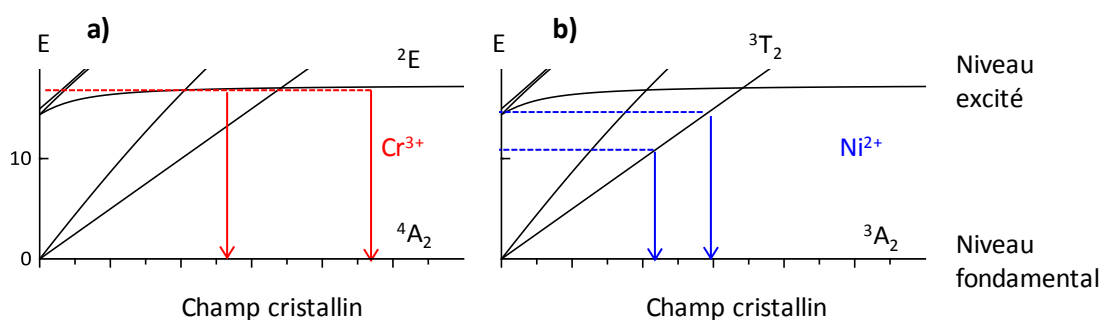


Figure 5.10 : Représentation schématique des niveaux d'énergie impliqués dans l'émission des ions a) Cr^{3+} ; b) Ni^{2+} .

Pour réaliser les courbes de dépendance thermique de la photoluminescence, l'échantillon est placé dans un cryostat et est refroidi à 10 K. Sous excitation continue à 365 nm, la température est augmentée jusqu'à 500 K avec une rampe de 10 K.min⁻¹ et le spectre d'émission est enregistré pendant la montée en température. Un filtre passe-haut 1000 nm est utilisé afin de couper toutes les émissions pouvant parasiter le signal (harmonique de la source d'excitation par exemple). Pour obtenir la courbe de stabilité thermique, l'intensité maximale du pic d'émission est tracée en fonction de la température. Les courbes obtenues suivant la composition sont présentées Figure 5.11.

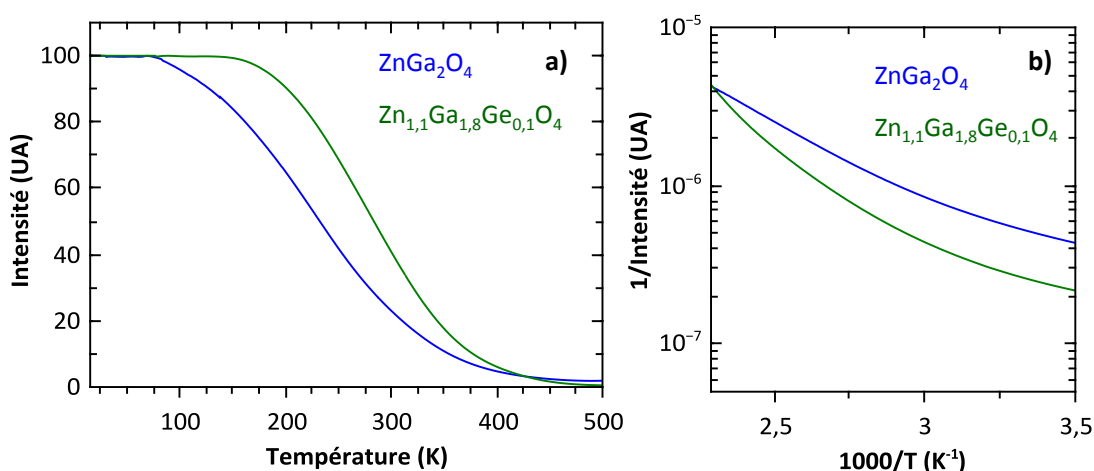


Figure 5.11 : a) Courbes de stabilité thermique ($\lambda_{ex} = 365$ nm) de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C et de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C ; b) Évolution de l'inverse de l'intensité en fonction de l'inverse de la température.

Les nanoparticules de ZnGa_2O_4 sont moins stables thermiquement que celles incorporant des ions germanium (stabilité jusqu'à 75 K pour les gallates contre 155 K pour les gallogermanates) (Figure 5.11a).

On peut donc en conclure que l'énergie d'activation nécessaire est plus élevée dans le cas des nanoparticules de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4$ que pour les nanoparticules de ZnGa_2O_4 . Une autre explication est que la courbe de configuration est déplacée vers les plus fortes valeurs de Q pour les nanoparticules de ZnGa_2O_4 par rapport aux nanoparticules $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4$ de (Figure 5.11b). La Figure 5.12 illustre schématiquement cette énergie d'activation nécessaire à la photoluminescence.

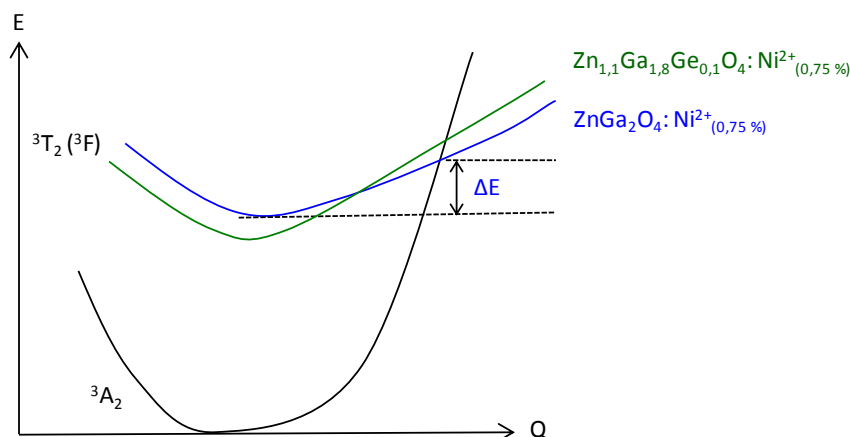


Figure 5.12 : Représentation schématique de l'énergie d'activation de nanoparticules $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C et de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C .

d. Luminescence persistante

Afin de réaliser les déclins de la luminescence persistante, les nanoparticules ont été préalablement chauffées à 200°C afin de vider les pièges. 10 mg de poudre ont été excités pendant 2 min avec une lampe UV 365 nm 6 W et le déclin a été enregistré 5 s après avoir stoppé l'excitation. Les déclins obtenus sont présentés dans la Figure 5.13.

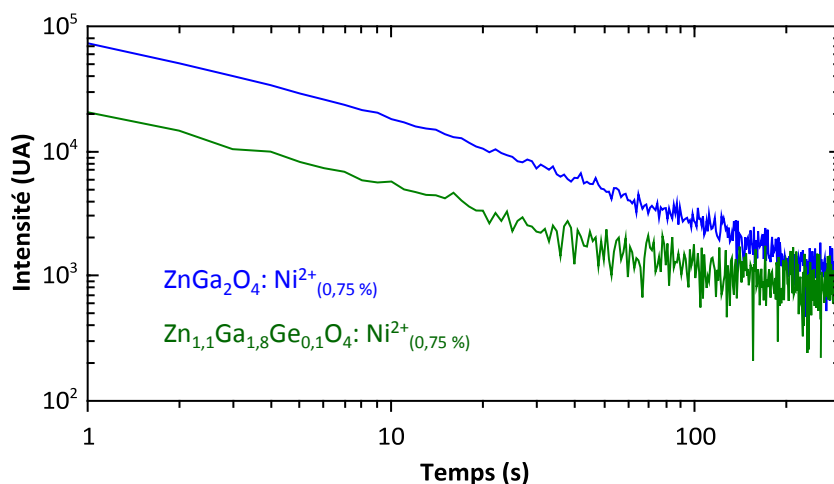


Figure 5.13 : Déclin de la luminescence persistante de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C et de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C enregistré 5 s après 2 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$).

Les deux compositions testées permettent d'obtenir de la luminescence persistante. Dans le cas des nanoparticules de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4$ l'intensité initiale est moins élevée et le déclin dure seulement une soixantaine de secondes contre trois minutes pour ZnGa_2O_4 . Pour

le reste de l'étude par thermoluminescence nous avons donc décidé de nous focaliser sur la composition la plus performante c'est-à-dire : $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$.

e. Thermoluminescence

Afin d'étudier la distribution et la profondeur des pièges impliqués dans les mécanismes de luminescence persistante, les spectres de thermoluminescence ont été étudiés. Trois longueurs d'onde d'excitation ont été choisies afin de déterminer la longueur d'onde d'excitation optimale : 254, 310 et 365 nm (3 lampes UV, 6 W).

Dans le cas des mesures présentées chapitre 3 et 4, dans le rouge profond (cas de l'émission des ions Cr^{3+}), l'irradiation du corps noir (de l'échantillon et du montage expérimental, notamment le support de cuivre) n'avait presque aucun effet sur les courbes de thermoluminescence, sur les gammes de températures étudiées (10 – 600 K). Pour les mesures réalisées dans le proche infrarouge, le signal dû au corps noir est important et peut gêner l'analyse du spectre obtenu. Dans notre cas (Figure 5.14) le signal dû au corps noir apparaît comme très intense à partir de 450 K et ne gêne pas la mesure puisque la région d'intérêt est comprise entre 50 et 350 K. Les spectres sont donc représentés par la suite pour une température maximale de 400 K.

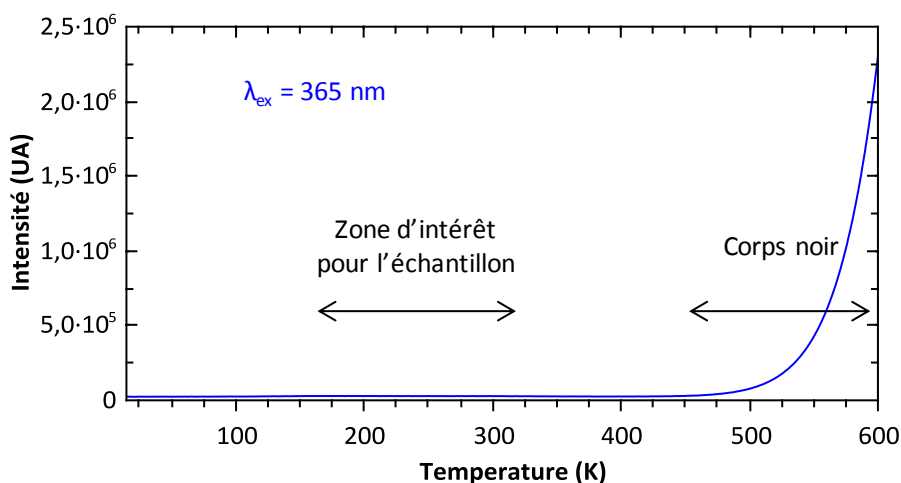


Figure 5.14 : Courbe de thermoluminescence de nanoparticules $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C après 2 min d'excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) à 10 K.

La Figure 5.15 présente les courbes de thermoluminescence obtenues suivant la longueur d'onde d'excitation.

Plusieurs pics sont observés au sein d'une bande large. Quelle que soit la longueur d'onde utilisée, on retrouve un pic centré à 170 K. Ces pièges ne sont pas assez profonds pour

participer à la luminescence persistante à température ambiante. Dans le cas d'une excitation à 310 ou 254 nm, l'épaule centrée autour de la température ambiante est peu intense ce qui explique pourquoi aucun déclin de luminescence persistante n'a pu être enregistré après excitation à ces longueurs d'onde. Dans le cas d'une excitation à 365 nm un pic centré à 300 K apparaît. En excitant les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ à cette longueur d'onde, des pièges permettant d'obtenir des propriétés de luminescence persistante sont donc peuplés et peuvent se vider lors de la montée en température.

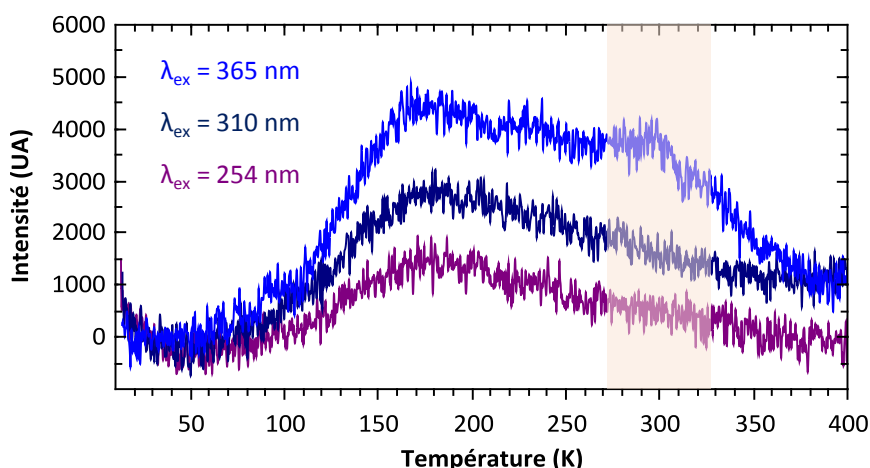


Figure 5.15 : Courbes de thermoluminescence de nanoparticules $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C pour 3 longueurs d'onde d'excitation différentes ($\lambda_{\text{ex}} = 365, 310$ et 254 nm).

f. Ré-excitation dans le visible

Au cours de cette thèse nous avons montré que la ré-excitation dans le visible à travers les tissus est un point clé de l'imagerie à long terme *in vivo*. Pour vérifier qu'une excitation dans le visible conduit à un déclin de la luminescence persistante les propriétés optiques ont été étudiées avec une excitation à 625 nm (LED, 1 W) (cf. l'annexe IX pour la photoluminescence sous excitation à 625 nm qui conduit à un spectre constitué d'une large bande centrée à 1170 nm de la transition ${}^3\text{T}_2({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{A}_2({}^3\text{F})$). Cependant après excitation à cette longueur d'onde, aucun déclin de luminescence persistante n'a été enregistré.

Pour comprendre l'absence de déclin de luminescence après excitation dans le rouge, la courbe de thermoluminescence après excitation à 625 nm a été réalisée (Figure 5.16). Après excitation à 625 nm, aucun pic de thermoluminescence n'est visible. Aucun piège n'est donc peuplé après excitation à cette longueur d'onde. Ce résultat est en accord avec les résultats publiés par Liu *et al.*¹ qui ont montré, d'après le spectre d'excitation de la luminescence persistante, que la persistance ne pouvait être obtenue que sous excitation entre 280 nm et 470 nm.

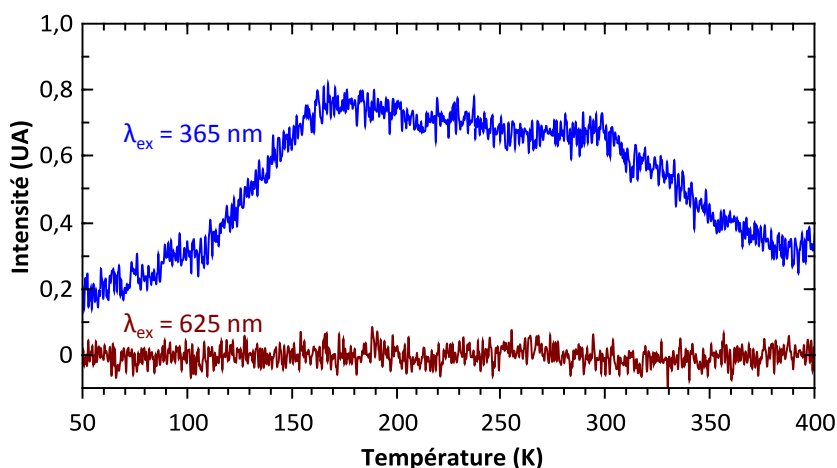


Figure 5.16 : Courbes de thermoluminescence de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C après 2 min d'excitation à 10 K ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{ex}} = 625 \text{ nm}$).

4. Bilan

Dans cette partie nous venons de montrer qu'à l'échelle nanométrique des propriétés de luminescence persistante dans les matrices $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ et $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4 : \text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ peuvent être obtenues dans le proche infrarouge après excitation dans l'UV à 365 nm. Comme dans le cas des nanoparticules dopées avec des ions Cr^{3+} présentées dans le chapitre précédent, le champ cristallin est diminué par l'ajout de germanium. En revanche son incorporation à la matrice ne permet pas d'améliorer les propriétés de luminescence persistante. On peut donc se demander si les mécanismes de luminescence persistante mis en jeu sont les mêmes dans le cas du dopage avec des ions Cr^{3+} et avec des ions Ni^{2+} .

En effet, le mécanisme de luminescence persistante avec des ions Ni^{2+} n'est pas élucidé. Cependant, plusieurs hypothèses concernant le rôle des ions Ni^{2+} peuvent être émises dans le sens où ces ions peuvent :

- Engendrer la création de lacune d'oxygène afin de compenser les charges : $\text{Zn}^{2+}(\text{Ga}^{3+}_{1,985}\text{Ni}^{2+}_{0,015})\text{O}^{2-}_{3,9925} + \text{V}_\text{O}$.
- Être des pièges à trou : $\text{Ni}^{2+} + \text{h}^+ \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ ou des pièges à électrons : $\text{Ni}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^+$, la réduction étant sans doute plus probable (cf. Figure 5.5a).
- Créer des défauts d'anti-sites. En effet, en s'insérant préférentiellement dans les sites octaédriques de la structure l'insertion d'une quantité de gallium en site tétraédrique pourrait être favorisée.

La Figure 5.17 superpose les courbes de thermoluminescence obtenues pour des nanoparticules ZnGa_2O_4 dopées avec des ions Cr^{3+} ou des ions Ni^{2+} après excitation dans l'UV. Les deux courbes ont une allure très proche indiquant que les niveaux pièges dans ces deux composés sont très certainement semblables. Il semblerait donc que la dernière hypothèse qui consiste à dire que les ions Ni^{2+} favorisent l'insertion du Ga^{3+} en anti-site soit une hypothèse plus plausible comme dans le cas du gallate de zinc dopé Cr^{3+} .

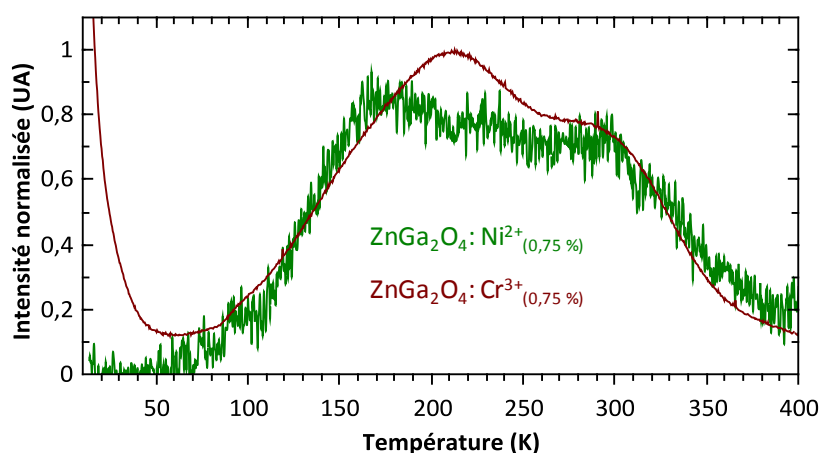


Figure 5.17 : Courbes de thermoluminescence normalisée de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 2 h à 800°C après 2 min d'excitation à 10 K ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) et de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ calcinées 2 h à 800°C après 2 min d'excitation à 10 K ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$).

II. Nouvelle matrice pour l'imagerie optique dans les fenêtres de transparence II et III

Les grenats d'yttrium et d'aluminium de formule $Y_3Al_5O_{12}$, désignés par l'acronyme YAG en anglais, sont des solides cristallins ayant une structure cubique. C'est l'une des trois phases de l'oxyde d'yttrium et d'aluminium avec la phase monoclinique ($Y_4Al_2O_9$) et pérovskite ($YAlO_3$). Le matériau pur ne présente pas d'application pour l'optique, mais quand il est dopé avec des ions terres rares en particulier, il peut être utilisé dans des lasers ou comme scintillateur. On peut citer par exemple :

- YAG :Nd³⁺ : les grenats dopés au néodyme (III) constituent le milieu amplificateur des lasers. Ce milieu amplificateur permet de compenser les pertes que subit la lumière au fur et à mesure qu'elle effectue des aller-retours dans la cavité optique. Les lasers YAG :Nd couvrent un large spectre d'émission centré dans le proche infrarouge à 1064 nm et sont parmi les lasers les plus répandus dans le monde.
- YAG :Ce³⁺ : les grenats dopés avec du cérium (III) qui émettent dans le jaune, présentent de nombreuses applications, en poudre comme luminophores ou en cristaux plus larges comme scintillateurs. On retrouve par exemple ces matériaux pour des applications LED blanche (superposé au InGaN qui émet dans le bleu afin d'obtenir de la lumière blanche) ou comme composé luminescent dans les lampes à vapeur de mercure ou les tubes cathodiques.

Le groupe du Pr. Tanabe à l'Université de Kyoto au Japon a développé des luminophores de type grenat synthétisés par voie solide présentant des propriétés de luminescence persistante très intéressantes. Il a été démontré que des grenats ayant une composition du type $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12} : Cr^{3+}$ ont des propriétés de luminescence persistante dans le rouge profond bien meilleures que le matériau $ZnGa_2O_4 : Cr^{3+}$ couramment utilisé. Ces meilleures propriétés de persistance sont attribuées à un piégeage/dépiégeage des électrons plus efficaces dans le grenat que dans le spinelle. En effet, la profondeur des pièges peut être ajustée en jouant sur la teneur en gallium comme illustré Figure 5.18. Ainsi, les meilleurs déclins, en intensité et en durée, sont obtenus pour la composition suivante : $Y_3Al_2Ga_3O_{12} : Cr^{3+}$.

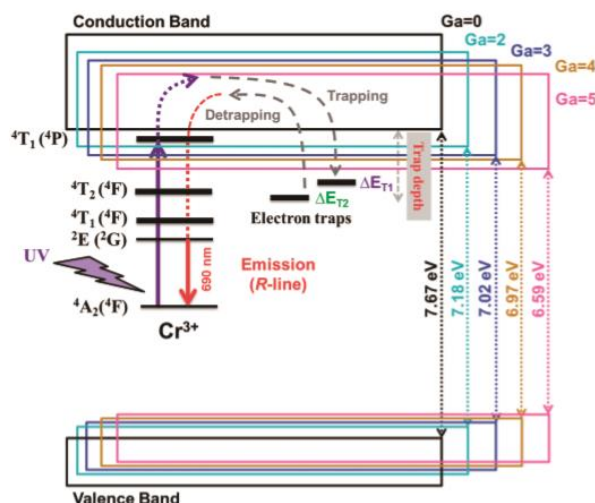


Figure 5.18 : Schéma illustrant les mécanismes de piégeage/dépiégeage dans les grenats du type $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Cr^{3+}$. Adapté de Xu et al.¹⁰.

Les grenats décrit ici ont une composition générale du type $\{A\}_3[B]_2(C)_3O_{12}$ où {A}, [B], et (C) représentent respectivement les cations en sites dodécaédrique, octaédrique et tétraédrique (Figure 5.19).

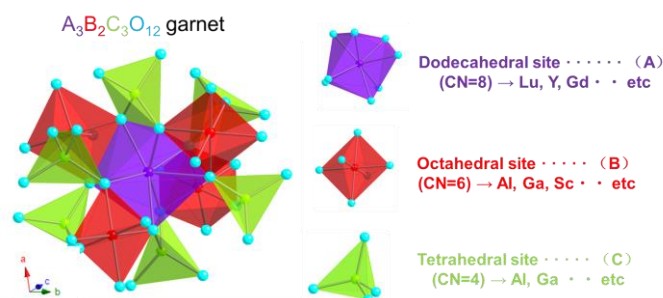


Figure 5.19 : Structure grenat. Adapté de J. Xu.

Plus récemment, ce même groupe a démontré qu'en modifiant le système de dopant et en ajoutant entre autres des terres rares, des propriétés de luminescence persistante peuvent être obtenues dans l'infrarouge. Avec du néodyme (III)¹¹ l'émission est à 880, 1064 et 1335 nm et en utilisant de l'erbium (III)¹² l'émission est entre 1450 et 1670 nm.

Dans cette partie nous étudierons dans un premier temps la synthèse de composés à l'échelle nanométrique avant de nous focaliser sur l'étude des grenats dopés Nd^{3+} et à l' Er^{3+} .

1. Synthèse de nanogrenat

a. État de l'art

La synthèse de grenat à l'échelle nanométrique est un point clé dans l'élaboration de ces luminophores. En effet plus la poudre obtenue sera de bonne qualité en termes de pureté, d'absence d'agglomération, ou d'homogénéité de taille..., plus le matériau obtenu sera performant. C'est pourquoi les travaux récents publiés concernent principalement l'obtention de grenat simple du type $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (dopé Nd^{3+} ou Ce^{3+}) et non de grenats mixtes par exemple $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{B}_x\text{O}_{12}$. En effet, l'ajout d'un cation peut compliquer la synthèse de nanoparticules. Dans la littérature, la coprécipitation est la voie principale d'obtention de nanogrenat. On peut aussi trouver des voies de synthèse par réaction solvothermale¹³, en milieu sel-fondu¹⁴⁻¹⁷, par méthode Pechini¹⁸, ou par hydrolyse forcée en présence d'urée¹⁹ mais elles ne seront pas détaillées ici.

Le contrôle de la précipitation (pH, base...) des différents précurseurs cationiques est un point déterminant dans la synthèse de particules de grenat. En effet il faut éviter la formation de phases secondaires du type YAM (phase monoclinique de l'oxyde d'yttrium et d'aluminium, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) et YAP (phase pérovskite de l'oxyde d'yttrium et d'aluminium, YAlO_3).

Dans leurs travaux publiés en 2005 Su *et al.*²⁰ montrent qu'en précipitant les précurseurs nitrates d'yttrium et d'aluminium dans l'ammoniaque suivi d'un traitement thermique on peut obtenir une phase grenat pure. Durant l'étape de précipitation le pH, est gardé constant entre 8 et 9. Après une heure de vieillissement, le précipité est lavé puis séché avant l'étape de calcination (chauffage pendant 2 h à différentes températures).

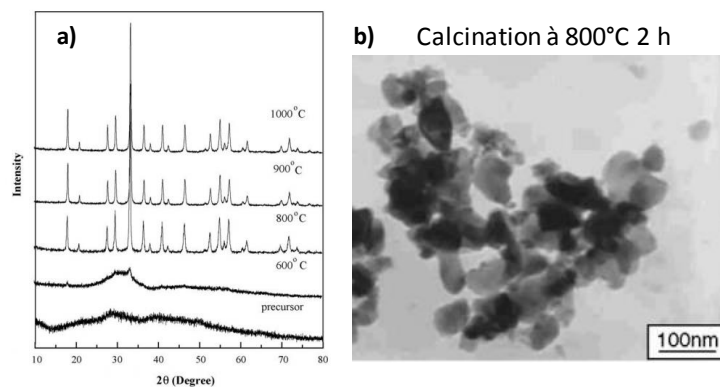


Figure 5.20 : a) DRX correspondant au précurseur de grenat calciné à différentes températures ; b) MET correspondant à une calcination à 800°C pendant 2 h. Adapté de Su *et al.*²⁰.

D'après les diffractogrammes de RX (Figure 5.20a), dès un traitement thermique à 800°C une phase grenat pure est observée et la taille des particules est de l'ordre de 40 à 50 nm (Figure 5.20b). En augmentant la température la taille des grains augmente et un début de frittage est observé à 1000°C.

De leur côté Marlot *et al.*²¹ ont utilisé du bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3) pour faire précipiter les précurseurs nitrates d'yttrium et d'aluminium. Grâce à une étude des diffractogrammes des rayons X, l'évolution du précurseur (obtenu grâce à une précipitation à pH 7,3 et avec un vieillissement de 30 min) au cours de la calcination peut être suivie (Figure 5.21). Le précurseur, amorphe, cristallise premièrement sous la forme hexagonale YAP, puis en augmentant la température et le temps de calcination il se décompose et la phase cubique YAG se forme. À 1100°C et pour un chauffage de 10 min la phase grenat est obtenue et les particules ont une taille de 30 nm. La formation de cette phase intermédiaire pérovskite est attribuée à la présence d'hétérogénéités locales. Le pH joue aussi un rôle clé, et des valeurs trop élevées conduisent à des précurseurs riches en yttrium.

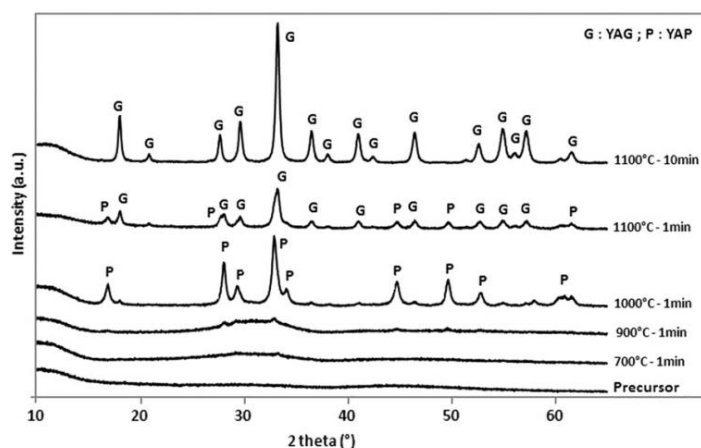


Figure 5.21 : Évolution du précipité (pH 7,3 – vieillissement de 30 min) suivi par diffraction de RX. Adapté de Marlot *et al.*²¹.

La dernière étude présentée ici propose de comparer les deux bases précédemment utilisées : l'ammoniaque et le bicarbonate d'ammonium²². Comme dans les études précédentes, les précurseurs sont ajoutés à la solution de base puis le pH est ensuite ajusté à la valeur désirée. Dans les deux cas, une phase grenat est obtenue après calcination à 1000°C pendant 30 min. La nature de la base joue un rôle clé dans la synthèse des nanoparticules puisque l'utilisation d'ammoniaque (pH 9) conduit à des nanoparticules plus agglomérées que celles précipitées avec le bicarbonate d'ammonium, NH_4HCO_3 (pH 7 – 6,5). Les particules obtenues avec le NH_4HCO_3 sont donc pures et mieux dispersées à conditions d'utiliser la concentration optimale de base. En effet, une concentration de 0,5 M permet d'obtenir un

précurseur amorphe. Avec une étape de traitement thermique à 1000°C pendant 2 h la phase grenat voulue est obtenue, et ce quel que soit le précurseur utilisé (nitrates ou chlorures). Une concentration de 1,5 M conduit, après calcination, à une phase grenat et aussi à une phase pérovskite traduisant une distribution hétérogène des cations lors de la précipitation.

Ces trois publications montrent bien l'importance de l'étape de précipitation dans la synthèse de nanogrenats. Le choix de la base ainsi que le pH de précipitation sont aussi des paramètres importants à contrôler pour permettre l'obtention de la phase voulue. Dans la suite de cette partie la synthèse par coprécipitation de grenat sera présentée puis dans un deuxième temps la synthèse assistée par chauffage micro-onde sera développée.

Le travail d'optimisation de la synthèse des grenats à l'échelle nanométrique s'effectue avec la composition la plus simple, c'est-à-dire celle incluant uniquement du chrome (III) comme dopant. Les nanoparticules obtenues étant bien plus grosses que les nanoparticules de ZnGa_2O_4 , les propriétés optiques de ces matériaux n'ont pas été étudiées hormis les déclins de luminescence persistante et l'étude pour des applications d'imagerie optique *in vivo* n'a pas été poussée plus loin.

b. Synthèse par coprécipitation

Les nanoparticules de grenat $\text{Y}_3\text{Al}_{1,99}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}_{0,01}$ sont synthétisées par coprécipitation suivie d'un traitement thermique. Les poudres obtenues sont analysées par diffraction des rayons X pour suivre la formation de la phase grenat. La poudre obtenue par la précipitation est appelée précurseur et est notée P.

Protocole : 2,0 mmol de chlorure d'yttrium (III) hexahydrate, 2,0 mmol de chlorure de gallium, 1,3 mmol de chlorure d'aluminium (III) hexahydrate et 0.007 mmol de chlorure de chrome (III) hexahydrate sont dissous dans 10 mL. Le pH de la solution obtenue est ajusté à 9 avec une solution d'ammoniaque à 28 %. Le précipité est laissé sous agitation. Deux durées de vieillissement sont testées : 1 h et 24 h. Le précipité est ensuite lavé par centrifugation jusqu'à un pH neutre avec de l'eau distillée puis séché sous flux d'air pendant 1 nuit. Après broyage, la poudre est calcinée à différentes températures avec différentes durées (600°C – 2 h, 800°C – 2 ou 4 h, 1000°C – 2 h).

Le suivi par diffraction des rayons X (Figure 5.22) permet de voir l'évolution du précurseur au fur et à mesure de la calcination suivant la durée de vieillissement. Dans les deux cas l'évolution est similaire. Le composé obtenu après la précipitation est amorphe, puis avec l'augmentation de la température à 600°C il commence à cristalliser. Dès un traitement

thermique de 2 h à 800°C, une phase grenat pure est obtenue. En augmentant la durée (800°C, 4 h) ou la température (1000°C, 2 h) de la calcination on n'observe pas de démixtion ni d'apparition de phase secondaire du type pérovskite ou monoclinique. Cette méthode de synthèse permet donc d'obtenir de façon simple et rapide une structure grenat en calcinant à basse température (à partir de 800°C pendant 2 h, contre 1600°C pendant 10 h pour des céramiques synthétisées par voie solide ¹⁰). Le temps de vieillissement du précipité n'ayant pas d'impact sur la formation de la phase grenat, un temps de 1 h a été retenu pour la suite de l'étude.

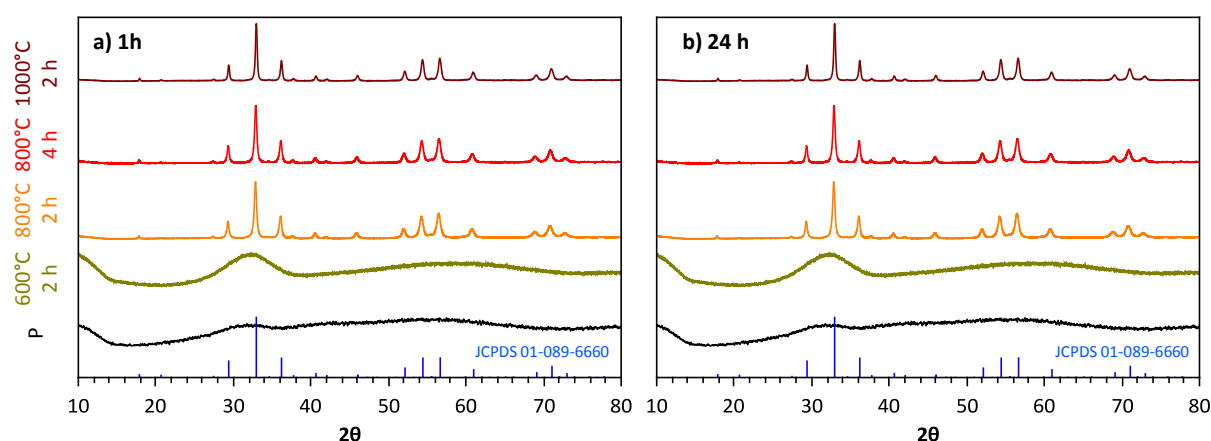


Figure 5.22 : Diffractogrammes de RX montrant l'évolution du précurseur (P) en fonction de la température et de la durée de calcination par diffraction des rayons X pour un précipité vieilli a) 1 h ; b) 24 h.

Pour une même structure, d'une stœchiométrie à l'autre le paramètre de maille évolue. Ainsi, par exemple, on a : $a = 12,2123 \text{ \AA}$ pour $\text{Y}_3\text{AlGa}_4\text{O}_{12}$, $a = 12,1552 \text{ \AA}$ pour $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, $a = 12,0926 \text{ \AA}$ pour $\text{Y}_3\text{Al}_3\text{Ga}_2\text{O}_{12}$, $a = 12,0432 \text{ \AA}$ pour $\text{Y}_3\text{Al}_4\text{GaO}_{12}$ d'après les fiches JCPDS correspondantes. La diminution du paramètre de maille se traduit sur le diffractogramme par un décalage des pics de diffraction vers les 2θ les plus grands.

Ainsi, en superposant les diffractogrammes théoriques à celui obtenue après une calcination à 1000°C pendant 2 h on confirme que la composition obtenue est la composition souhaitée $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (Figure 5.23). Le pH de 9 utilisé pour la coprécipitation des différents cations est donc optimal.

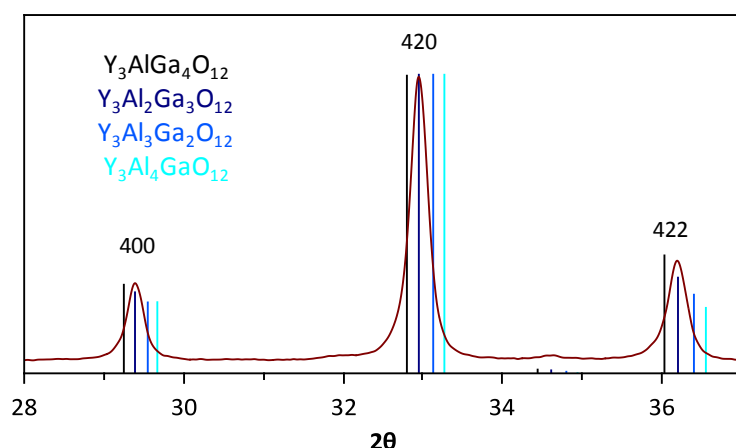


Figure 5.23 : Comparaison du diffractogramme de RX du composé $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$ synthétisé par coprécipitation et calciné 2 h à $1000^\circ C$ par rapport à celui de $Y_3AlGa_4O_{12}$ (Fiche JCPDS n°01-089-6661), de $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Fiche JCPDS n°01-089-6660), de $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$ (JCPDS n°01-089-6659), et de $Y_3Al_4GaO_{12}$ (JCPDS n°01-089-6658).

Afin de choisir la condition optimale de calcination, les propriétés de luminescence persistante ont été analysées (Figure 5.24). Après 2 min d'excitation UV (254 nm), le précurseur ne présente pas de propriétés de luminescence persistante. En augmentant la température de calcination la qualité de persistance du composé augmente (plus intense et plus long). Les particules calcinées à $1000^\circ C$ pendant 2 h présentent les meilleures propriétés de luminescence persistante.

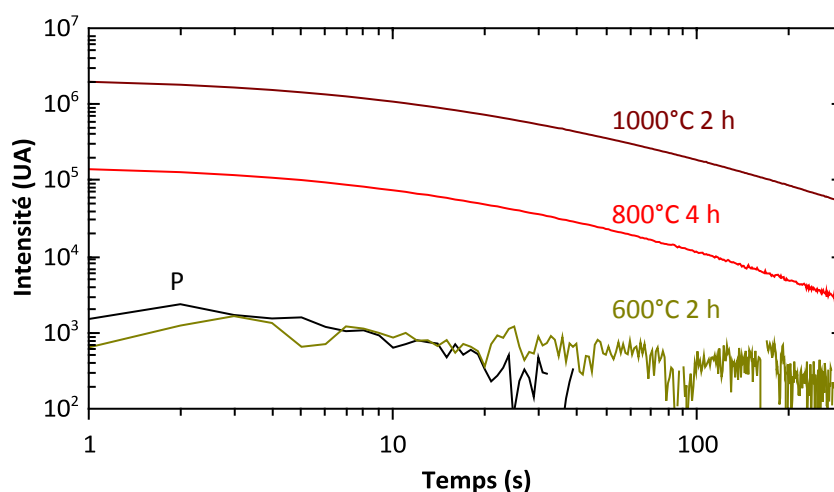


Figure 5.24 : Déclin de la luminescence persistante de $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Cr^{3+}$ enregistré 5 s après 2 min d'excitation UV ($\lambda_{ex} = 254$ nm) en fonction des conditions de calcination.

L'analyse des clichés de microscopie électronique (Figure 5.25) permet de comprendre l'origine de ces différences de propriétés de luminescence. En calcinant à $600^\circ C$, on obtient des nanoparticules polydisperses (faibles propriétés de luminescence). En augmentant la température de calcination les particules commencent à fritter et à perdre leur

taille nanométrique expliquant les meilleures propriétés de luminescence (objet d'environ 200 nm).

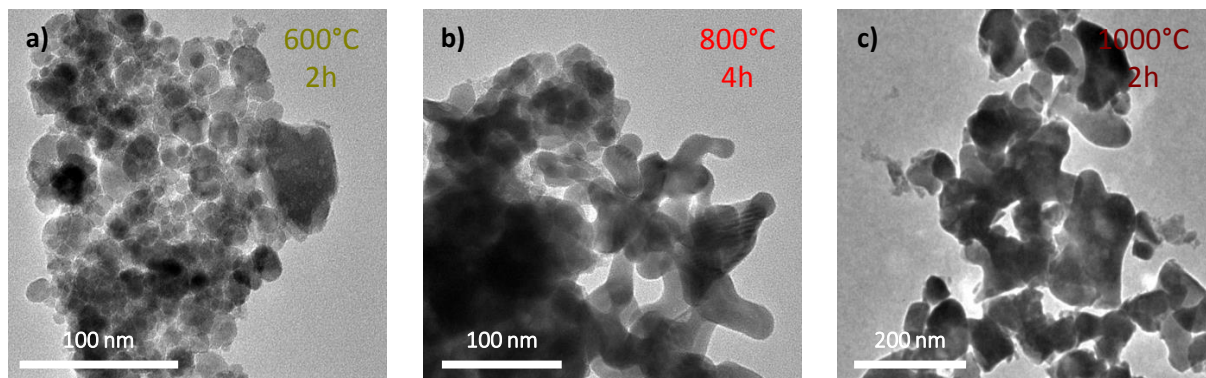


Figure 5.25 : Images MET de $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Cr^{3+}$ en fonction des conditions de calcination : a) 600°C 2h ; b) 800°C 4h ; c) 1000°C 2h.

Cette voie de synthèse par coprécipitation (pH 9, ammoniacque) permet d'obtenir après calcination (1000°C, 2 h) une structure grenat cubique avec la stœchiométrie voulue ($Y_3Al_2Ga_3O_{12}$) et des propriétés de luminescence persistante intéressantes. Cependant, avec la calcination les particules frittent et on obtient des objets de formes et de tailles hétérogènes. Afin d'obtenir des nanogrenats de taille et de morphologie contrôlées, la synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde est utilisée.

c. Synthèse assistée par chauffage micro-onde

Dans le deuxième chapitre de cette thèse, il a été montré que la synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde permettait de synthétiser de façon simple et rapide des nanoparticules de $ZnGa_2O_4$ de structure spinelle. Avec un traitement thermique post-synthèse le déclin de luminescence persistante est suffisamment intense pour réaliser de l'imagerie optique *in vivo*. Pour synthétiser les nanogrenats mixtes $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$ la même stratégie est adoptée : coprécipitation (protocole identique à celui présenté dans la partie précédente), chauffage sous irradiation micro-onde puis calcination.

Contrairement à la synthèse du gallate de zinc, la synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde ne permet pas dans le cas des grenats d'obtenir directement la phase voulue (Figure 5.26). La phase obtenue ne correspond à aucune phase connue (YAP, YAM, oxyde ou oxyhydroxyde d'aluminium, yttrium ou gallium, ou encore un mélange d'un de ces deux ou trois éléments).

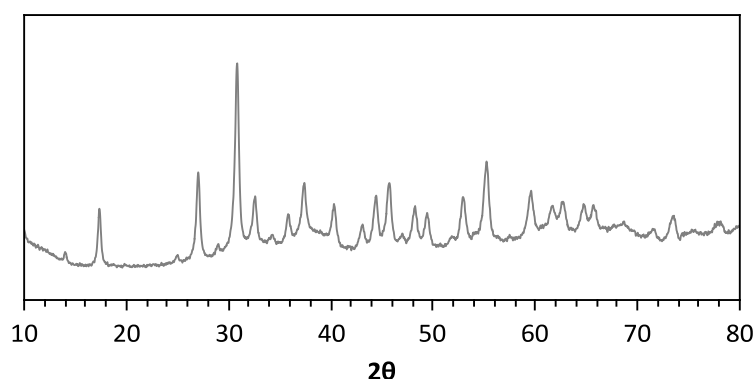


Figure 5.26 : Diffractogramme de RX du précurseur obtenu après synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde (200°C, 1 h).

D'autres températures de chauffage (100°C) et d'autres temps de réaction à 200°C (15 min et 30 min) ont été testés afin d'étudier la formation de cette phase. Les résultats des diffractogrammes des rayons X sont présentés Figure 5.27. Quelles que soient les conditions testées, la même phase est obtenue. A 100°C, celle-ci semble moins bien cristallisée (pics de diffraction moins intenses et moins bien définis). A 200°C, le temps de synthèse ne semble pas avoir d'influence puisqu'on obtient la même phase. Pour obtenir la phase grenat, un test a été effectué en utilisant l'éthylène glycol comme solvant (ce qui permet de chauffer à 280°C), mais une fois encore la phase n'était pas celle escomptée.

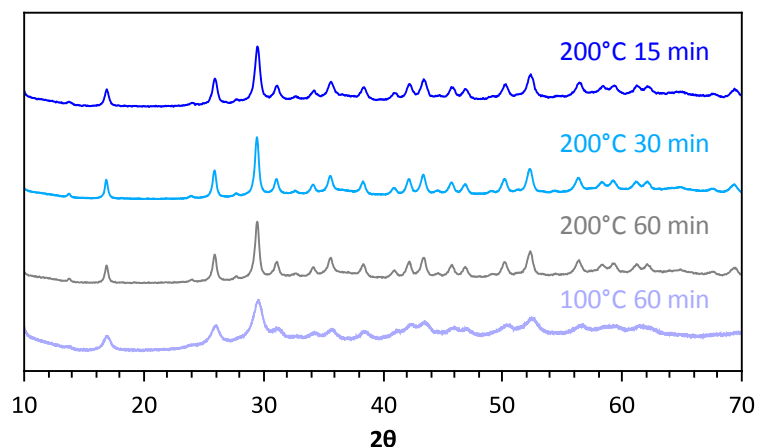


Figure 5.27 : Diffractogrammes de RX du précurseur obtenu après synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde suivant différentes conditions de température et de temps de synthèse.

Cependant, l'avantage de la synthèse par chauffage micro-onde est visible sur les images en microscopie électronique (Figure 5.28) : le matériau obtenu présente une organisation à l'échelle nanométrique. Des particules d'une centaine de nanomètres peuvent ainsi être synthétisées. Une phase semblant amorphe est présente autour de certaines particules (Figure 5.28a). Afin de retirer cette couche, les nanoparticules sont lavées une

première fois après la synthèse avec de l'acide chlorhydrique 0,01 M avant d'être lavées avec de l'eau jusqu'à revenir à un pH neutre. L'étape de lavage permet de retirer cette phase amorphe présente autour des nanoparticules (Figure 5.28b).

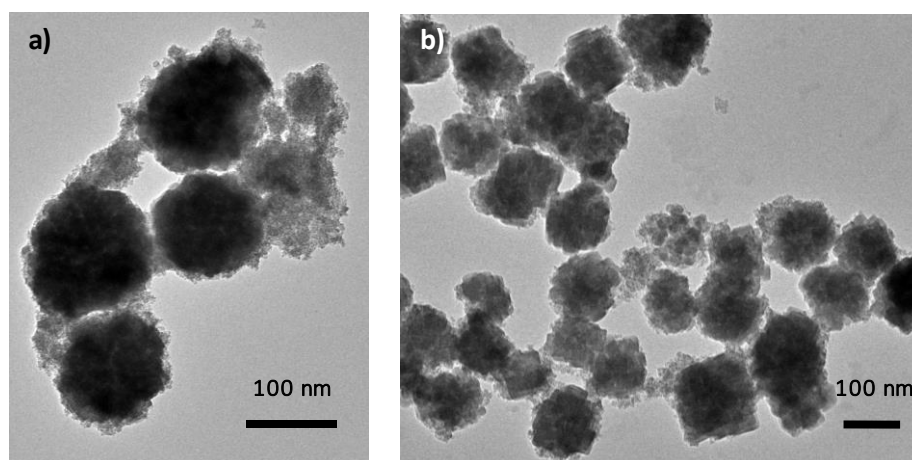


Figure 5.28 : Images MET du précurseur de grenat $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ après synthèse micro-onde (200°C , 1 h) a) Lavage à l'eau ; b) Lavage à l'acide chlorhydrique 0,01 M.

Comme dans le cas de la coprécipitation l'étude de la formation de la phase grenat est suivie par diffraction des rayons X (Figure 5.29). Les particules calcinées sont issues du précurseur obtenu après synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde à 200°C pendant 1 h suivi d'un lavage à l'acide chlorhydrique (0,01 M).

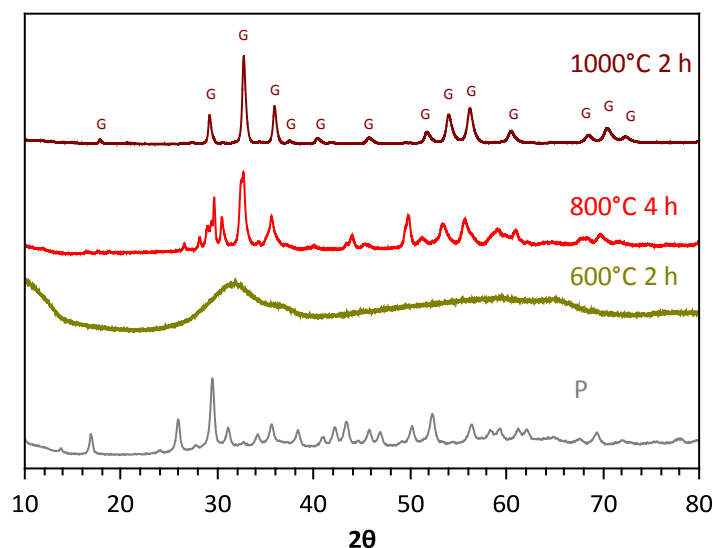


Figure 5.29 : Suivi de l'évolution de la structure cristalline du précurseur (P) obtenu par synthèse hydrothermale assistée par micro-onde (200°C , 1 h, lavage HCl 0,01 M) en fonction de la température et de la durée de calcination par diffraction de RX. Le symbole G indique la phase grenat.

En calcinant le précurseur à 600°C, le solide obtenu est une phase amorphe, qui à partir de 800°C commence à cristalliser dans la phase grenat. Les pics n'appartenant pas à la phase grenat ne correspondent à aucune des phases du type YAP, YAM, oxyde ou oxyhydroxyde d'aluminium, yttrium ou gallium, ou encore à aucun mélange d'un de ces deux ou trois éléments. Après un traitement thermique de 1000°C pendant 2 h, les particules $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ cristallisent dans la phase grenat cubique voulue.

Avec l'étape de calcination, la morphologie et la taille du précurseur sont conservées même avec une température de calcination de 1000°C (Figure 5.30). Contrairement à la synthèse par coprécipitation, on n'observe que peu de frittage des particules et la taille reste d'une centaine de nanomètres (Figure 5.31).

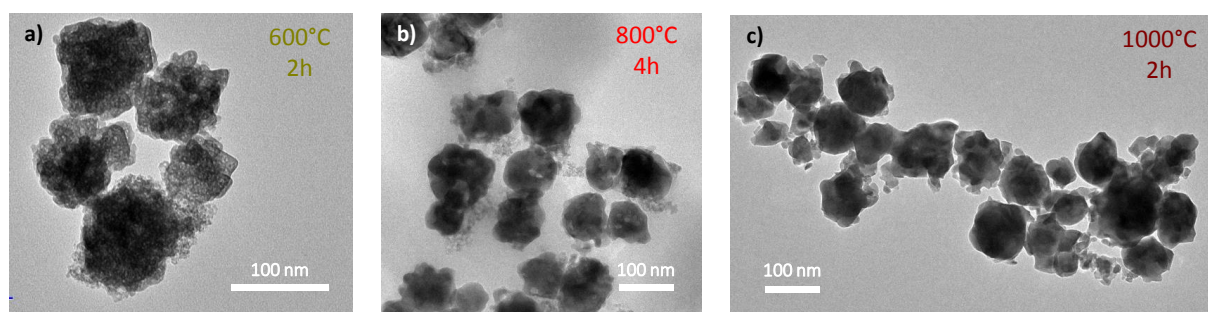


Figure 5.30 : Images MET de grenat $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ après calcination à a) 600°C 2 h ; b) 800°C 4 h ; c) 1000°C 2 h.

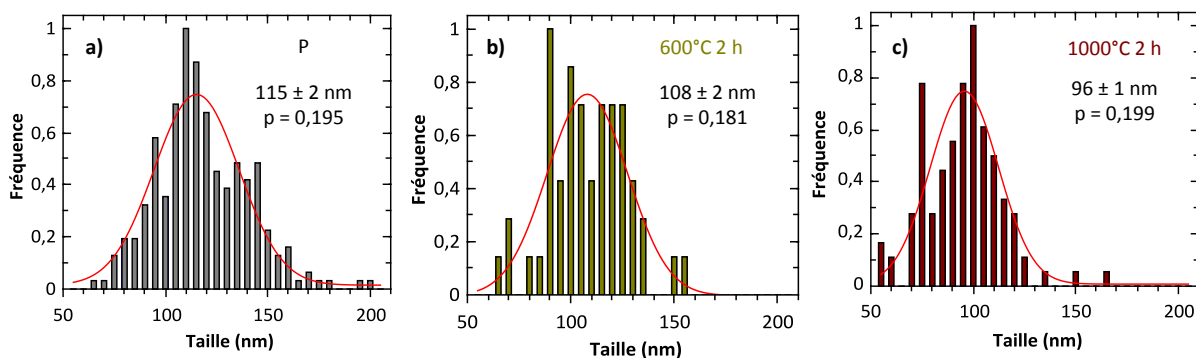


Figure 5.31 : Distributions en taille du précurseur a) après synthèse micro-onde ; b) après calcination à 600°C 2h ; c) après calcination à 1000°C 2 h.

Contrairement à la coprécipitation, la synthèse assistée par chauffage micro-onde permet la nucléation rapide des particules et conduit à une organisation sous forme sphérique dès l'étape de synthèse du précurseur qui est conservée avec la calcination.

Cependant la stœchiométrie de la phase obtenue n'est pas la phase $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ escomptée. La phase synthétisée est une phase riche en gallium, voisine de la stœchiométrie

du composé $Y_3AlGa_4O_{12}$ (confirmé par DRX, Figure 5.32a et par analyse chimique, Figure 5.32b). La phase secondaire (observée en microscopie, Figure 5.28a) présente lors de la synthèse du précurseur est donc certainement une phase riche en aluminium qui est éliminée lors du lavage à l'acide chlorhydrique. Cette même synthèse a donc été testée à différents pH (6, 7, 8, 9 et 10) mais les grenats obtenus dans ces différents cas sont toujours déficitaires en aluminium.

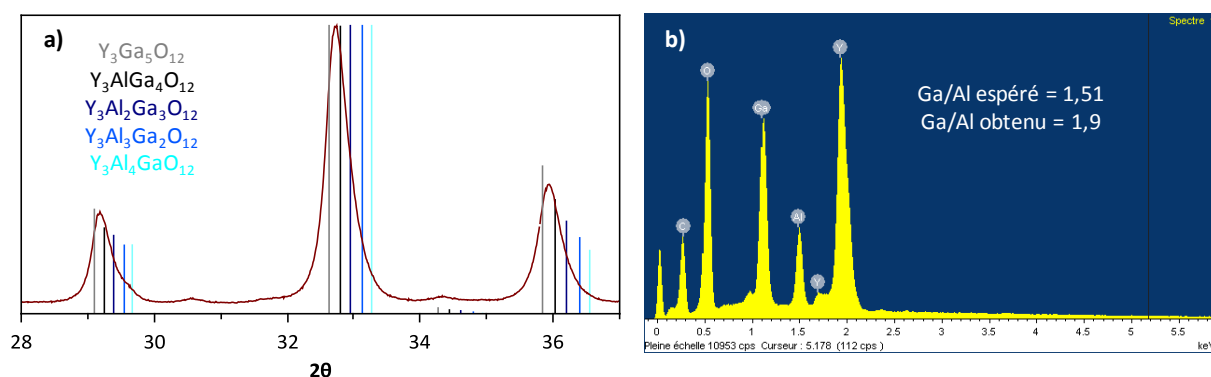


Figure 5.32 : Étude de la stœchiométrie par a) Diffractogramme de RX ; b) MEB-EDX.

d. Bilan

Afin de comparer les différentes voies de synthèse, les déclin de luminescence persistante sont comparés Figure 5.33.

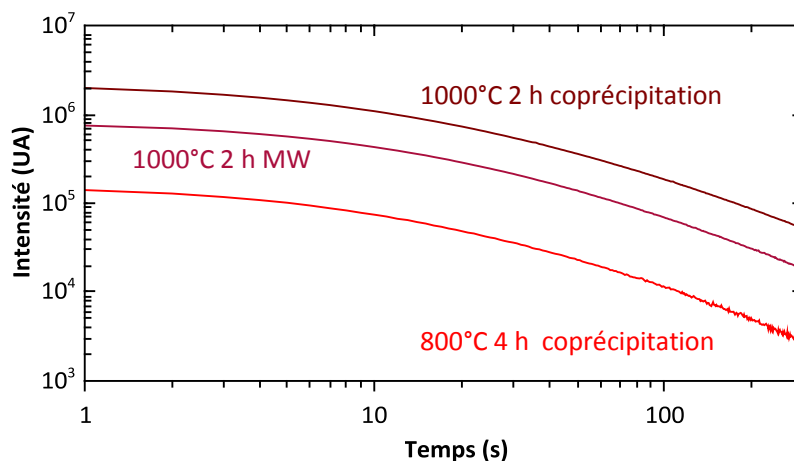


Figure 5.33 : Déclin de la luminescence persistante de $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Cr^{3+}$ enregistré 5 s après 2 min d'excitation UV ($\lambda_{ex} = 254$ nm) en fonction des conditions de synthèse et de calcination.

Les nanoparticules synthétisées par voie micro-onde et calcinées à 1000°C pendant 2 h ont un déclin plus intense et plus long que les particules obtenues par coprécipitation et calcinées à 800°C 4 h, mais sont inférieures à celles obtenues par coprécipitation et recuit à

1000°C. En revanche, contrairement aux nanoparticules obtenues par synthèse assistée par chauffage micro-onde, les particules obtenues par coprécipitation ne sont pas de taille nanométrique.

Pour la suite des expériences, le choix a donc été fait de travailler avec des nanoparticules de taille et de morphologie contrôlées afin de pouvoir poursuivre l'étude jusqu'au essai *in vivo*. Le protocole retenu pour la synthèse de nanogrenat émettant dans la deuxième et la troisième fenêtre de transparence des tissus est donc celui de la synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde suivi d'une calcination à 1000°C 2 h, bien que la stœchiométrie des matériaux ne soit pas la bonne.

Protocole : Les différents précurseurs chlorés d'yttrium, d'aluminium, de gallium et de dopant sont dissous à 10 mL d'eau. Le pH est ajusté à 9 avec de l'ammoniaque 28 %. La solution obtenue est transférée dans un réacteur micro-onde scellé et chauffée à 200°C (8 min de montée en température) (micro-onde Synthos 3000, Anton Paar). Le composé obtenu est lavé par centrifugation avec de l'acide chlorhydrique 0,01 M puis avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Les particules sont ensuite séchées sous flux d'air pendant 1 nuit puis broyées et calcinées à 1000°C pendant 2 h.

2. Nanogrenats dopés avec du néodyme (III) et avec de l'erbium (III) pour l'imagerie dans la deuxième et la troisième fenêtre de transparence des tissus

a. Matériau massif et mécanisme de luminescence persistante

Les matériaux massifs fournis par le Pr. Tanabe ont pour composition $\text{Y}_{2,955}\text{Ce}_{0,015}\text{Nd}_{0,03}\text{Al}_{1,999}\text{Cr}_{0,001}\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ¹¹ et $\text{Y}_{2,925}\text{Ce}_{0,015}\text{Er}_{0,06}\text{Al}_{1,999}\text{Cr}_{0,001}\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ¹² et sont synthétisés par voie solide (pastille de 20 mm de diamètre, 2 mm d'épaisseur frittée à 1600°C sous air pendant 24 h).

Ces luminophores présentent des propriétés de luminescence persistante (Figure 5.34a et Figure 5.34b) pendant plusieurs heures après excitation dans le bleu (460 nm) à la fois dans le visible (émission du cérium), dans le rouge profond (émission du chrome) et dans le proche infrarouge (émission du néodyme ou de l'erbium). Les ions Nd^{3+} émettent dans la deuxième fenêtre de transparence des tissus et les ions Er^{3+} dans la troisième.

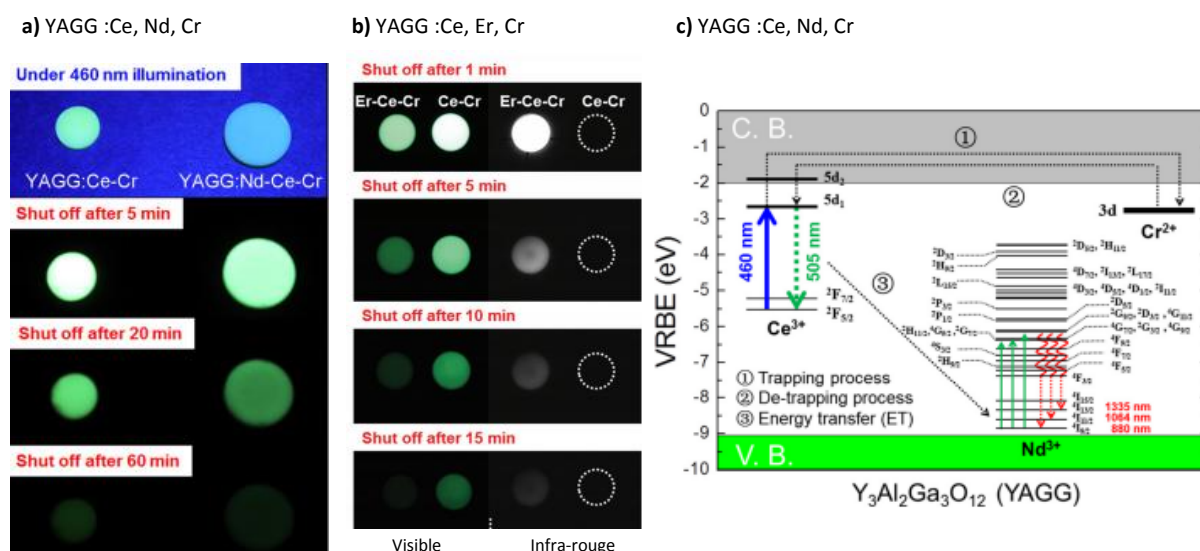


Figure 5.34 : a) Imagerie optique de céramique de $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ codopée Ce^{3+} , Nd^{3+} et Cr^{3+} sous excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 460 \text{ nm}$) puis après avoir coupé la source d'excitation ; b) Céramique de $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ codopée Ce^{3+} , Er^{3+} et Cr^{3+} après avoir coupé 5 min d'excitation ($\lambda_{\text{ex}} = 455 \text{ nm}$) ; c) Proposition de mécanisme de luminescence persistante. Adapté de Xu et al.^{11,12}.

Le mécanisme de luminescence persistante proposé est résumé dans la Figure 5.34c est le même dans le cas du néodyme et de l'erbium. Après excitation dans le bleu les ions Ce^{3+} sont excités de leur niveau fondamental ($^2\text{F}_{5/2}$) vers le plus bas des niveaux 5d, proche de la bande de conduction. L'électron excité peut être piégé au voisinage de l'ion Cr^{3+} (étape 1). Les phénomènes de recombinaison et de dépiégeage conduisent à l'émission (raie large) du Ce^{3+} par relaxation radiative ($5\text{d}_1 \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$, $^2\text{F}_{7/2}$) (étape 2). Simultanément, il y a transfert d'énergie aux ions terre rare (Nd^{3+} ou Er^{3+}) présents dans la structure (étape 3). Ce transfert d'énergie donne lieu à la rapide relaxation multi-phonons jusqu'au niveau $^4\text{F}_{3/2}$ puis à l'émission (raies fines) du Nd^{3+} $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$. On peut donc obtenir de la luminescence persistante par transfert d'énergie.

A l'échelle nanométrique, le mécanisme de luminescence persistante ne sera pas rediscuté et seules les propriétés de photoluminescence et de luminescence persistante seront étudiées. Les caractérisations optiques ont été réalisées lors de mon séjour en 2016 dans le laboratoire du Pr. Tanabe à l'Université de Kyoto au Japon sur des composés élaborés par synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde suivi d'un traitement thermique à 1000°C pendant 2 h.

b. Propriétés optiques

Le spectre de photoluminescence des nanogrenats codopés $\text{Ce}^{3+}_{(0,5\%)}$, $\text{Nd}^{3+}_{(1\%)}$, $\text{Cr}^{3+}_{(0,1\%)}$ a été mesuré avec un monochromateur, un détecteur au silicium pour la région entre 400 et 800 nm et un détecteur InGaAs pour la région entre 800 et 1600 nm. La source d'excitation utilisée est un laser à 442 nm. Les spectres ont été calibrés avec une lampe halogène afin de pouvoir comparer les deux régions. La Figure 5.35 résume le dispositif utilisé. Pour les nanogrenats codopés $\text{Ce}^{3+}_{(0,5\%)}$, $\text{Er}^{3+}_{(2,1\%)}$, $\text{Cr}^{3+}_{(0,1\%)}$, seule l'émission des ions Er^{3+} a été enregistrée et la source d'excitation utilisée est une LED 455 nm 1 W.

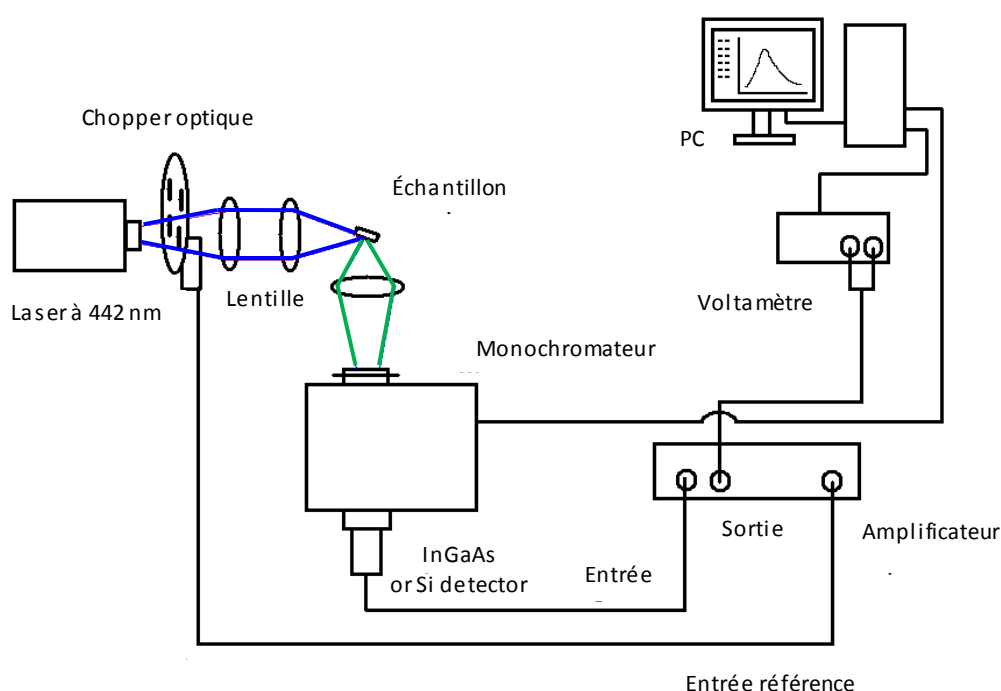


Figure 5.35 : Dispositif optique pour réaliser un spectre de photoluminescence. Adapté de J. Xu.

Le spectre de photoluminescence (Figure 5.36) est composé de plusieurs bandes dues à la présence des trois codopants :

- Ce^{3+} : large bande couvrant une partie la région du visible centrée à 505 nm : transition f-d du cérium (III) du niveau 5d le plus bas ($5d_1$) au niveau fondamental 4f.
- Cr^{3+} : émission de faible intensité centrée à 695 nm correspondant à la transition ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$.

- Suivant la terre rare utilisée comme codopant : pour l'ion Nd^{3+} : bandes fines aux alentours de 880, 1064 et 1335 nm correspondant aux transitions f-f du néodyme (III) : $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ ou pour l'ion Er^{3+} : bande composite due à la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ centrée à 1550 nm.

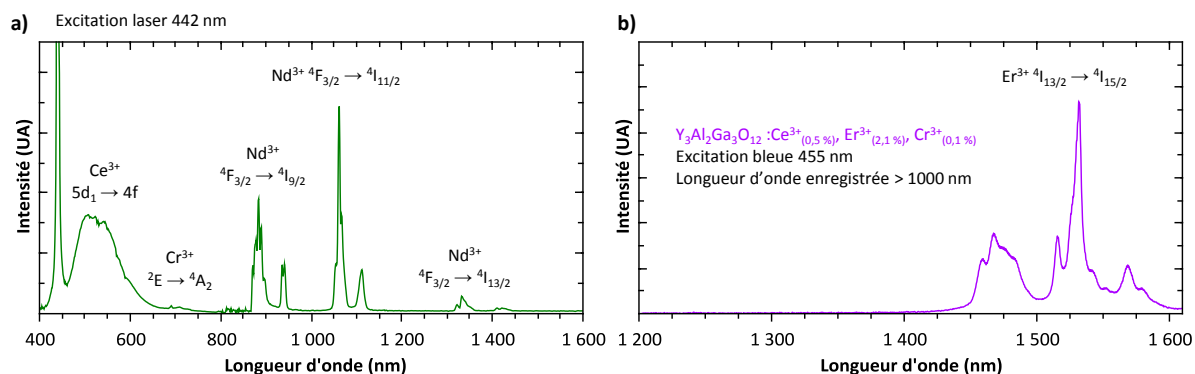


Figure 5.36 : Spectres de photoluminescence de nanoparticules de
a) $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Nd}^{3+}_{(1\%)}, \text{Cr}^{3+}_{(0,1\%)}$ sous excitation laser ($\lambda_{\text{ex}} = 442 \text{ nm}$) ;
b) $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Er}^{3+}_{(2,1\%)}, \text{Cr}^{3+}_{(0,1\%)}$ sous excitation LED ($\lambda_{\text{ex}} = 455 \text{ nm}$).

Le reste de l'étude se focalise sur les nanogrenats codopés $\text{Ce}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Nd}^{3+}_{(1\%)}, \text{Cr}^{3+}_{(0,1\%)}$. Les trois codopants utilisés présentent des propriétés de luminescence persistante : le Ce^{3+} dans le visible, le Cr^{3+} dans le rouge profond (avec une faible intensité) et le Nd^{3+} dans le proche infrarouge. Comme l'application visée dans ce cas est l'imagerie optique dans la deuxième fenêtre de transparence des tissus, seule la luminescence persistante du néodyme est mesurée. Le déclin obtenu est présenté Figure 5.37.

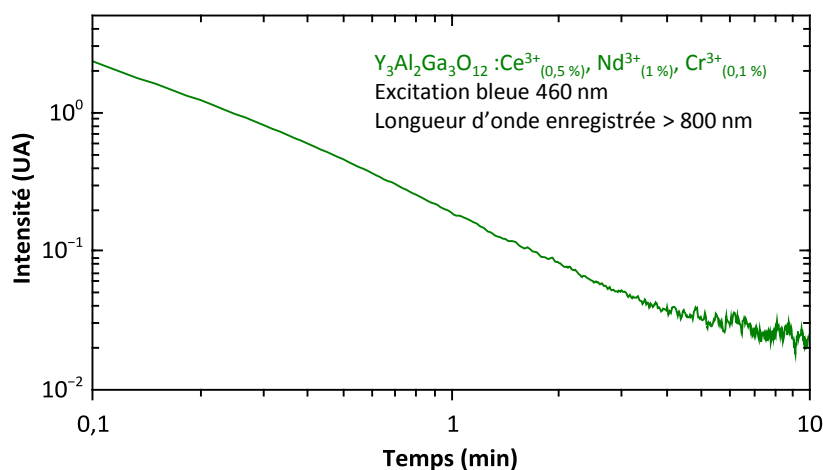


Figure 5.37 : Déclin de la luminescence persistante enregistré après 5 min d'excitation avec une lampe Xe (filtre passe bande 460 nm) de nanoparticules de $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Nd}^{3+}_{(1\%)}, \text{Cr}^{3+}_{(0,1\%)}$.

Après excitation dans le bleu, la luminescence persistante du néodyme peut être enregistrée pendant une dizaine de minutes. Cependant, dans le matériau massif ce déclin peut être enregistré pendant plusieurs centaines de minutes. Cette différence peut avoir deux origines :

- D'une manière générale les propriétés de luminescence persistante sont plus faibles à l'échelle nanométrique. En effet à l'échelle nanométrique, la surface des nanoparticules peut jouer un rôle sur la persistance puisque qu'elle favoriserait des chemins de désexcitation non-radiatif. En effet, la surface des nanoparticules est moins bien cristallisée et présente plus de défauts.
- D'autre part nous avons vu dans la partie II. 1. c. que la stœchiométrie des nanoparticules n'est pas celle donnant les meilleurs de résultats de luminescence persistante (phase déficiente en aluminium).

Ces deux effets peuvent donc expliquer que le déclin de la luminescence persistante ne dure qu'une dizaine de minutes.

c. Optimisation de la composition

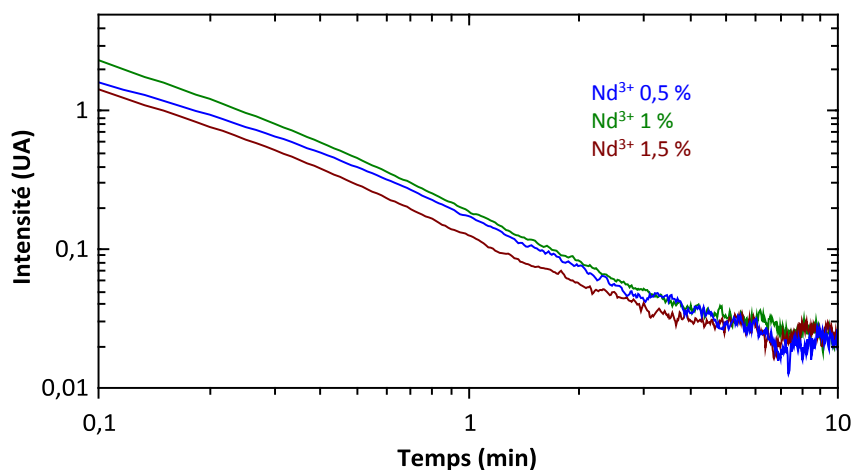


Figure 5.38 : Déclin de la luminescence persistante enregistré après 5 min d'excitation avec une lampe Xe (filtre passe bande 460 nm) de nanoparticules de $Y_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce^{3+}_{(0,5\%)}, Nd^{3+}_{(x\%)}, Cr^{3+}_{(0,1\%)}$.

Le ratio des dopants Ce^{3+}/Cr^{3+} à l'échelle micrométrique a déjà été étudié et optimisé dans diverses études²³⁻²⁵, en revanche, après discussion avec le groupe du Pr. Tanabe il s'est avéré que le taux de néodyme (III) n'avait pas été optimisé. Pour ce faire trois concentrations en néodyme ont été étudiées : 0,5 %, 1 % et 1,5 %. Les déclins de luminescence persistante

ont été enregistrés après 5 min d'excitation dans le bleu. D'après l'intensité initiale du déclin (Figure 5.38) la composition avec 1 % de néodyme (III) est bien la composition optimale.

Une autre piste a été envisagée pour améliorer les propriétés de luminescence persistante : l'ajout d'ions Yb^{3+} comme quatrième codopant. En effet si un transfert d'énergie se produit de l'ytterbium vers le néodyme, les propriétés de luminescence persistante de ce dernier pourraient être améliorées. Avec l'ajout d'ions Yb^{3+} , les propriétés de photoluminescence du Nd^{3+} sont diminuées (Figure 5.39) traduisant un transfert d'énergie inverse (néodyme $\rightarrow$ ytterbium). Les propriétés de luminescence persistante ne sont pas améliorées avec ce type de codopage puisque que le déclin dure moins d'une minute (non présenté ici).

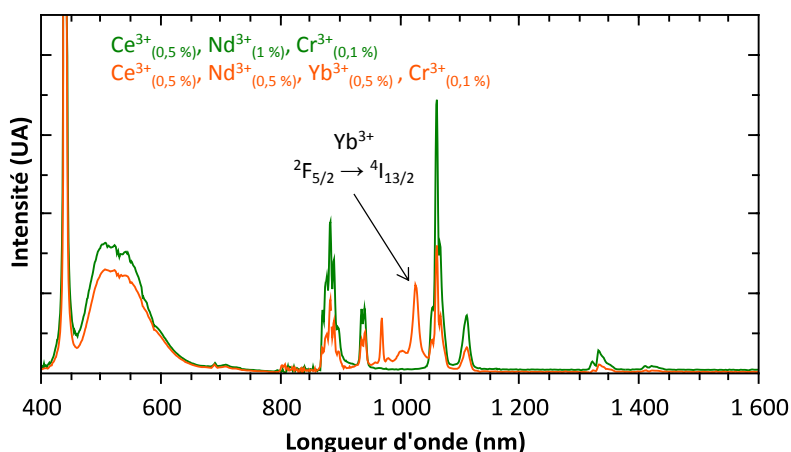


Figure 5.39 : Spectres de photoluminescence de nanoparticules de $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ en fonction des codopants utilisés.

La composition optimale pour réaliser de l'imagerie optique *in vivo* dans la deuxième fenêtre de transparence des tissus est donc la suivante : $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Nd}^{3+}_{(1\%)}, \text{Cr}^{3+}_{(0,1\%)}$.

III. Applications *in vivo*

Dans le but de s'équiper d'une caméra permettant de réaliser de l'imagerie optique dans la deuxième fenêtre de transparence des tissus, la plateforme d'imagerie du vivant de Paris Descartes a organisé le test de trois caméras équipées de détecteurs infrarouge InGaAs. Les nanomatériaux synthétisés et étudiés au cours de ce chapitre ont servi de référence pour cette étude. Dans une première partie les caractéristiques des différentes caméras sont présentées puis l'étude se focalise sur les gallates de zinc dopés au nickel (II) avant de s'intéresser aux grenats dopés néodyme (III) ou erbium (III). Pour réaliser les expérimentations un filtre passe-haut 1000 nm est placé au niveau du système de détection afin de couper toute émission provenant du visible. Les sources d'excitation utilisées sont des LED (1 W) de différentes longueurs d'onde d'émission (365, 455 et 625 nm).

1. Présentation des caractéristiques des différentes caméras

Le Tableau 5.3 présente les caractéristiques des trois différentes caméras InGaAs testées.

Caméra	Hamamatsu	Xenics	Princeton
Référence	C-12741-03	Xeva-1.7-320TE3	NIRvana640
Réponse	0,95 à 1,7 μm	0,9 à 1,7 μm	0,9 à 1,7 μm
Température refroidissement	+ 10°C	-50°C	-80°C
Refroidissement	Effet Peltier	Refroidissement par convection forcée	Effet Peltier
Taille pixel	20 x 20 μm	30 x 30 μm	20 x 20 μm
Nombre de pixel	640 x 512	320 x 256	640 x 512

Tableau 5.3 : Spécifications des différentes caméras testées.

Globalement, les caméras ont les mêmes caractéristiques, seule la température de refroidissement varie d'un modèle à l'autre. Ce paramètre est néanmoins un point clé car les systèmes refroidis permettent d'obtenir une meilleure sensibilité et un meilleur rapport signal/bruit.

En pratique, il a été difficile de comparer les résultats d'une caméra à l'autre puisque les prêts des caméras ont été de courte durée (pas ou peu d'optimisation des réglages) et les conditions d'acquisition suivant les modèles ne sont pas exactement les mêmes. De plus les conditions expérimentales n'ont pas été optimales car l'environnement n'était pas totalement isolé des rayonnements extérieurs, et les filtres non adaptés à la surface du détecteur.

Cependant ces tests permettent d'avoir une première idée de l'efficacité du détecteur, du rapport signal/bruit, etc... Les résultats présentés dans les parties suivantes ne s'intéresseront pas spécifiquement à comparer les caméras entre elles, mais plutôt à montrer le type d'expérimentation possible avec ces appareils.

2. $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$

a. Poudre et solution

Les nanoparticules sous forme de poudre et en solution peuvent être observées sous excitation continue à 365 nm (Figure 5.40a et Figure 5.40b). En solution (Figure 5.40b) la résolution n'est pas optimale car le reflet de la source d'excitation est visible dans l'épandeur. Ce problème pourrait être résolu en réalisant les expériences dans une chambre totalement hermétique à la lumière environnante.

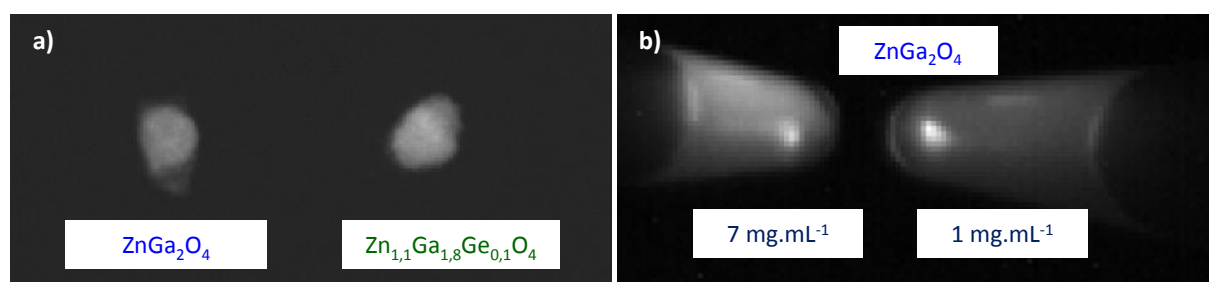


Figure 5.40 : Photoluminescence sous excitation à 365 nm de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 800°C 2 h : a) Sous forme de poudre, caméra Princeton ; b) En solution à deux concentrations différentes, caméra Hamamatsu.

Un déclin de luminescence persistante a pu être enregistré après 2 min d'excitation UV à 365 nm avec les caméras Xenics et Princeton. Dans le cas de la caméra Xenics (Figure 5.41a) le signal est toujours détecté après 5 min d'acquisition. Pour la caméra Princeton (Figure 5.41b), les paramètres d'acquisition n'étant pas optimaux, visuellement aucune émission n'est détectée, cependant un déclin peut être enregistré et au bout de 2 min le signal n'est pas revenu dans le bruit de fond.

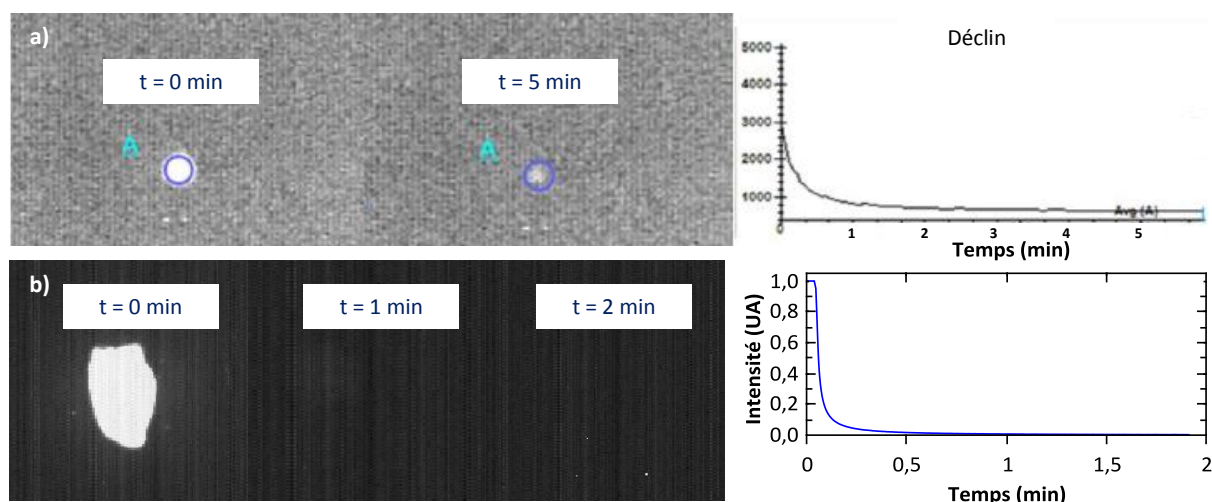


Figure 5.41 : Luminescence persistante de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 800°C 2 h après 2 min d'excitation à 365 nm enregistré avec a) la caméra Xenics ; b) la caméra Princeton.

En solution, aucun déclin de luminescence persistante n'a pu être enregistré. Ceci peut être attribué à un signal trop faible pour pouvoir être détecté.

b. Imagerie *in vivo*

Comme aucun déclin de luminescence persistante n'a pu être enregistré en solution, une injection par voie intraveineuse n'est pas possible. Les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ hydroxylées sont donc injectées en sous cutanée.

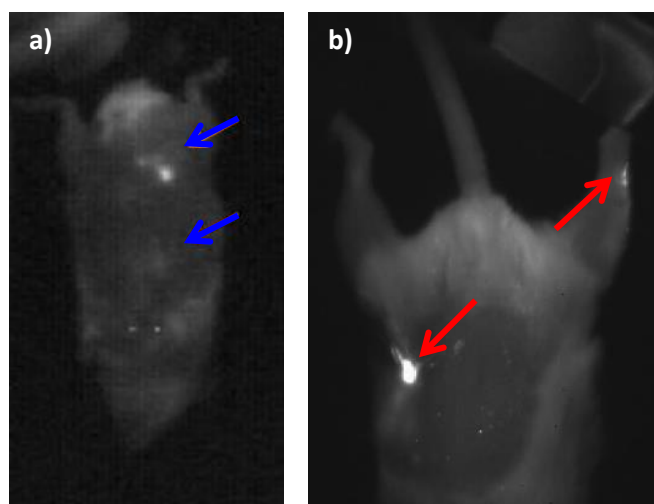


Figure 5.42 : Imagerie *in vivo* réalisée grâce à des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ calcinées 800°C 2 h, hydroxylées et injectées en sous cutané : a) sous excitation à 365 nm, caméra Xenics ; b) sous excitation à 625 nm, caméra Hamamatsu.

Du signal provenant de ces particules peut être observé après excitation UV à 365 nm (Figure 5.42a) et dans le rouge à 625 nm (Figure 5.42b). L'image obtenue avec la caméra

Princeton (Figure 5.42b) a une meilleure qualité et une meilleure résolution (cela se voit particulièrement au niveau du pelage de la souris).

Les nanoparticules hydroxylées ont aussi été injectées en intramusculaire mais aucun signal n'a pu être détecté en photoluminescence (test réalisé avec la caméra Xenics).

3. Grenats

a. Céramiques

Afin d'avoir des matériaux de référence ayant d'excellentes propriétés de luminescence persistante, des céramiques synthétisées par J. Xu dans le laboratoire de Pr. Tanabe à l'université de Kyoto ont été utilisées pour une partie de l'étude. Ces céramiques ont un diamètre de 2 cm et ont été synthétisées par voie solide. Les compositions nominales testées sont les mêmes que celles des nanoparticules c'est-à-dire : $Y_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce^{3+}_{(0,5\%)}, Nd^{3+}_{(1\%)}, Cr^{3+}_{(0,1\%)}$ et $Y_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce^{3+}_{(0,5\%)}, Er^{3+}_{(2,1\%)}, Cr^{3+}_{(0,1\%)}$.

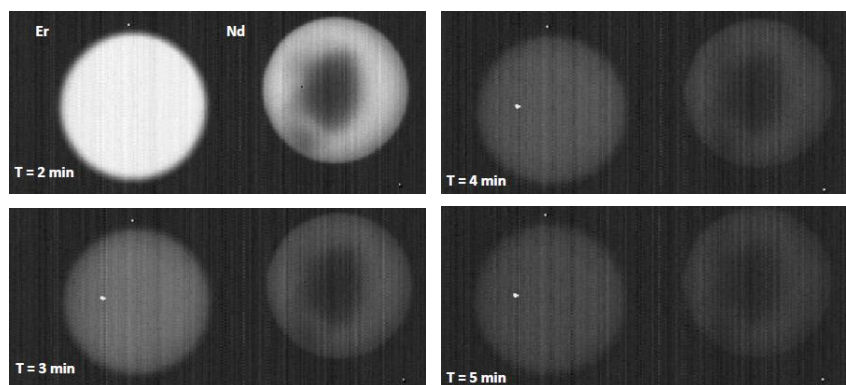


Figure 5.43 : Déclin de la luminescence persistante enregistré après 1 min sous excitation à 455 nm, caméra Princeton. Céramiques ayant pour composition : $Y_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce^{3+}_{(0,5\%)}, Nd^{3+}_{(1\%)}, Cr^{3+}_{(0,1\%)}$ et $Y_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce^{3+}_{(0,5\%)}, Er^{3+}_{(2,1\%)}, Cr^{3+}_{(0,1\%)}$.

Les déclins de luminescence persistante sont enregistrés après 1 min d'excitation LED à 455 nm. La persistance a pu être enregistrée avec les trois types de caméra mais seuls les résultats obtenus avec la caméra Princeton, refroidie à $-80^{\circ}C$, qui nous paraissent les plus intéressants, seront présentés. Au bout des 5 min d'acquisition le signal émanant des pastilles est toujours visible confirmant que ces matériaux, à l'échelle micrométrique sont très performants dans l'infrarouge (Figure 5.43).

Afin de tester la faisabilité de l'imagerie optique dans la deuxième et la troisième fenêtre de transparence des tissus, des premiers tests de bio-imagerie ont été réalisés avec la

caméra Xenics. Dans un premier temps les pastilles sont excitées pendant 2 min puis au bout d'une 1 min le déclin est enregistré pendant 7 min (Figure 5.44). Le signal provenant de la céramique codopée Nd^{3+} est plus intense que celui provenant de celle codopée Er^{3+} (Figure 5.44c).

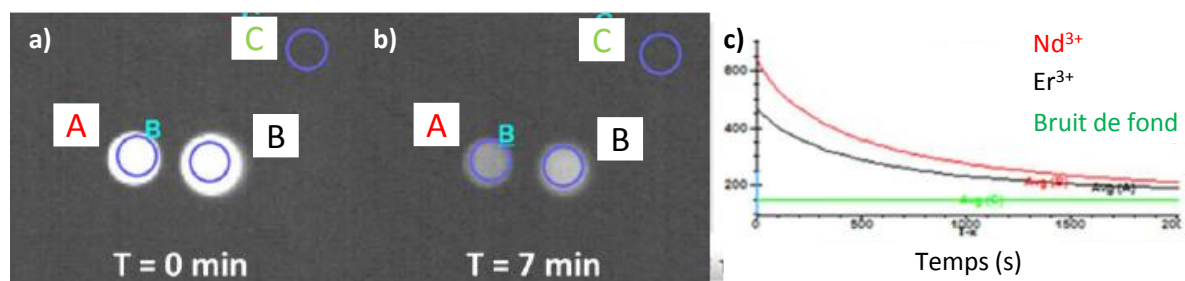


Figure 5.44 : Déclin de la luminescence persistante enregistré 5 s après 2 min d'excitation à 455 nm, caméra Xenics. Céramiques ayant pour composition : $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Nd}^{3+}_{(1\%)}, \text{Cr}^{3+}_{(0,1\%)}$ (A) et $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Er}^{3+}_{(2,1\%)}, \text{Cr}^{3+}_{(0,1\%)}$ (B), bruit de fond (C). a) à $t = 0$ min ; b) à $t = 7$ min ; c) Déclin correspondant.

Les pastilles ont ensuite été excitées à nouveau pendant 5 min à 455 nm puis une tranche de poulet d'environ 1 cm d'épaisseur est déposée par-dessus (Figure 5.45) pour mimer l'atténuation du signal par les tissus.



Figure 5.45 : Imagerie à travers des tissus de poulet.

Nous avons fixé un délai de 20 s entre la fin de l'excitation et le début de l'acquisition (Figure 5.46). Dans ce cas, seul le signal provenant de la pastille codopée au Nd^{3+} peut être détecté. Ceci peut s'expliquer par le fait que la caméra est plus sensible dans la région d'émission du néodyme (III) (860 – 1400 nm) que dans celle de l'erbium (III) (1500 – 1600 nm). Ces résultats sont cependant différents de ceux récemment publiés par J. Xu *et al.*²⁶. Dans cette étude les auteurs ont démontré qu'il était possible de réaliser de l'imagerie à travers des tissus de porc de 0,5 cm d'épaisseur (Figure 5.47) dans l'infrarouge en utilisant de l'erbium (III) dans la matrice pérovskite $\text{LaAlO}_3 : \text{Sm}^{3+} - \text{Cr}^{3+} - \text{Er}^{3+}$. La caméra utilisée dans leur étude est refroidie à -50°C (meilleure sensibilité) et est montée dans un

dispositif spécialement conçu pour l'imagerie optique ce qui permet de réduire le bruit de fond.

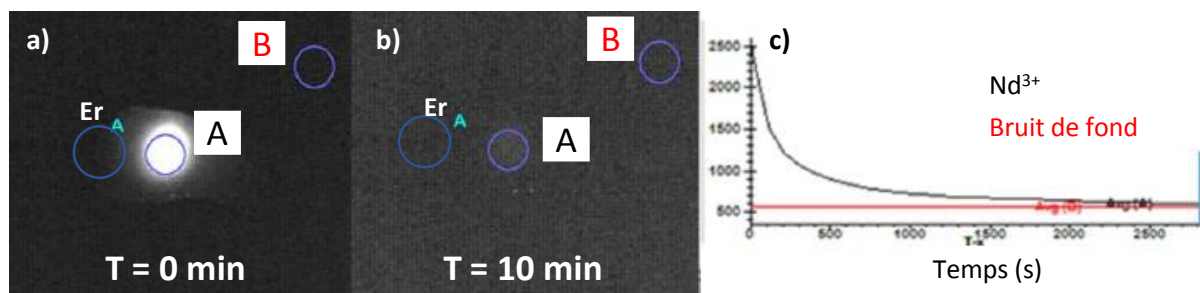


Figure 5.46 : Déclin de la luminescence persistante enregistré 20 s après 5 min d'excitation à 455 nm, caméra Xenics. Céramique ayant pour composition : $Y_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce^{3+}_{(0,5\%)}, Nd^{3+}_{(1\%)}, Cr^{3+}_{(0,1\%)}$ (A), $Y_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce^{3+}_{(0,5\%)}, Er^{3+}_{(2,1\%)}, Cr^{3+}_{(0,1\%)}$ et bruit de fond (B).
a) à $t = 0$ min ; b) à $t = 10$ min ; c) Déclin correspondant.

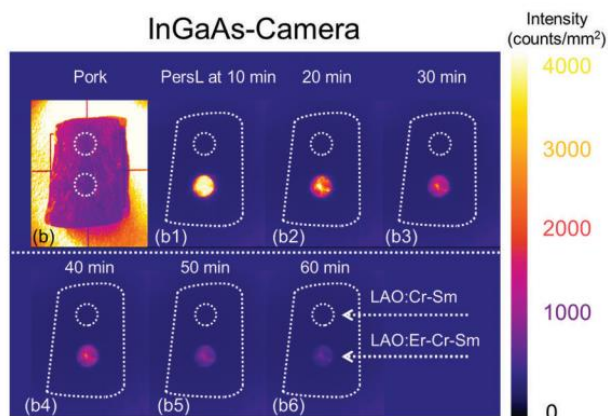


Figure 5.47 : Imagerie *in vitro* à travers un tissu de porc (épaisseur de 0,5 cm) après 10 min d'excitation à 254 nm (lampe UV 6 W), suivi de l'émission pendant 1 h. Adapté de Xu et al. ²⁶.

Ces premiers résultats sur des échantillons de taille micrométrique sont prometteurs. Des premiers tests *in vivo* ont donc été réalisés avec des nanogrenats.

b. Nanoparticules

Au vu des résultats obtenus pour les tests précédents seule la composition $Y_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce^{3+}_{(0,5\%)}, Nd^{3+}_{(1\%)}, Cr^{3+}_{(0,1\%)}$ a été testée *in vivo*. Comme dans le cas des $ZnGa_2O_4 : Ni^{2+}$ aucun signal de luminescence persistante n'a pu être détecté. Les résultats présentés dans cette partie sont donc des images réalisées avec la caméra Xenics et sous excitation continue à 455 nm.

Dans un premier temps 50 μL de nanoparticules $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ hydroxylées à 10 mg.mL^{-1} ont été injectés de façon intramusculaire dans la patte de la souris. Les résultats obtenus sont présentés Figure 5.48. Du signal peut être détecté (Figure 5.48a) à l'endroit de l'injection directement après celle-ci. On peut aussi voir que les nanoparticules ont diffusé à l'intérieur du muscle. Au bout de 24 heures le signal est toujours détectable à l'endroit de l'injection (Figure 5.48b).

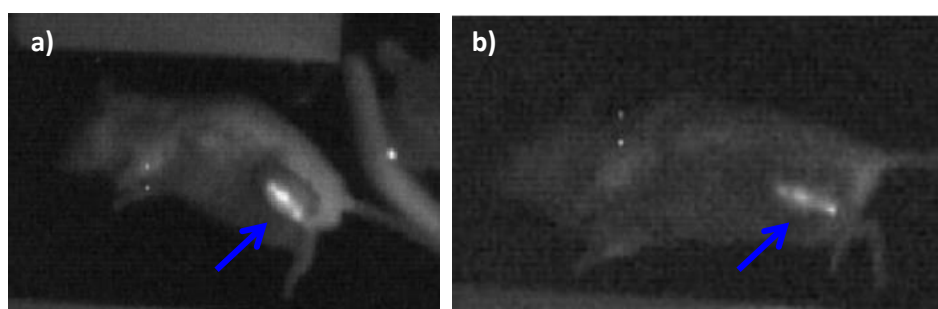


Figure 5.48 : Imagerie in vivo sous excitation à 455 nm réalisée avec des nanoparticules de $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Nd}^{3+}_{(1\%)}, \text{Cr}^{3+}_{(0,1\%)}$ hydroxylées injectées intramusculairement. Caméra Xenics a) immédiatement après l'injection ; b) 24 h après l'injection.

Du signal étant détecté après une injection intramusculaire, les nanoparticules de $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Nd}^{3+}_{(1\%)}, \text{Cr}^{3+}_{(0,1\%)}$ PEGylées ont été injectées par voie intraveineuse. Cette fois aucun signal n'a pu être détecté après l'injection (Figure 5.49a). Au bout de 24 h, la souris a été viviséquée (Figure 5.49b) et l'imagerie des organes a été enregistrée. La qualité de l'image n'est pas optimale, on peut cependant attribuer la zone plus claire à la présence de nanoparticules dans le foie de la souris.

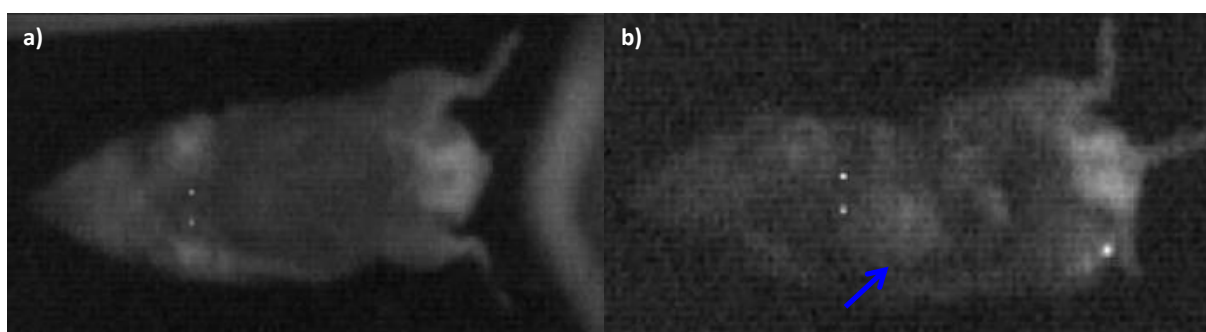


Figure 5.49 : Imagerie in vivo sous excitation à 455 nm réalisée avec des nanoparticules de $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}_{(0,5\%)}, \text{Nd}^{3+}_{(1\%)}, \text{Cr}^{3+}_{(0,1\%)}$ PEGylées injectées par voie intraveineuse. Caméra Xenics a) immédiatement après l'injection ; b) 24 h après l'injection, souris viviséquée.

La souris a ensuite été sacrifiée afin de réaliser une distribution ex vivo pour vérifier que les nanoparticules ont bien circulées et que du signal peut être détecté dans les différents organes. Un témoin n'ayant pas reçu de nanoparticules est utilisé à titre de comparaison

(Figure 5.50a). Aucun signal ne provient du témoin confirmant que le signal obtenu pour la souris ayant reçu des nanoparticules n'est pas dû à un phénomène d'autofluorescence des tissus (Figure 5.50b). On observe que les nanoparticules ont principalement été internalisées par le foie, les reins et la rate.

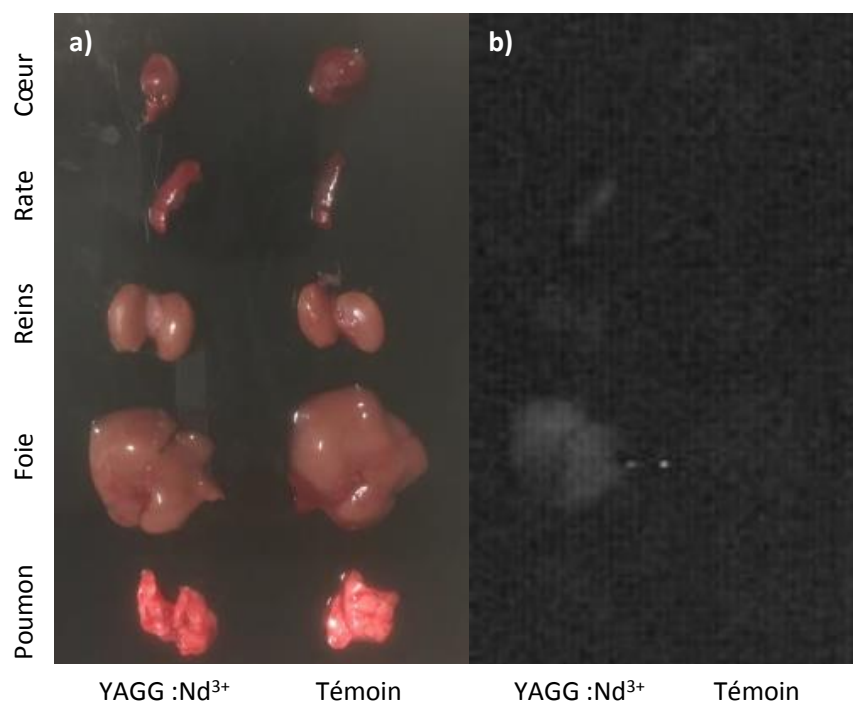


Figure 5.50 : Imagerie ex vivo sous excitation à 455 nm réalisée avec des nanoparticules de $Y_3Al_2Ga_3O_{12} : Ce^{3+}_{(0,5\%)}, Nd^{3+}_{(1\%)}, Cr^{3+}_{(0,1\%)}$ PEGylées injectées par voie intraveineuse. Caméra Xenics
a) Photographie des organes ; b) Imagerie dans l'infrarouge.

Conclusion

Dans le premier chapitre de cette thèse, il a été démontré que l'imagerie dans le proche infrarouge (au-delà de 1000 nm) permet d'augmenter le rapport signal sur bruit. Il est donc nécessaire de trouver de nouvelles matrices et de nouveaux centres émetteurs permettant d'obtenir des propriétés de luminescence persistante dans les deuxième (1000 – 1350 nm) et troisième fenêtres (1500 – 1800 nm) de transparence des tissus. Comme il a été montré dans ce chapitre très peu de travaux ont été publiés sur des matériaux avec des propriétés de luminescence persistante à ces longueurs d'onde. De plus tous ces travaux^{1,11,12,26} concernent uniquement des matériaux micrométriques obtenus par voie solide. Synthétiser des nanomatériaux ayant des propriétés de luminescence persistante dans le proche infrarouge est donc un véritable défi.

Dans un premier temps, l'étude s'est portée sur la matrice utilisée depuis le début de cette thèse : ZnGa_2O_4 . En dopant cette matrice avec des ions nickel (II), une large bande d'émission, dans l'infrarouge, allant de 1100 à 1500 nm peut être observée. Après optimisation de la composition (avec ou sans germanium (IV), taux de dopant), nous avons montré qu'il était possible d'obtenir de la luminescence persistante après excitation UV pendant plusieurs minutes avec la composition $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$. Aucune ré-excitation dans le visible n'est possible, ne permettant pas pour le moment de ré-excitation à travers les tissus. Une piste envisagée est de tester la photostimulation afin de dépiéger les électrons plus profonds. Après comparaison des spectres de thermoluminescence avec les nanoparticules de $\text{ZnGaO}_4:\text{Cr}^{3+}$, il semblerait que les mécanismes de luminescence persistante impliqués dans le cas des nanoparticules dopées avec des ions Ni^{2+} et Cr^{3+} soient similaires.

Dans un deuxième temps nous avons essayé de mettre au point une nouvelle matrice (grenat) à l'échelle nanométrique par synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde. Malgré une stœchiométrie déficiente en aluminium, les nanoparticules $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}_{(0,5\%)}$, $\text{Nd}^{3+}_{(1\%)}$, $\text{Cr}^{3+}_{(0,1\%)}$ et $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}_{(0,5\%)}$, $\text{Er}^{3+}_{(2,1\%)}$, $\text{Cr}^{3+}_{(0,1\%)}$ présentent des propriétés de luminescence persistante. Le néodyme (III) permet d'avoir une émission comprise entre 900 et 1200 nm et l'erbium (III) entre 1400 et 1600 nm.

Ainsi, trois nanomatériaux ayant des propriétés de luminescence persistante couvrant les fenêtres II et III de transparence des tissus ont été proposés. Les premières propriétés d'imagerie de ces trois matériaux ont pu être testées. Comme la luminescence persistante est

faible sur ces nanomatériaux, aucune luminescence persistante n'a pu être observée *in vivo* et seuls des résultats sous excitation continue ont été obtenus. Cependant, ces résultats sont tout de même prometteurs pour la suite des expérimentations. Deux axes d'amélioration sont possibles : le premier concerne les matériaux et le second le montage expérimental.

Les nanomatériaux synthétisés peuvent être sensiblement améliorés. Dans le cas du gallate de zinc dopé avec des ions Ni^{2+} la synthèse de nanoparticules est au point. Une piste d'amélioration de l'intensité et de la durée du déclin peut être l'ajout d'un codopant. Concernant les grenats, la synthèse ne permet pas d'obtenir la stœchiométrie escomptée. Pour l'obtenir de nouvelles voies de synthèse telles que l'utilisation de synthèse en sels fondus pourraient être employées.

Les expériences d'imagerie optiques réalisées avec différents détecteurs InGaAs ont démontré l'importance du montage expérimental. En effet, le montage employé n'était pas parfaitement hermétique à la lumière environnante, augmentant le bruit de fond. De plus le filtre utilisé ne permettait pas de couvrir totalement l'objectif de la caméra, laissant passer de la lumière visible. Même si la comparaison entre les différents détecteurs testés est délicate, les détecteurs refroidis Xenics et Princeton permettent d'obtenir une meilleure sensibilité que le détecteur Hamamatsu non refroidi. Au moment de l'achat de cet équipement ces paramètres seront donc à prendre en compte afin d'avoir la meilleure qualité d'image possible.

Bibliographie

- (1) Liu, F.; Liang, Y.; Chen, Y.; Pan, Z. Divalent nickel-activated gallate-based persistent phosphors in the short-wave infrared. *Adv. Opt. Mater.* **2016**, 4 (4), 562–566.
- (2) Suzuki, T.; Senthil Murugan, G.; Ohishi, Y. Spectroscopic properties of a novel near-infrared tunable laser material. *J. Lumin.* **2005**, 113 (3–4), 265–270.
- (3) Koetke, J.; Huber, G.; Petermann, K. Spectroscopy of Ni^{2+} -doped garnets and perovskites for solid state lasers. *J. Lumin.* **1991**, 48–49, 564–568.
- (4) Donegan, J. F.; Bergin, F. J.; Glynn, T. J.; Imbusch, G. F.; Remeika, J. P. The optical spectroscopy of $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Ni}^{2+}$. *J. Lumin.* **1986**, 35 (1), 57–63.
- (5) Dugué, A.; Cormier, L.; Dargaud, O.; Galois, L.; Calas, G. Evolution of the Ni^{2+} environment during the formation of a $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic: a Combined XRD and diffuse reflectance spectroscopy approach. *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, 95 (11), 3483–3489.
- (6) Galois, L.; Calas, G. Structural environment of nickel in silicate glass/melt systems: Part 1. Spectroscopic determination of coordination states. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, 57 (15), 3613–3626.
- (7) *Tunable solid-state Lasers II*; Budgor, A. B., Esterowitz, L., DeShazer, L. G., Eds.; Springer Series in Optical Sciences, **1986**, Vol. 52.
- (8) Sharma, S. K.; Gourier, D.; Viana, B.; Maldiney, T.; Teston, E.; Scherman, D.; Richard, C. Persistent luminescence of $\text{AB}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ (A=Zn, Mg, B=Ga, Al) spinels: new biomarkers for *in vivo* imaging. *Opt. Mater. (Amst.)* **2014**, 36 (11), 1901–1906.
- (9) Gao, Z.; Liu, Y.; Ren, J.; Fang, Z.; Lu, X.; Lewis, E.; Farrell, G.; Yang, J.; Wang, P. Selective doping of Ni^{2+} in highly transparent glass-ceramics containing nano-spinels ZnGa_2O_4 and $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ for broadband near-infrared fiber amplifiers. *Sci. Rep.* **2017**, 7 (1), 1783.
- (10) Xu, J.; Ueda, J.; Zhuang, Y.; Viana, B.; Tanabe, S. $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$: a novel red persistent phosphor with high brightness. *Appl. Phys. Express* **2015**, 8 (4), 42602.
- (11) Xu, J.; Tanabe, S.; Sontakke, A. D.; Ueda, J. Near-infrared multi-wavelengths long persistent luminescence of Nd^{3+} ion through persistent energy transfer in Ce^{3+} , Cr^{3+} co-doped $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ for the first and second bio-imaging Windows. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, 107 (8), 81903.
- (12) Xu, J.; Murata, D.; Ueda, J.; Tanabe, S. Near-infrared long persistent luminescence of Er^{3+} in garnet for the third bio-imaging window. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4 (47), 11096–11103.
- (13) Revaux, A.; Dantelle, G.; Decanini, D.; Haghir-Gosnet, A.-M.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. Synthesis of $\text{YAG}:\text{Ce}/\text{TiO}_2$ nanocomposite films. *Opt. Mater. (Amst.)* **2011**, 33 (7), 1124–1127.
- (14) Yang, H.; Zhu, G.; Yuan, L.; Zhang, C.; Li, F.; Xu, H.; Yu, A. Characterization and luminescence properties of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors by molten salt synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, 95 (1), 49–51.
- (15) Wu, C.; Luo, A.; Du, G.; Qin, X.; Shi, W. Synthesis and luminescent properties of nonaggregated $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors via the molten salt synthesis method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2013**, 16 (3), 679–685.
- (16) Gan, L.; Mao, Z.-Y.; Xu, F.-F.; Zhu, Y.-C.; Liu, X.-J. Molten salt synthesis of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors from oxide raw materials. *Ceram. Int.* **2014**, 40 (3), 5067–5071.
- (17) Liang, Y.; Yu, D.; Huang, W.; Zhang, M.; Li, G.; Yan, C. Molten salt synthesis and luminescent properties of nearly spherical $\text{YAG}:\text{Ce}$ phosphor. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, 30, 92–97.

- (18) Saladino, M. L.; Nasillo, G.; Chillura Martino, D.; Caponetti, E. Synthesis of Nd:YAG nanopowder using the citrate method with microwave irradiation. *J. Alloys Compd.* **2010**, 491 (1–2), 737–741.
- (19) Roh, H.-S.; Kim, D. H.; Park, I.-J.; Song, H. J.; Hur, S.; Kim, D.-W.; Hong, K. S. Template-free synthesis of monodispersed $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ nanosphere phosphor. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (24), 12275–12280.
- (20) Su, J.; Zhang, Q. L.; Gu, C. J.; Sun, D. L.; Wang, Z. B.; Qiu, H. L.; Wang, A. H.; Yin, S. T. Preparation and characterization of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) nano-powder by co-precipitation method. *Mater. Res. Bull.* **2005**, 40 (8), 1279–1285.
- (21) Marlot, C.; Barraud, E.; Le Gallet, S.; Eichhorn, M.; Bernard, F. Synthesis of YAG nanopowder by the co-precipitation method: influence of pH and study of the reaction mechanisms. *J. Solid State Chem.* **2012**, 191, 114–120.
- (22) Palmero, P.; Traverso, R. Co-precipitation of YAG powders for transparent materials: effect of the synthesis parameters on processing and microstructure. *Materials (Basel)*. **2014**, 7 (10), 7145–7156.
- (23) Ueda, J.; Kuroishi, K.; Tanabe, S. Yellow persistent luminescence in Ce^{3+} - Cr^{3+} -codoped gadolinium aluminum gallium garnet transparent ceramics after blue-light excitation. *Appl. Phys. Express*. **2014**, 7 (6), 62201.
- (24) Ueda, J.; Dorenbos, P.; Bos, A. J. J.; Kuroishi, K.; Tanabe, S. Control of electron transfer between Ce^{3+} and Cr^{3+} in the $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ host via conduction band engineering. *J. Mater. Chem. C*. **2015**, 3 (22), 5642–5651.
- (25) Ueda, J.; Kuroishi, K.; Tanabe, S. Bright persistent ceramic phosphors of Ce^{3+} - Cr^{3+} -codoped garnet able to store by blue light. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 104 (10), 101904.
- (26) Xu, J.; Murata, D.; Katayama, Y.; Ueda, J.; Tanabe, S. $\text{Cr}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped LaAlO_3 perovskite phosphor: a near-infrared persistent luminescence probe covering the first and third biological windows. *J. Mater. Chem. B*. **2017**, 5 (31), 6385–6393.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Conclusions générales et perspectives

Le but de ce travail de thèse était de développer des nanoparticules à luminescence persistante dans le rouge profond et le proche infrarouge à des fins d'imagerie optique. Ce travail est un travail pluridisciplinaire car il s'intéresse à la chimie des matériaux, leurs caractérisations fines par des techniques de spectroscopies optique et magnétique et à des applications en bio-imagerie.

Le premier objectif était de trouver une nouvelle voie de synthèse permettant d'obtenir des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ de taille inférieure à celles obtenues par synthèse hydrothermale (en autoclave, 120°C, 24h) suivie d'un traitement thermique (750°C, 5 h). Les nanoparticules alors synthétisées étaient polydisperses et d'une taille de l'ordre de 80 nm. La synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde nous a permis d'obtenir des nanoparticules de 7 – 8 nm mais leurs propriétés de luminescence persistante n'étaient pas satisfaisantes pour de l'imagerie optique. Afin d'augmenter les propriétés de luminescence persistante tout en conservant la taille des nanoparticules, nous avons choisi de les enrober d'une couche de silice protectrice permettant de conserver une taille d'une dizaine de nanomètres après calcination à 1000°C. Les propriétés de luminescence persistante des nanoparticules ainsi obtenues sont nettement améliorées tant en intensité qu'en durée du déclin.

Afin de comprendre l'origine des propriétés de luminescence persistante, nous avons sondé l'ordre local des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ après synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde et de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}@\text{SiO}_2$ suivi d'une calcination à 1000°C par des techniques spectroscopiques comme la photoluminescence, la thermoluminescence, la RPE ou par RMN ^{71}Ga . Ces techniques d'analyse nous ont permis de montrer que l'étape de calcination permet au nanomatériau de se réorganiser à l'échelle locale, réduisant fortement le désordre au sein de la structure.

Ces nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}@\text{SiO}_2$ calcinées à 1000°C peuvent, non seulement être employées comme sonde pour l'imagerie optique, mais aussi être utilisées comme capteur de température en nanothermométrie. En effet, les niveaux excités du Cr^{3+} $^4\text{T}_2$ et ^2E sont en équilibre thermique (Figure 1a). À température ambiante la transition $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ prédomine. En augmentant la température, la contribution de la transition $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ augmente. Cette dernière est une transition autorisée de spin et présente donc un temps de vie plus court. Ainsi, en augmentant la température on observe une forte diminution du temps de

vie de photoluminescence (Figure 1b). On peut alors relier la valeur d'un temps de vie à une température sur une large gamme allant de la température ambiante à 250°C. Les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}@\text{SiO}_2$ calcinées à 1000°C permettent donc de sonder la température de façon locale et ouvrent la voie à des applications, par exemple dans le cadre de traitement par hyperthermie pour pouvoir contrôler la température de façon locale. Ces travaux font l'objet, au laboratoire, de la thèse d'Estelle Glais.

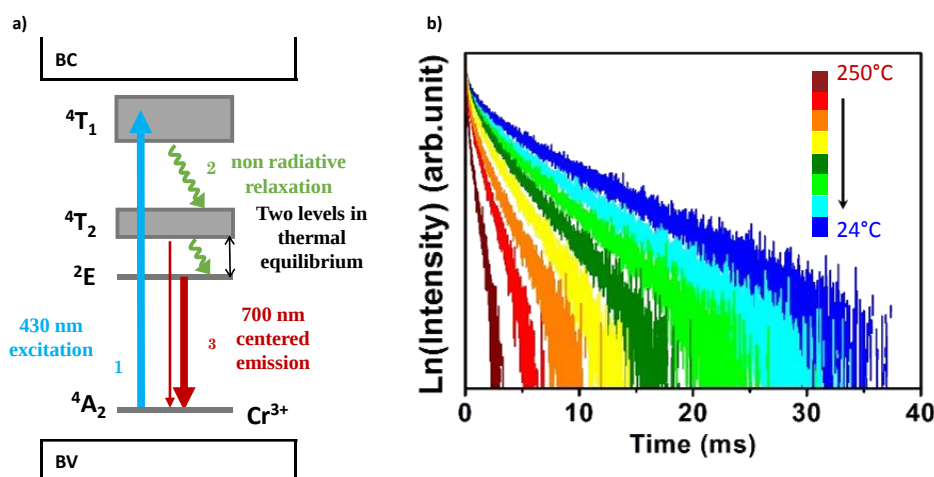


Figure 1 : a) Représentation schématique des niveaux d'énergie de l'ion Cr^{3+} ;
b) Déclin de fluorescence de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}@\text{SiO}_2$ calcinée à 1000°C en fonction de la température. D'après les travaux d'Estelle Glais.

Le deuxième objectif de ces travaux de thèse était d'améliorer les propriétés de luminescence persistante des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$. En codopant avec des ions Bi^{3+} , les nanoparticules sont mieux cristallisées et moins désordonnées localement, permettant d'augmenter l'intensité et la durée de la luminescence persistante après excitation UV. Nous avons ainsi mis en évidence, que les ions Bi^{3+} jouent un rôle d'agent structurant de la matière lors de la synthèse des nanoparticules. L'autre voie pour améliorer les propriétés de persistance est de modifier la matrice hôte avec l'ajout d'ions Ge^{4+} qui substituent les ions Ga^{3+} . L'ajout de germanium permet de varier la largeur de la bande interdite et la position des niveaux dans celle-ci (« band-gap engineering »). Ainsi, les nanoparticules de $\text{Zn}_{1,1}\text{Ga}_{1,8}\text{Ge}_{0,1}\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ présentent un déclin de luminescence persistante plus intense, d'un ordre de grandeur, que les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$. L'observation des propriétés indique que l'incorporation d'ions Ge^{4+} permet d'obtenir plus d'ions Cr^{3+} à proximité d'anti-sites, les propriétés de luminescence persistante se trouvent exaltées et peuvent aussi être activées après excitation dans le visible avec une LED orange/rouge par exemple.

Le dernier objectif était de trouver de nouvelles sondes, à luminescence persistante, émettant bien au-delà de 695 nm afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. Pour se faire, des nanoparticules émettant dans le proche infrarouge (deuxième et troisième fenêtres de transparence des tissus) ont été synthétisées.

Les grenats $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Cr^{3+} , TR^{3+} avec $\text{TR}^{3+} = \text{Nd}^{3+}$ ou Er^{3+} permettent d'obtenir une émission dans la deuxième fenêtre de transparence des tissus avec le Nd^{3+} comme codopant ($\lambda_{\text{em}} = 1064$ nm) ou dans la troisième fenêtre avec l' Er^{3+} (émission entre 1450 et 1670 nm). Cependant ces matériaux se sont révélés difficile à synthétiser à l'échelle nanométrique. La synthèse par coprécipitation suivie d'un traitement thermique ne permet pas d'obtenir des nanoparticules. La synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde, quant à elle, ne permet pas l'obtention de la stœchiométrie escomptée. Les propriétés de luminescence persistante ne sont donc pas optimales pour ces matériaux.

Les premiers résultats concernant les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ sont très prometteurs. En effet, la synthèse de spinelle à l'échelle nanométrique, de taille et de morphologie contrôlées, est aisée grâce à la synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde. Cependant, les performances de luminescence persistante, à l'heure actuelle, ne permettent pas d'obtenir de signal *in vivo* et sont loin d'égaler les propriétés de persistance des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$.

Pour améliorer les propriétés de luminescence persistante des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}_{(0,75\%)}$ l'ajout d'un codopant semble être la meilleure option puisque la modification de la matrice, que nous avons testé avec l'ajout d'ion Ge^{4+} , ne permet pas d'améliorer le déclin de luminescence. Une première possibilité serait l'ajout d'ions Bi^{3+} . En effet, nous avons vu son rôle bénéfique pour la matrice ZnGa_2O_4 codopée $\text{Cr}^{3+}\text{-Bi}^{3+}$. Cela devrait permettre d'obtenir un matériau mieux cristallisé et organisé, conduisant à des propriétés de persistance améliorées. Une deuxième possibilité est d'envisager un codopage avec des ions terres-rares comme par exemple l' Yb^{3+} et l' Eu^{3+} qui pourraient augmenter la quantité de pièges à électrons dans le mécanisme de luminescence persistante.

Enfin une dernière piste d'amélioration concerne la voie de synthèse des nanoparticules de structure spinelle de ZnGa_2O_4 . Nous avons vu que la synthèse hydrothermale assistée par chauffage micro-onde permettait d'obtenir des nanoparticules et que la protection par la couche de silice limitait la taille des nanoparticules à une dizaine de nanomètres après recuit. Cette couche de silice peut ensuite être détruite par attaque acide avec NH_5F_2 . Après la destruction, les nanoparticules sont en général hydroxylées afin de

procéder à la fonctionnalisation de surface permettant de les rendre biocompatibles. Cette étape d'hydroxylation engendre la recondensation de la silice (car il reste très certainement des monomères ou des dimères qui n'ont pas été éliminés correctement après les étapes de lavage), empêchant la bonne fonctionnalisation de surface.

Afin d'éviter cette couche de silice protectrice, un premier test de cristallisation des nanoparticules avec une presse Paris-Edinbourg a été effectué. Les nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ ont ainsi été soumises à une pression de 5 GPa, à 227°C pendant 10 min. Les premiers résultats, très prometteurs, sont présentés sur la Figure 2.

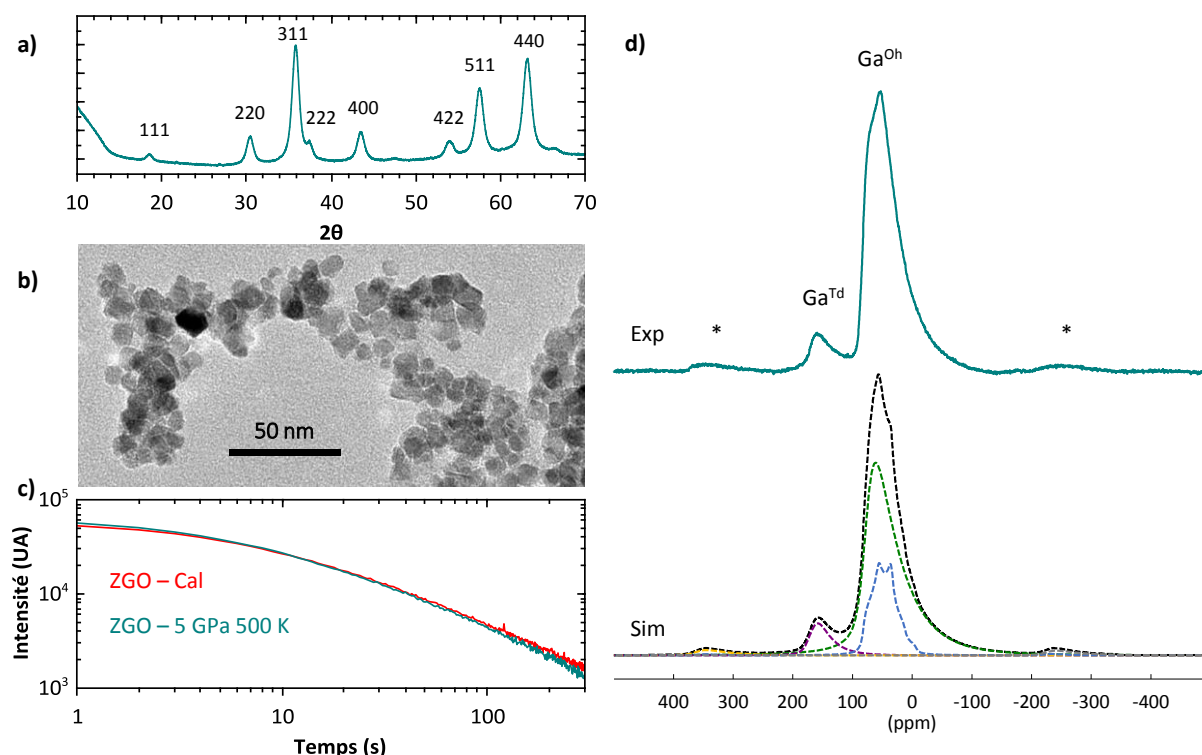


Figure 2 : Cristallisation de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ sous une pression de 5 GPa à 227°C pendant 10 min. a) Diffractogramme de RX ; b) Images MET ; c) Déclin de la luminescence persistante de nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}_{(0,5\%)}$ enregistré 5 s après 2 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) ; d) Spectres de RMN ^{71}Ga MAS (champ magnétique de 16,5 T, fréquence de rotation = 62 kHz, trait plein). Les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque et les contributions individuelles sont représentées en traits pointillés.

Après traitement, les nanoparticules présentent une phase spinelle (Figure 2a), la taille des cristallites est égale à $8,6 \pm 0,2 \text{ nm}$ et le paramètre de maille à $8,330 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Comme après l'étape de traitement thermique, on observe une contraction du paramètre de maille qui traduit une réorganisation à l'échelle locale. Aucun frittage n'est observé même si les nanoparticules sont agglomérées (Figure 2b). Après excitation UV, les propriétés de persistance des nanoparticules sont identiques à celle ayant subi un traitement thermique à

1000°C : l'intensité et la durée du déclin sont tout à fait comparables. Afin de sonder l'organisation locale du nanomatériau nous avons réalisé le spectre RMN ^{71}Ga MAS de ces nanoparticules obtenues après traitement à 5 GPa (Figure 2d et Tableau 1).

	Site	δ_{iso} (ppm)	dCSA (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	%
ZGO – 5 GPa 500 K	Ga^{Td}	170 ± 1	-	$6,0 \pm 0,1$	-	7 ± 1 %
	Ga^{Oh}	84 ± 1	-	$8,0 \pm 0,1$	$0,52 \pm 0,03$	93 ± 1 %
	$\text{Ga}^{\text{Oh}_{\text{dist}}}$	78 ± 1	20 ± 2	$8,0 \pm 0,1$	-	

Tableau 1 : Paramètres RMN obtenus par simulations des spectres RMN ^{71}Ga MAS (champ magnétique de 16,5 T et fréquence de rotation égale à 62 kHz) : déplacement chimique isotrope (δ_{iso}), distribution gaussienne du déplacement chimique isotrope (dCSA), constante de couplage quadripolaire (C_Q), paramètre d'asymétrie (η_Q), et intégration du signal correspondant à la proportion de chaque site.

La répartition des ions Ga^{3+} est la même que pour les nanoparticules après traitement thermique : 93 % des ions Ga^{3+} sont en site octaédrique et 7 % en site tétraédrique. En revanche la valeur moyenne de la constante quadripolaire C_Q est différente pour les ions Ga^{3+} en site octaédrique ($8,0 \pm 0,1$ MHz). Cette valeur est intermédiaire entre les valeurs de C_Q extraites pour les nanoparticules ZGO – MW et ZGO – Cal ($8,7 \pm 0,1$ MHz et $7,2 \pm 0,1$ MHz, respectivement). De plus, la forme des raies est elle aussi intermédiaire entre une raie correspondant à un environnement distordu et une raie correspondant à un environnement non distordu. Ces observations laissent penser que le matériau, dans ces conditions de traitement, n'est pas totalement réorganisé et qu'il reste du désordre au sein de la structure.

Ces premiers résultats sont encourageants mais des expériences de thermoluminescence doivent être réalisées afin de déterminer la distribution et la population des pièges. De plus, d'autres essais doivent être conduits à des pressions et/ou des températures plus hautes pour voir les limites du système (augmentation de la taille, frittage) et pour déterminer si les propriétés de luminescence persistante peuvent encore être améliorées tout en conservant une taille d'une dizaine de nanomètres.

Cette thèse a donc permis la mise au point de sondes à luminescence persistante pour l'imagerie optique émettant dans le rouge profond et le proche infrarouge. Ces travaux ouvrent, en particuliers, la voie pour le développement de nanomatériaux émettant au-delà de 1000 nm.

ANNEXES

Annexe I : Détermination du paramètre de maille et de la taille des cristallites

1. Paramètre de maille

La loi de Bragg nous donne :

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

avec λ la longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ dans le cas d'une anode en cuivre), d la distance interréticulaire et θ l'angle de Bragg, soit le demi-angle de déviation.

De plus la distance interréticulaire, dans un système cubique, peut être définie de la façon suivante :

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

avec a le paramètre de maille et h, k, l les indices de Miller des plans cristallographiques.

Trouver l'incertitude sur le paramètre de maille a revient donc à trouver l'incertitude sur la distance interréticulaire d . En différenciant la loi de Bragg on arrive à :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \cot \theta \Delta \theta$$

On en déduit donc l'incertitude sur la mesure du paramètre de maille :

$$\Delta a = \pm a \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \cot \theta \Delta \theta \right)$$

Le terme $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ peut-être approximé à 1.10^{-4} . La mesure de l'angle est à $0,001^\circ$ près, on a donc, en radians, $\Delta \theta = \pm 0,0000175$.

2. Taille de cristallite

La taille des cristallites est donnée par la relation de Scherrer :

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

avec L la taille moyenne des cristallites, K le facteur de forme ($K = 0,9$), λ la longueur d'onde des rayons X, β la largeur de raie et θ l'angle.

Pour le calcul des largeurs intégrales, chaque raie est ajustée par une fonction pseudo-Voigt (combinaison linéaire d'une fonction gaussienne et d'une lorentzienne) à l'aide du logiciel WinPLOTR (FullProfSuite).

Dans la structure spinelle, la taille de cristallite est évaluée pour les plans suivant : 220, 311, 400, 422, 511 et 440.

La valeur présentée dans cette thèse est donc la moyenne des valeurs obtenues pour chacun des pics de diffraction. L'écart type nous permet d'obtenir la dispersion de la série de données.

Annexe II : Principales sources d'excitations utilisées

1. Lampe UV à vapeur de mercure 6 W

La lampe UV utilisée comme source d'excitation pour caractériser les poudres et pour les expériences *in vivo* est une lampe UV 254 nm 6 W à vapeur de mercure (Figure II.1).

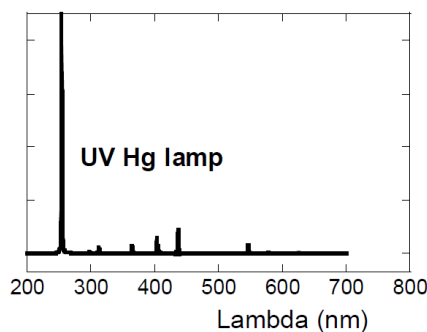


Figure II.1 : Spectre d'émission d'une lampe UV 254 nm à vapeur de mercure.
D'après Nat. Mater. 2014 13(4), 418-426.

Ponctuellement d'autres longueurs d'onde peuvent être utilisées telles que $\lambda = 310$ nm ou 365 nm (puissance de 6 W).

2. LED

a. LED orange/rouge pour les expériences *in vivo*

La LED utilisée (Figure II.2) pour les expériences de réexcitation *in vivo* est une LED Philips Lumiled 70 W 5700 lm montée d'un filtre passe-haut 515 nm dont l'émission est centrée à 600 nm.

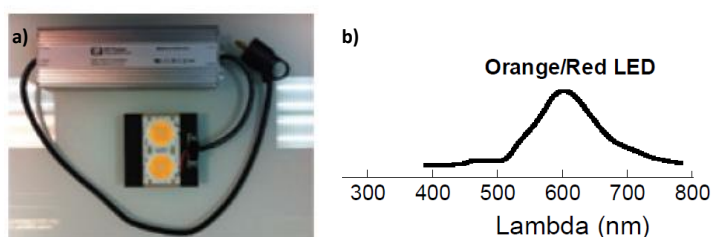


Figure II.2 : a) LED orange/rouge b) Spectre d'émission de la LED orange/rouge utilisée pour les expériences *in vivo*. D'après Nat. Mater. 2014 13(4), 418-426.

b. Autres LED

Les LEDs utilisées comme sources d'excitation pour caractériser les poudres de nanoparticules sont des LED de chez ThorLabs. On travaille avec trois LED spécifiques émettant à 365 nm, 455 nm et 625 nm (puissance de 1 W dans les trois cas). Les spectres d'émission correspondant sont présentés Figure II.3.

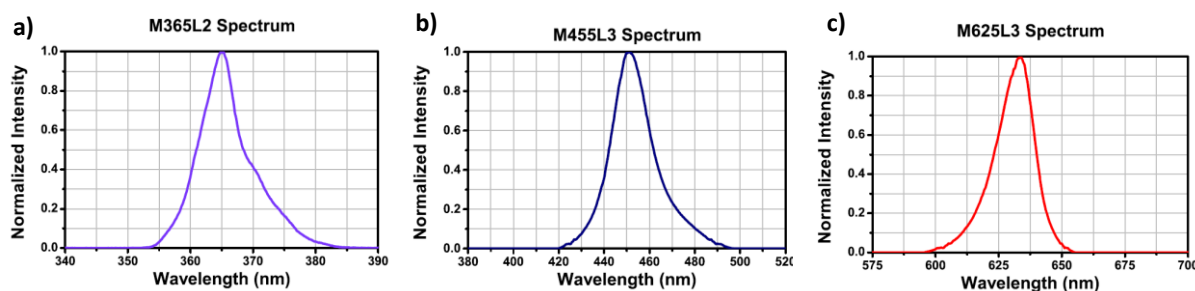


Figure II.3 : Spectres d'émission des LED a) 365 nm ; b) 455 nm ; c) 625 nm.

D'après <https://www.thorlabs.com/>

3. Lampe Xenon

La lampe utilisée comme source d'excitation pour les expériences de luminescence persistante (Figure II.4), lors des manipulations effectuées au Laboratoire du Pr. Tanabe à l'Université de Kyoto, est une lampe Xénon 300 W (MAX-302, Asahi Spectra) équipée d'un module UV (250 – 380 nm).

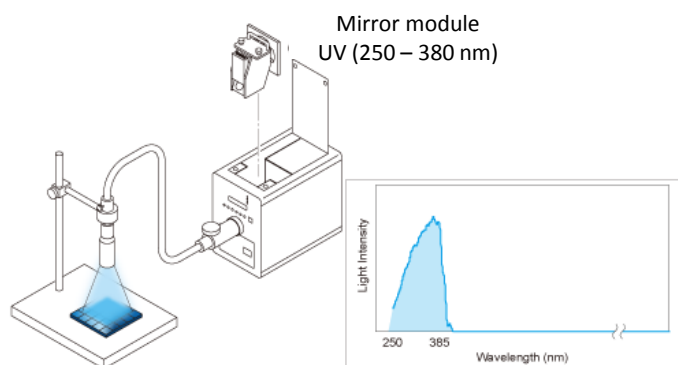


Figure II.4 : Schéma de lampe Xénon équipé d'un module UV. D'après <http://www.asahi-spectra.com/>

Annexe III : Analyse des spectres RPE

Avant d'être analysés les spectres RPE sont traités (soustraction du bruit de fond provenant du tube) et normalisés. Afin de normaliser les spectres, la formule suivante est utilisée :

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

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

Dans notre cas, les seuls paramètres variant d'un échantillon à l'autre (et donc à prendre en compte pour la normalisation) sont : le gain, la puissance micro-onde, la masse de l'échantillon et le facteur de qualité.

Annexe IV : Résonance Magnétique Nucléaire

1. Généralités

Tout comme la RPE, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique non destructive qui permet de sonder localement un noyau afin d'obtenir des informations d'ordre structural. Cette technique consiste à observer la réponse de certains noyaux quand ils sont soumis à un champ radiofréquence sous l'influence d'un champ magnétique statique, B_0 .

Quand un noyau de spin nucléaire $I \neq 0$ est placé dans un champ magnétique B_0 , il subit une levée de dégénérescence (Figure IV.1). Il s'agit de l'effet Zeeman déjà décrit dans la partie précédente. On définit la fréquence de Larmor (ou précession de Larmor) comme étant :

$$\nu_0 = - \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

où : ν_0 est la fréquence de Larmor, γ le rapport gyromagnétique qui est propre à chaque noyau et B_0 le champ magnétique.

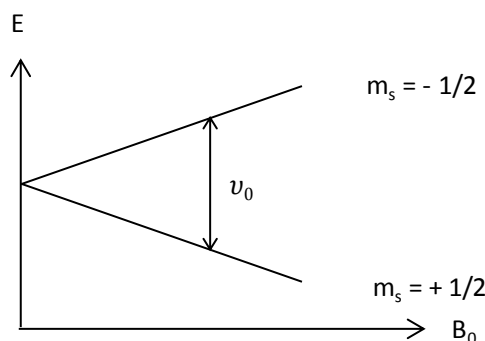


Figure IV.1 : Levée de dégénérescence induite par un champ magnétique B_0 pour un spin $I = 1/2$ et $\gamma > 0$.

Lorsqu'une radiofréquence correspondant à la fréquence de Larmor du spin étudié interagit avec l'échantillon on a une transition entre les états de spin. Il s'agit de la résonance. Il y a alors création d'une aimantation transversale perpendiculaire au champ magnétique B_0 . La relaxation consiste au retour à l'état d'équilibre du système de spin : la détection par la bobine conduit à l'enregistrement du FID (Free Induction Decay).

Plusieurs interactions peuvent influencer la levée de dégénérescence par effet Zeeman et donc le spectre RMN obtenu.

Les interactions considérées sont :

- L'interaction de déplacement chimique δ : le déplacement chimique reflète l'environnement chimique et permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques impliquées et la symétrie locale. Dans le cas de la RMN du solide, on parle d'anisotropie de déplacement chimique (CSA, Chemical Shift Anisotropy). Dans un solide, pour chaque orientation de cristallite par rapport au champ B_0 , le déplacement chimique prendra une valeur différente provoquant un élargissement des raies en RMN. En solution l'interaction CSA est moyennée à sa valeur isotrope du fait du mouvement brownien.
- L'interaction dipolaire directe D (quelques centaines à quelques kHz) : cette interaction provient du couplage à travers l'espace entre les moments magnétiques de deux noyaux. Cette interaction peut être homo- ou hétéronucléaire. On peut ainsi accéder à des distances inter-noyaux.
- L'interaction de couplage scalaire J ($\sim < 100$ Hz généralement) aussi appelé interaction indirecte. Il s'agit d'une interaction de couplage à travers les liaisons. Cette interaction est beaucoup moins intense que les interactions de déplacement chimique et dipolaire.

Si le noyau considéré est un noyau quadripolaire ($I > 1/2$, cas d'environ 75 % des noyaux actifs en RMN) l'interaction quadripolaire est aussi à prendre en compte.

Interaction quadripolaire

Cette interaction (de l'ordre de 10^6 Hz) dépend du moment quadripolaire du noyau et du gradient de champ électrique présent dans la molécule. Dans certains cas, cette interaction est tellement importante (plusieurs MHz) qu'elle peut être comparée à l'interaction Zeeman.

L'interaction quadripolaire au premier ordre perturbe les niveaux Zeeman et conduit par exemple, dans le cas d'un spin $3/2$, à 3 transitions distinctes : une transition centrale (CT) et deux transitions satellites (ST) (Figure IV.1). En mode statique, cette interaction est dépendante de l'orientation du repère des axes principaux du gradient de champ électrique du noyau par rapport à B_0 . Il faut alors sommer les contributions relatives à toutes les

orientations des cristallites dans l'échantillon pour avoir la forme complète d'une poudre microcristalline. Cela conduit à la superposition d'une forme large et symétrique due aux deux ST et une raie non élargie correspondant à la CT (qui n'est pas affectée à cet ordre). L'interaction quadripolaire est caractérisée par la constante quadripolaire C_Q (MHz) et le paramètre d'asymétrie, η_Q ($0 \leq \eta_Q \leq 1$).

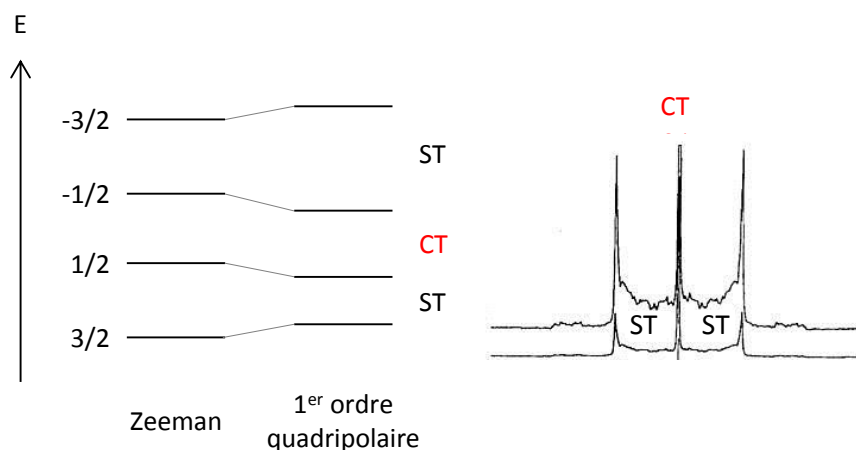


Figure IV.2 : Effet de l'interaction quadripolaire au 1^{er} ordre en perturbation sur les niveaux d'énergie d'un noyau de spin $I = 3/2$ ($\gamma > 0$). Spectre de poudre correspondant, en mode statique.

Quand la constante quadripolaire C_Q est élevée, il faut prendre en compte les effets de l'interaction quadripolaire au second ordre, qui affecte cette fois-ci toutes les transitions (y compris la transition centrale).

2. Rotation à l'angle magique

Augmenter la résolution en RMN en phase solide revient à moyenner les composantes anisotropes des différentes interactions. En 1959 Andrew *et al.*¹ et Lowe *et al.*² ont démontré que les composantes pouvaient être moyennées grâce à la rotation à l'angle magique (MAS, Magic Angle Spinning). L'angle magique correspond à :

$$P_2(\cos \Psi) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \Psi - 1) = 0 \Rightarrow \Psi_m = 54,74^\circ$$

où $P_2(\cos \Psi)$ correspond au polynôme de Legendre de degré 2.

Cet angle particulier de $54,74^\circ$ permet de moyenner en particulier, l'interaction quadripolaire au premier ordre et donc d'affiner les signaux en augmentant la résolution (Figure IV.3). Afin de moyenner efficacement les composantes anisotropes des différentes

interactions, la fréquence de rotation doit être suffisamment élevée. Si la fréquence de rotation n'est pas assez élevée, les interactions ne sont que partiellement moyennées et cela se traduit par l'apparition de bandes de rotation sur le spectre en fréquence.

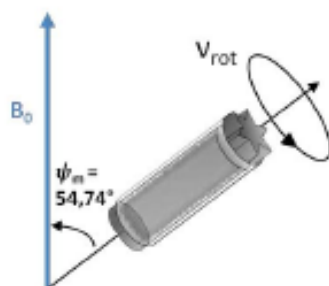


Figure IV.3 : Rotation à l'angle magique. Ψ_m vérifie $\frac{1}{2}(3 \cos^2 \Psi - 1) = 0$.
D'après la thèse de C. Leroy³.

Influence de la rotation à l'angle magique sur les différentes interactions

On ne s'intéressera ici qu'à l'influence de la rotation MAS sur l'anisotropie de déplacement chimique CSA et l'interaction quadripolaire (au 1^{er} et 2nd ordre en perturbation).

En mode statique, et pour l'interaction CSA le spectre obtenu peut être défini par trois valeurs propres δ_{xx} , δ_{yy} , et δ_{zz} (Figure IV.4a). Dans le cas d'une fréquence de rotation MAS « infinie » un spectre isotrope est obtenu (Figure IV.4c). Pour une fréquence comparable à l'anisotropie, on observe la résonance isotrope, accompagnée de ses bandes de rotations (Figure IV.4b).

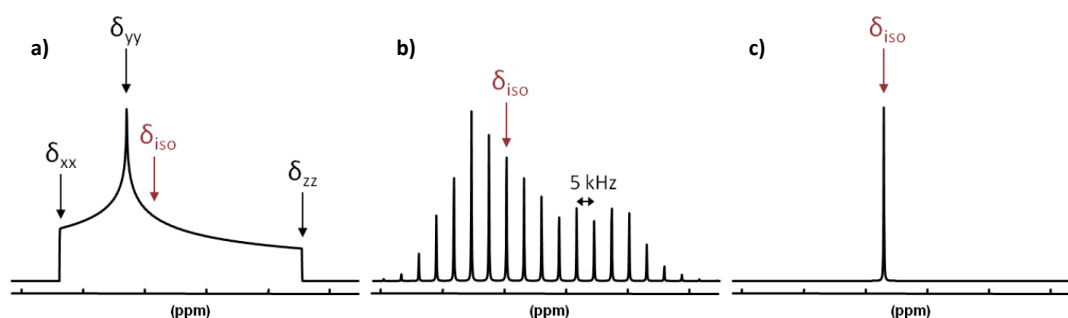


Figure IV.4 : Influence de l'interaction CSA et de la rotation à l'angle magique MAS a) Spectre statique ; b) MAS à fréquence égale à 5 kHz ; c) MAS en fréquence infinie. $\delta_{iso} = \delta_{xx} + \delta_{yy} + \delta_{zz}$.
D'après la thèse de C. Leroy³.

L'interaction quadripolaire au premier ordre donne lieu à une superposition de raies larges (ST) et une raie non élargie (CT). La rotation à l'angle magique permet de moyennner

correctement cette interaction. Cependant, des peignes de bandes de rotation fines correspondant aux transitions satellites peuvent être observés (Figure IV.5), car l'interaction quadripolaire est souvent très supérieure à la fréquence de rotation MAS (0,1-30 MHz contre 5-110 kHz actuellement).

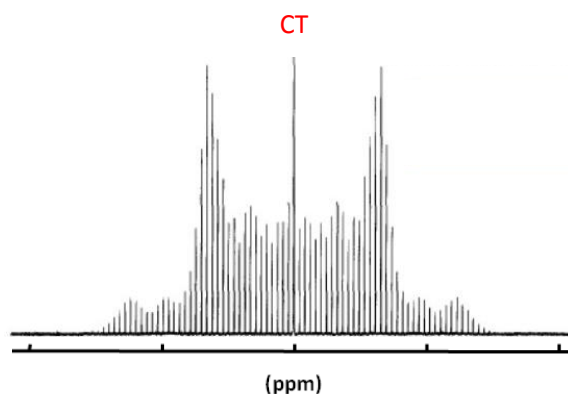


Figure IV.5 : Spectre MAS pour un noyau de spin $I = 3/2$ (fréquence MAS finie).

L'interaction quadripolaire au second ordre n'est pas totalement moyennée par la rotation à l'angle magique : il en résulte un élargissement résiduel des raies (Figure IV.6).

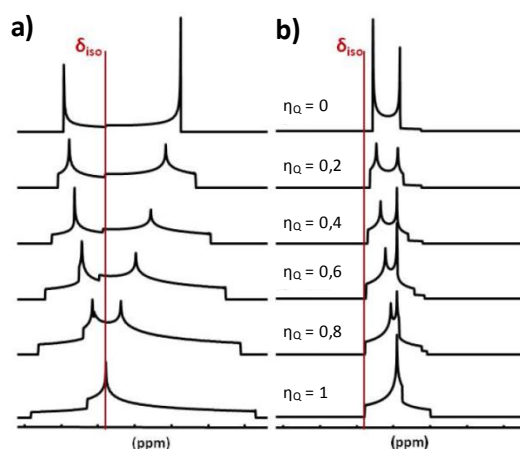


Figure IV.6 : Formes de raies théoriques de la transition centrale a) en mode statique ; b) en MAS à fréquence infinie pour différentes valeurs η_Q . D'après la thèse de C. Leroy³.

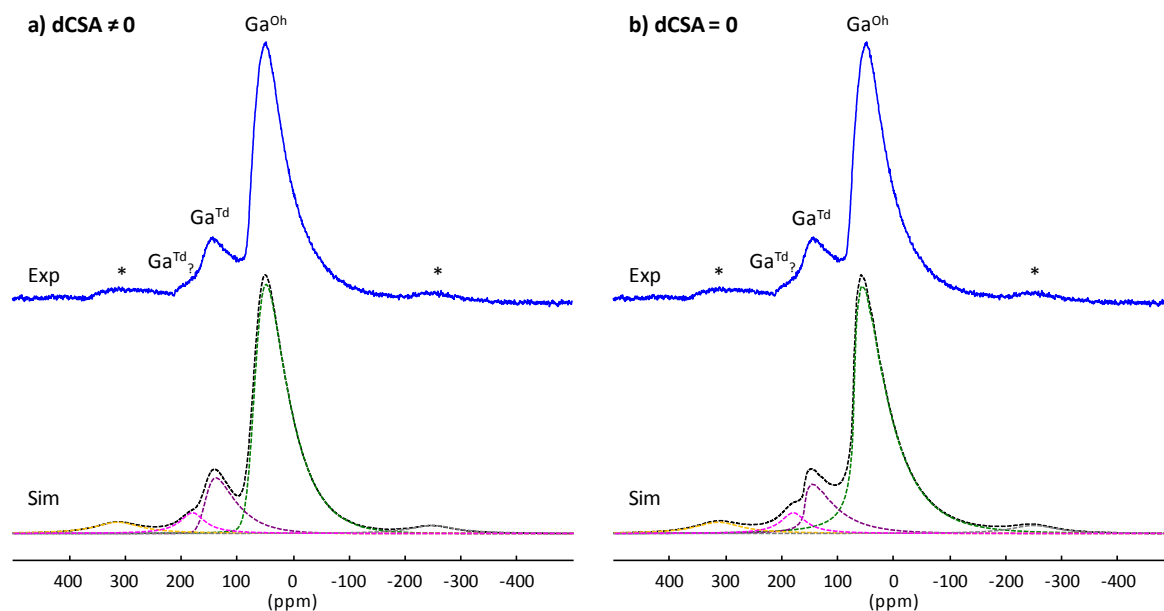
- (1) Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G. Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation. *Nature* **1959**, 183 (4678), 1802–1803.
- (2) Lowe, I. J. Free induction decays of rotating solids. *Phys. Rev. Lett.* **1959**, 2 (7), 285–287.
- (3) Leroy, C. *Oxalates de calcium et hydroxyapatite : des matériaux synthétiques et naturels étudiés par techniques RMN et DNP*, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2016**.

Annexe V : RMN ^{71}Ga MAS – Complément de spectres

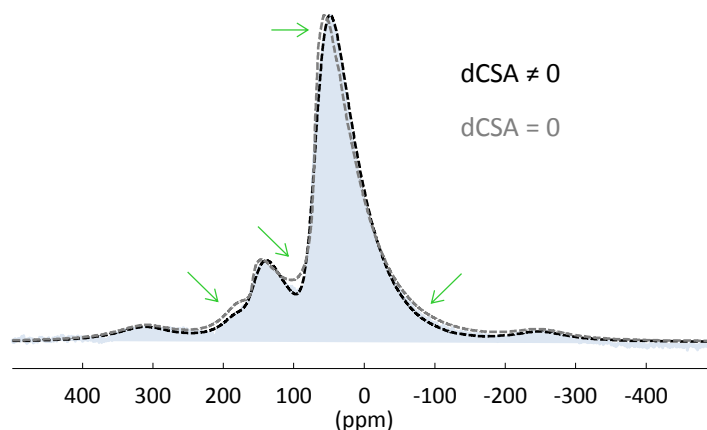
Pour chaque spectre présenté dans cette annexe, le trait plein présente le spectre expérimental, les bandes de rotation sont indiquées par un astérisque et les contributions individuelles sont représentées en traits pointillés.

1. Influence du paramètre dCSA sur les simulations

Spectres de RMN ^{71}Ga MAS (Champ magnétique de 16,5 T, fréquence de rotation = 62 kHz)
de ZGO – MW pour a) dCSA $\neq 0$ et b) dCSA = 0

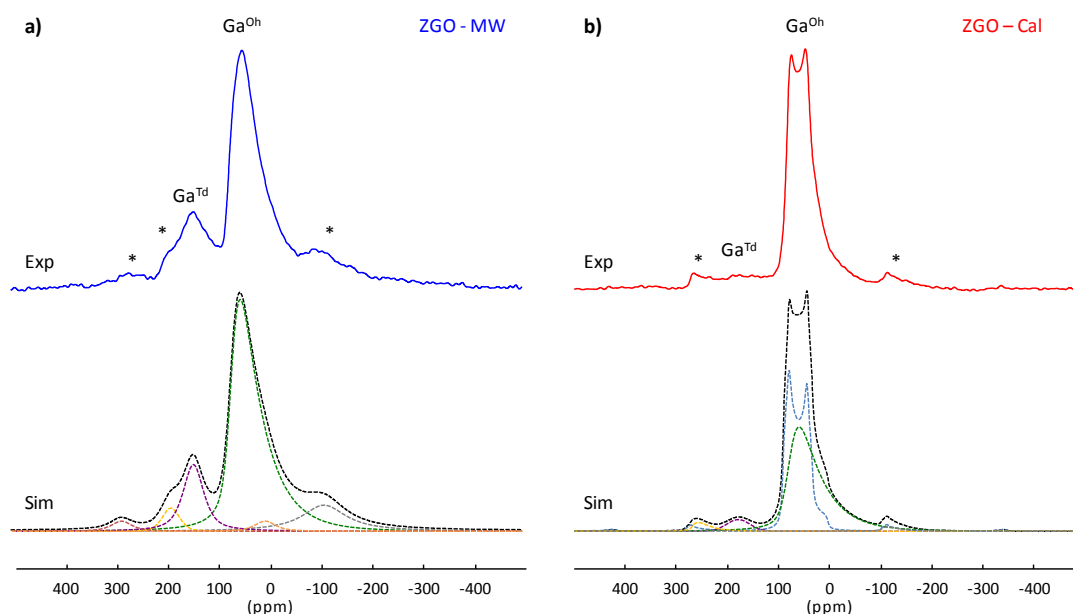


Les différences impliquées par la variation du paramètre dCSA sont indiquées par une flèche verte dans la figure présentée ci-dessous. En superposant les deux simulations (dCSA $\neq 0$ et dCSA = 0), on remarque que les différences sont minimales, même si pour dCSA $\neq 0$ elle est en meilleure accord avec le spectre expérimental (représenté en bleu).

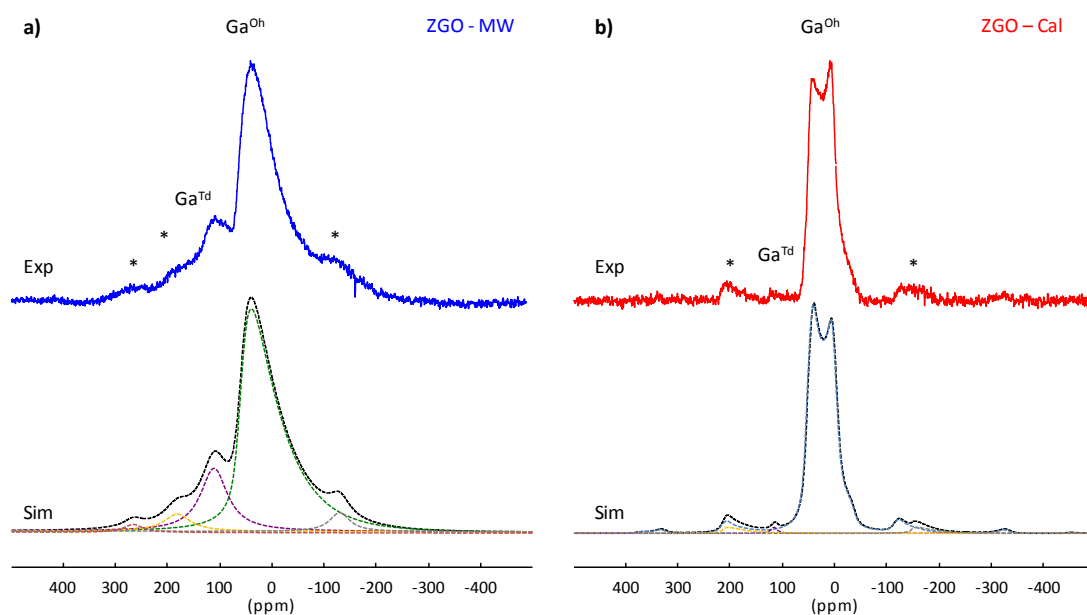


2. Simulations des spectres de RMN ^{71}Ga pour une fréquence de rotation de 33 kHz

Spectres de RMN ^{71}Ga MAS (Champ magnétique de 16,5 T, fréquence de rotation = 33 kHz)
de a) ZGO – MW et b) ZGO – Cal

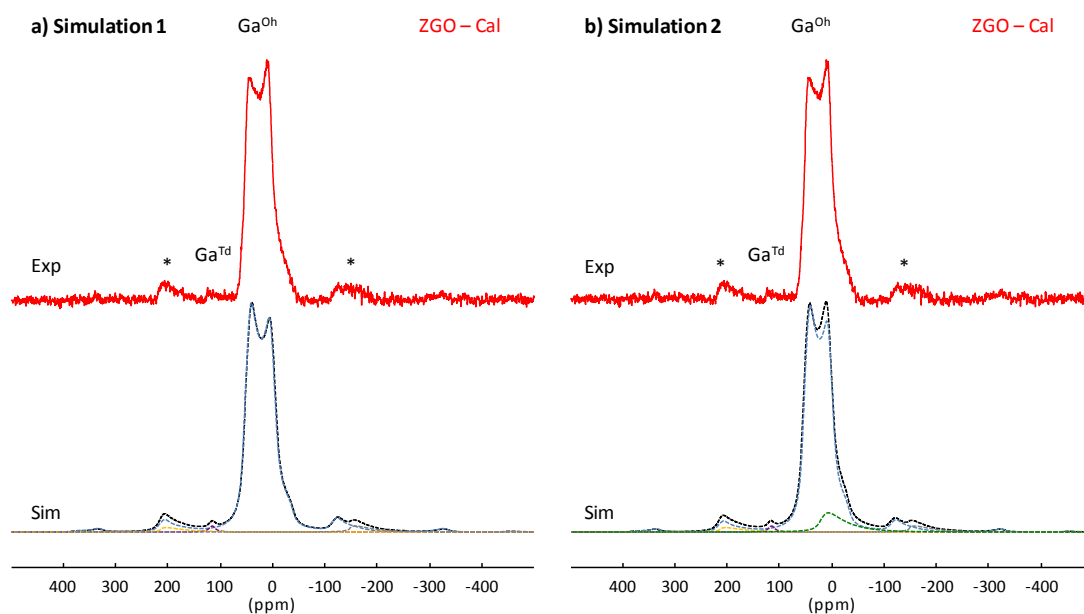


Spectres de RMN ^{71}Ga MAS (Champ magnétique de **11,7 T**, fréquence de rotation = **33 kHz**)
de a) ZGO – MW et b) ZGO – Cal



3. Exemple de simulation pour ZGO – Cal

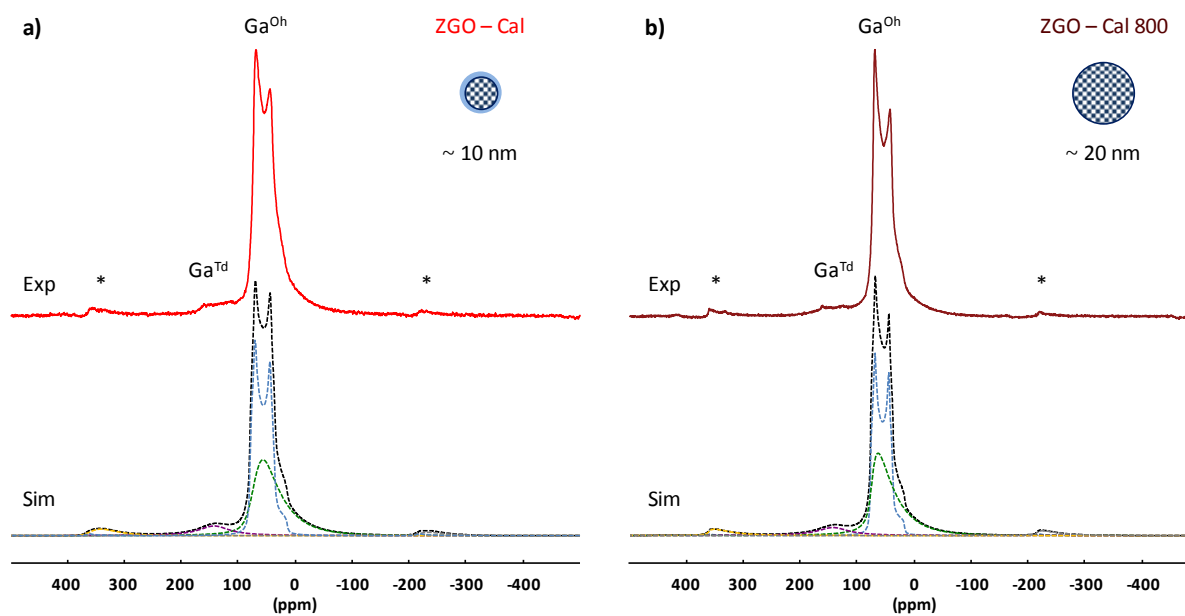
Spectres de RMN ^{71}Ga MAS (Champ magnétique de **11,7 T**, fréquence de rotation = **33 kHz**)
de ZGO – Cal



Les deux exemples de simulations présentés ci-dessus n'arrivent pas à parfaitement rendre compte du phénomène d'inversion du bicoïne.

4. Influence de la taille des cristallites

Spectres de RMN ^{71}Ga MAS (Champ magnétique de 16,5 T, fréquence de rotation = 62 kHz)
de a) ZGO – Cal et b) ZGO – Cal 800



Annexe VI : Destruction de la couche de SiO₂

La couche de silice présente autour des nanoparticules ZGO – Cal peut être dissoute, après l'étape de calcination, par du difluorure d'ammonium (NH₅F₂). Ce composé est moins sévèrement classé, du point de vue de la toxicité, que l'acide fluorhydrique. Il n'en reste pas moins dangereux puisqu'en solution il a les mêmes effets.

En solution aqueuse la réaction de dissociation de NH₅F₂ est la suivante :



La réaction avec la silice est la suivante :



Protocole : Les nanoparticules de ZnGa₂O₄ sont dissoutes dans 10 mL d'une solution de difluorure d'ammonium (NH₅F₂) à 0,1 mol.L⁻¹. La solution est placée sous agitation 1 h. La suspension est ensuite lavée à l'eau distillée par centrifugation à froid jusqu'à un pH neutre. Cette étape de lavage permet d'éliminer l'excès de fluorure. Les nanoparticules sont ensuite séchées sous air pendant une nuit.

Ce protocole est *a priori* adapté à la dissolution de la couche de SiO₂ puisqu'après traitement celle-ci n'est plus observée par microscopie électronique en transmission (Figure VI.1).

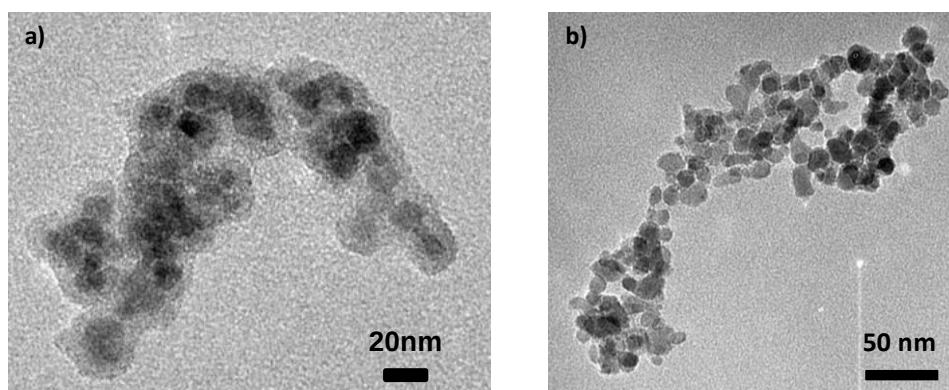


Figure VI.1 : Images MET a) Nanoparticules ZGO – Cal avant la dissolution de la couche de silice ;
b) Nanoparticules ZGO – Cal après traitement avec NH₅F₂ 0,1 mol.L⁻¹ pour dissoudre la couche de SiO₂.

Ce traitement ne modifie pas la structure des nanoparticules (phase spinelle, diffractogramme des rayons X non montré ici), de plus le paramètre de maille et la taille des cristallites sont inchangés (Tableau).

	Paramètre de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)
ZGO – Cal	$8,314 \pm 0,001$	$9,1 \pm 0,7$
ZGO – Cal après traitement acide	$8,312 \pm 0,001$	$9,3 \pm 0,3$

Tableau VI.1 : Influence de la dissolution de la couche de silice sur le paramètre de maille et la taille des cristallites.

Enfin, les propriétés de luminescence persistante ne sont pas impactées par cette étape de dissolution de la couche de silice comme le montre les déclin enregistrés après 2 min d'excitation UV sur une même quantité de poudre (Figure VI.2).

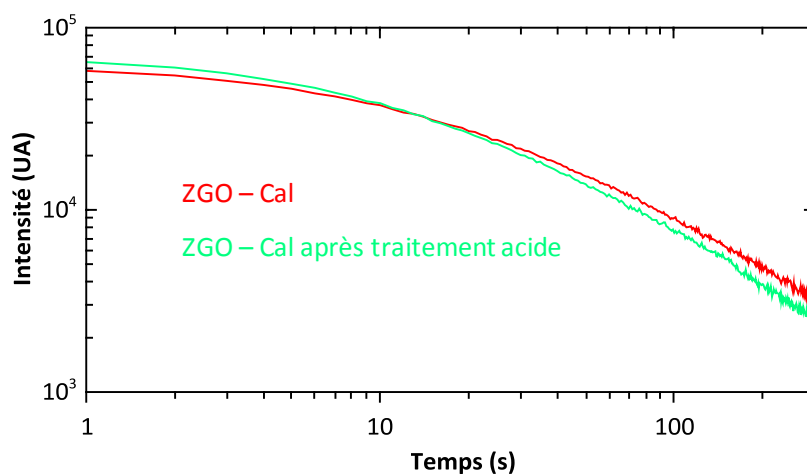


Figure VI.2 : Déclin de la luminescence persistante enregistré 5 s après 2 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$) de nanoparticules ZGO – Cal (en rouge) et ZGO – Cal après traitement avec NH_5F_2 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour dissoudre la couche de SiO_2 (en vert).

Annexe VII : Imagerie avec des nanoparticules de gallogermanate de zinc dans la littérature

Inspiré du matériau de Pan *et al.* ⁴, plusieurs études ont été publiées reprenant le composé $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}$ à l'échelle nanométrique. En 2013, Abdukayum *et al.* ⁵ ont synthétisé par voie sol-gel en présence de citrate des nanoparticules ayant pour composition $\text{Zn}_{2,94}\text{Ga}_{1,96}\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ (Figure VII.1).

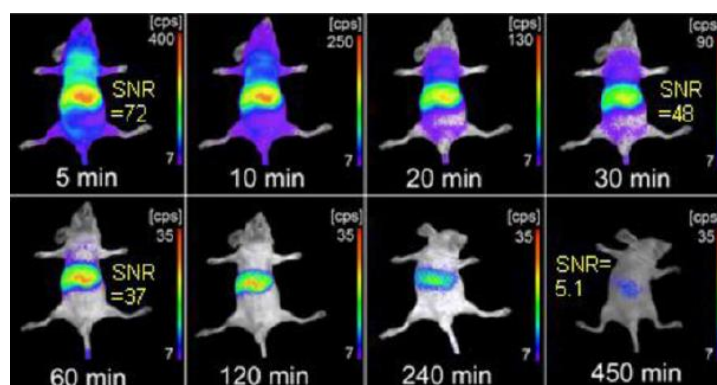


Figure VII.1 : Imagerie en fonction du temps de souris après injection par voie intraveineuse de nanoparticules de $\text{Zn}_{2,94}\text{Ga}_{1,96}\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ PEGylées après 10 min d'excitation à 254 nm. Adapté d'Abdukayum *et al.* ⁵.

L'ajout de praséodyme comme codopant, en plus de la modification de la matrice semble améliorer considérablement l'intensité et la durée du déclin. Les particules obtenues présentent une excellente biocompatibilité, une faible toxicité et un déclin pouvant durer jusqu'à 15 h (sur poudre, après excitation UV).

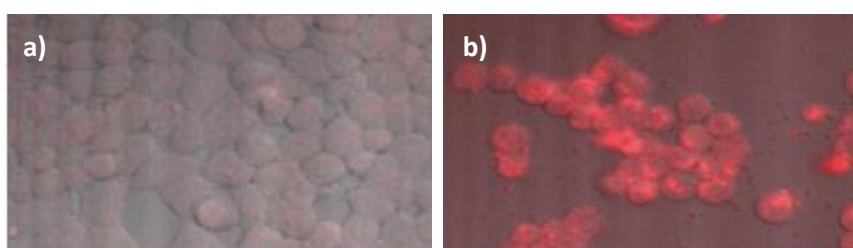


Figure VII.2 : Images en microscopie confocale de cellules MCF7 traitées avec les nanoparticules a) $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}@\text{NH}_2$; b) $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}@\text{anti-EpCAM}$. Adapté de Li *et al.* ⁶.

En 2015, Li *et al.* ⁶ ont démontré que des nanoparticules de 50 nm de $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ fonctionnalisées avec l'anticorps anti-EpCAM peuvent être utilisées pour le marquage de cellules cancéreuses typique du cancer du sein. En effet, les nanoparticules de

$\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ @ anti-EpCAM sont capables de reconnaître spécifiquement les cellules cancéreuses MCF7. Grâce aux propriétés de luminescence et à la microscopie confocale, le suivi des cellules cancéreuses peut être effectué (Figure VII.2).

Des agents multimodaux, c'est-à-dire combinant plusieurs techniques d'imagerie peuvent aussi être réalisés à partir de ces matériaux. Abdukayum *et al.* ⁷ ont par exemple complexé les nanoparticules de $\text{Zn}_{2,94}\text{Ga}_{1,96}\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$, Pr^{3+} avec un complexe de gadolinium. Les particules obtenues peuvent à la fois être détectées par imagerie optique (luminescence persistante due à la présence de chrome (III)) et par Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). En effet le gadolinium joue le rôle d'agent de contraste T_1 positif. Ce même groupe a ensuite démontré ⁸ que ces particules à luminescence persistante entourées d'une couche d'oxyde de tantale (structure cœur@coquille) peuvent être utilisées comme agent de contraste pour la tomodensitométrie. Cette technique d'analyse consiste à mesurer l'absorption des rayons X par les tissus puis par traitement informatique à numériser et reconstruire des images 2D ou 3D des structures anatomiques.

S'inspirant de la matrice $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ étudiée par M. Alix *et al.*, de nombreux travaux ont été publiés ces dernières années. En 2015, Shi *et al.* ⁹, ont par exemple proposé l'étude de silice mésoporeuse intégrant des nanoparticules à luminescence persistante codopées Cr^{3+} - Eu^{3+} . Ces matériaux peuvent être utilisés comme vecteurs médicamenteux et sont suivis en temps réel grâce aux propriétés de luminescence persistante. Si ces vecteurs sont correctement fonctionnalisés, le ciblage de cellules cancéreuses est possible. La preuve de concept (Figure VII.3) a été réalisée avec des nanoparticules fonctionnalisées avec de l'acide folique (agent permettant de cibler les tumeurs) et chargées de doxorubicine (médicament anti-cancéreux utilisé en chimiothérapie).

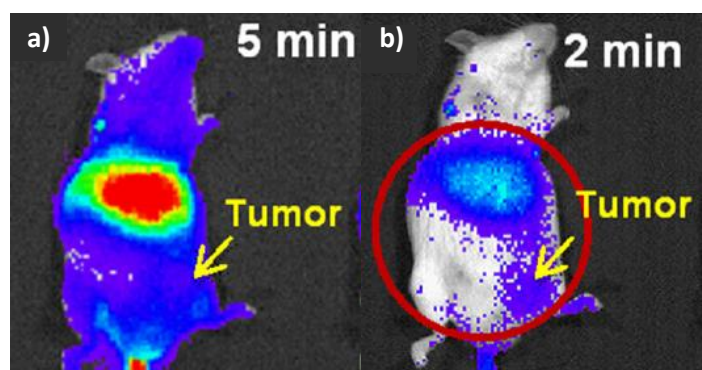


Figure VII.3 : Imagerie in vivo d'une souris cancéreuse obtenues après injection par voie intraveineuse de nanoparticules luminescentes chargées de doxorubicine et fonctionnalisées avec de l'acide folique : a) 5 min après injection ; b) 2 min après réexcitation in vivo avec une LED rouge. Adapté de Shi *et al.* ⁹.

Ce même groupe a utilisé cette même composition $\text{Zn}_{1.1}\text{Ga}_{1.8}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$ mais cette fois-ci avec des nanoparticules uniquement dopées avec des ions Cr^{3+} , pour les recouvrir de liposomes¹⁰. Ces nanocomposites sont utilisés comme nanovecteurs pour de la délivrance de médicaments (anti-cancéreux) à long terme et peuvent être suivis grâce aux particules à luminescence persistante.

En 2016, Wu *et al.*¹¹ basent leur étude sur ces mêmes nanoparticules de gallogermanate de zinc codopées Cr^{3+} - Eu^{3+} pour le suivi de cellules souches grâce à une fonctionnalisation avec un peptide spécifique (TAT) qui permet de pénétrer les membranes cellulaires. Grâce à l'utilisation de ces nanoparticules pour le suivi de cellules souches adipeuse, le rapport signal sur bruit est augmenté et le suivi à long terme est possible grâce à la réexcitation *in vivo*. De plus l'absorption de ces particules par les cellules n'affecte ni leur prolifération ni leur différenciation cellulaire.

- (4) Pan, Z.; Lu, Y.-Y.; Liu, F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr^{3+} -doped zinc gallogermanates. *Nat. Mater.* **2011**, *11* (1), 58–63.
- (5) Abdukayum, A.; Chen, J.-T.; Zhao, Q.; Yan, X.-P. Functional near infrared-emitting $\text{Cr}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ co-doped zinc gallogermanate persistent luminescent nanoparticles with superlong afterglow for *in vivo* targeted bioimaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (38), 14125–14133.
- (6) Li, J.; Shi, J.; Shen, J.; Man, H.; Wang, M.; Zhang, H. Specific recognition of breast cancer cells *in vitro* using near infrared-emitting long-persistence luminescent $\text{Zn}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_2\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ Nanoprobes. *Nano-Micro Lett.* **2015**, *7* (2), 138–145.
- (7) Abdukayum, A.; Yang, C.-X.; Zhao, Q.; Chen, J.-T.; Dong, L.-X.; Yan, X.-P. Gadolinium complexes functionalized persistent luminescent nanoparticles as a multimodal probe for near-infrared luminescence and magnetic resonance imaging *in vivo*. *Anal. Chem.* **2014**, *86* (9), 4096–4101.
- (8) Lu, Y.-C.; Yang, C.-X.; Yan, X.-P. Radiopaque tantalum oxide coated persistent luminescent nanoparticles as multimodal probes for *in vivo* near-infrared luminescence and computed tomography bioimaging. *Nanoscale*. **2015**, *7* (42), 17929–17937.
- (9) Shi, J.; Sun, X.; Li, J.; Man, H.; Shen, J.; Yu, Y.; Zhang, H. Multifunctional near infrared-emitting long-persistence luminescent nanoprobes for drug delivery and targeted tumor imaging. *Biomaterials*. **2015**, *37*, 260–270.
- (10) Chen, L.-J.; Yang, C.-X.; Yan, X.-P. Liposome-coated persistent luminescence nanoparticles as luminescence trackable drug carrier for chemotherapy. *Anal. Chem.* **2017**, *89* (13), 6936–6939.
- (11) Wu, S.-Q.; Chi, C.-W.; Yang, C.-X.; Yan, X.-P. Penetrating peptide-bioconjugated persistent nanophosphors for long-term tracking of adipose-derived stem cells with superior signal-to-noise Ratio. *Anal. Chem.* **2016**, *88* (7), 4114–4121.

Annexe VIII : Nanopérovskite $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}-\text{Sm}^{3+}$ pour l'imagerie optique *in vivo*

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le laboratoire du Pr. Tanabe à Kyoto pour les caractérisations optiques et avec l'Unité de Technologies Chimiques et Biologiques pour la Santé pour l'étude d'imagerie optique *in vivo*. Le groupe du Pr. S. Tanabe ayant déjà travaillé sur ce type de composés à l'échelle micrométrique ¹²⁻¹⁴, nous avons utilisé la composition optimale ($\text{La}_{0,9995}\text{Sm}_{0,0005}\text{Al}_{0,995}\text{Cr}_{0,005}\text{O}_3$) permettant d'obtenir les déclinés de luminescence persistante les plus longs et les plus intenses. L'abréviation LAO pourra être utilisée pour désigner cette composition.

1. Synthèse de nanopérovskite $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}-\text{Sm}^{3+}$

Les nanoparticules de $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}-\text{Sm}^{3+}$ sont synthétisées par coprécipitation suivi d'un traitement thermique.

La Figure VIII.1 résume la voie de synthèse employée pour obtenir les nanoparticules. Les différents précurseurs ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont précipités dans 10 mL d'eau à pH 9. Le pH est ensuite ajusté à 9 avec une solution d'ammoniaque 28 %. Le précipité est ensuite lavé par centrifugation avant d'être séché sous air pendant une nuit. Les nanoparticules sont calcinées sous air pendant 2 h. Différentes températures de calcination ont été testées.

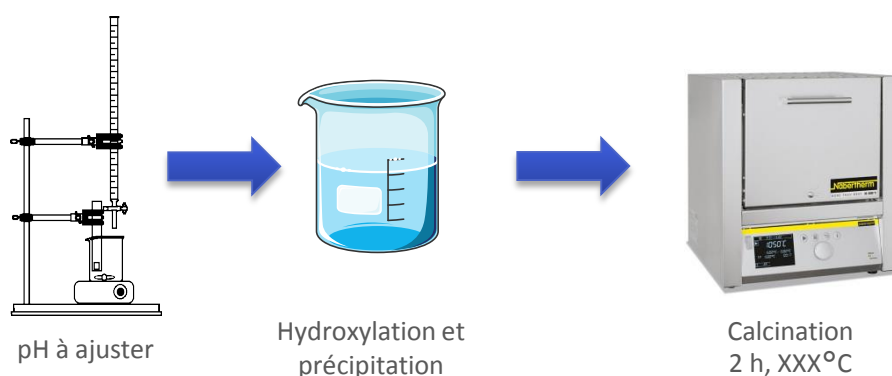


Figure VIII.1 : Schéma de la synthèse par coprécipitation de nanopérovskite $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}-\text{Sm}^{3+}$.

La Figure VIII.2 présente les diffractogrammes après les différentes calcinations. Le composé obtenu après précipitation est amorphe puis il commence à cristalliser dès 800°C.

Cependant, pour obtenir une phase pérovskite pure il faut une température de calcination de 1000°C. C'est donc cette température de calcination qui est retenue dans le protocole de mise au point des nanopérovskite.

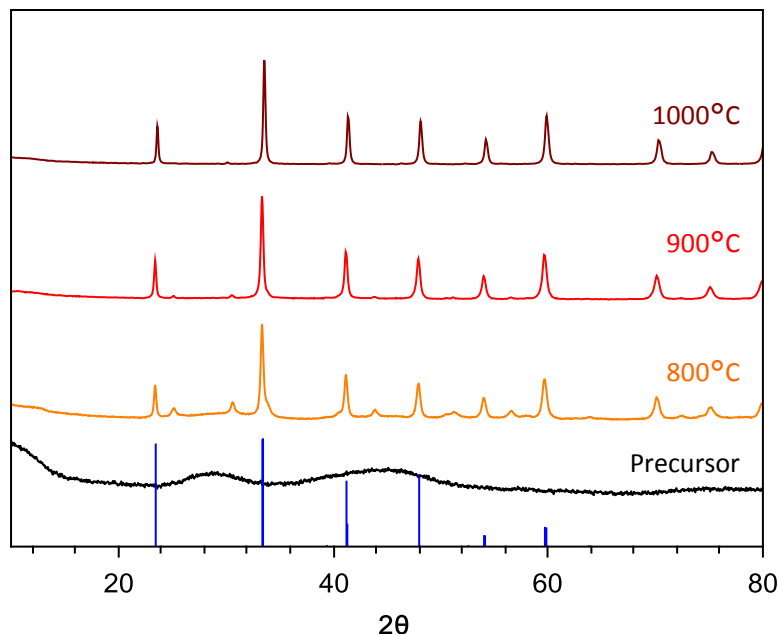


Figure VIII.2 : Diffractogrammes de RX correspondant aux différentes températures de calcination de nanoparticules de $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$.

L'observation au microscope électronique à transmission (Figure VIII.3) confirme que les particules obtenues ont une taille nanométrique de l'ordre de la centaine de nanomètres, mais elles présentent une très forte polydispersité en taille comparées à celles de spinelles dû en partie au traitement thermique.

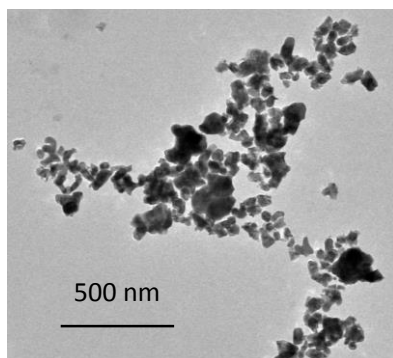


Figure VIII.3 : Image MET des nanoparticules de $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$ obtenues par coprécipitation et traitement thermique à 1000°C pendant 2 h.

2. Propriétés optiques des nanopérovskite $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$

a. Spectre d'excitation de la photoluminescence et photoluminescence

Les spectres d'excitation de la photoluminescence et de photoluminescence sont présentés Figure VIII.4. Le spectre d'excitation est composé des bandes d'excitation $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_2(^4\text{F})$ à environ 579 nm, $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$ à environ 425 nm, et $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{P})$ à environ 244 nm dus à la présence d'ions Cr^{3+} ainsi que de la bande de transfert de charge de la matrice. Le spectre d'émission est composé d'une bande fine à 735 nm correspondant à la transition $^2\text{E}(^2\text{G}) \rightarrow ^4\text{A}_2(^4\text{F})$ (raie R) accompagnée d'une bande à 750 nm due aux paires $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$ (expliqué par un fort couplage d'échange) et des raies multi-phonons Stokes et anti-Stokes dus aux vibrations thermiques des ions Cr^{3+} .

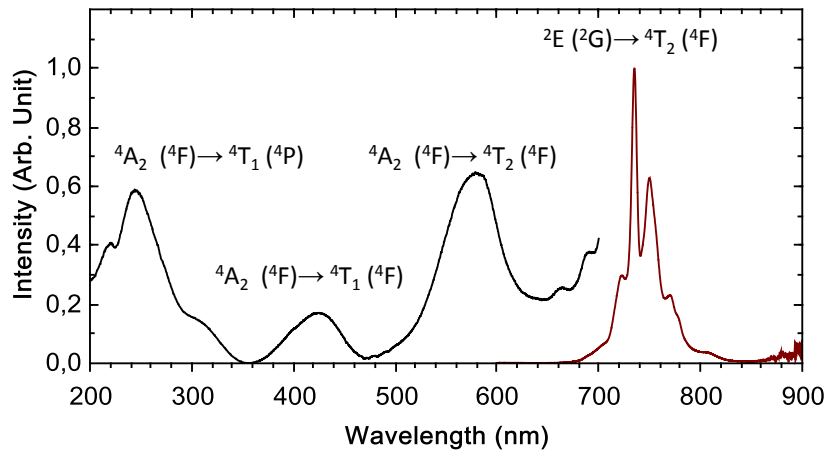


Figure VIII.4 : Spectres d'excitation de la photoluminescence ($\lambda_{em} = 735$ nm) et spectre de photoluminescence ($\lambda_{ex} = 579$ nm) de nanoparticules de $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$ obtenues par coprécipitation et traitement thermique à 1000°C pendant 2 h.

b. Excitation de la luminescence persistante

Afin d'obtenir les gammes de longueurs d'onde efficaces pour charger le nanomatériau le spectre d'excitation de la luminescence persistante est présenté Figure VIII.5.

En comparant le spectre d'excitation de la photoluminescence et celui de la luminescence persistante, on remarque que la région des longueurs d'onde comprise entre 200 et 360 nm (maximum à environ 260 nm) est celle qui permet d'obtenir de la persistance. Ces énergies sont donc suffisamment élevées pour pouvoir exciter les électrons du niveau fondamental $^4\text{A}_2(^4\text{F})$ au niveau excité $^4\text{T}_1(^4\text{P})$ situé dans la bande de conduction. Le

mécanisme de la luminescence persistante est donc le mécanisme classique de piégeage/dépiégeage à travers la bande de conduction.

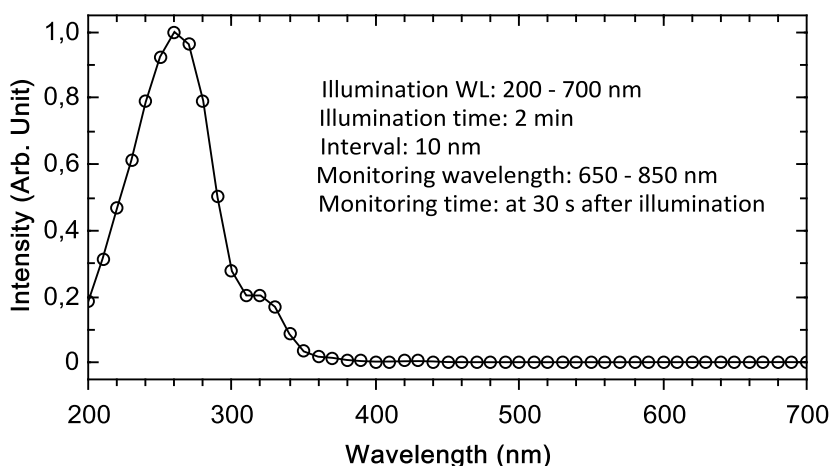


Figure VIII.5 : Spectre d'excitation de la luminescence persistante de nanoparticules de $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$ obtenues par coprécipitation et traitement thermique à 1000°C pendant 2 h.

c. Thermoluminescence

Sur le spectre de thermoluminescence (spectre 2D) enregistré après excitation UV (Figure VIII.6) on retrouve la raie R, intense, observée de 100 à 350 K, indiquant que de la persistance après excitation UV peut être obtenue à température ambiante. Après excitation à 660 nm aucun signal n'est détecté sur la gamme de température testée, donc aucune persistance ne peut être obtenue après excitation dans le rouge.

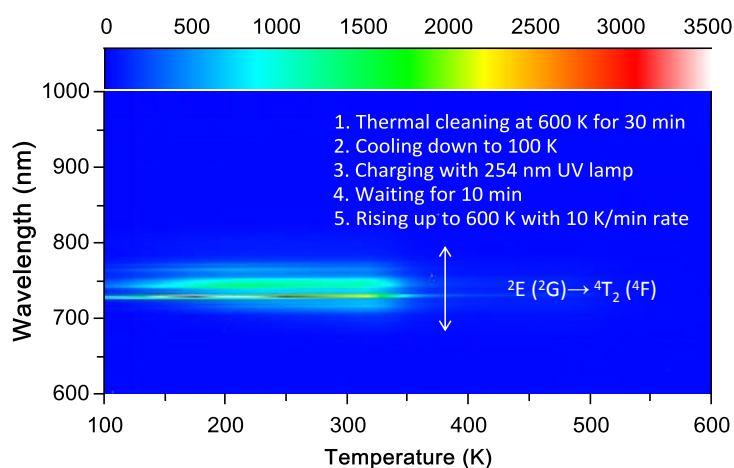


Figure VIII.6 : Spectre 2D de thermoluminescence de nanoparticules de $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$ obtenues par coprécipitation et traitement thermique à 1000°C pendant 2 h.

d. Luminescence persistante

Les déclin de luminescence persistante (Figure VIII.7) sont enregistrés après 5 min d'excitation dans l'UV (250 – 380 nm). Pour comparaison, le signal obtenu pour le même matériau obtenu par voie solide est présenté. L'intensité du signal est dans le cas des nanoparticules moins intense d'un ordre de grandeur par rapport à la céramique obtenue par voie solide. Même si le signal est moins intense dans le cas des nanopérovskites il peut tout de même être détecté au bout de 100 min, indiquant que ces particules peuvent être utilisées pour de l'imagerie *in vivo*. Confirmant les résultats obtenus en excitation de la luminescence persistante et en thermoluminescence, aucun déclin n'a pu être enregistré après excitation dans le rouge.

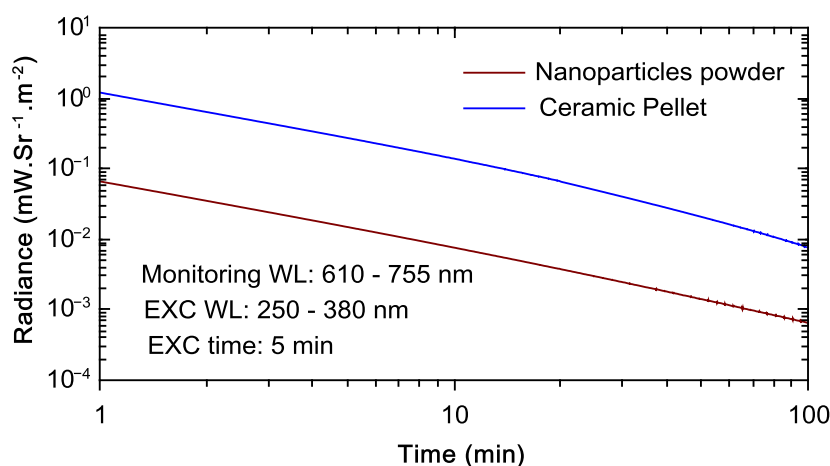


Figure VIII.7 : Déclin de luminescence persistante de nanoparticules de $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$ obtenue par coprécipitation et traitement thermique à 1000°C pendant 2 h et de céramique de $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$ obtenue par voie solide

3. Imagerie optique *in vivo*

a. Fonctionnalisation des nanoparticules et conditions expérimentales

Deux types d'expériences pour mener cette étude ont été réalisés :

- Les nanoparticules ont été hydroxylées afin de comparer l'intensité du signal avec des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ de même taille.
- Les nanoparticules ont été fonctionnalisées avec des chaînes PEG pour les rendre biocompatible afin de vérifier que les nanopérovskites peuvent circuler correctement dans le petit animal *in vivo*.

Les nanoparticules $\text{LaAlO}_3 : \text{Cr}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ ont, après hydroxylation, un diamètre hydrodynamique de 120 ± 2 nm et un potentiel zeta de $+ 19,9$ mV. Le protocole de PEGylation ne sera pas décrit ici. Après PEGylation le diamètre hydrodynamique passe à 154 ± 4 nm et le potentiel zeta diminue à $+ 0,178$ mV confirmant le greffage du polymère à la surface des particules.

Pour les expériences *in vivo*, 2 mg de nanoparticules excitées pendant 1 min à 254 nm (lampe UV 6W) par souris balb/cJRj ont été injectés dans le coin interne de l'œil du petit animal. L'acquisition est démarrée 3 min après la fin de l'excitation des nanoparticules et dure 15 min.

b. Expériences *in vivo*

Après injection des nanoparticules hydroxylées et PEGylées (Figure VIII.8) du signal émanant des nanoparticules préalablement excitées dans l'UV est obtenu *in vivo*.

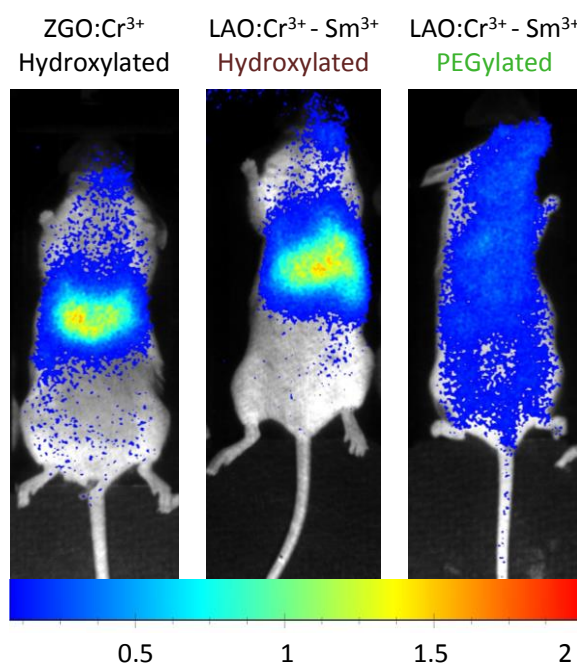


Figure VIII.8 : Comparaison de la biodistribution *in vivo* de différentes nanoparticules hydroxylées et PEGylées excitées dans l'UV ($\lambda_{ex} = 254$ nm) pendant 1 min avant injection.

Comme attendu, les nanoparticules $\text{LaAlO}_3 : \text{Cr}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ sont captées par le foie. Pour faciliter la comparaison, les particules de gallate de zinc utilisées ont un diamètre hydrodynamique du même ordre de grandeur que celui des nanopérovskites (environ 120 nm). Par rapport aux nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$ le signal est légèrement plus intense avec les nanoparticules de $\text{LaAlO}_3 : \text{Cr}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$.

Concernant les nanoparticules de $\text{LaAlO}_3 : \text{Cr}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ PEGylées, le signal de luminescence persistante est détecté dans toute la souris montrant une bonne circulation des nanoparticules dans le flux sanguin de l'animal.

c. Expériences *ex vivo*

Afin d'étudier la biodistribution *ex vivo* des nanoparticules de $\text{LaAlO}_3 : \text{Cr}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ hydroxylées et PEGylées, les animaux ont été sacrifiés 1 h après l'injection. Pour réaliser la biodistribution *ex vivo*, les organes ont été excités pendant 1 min à 254 nm (lampe UV 6 W). L'acquisition est démarrée 1,5 min après la fin de l'excitation et dure 15 min.

La Figure VIII.9 présente la biodistribution *ex vivo* pour chaque organe et la Figure VIII.10 la luminescence totale normalisée par la masse de chaque organe.

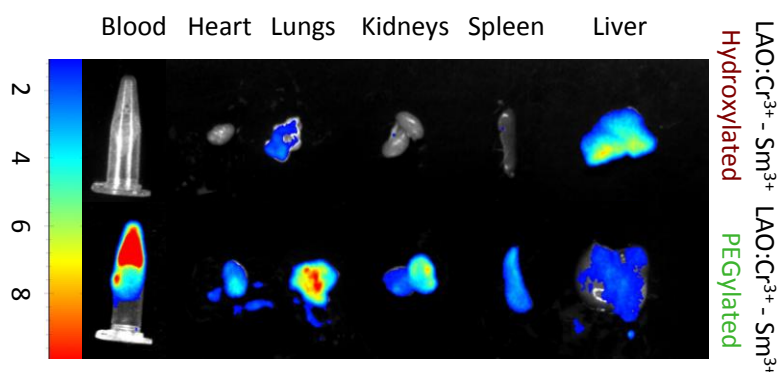


Figure VIII.9 : Comparaison de la biodistribution *ex vivo* de nanoparticules de $\text{LaAlO}_3 : \text{Cr}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ hydroxylées et PEGylées après 1 min d'excitation UV ($\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$).

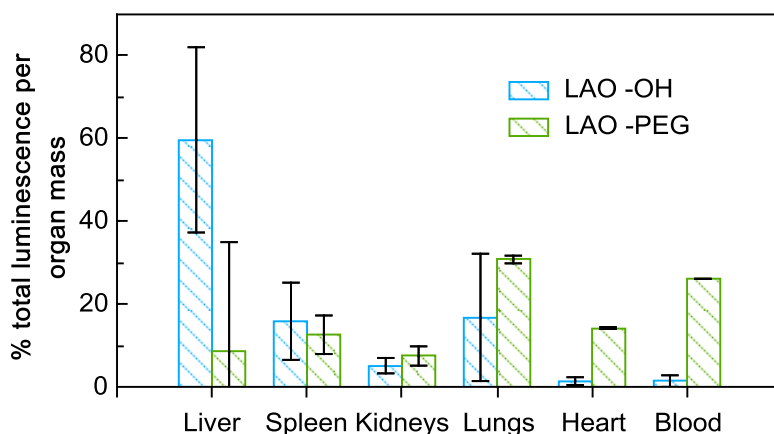


Figure VIII.10 : % de luminescence normalisé par la masse de chaque organe pour des nanoparticules de $\text{LaAlO}_3 : \text{Cr}^{3+} - \text{Sm}^{3+}$ hydroxylées et PEGylées.

Confirmant les résultats *in vivo*, les nanoparticules hydroxylées sont observées en majorité dans le foie de l'animal, une autre petite partie ayant été captée par les poumons. La biodistribution *ex vivo* confirme de plus que les nanoparticules fonctionnalisées avec des chaînes PEG circulent bien dans le corps de la souris puisque l'on trouve du signal dans le sang, le cœur, les poumons, les reins, la rate et le foie.

4. Conclusion

Cette étude a permis de montrer que grâce à la coprécipitation suivie d'un traitement thermique à 1000°C pendant 2 h on peut obtenir des nanopérovskites $\text{LaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$ d'une centaine de nanomètres. Ces nanoparticules possèdent, après excitation UV, des propriétés de luminescence persistante dans le rouge profond ($\lambda_{\text{em}} = 734 \text{ nm}$).

In vivo, le signal émanant de ces particules hydroxylées est plus intense par rapport à des nanoparticules de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ de même taille. On montre donc ici qu'en décalant l'émission d'une trentaine de nanomètres en changeant de matrice, on arrive à augmenter le signal *in vivo*. Les nanoparticules PEGylées permettent d'obtenir du signal dans tout l'animal montrant une bonne circulation des nanoparticules.

En revanche, ces nanopérovskites présentent deux inconvénients. Le premier concerne leur taille : pour poursuivre les études *in vivo* il faudrait réussir à obtenir des nanoparticules d'une taille inférieure à 100 nm en changeant la voie de synthèse par exemple. Le deuxième inconvénient concerne la réexcitation *in vivo*. Nous avons montré par excitation de la luminescence persistante et thermoluminescence qu'aucune propriété de luminescence persistante ne pouvait être obtenue après excitation dans le visible. Ces nanoparticules à l'heure actuelle ne peuvent donc pas être utilisées pour effectuer du suivi à long terme. Un moyen de surmonter cette limitation est d'envisager la photostimulation afin de vider les pièges plus profonds (en petit nombre cependant d'après la Figure VIII.6) qui ne sont pas dépiégés à température ambiante.

(12) Katayama, Y.; Kobayashi, H.; Tanabe, S. Deep-red persistent luminescence in Cr^{3+} -doped LaAlO_3 perovskite phosphor for *in vivo* imaging. *Appl. Phys. Express*. **2015**, 8 (1), 12102.

(13) Katayama, Y.; Kobayashi, H.; Ueda, J.; Viana, B.; Tanabe, S. Persistent luminescence properties of $\text{Cr}^{3+}\text{-Sm}^{3+}$ activated LaAlO_3 perovskite. *Opt. Mater. Express* **2016.**, 6 (5), 1500-1505.

(14) Xu, J.; Murata, D.; Katayama, Y.; Ueda, J.; Tanabe, S. $\text{Cr}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped LaAlO_3 perovskite phosphor: a near-infrared persistent luminescence probe covering the first and third biological windows. *J. Mater. Chem. B*. **2017**, 5 (31), 6385–6393.

Annexe IX : Spectres de photoluminescence sous excitation rouge à 625 nm de nanoparticules de $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (y %)

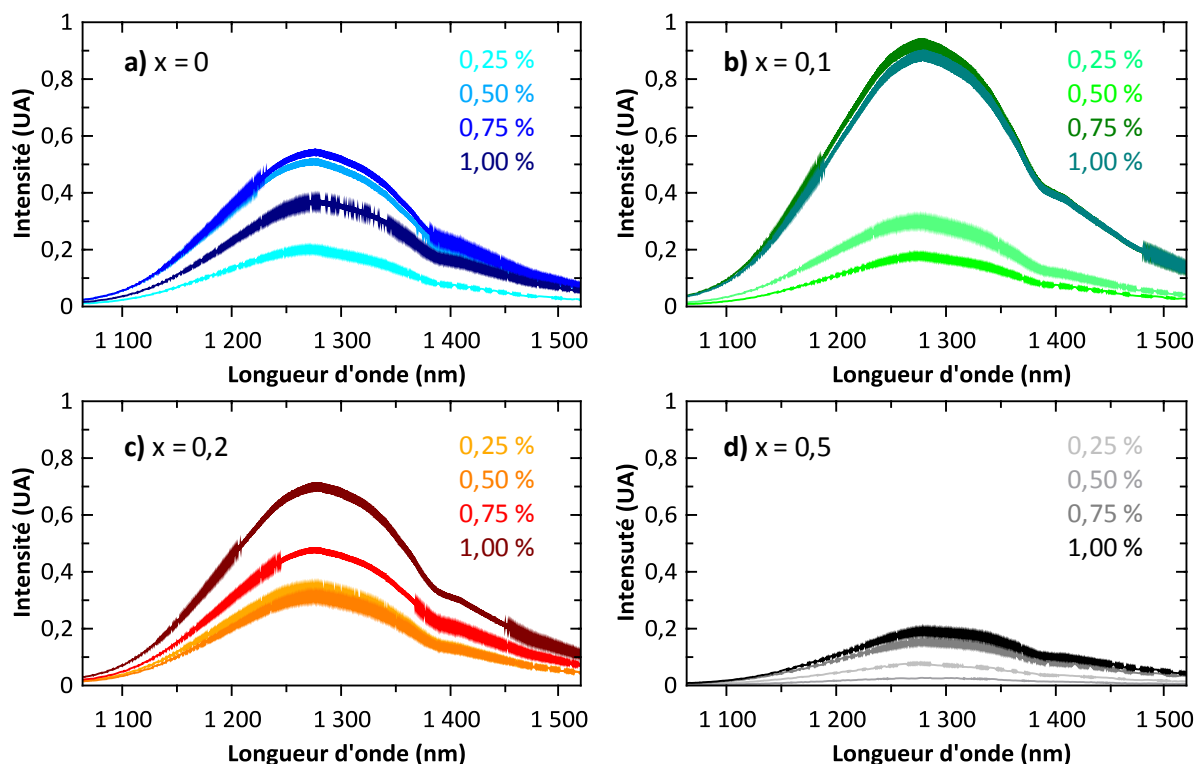


Figure IX.1 : Spectres de photoluminescence ($\lambda_{\text{ex}} = 625 \text{ nm}$) de nanoparticules de $\text{Zn}_{1+x}\text{Ga}_{2-2x}\text{Ge}_x\text{O}_4:\text{Ni}^{2+}$ (y %) calcinées 2 h à 800°C en fonction de la teneur en nickel et en germanium
a) x = 0 ; b) x = 0,1 ; c) x = 0,2 ; d) x = 0,5.

Résumé

Cette thèse porte sur l'élaboration de nanoparticules (NPs) à luminescence persistante pour l'imagerie optique dans le domaine du rouge profond et du proche infrarouge. Leur utilisation présente un avantage indéniable, l'étape d'irradiation pour obtenir l'état excité pouvant être réalisée avant injection, il est possible d'éviter tout stress des tissus et autres phénomènes d'autofluorescence. Dans les compositions chimiques étudiées, elles sont par ailleurs ré-excitable *in vivo*. Nous présentons une synthèse originale pour l'élaboration de « petites » NPs de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ par voie hydrothermale assistée par chauffage micro-onde qui peut être suivi d'un traitement thermique. Les caractérisations avancées des propriétés de luminescence persistante et la structure fine du matériau a montré une corrélation directe entre la luminescence et l'ordre local des cations dans la structure (répartition et distorsion des sites cationiques). Ainsi, nous avons montré l'effet bénéfique d'une calcination sans frittage sur l'amélioration des propriétés de luminescence. Nous avons également mis en évidence le gain apporté par l'ajout d'un codopant comme l'ion Bi^{3+} ou la modification de la matrice avec la substitution d'une partie des ions Ga^{3+} par des ions Ge^{4+} . Les limites d'optimisation de ce matériau étant atteinte, une toute nouvelle voie a été ouverte dans cette thématique en dopant la matrice avec des ions Ni^{2+} pour déplacer la luminescence persistante dans le domaine du proche infrarouge. L'exploitation de cette nouvelle fenêtre pour l'imagerie optique devrait permettre d'imager plus profond dans les tissus avec un meilleur rapport signal/bruit.

Mot-clés : nanoparticules, luminescence persistante, imagerie optique, ZnGa_2O_4 , proche infrarouge, dopage Cr^{3+} et Ni^{2+}

Abstract

This thesis aims to develop persistent luminescent nanoparticles (NPs) for optical imaging in the deep red and near infrared range. Their use has a clear advantage as the irradiation step can be performed before injection, avoiding tissue stress and other autofluorescence phenomena. The chemical compositions studied are also re-excitable *in vivo*. We propose an original way of synthesis for the elaboration of “small” $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ NPs. Hydrothermal synthesis assisted by microwave heating followed by a heat treatment is used to obtain the NPs. The extensive characterization of the persistent luminescence properties and of the material's fine structure showed a direct correlation between luminescence and local cation order in the structure (distribution and distortion of cationic sites). Thus, we have shown the benefits of a heat treatment without sintering on the improvement of luminescence properties. We have also highlighted the enhancement provided by the addition of a codopant such as Bi^{3+} ions or the modification of the matrix by substituting a part of Ga^{3+} ions by Ge^{4+} ions. The optimization limits of this material being reached, doping the matrix with Ni^{2+} ions to move the persistent luminescence in the near infrared range, opens a new pathway in this research field. Exploiting this new window for optical imaging should allow imaging deeper into tissue with a better signal-to-noise ratio.

Key-words : nanoparticles, persistent luminescence, optical imaging, ZnGa_2O_4 , near-infrared, Cr^{3+} and Ni^{2+} doping