Greffage de complexes de terres rares luminescents sur silicium cristallin et silicium nano-cristallin pour la détection de NO en phase gazeuse

Kathleen Toussaint

▶ **To cite this version:**

Kathleen Toussaint. Greffage de complexes de terres rares luminescents sur silicium cristallin et silicium nano-cristallin pour la détection de NO en phase gazeuse. Physique [physics]. Université de Lorraine, 2020. Français. NNT : 2020LORR0107 . tel-02976596

HAL Id: tel-02976596

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02976596

Submitted on 23 Oct 2020

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

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

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Physique

Présentée par :

Kathleen TOUSSAINT

GREFFAGE DE COMPLEXES DE TERRES RARES LUMINESCENTS SUR SILICIUM CRISTALLIN ET SILICIUM NANO-CRISTALLIN POUR LA DÉTECTION DE NO EN PHASE GAZEUSE

Thèse soutenue publiquement le 03/09/2020 à Nancy devant le jury composé de :

M. Rabah BOUKHERROUB	Directeur de recherche	Rapporteur	IEMN- Lille
Mme Sophie LAURENT	Professeur	Rapportrice	Université de Mons
M. Cyril CADIOU	Maître de conférence	Examinateur	ICMR - Reims
M. Cédric CARTERET	Professeur	Examinateur	LCPME - Nancy
Mme Françoise CHUBURU	Professeur	Invitée	ICMR - Reims
M. Hervé RINNERT	Professeur	Directeur de thèse	IJL - Nancy
M. Michaël MOLINARI	Professeur	Codirecteur de thèse	ICBMN - Bordeaux

Institut Jean Lamour - UMR 7198 - Département P2M - Équipe 104
Université de Lorraine - Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

Remerciements

Tout au long de ma thèse, j'ai eu la chance de rencontrer des personnes qui ont facilité ce travail, que ce soit par leur présence dans les moments difficiles, ou par leur aide pour les expériences que j'ai eu à faire.

Un grand merci aux membres du jury qui ont accepté d'examiner ce travail : Cédric Carteret, Sophie Laurent, Rabah Boukherroub, Cyril Cadiou et Françoise Chuburu.

Merci beaucoup à mes directeurs de thèse, Michael Molinari et Hervé Rinnert, qui m'ont accompagnée tout au long de ma thèse. Particulièrement, un grand merci à Hervé, avec qui j'ai beaucoup apprecié travailler et qui a toujours pris le temps de me recevoir malgré son emploi du temps (très) chargé !

Je tiens à remercier les membres des équipes Nanomatériaux de l'IJL, Chimie de Coordination de l'ICMR et du LRN, qui ont été présents lors de ma thèse. J'ai particulièrement apprecié travailler avec Cyril et Françoise, qui ont toujours été là pour répondre à mes questions de chimie. Un grand merci à Alex Bouché, qui m'a énormément aidé tout au long de ma thèse et avec qui j'ai beaucoup apprecié travailler. Je souhaite également remercier toutes les personnes qui m'ont aidée pour les différentes expériences : Nicolas Bercu, Sandrine Mathieu, Thomas Easwarakhanthan, Erwan Etienne, Luc Moreau... Merci à Valérie et Anne-Sophie, qui ont toujours été là pour m'aider dans les différentes démarches.

Merci à tous les membres de l'IJL que j'ai côtoyé au cours de ma thèse, que ce soit dans les salles de manip, autour d'un café ou à la cafétéria. Cela prendrait trop de temps de les lister mais ils se reconnaîtront : ils ont tous participé à la bonne ambiance au laboratoire.

Je remercie tous ceux qui m'ont soutenue durant ma thèse, par leur présence, leur bonne humeur, et toute les discussions qu'on a pu avoir. Le groupe de doctorants pour tous les repas et les soirées qui ont agrémenté ma thèse : Cata, Dominique, Huyen, Aurelia, Thibaud, Pierre, Julien, Chris, Sarah, Marion, Thiago,... Je remercie particulièrement mes co-buraux, Séb, Fatme et Alix, avec qui j'ai partagé de très bons moments. Également, merci à Alex panda, avec qui j'ai passé de longs moments à discuter (ou plutôt à me plaindre) de mes résultats et qui était toujours là pour me montrer le bon côté des choses. Je remercie aussi Philou, avec qui j'ai pu avoir des discussions scientifiques et non scientifiques très enrichissantes, particulièrement à la fin de ma thèse. Mais également merci à Amandine, avec qui j'ai passé beaucoup de très bons moments au labo à Reims !

J'espère n'avoir oublié personne, mais si c'est le cas, n'hésitez pas à m'en faire part et je ferai des cookies pour m'excuser !

Je remercie également toute ma famille qui m'a soutenue pendant ma thèse : ma mamie, ma marraine, tous mes oncles et tantes, mes frères, ma sœur et ma belle-sœur. También quiero mandarle un abrazo grande a mis suegros, Margarita y Lorenzo y a mi cuñada, Laura. Un grand merci à tous mes amis, particulièrement Marion, toujours là pour moi et Amélie, qui m'a donné de très bons conseils pour la préparation de l'oral !

Je ne saurais trouver les mots pour remercier Miguel, qui a été là pour me soutenir tout au

long de cette thèse. Même si les choses ne fonctionnaient pas toujours au labo, il était toujours là à la maison pour m'encourager et m'aider à surmonter les difficultés.

Enfin, *last but not least*, je tiens à remercier énormément mes parents qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont accompagnée et soutenue dans mes études. Je n'aurais jamais pu en arriver là sans eux. Vous êtes les meilleurs parents qu'on puisse avoir.

Table des matières

Introduction générale **11**

I État de l'art **17**
1. Capteurs chimiques . . . 18
   1.1. Principe . . . 18
   1.2. Caractéristiques souhaitées pour un capteur . . . 19
   1.3. Détection en phase gazeuse . . . 20
   1.4. Capteur tout optique . . . 22
   1.5. L'analyte : le NO . . . 22
2. Éléments du capteur de gaz tout optique . . . 26
   2.1. Les espèces luminescentes : les lanthanides . . . 26
   2.2. Le ligand : le DOTAGA . . . 35
   2.3. Le substrat : le silicium poreux . . . 38
   2.4. La molécule lien : l'APTES . . . 42
   2.5. Étude préliminaire pour la détection du NO . . . 44

II Techniques de caractérisation **47**
1. Détermination de la composition chimique . . . 48
   1.1. Analyse élémentaire . . . 48
   1.2. Résonance magnétique nucléaire . . . 49
   1.3. Spectrométrie de masse . . . 51
2. Spectroscopies optique et vibrationnelle . . . 52
   2.1. Principe général . . . 52
   2.2. Spectroscopie d'absorption . . . 54
   2.3. Spectroscopie d'émission . . . 57
   2.4. Ellipsométrie . . . 59
3. Spectroscopie de photoémission X (XPS) . . . 60
4. Microscopie électronique et spectroscopies associées . . . 61
   4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . 61
   4.2. Analyse X en microscopie électronique analytique (EDS) . . . 62
   4.3. Cathodoluminescence . . . 62

III Synthèse et caractérisation des complexes **65**
1. Synthèse des complexes d'ions de terres rares . . . 66
   1.1. Synthèse de DO3A(^{t}Bu)$_3$ . . . 66
   1.2. Synthèse de l'acide 2-bromoglutarique protégé . . . 67
   1.3. Synthèse du DOTAGA protégé . . . 69
   1.4. Déprotection du DOTAGA . . . 69
   1.5. Complexation par des sels de lanthanide . . . 71
2. Photoluminescence des terres rares complexées en solution aqueuse . . . 74

2.1. Terres rares présentant une transition interdite par les règles de sélection (terbium, europium, ytterbium et néodyme) . . . 74
2.2. Terre rare présentant une transition autorisée par les règles de sélection (cérium) . . . 85

IV Élaboration et caractérisation optique de complexes de lanthanides greffés sur silicium plan **89**
1. Protocole d'élaboration d'un système à base de terbium . . . 92
1.1. Oxydation du silicium . . . 92
1.2. Fonctionnalisation des substrats oxydés . . . 93
1.3. Greffage des complexes : cas du terbium . . . 96
2. Amélioration des différentes étapes . . . 99
2.1. Oxydation . . . 99
2.2. Fonctionnalisation des substrats oxydés . . . 101
2.3. Greffage . . . 105
2.4. Protocole . . . 106
3. Étude des autres terres rares . . . 107
3.1. Transition intra-$4f$ . . . 107
3.2. Transition $5d-4f$: cas du cérium . . . 110
4. Couplages . . . 112
4.1. Couplage par down-conversion . . . 113
4.2. Couplage par down-shifting : greffage du complexe de néodyme sur des nanostructures . . . 116

V Élaboration et caractérisation optique de complexes de lanthanides greffés sur silicium poreux **121**
1. Synthèse du silicium poreux . . . 122
1.1. Présentation de la synthèse . . . 122
1.2. Caractéristiques du silicium poreux . . . 124
1.3. Modification des conditions de synthèse pour l'échantillon fait par stain etching . . . 128
2. Fonctionnalisation et greffage des complexes . . . 132
2.1. Caractérisations des échantillons de silicium poreux fonctionnalisés et greffés avec du DOTAGA Tb . . . 132
2.2. Modification des conditions de fonctionnalisation et de greffage . . . 136
2.3. Influence des conditions de synthèse du silicium poreux SE sur la luminescence du terbium . . . 138

VI Photoluminescence en atmosphère contrôlée **143**
1. Dispositif pour l'étude de photoluminescence sous gaz . . . 144
1.1. Premier dispositif et principe des séries de mesures . . . 144
1.2. Mise en évidence des différents biais expérimentaux . . . 145
2. Etude de la détection du monoxyde d'azote par les échantillons . . . 147
2.1. Sensibilité au monoxyde d'azote (NO) . . . 147
2.2. Stabilité dans le temps . . . 151
2.3. Réversibilité . . . 153
2.4. Sélectivité . . . 155

Conclusion générale **159**

Liste des abréviations

AE Anodisation électrochimique

APS Aminopropylsilane

APTES 3-aminopropyltriéthoxysilane

ATR Réflectance totale atténuée

BC Bande de conduction

BT Transfert inverse (back transfer)

BV Bande de valence

DC Down-conversion

DCM Dichlorométhane

DIPEA N,N-Diisopropyléthylamine

DMA N,N-diméthylacétamide

DMF Diméthylformamide

DO3A 1,4,7,10-tétraazacyclododécane

DO3A(^{t}Bu)$_3$ 1,4,7-tris(*tert*-butoxycarbonylméthyle)-1,4,7,10-tétraazacyclododécane

DOTA Acide 1,4,7,10-tetraazacyclododécane-1,4,7,10-tetraacétique

DOTAGA Acide 1,4,7,10-tetraazacyclododécane-1-glutarique-4,7,10-triacetique

DS Down-shifting

ET Transfert énergétique (energy transfer)

FTIR Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier

HOBt 1-Hydroxybenzotriazole

ICMR Institut de Chimie Moléculaire de Reims

IJL Institut Jean Lamour

LRN Laboratoire de Recherche en Nanosciences

MEB Microscopie électronique à balayage

MOF Metal-organic framework

NC Nanocristaux

NOx Oxydes d'azotes

PL Photoluminescence

PLE Photoluminescence d'excitation

RMN Résonance magnétique nucléaire

SE Stain etching

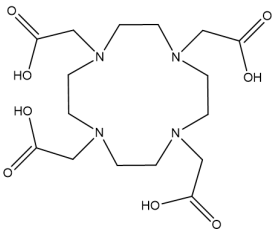
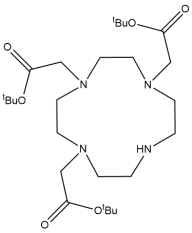
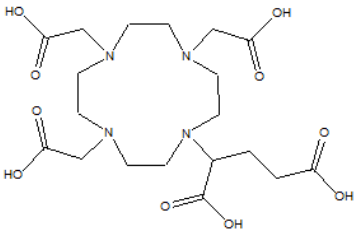
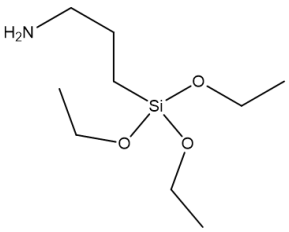
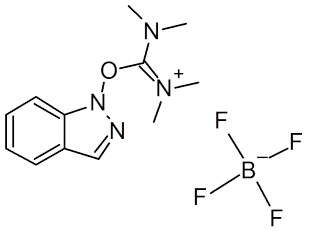
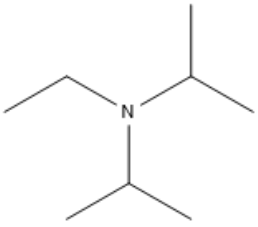
STEM Microscope électronique en transmission à balayage

SWNT Nanotubes de carbone (single walled nanotubes)

TMS Tétraméthylsilane

UC Up-conversion

Liste des molécules

DOTA	Acide 1,4,7,10-tetraazacyclododécane -1,4,7,10-tetraacétique	
DO3A($^{t}Bu_3$)	1,4,7-tris(*tert*-butoxycarbonylméthyle)-1,4,7,10-tétraazacyclododécane	
DOTAGA	Acide 1,4,7,10-tetraazacyclododécane -1-glutarique-4,7,10-triacétique	
APTES	3-Aminopropyltriéthoxysilane	
TBTU	2-(1H-Benzotriazole-1-yl)-1,1,3,3-Tetraméthyluronium Tetrafluoro Borate	
DIPEA	N,N-Diisopropyléthylamine	

Introduction générale

La détection de molécules chimiques en phase gazeuse a de nombreuses applications. Par exemple, en médecine, elle permet de connaître les molécules présentes dans l'haleine d'un patient qui peuvent traduire de son état de santé [1]. Elle est également très utile dans l'industrie, où de nombreux procédés peuvent libérer des gaz toxiques, ou dans la vie de tous les jours, où certains appareils peuvent produire des gaz nocifs. Afin de vérifier que la quantité de molécules toxiques ne dépasse pas un certain seuil, il est nécessaire de pouvoir mesurer leur concentration. Parmi les gaz toxiques, la famille des oxydes d'azote (NOx) est particulièrement intéressante du fait du caractère nocif de certains de ces éléments. En particulier, le monoxyde d'azote (NO), produit notamment par certaines chaudières et par des moteurs thermiques, est toxique tout en étant inodore et incolore. Il est donc essentiel de pouvoir le détecter, même lorsqu'il est présent en très faible concentration. Afin de répondre à ces problématiques de détection de traces de NOx en phase gaz, des capteurs sont développés par la communauté comme des nanorubans d'oxyde d'étain [2], du silicium poreux [3] ou des échantillons luminescents [4]. Actuellement, pour le dioxyde d'azote, la meilleure sensibilité de détection, de l'ordre de 20 ppb (ppb = parties par milliard), a été obtenue grâce à un capteur à base de nanofils d'oxyde d'indium [5]. Néanmoins, les résultats concernant le NO sont moins probants et des progrès doivent encore être effectués avant d'obtenir des capteurs solides à la fois très sensibles du fait de la toxicité du NO même à faible concentration, miniaturisés de façon à pouvoir les insérer facilement dans l'environnement et peu coûteux et simples d'utilisation pour que leur commercialisation à grande échelle soit possible.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les potentialités pour la détection du NO d'échantillons répondant à ces divers critères. La recherche de ces critères a permis de fixer un cahier des charges qui a amené à tester comme solution potentielle **des complexes de lanthanides émettant dans le domaine du visible greffés sur du silicium poreux**.

Le premier critère de choix est le matériau de base du capteur. Pour des raisons de simplicité de fabrication et de coût, il est choisi d'utiliser un **substrat de silicium** comme élément support. En effet, le silicium est un matériau très abondant, peu coûteux et à la base de l'industrie microélectronique, ce qui fait que les processus de fabrication sont largement maîtrisés.

Une fois le silicium choisi comme matériau de base, plusieurs propriétés physiques peuvent être utilisées pour le système de détection. Dans le cadre de cette thèse, un des critères était la simplicité d'utilisation en évitant des systèmes de détection impliquant des connectiques importantes ou un traitement de signaux complexes. Parmi les solutions actuellement utilisées pour la détection avec des matériaux à base de silicium, plusieurs utilisent la variation de la résistivité, des propriétés électriques ou électrochimiques des couches actives. En fonction des domaines d'application, ces types de capteurs sont prometteurs mais la chaîne de traitement du signal empêche souvent de diminuer leurs dimensions. C'est pour cela que le choix s'est porté sur des **dispositifs optiques**. Pour de tels dispositifs, la détection se fait en suivant soit le spectre d'absorption infrarouge, soit les propriétés d'émission de l'échantillon suite à l'interaction avec le gaz à détecter. Dans le cadre des dispositifs basés sur la luminescence des composants actifs du cap-

teur, après avoir été éclairé, le capteur émet de la lumière dont une caractéristique, par exemple son intensité, est modifiée par la présence du gaz à détecter. Dans de tels dispositifs, la partie importante est d'avoir des échantillons avec une forte intensité de luminescence ce qui permettra d'avoir des gammes de détection plus importantes.

Pour avoir des couches luminescentes, plusieurs solutions sont utilisées : soit en exploitant directement les propriétés optiques des matériaux massifs (cas du silicium poreux par exemple), soit en incluant des centres émetteurs dans le silicium (dopage par des espèces luminescentes), soit encore en greffant des molécules luminescentes (fluorophores) à la surface d'un substrat. Le silicium massif, semi-conducteur à gap indirect, n'émettant pas, il est possible d'utiliser soit les propriétés optiques de silicium nanostructuré (nanocristaux, nanofils, silicium poreux) qui émet par un mécanisme de confinement quantique, soit des fluorophores greffés sur le substrat de silicium. Des systèmes de détection ont déjà été testés en utilisant du silicium poreux ou des nanofils de silicium mais souvent leur stabilité dans le temps est limitée du fait d'une oxydation de leur surface, ce qui fait varier leurs propriétés d'émission et, dans le cas des nanostructures, les processus de fabrication peuvent s'avérer coûteux et compliqués. Il a donc été choisi de **greffer des éléments luminescents** sur le silicium. Parmi les solutions envisageables, les **lanthanides**, qui sont des éléments de la première période du bloc f, sont de très bons candidats. Dans la famille des lanthanides, plusieurs éléments (Tb, Eu, Yb, Nd, Ce) ont des propriétés optiques très intéressantes avec des émissions couvrant tout le spectre visible. En outre, leur intensité de luminescence peut être modifiée par la présence de molécules désactivatrices, ce qui est totalement compatible avec l'objectif de cette thèse [6, 7, 8].

Un des critères les plus importants est d'avoir une très forte sensibilité pour le dispositif car NO est un gaz toxique même à faible concentration. Par rapport aux capteurs utilisant des couches minces de silicium ou d'autres matériaux, une des façons d'améliorer la sensibilité est de nanostructurer le substrat. En augmentant le rapport surface/volume, l'interface entre l'élément actif et l'atmosphère environnante est plus importante, ce qui permet de déceler des faibles concentrations. Des dispositifs à base de nanostructures sont déjà utilisés comme capteurs de gaz [9], notamment pour des gaz qui présentent une toxicité à très faible concentration comme les oxydes d'azote (NOx) [10]. Pour le silicium, des échantillons à base de nanofils de silicium ont ainsi montré leurs potentialités [11] de même que le silicium poreux qui est également largement utilisé pour des capteurs en phase liquide ou en phase gaz [12, 13]. Pour cette étude, de manière à simplifier les techniques de fabrication et les coûts de production, il a été décidé d'utiliser **le silicium poreux** comme matrice support des lanthanides. En effet, sa synthèse est maintenant largement maîtrisée avec des techniques de gravure et d'attaque électrochimique peu coûteuses et rapides, en partant du silicium massif. En jouant sur les paramètres de synthèse de façon assez simple, il est possible de moduler la taille et la densité des pores et donc la surface accessible aux espèces gazeuses à détecter.

Au vu de ces différents points, l'objectif de cette thèse est donc de fabriquer et de tester des dispositifs basés sur le changement de propriétés d'émission d'ions lanthanides greffés sur un substrat de silicium poreux. Un tel sujet est très pluridisciplinaire puisqu'il nécessite à la fois des compétences en synthèse chimique pour la fabrication des molécules de terres rares et la préparation des substrats de silicium poreux, en fonctionnalisation de surface pour venir greffer les molécules luminescentes sur le silicium mais également en physique pour la compréhension des propriétés optiques des échantillons préparés, nécessaires pour appréhender les phénomènes intervenant suite à l'interaction entre les molécules à détecter et la surface des échantillons. A ceci s'ajoutent des compétences sur des techniques de caractérisation élémentaires, structurales et optiques nécessaires à chaque étape de la synthèse des échantillons. Ces compétences se trouvant assez rarement dans un seul laboratoire, ce sujet s'est effectué en collaboration entre trois laboratoires, l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR UMR CNRS 7312 – Pr F. Chuburu

et Dr C. Cadiou) et le Laboratoire de Recherche en Nanosciences (LRN EA4682 – Pr M. Molinari) de l'Université de Reims Champagne Ardenne (URCA) pour leurs compétences en chimie, en synthèse et en nanocaractérisation et l'Institut Jean Lamour (IJL UMR CNRS 7198 – Pr H. Rinnert) de l'Université de Lorraine pour ses compétences en propriétés optiques et en matériaux semi-conducteurs. Ce sujet cofinancé entre la région Grand Est et l'URCA faisait suite à des expériences préliminaires effectuées à Reims lors d'un stage postdoctoral du Dr B. Bahuleyan qui a travaillé sur la synthèse de complexes de terbium et leur greffage sur des substrats de silicium.

Le travail de cette thèse réalisée sur les 2 sites géographiques a porté sur les différentes étapes de fabrication des dispositifs, de la synthèse des complexes et du silicium poreux et leurs caractérisations, jusqu'à la mise en place d'expériences de photoluminescence nécessaires pour réaliser les tests de détection de NO en phase gaz.

Le manuscrit est organisé en six chapitres reprenant les différentes étapes de préparation et de tests des échantillons.

Le premier chapitre porte sur l'étude bibliographique permettant de comprendre le choix du type de dispositif qui a été effectué à partir de la définition d'un capteur, de son fonctionnement et des caractéristiques qu'il doit posséder. Les types de capteur y sont développés suivant la nature de la phase où se trouve l'espèce à détecter (gazeuse ou liquide) ou le type de détection (optique, électrique,...). Le monoxyde d'azote, qui est choisi comme gaz à détecter, y est également décrit avec les problématiques liées à sa détection. Dans la seconde partie du chapitre et sur la base du choix effectué d'utiliser des substrats de silicium poreux greffés avec des complexes de lanthanides, les propriétés structurales et optiques de chacune des briques de base et les solutions existantes dans la littérature pour greffer des ions de terres rares sur des substrats solides sont développées. En particulier, pour la stabilisation et la fixation les ions de terres rares sur une surface, il est nécessaire de les complexer afin de les protéger des molécules désactivatrices comme l'eau. Les solutions pour complexer ces ions sont donc également décrites dans ce chapitre, en particulier l'utilisation d'un ligand, le DOTAGA. L'étude préliminaire sur la détection du NO par les échantillons de terbium est également présentée.

Dans le deuxième chapitre, les techniques de caractérisation utilisées durant la thèse sont décrites. Celles-ci comprennent à la fois des techniques permettant de caractériser les complexes lors de leur synthèse, la résonance magnétique nucléaire, l'analyse élémentaire et la spectroscopie de masse, mais également des techniques pour caractériser les échantillons de silicium plans et poreux pré ou post-greffage comme la spectroscopie d'absorption infrarouge, la spectroscopie de photoémission X et la microscopie électronique à balayage. Une partie importante de la thèse ayant porté sur la caractérisation et la compréhension des propriétés d'émission des différents films, les techniques de photoluminescence utilisées pendant la thèse sont également décrites dans ce chapitre. Ces différentes méthodes ont permis de vérifier le bon déroulement des différentes étapes de synthèse et également de déterminer les propriétés structurales et optiques des échantillons synthétisés.

Le chapitre III porte sur la synthèse du ligand et des complexes de lanthanides qui est une partie importante puisque ce sont ces complexes qui doivent ensuite être l'élément actif de la détection en phase gaz. Il faut donc être sûr que leurs propriétés d'émission soient compatibles avec les applications de détection voulue. Afin de maîtriser toute la synthèse, la fabrication du ligand DOTAGA est d'abord réalisée pour ensuite complexer les différents ions lanthanides potentiellement intéressants par rapport à leurs propriétés d'émission dans le visible. Il est ainsi choisi de tester des complexes de Tb, d'Eu, d'Yb, de Nd et de Ce. La synthèse de différents types de complexes est concluante mais le ligand DOTAGA présente néanmoins également une bande d'émission dans le visible qui aurait pu s'avérer problématique en interférant avec les bandes des lanthanides. Il est donc choisi d'utiliser des ligands commerciaux présentant une émission beau-

coup moins intense. Une fois la synthèse des différents complexes réalisée, un travail important a été effectué pour caractériser et comprendre leurs propriétés d'émission en les comparant aux ions lanthanides en solution. Des expériences de photoluminescence d'excitation et de temps de vie permettent de montrer que chaque complexe émet bien mais surtout de mettre en évidence des mécanismes d'écrantage ou de sensibilisation par le ligand permettant d'expliquer les différences d'intensité de photoluminescence observées entre les complexes.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude du greffage des différents complexes sur un système simple au départ, à savoir des substrats de silicium plan. En partant du complexe de Tb, qui est le plus luminescent, le protocole de fonctionnalisation de la surface de silicium est mis au point. Après oxydation du silicium par recuit thermique ou par oxydation à l'ozone, la surface est fonctionnalisée avec une couche d'aminosilane permettant ensuite un greffage effectif des complexes. Chacune des étapes de fonctionnalisation est optimisée (temps de recuit pour l'oxydation, temps et température de réaction pour la fonctionnalisation, concentration de complexes pour le greffage,...) afin d'avoir le signal de luminescence le plus intense possible pour le terbium. Le protocole semblant efficace, il est ensuite appliqué aux autres complexes. Si les expériences de caractérisation montrent que le greffage s'effectue bien pour les différents complexes, les complexes d'ytterbium et de néodyme ne semblent que peu ou pas émettre après greffage, contrairement aux complexes de terbium, d'europium et de cérium. Au vu de ces résultats, des premières expériences ont été effectuées pour coupler les ions de terres rares entre eux (Tb et Yb / Ce et Yb) ou avec des nanocristaux de silicium (pour le Nd) et tirer parti de mécanismes de transfert (down-conversion et down-shifting) pouvant favoriser l'émission des complexes. Ces essais n'ont pas été concluants mais les expériences réalisées permettent de trouver des explications qui pourront être réutilisées pour obtenir des couplages efficaces.

Sur la base du protocole mis en place pour le silicium plan, le chapitre V décrit l'élaboration des échantillons de silicium poreux et le greffage des complexes les plus luminescents comme déterminé dans le chapitre IV, à savoir le terbium et l'europium. Pour le silicium poreux, deux types d'échantillons sont utilisés : des échantillons préparés au laboratoire par stain etching et des échantillons commerciaux préparés par anodisation électrochimique. Ces deux types de synthèse permettent d'avoir une gamme de taille de pores allant de quelques nanomètres jusqu'à plusieurs microns et donc des échantillons avec différents rapports surface/volume. Dans le cas du poreux élaboré par stain etching, des paramètres de synthèse (concentration de la solution, temps de réaction) sont modifiés de manière à avoir des échantillons avec des morphologies différentes. Les différents substrats de silicium poreux sont ensuite greffés avec les complexes de Tb et d'Eu. La luminescence de chacun des échantillons est comparée avec celles des mêmes complexes greffés sur silicium plan pour voir si l'augmentation de la surface accessible améliore la luminescence des complexes. Il s'est avéré que, même si l'émission des lanthanides est observable pour les différents échantillons, l'augmentation attendue n'est pas toujours présente. Dans la fin du chapitre, un début d'optimisation du protocole de fonctionnalisation (temps et température) est présenté, car il s'est avéré que les paramètres optimaux n'étaient pas forcément les mêmes pour le silicium poreux que pour le silicium plan.

Enfin, le dernier chapitre étudie l'effet du monoxyde d'azote sur les échantillons les plus luminescents pour les substrats de silicium poreux greffés avec des complexes de Tb et d'Eu et leur équivalent sur silicium plan. Pour pouvoir faire cette étude, il a tout d'abord été nécessaire de mettre en place un dispositif expérimental permettant de mesurer la photoluminescence des échantillons en atmosphère contrôlée avec la possibilité de faire varier la concentration en NO. Ce dispositif expérimental, qui n'existait pas au laboratoire au début de la thèse, a nécessité plusieurs étapes d'optimisation et d'amélioration afin d'éviter les nombreux artefacts qui peuvent venir faire varier l'intensité de photoluminescence des échantillons pendant les différentes étapes d'introduction des gaz. Les premières expériences menées après la mise en place du dispositif

expérimental ont permis de montrer que l'intensité de luminescence des différents échantillons testés diminuait bien après introduction de NO. Suite à ces résultats intéressants, des expériences complémentaires ont été réalisées afin de tester la stabilité dans le temps des échantillons, la réversibilité et la sélectivité des mesures. En fonction du type d'échantillon, les résultats obtenus montrent que celles-ci semblent stables dans le temps et réversibles, mais aussi que la sélectivité n'est pas directe puisque d'autres atmosphères peuvent aussi provoquer une baisse de luminescence.

La conclusion générale rappelle les différents résultats obtenus sur les différents aspects des travaux menés allant de la synthèse des complexes de lanthanides à la fonctionnalisation des substrats de silicium plans et poreux en passant par la caractérisation et la compréhension des propriétés optiques des différents échantillons et les premières mesures de détection de NO. Suite à cette synthèse des résultats, les perspectives de ce travail à court et moyen termes sont décrites.

Chapitre I

État de l'art

Sommaire

1. Capteurs chimiques 18
1.1. Principe 18
1.2. Caractéristiques souhaitées pour un capteur 19
1.3. Détection en phase gazeuse 20
1.3.1. Intérêt 20
1.3.2. Interactions solide-gaz 20
1.3.3. Importance du rapport surface/volume et intérêt des nanostructures 21
1.4. Capteur tout optique 22
1.5. L'analyte : le NO 22
1.5.1. Généralités sur les oxydes d'azote 22
1.5.2. Détection des NOx 24
1.5.2.1. Par adsorption 24
1.5.2.2. Par transfert d'électron 24
1.5.2.3. Par réaction avec une fonction chimique 24
2. Éléments du capteur de gaz tout optique 26
2.1. Les espèces luminescentes : les lanthanides 26
2.1.1. Définition et niveaux énergétiques 26
2.1.2. Propriétés optiques 28
2.1.3. Transferts énergétiques 31
2.1.3.1. Sensibilisation des ions de terre rare 32
2.1.3.2. Sensibilité à l'environnement 33
2.2. Le ligand : le DOTAGA 35
2.2.1. Propriétés de coordination du ligand 35
2.2.2. Intérêts du DOTAGA 36
2.3. Le substrat : le silicium poreux 38
2.3.1. Fabrication 39
2.3.2. Propriétés optiques 39
2.4. La molécule lien : l'APTES 42
2.5. Étude préliminaire pour la détection du NO 44

Introduction

Dans beaucoup de situations, il est utile de détecter la présence de certaines molécules en faible quantité. En effet, il est ainsi possible de mettre en évidence des marqueurs d'une maladie dans l'haleine d'un patient ou de détecter un taux trop important de molécules toxiques dans l'eau ou dans l'atmosphère. Ce dernier point est très important car beaucoup de gaz toxiques sont produits par l'industrie, notamment dans l'agroalimentaire, ou par les appareils de la vie de tous les jours (chaudières, voitures,...), et doivent être détectés. Les dispositifs permettant de mettre en évidence la présence de molécules sont appelés capteurs chimiques.

L'objectif de cette thèse est de trouver des systèmes pertinents pour réaliser un capteur chimique optique peu coûteux et sensible pour la détection du monoxyde d'azote. Cette partie bibliographique sert à expliquer le choix des échantillons, synthétisés par greffage de complexes de lanthanides sur du silicium poreux.

1. Capteurs chimiques

Un capteur chimique est un dispositif miniaturisé qui peut délivrer, en temps réel, une information sur la présence d'un composé spécifique ou d'un ion même dans des milieux complexes [14]. Dans cette sous-partie, après avoir présenté le principe du capteur chimique, les caractéristiques souhaitées pour un capteur sont développées.

1.1. Principe

La détection de molécules présentes en petite quantité et la mesure de leur concentration en solution ou dans l'atmosphère a un intérêt majeur, notamment en santé publique. En effet, de nombreux composés peuvent être libérés par l'industrie ou les transports et causer des problèmes d'intoxication. Ainsi, des normes plus contraignantes dans l'agroalimentaire, la pharmaceutique, la sécurité industrielle, etc, ont entraîné le développement et l'étude de nombreux capteurs chimiques. Une étude bibliographique de Janata [15] recense, avant 1992, plus de 2000 articles sur ceux-ci dont 145 sont des études bibliographiques.

Certaines molécules sont toxiques à très faible concentration comme les gaz d'échappement des véhicules à moteurs thermiques (cf. tableau I.1), il est donc nécessaire de les détecter dès quelques ppm (partie par million, 1 ppm = 10^{-4}%, ici en volume 1mL/kL).

Substance	VLEP-8h [1] (ppm)	VLCT [2] (ppm)
Monoxyde de carbone (CO)	50	
Monoxyde d'azote (NO)	25	
Dioxyde d'azote (NO_2)		3
Dioxyde de carbone (CO_2)	5000	

TABLEAU *I.1* : Valeurs limites d'exposition en France [16]

Pour mettre en évidence la présence de ces molécules, il est possible d'utiliser des capteurs qui sont compacts, peu coûteux et qui consomment peu d'énergie. Ils sont élaborés de manière à avoir un temps de réponse aussi bref que possible, ce qui permet un suivi en temps réel de la présence ou de la concentration de la molécule d'intérêt. En règle générale, une fonction sélective, permettant d'identifier la molécule d'intérêt, est ajoutée dans le capteur.

1. Valeur limite sur 8h
2. Valeur limite à court terme

Les capteurs sont une interface entre un processus physique et une information. Dans le cas d'un capteur chimique, cette dernière est la variation de la quantité d'analyte (cf. figure I.1). Il est alors nécessaire que la concentration de l'analyte modifie une propriété du capteur : sa résistance, son volume, sa luminescence, sa tension,...

FIGURE *I.1* : Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur chimique

Une nouvelle génération de capteurs simples et à bas coût permet d'envisager leur utilisation par tous et à usage unique. Les avancées dans la fabrication de nanostructures permettent de diminuer la taille des capteurs déjà existants ou d'utiliser des microdispositifs modifiés chimiquement comme capteurs [17].

Même s'il détecte l'analyte d'intérêt, pour être un bon capteur, le dispositif doit présenter d'autres qualités.

1.2. Caractéristiques souhaitées pour un capteur

Le capteur, pour être intéressant, doit présenter différentes caractéristiques :

— **Une bonne sensibilité** : le capteur doit être sensible à l'analyte et sa **sensibilité** (S) doit être la plus grande possible. Celle-ci est définie comme le rapport de la variation du signal de sortie ΔI sur la variation de concentration de l'analyte $\Delta[c]$. Cela permet de connaître la plus petite variation mesurable par le capteur :

$$S = \frac{\Delta I}{\Delta[c]}$$

— **Une faible limite de détection** : c'est-à-dire que la variation de concentration à partir de laquelle la variation du signal est détectable doit être la plus petite possible afin d'obtenir un capteur hypersensible.

— **Un temps de réponse court** : si le temps de réponse est trop long, le capteur perd de son intérêt, notamment s'il est prévu pour la détection de composés dangereux.

— **Une bonne stabilité dans le temps** : plus le capteur est stable dans le temps, plus il peut être utilisé longtemps.

— **Une bonne réversibilité** : si le capteur est réutilisable, il n'est pas nécessaire de le changer trop souvent.

— **Une bonne reproductibilité de la mesure** : deux capteurs identiques doivent donner le même résultat pour une même variation de la concentration en analyte, afin de pouvoir associer à une variation du signal, une variation de concentration.

— **Une bonne sélectivité** : pour être intéressant, le capteur ne doit pas détecter la présence d'autres molécules que celle d'intérêt, dans le cas où l'analyte est dans un mélange complexe.

— **Une grande compacité** : la compacité des capteurs est un critère important car ils peuvent ainsi être placés dans toutes les pièces où il est nécessaire de détecter la présence de l'analyte.

— **Un faible coût de fabrication** : cela est intéressant afin que le capteur puisse être utilisé à grande échelle.

Dans le cadre de ce projet il a été choisi de travailler sur des détecteurs en phase gaz. Ceux-ci ont été moins étudiés que leurs équivalents en solution car ils sont plus compliqués à mettre en place. Cependant, ils sont très utiles, notamment dans la détection de fuites de gaz ou le contrôle de la qualité de l'air.

1.3. Détection en phase gazeuse

1.3.1. Intérêt

Détecter des espèces chimiques en phase gaz est très important car cela peut permettre de détecter des incendies, des fuites, des diminutions dans la proportion d'oxygène,... Les capteurs de gaz ont donc connu un très grand essor ces dernières années. Leurs deux principales applications sont d'indiquer la présence d'un type de gaz, comme les oxydes d'azote (NOx), l'ozone (O_3), le monoxyde de carbone (CO),... , ou de détecter un changement dans l'atmosphère ambiante. Ces dernières années, l'association de plusieurs capteurs a permis de fabriquer des "nez électroniques" (e-nose) capables d'analyser différentes molécules dans une atmosphère complexe [1]. Ceux-ci peuvent être utilisés pour vérifier le fonctionnement des filtres sur les automobiles, de la ventilation, la présence de fuites sur les chaudières,...

Les capteurs de gaz solides sont les plus prometteurs pour une utilisation à grande échelle, grâce à leur stabilité, leur petite taille, leur haute sensibilité à de faibles concentrations ou encore leur faible coût. Les avancées technologiques en matière de nanofabrication permettent de contrôler de plus en plus de propriétés des capteurs solides et ainsi de les rendre plus performants. Les différents types de capteur de gaz fonctionnent sur divers principes [18], par exemple :

- **Variation de la résistance :** pour les semi-conducteurs, la résistance de la couche active change lors du contact avec le gaz d'intérêt (ex : nanotubes de ZnO pour la détection d'hydrogène [19], nanostructures de silicium pour la détection de dioxygène [20],...)
- **Électrochimique :** ils fonctionnent en détectant un décalage dans le courant, un courant électrolytique ou encore le courant généré par l'interaction avec le gaz (ex : détection de la présence d'ion argent par voltamétrie grâce à du silicium poreux modifié [21]).
- **Combustion par contact :** lors de la combustion d'un gaz sur un fil de platine chauffé, la résistance change en fonction de la concentration de ce gaz (ex : détection de composés produits par un début de feu [22]).
- **Optique :** la détection peut se faire grâce à la mesure du spectre d'absorption infrarouge ou à l'étude de la luminescence par exemple (ex : détecteurs d'humidité avec des complexes de ruthénium [23, 24]).

Dans le cas des détecteurs de gaz, la détection est permise par les interactions entre le capteur solide et l'analyte en phase gazeuse, il est donc très important de comprendre les interactions possibles entre ces deux phases.

1.3.2. Interactions solide-gaz

Pour comprendre le déroulement de la détection d'un analyte gazeux par un substrat solide, il est nécessaire de comprendre les différentes interactions qui peuvent intervenir à l'interface gaz-solide [25]. En effet, l'analyte peut se lier de deux façons à l'interface : par adsorption physique ou par adsorption chimique [26, 27].

Adsorption physique

L'adsorption physique se fait par des liaisons faibles, qui n'entraînent pas un partage d'électrons. Ces interactions sont de trois sortes :

- **De London (≈5 kJ/mol)** : Elles s'appliquent à toutes les molécules et sont dues à une distribution inégale des électrons.

— **Dipôle-dipôle (2 kJ/mol)** : Dans le cas où une molécule présente un dipôle permanent, les autres molécules présentant un dipôle s'alignent.
— **Dipôle-dipôle induit (<2 kJ/mol)** : Le nuage électronique d'une molécule, lorsqu'elle est à proximité d'un dipôle, se réorganise pour s'aligner au champ de celui-ci.

L'énergie de ces interactions est proportionnelle à $\frac{1}{r^6}$, elles ne seront donc possibles qu'à très faible distance.

Adsorption chimique

La chimisorption se fait par des liaisons covalentes, qui se traduisent par un échange d'électrons et est donc plus énergétique (E=150 à 1000 kJ/mol).

Les molécules physisorbées peuvent être retirées facilement car elles sont liées par des liaisons faibles, ce qui n'est pas le cas de celles chimisorbées. Ainsi, lorsque la détection est faite par chimisorption, la réversibilité est plus difficile à obtenir.

Ces différentes interactions n'ont lieu qu'à l'interface avec le solide et peuvent modifier l'état de la surface donc, plus la surface accessible au gaz est importante, plus le capteur devrait être sensible.

1.3.3. Importance du rapport surface/volume et intérêt des nanostructures

Une des difficultés majeures de la détection en phase gaz est la possibilité d'avoir des capteurs assez sensibles. En effet, comme la détection ne se fait qu'à l'interface, il faut soit avoir une grande densité d'espèces sensibles à la surface, soit avoir une très grande interface entre le substrat et la phase gaz, afin d'observer une variation du signal suffisante pour être détectée.

Pour augmenter l'interface entre le solide et le gaz, il est possible d'utiliser des surfaces couvertes de nanostructures comme des nanofils ou des nanocristaux. Un rapport surface sur volume important permet, a priori, d'augmenter significativement les performances du capteur. Beaucoup de capteurs en phase gaz sont basés sur des nanostructures, par exemple des nanofils de In_2O_3, de Si et de V_2O_5, présentant un diamètre inférieur à 25 nm et pouvant détecter des concentrations très faibles, respectivement 5 ppb de NO_2 (ppb= partie par milliard, 1 ppb= 10^{-7}%), 20 ppb de NO_2 et 30 ppb de 1-butylamine [28, 29, 30, 31]. D'autres capteurs de NO_2 sont basés sur des nanotubes de carbone [32] et permettent une détection de ce gaz dès 10 ppb. Les différents capteurs présentés ici fonctionnent sur le principe d'une modification de la résistance ou d'un transfert d'électrons.

La nature chimique des nanostructures peut être très diversifiée, ce qui en fait de très bons candidats pour la détection en phase gaz. Pour former les nanostructures, les espèces chimiques les plus étudiées sont les oxydes de métaux, les métaux, le silicium ou encore les polymères conducteurs [9]. Les oxydes de métaux ont été très étudiés car ils sont très sensibles et stables, mais fonctionnent souvent avec des connectiques compliquées à mettre en place. Les polymères conducteurs, sous forme de couche mince, sont sensibles aux vapeurs organiques mais ne peuvent détecter ces analytes qu'à partir de 10 ppm, ce qui peut être insuffisant [33, 34]. L'augmentation du rapport surface sur volume permet d'augmenter la sensibilité jusqu'à 500 ppb pour la détection d'ammoniac par exemple [35]. Cependant, leur élaboration peut être compliquée et coûteuse. Des nanofils à base de métal ont également été étudiés pour capter du gaz. Il a été montré par Murray et al. [36] que les nanofils d'argent permettaient de détecter la présence d'ammoniac car l'adsorption de cette molécule sur la surface entraînait l'augmentation de la résistance des nanofils.

Enfin, les nano-objets de semi-conducteurs comme le silicium sont également de bons candidats pour détecter de faibles concentrations en analyte gazeux comme l'ammoniac [11]. Les nano-objets de silicium présentent, en effet, de nombreux intérêts : le silicium est très abondant,

ils sont faciles à synthétiser, leur synthèse a été très étudiée et surtout ils peuvent être facilement intégrés dans un circuit électronique [20].

Beaucoup de capteurs chimiques en phase gaz sont déjà utilisés et connus mais possèdent des inconvénients pratiques du fait de leur mode de fonctionnement ou de leurs éléments constitutifs. Dans cette thèse, un fonctionnement basé sur les propriétés optiques du dispositif est privilégié.

1.4. Capteur tout optique

Ces dernières années, la branche de la recherche portant sur les capteurs chimiques tout optique est de plus en plus importante du fait des avantages de ce type de détection par rapport à celle obtenue par des méthodes de transduction.

La plupart des détecteurs optiques fonctionnent sur la base de l'absorption optique ou de la luminescence, mais il existe aussi des détections basées sur la mesure de l'indice de réfraction ou de la réflectivité. Le développement important de ce type de capteurs est dû à différents facteurs, comme la disponibilité de sources et de détecteurs de lumière à bas coût et miniatures ou la nécessité de développer des capteurs multi-analytes.

Pour détecter la présence de l'analyte, il est possible d'utiliser les propriétés optiques de celui-ci ou celles du capteur si elles sont modifiées par la présence du gaz d'intérêt. La première méthode dépend beaucoup de l'analyte à étudier et de ses propriétés optiques. C'est pourquoi, il est souvent plus intéressant de travailler avec la seconde technique.

Le capteur doit donc contenir une espèce ou un réactif dont la réponse en spectroscopie optique est modifiée par la présence de l'analyte. Cette méthode est très utilisée pour la détection du dioxygène [37]. En effet, l'intensité ou le temps de vie de luminescence de certains complexes (par exemple ceux de porphyrine) peuvent être modifiés par la présence de cet analyte. L'espèce réactive doit alors être fixée à un substrat par adsorption, par des liaisons covalentes ou ioniques ou encore encapsulée dans une matrice solide poreuse.

Il est possible d'organiser ces capteurs suivant la propriété qui est modifiée par la présence de l'analyte :

— L'absorbance : un bon exemple est le papier pH : sa couleur est modifiée par l'acidité du fluide environnant (capteur colorimétrique).

— La luminescence : dans ce cas le réactif doit être luminescent soit en absence, soit en présence du gaz d'intérêt. Pour cela, de nombreuses molécules peuvent être utilisées. Par exemple, la fluorescéine et ses dérivés sont très utiles pour la détection de molécules de gaz modifiant le pH (ammoniac, CO_2,...). Des complexes de ruthénium peuvent également être utilisés pour détecter l'humidité relative [23, 24, 38].

Néanmoins, le second type de capteur est plus sensible et c'est donc celui-ci qui est étudié ici. Pour le gaz à détecter, du fait de ses propriétés et de son abondance, il a été décidé de travailler avec le monoxyde d'azote.

1.5. L'analyte : le NO

1.5.1. Généralités sur les oxydes d'azote

Le terme NOx représente la famille des oxydes d'azote (cf. tableau I.2), c'est-à-dire des molécules contenant uniquement des atomes d'azote et d'oxygène. Les deux NOx les plus produits sont le NO_2 et le NO. Or le NO, qui est un radical (cf. figure I.2) et donc qui est très réactif, s'oxyde en NO_2 selon l'équation :

$$2NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$$

Formule chimique	Nom
NO	Monoxyde d'azote
NO_2	Dioxyde d'azote
N_2O	Monoxyde de diazote ou protoxyde d'azote
N_2O_3	Trioxyde de diazote
N_2O_4	Tétraoxyde de diazote
N_2O_5	Pentoxyde de diazote

TABLEAU *I.2* : Différentes molécules faisant partie de la famille des NOx

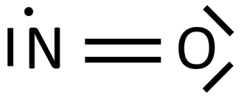


FIGURE *I.2* : Schéma de Lewis du monoxyde d'azote

Les NOx sont produits en grandes quantités dans différents secteurs (cf. figure I.3). En plus d'être destructeurs pour la couche d'ozone, les oxydes d'azote provoquent une altération de la fonction respiratoire ainsi qu'une hyperactivité bronchique chez les sujets sensibles. Le monoxyde d'azote se dissout dans le sang où il prend la place du dioxygène et donc limite sa fixation, ce qui entraîne une baisse de l'oxygénation des organes [39].

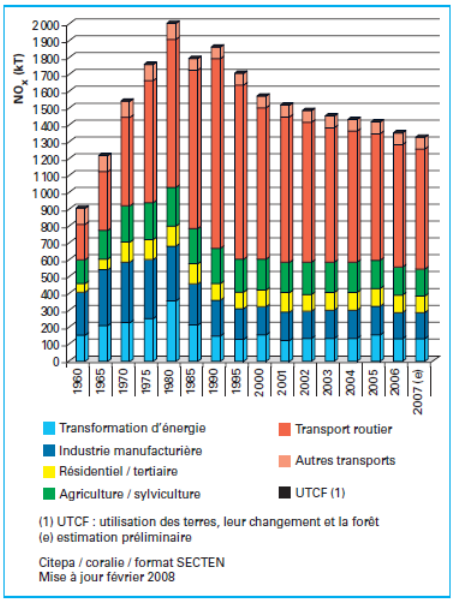


FIGURE *I.3* : Évolutions temporelles et sectorielles des émissions de NOx en France métropolitaine d'après [39]

Le NO peut également être administré à des fins thérapeutiques : par exemple pour inhiber la réplication de certains virus ou les réponses inflammatoires [40]. Il est donc nécessaire de détecter la présence de très faibles quantités de monoxyde d'azote dans les gaz respiratoires en temps réel. Ainsi, de nombreux détecteurs de NOx, basés sur différentes propriétés de ces molécules, ont été développés.

1.5.2. Détection des NOx

De nombreuses techniques existent pour détecter la présence des oxydes d'azote. Elles sont basées sur diverses propriétés physiques de ces molécules : leur capacité à diminuer la luminescence de certains matériaux, leurs aptitudes à transférer des électrons ou encore leurs réactivités avec certaines fonctions.

1.5.2.1. Par adsorption

La détection des oxydes d'azote a beaucoup été étudiée. Par exemple, une diminution réversible de la luminescence de nanorubans de dioxyde d'étain (SnO_2), lorsqu'ils sont en présence de NO_2 gazeux, a été observée. Ces nanostructures permettent de détecter des concentrations de l'ordre du ppm et leur émission n'est pas modifiée par d'autres molécules comme l'eau, le monoxyde de carbone ou l'ammoniac [2].

Le silicium poreux est également un bon candidat à la détection du monoxyde d'azote. En effet, dans l'article de Harper et al. [3], il est montré que le NO et le NO_2 provoquent une diminution de la luminescence des nano-objets de silicium présents dans le silicium poreux. Cette baisse d'émission se fait en quelques secondes et la luminescence peut être retrouvée en 5 minutes si la pression en monoxyde d'azote est inférieure à 10 ppm environ. Cependant, l'exposition du silicium poreux à des quantités plus importantes entraîne son oxydation et il n'est pas possible de retrouver la luminescence de celui-ci. Dans le cas de la détection réversible, il semble que le NO s'adsorbe à la surface du silicium poreux. Cependant, l'oxydation du silicium poreux par le monoxyde d'azote ou par l'oxygène de l'atmosphère entraîne un décalage dans la sensibilité du détecteur et limite l'utilisation de ce capteur dans le temps.

1.5.2.2. Par transfert d'électron

Un autre exemple est la détection du NO par le graphène, qui fonctionne grâce au transfert d'électrons du NO vers le graphène ou les nanotubes de carbone (SWNTs pour Single-Walled carbon NanoTubes) [41]. De plus, dans ce cas, la fixation du NO sur le graphène est faible, ce qui peut en faire un capteur réversible. Ce dispositif permet de détecter de très faibles quantités de monoxyde d'azote (de 2 à 240 ppm) en mesurant la conductance relative du dispositif en fonction de la concentration en NO. Lorsqu'un flux de NO est envoyé dans la chambre de l'échantillon, la conductance du dispositif augmente immédiatement. Le temps de réponse du système est calculé et vaut environ 265 s. Ce dispositif est un bon candidat, mais il présente le désavantage de nécessiter des connexions électroniques compliquées à mettre en place.

1.5.2.3. Par réaction avec une fonction chimique

La détection sélective peut souvent être faite grâce à des groupes o-phényldiamine [4]. Ce type de molécule peut empêcher la luminescence de fluorophores grâce à un transfert d'électrons photoinduits. Cette fonction réagit avec le monoxyde d'azote pour former un dérivé benzotriazole (cf. figure I.4), ce qui inhibe le processus de transfert d'électrons et donc rétablit la luminescence, comme dans l'article de Chen et al. [42]. Dans celui-ci, le fluorophore est un complexe organique contenant un ion trivalent d'europium dont la luminescence est augmentée en présence de monoxyde d'azote.

Une autre étude a été faite sur la fixation du NO sur des nanotubes de carbone (SWNTs) sur lesquels sont greffés des molécules de dextran, un polymère de dextrose, fonctionnalisées par le 3,4 diaminophényle par Kim et al. [43]. Dans celle-ci, la luminescence dans le proche infrarouge des nanotubes de carbone est très rapidement diminuée par la présence du monoxyde d'azote, ce

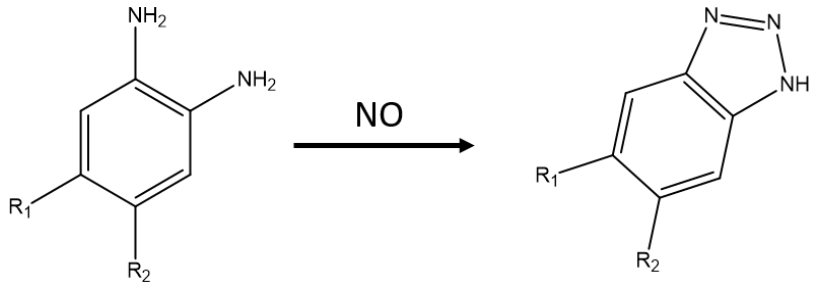


FIGURE *I.4* : Schéma de la réaction entre un groupe o-phényldiamine et le monoxyde d'azote où R_1 et R_2 sont des fonctions quelconques

qui n'est pas le cas sur les SWNTs nus. En effet, les molécules de dextran permettent d'augmenter la sélectivité et le taux de détection. Cela est permis par l'augmentation de la densité d'électrons dans les nanotubes grâce au transfert d'électrons célibataires du groupe diamine. Ce transfert de charge augmente le niveau de Fermi ce qui accélère le transfert d'électrons des nano-objets vers le NO. Ainsi, la luminescence des nanotubes est diminuée pour de plus faibles concentrations.

Cette réaction a également été utilisée pour détecter le NO en solution à partir de complexes d'ytterbium dérivés de l'acide 1,4,7,10-tetraazacyclododécane-1,4,7-triacetique (DO3A) [44]. La détection est faite par formation d'un pont triazène entre deux complexes d'ytterbium. Cette réaction entraîne la diminution du transfert de saturation paramagnétique par échange chimique qui peut être mesurée.

Certains fluorophores, lorsqu'ils complexent un métal, par exemple le cobalt, voient leur émission diminuée. Ainsi, l'ajout de monoxyde d'azote, qui se lie au métal, remplit partiellement les orbitales *d* du métal ce qui restaure la luminescence du fluorophore, permettant ainsi la détection du NO en solution [45].

La détection du monoxyde d'azote en phase gaz, même en faible concentration, est donc très importante pour éviter des intoxications. Des capteurs de cet analyte existent mais, souvent, ils fonctionnent en phase liquide comme quasiment tous les exemples mentionnés dans cette sous partie, ne sont pas bons marché ou nécessitent des connexions électroniques compliquées à mettre en place. C'est pourquoi il est intéressant de travailler sur l'élaboration d'un capteur en phase gaz ayant toutes les caractéristiques permettant son utilisation à grande échelle.

Les capteurs chimiques sont très intéressants pour la détection rapide de molécules. Pour être de bons capteurs, ils doivent avoir différentes caractéristiques permettant de déterminer, de façon précise et reproductible, la présence et/ou la quantité d'analyte présent. La détection de petites concentrations est particulièrement intéressante pour la santé publique. En effet, beaucoup de molécules toxiques ou potentiellement toxiques sont produites par des objets de la vie de tous les jours ou par l'industrie et leur quantité doit être contrôlée facilement et rapidement.
Beaucoup d'émissions toxiques produites, par exemple par les automobiles, par les chaudières ou par d'autres appareils, sont sous forme de gaz. Il est donc intéressant de fabriquer des capteurs chimiques fonctionnant en phase gaz. Cependant, cela est plus compliqué que de travailler en phase liquide et nécessite la présence d'un support. De plus, comme la détection ne se fait qu'à l'interface solide - gaz, il est nécessaire d'augmenter celle-ci en utilisant, par exemple des nano-objets.
Les capteurs doivent, pour qu'il soit intéressant de les utiliser dans la vie de tous les jours, être miniaturisés. Or, il est difficile de fabriquer de petits circuits complexes, par exemple avec des connexions électroniques. C'est pourquoi la détection tout optique est très intéressante pour les capteurs de gaz. Pour cela, les propriétés optiques étudiées peuvent être celles de l'analyte si celles-ci sont intéressantes ou celles d'un réactif. Ce dernier peut avoir sa couleur ou sa luminescence modifiées par la présence de l'analyte. Comme les capteurs basés sur une modification de la luminescence sont plus sensibles que les colorimétriques, c'est cette technique qui est utilisée.
Les oxydes d'azote, notamment le monoxyde d'azote, sont des gaz qui peuvent être toxiques à très faible concentration et qui sont produits par différents appareils utilisés dans la vie quotidienne. C'est pourquoi il est très intéressant de pouvoir les détecter grâce à un capteur peu coûteux. Pour cela, il est choisi de développer des matériaux permettant d'envisager la fabrication d'un capteur optique qui ne nécessite pas de connexions électroniques et qui sera donc plus facile à élaborer.
En particulier, le choix s'est porté sur les dispositifs basés sur l'évolution de la luminescence de la partie active du capteur lors de l'interaction avec le gaz a détecter.

2. Éléments du capteur de gaz tout optique

Il a été choisi de travailler sur un capteur tout optique. Celui-ci doit donc être luminescent et la lumière qu'il émet doit être modifiée en présence du monoxyde d'azote. Les lanthanides sont de bons candidats pour la détection de molécules chimiques et leur utilisation dans ce domaine a déjà été beaucoup étudiée [46]. De plus, la spectroscopie optique des lanthanides est une thématique très connue de l'équipe de l'IJL (Nancy). C'est pourquoi ils ont été choisis comme espèce émettrice dans le cadre de ce travail.

2.1. Les espèces luminescentes : les lanthanides

2.1.1. Définition et niveaux énergétiques

Les lanthanides (du grec *lanthaneien*, caché) sont les éléments de la première période du bloc *f* (Z=57 à 71), leur configuration électronique est de la forme [Xe]$6s^2 4f^n$ pour tous les lanthanides sauf certains qui ont une configuration [Xe]$5d^1 6s^2 4f^n$ (La (n=0), Ce (n=1), Gd (n=7) et Lu (n=14)). Les lanthanides font partie des métaux de terres rares, cependant, le plus rare, le thulium, est plus abondant sur Terre que l'arsenic ou le mercure. Le terme rare, n'est donc pas lié à l'abondance de ces éléments mais plutôt à la difficulté de les obtenir purs car leurs propriétés sont très similaires [47].

La faible extension radiale des orbitales $4f$ des lanthanides permet leur blindage par les couches externes $5s$ et $5p$, ce qui les écrante des perturbations extérieures. Cela provoque la faible sensibilité des électrons de valence (dans la couche $4f$) à leur environnement chimique. Les lanthanides sont souvent sous forme d'ions trivalents (Ln^{3+}) par la perte de leurs électrons de la couche $6s$ et d'un électron de la couche $4f$. Ce degré d'oxydation est le plus stable, mais certains, comme Eu ou Ce, peuvent également exister sous forme d'ions divalents (Ln^{2+}) ou tétravalents (Ln^{4+}). Les ions trivalents de Ce^{3+} à Yb^{3+} ont des niveaux $4f$ partiellement remplis, et donc beaucoup de niveaux permettant l'absorption et l'émission de l'UV à l'infrarouge [48]. Ces propriétés optiques intéressantes sont principalement des transitions entre les niveaux $4f$ appelées transitions intra-$4f$, qui sont donc peu sensibles à l'environnement. Seuls les lanthanides ayant une configuration électronique du type $[Xe]5d^16s^24f^n$ ont des transitions sensibles à l'environnement. Les niveaux d'énergie $4f$ des lanthanides dans la configuration $4f^n$ sont dégénérés g_n fois, avec :

$$g_n = C_{14}^n = \frac{14!}{(14-n)!n!}$$

Diverses perturbations lèvent partiellement cette dégénérescence. Celles-ci sont l'interaction coulombienne (H_e), de spin-orbite (H_{SO}) et de champ cristallin (H_{cc}). L'hamiltonien du système peut être écrit sous la forme :

$$H = H_0 + H_e + H_{SO} + H_{cc}$$

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m}\sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i^N \xi(r_i) s_i l_i + H_{cc} \tag{I.1}$$

où $\hbar$ est la constante de Planck réduite, m est la masse de l'électron, e est sa charge, r_{ij} la distance entre les électrons i et j, r_i est la position de l'électron i et s_i et l_i ses spin et moment angulaire et $\xi(r_i)$ est la constante de couplage spin-orbite de l'électron i seul.

Dans l'équation (I.1), les deux premiers termes correspondent à l'énergie cinétique des électrons de la couche $4f$ dans le potentiel effectif Z^* vu par l'électron (la charge Z du noyau est écrantée par les orbitales $5s$ et $5p$). Le terme suivant traduit l'interaction coulombienne entre les électrons de la couche $4f$. L'interaction spin orbite est due au couplage du spin et du moment angulaire entre les électrons de cette couche. Enfin, le dernier terme, celui du champ cristallin, dépend de la géométrie autour de l'ion lanthanide. Ces différentes interactions ont des effets plus ou moins importants sur la séparation des niveaux énergétiques, elle est de l'ordre de 10^4 cm^{-1} pour H_e, 10^3 cm^{-1} pour H_{SO} et 10^2 cm^{-1} pour H_{cc} (cf. figure I.5).

Les interactions coulombiennes et de spin-orbite sont décrites grâce au modèle de Russel-Saunders. Pour cela, un nombre quantique additionnel est utilisé : J qui est appelé le nombre quantique de couplage spin-orbite ou de Russel-Saunders [49]. Les nombres L, S et J sont donnés par :

$$\overrightarrow{L} = \sum_i \overrightarrow{l_i} \;\; M_L = -L, ..., L$$

$$\overrightarrow{S} = \sum_i \overrightarrow{s_i} \;\; s_1 = \frac{1}{2}$$

et

$$\overrightarrow{J} = \overrightarrow{L} + \overrightarrow{S} \;\; |L-S| \leq J \leq |L+S|$$

Les symboles des termes sont donnés sous la forme ^{2S+1}L après avoir appliqué la perturbation H_e et sont décomposés en sous niveaux, dégénérés $(2J+1)$ fois, de la forme $^{2S+1}L_J$ par H_{SO}.

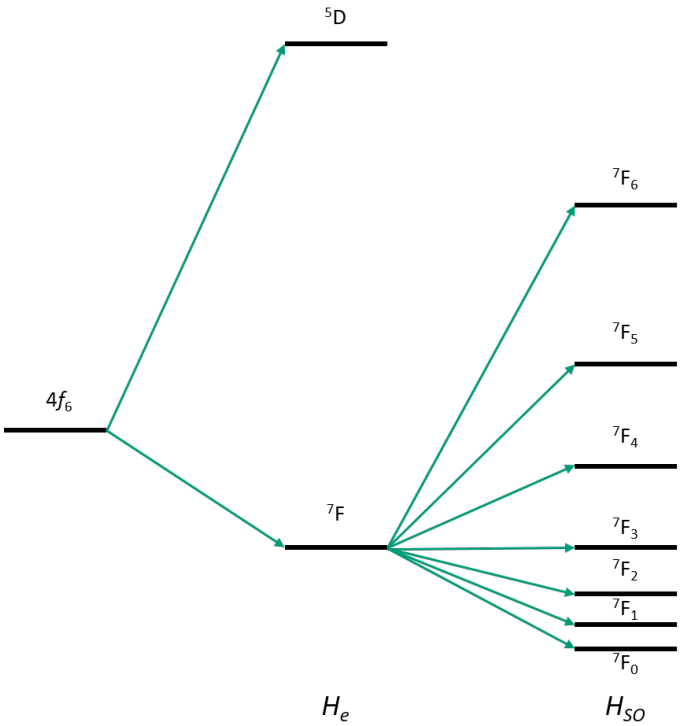


FIGURE *I.5* : Schéma de la levée de dégénérescence dans le cas de l'ion Eu^{3+}

La présence d'une matrice ou d'un ligand autour de l'ion lanthanide entraîne une nouvelle levée de dégénérescence dont l'origine est une perturbation du champ cristallin. L'environnement autour de l'ion n'a plus une symétrie sphérique comme dans le cas de l'ion libre. Cependant, l'influence du champ cristallin est faible dans le cas des lanthanides de configuration $[Xe]6s^2 4f^n$, ce qui n'est pas le cas pour les autres lanthanides comme le cérium.

Les niveaux énergétiques caractéristiques des ions Ln^{3+} sont représentés dans la figure I.6 (diagramme de Dieke). Ils ont été obtenus en mesurant les spectres optiques des différents lanthanides dans $LaCl_3$ par Dieke [50] et dans LaF_3 par Carnall et al. [51]. La connaissance de ce type de diagramme permet d'expliquer les spectres d'émission et d'absorption des ions lanthanides. Ces éléments ont des propriétés optiques qui couvrent tout le spectre électromagnétique des rayonnements ultra-violets aux infrarouges, ce qui en fait de très bons candidats pour les applications optiques.

2.1.2. Propriétés optiques

Cependant, la transition entre deux niveaux énergétiques n'est possible que dans certains cas car des règles de sélection en interdisent certaines (cf. équation (I.2)). La règle de Laporte indique que la parité entre deux niveaux doit changer pour qu'une transition soit autorisée et ce n'est pas le cas pour les transitions intra-$4f$. Cependant, celles-ci sont tout de même observées dans certains cas. Cela peut être expliqué par la théorie de Judd-Ofelt, qui indique que si le métal est dans une symétrie ne présentant pas de centre d'inversion, alors la règle de parité n'est plus applicable et la transition dipolaire électrique (ici la transition intra-$4f$) peut être observée.

$$\Delta S = \pm 1,\ \Delta S = 0,\ \Delta J = \pm 1, 0,\ \Delta M = \pm 1, 0 \tag{I.2}$$

Les niveaux énergétiques des lanthanides qui vont être utilisés dans ce manuscrit sont présentés dans la figure I.7. Ces niveaux énergétiques permettent de connaître les transitions possibles et donc les bandes d'émission observées sur leur spectre de photoluminescence. A titre

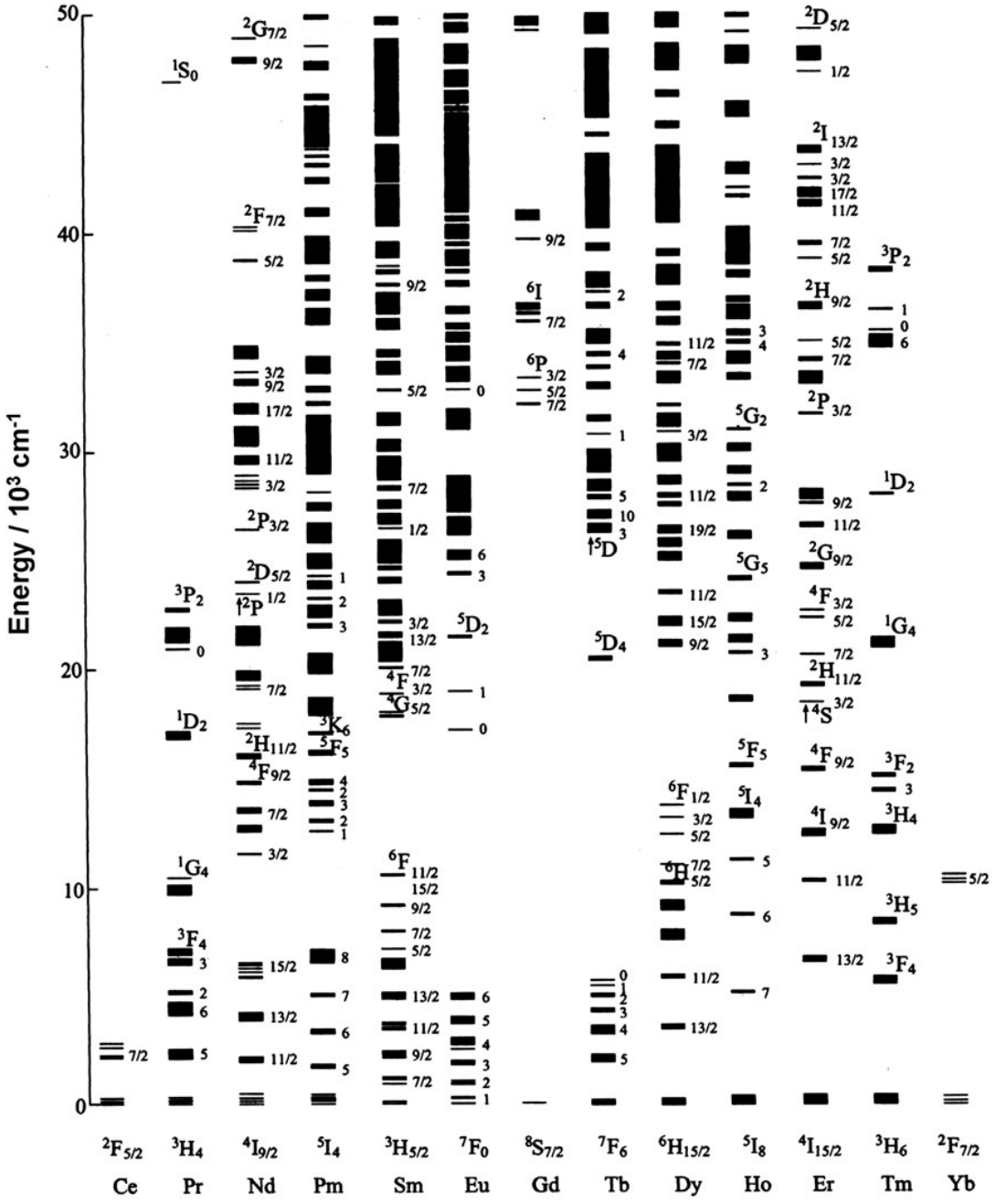


FIGURE *I.6* : Diagramme de Dieke [50]

d'exemple, la figure I.8 présente les bandes d'émission de l'ion terbium en solution aqueuse et la transition à l'origine de chaque bande est précisée.

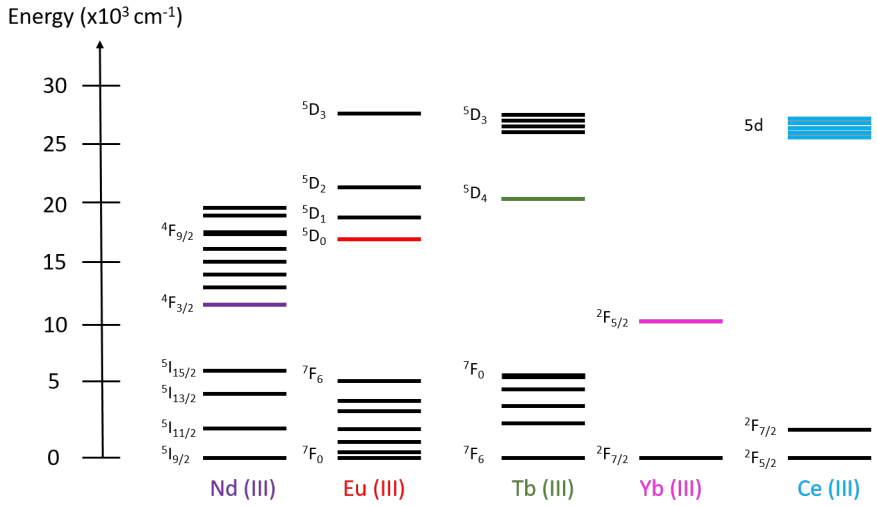


FIGURE *I.7* : Niveaux d'énergie des différents lanthanides étudiés dans la thèse

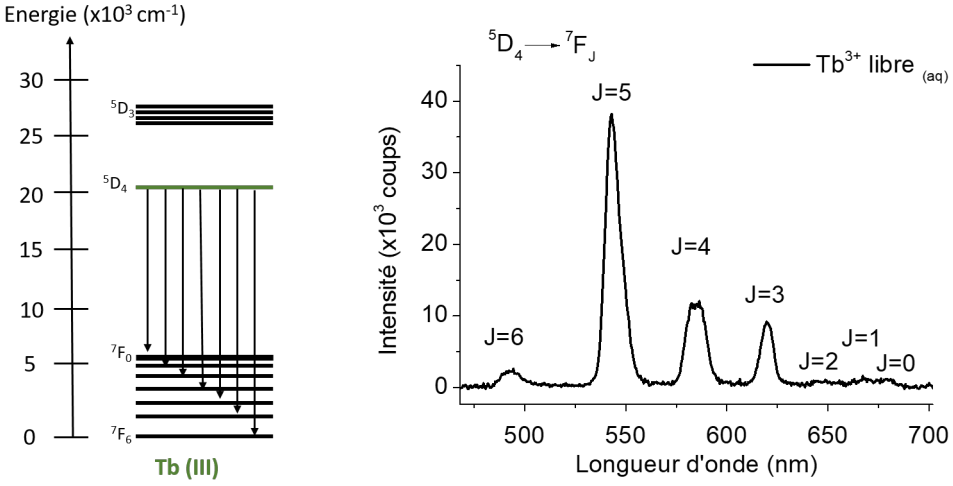


FIGURE *I.8* : Niveaux d'énergie de Tb^{3+} et spectre d'émission de Tb^{3+} en solution aqueuse ($c = 10^{-3}$ mol.L^{-1})

L'excitation directe des ions lanthanides ne peut être faite, en général, qu'avec un laser car la section efficace d'absorption est faible (de l'ordre 10^{-21} cm^2) à cause de l'écrantage des orbitales f et surtout en raison des règles de sélection [52, 53]. En effet, comme les transitions intra-4f sont interdites en absence de brisure de symétrie, leur probabilité de se produire est plus faible que pour celles autorisées. Cela explique que les intensités de luminescence observées sont faibles, car la probabilité de recombinaison non radiative est forte. Cela se traduit également par des temps de vie longs : ils vont des microsecondes (Nd, Yb) aux millisecondes (Tb, Eu) [54]. Pour les ions de terre rare présentant une transition autorisée (de configuration électronique $5d^1 4f^n$), les temps de vie sont plus courts, de l'ordre de quelques nanosecondes, et la section efficace d'absorption est plus grande (de l'ordre de 10^{-19} cm^2) [55, 56].

Une solution pour pallier la faible section efficace des Ln^{3+} est d'ajouter un chromophore au ligand qui emprisonne le lanthanide. Cela permet une excitation indirecte, souvent par transfert

d'énergie intramoléculaire. La présence de nanocristaux de silicium peut également jouer ce rôle dans le cas où les niveaux d'énergie des ions sont proches des états excités des nanocristaux.

2.1.3. Transferts énergétiques

Les transferts énergétiques sont responsables de beaucoup de modifications intéressantes de la luminescence des lanthanides. Ils peuvent augmenter celle-ci lorsque de l'énergie est transmise depuis le ligand vers le lanthanide ou la diminuer lorsque ce transfert se fait dans l'autre sens. En effet, lorsqu'une molécule est dans un état excité, elle peut :

— Se désexciter radiativement (fluorescence ou phosphorescence)
— Se désexciter non radiativement
— Transférer son énergie à une molécule voisine

Les transferts énergétiques non radiatifs peuvent se faire selon deux mécanismes (cf. figure I.9) [47] :

— **Förster :** ce mécanisme est dominé par des interactions dipôle-dipôle à longue portée qui ne nécessitent donc pas de contact entre les deux éléments. Il est suffisant que le sensibilisateur induise une oscillation du dipôle sur l'accepteur. Ces transferts peuvent donc se faire à une distance intermoléculaire. La constante de vitesse du transfert d'énergie est en $1/r^6$ avec r la distance entre le donneur et l'accepteur.
— **Dexter :** ce mécanisme se base sur un transfert d'énergie par transfert d'électron. Celui-ci nécessite donc que le donneur (D) et l'accepteur (A) soient très proches. Ce mécanisme peut être vu comme un échange d'électrons entre A et D : D donne un e^- excité à A qui lui en rend un non excité. Ce type d'interaction ne peut se faire que si D et A sont assez proches pour qu'il y ait un recouvrement de leurs orbitales. Cela se traduit par un double transfert d'électrons.

Les orbitales $4f$ des lanthanides sont enterrées dans le cœur de l'ion, écrantées de l'environnement par les orbitales $5s$ et $5p$ remplies. Ainsi, elles ne participant pas aux liaisons avec le ligand : il n'y a donc pas de recouvrement entre leurs orbitales et celles du ligand. Cela indique que, dans le cas des terres rares, les transferts d'énergie se font selon un mécanisme de type Förster.

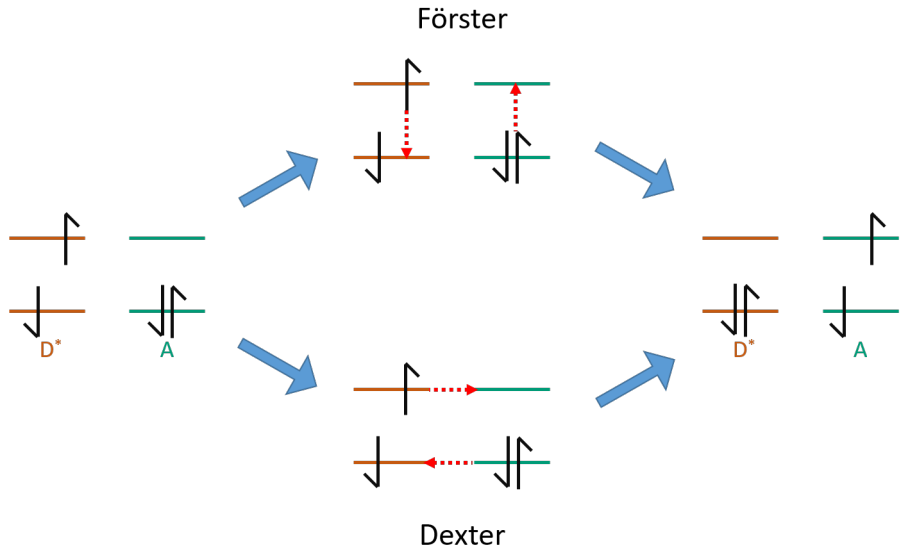


FIGURE *I.9* : Schéma des mécanismes de type Dexter et Förster [49]

Ces transferts d'énergie peuvent se faire dans deux sens : du ligand vers la terre rare (on

parle de sensibilisation) ou de la terre rare vers une molécule (on parle de sensibilité à l'environnement).

2.1.3.1. Sensibilisation des ions de terre rare

Comme les transitions $f - f$ sont interdites, l'excitation directe des lanthanides est compliquée et nécessite des sources très intenses. C'est pourquoi il peut être intéressant d'utiliser un sensibilisateur. Les ligands complexant les lanthanides peuvent jouer ce rôle. En effet, lorsque le ligand est dans un état excité : il peut transférer son énergie à l'ion lanthanide, qui passe dans un état excité, l'ion est sensibilisé (cf. figure I.10).

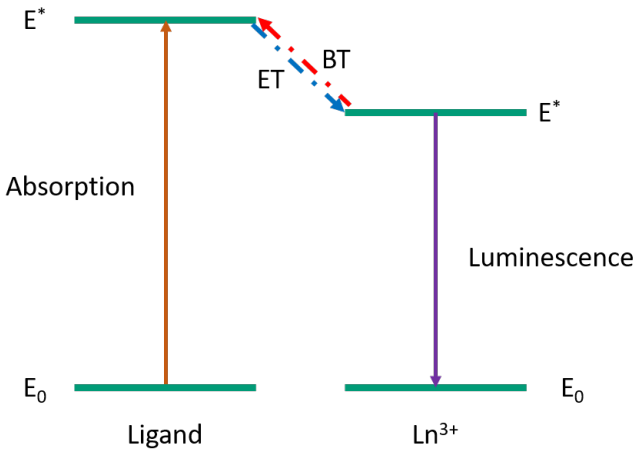


FIGURE *I.10* : Schéma illustrant la sensibilisation avec transfert d'énergie (ET) et transfert en retour (BT) [49]

Pour que cette excitation indirecte ait lieu, il faut qu'il y ait recouvrement entre les spectres de luminescence du donneur et de l'accepteur et que le niveau accepteur du lanthanide soit identique ou très fortement couplé aux états d'émission du ligand. Le premier critère est nécessaire pour satisfaire la condition de résonance pour le transfert d'énergie alors que le second assure que celui-ci mène à une population d'un niveau émetteur. Cependant, si le niveau accepteur du lanthanide est trop proche du niveau donneur du ligand, il est possible qu'un transfert d'énergie en retour (BT pour Back Transfer) ait lieu.

Les ligands présentant une bande large d'émission entre 280 et 500 nm, comme les chromophores, sont de bons candidats pour sensibiliser les ions lanthanides. En effet, Eu^{3+} et Tb^{3+} ont des bandes d'absorption dans cette région [46]. Pour le terbium, s'il y a un transfert du ligand vers Tb, ce dernier est presque toujours sensibilisé, alors que pour l'europium, c'est le cas uniquement si l'état donneur du ligand est à $\nu < 24000$ cm^{-1} ($\lambda > 417$ nm). En effet, l'excitation de Eu^{3+} au-dessus de 25000 cm^{-1} (*ie* en dessous de 400 nm) est compliquée par la tendance de Eu^{3+} à se photoréduire en Eu^{2+} par un transfert de charge du ligand vers le lanthanide. La sensibilisation de Eu ne se fait donc que si l'état d'émission du ligand est à basse énergie. En supposant un mécanisme de transfert de type Förster, la distance de transfert critique, estimée par Horrocks, est de 2-3 Å pour Tb^{3+} contre environ 10 Å pour Eu^{3+}. Celle-ci représente la distance nécessaire entre le donneur et l'accepteur pour avoir une efficacité de transfert d'énergie de 50% [57].

Le transfert d'énergie d'une molécule (ici le ligand) vers le lanthanide permet d'augmenter sa luminescence. Le transfert opposé, de la terre rare vers une molécule de l'environnement peut être responsable d'une diminution de la luminescence du lanthanide et donc de sa sensibilité à l'environnement, ce qui est étudié dans la sous-section suivante.

2.1.3.2. Sensibilité à l'environnement

La luminescence des lanthanides est due à des transitions entre les orbitales $4f$ qui sont écrantées. Cela signifie que leurs niveaux énergétiques sont peu sensibles à l'environnement, mais la population de ceux-ci peut être affectée par les molécules à proximité. Cette dernière peut modifier la sphère de coordination de l'ion ou désexciter celui-ci à distance.

Dans le cas où la sphère de coordination de l'ion Ln^{3+} n'est pas modifiée par la molécule à proximité, les intensités des bandes d'émission des lanthanides sont toutes modifiées de la même façon : leurs intensités relatives sont donc constantes. Dans le cas où la sphère de coordination est modifiée, certaines transitions seront plus impactées que d'autres : elles sont dites hypersensibles et sont de type dipôle électrique [49]. La forme et l'intensité de ces émissions dépend fortement du groupe de symétrie de l'ion, de la température et du ligand. Par exemple, dans le cas de l'europium, si la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est intense, alors Eu^{3+} n'est pas dans un site ayant un centre de symétrie. Ces transitions obéissent aux règles de sélection :

$$|\Delta S| = 0 \qquad |\Delta L| \leq 2 \qquad |\Delta J| \leq 2$$

La présence de plusieurs pics d'émission, les uns modifiés et les autres non, facilite le développement de capteurs ratiométriques. Pour comparer l'intensité de la transition hypersensible dans différents environnements, il est possible d'utiliser le ratio R pour l'europium :

$$R = \frac{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)}$$

Il n'est pas rare que la transition vers $^7F_2$ soit 10 fois plus intense que celle vers $^7F_1$ dans les complexes de β-dikétone. Une grande intensité de cette transition montre une basse symétrie de Eu^{3+} [58]. Le tableau I.3 montre les intensités des bandes d'émission et leur sensibilité par rapport à l'environnement lié au ligand. Pour l'europium, les transitions vers $^7F_2$ et $^7F_4$ sont principalement des dipôles électriques, leur probabilité de transition dépend donc de la nature du ligand. Il est donc possible de comparer les rapports de l'intensité d'émission de la transition vers $^7F_1$ sur celle vers $^7F_2$ pour obtenir une information sur le ligand ou sur la sphère de coordination. Pour le terbium, ce sont les transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$; $^7F_4$ et $^7F_2$ qui montrent le plus de sensibilité au ligand [46]. Ces deux ions de lanthanides sont donc de bons candidats pour détecter la présence d'une molécule qui modifierait l'environnement lié au ligand, par exemple en prenant la place d'un des atomes coordonnant le ligand.

Une autre application de la sensibilité des lanthanides à leur sphère de coordination est le calcul du nombre de molécules d'eau dans cette sphère. En effet, un faible couplage vibronique entre les états excités des Ln^{3+} et l'oscillateur O-H des molécules d'eau coordinées crée un chemin facile pour une désexcitation non-radiative des ions lanthanides. Cette dernière est beaucoup moins efficace dans le cas des oscillateurs O-D. En effet, dans le cas de l'eau lourde, plus de phonons sont nécessaires pour désexciter le lanthanide (cf. figure I.11) car les écarts entre les niveaux vibrationnels sont plus petits que dans le cas de l'eau légère (énergies vibrationnelles respectives : 2200 et 3600 cm^{-1}). Or, le taux de processus non radiatifs dépend du nombre de phonons nécessaires. Cela explique que des oscillateurs comme O-H, C-H (2900cm^{-1}) et N-H (3300 cm^{-1}) qui présentent une haute fréquence de vibration, désexcitent fortement les lanthanides. [6]

Un point intéressant est que la constante de vitesse de désexcitation due à ce processus est directement proportionnelle au nombre d'oscillateurs O-H dans la sphère de solvatation. Cela a permis à Horrocks et al. [7] de calculer le nombre de molécules d'eau dans la sphère de solvatation des lanthanides.

Transition	Région spectrale (nm)	Intensité	Sensibilité à l'environnement dû au ligand
Terbium $^5D_4 \rightarrow$			
$^7F_6$	485-500	moyen-intense	modéré
$^7F_5$	540-555	la plus intense	
$^7F_4$	580-595	moyen	modéré
$^7F_3$	615-625	moyen-faible	
Europium $^5D_0 \rightarrow$			
$^7F_0$	578-580	faible	
$^7F_1$	585-600	très intense	
$^7F_2$	610-630	très intense	hypersensible
$^7F_3$	645-660	faible	
$^7F_4$	680-705	moyenne	très sensible

TABLEAU *I.3* : Caractéristiques des transitions du terbium et de l'europium et sensibilité à l'environnement lié au ligand

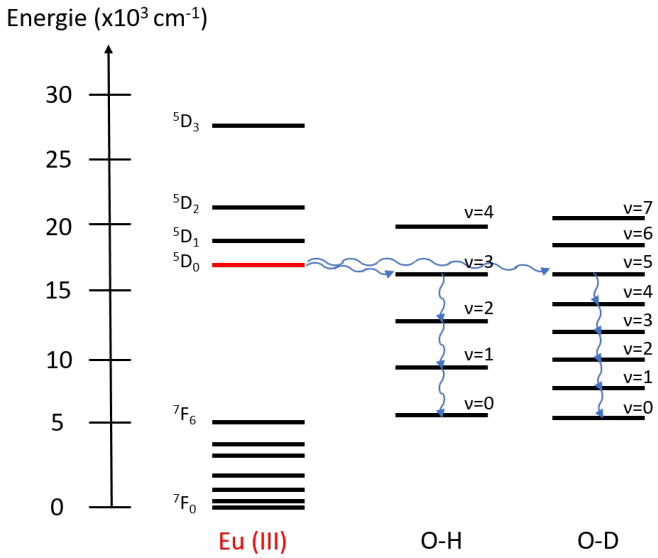


FIGURE *I.11* : Schéma de la désexcitation de l'ion europium par les oscillateurs O-H et O-D [7]

Comme l'intensité de luminescence des ions de terres rares varie avec leur environnement, ils sont souvent utilisés pour détecter optiquement la présence de molécules. Ces ions peuvent être inclus dans une matrice ou dans une structure MOF (Metal-Organic Framework). Par exemple, l'europium peut être emprisonné dans des nanofibres afin de détecter la présence d'acide chlorhydrique [8], ou encore, le terbium peut être incorporé dans des polymères de coordination poreux afin de détecter diverses molécules (CO, toluène, O_2, H_2O,...) [59]. Les exemples de lanthanides incorporés dans des MOFs sont assez nombreux : le terbium qui peut être introduit dans ce type de structure pour détecter la présence d'oxygène dès 0,2 atmosphère [37], ou l'europium pour la mise en évidence de petites molécules (acétone, méthanol,...) et d'ions (Cu^{2+},Al^{3+}, Na^{+},...) en solution [60, 61].

Enfin, une dernière technique est l'élaboration de matériaux hybrides organique-inorganique grâce au greffage covalent des ions de terres rares sur différents substrats. Par exemple, le terbium fixé sur des nano-objets de carbone (carbon dots) permet la détection de l'acide dipicolinique dès 0,005 µmol.L^{-1} [62]. Celle-ci est sélective par rapport à différents ions (Na^{+}, Cl^{-},...), à certains acides aminés et à d'autres molécules (acide glutamique, phénylalanine,...). Le terbium peut également être greffé sur du silicium et permettre ainsi de détecter les ions fluorides (F^{-}) [63, 64]. Enfin, la détection du tryptophane en solution dès 5 µmol.L^{-1} [65] ou des ions Cu^{2+} [66] est permise par la fixation de Tb^{3+} sur des nanoparticules.

Cependant beaucoup de ces exemples permettent une détection uniquement en solution. Dans le cadre de cette thèse, il est choisi de fabriquer des matériaux hybrides en greffant des complexes de lanthanides sur du silicium nanostructuré afin de détecter des molécules en phase gaz. Pour protéger les lanthanides des molécules environnantes diminuant leur luminescence et pour pouvoir les greffer sur un support, il a été nécessaire de les complexer. Pour cela, il a fallu choisir un ligand capable de stabiliser les ions de terre rare et qui pouvait être fixé sur une surface.

2.2. Le ligand : le DOTAGA

Une fois fait le choix de l'espèce émettrice, ici un ion lanthanide, il est nécessaire de trouver un moyen de la fixer sur un substrat afin de fabriquer un capteur transportable. Pour accrocher, de façon stable, un ion à la surface d'un substrat solide, il est intéressant de le complexer dans un ligand organique pouvant être greffé sur une surface.

Les lanthanides les plus étudiés sont le gadolinium, l'europium et le terbium, avec des propriétés chimiques variant assez peu. Ainsi, il est possible d'utiliser, a priori, le même ligand pour tous les lanthanides. Pour former un complexe stable avec l'ion de terre rare, la molécule utilisée doit bien coordiner le lanthanide.

2.2.1. Propriétés de coordination du ligand

Comme l'ion lanthanide est un acide de Lewis dur d'après la classification de Pearson, il peut être coordiné par des bases dures qui peuvent se lier au métal en lui cédant des électrons. Pour rappel, les bases de Lewis sont des espèces qui cèdent facilement un doublet d'électrons et les acides des espèces qui acceptent ce doublet. L'espèce est appelée dure si elle est très chargée et petite (*ie* si elle a une densité de charge élevée). Donc, les atomes donneurs les plus efficaces pour coordiner les ions lanthanides sont les ligands chargés négativement et, pour les atomes neutres l'ordre de préférence est O > N > S [46]. Les molécules d'eau et les ions hydroxyles sont très fortement coordinants. Les réactions entre des acides et des bases dures entraînent la formation de liaisons ioniques.

Le nombre de coordination ou coordinence des ions lanthanides, *ie* le nombre d'atomes donneurs pouvant se lier à ceux-ci, est compris entre 6 et 12, 8 et 10 étant les plus courants. Les ligands peuvent être mono-dentés, c'est-à-dire ne posséder qu'un seul atome donneur, ou multi-dentés, *ie* avoir plusieurs atomes donneurs. Or, pour qu'un atome neutre coordine un ion lanthanide en solution, il doit obligatoirement être dans une molécule multi-dentées présentant au moins un oxygène chargé négativement. Le ligand, pour bien complexer l'ion lanthanide, doit donc posséder au moins 8 atomes donneurs et au moins certains d'entre eux doivent être des atomes d'oxygène chargés négativement. Des ligands très utilisés pour la complexation des lanthanides sont le DOTA (DOdecane Tetraacetic Acid ou acide 1,4,7,10-tetraazacyclododécane-1,4,7,10-tetraacétique, cf. figure I.12) et ses dérivés.

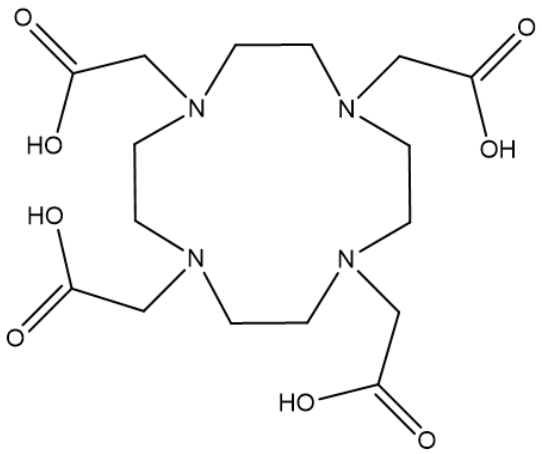


FIGURE *I.12* : Structure de l'acide 1,4,7,10-tetra-acétique-1,4,7,10 tetra-azacyclododécane ou DOTA

2.2.2. Intérêts du DOTAGA

Les complexes d'ions lanthanides ont été très étudiés, notamment pour leur utilisation en imagerie biologique, où leurs propriétés magnétiques et optiques sont exploitées. Par exemple, le gadolinium est très utilisé pour former des agents de contraste IRM [67, 68, 69]. Pour pouvoir être utilisés dans le milieu médical, ces complexes doivent être très stables car ils ne doivent pas libérer les ions lanthanides dans le corps.

Le DOTA et ses dérivés sont très utilisés comme ligands pour des applications dans le biomédical [70, 71, 72]. En effet, ce sont des ligands octo-dentés, qui présentent 8 atomes donneurs : 4 atomes d'azote neutres et 4 fonctions acide carboxylique (-COO^-). La présence d'atomes d'oxygène chargés négativement et de 8 atomes donneurs font du DOTA et de ses dérivés de très bons candidats pour la complexation des ions lanthanides.

Cependant, le DOTA ne peut pas être utilisé tel quel pour l'application capteur en phase gaz car il est nécessaire que le complexe puisse être greffé sur une surface, et donc qu'il présente une fonction qui puisse remplir ce rôle. C'est pourquoi un de ces dérivés, le DOTAGA (DOdecane Triacetic Acid Glutaric Acid ou acide 1,4,7,10-tetraazacyclododécane-1-glutarique-4,7,10-triacetique) est utilisé dans cette thèse. Le DOTAGA a été synthétisé pour la première fois dans les années 2000 par Eisenwiener et al. [73] afin d'avoir un ligand bifonctionnel qui peut être couplé à des peptides bioactifs. Sa structure est présentée sur la figure I.13, ce ligand qui possède 5 fonctions acide carboxylique, dont 4 peuvent interagir avec l'atome central et 4 fonctions amine, donc 8 fonctions coordinantes (cf. figure I.13, fonctions entourées en vert). Cependant, pour greffer le complexe de lanthanide sur la surface, il est nécessaire d'avoir une fonction ca-

pable de réagir avec celle-ci. C'est le rôle de la 5ème fonction acide carboxylique, qui n'est pas engagée dans la complexation de la terre rare (cf. figure I.13, fonction entourée en rouge).

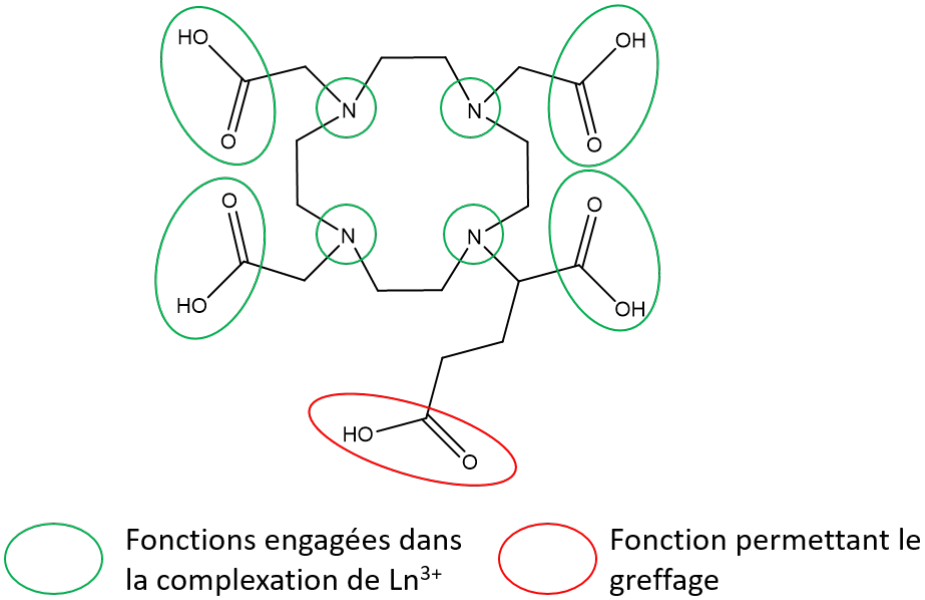


FIGURE *I.13* : Structure du DOTAGA

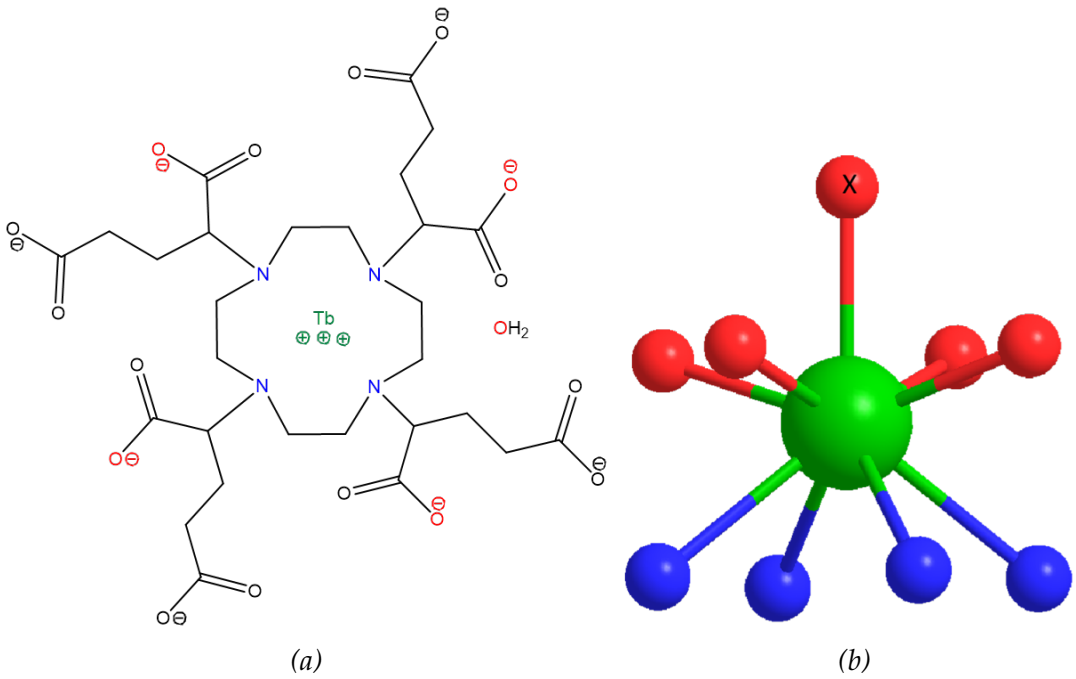
Pour connaître la stabilité thermodynamique des complexes, il faut s'intéresser à la constante de la réaction de complexation (K), par exemple pour $Gd(DOTA)^-$:

$$Gd^{3+} + DOTA^{4-} \rightarrow Gd(DOTA)^- \quad K = \frac{[Gd(DOTA^-)]c^0}{[Gd^{3+}][DOTA^{4-}]}$$

Donc, plus log K est grand, plus la concentration en Gd^{3+} libre est faible, et donc plus le complexe est stable. Or, d'après la bibliographie, pour $Gd(DOTA)^-$, ces constantes de réaction vont de log K = 22,1 à 28,0 suivant la force ionique de la solution aqueuse. Ces complexes sont donc très stables ce qui rend leur utilisation en milieu biologique très intéressante. Dans l'article de Bianchi et al. [74], d'autres complexes dérivés du DOTA sont présentés et leur constante de stabilité sont du même ordre de grandeur. Donc, pour le DOTAGA, qui présente les mêmes atomes donneurs que le DOTA, le logarithme de la constante doit être autour de 20-30. De plus, comme les propriétés chimiques des lanthanides sont semblables, les complexes faits avec d'autres terres rares doivent aussi être stables.

La structure 3D des complexes de DOTAGA Ln n'est pas présente dans la bibliographie. Cependant, une étude sur une molécule similaire a été faite par Woods et al. [75] grâce à des données de DRX (cf. figure I.14a). La sphère de coordination de ce ligand complexant du terbium, qui, a priori, est très semblable à celle du DOTAGA et du DOTA, est représentée sur la figure I.14b. Le terbium est représenté en vert, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'oxygène en rouge. L'oxygène présentant une croix est celui d'une molécule d'eau, les autres sont ceux des fonctions acide carboxylique du ligand. Cette image montre que le cycle contenant les atomes d'azote est en dessous du lanthanide et les fonctions acide carboxylique sont au-dessus du même côté que la molécule d'eau présente dans la sphère de solvatation. Pour ce complexe, les distances Tb-O valent 2,43 Å pour l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et environ 2,35 Å pour les atomes d'oxygène des fonctions acide carboxylique. Les distances Tb-N valent environ 2,65 Å. En supposant que ces distances sont les mêmes dans le cas des complexes de DOTAGA, il est possible de déduire que les atomes du DOTAGA sont assez proches pour transférer de l'énergie au lanthanide. Celui-ci peut donc jouer un rôle de sensibilisateur, ce qui peut permettre au lanthanide

d'émettre de la lumière quand il est complexé. Cependant, le DOTAGA absorbe assez peu de lumière et ne sera donc pas le plus efficace pour la sensibilisation.



(a) *(b)*

FIGURE *I.14* : *(a)* Structure 2D et *(b)* sphère de coordination du complexe de 1,4,7,10-Tetrakis[(3'-carboxyl)-1'-carboxypropyl]-1,4,7,10-tetraazacyclododécane [75]

Des complexes de lanthanides synthétisés à base de dérivés du DOTA ont déjà été étudiés pour leurs propriétés de luminescence [76]. Cela semble indiquer que les dérivés du DOTA, en plus de former un complexe stable avec le lanthanide, permettent de garder la luminescence de celui-ci. De plus, d'après l'article de Wu et al. [77], il est possible d'observer un transfert d'énergie entre des quantum dots et un lanthanide greffé à leur surface grâce à une molécule dérivée du DOTA. Cela peut être intéressant pour permettre l'excitation indirecte des ions de terre rare par des nano-objets comme les nanocristaux de silicium.

Le DOTAGA a de nombreux avantages nécessaires à son utilisation dans un capteur de gaz tout optique. En effet, il permet de former un complexe stable de lanthanide tout en maintenant sa luminescence. Il permet également de protéger le lanthanide de molécules désactivatrices comme l'eau. Cependant, il est intéressant de vérifier si la terre rare peut, malgré cet écrantage, être désactivée par la présence du monoxyde d'azote. Un autre intérêt du DOTAGA est qu'il possède une fonction acide carboxylique qui n'est pas engagée dans la complexation de l'ion et qui peut donc être utilisée pour le greffage à un substrat. Maintenant que l'espèce luminescence est choisie et peut être greffée, il est nécessaire de définir sur quel substrat elle va être fixée.

2.3. Le substrat : le silicium poreux

Le silicium est le matériel semi-conducteur de premier choix pour l'industrie de la microélectronique car il est très abondant et qu'il est facile de faire croître un isolant comme la silice à sa surface. Cependant, ses propriétés optiques sont peu intéressantes du fait de sa bande interdite indirecte. Néanmoins, celles-ci peuvent être améliorées en nanostructurant le silicium, comme dans le cas du silicium poreux. Un autre intérêt majeur de l'utilisation du silicium poreux est la grande surface spécifique qu'il présente, qui sera un atout pour la détection en phase gaz. Pour réaliser cette nanostructuration, beaucoup de techniques de synthèse du silicium poreux ont été développées.

2.3.1. Fabrication

Le silicium poreux peut être synthétisé de deux manières : soit par "top-down" en creusant du silicium massif, soit par "bottom-up" grâce à des précurseurss à base de silicium. Pour la synthèse "top-down", la gravure électrochimique a été la plus étudié ces trente dernières années [78]. Cette méthode permet d'obtenir du silicium méso ou macroporeux dans une direction donnée. D'autres techniques de gravure ont également été utilisées, par exemple par des vapeurs de HNO_3/HF, par lithographie, en solution (stain etching). Ici, deux techniques vont être utilisées :

— La gravure par **stain etching**, appelée ainsi car le silicium poreux est coloré par cette méthode, présentée pour la première fois en 1960 par Archer et al. [79].

— La gravure par **anodisation électrochimique**, présentée pour la première fois pour la synthèse de silicium mésoporeux par Uhlir et al. [80], cette technique permet de fabriquer du silicium poreux de porosité donnée, qui dépend du temps de gravure et de l'intensité du courant utilisé [81].

Ce matériau a de nombreuses propriétés intéressantes très différentes de celles du silicium massif, notamment ses propriétés optiques.

2.3.2. Propriétés optiques

Le silicium massif est un semi-conducteur car le maximum de sa bande de valence et le minimum de sa bande de conduction sont séparées par une bande interdite inaccessible aux électrons et caractérisée par une énergie E_g. Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont caractérisés par une énergie E et un vecteur d'onde $\vec{k}$. La bande interdite peut être de deux sortes : directe, si le maximum et le minimum sont au même $\vec{k}$ (ex : GaAs), ou indirecte, si ce n'est pas le même $\vec{k}$ (ex : Si). Ces deux cas sont présentés sur la figure I.15 [82]. Dans le cas de la recombinaison directe, il y a émission d'un photon de longueur d'onde $\lambda = hc/E_g$ alors que dans le cas indirect, la recombinaison électron-trou nécessite la participation d'un phonon afin de conserver la quantité de mouvement, ce qui fait que la probabilité de recombinaison est très faible. Le silicium est donc, dans l'état massif, un très mauvais émetteur de lumière.

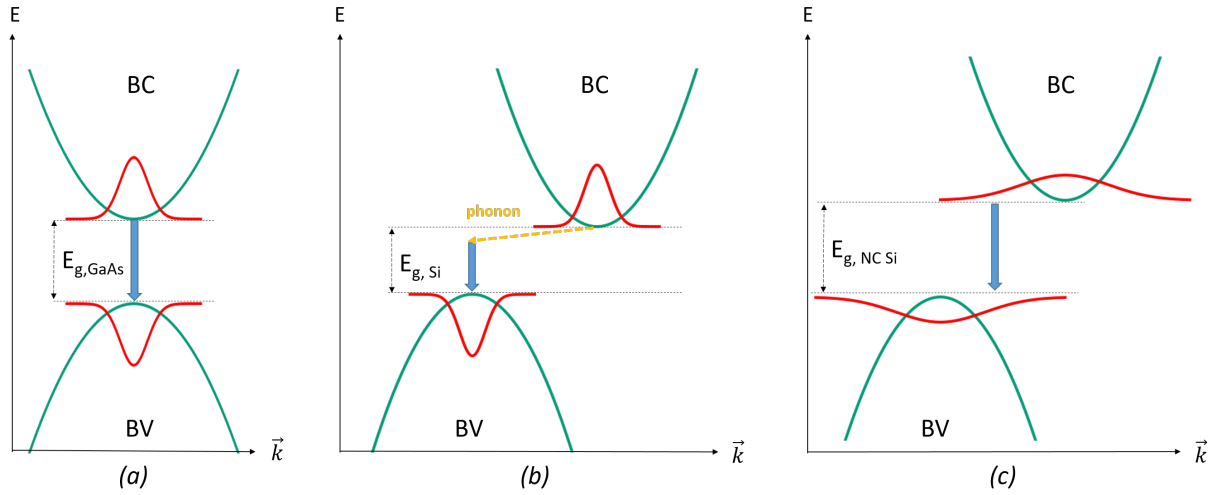


FIGURE *I.15* : Schéma des différents types de recombinaisons : *(a)* recombinaison directe (GaAs), *(b)* recombinaison indirecte (Si) et *(c)* recombinaison quasi-directe (NC-Si), BV= Bande de Valence et BC= Bande de Conduction

Cependant, il est possible d'améliorer ces propriétés optiques en nanostructurant le silicium. Dans le cas du silicium poreux, lors de sa synthèse, des nanostructures de silicium cristallin vont apparaître. La conséquence du changement de structure du silicium sur ses propriétés optiques sera l'apparition d'une bande de luminescence large liée à des mécanismes optiques ayant lieu dans les nanostructures ou à leur surface. Cependant, comme la surface hydrogénée du silicium poreux est peu stable à l'air, la luminescence de celui-ci peut varier très rapidement et il est donc nécessaire de faire attention à ce qu'il reste stable pendant les mesures de luminescence. Le spectre de luminescence du silicium poreux peut présenter différents types d'émissions :

- **Bande IR :** Elle a été peu étudiée, mais son origine semble être les liaisons pendantes à la surface du silicium [83, 84]. En effet, dans un nanocristal de 3 nm, sur les environ 1000 atomes de Si présents, 300 sont à la surface et donc liés à des atomes d'hydrogène. Cela modifie les niveaux énergétiques et crée cette luminescence.
- **Bande UV :** Elle n'est présente que pour les échantillons de silicium poreux oxydés, elle a donc été attribuée à la luminescence de l'oxyde [85].
- **Bandes visibles :** Elles se composent de quatre bandes :
  - Deux dans le bleu-vert : une bande nommée "F" et une bande à long temps de vie qui sont dues aux défauts et aux espèces relatives aux oxydes.
  - Deux du proche infrarouge au bleu : bandes "S" et "hot" qui ont pour origine le confinement quantique [86] et dont la longueur d'onde d'émission dépend de la taille des nanocristaux. Le terme "hot band" vient du fait que cette émission n'est visible que pour de hautes excitations. Le nom "S" vient de slow car elle présente des temps de décroissance longs.

Le confinement quantique est produit par les nano-objets, comme des nanofils ou des nanocristaux de Si, présents dans le silicium poreux. Ceux-ci, en confinant la paire électron-trou dans l'espace réel, créent l'étalement des fonctions d'onde dans l'espace des impulsions [87, 88, 89, 90]. Le confinement quantique est observé quand la taille du nano-objet est inférieure au rayon de Bohr de l'exciton (paire électron-trou), qui est de 43 Å pour le silicium. Les deux bandes dans le visible sont dues à la modification de la bande interdite indirecte (à 1,12 eV, *ie* 1107 nm) pour la bande "S" et de la bande interdite directe (à 3,32 eV, *ie* 373 nm) pour la bande "hot" [86]. Les caractéristiques de ces deux émissions sont présentées dans le tableau I.4.

Nom	Temps de vie à RT	Origine proposée	Évolution lorsque d_{NC} diminue
Bande "S"	De quelques ns à 150 µs	Transition par une bande interdite indirecte	Décalage vers le bleu
Bande "hot"	De l'ordre des ps	Transition par une bande interdite directe	Décalage vers le rouge

TABLEAU *I.4* : Caractéristiques des bandes d'émission dans le visible et évolution avec le diamètre des nanocristaux (d_{NC}) [78]

La bande "S" est la plus étudiée et la plus intéressante car elle peut être excitée électriquement et ses propriétés peuvent être modulées. Pour cette émission, le déploiement de la fonction d'onde permet d'obtenir une transition quasi-directe (cf. figure I.15 *(c)*). Contrairement au silicium massif, dans le cas des nanocristaux, la recombinaison est possible sans l'aide d'un phonon [91], ce qui augmente la probabilité de recombinaison radiative. De plus, en restreignant le volume accessible aux porteurs de charge, le confinement permet d'augmenter la luminescence car cela diminue l'efficacité des processus non-radiatifs [92] : la quantité de lumière émise est plus importante de trois ordre de grandeur pour un nanocristal de 2,5 nm de diamètre que pour du

silicium massif.

De plus, la taille des nanocristaux modifie également l'énergie de la bande interdite, ce qui explique le décalage vers le bleu du maximum d'émission quand le diamètre des nanocristaux diminue. L'équation permettant de relier $E_{\text{gap}}^{\text{NC}}$ et d_{NC} est :

$$E_{\text{gap}}^{\text{NC}} = E_{\text{gap}}^{\text{massif}} + \frac{2\hbar^2\pi^2}{d_{NC}^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) \tag{I.3}$$

où $E_{\text{gap}}^{\text{NC}}$ et $E_{\text{gap}}^{\text{massif}}$ sont les énergies des bandes interdites respectivement des nanocristaux et du silicium massif ; d_{NC} est le diamètre des NC, m_e^* et m_h^* sont les masses effectives respectives de l'électron et du trou. L'équation (I.3) montre que l'énergie de la bande interdite augmente lorsque la taille des nano-objets diminue, ce qui a été montré par Wolkin et al. [93] et qui est présenté dans la figure I.16. Ce graphique montre également que les états de surface, en particulier ceux produits par la présence de liaisons Si=O, influencent beaucoup la longueur d'onde de la bande d'émission. En effet, l'énergie d'émission des nanocristaux de silicium est tracée en fonction de leur taille lorsqu'ils présentent des liaisons Si-H à leur surface (•) ou lorsqu'ils sont oxydés (○). De plus, l'intensité de cette émission dépend fortement du taux de recombinaisons non-radiatives dues à des défauts. C'est pourquoi, pour avoir une meilleure efficacité quantique, il est intéressant de passiver la surface, par exemple avec une couche d'oxyde ou en remplaçant les liaisons Si-H par des liaisons Si-C. Cependant, si la surface n'est pas passivée, la luminescence du silicium poreux peut être diminuée par de nombreuses espèces chimiques (halogènes, dioxyde de soufre, gaz acides ou basiques, amines,...) [94, 95, 96, 97, 98], ce qui peut également être intéressant pour l'application capteur.

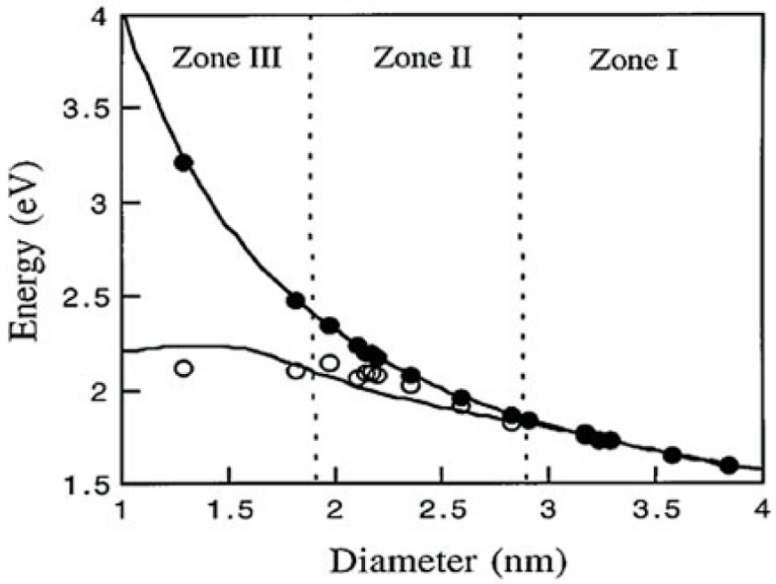


FIGURE *I.16* : Énergie du maximum de la bande d'émission en fonction la taille des nanocristaux gardés à l'air (○) ou dans une atmosphère d'argon (•) tiré de l'article de Wolkin et al. [93]

Le silicium poreux présente une grande surface spécifique et une luminescence intéressante qui peut être modulée par la taille des nano-objets qui le constituent. Cependant, le silicium poreux présente une surface hydrogénée et n'est pas stable [93]. Après une exposition prolongée à l'atmosphère, une diminution de l'intensité et du temps de vie de cette émission est observée.

Son utilisation tel quel comme capteur est donc compliquée. C'est pourquoi il est choisi de le coupler avec des complexes de lanthanides, plus stables, greffés à sa surface. Ainsi, le silicium poreux a deux intérêts : il permet d'augmenter la surface spécifique et il est possible d'envisager un couplage de sa luminescence à celle des lanthanides afin d'obtenir un dispositif émettant plus de lumière. Néanmoins, comme le silicium est un matériau inorganique alors que les complexes de lanthanides présentent des fonctions organiques, la fixation de ces derniers est compliquée et il est nécessaire d'ajouter une molécule pouvant lier ces deux types de matériaux.

2.4. La molécule lien : l'APTES

Les complexes de lanthanides sont sous forme de poudre et il est nécessaire de les lier à une matrice solide comme de la silice ou du titane pour obtenir un capteur. Cela permet, en plus d'augmenter la photo-stabilité et la stabilité thermique, d'éviter l'auto-désactivation à cause d'une concentration trop forte en terre rare, ainsi les complexes de lanthanides greffés présentent de meilleures propriétés optiques que les complexes purs [99]. Un autre intérêt majeur de cette étape est la stabilisation chimique possible de la surface, qui peut être très intéressante dans le cas du silicium poreux qui n'est pas stable à l'air [100]. Cependant, le greffage de molécules organiques sur une surface inorganique est une étape difficile qui nécessite de former une couche solidaire de la silice où il est possible de fixer des molécules organiques. Ces dernières peuvent être fixées à la matrice par des liaisons faibles, comme les forces de Van der Waals ou les liaisons hydrogène, ou par des liaisons covalentes. Cette dernière option est plus intéressante car les substrats ainsi formés présentent une meilleure stabilité et de meilleures propriétés optiques [101]. Pour réaliser ce greffage, deux voies de synthèse sont possibles suivant l'espèce activée :

— Le complexe avec une fonction éthoxysilane [102]
— La surface inorganique avec une fonction organique

Dans les deux cas, il est nécessaire d'utiliser un organosilane, *ie* une molécule présentant à la fois une fonction organique et une fonction contenant un atome de silicium (ex : éthoxysilane, silanol,...), qui peut être fixée à la surface grâce à des liaisons Si-O-Si. Néanmoins, la seconde méthode est plus intéressante car la stabilité des complexes est meilleure lorsqu'ils ne sont pas activés. Ainsi, il sera possible de préparer de grandes quantités de complexes et de les utiliser au fur et à mesure. Cependant, cette méthode de greffage ne permet pas une distribution homogène des complexes car il y a formation d'agrégats qui sont responsables d'une baisse de la luminescence. Lorsque cela est possible, il est plus intéressant de réaliser une co-condensation, c'est-à-dire de greffer le complexe simultanément à la formation du substrat. Cela est faisable lorsque le support est une nanoparticule poreuse formée par condensation du tétraorthosilicate (TEOS). Dans le cas où le substrat n'est pas synthétisé par une solution sol-gel, comme pour le silicium poreux, cette technique ne peut pas être utilisée.

La méthode qui est utilisée ici est le greffage à l'aide d'un organosilane qui est fixé à la surface du silicium poreux. La partie organique de cette molécule doit pouvoir réagir avec le complexe de lanthanide. Or, la molécule choisie pour stabiliser la terre rare est le DOTAGA, qui présente une fonction acide carboxylique libre. Une réaction très utilisée permettant de lier deux éléments dont l'un est une fonction carboxylique, est une réaction de condensation avec une fonction amine (-NH_2), ce qui forme une fonction amide (-CONH-) [103]. Ainsi, il est intéressant de fonctionnaliser (*ie* rajouter une fonction, ici une fonction amine) la surface avec un aminosilane qui est une molécule comportant un atome de silicium et une fonction amine.

Beaucoup de molécules d'aminosilane existent et peuvent servir de molécule lien, il est choisi ici de travailler avec la plus utilisée : le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES, cf. figure I.17) [104, 105, 106, 107]. Cette molécule est souvent étudiée, notamment pour la formation de réseau d'ADN ou de protéines [101, 108, 109].

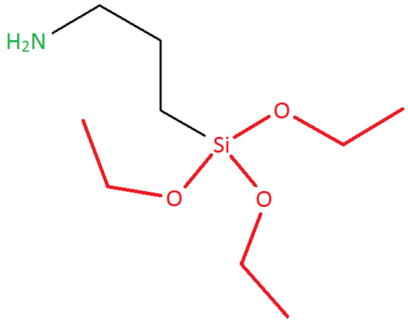


FIGURE *I.17* : Structure du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) avec en rouge la fonction éthoxysilane et en vert la fonction amine

La fonctionnalisation est une étape complexe lorsque l'APTES est utilisé car la fonction amine libre peut réaliser des liaisons hydrogène ou des interactions électrostatiques avec les silanols, ce qui diminue la quantité de molécules fixées de manière covalente. Ces interactions électrostatiques peuvent être réduites en élaborant la couche d'aminosilane dans le toluène [110]. L'absence d'eau dans la solution de fonctionnalisation permet également d'éviter la formation d'agrégats en solution. Cependant, l'APTES doit être hydrolysé pour pouvoir réagir avec la silice. Cela est permis par l'eau adsorbée à la surface du substrat de silicium.

Pour vérifier la réactivité de la couche d'aminosilane ainsi formée, Kim et al. [106, 110] ont greffé de la carboxyfluorescéine sur la surface fonctionnalisée avec de l'APTES ($\lambda_{\text{excitation}} = 494$ nm et $\lambda_{\text{émission}} = 521$ nm). L'épaisseur de la couche d'aminosilane est mesurée par ellipsométrie et la réactivité de la surface est étudiée grâce à la quantité de lumière émise par la carboxyfluorescéine (cf. tableau I.5). Ainsi, plus le temps de réaction est augmenté, plus l'épaisseur de la couche et l'intensité de fluorescence sont accrues. Néanmoins, ils ont également montré, par des mesures AFM, que plus le film est épais, plus il présente d'agrégats [107].

Temps de réaction	Épaisseur (Å)	Intensité de fluorescence (u.a.)
15 min	10	17,7
1h	17	32
4h	61	74,3
24h	144	90,1

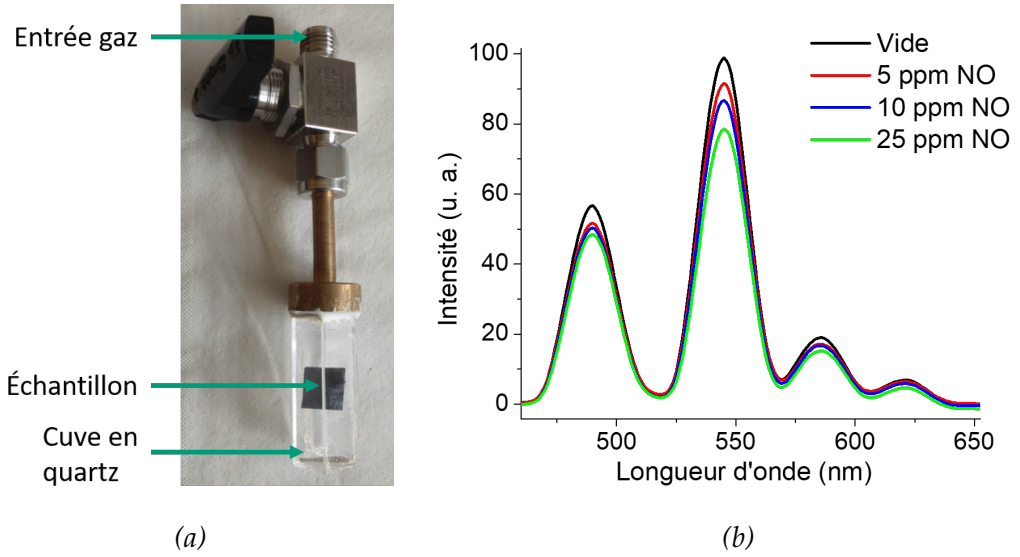
TABLEAU *I.5* : Épaisseur de la couche d'aminosilane et intensité de fluorescence des substrats après greffage de la carboxyfluorescéine [106]

De plus, la fonctionnalisation peut être réalisée sur le silicium poreux synthétisé par électrochimie. En effet, Gammoudi et al. [111, 112] ont montré qu'il était possible de greffer, sur des substrats pyramidaux de silicium poreux, des nanotubes de carbone. Dans ces exemples, la luminescence du silicium poreux est maintenue après fonctionnalisation et après greffage des nanotubes, ce qui peut être intéressant pour le couplage de la luminescence du silicium poreux et de certains lanthanides comme le néodyme.

Donc, dans le cadre de cette thèse il est intéressant d'étudier les conditions de formation de cette couche d'aminosilane pour obtenir une fixation optimale du complexe de lanthanide sur le silicium poreux. Préalablement à la thèse, une étude préliminaire de détection de NO par les échantillons élaborés par greffage de complexes de DOTAGA Tb sur du silicium plan via l'APTES a été réalisée.

2.5. Étude préliminaire pour la détection du NO

Cette étude a été faite lors d'un stage post-doctoral de Bijal Bahuleyan à l'ICMR (Reims). L'échantillon a été élaboré par greffage de complexes de DOTAGA Tb sur du silicium plan par une couche d'aminosilane [113]. Les mesures de fluorescence ont été réalisées avec un délai de 0,1 ms, afin de retirer l'émission de l'aminosilane et du DOTAGA, à l'aide du dispositif de la figure I.18a. Celui-ci est composé d'une cuve en quartz, dans laquelle se trouve l'échantillon, et est fermé par un robinet permettant de le sceller et de modifier l'atmosphère autour de l'échantillon.



(a) *(b)*

FIGURE *I.18* : *(a)* Dispositif de mesure en atmosphère contrôlée et *(b)* spectres de PL de DOTAGA Tb greffé sur silicium plan pour différentes concentrations de NO

Les spectres de photoluminescence pour différentes concentrations sont présentés dans la figure I.18b. D'après ces courbes, la luminescence du terbium diminue de 7% dès 5 ppm de monoxyde d'azote, ce qui indique que l'échantillon présente une limite de détection du NO inférieure à 5 ppm. Ce capteur présente donc une sensibilité semblable à celle obtenue grâce au silicium poreux (2 ppm) [3] ou aux nanotubes de carbone fonctionnalisés (10 ppm) [114] et meilleure qu'avec WO_3 (50 ppm) [115].

De plus, la luminescence est diminuée jusqu'à 20% lorsque l'échantillon est mis sous une atmosphère contenant 25 ppm. Cette étude préliminaire montre donc que les échantillons peuvent être utilisés pour détecter la présence de monoxyde d'azote.

Dans cette partie, les différents éléments choisis pour l'élaboration d'un échantillon hybride luminescent ont été présentés :

- Les lanthanides ont été sélectionnés comme espèces émettrices pour leurs propriétés optiques.
- Le DOTAGA a été choisi pour emprisonner les ions lanthanides car il permet de les stabiliser, de les protéger des oscillateurs vibrationnels et parce qu'il a une fonction permettant leur greffage à un substrat solide.
- Le silicium poreux a été choisi comme support car il est formé de silicium, un matériau très abondant et intéressant, et qu'il présente une grande surface spécifique et des propriétés optiques intéressantes qui peuvent être couplées à la luminescence des lanthanides.
- Le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) a été sélectionné comme molécule permettant de faire le lien entre le substrat inorganique (silicium poreux) et le complexe (DOTAGA Ln).

De plus, une première étude préliminaire, qui a été réalisée à l'ICMR, a montré une réponse de ces échantillons, synthétisés sur substrat plan, au monoxyde d'azote. Il est donc intéressant de vérifier s'il est possible d'améliorer cette réponse, notamment en élaborant les échantillons sur silicium poreux.

Conclusion

Dans cette partie, les caractéristiques nécessaires à l'élaboration d'un bon dispositif de détection ont été présentées. Il est choisi de fabriquer un capteur fonctionnant en phase gaz, car beaucoup de molécules toxiques se présentent sous forme de gaz et il n'y a pas suffisamment de capteurs permettant leur détection. Afin d'avoir un capteur facile à synthétiser et à bas coût, il est choisi de travailler sur une détection totalement optique, c'est-à-dire que la lumière émise par le capteur varie lors de l'ajout de la molécule d'intérêt. L'analyte étudié dans ce travail est le monoxyde d'azote car il est toxique à faible concentration, incolore et inodore : sa détection est donc très importante.

Pour élaborer ce dispositif, il est choisi de travailler avec des ions trivalents de lanthanide. Ces espèces présentent une luminescence très intéressante et l'intensité de celle-ci peut être modifiée par certaines molécules. Pour pouvoir les fixer de façon covalente à la surface, ils seront complexés par un ligand, le DOTAGA, qui est choisi car il stabilise fortement les ions lanthanides et peut être greffé sur une surface. Le support sélectionné est le silicium poreux car il présente une grande surface spécifique, donc une interface très importante avec la phase gazeuse. De plus, il présente des propriétés optiques très intéressantes qui pourraient être couplées à la luminescence des lanthanides. Pour former un matériau hybride et lier le complexe de lanthanide au silicium inorganique, il est choisi de travailler avec un aminosilane : le 3-aminopropyltriéthoxysilane. La formation de couches d'aminopropylsilane a été très étudiée et permet de greffer efficacement des molécules organiques sur du silicium. Enfin, l'étude préliminaire qui a conduit à cette thèse a montré une réponse de ce type d'échantillons en présence de NO gazeux. Ces premiers résultats servent de base pour ce travail thèse où les améliorations possibles dans les propriétés optiques et dans la détection du NO sont étudiées.

Chapitre II

Techniques de caractérisation

Sommaire

1. Détermination de la composition chimique 48
1.1. Analyse élémentaire 48
1.2. Résonance magnétique nucléaire 49
1.3. Spectrométrie de masse 51
2. Spectroscopies optique et vibrationnelle 52
2.1. Principe général 52
2.2. Spectroscopie d'absorption 54
2.2.1. Absorption dans le domaine infrarouge 54
2.2.1.1. Spectroscopie d'absorption IR par transmission 55
2.2.1.2. Spectroscopie d'absorption IR par réflectance totale atténuée (ATR) 55
2.2.2. Absorption dans le domaine UV-visible 55
2.2.2.1. En solution 56
2.2.2.2. Sur substrats 56
2.3. Spectroscopie d'émission 57
2.3.1. Photoluminescence 57
2.3.1.1. PL statique 57
2.3.1.2. Pl dynamique : mesures de temps de vie 58
2.4. Ellipsométrie 59
3. Spectroscopie de photoémission X (XPS) 60
4. Microscopie électronique et spectroscopies associées 61
4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) 61
4.2. Analyse X en microscopie électronique analytique (EDS) 62
4.3. Cathodoluminescence 62

Introduction

Ce chapitre présente les différentes techniques permettant de vérifier le bon déroulement des étapes d'élaboration des échantillons et leur caractérisation.

Les techniques permettant de déterminer la composition chimique des molécules synthétisées comme l'analyse élémentaire, la RMN ou la spectrométrie de masse sont décrites dans un premier temps. Ensuite, les spectroscopies optique, vibrationnelle et électronique, qui permettent la caractérisation des différents échantillons et des complexes, sont présentées. Suivent finalement des techniques de microscopie et de spectroscopies utilisées pour analyser la structure des échantillons de silicium et de silicium poreux fonctionnalisés.

1. Détermination de la composition chimique

Pour connaître la composition chimique des molécules, trois techniques différentes sont utilisées. La première est l'analyse élémentaire, qui permet de connaître la proportion en carbone, hydrogène et azote de l'échantillon. La seconde, la RMN, permet d'avoir une information sur l'environnement des atomes d'hydrogène et de carbone et ainsi sur la structure des molécules. Enfin, la spectrométrie de masse permet de déterminer la masse exacte de la molécule synthétisée.

1.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de connaître la composition en carbone, hydrogène, azote et soufre d'un échantillon. Les mesures ont été faites par Alexis Vallée sur un analyseur *Flash EA 1112 série Thermo Electron* (Massachussets, USA) à l'ICMR de Reims.

Pour la mesure, 1 mg de solide est pesé très précisément (à 1 µg près) avec une balance METTLER TOLEDO. Ce solide est déposé dans une capsule d'étain et est introduit, à l'aide d'un passeur automatique, dans un tube de combustion. Celui-ci est rempli avec du cuivre et de l'oxyde de cuivre (CuO), ultra purs, portés à 950°C et parcouru par un courant d'hélium ultra pur (alphagaz 2).

L'échantillon, lorsqu'il est chauffé en présence d'oxygène ultra pur (alphagaz 2), subit une combustion. Les éléments C, H, N et S de la molécule sont alors oxydés en CO_2, H_2O, NO, NO_2 et SO_2. Le cuivre permet ensuite la réduction de NO et NO_2 en N_2.

Ces gaz sont ensuite séparés sur une colonne de chromatographie (PORAPAK, 2 m de long, 70°C), qui contient un polymère appelé phase stationnaire. Les gaz sont ensuite séparés suivant leur affinité avec ce polymère : plus celle-ci est grande, plus le composé mettra du temps à ressortir de la colonne. Ainsi, les gaz ont chacun un temps de rétention donné. Pour connaître le temps de rétention de chaque gaz, une courbe de calibration est obtenue à partir de 6 mesures sur les étalons suivants : la sulfanilamide : $C_6H_8N_2O_2S$ et le BBOT [2,5-bis-(5-t-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophène] : $C_{26}H_{26}N_2O_2S$ (achetés chez Thermo Electron).

A la sortie, les gaz sont détectés grâce à un catharomètre qui mesure la conductibilité thermique, ce type de détecteur permettant d'obtenir une information sur la quantité de chaque gaz. Les données sont alors traitées à l'aide du logiciel "Eager 300 for EA1112" et elles sont comparées aux simulations de calcul d'analyse élémentaire faites sur Chemdraw. Dans ce manuscrit, les résultats sont donnés sous la forme :

Analyse élémentaire : Calculée pour DOTAGA.2 HCl.5H_2O ($C_{19}H_{44}Cl_2N_4O_{15}$) : C 35,69 ; H 6,94 ; N 8,76 - mesurée : C 35,49 ; H 6,87 ; N 8,65.

Ainsi, lorsque la formule brute de la molécule est connue, il est possible de l'utiliser pour obtenir sa masse molaire et ainsi de calculer la quantité de matière à utiliser pour l'étape suivante. Cela permet également de vérifier la quantité de molécules associées au ligand, ici 2 HCl et 5 H_2O.

Cette technique donne une information sur les éléments présents dans la molécule mais pas sur la structure de celle-ci. Pour déterminer cette dernière, il est intéressant de regarder le spectre de résonance magnétique nucléaire de l'échantillon.

1.2. Résonance magnétique nucléaire

La RMN est une technique spectroscopique qui permet d'obtenir une information sur l'environnement chimique des atomes étudiés (^{1}H et ^{13}C). Tous les spectres RMN sont mesurés sur un spectromètre *Bruker Avance II* (500 MHz) ou *Bruker Avance I* (250 MHz) (Massachussets, USA).

La résonance magnétique nucléaire est non destructrice et très précise. Cette technique repose sur le retour à l'équilibre des spins non nuls de noyaux atomiques. Pour cela, les molécules sont placées dans un champ magnétique externe uniforme (B_0), puis ils sont excités par un rayonnement radio-fréquence qui est fortement absorbé par les noyaux des atomes. Cela entraîne l'alignement du spin nucléaire vers une direction d'énergie plus élevée [116, 117]. Après cela, les atomes ré-émettent un rayonnement radio-fréquence qui est mesuré. La fréquence de résonance (ν), pour un noyau donné, est fortement modifiée par le nuage électronique l'entourant selon l'équation :

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma)$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau, B_0 le champ magnétique externe uniforme et σ la constante d'écran. Cette équation traduit le fait que la précession du nuage électronique crée un champ magnétique local aligné avec B_0 mais de sens opposé. Pour une molécule donnée, il y aura autant de signaux que d'environnements différents. Les fréquences sont mesurées par rapport au tétraméthylsilane ($Si(CH_3)_4$, TMS) :

$$\nu_{\text{réf}} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_{\text{réf}})$$

Cependant, la fréquence dépend de B_0 et donc du spectromètre utilisé. Pour s'affranchir de cela, une grandeur sans dimension est utilisée : le déplacement chimique (δ en ppm). Celui-ci est calculé selon l'équation :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{réf}}}{\nu_{\text{réf}}} = \frac{\sigma_{\text{réf}} - \sigma}{1 - \sigma_{\text{réf}}} - (\sigma_{\text{réf}} - \sigma)$$

Le déplacement chimique dépend de la proximité avec un atome électronégatif et du nombre d'hydrogènes voisins. Pour illustrer cela, un exemple de détermination de la structure grâce à la spectroscopie RMN du proton est présenté pour une molécule utilisée dans la synthèse du DOTAGA fait dans le chapitre III.

Le spectre RMN est présenté sur la figure II.1. La structure de l'acide bromoglutarique protégé y est présentée. Plus précisément, chaque point représente un hydrogène, chaque couleur représente une famille d'hydrogène (*ie* tous les atomes d'hydrogène équivalents).

Sur le spectre RMN, chaque pic représente une famille d'atomes. Les pics peuvent être sous forme de singulet (ex : pic à 3,8 ppm) ou de multiplet (ex : signal à 4,4 ppm). Enfin, l'aire sous le pic est proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène qui ont un signal qui sort à ce déplacement chimique (atomes équivalents). Il est donc possible de connaître la proportion de chaque type d'hydrogène, sur la figure II.1, les aires sous les signaux sont normalisées par rapport à l'aire

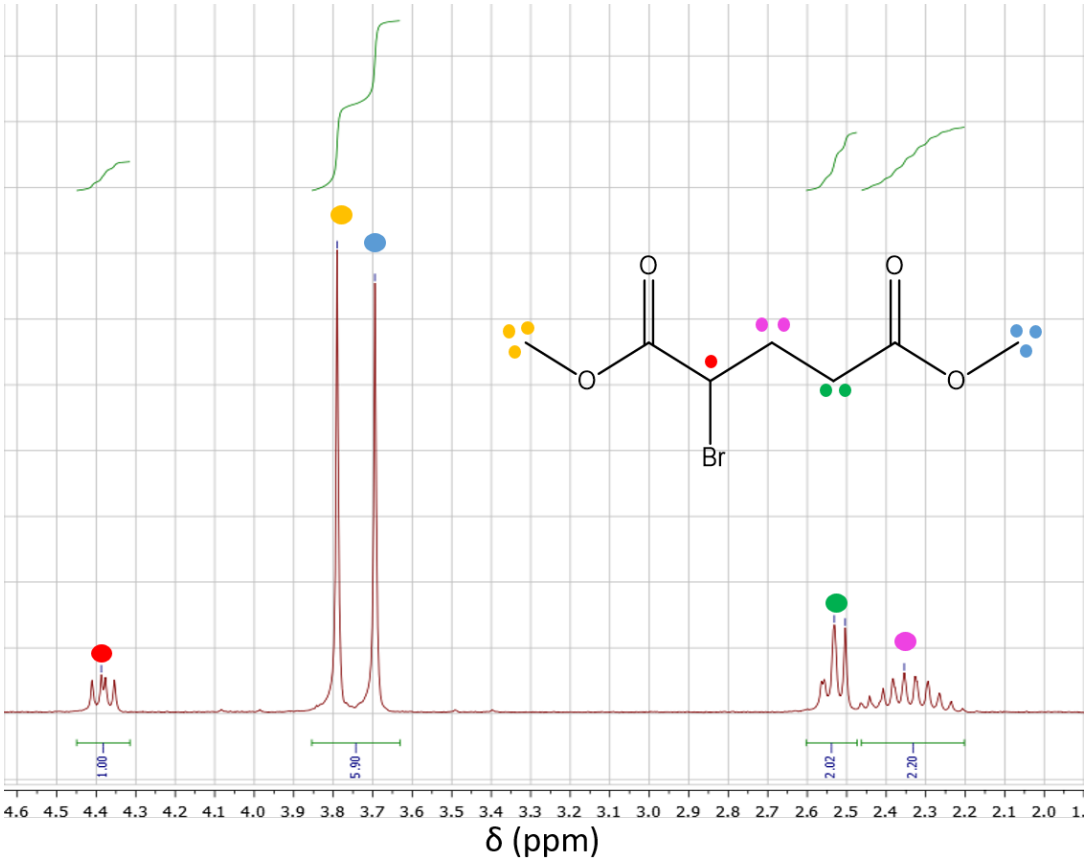


FIGURE *II.1* : Spectre RMN de l'acide bromoglutarique protégé

du signal à 4,4 ppm. En effet, sur la molécule attendue, il y a une famille d'hydrogène ne contenant qu'un proton (en rouge), il est donc attendu que le signal le moins important soit celui-ci. Si ce dernier est bien celui d'un seul hydrogène, alors celui à 3,69-3,79 ppm correspond à 6 atomes d'hydrogène et celui à 2,20-2,59 ppm à 4 H. En additionnant le nombre d'atomes d'hydrogène dans chaque famille, cela donne 11 atomes au total, ce qui est cohérent avec la molécule attendue. Cela permet de déduire que le signal est à 4,4 ppm correspond bien à l'hydrogène représenté en rouge, que celui à 3,69-3,79 ppm peut être attribué aux jaunes et aux bleus et que ceux qui restent sont dus aux roses et aux verts.

Pour différencier la famille jaune de la bleue il est possible d'utiliser la valeur du déplacement chimique, qui donne une information sur la nature des atomes à proximité de l'hydrogène étudié. En effet, plus il y aura d'atomes électronégatifs à proximité de l'hydrogène, plus les électrons seront attirés par celui-ci et donc moins le noyau sera écranté. Ce phénomène est appelé le déblindage et plus celui-ci est important, plus δ augmente. Sur l'exemple présenté, cela permet de déduire que le pic à 3,79 ppm est celui des atomes d'hydrogène jaunes car ils sont plus proches de l'atome de brome que les bleus pour lesquels le signal est à 3,69 ppm. Cela permet également d'identifier les atomes d'hydrogène roses et verts.

Une autre information est donnée par la présence de multiplets. En effet, il peut y avoir un couplage entre les atomes d'hydrogène à proximité. Un hydrogène est considéré comme voisin s'il est lié à un atome voisin de l'atome où est fixé l'hydrogène considéré (ex : les roses ont pour voisins les verts et le rouge). Si l'hydrogène étudié présente un voisin, le signal sera un doublet, s'il en a 2, ce sera un triplet. Plus généralement, s'il a n voisins, son signal sera un (n+1)-uplet. Ainsi, il est possible de déduire que les hydrogènes dont le signal sort à 3,69 et 3,79 ppm n'ont pas de voisins.

Les différentes informations obtenues par l'étude du spectre RMN permettent d'attribuer, à chaque signal, une famille d'atomes d'hydrogène, de la molécule. Si la synthèse ne s'était pas déroulée normalement, d'autres pics, qui ne pourraient pas être attribués à des atomes d'hydrogène de la molécule, auraient été présents sur le spectre.

Ainsi, lorsque des résultats de RMN sont présentés, la valeur du déplacement chimique est donnée avec, entre parenthèses, le nombre d'atomes d'hydrogène équivalents, la multiplicité du signal et l'hydrogène correspondant dans la molécule. Ce qui donne pour la molécule étudiée : **RMN ^{1}H (250MHz, $CDCl_3$) :** δ 4,39 (1H, t, C*H*Br) ; 3,79 (3H, s, CH_2COOCH_3) ; 3,69(3H, s, $CHBrCOOCH_3$) ; 2,47-2,59 (2H, m, CH_2COOCH_3) ; 2,20-2,46 (2H, m, $CHBrCH_2$)

Avec m=multiplet, t=triplet, s=singulet.

La RMN est une technique très puissante pour connaître la structure d'une molécule. Cependant, il est très compliqué de l'utiliser pour étudier la structure des complexes de lanthanides. En effet, les électrons célibataires, présents dans la plupart des terres rares, modifient fortement les fréquences de résonance des noyaux étudiés. Une autre technique, très utilisée pour caractériser les molécules, est la spectroscopie de masse.

1.3. Spectrométrie de masse

Cette technique permet de vérifier que la molécule obtenue a le poids moléculaire attendu. Les spectres de masses obtenus pour les complexes et les ligands sont mesurés par un spectromètre de masse *Micromass Q-TOF micro instrument* (Manchester, UK) avec une source électrospray puis avec un appareil *SYNAPT G2-Si HDMS* (Waters Corp., Manchester, UK) équipé d'une source d'ionisation par électrospray. Les mesures en MALDI sont faites avec un spectromètre de masse à temps de vie *Micromass MALDI* (Waters MS technologies, Manchester, UK) équipé d'un laser UV à N_2 ($\lambda = 337$ nm). Ces mesures ont été faites par Carine Machado et Dominique Harakat (ICMR, Reims).

Pour faire ces mesures, les molécules sont ionisées puis accélérées par un champ électrique dans le tube de vol. Ainsi, les ions de même charge auront la même quantité de mouvement. Cependant, la vitesse des ions dépend de leur masse. Ainsi en mesurant le temps de vol et en connaissant le champ électrique imposé, il est possible de calculer le rapport de la masse de l'ion par sa charge :

$$\frac{m}{q} = \frac{2Ut^2}{d^2}$$

avec m la masse de l'ion, q sa charge, U la différence de potentiel électrique, t le temps de vol et d la distance.

Ici, deux techniques d'ionisation sont utilisées [118] :

— **Par électrospray :** les molécules à étudier sont solubilisées puis dispersées sous forme de gouttelettes par ionisation par électrospray. Cette technique est très utilisée pour la spectrométrie de masse car elle est efficace pour des molécules de différentes tailles et fonctionne à pression atmosphérique [119]. L'électrospray consiste à disperser un liquide dans des gouttes chargées électriquement en imposant un champ électrique important entre le tube contenant le liquide et une contre-électrode. Lorsque la différence de potentiel est assez forte, les gouttelettes chargées se détachent du tube capillaire et forment un nuage. Le liquide s'évapore progressivement ce qui augmente la densité de charges dans la gouttelette. Lorsque celle-ci devient trop importante, les gouttelettes explosent et libèrent des micro-gouttelettes contenant l'analyte qui présente un nombre de charges variable. Un potentiel électrique permet alors de déplacer les ions ainsi formés qui entrent en collision avec les gaz de l'enceinte, ce qui complète leur désolvatation. Plus le potentiel appliqué est fort, plus la fragmentation des molécules est importante.

— **Par MALDI (ionisation laser assistée par matrice) :** le composé est incorporé dans une matrice solide (ex : dithranol) puis déposé sur un support. Un faisceau laser pulsé UV est envoyé vers le substrat, ce qui chauffe la matrice et provoque l'ionisation et la désorption du composé. Cette technique permet d'obtenir des ions porteurs d'une seule charge contrairement à la technique précédente.

Le spectre obtenu présente des pics à certaines valeurs de m/z (cf. figure II.2). Une partie de ces pics est attribuée à la matrice (croix vertes) et deux pics correspondent à la molécule chargée (DOTAGA + H^+ à 477,22 Da et DOTAGA + K^+ à 515,16 Da). Les résultats sont présentés comme suit :

MALDI : m/z calculé pour $(C_{19}H_{33}N_4O_{10})^+$ = 477,22 - mesuré 477,24 ; m/z calculé pour $(C_{19}H_{32}N_4KO_{10})^+$ = 515,18 - mesuré 515,16

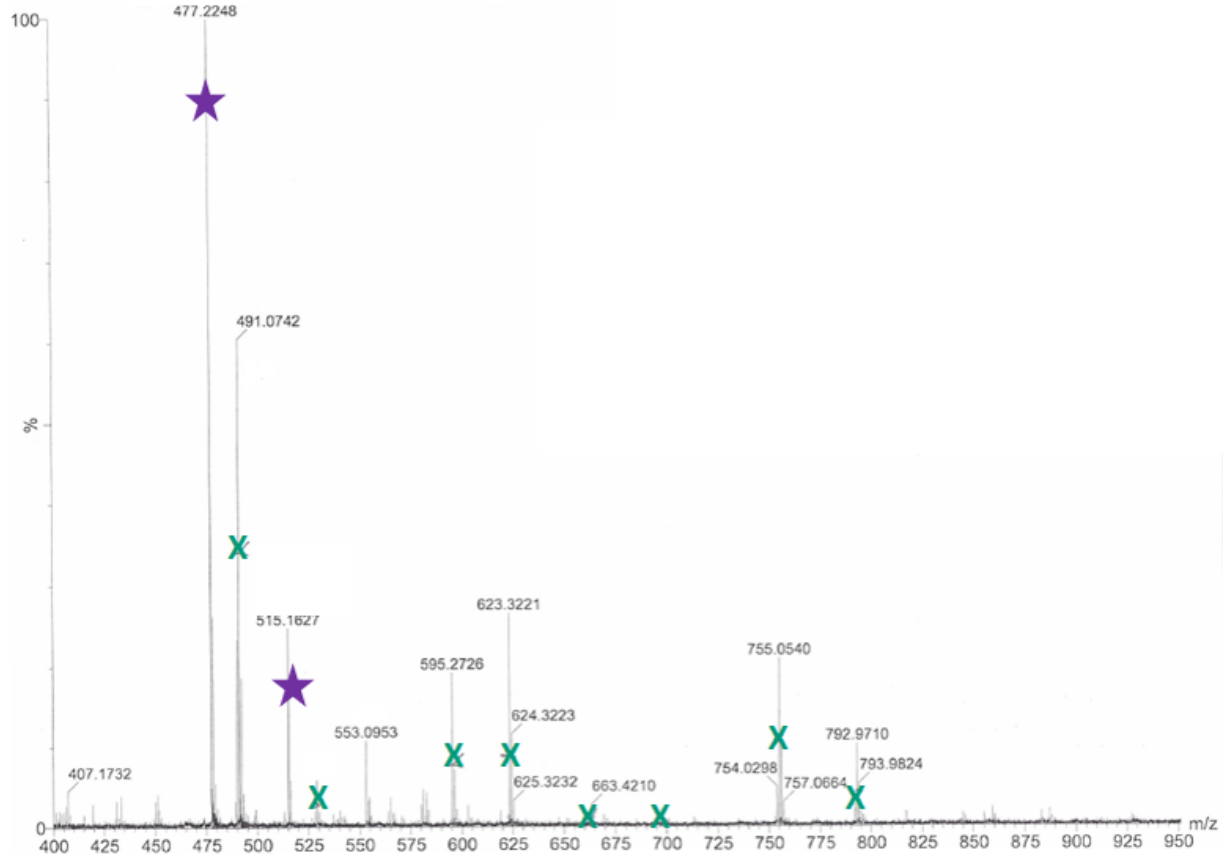


FIGURE *II.2* : Spectre de masse du DOTAGA

Ces trois techniques donnent de nombreuses informations sur la composition des molécules, ce qui permet de déterminer le bon déroulement des étapes de synthèse. Pour obtenir d'autres caractéristiques des échantillons, des techniques de spectroscopie sont utilisées.

2. Spectroscopies optique et vibrationnelle

2.1. Principe général

Ces spectroscopies permettent d'étudier comment les molécules ou les matériaux interagissent avec une radiation électromagnétique (cf. figure II.3). L'énergie de ce rayonnement (E) peut être reliée à sa longueur d'onde (λ) par la relation :

$$E = h\frac{c}{\lambda}$$

où h est la constante de Planck ($h \approx 6,6 \times 10^{-34}$ J.s^{-1}) et c la célérité de la lumière ($c \approx 3 \times 10^8$ m.s^{-1}).

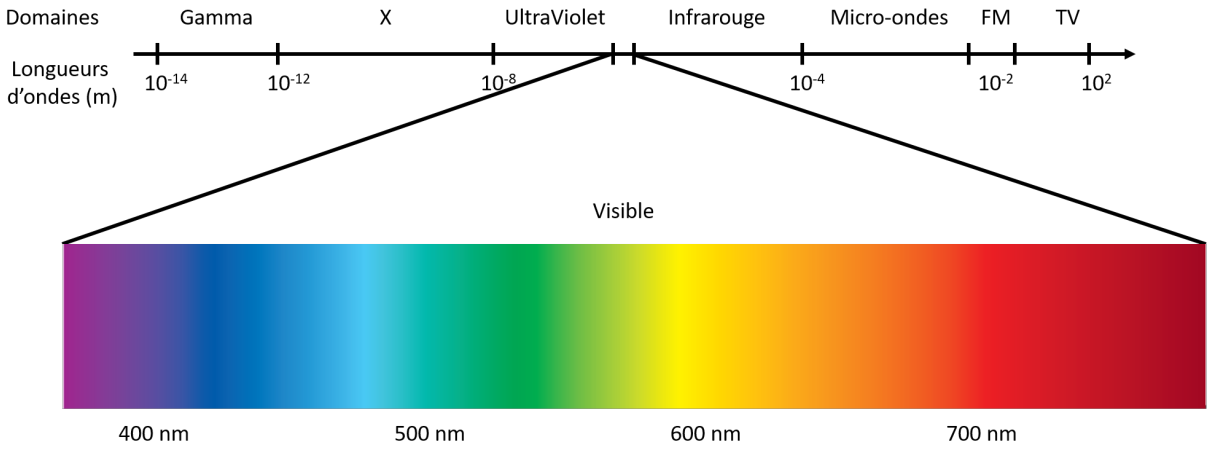


FIGURE *II.3* : Spectre électromagnétique

Selon l'énergie du photon incident, les niveaux étudiés ne seront pas les mêmes. Les rayons X et gamma permettent d'étudier des changements au niveau du noyau atomique alors que les rayonnements dans le proche UV et dans le visible permettent de sonder les niveaux électroniques. Enfin, l'excitation dans le domaine infrarouge permet d'étudier les transitions vibrationnelles des liaisons chimiques [26].

Deux types de spectroscopies sont utilisées :

— **Spectroscopie d'absorption :** c'est l'étude des radiations électromagnétiques qui sont absorbées par la molécule

— **Spectroscopie d'émission :** c'est l'étude des rayonnements émis lorsque la molécule passe d'un état excité à un état plus bas en énergie.

Les molécules peuvent absorber de façon résonante les photons et passer dans un état excité (cf. figure II.4). Pour cela, il est nécessaire que la quantité d'énergie incidente ($E = h\nu$, flèche violette) soit égale à l'énergie séparant le niveau fondamental du niveau excité ($\Delta E = E_f - E_0$, flèche bleue sur le schéma).

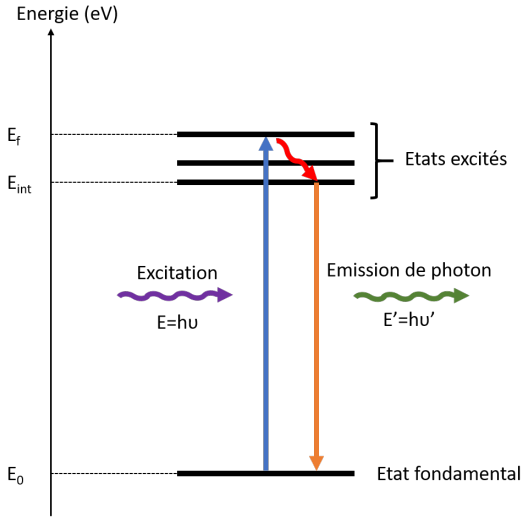


FIGURE *II.4* : Schéma du principe de la spectroscopie

Lorsque la molécule est dans un état excité, elle peut se désexciter partiellement (*ie* aller dans

un état excité plus bas en énergie) ou totalement (*ie* retourner dans l'état fondamental) par deux processus :

— Par désexcitation non radiative, *ie* sans émission de lumière mais avec émission de phonons, c'est-à-dire un quantum d'énergie de vibration (flèche rouge).

— Par désexcitation radiative, *ie* avec émission d'un photon d'énergie $E' < E$ (flèche orange).

L'énergie du photon émis lors d'une désexcitation non radiative est égale à la différence d'énergie entre le niveau excité et le niveau fondamental (ici $E' = E_{int} - E_0 = h\nu'$).

2.2. Spectroscopie d'absorption

2.2.1. Absorption dans le domaine infrarouge

Cette technique permet d'identifier les liaisons chimiques présentes dans le matériau ou la molécule afin de vérifier que les différentes étapes de synthèse se sont bien déroulées.

La spectroscopie d'absorption infrarouge est basée sur les interactions entre les ondes dans le moyen infrarouge (4000-400 cm^{-1}) et les liaisons chimiques. Les atomes situés aux extrémités d'une liaison vibrent l'un par rapport à l'autre et, s'ils sont différents, cela forme un dipôle électrique oscillant à une fréquence donnée, appelée fréquence de résonance. Si la liaison est excitée par une onde électromagnétique monochromatique à cette fréquence, cela entraîne une interaction avec le dipôle électrique de la liaison, c'est-à-dire que la composante électrique de l'onde pourra transmettre son énergie à la liaison. Ainsi, aux fréquences de résonance des liaisons de la molécule, la quantité de lumière transmise par l'échantillon diminue.

Pour comprendre le lien entre cette fréquence et la nature des liaisons chimiques, ces dernières peuvent être modélisées par des ressorts et leur fréquence de vibration peut être calculée par la formule de Hooke :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}$$

où k est la constante de force de la liaison et μ la masse réduite.

Ainsi cette fréquence de résonance dépend de la nature de liaison et des liaisons voisines (k) et du type d'atomes constituant la liaison (μ).

Comme les liaisons chimiques sont couplées, la fréquence de résonance dépend aussi du mode de vibration (cf. figure II.5). Ainsi, il est possible de tracer la quantité de lumière transmise (ou absorbée) en fonction de la fréquence, ce qui donne un spectre dont les bandes sont caractéristiques des diverses liaisons présentes dans l'échantillon.

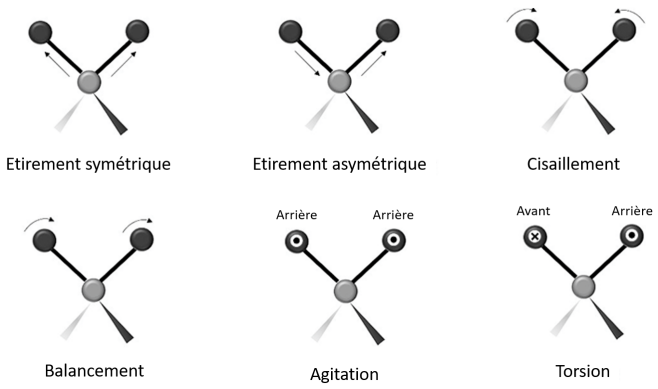


FIGURE *II.5* : Schéma des différents modes de vibration possibles des liaisons [120]

Le spectre d'absorption infrarouge est obtenu en comparant la quantité de lumière transmise par la référence (I_0) et celle transmise par l'échantillon (I) pour différents nombres d'onde ($\sigma = 1/\lambda$, en cm^{-1}).

Deux techniques de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sont utilisées : à transmission pour les substrats solides et par réflectance totale atténuée (ATR) pour les poudres.

2.2.1.1. Spectroscopie d'absorption IR par transmission

Les spectres d'absorption infrarouge des substrats solides sont obtenus grâce à un spectromètre *Nicolet iS50 Thermo Scientific* (Massachussets, USA).

La référence choisie pour ces mesures est le substrat de silicium avant modification. Cependant, cette technique ne peut être utilisée que pour des substrats solides car l'échantillon doit être placé verticalement. Pour les poudres, il est possible de les disperser dans du KBr (qui n'absorbe pas) et de former des pastilles, ce qui est compliqué et destructif. C'est pourquoi le choix se porte sur une autre méthode pour l'étude des poudres.

2.2.1.2. Spectroscopie d'absorption IR par réflectance totale atténuée (ATR)

Les spectres d'absorption infrarouge des ligands et des complexes sont mesurés avec un spectromètre infrarouge *PerkinElmer Spectrum Two* (Massuchets, USA).

Cette technique est basée sur le fait que, lorsqu'un faisceau lumineux arrive sur une interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents, il peut subir une réflexion totale (comme sur un miroir) ou atténuée dans le cas où le faisceau a pénétré, en partie, dans le second milieu. Pour le proche infrarouge, cette pénétration n'est que de quelques micromètres. La composition spectrale du faisceau réfléchi dépend du composé étudié et de la façon dont varie l'indice de réfraction du matériau avec la longueur d'onde [118]. Dans le cas de l'ATR, le premier milieu est un matériau transparent dans la gamme de longueurs d'onde choisie et de fort indice de réfraction (de 2,4 pour le diamant à 4 pour le germanium). Ensuite, plusieurs réflexions se produisent entre l'échantillon et le cristal afin que le faisceau lumineux suive un trajet optique proche de celui en transmission. Le spectre obtenu est ensuite comparé à celui de l'air pour obtenir la transmission, comme dans la technique précédente.

2.2.2. Absorption dans le domaine UV-visible

Cette technique permet de connaître l'énergie des photons qui peuvent exciter la molécule et donc de connaître les différences d'énergie entre les niveaux électroniques. La spectroscopie UV-visible est basée sur l'étude des transitions des électrons de valence entre les niveaux énergétiques. Les mesures d'absorption UV-visible sont réalisées avec un *Cary 7000 UMS Agilent* (Californie, USA). Deux modes de mesure de l'absorption sont utilisés : un pour les mesures sur les complexes en solution et un pour les mesures des complexes greffés. Dans les deux cas, le spectre d'absorption est réalisé en comparant l'absorption de l'échantillon à celle de la référence pour différentes longueurs d'onde d'excitation, obtenues grâce à un monochromateur. L'absorbance est alors calculée grâce à la relation :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \tag{II.1}$$

où A est l'absorbance et I/I_0 la transmittance de l'échantillon.

Lorsque l'échantillon absorbe, cela signifie que l'énergie lumineuse incidente permet à une molécule de passer dans un état excité.

2.2.2.1. En solution

Pour l'étude de l'absorption en solution, le flux de la référence est mesuré en même temps que celui émis par l'échantillon (cf. figure II.6). La référence utilisée est l'eau.

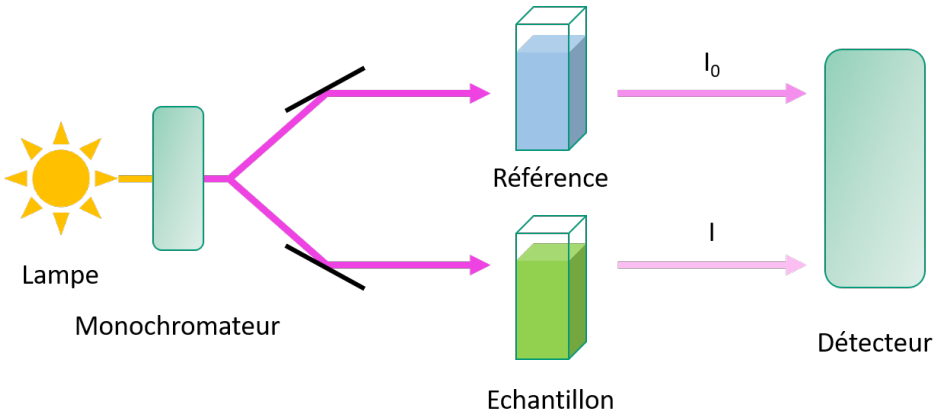


FIGURE *II.6* : Schéma du principe de l'absorption UV-visible en solution

L'absorbance est ensuite calculée selon l'équation (II.1).

2.2.2.2. Sur substrats

L'étude de l'absorption des substrats est plus complexe car le silicium ne transmet pas la lumière UV-visible. Il est donc nécessaire de travailler en réflexion. La référence utilisée pour ces mesures est un substrat de silicium nu, ainsi l'absorbance mesurée est uniquement due à la couche d'aminosilane et de complexes de lanthanide.

Ici, ce sont les réflectances globales qui sont mesurées grâce à une sphère d'intégration (cf. figure II.7). Une lumière monochromatique est envoyée sur l'échantillon qui est placé derrière la sphère d'intégration. La lumière réfléchie par l'échantillon est alors envoyée vers l'intérieur de la sphère où elle est réfléchie jusqu'à atteindre le détecteur.

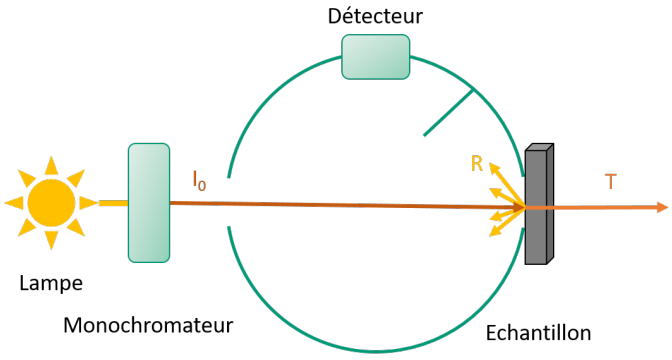


FIGURE *II.7* : Schéma du principe de la sphère d'intégration

Pour obtenir l'absorbance, il est alors nécessaire de regarder la différence entre la quantité de lumière excitatrice (prise à 1) et la quantité de lumière récupérée après réflexion et transmission par l'échantillon.

$$A_{\text{éch}} = 1 - R - T$$

où R est la réflectance et T la transmittance de l'échantillon.

Dans cette étude l'absorbance, de l'échantillon est comparée à celle du substrat de silicium nu ($A_{\text{réf}}$). Ainsi, l'absorbance de la couche d'aminosilane et de complexe est obtenue par la formule :

$$A_{\text{couche}} = A_{\text{réf}} - A_{\text{éch}}$$

Ces techniques d'absorption UV-visible permettent de savoir à quelles longueurs d'onde l'échantillon est excité, mais cela ne permet pas de savoir si, ensuite, l'échantillon se désexcite radiativement. C'est pourquoi il est intéressant de regarder sa spectroscopie d'émission.

2.3. Spectroscopie d'émission

2.3.1. Photoluminescence

La photoluminescence (PL) est l'étude de la lumière émise par un échantillon excité par une onde lumineuse. Les propriétés de photoluminescence des matériaux permettent d'obtenir des informations sur les niveaux électroniques telles que leur énergie (PL statique) ou leur durée de vie (PL dynamique).

2.3.1.1. PL statique

Les spectres d'émission de photoluminescence sont obtenus avec un spectrofluorimètre *Fluorolog®-3* de Horiba Jobin-Yvon (Kyoto Japon) dont les différents éléments sont présentés sur la figure II.8.

Une lampe à décharge à xénon (450W) permet d'obtenir une excitation entre 250 et 2500 nm. La longueur d'onde choisie est sélectionnée grâce à un monochromateur. Ensuite, la lumière est focalisée sur l'échantillon par un jeu de miroirs et de lentilles. La lumière excitatrice diffusée par l'échantillon est ensuite absorbée par un filtre et celle émise par l'échantillon est transmise au détecteur après être passée par un second monochromateur permettant de scanner les longueurs d'onde d'intérêt. Deux types de détecteurs sont utilisés ici :

— **Une caméra CCD** (dispositif à transfert de charge refroidi par effet Peltier à quatre étages) : Ce dispositif permet de mesurer des signaux de photoluminescence de 200 à 1050 nm.
— **Une barrette de photodiode InGaAs** (Indium Gallium Arsenic) : Celle-ci permet de mesurer des signaux de photoluminescence de 800 à 1600 nm.

FIGURE *II.8* : Photographie du spectromètre Fluorolog®-3

Ces détecteurs transforment les photons qu'ils reçoivent en paires électrons-trous. Ensuite, les électrons sont collectés et leur nombre est proportionnel à l'intensité lumineuse reçue.

Pour obtenir les spectres d'excitation de luminescence, les spectres d'émissions sont enregistrés pour différentes longueurs d'onde d'excitation. Puis l'intensité à une longueur d'onde d'émission donnée (en général au maximum d'émission) est tracée en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

2.3.1.2. Pl dynamique : mesures de temps de vie

Suivant la stabilité de l'état excité, l'atome ou la molécule d'intérêt peut rester plus ou moins longtemps dans cet état avant de revenir à l'état fondamental. Ce temps de retour à l'état fondamental est appelé temps de vie de luminescence. Il peut être mesuré en regardant la quantité de photons émis au cours du temps après une excitation de courte durée par un pulse lumineux. Cette quantité de lumière diminue selon une loi exponentielle si un seul processus de désexcitation intervient.

Lorsque plusieurs processus de désexcitation ont lieu simultanément, il est possible de mesurer plusieurs temps de vie (loi pluri-exponentielle). L'intensité au cours du temps suit alors l'équation :

$$I(t) = I_0 + \sum_{i=1}^{n} A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

où I_0 est l'intensité initiale, A_i est une constante et τ_i le temps de vie.

Les temps de vie τ_i permettent de savoir combien de processus de désexcitation entrent en jeu.

Les mesures de temps de vie sont réalisées grâce à deux dispositifs :

— Un laser pulsé à 355 nm et un photomultiplicateur

— Un Fluorolog®-3 et une LED à 375 nm

La longueur d'onde d'émission choisie pour les mesures de temps de vie est celle où l'échantillon émet le plus et elle est obtenue grâce au spectre d'émission de photoluminescence.

Pour la longueur d'onde d'excitation, le choix est limité par les sources de lumière pulsée à disposition. Le choix de l'utilisation de la LED à 375 nm ou du laser à 355 nm est décidé grâce au spectre de photoluminescence d'excitation.

Les résultats de décroissance de photoluminescence obtenus sont alors modélisés par des lois pluriexponentielles, ce qui permet d'en déduire un ou plusieurs temps de vie.

Mesures avec le photomultiplicateur

Dans le cas des mesures avec le photomultiplicateur, lorsque l'intensité de luminescence est faible, il est nécessaire d'amplifier le signal avec un dispositif à résistances. Cependant, il faut s'assurer que le déclin du signal est bien dû à l'échantillon et non à l'électronique de mesure, ce qui, dans le cas d'un signal très faible, peut entraîner la mesure d'un temps de vie erroné. Afin de vérifier que ce n'est pas le cas pour les mesures réalisées, les temps de vie pour différentes résistances sont calculées (cf. figure II.9). Deux cas sont présentés sur ce graphique. Les points en noir donnent les temps de vie mesurés pour le complexe de terbium en solution en fonction de la résistance. Il est possible de voir que le temps de vie n'augmente pas linéairement avec la résistance, ce qui n'est pas le cas pour les points en rouge pour le complexe greffé. En effet, dans le cas du complexe greffé, le signal est très faible et il est donc nécessaire d'amplifier fortement la résistance pour observer le signal, ce qui perturbe la mesure.

Pour toutes les valeurs de temps de vie calculées à partir des mesures faites avec ce montage, une étude de l'évolution du temps de vie avec la résistance est réalisée. Seuls les temps de vie qui ne dépendent pas de la résistance sont présentés.

Mesures avec le Fluorolog®-3

L'excitation est obtenue grâce à une LED. La mesure est permise par un accessoire du Fluorolog®-3 DeltaTime™. Ce module permet d'ajouter une source de lumière pulsée et un détecteur à

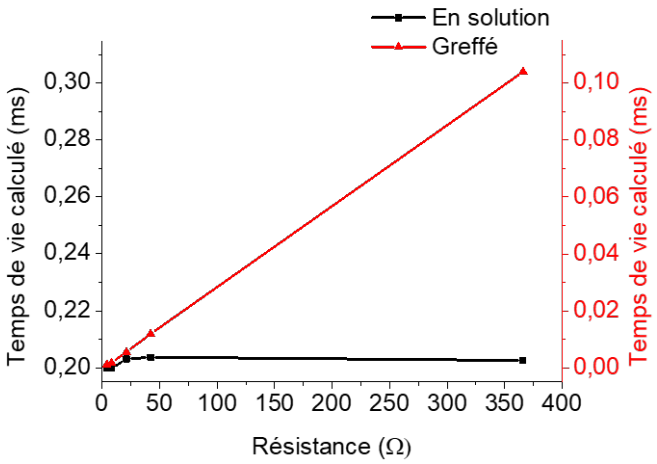


FIGURE *II.9* : Temps de vie de luminescence à 545 nm mesuré pour DOTAGA Tb en solution (en noir) et greffé sur du silicium poreux (en rouge) en fonction de la résistance de l'amplificateur

comptage de photons qui compte et mesure le temps d'arrivée des photons afin d'obtenir la courbe de déclin de fluorescence.

2.4. Ellipsométrie

Les mesures d'ellipsométrie sont réalisées sur un ellipsomètre *UVISEL* de Horiba Jobin-Yvon (Kyoto Japon) par Thomas Eastwarakhantan à l'IJL (Nancy).

L'ellipsométrie est une méthode optique permettant d'obtenir diverses informations sur la rugosité d'une surface, l'épaisseur d'une couche mince ou d'autres constantes optiques. Cette technique consiste à envoyer une lumière polarisée linéairement en incidence oblique et à observer la modification de la polarisation de la lumière réfléchie par la surface à étudier [121]. L'ellipsomètre mesure l'état de polarisation et l'intensité de la lumière réfléchie qui est alors polarisée elliptiquement (cf. figure II.10).

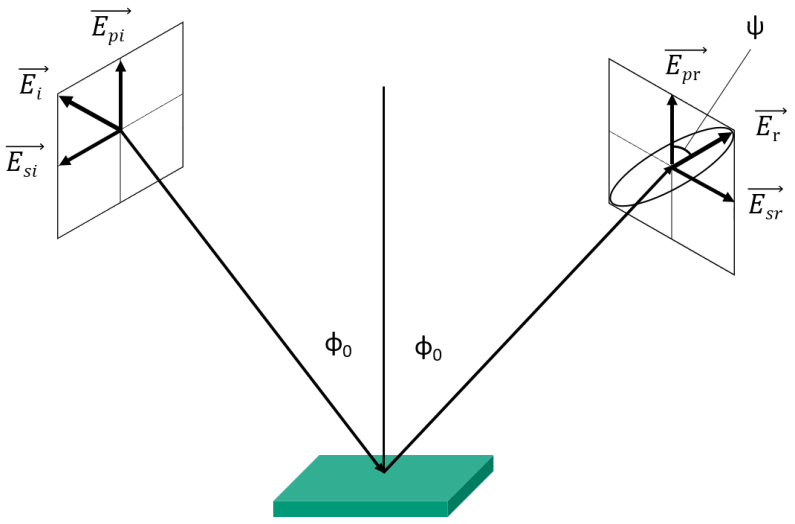


FIGURE *II.10* : Principe de l'ellipsométrie

Les valeurs de l'amplitude complexe du champ incident parallèle (E_{ip}) et perpendiculaire

(E_{is}) sont connues et ces valeurs pour la lumière réfléchie (E_{rp} et E_{rs}) sont mesurées. Elles permettent de calculer le rapport des coefficients de réflexion en polarisation :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi \exp(i\Delta)$$

où $r_p = E_{rp}/E_{ip} = |r_p| \exp(i\Delta_p)$ et $r_s = E_{rs}/E_{is} = |r_s| \exp(i\Delta_s)$.

Ainsi il est possible de déduire Ψ et Δ par les équations :

$$\tan\Psi = |\frac{r_p}{r_s}|$$

$$\Delta = \Delta_p - \Delta_s$$

Une fois Ψ et Δ obtenues pour différentes longueurs d'onde, il est possible de les tracer en fonction de l'énergie des photons incidents. Cette évolution peut alors être modélisée. A partir de la courbe du modèle ajusté, il est alors possible de remonter à deux informations parmi l'épaisseur de la couche, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption. Cependant, une hypothèse doit être faite sur le paramètre qui n'est pas calculé.

3. Spectroscopie de photoémission X (XPS)

Cette technique d'analyse de surface permet de connaitre la composition de films minces et est donc particulièrement adaptée à l'analyse de la surface des échantillons avant ou après greffage.

Les spectres de photoémission X (XPS) sont mesurés en utilisant une irradiation AlKα à 1486,6 eV. Les photoélectrons sont collectés par un analyseur hémisphérique *Scienta SES 200* (Uppsala, Suède). La résolution du dispositif est d'environ 0,8 eV.

Lorsqu'un échantillon est irradié par un faisceau de rayons X à une énergie donnée (raie AlKα à 1486,6 eV), des électrons peuvent être arrachés (cf. figure II.11). Les électrons ayant un libre parcours moyen faible dans les matériaux (quelques nm), seuls ceux proches de la surface peuvent quitter le matériau à étudier et être détectés. En effet, les électrons plus en profondeur interagissent fortement avec le matériau et leur énergie cinétique n'est pas suffisante pour quitter celui-ci : l'XPS est donc une technique de surface.

Les électrons sont déviés avec un champ électrique variable afin de sélectionner l'énergie souhaitée. Le nombre d'électrons à cette énergie est alors compté. Les électrons détectés présentent une énergie cinétique qui peut être liée à l'énergie de liaison par la formule suivante :

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_{\text{liaison}} - W_S$$

avec h la constante de Planck, c la célérité de la lumière, E_{liaison} l'énergie de liaison de l'électron et W_S son travail de sortie [121]. Le travail de sortie W_S est négligé pour les calculs d'énergie de liaison. Il est ensuite possible de déterminer les espèces présentes à la surface de l'échantillon ainsi que leur environnement chimique car les énergies de liaison sont tabulées pour chaque élément [122].

Les techniques présentées jusqu'ici donnent des informations sur une zone large de l'échantillon. La microscopie électronique, en plus de donner des informations sur la géométrie de surface permet d'obtenir des données sur la composition locale de la surface.

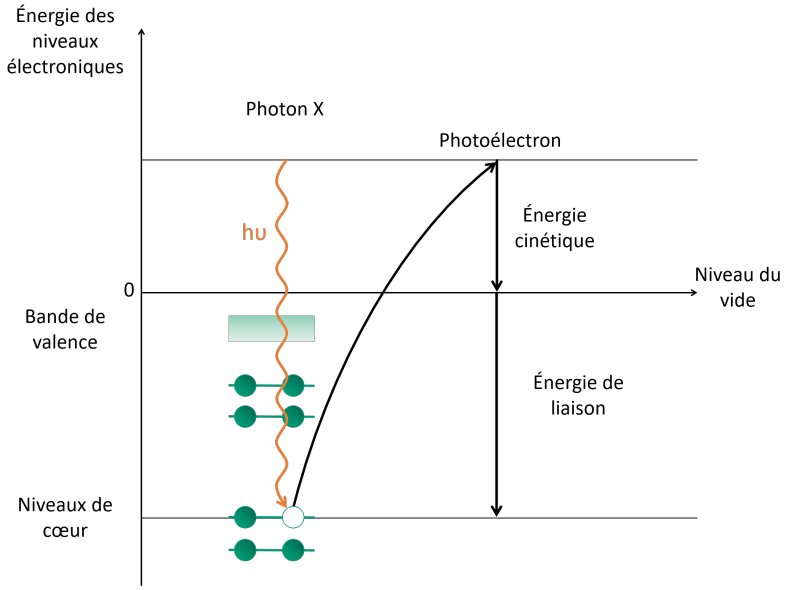


FIGURE *II.11* : Schéma du principe de la spectroscopie XPS

4. Microscopie électronique et spectroscopies associées

4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette méthode permet de connaître l'aspect de la surface des échantillons à l'échelle du nanomètre. Elle est souvent associée à des méthodes spectroscopiques permettant une étude localisée des propriétés des matériaux.

Les images de microscopie électronique à balayage sont obtenues sur un *JSM-7900F, JEOL* (Croissy-sur-Seine, France) par Nicolas Bercu (LRN, Reims) et sur un *GeminiSEM 500, Zeiss* (Oberkochen, Allemagne) par Sandrine Mathieu (IJL, Nancy).

En microscopie, la résolution est directement liée à la longueur d'onde du rayonnement incident. Or, dans le cas de la microscopie électronique, la longueur d'onde est donnée par la relation $\lambda = h/p$ (avec h la constante de Planck et p la quantité de mouvement de l'électron), elle peut donc être beaucoup plus faible (environ 100 fois plus petite).

Pour réaliser de la microscopie électronique à balayage, un flux d'électrons, ayant une énergie de quelques keV à 50 keV, balaye la surface de l'échantillon de façon presque parallèle. Cependant, dans le cas des échantillons organiques, une tension trop forte peut détruire l'échantillon en cassant les liaisons chimiques entre les atomes [123]. Cela peut changer la composition chimique locale s'il y a ionisation de certaines molécules et les études de composition de la surface seront donc faussées. C'est pourquoi il est nécessaire que l'énergie du faisceau d'électrons ne dépasse pas quelques keV lors des mesures. Les électrons secondaires émis sont ensuite collectés et utilisés pour reformer une image. Les contrastes observés sont principalement dus au relief de l'échantillon avec une résolution de l'ordre de 3 à 10 nm en latéral [124].

Lorsque l'échantillon est éclairé par un faisceau électronique, il émet 3 types d'électrons :

— **Rétrodiffusés** : ce sont des électrons primaires qui ressortent de l'échantillon, après avoir subi des chocs.

— **Secondaires** (énergie faible, $E \approx 10$ eV) : ils peuvent être de deux types : des électrons primaires très fortement ralentis ou plus couramment des électrons éjectés lors de l'ionisation des atomes de l'échantillon.

— **Auger** : ils sont dus à une désexcitation après ionisation, leur énergie est caractéristique de l'élément excité.

Lorsqu'un échantillon est soumis à un faisceau d'électrons, il produit d'autres signaux :

— **Un courant d'électrons absorbés :** ce sont les électrons primaires absorbés par le matériau et les courants induits dans les semi-conducteurs, ce courant est responsable de l'effet de charge observé pour les échantillons isolants.
— **Une émission de photons énergétiques (rayons X) :** qui est caractéristique de l'espèce excitée (cf. section 4.2.).
— **Une émission d'un rayonnement électromagnétique :** la cathodoluminescence (cf. section 4.3.).

Les électrons ainsi produits peuvent ensuite être collectés et ici, deux types de détecteurs sont utilisés :

— **Inlens** qui permet d'avoir une meilleure résolution car il capte seulement les électrons secondaires non rétrodiffusés, mais qui entraîne plus d'effet charge et un moins bon rendu topologique.
— **SE2** qui capte tous les électrons secondaires, ce qui permet de travailler à plus basse tension et donc d'avoir moins d'effet de charge, il a également un meilleur rendu topologique.

Comme cela a été vu, d'autres types de signaux peuvent être produits par l'interaction de l'échantillon avec le faisceau électronique. Si le détecteur nécessaire est associé au microscope, il est possible d'utiliser ce signal pour obtenir des informations très locales sur le matériau.

4.2. Analyse X en microscopie électronique analytique (EDS)

Cette méthode permet de connaître, localement, la composition d'un matériau.

Les mesures d'analyse X en microscopie électronique analytique sont réalisées grâce à un *EDS SDD Xmax 80 mm*^{2}*, Oxford Instrument* (Massachussets, USA) par Sandrine Mathieu (IJL, Nancy).

Dans le cas de l'EDS, l'excitation est faite grâce à un faisceau d'électrons et le photon émis se trouve dans le domaine des rayons X.

Cette technique repose sur l'interaction inélastique entre les électrons incidents et le nuage électronique des atomes du matériau analysé. En effet, un élément chimique, lorsqu'il est irradié par un faisceau d'électrons, génère des rayons X caractéristiques. Le domaine énergétique étudié va de 0 à 20 keV et la résolution est de l'ordre de 130 eV, ainsi cette technique permet d'étudier la composition chimique de l'échantillon mais pas les liaisons atomiques. La résolution spatiale de cette technique est de l'ordre de la dizaine de nanomètres et elle permet de connaître la composition chimique à 10% près. Cependant, l'analyse est plus compliquée pour les éléments légers car l'intensité des raies émises diminue quand le numéro atomique Z décroit [125].

Lorsqu'un rayon X est reçu par le détecteur (une photodiode de Si dopée au lithium), son énergie est absorbée et cela crée des paires électron-trou. Celles-ci sont collectées par des électrodes, ce qui produit une charge électrique proportionnelle à l'énergie du photon incident.

Le spectre obtenu présente des pics caractéristiques des transitions électroniques entre les couches atomiques. Ces données étant tabulées pour les différents éléments, il est possible de connaître la composition de l'échantillon.

4.3. Cathodoluminescence

Cette technique permet de caractériser les propriétés optiques d'un matériau en réponse à un bombardement électronique. Cela donne une information locale de la luminescence. Les mesures de cathodoluminescence sont obtenues avec un système *Delmic* (Delft, Pays Bas) par Nicolas Bercu (LRN, Reims).

Dans le cas de la cathodoluminescence, le bombardement électronique est responsable de l'excitation des molécules de l'échantillon. Ce type d'excitation a beaucoup été utilisé, notamment

dans les téléviseurs à écran cathodique [126].

Pour l'étude des matériaux, une fois l'espèce d'intérêt excitée, elle peut se désexciter en émettant des photons comme dans le cas de la photoluminescence. Il est alors possible de détecter ceux-ci grâce à un système de collecte de la lumière, un monochromateur et un ou plusieurs détecteurs. L'avantage de la cathodoluminescence est qu'elle permet de profiter de la résolution du MEB pour avoir des cartographies d'intensité et des spectres d'émission localisés avec une résolution spatiale de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Conclusion

Dans ce chapitre, différentes techniques sont présentées. Elles permettent, en les combinant, de vérifier le bon déroulement des différentes étapes de synthèse et de caractériser les échantillons ainsi élaborés à différentes échelles.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des complexes

Sommaire

1. Synthèse des complexes d'ions de terres rares 66
1.1. Synthèse de DO3A(^{t}Bu)$_3$ 66
1.2. Synthèse de l'acide 2-bromoglutarique protégé 67
1.2.1. Synthèse de l'acide 2-bromoglutarique 67
1.2.2. Protection de l'acide 2-bromoglutarique 68
1.3. Synthèse du DOTAGA protégé 69
1.4. Déprotection du DOTAGA 69
1.5. Complexation par des sels de lanthanide 71
2. Photoluminescence des terres rares complexées en solution aqueuse 74
2.1. Terres rares présentant une transition interdite par les règles de sélection (terbium, europium, ytterbium et néodyme) 74
2.1.1. Augmentation de la luminescence sous forme de complexe . . . 74
2.1.2. Sensibilisation par le ligand 77
2.1.3. Écrantage par le DOTAGA 82
2.2. Terre rare présentant une transition autorisée par les règles de sélection (cérium) 85

Introduction

Obtenir des complexes de lanthanides thermodynamiquement stables requiert un bon choix de ligand. Pour cela il est nécessaire de regarder les caractéristiques qui permettent une bonne complexation de l'ion lanthanide. D'après la bibliographie [46], les ions de terres rares sont oxophiles et les ligands de type polyaminocarboxylates sont efficaces pour complexer ces ions sous forme de chélates thermodynamiquement stables et chimiquement inertes. Ici, un ligand octodenté est choisi. Celui-ci présente 4 atomes d'azote et 4 fonctions acide carboxylique engagées dans la complexation du lanthanide et une 5ème fonction acide carboxylique permettant sa réaction avec le substrat.

1. Synthèse des complexes d'ions de terres rares

1.1. Synthèse de DO3A(^{t}Bu)$_3$

La synthèse du 1,4,7-tris(*tert*-butoxycarbonylméthyle)-1,4,7,10-tétraazacyclododécane (DO3A(^{t}Bu)$_3$ (DOdecane 3acetic Acid), **2**) est réalisée dans des conditions décrites dans la bibliographie [127, 128]. Cette étape permet de fixer des fonctions acide carboxylique sur 3 des 4 atomes d'azote du cyclène. Ainsi, le dernier azote reste libre pour y fixer la fonction acide glutarique. Pour éviter les réactions parasites avec les azotes du cyclène, les fonctions acide carboxylique utilisés sont protégés sous forme d'acétates de *tert*-butyl.

Sous atmosphère d'argon et dans un bain de glace (car la réaction est exothermique), une première solution contenant 1 équivalent de cyclène **1** et 3,3 équivalents de base (acétate de sodium, CH_3COONa) dans le N,N-diméthylacétamide (DMA) est préparée sous agitation (cf. figure III.1). Ensuite, une solution contenant 3,3 équivalents de bromoacétate de *tert*-butyl dans le DMA est

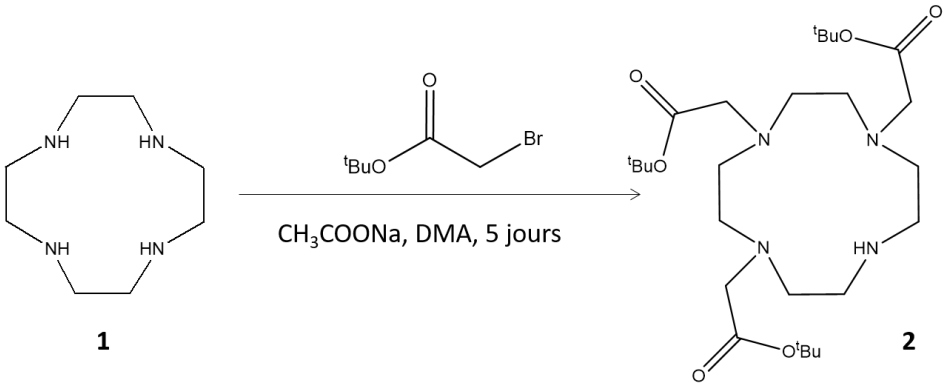


FIGURE *III.1* : Schéma de synthèse du DO3A(^{t}Bu)$_3$

ajoutée goutte à goutte. Cette réaction permet de substituer un hydrogène fixé à un azote du cyclène par une fonction acétate de *tert*-butyl. La base permet de récupérer le proton libéré par cette substitution, ce qui favorise la réaction. Ces conditions de synthèse permettent d'éviter la formation d'un cycle pour lequel les 4 atomes d'azote seraient substitués. Après avoir agité 5 jours à température ambiante, le mélange réactionnel est versé dans l'eau et chauffé afin d'obtenir une solution limpide et jaune clair. Puis de l'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$) est ajouté progressivement jusqu'à précipitation du DO3A(^{t}Bu)$_3$ (solide blanc). Une filtration permet alors de récupérer le solide qui est dissous dans du chloroforme ($CHCl_3$). La solution est ensuite lavée 3 fois à l'eau afin de retirer les impuretés hydrosolubles. Puis la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium ($MgSO_4$) afin de retirer les molécules d'eau et elle est concentrée. Enfin,

l'ajout d'éther permet de faire précipiter le DO3A(^{t}Bu)$_3$ **2** sous forme d'un solide blanc qui est récupéré par filtration et séché (r=73%), ce qui enlève les impuretés organiques qui sont solubles dans l'éther.

Le solide ainsi obtenu est caractérisé par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton (^{1}H) et du carbone (^{13}C) :

RMN ^{1}H (250MHz, CDCl$_3$) : δ 1,43 (27H, s, C(CH_3)$_3$) ; 2,72-3,00 (12H, m, CH_2 cyclène) ; 3,07 (4H, m, NH−CH_2) ; 3,26 (2H, s, N−CH_2COO^{t}Bu) ; 3,35 (4H, s , N−CH_2COO^{t}Bu) ; 9,99 (2H, s, N$H \cdot H$Br)

RMN ^{13}C (62,5MHz, CDCl$_3$) : δ 28,27 ; 28,31 ; 47,6 ; 48,75 ; 49,25 ; 51,27 ; 51,4 ; 58,27 ; 81,75 ; 81,91 ; 169,68 ; 170,58

Ces données RMN permettent de montrer que la molécule obtenue est le DO3A(^{t}Bu)$_3$.HBr et qu'elle a pu être récupérée pure.

1.2. Synthèse de l'acide 2-bromoglutarique protégé

L'acide glutarique doit d'abord être modifié afin de pouvoir être fixé au dernier azote du cyclène. En effet, il est nécessaire qu'il présente un bon groupe partant à la place de l'amine afin de pouvoir réaliser la réaction de substitution. Pour cela, cette fonction est remplacée par un atome de brome, ce qui donne l'acide 2-bromoglutarique (**3b**). Ensuite, afin de ne pas observer de réaction parasite entre les fonctions acide carboxylique de l'acide 2-bromoglutarique et l'amine libre du DO3A(^{t}Bu)$_3$, celles-ci sont protégées sous la forme d'esters de méthyle.

1.2.1. Synthèse de l'acide 2-bromoglutarique

Cette synthèse est tirée de la bibliographie [70]. 1 équivalent d'acide glutamique **3a** ($C_5H_9NO_4$) et 3,5 équivalents de bromure de sodium (NaBr) sont dissous dans 100 mL d'acide bromhydrique à 2 mol.L^{-1} (HBr, source de H^+). Puis la solution est refroidie à 0 °C sous agitation (cf. figure III.2). Ensuite, 1,8 équivalents de nitrite de sodium ($NaNO_2$) sont ajoutés petit à petit sur 2 heures. 10 minutes après le dernier ajout, 6 mL d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4, 95%) sont ajoutés. Le mélange est ensuite extrait 3 fois avec de l'éther. Les phases organiques obtenues sont lavées par de la saumure puis séchées sur sulfate de magnésium ($MgSO_4$). Après évaporation du solvant, l'acide 2-bromoglutarique **3b** est obtenu sous la forme d'une huile de couleur orange-brun (r=43%).

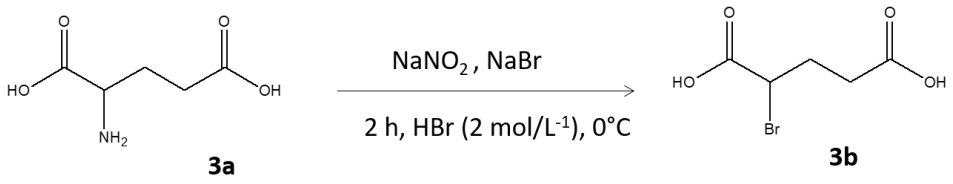


FIGURE *III.2* : Schéma de synthèse de l'acide bromoglutarique

La dissolution du $NaNO_2$ produit du NO_2^- qui réagit avec $2H^+$ afin de former $NO^+ + H_2O$ *(1)*. Puis le NO^+ forme une nitrosamine (RN_2H^+-N=O) à partir de l'amine (RNH_2) *(2)*. Le départ d'une molécule d'eau permet ensuite de former une molécule diazotée (RN_2^+) *(3)*. Comme -N_2^+ est un bon groupe partant, une substitution nucléophile avec l'ion Br^- peut se faire *(4)* (cf. figure III.3). L'ajout se fait lentement et à 0 °C car la réaction est exothermique. A la fin de la réaction, de l'acide sulfurique est ajouté afin de neutraliser les ions NO_2^- qui restent en solution. L'extraction avec l'éther permet de récupérer le produit dans une phase organique en laissant

les différentes impuretés hydrosolubles dans la phase aqueuse. Le lavage par la saumure permet ensuite d'enlever celles qui auraient pu passer dans l'éther.

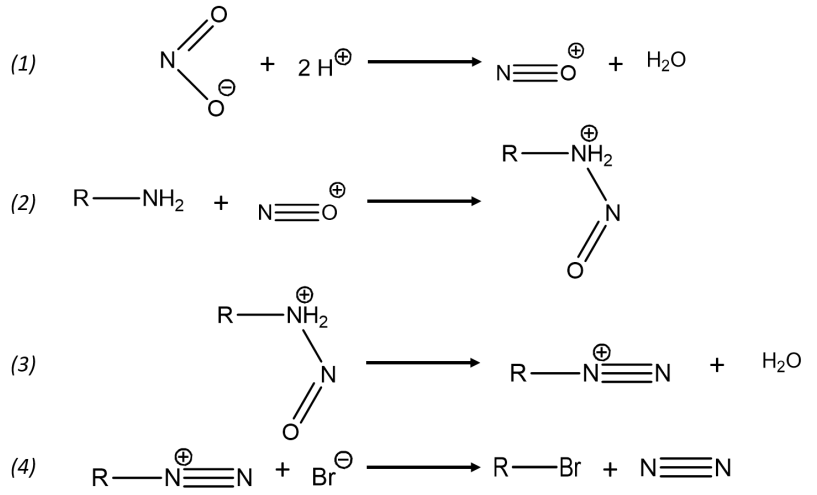


FIGURE *III.3* : Mécanisme de la substitution de NH_2 par Br grâce au NO_2^-, R-NH_2= **3a** et R-Br=**3b**

Le produit obtenu est caractérisé par RMN du proton :
RMN ^{1}H (250MHz, $CDCl_3$) : δ 2,18-2,50 (2H, m, CH_2COOH) ; 2,50-2,83 (2H, m, CHBrCH_2) ; 4,42 (1H, t, C*H*Br) ; 9,59 (2H, s, COO*H*)

Le spectre RMN permet de déduire que le produit obtenu est bien l'acide bromoglutarique, il est donc possible de passer à l'étape de protection.

1.2.2. Protection de l'acide 2-bromoglutarique

Le diméthyle de 2-bromoglutarate **3** est obtenu en dissolvant l'huile obtenue lors de l'étape précédente dans une solution contenant 1,5% en volume d'acide sulfurique (95%) dans le méthanol (MeOH) et en chauffant à reflux pendant 1 heure afin de réaliser une estérification (cf. figure III.4). La solution est ramenée à température ambiante puis concentrée. De l'éther est alors ajouté et la phase organique est lavée par une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$) à 5% puis par de la saumure. La solution est alors séchée sur $MgSO_4$ et concentrée jusqu'à obtention d'une huile jaune (r=70%).

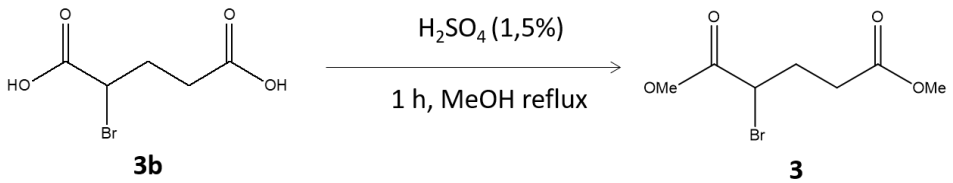


FIGURE *III.4* : Schéma de protection de l'acide bromoglutarique

Le produit obtenu est caractérisé par RMN du proton (spectre présenté dans le chapitre II, section 1.2.) :
RMN ^{1}H (250MHz, $CDCl_3$) : δ 4,39 (1H, t, C*H*Br) ; 3,79 (3H, s, CH_2COOCH_3) ; 3,69(3H, s, CHBrCOOCH_3) ; 2,47-2,59 (2H, m, CH_2COOCH_3) ; 2,20-2,46 (2H, m, CHBrCH_2)

Ainsi, les données RMN confirment que l'acide bromoglutarique est protégé, il est donc possible de le fixer au DO3A(^{t}Bu)$_3$ sans risque de réaction parasite.

1.3. Synthèse du DOTAGA protégé

La réaction entre **2** et **3** permet de former le DOTAGA protégé, c'est-à-dire dont toutes les fonctions acide carboxylique sont sous forme d'ester (acide 1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1-glutarique méthyle diester-4,7,10-triacétique*tert*-butyle ester, cf. figure III.5). Celle-ci est réalisée dans des conditions inspirées de la bibliographie [70].

Sous atmosphère inerte (Ar), 1 équivalent de **2** est dissous dans 25 mL d'acétonitrile. Puis 1,5 équivalents de base insoluble dans l'acétonitrile (carbonate de césium, Cs_2CO_3) sont ajoutés et la solution est agitée pendant une demi-journée afin de retirer la molécule d'HBr fixée à **2** et de l'activer pour la substitution nucléophile. Enfin, 1,5 équivalents de Cs_2CO_3 et 1,1 équivalents de **3** sont ajoutés et la solution est mise sous agitation à 70 °C pendant 24 h. L'excès de base est filtré, puis, après évaporation du solvant, le résidu obtenu est solubilisé dans le dichlorométhane (DCM, CH_2Cl_2). Il est ensuite filtré pour enlever les impuretés qui ne sont pas solubles dans le DCM et concentré sous pression réduite pour obtenir le DOTAGA protégé **4**.

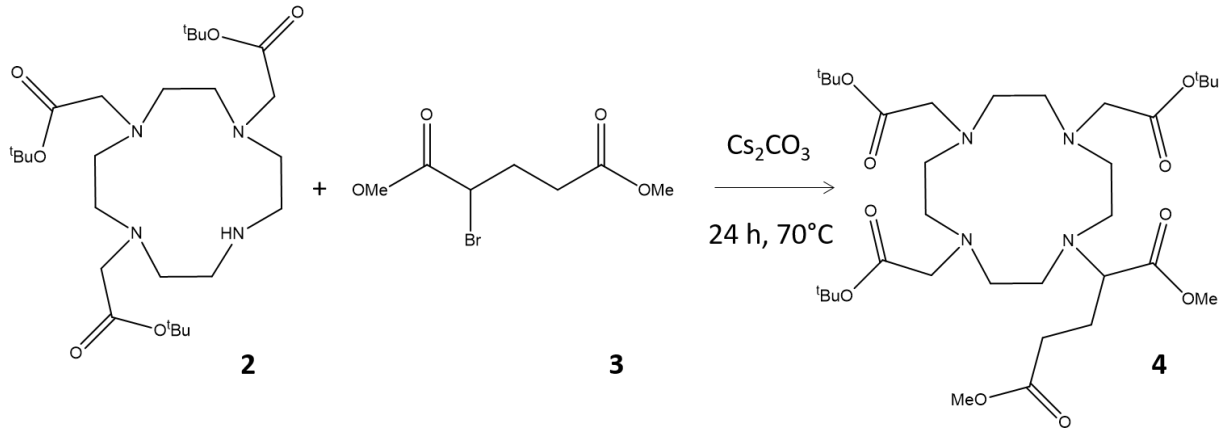


FIGURE *III.5* : Schéma de synthèse du DOTAGA protégé

Le produit obtenu se présente sous forme d'une huile brune (r=97%) et est caractérisé par RMN :
RMN ^{1}H (250MHz, $CDCl_3$) : δ 3,67-3,65 (6H, s, NCHCOOCH_3 et $CH_2CH_2COOCH_3$) ; 3,36-3,23 (7H, m, NCHCOOCH_3 et NCH_2COO^{t}Bu) ; 2,88-2,77 (14H, m, CH_2 cyclène) ; 2,58-2,50 (4H, m, CH_2CH_2COOCH_3 et CH_2 cyclène)), 2,06-1,73 (2H, t, $CH_2CH_2COOCH_3$), 1,43 (27H, s, C(CH_3)$_3$)
RMN ^{13}C (62,5MHz, $CDCl_3$) : δ 174,11 ; 173,50 ; 171,20 ; 171,03 ; 80,70 ; 63,00 ; 56,31 ; 56,00 ; 52,50 ; 52,27 ; 52,15 ; 51,57 ; 51,10 ; 49,64 ; 30,38 ; 28,28 ; 25,07
Ces données RMN permettent de conclure que le produit obtenu est pur.

1.4. Déprotection du DOTAGA

Une fois toutes les étapes de synthèse réalisées, la protection des fonctions acide carboxylique sous forme d'esters n'est plus nécessaire. La déprotection du DOTAGA peut donc être réalisée. Pour cela, le DOTAGA protégé est dissous dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 6 mol.L^{-1} et ce mélange est chauffé à reflux pendant 17 h (cf. figure III.6). Après un retour à température ambiante, le solvant est évaporé et la poudre obtenue est lavée à l'éther et au DCM.

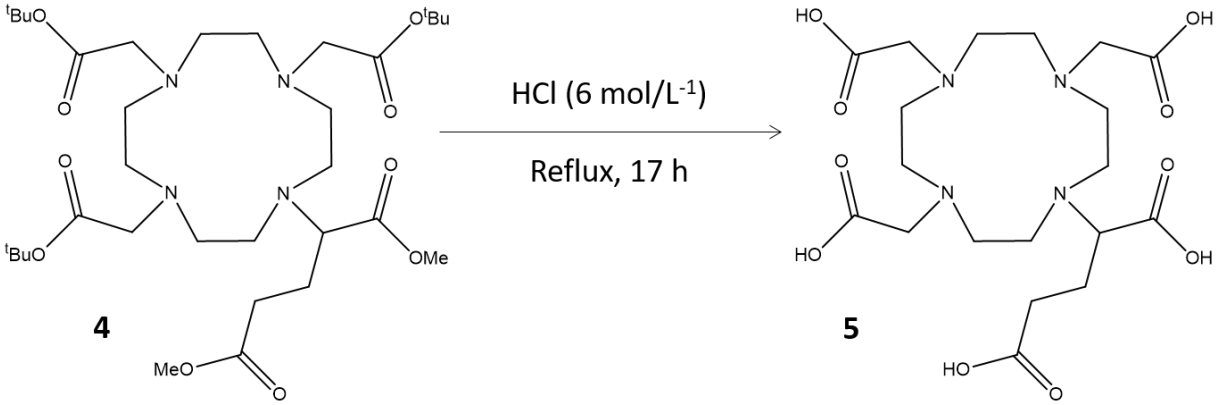


FIGURE *III.6* : Schéma de déprotection du DOTAGA

Le DOTAGA (acide 1,4,7,10-tetraazacyclododécane-1-glutarique-4,7,10-triacetique, **5**) est isolé sous la forme d'un chlorhydrate qui se présente sous forme de poudre brune (r=71%) et est caractérisé par RMN, par analyse élémentaire et par spectroscopie de masse MALDI (spectre présenté dans le chapitre II, section 1.3.).

RMN ^{1}H (250MHz, D_2O) : δ 4,10-2,83 (23H, m, NC*H*COOH et NCH_2) ; 2,69 (2H, m, CH_2CH_2COOH) ; 2,01 (2H, m, CH_2CH_2COOH)

Analyse élémentaire : Calculée pour DOTAGA.2 HCl.5H_2O ($C_{19}H_{44}Cl_2N_4O_{15}$) : C 35,69 ; H 6,94 ; N 8,76 - mesurée : C 35,49 ; H 6,87 ; N 8,65

MALDI : m/z calculé pour $(C_{19}H_{33}N_4O_{10})^+$ = 477,22 - mesuré 477,24 ; m/z calculé pour $(C_{19}H_{32}N_4KO_{10})^+$ = 515,18 - mesuré 515,16

L'analyse élémentaire permet de connaître les proportions en atomes de carbone, d'azote et d'hydrogène dans la molécule. Il est ensuite possible de calculer ces proportions dans la molécule recherchée (ici DOTAGA). Ces proportions, si elles sont calculées sur la molécule seule, ne donnent pas les mêmes résultats. Cela signifie qu'il y a d'autres molécules associées à ce complexe. D'après les étapes de synthèse précédentes, les molécules possibles sont l'eau (H_2O) et le sel (HCl) venant de l'étape de déprotection. Il est donc nécessaire d'ajouter un certain nombre de molécules d'eau et de sel afin d'obtenir des proportions en carbone, azote et hydrogène proches de celles mesurées (ici 2 HCl et 5 H_2O). Ainsi, une formule brute corrigée du DOTAGA est obtenue prenant en compte les molécules liées à celui-ci.

Une seconde méthode permet de vérifier la composition élémentaire. Pour celle-ci, le rapport m/z est mesuré et comparé à celui de la molécule d'intérêt (DOTAGA ici) ionisée. Pour cela, un ion (H^+, K^+, Na^+,...) est ajouté à la formule brute et le rapport m/z est calculé. Ainsi, il est possible de vérifier que la poudre obtenue est constituée uniquement du produit de la réaction et qu'il ne reste aucun réactif. Ces différentes mesures permettent de vérifier la pureté du ligand formé et de connaître leur formule brute exacte et donc leur masse molaire. Cela sera utile pour connaître la quantité de ligand à utiliser pour la complexation.

Le DOTAGA ainsi synthétisé est également caractérisé par photoluminescence en solution aqueuse ($c = 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}). De façon surprenante, cette molécule présente une bande d'émission large dans le bleu (cf. figure III.7, courbe noire) dont l'origine est probablement une impureté. Pour la plupart des terres rares étudiées ici (terbium, europium, ytterbium et néodyme), les bandes d'émission sont fines et cette émission bleue posera assez peu problème. Cependant, pour le cérium, la luminescence est aussi caractérisée par une émission large dans le bleu, il pourra donc être difficile de déterminer l'origine de la luminescence de l'échantillon.

Afin d'enlever cette luminescence bleue, les réactifs utilisés lors de la synthèse ont été remplacés par des neufs, toutefois, cette bande étant toujours présente, il est décidé d'acheter du DOTAGA auprès de Chematech (Dijon). Le DOTAGA commercial présente une luminescence

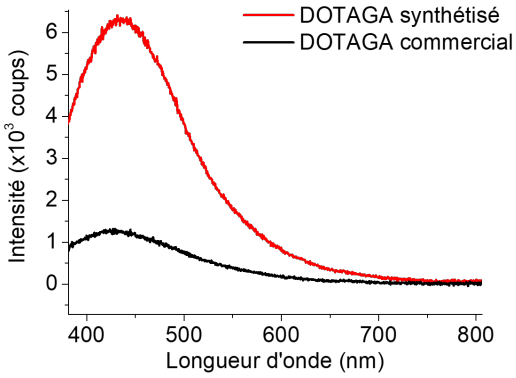


FIGURE *III.7* : Spectre de photoluminescence des ligands DOTAGA en solution aqueuse ($c = 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}, $\lambda_{exc} = 300$ nm, $\tau_{ac} = 0,2$ s, FWHM = 5 nm)

vers 430 nm 5 fois plus faible que le DOTAGA de synthèse (courbe noire sur la figure III.7). Si les premières expériences ont été réalisées avec le ligand synthétisé au laboratoire, afin d'éviter tout problème d'interférence pouvant venir de cette bande d'émission, le ligand commercial est ensuite utilisé.

1.5. Complexation par des sels de lanthanide

La complexation du lanthanide par le DOTAGA (cf. figure III.8) se fait en dissolvant 1 équivalent de ligand dans 20 mL d'eau et en ajustant le pH à 6 grâce à une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 1 mol.L^{-1}. Comme le pH est supérieur à 4-5, les fonctions acide carboxylique sont déprotonées et donc sous forme de carboxylates (- COO^-). Puis 1,1 équivalents de chlorure de lanthanide ($LnCl_3$ avec Ln=Tb, Eu, Ce, Yb, Nd) sont ajoutés petit à petit en maintenant le pH à environ 6 avec la solution d'hydroxyde de sodium. Cela permet de neutraliser les protons produits par la réaction, et ainsi de la favoriser. Cependant, si le pH est trop augmenté, il y aura précipitation des hydroxydes de lanthanides ($Ln(OH)_3$), ce qui n'est pas souhaité. Cette solution est ensuite chauffée à 70 °C pendant 1 h afin d'accélérer la formation du complexe. La solution est concentrée sous pression réduite. L'augmentation du pH à 10 par une solution de NaOH à 0,1 mol.L^{-1} permet de faire précipiter le lanthanide restant sous forme d'hydroxyde (solide) qui sera ensuite éliminé par filtration sur membrane (porosité de 45 µm), ce qui permet de retirer tous les ions de terre rare non complexés. Le produit final est une poudre qui est obtenue après le retrait du solvant (r=75%).

Cependant, les complexes obtenus par cette première technique présentaient beaucoup de molécules de sel (NaCl) et le désalage des complexes était compliqué à cause de la forte hydrophilie du complexe. Même si la présence de sel ne perturbe pas l'étape de greffage, car NaCl n'est pas soluble dans la solution de greffage, il est choisi synthétiser les complexes à partir des oxydes de lanthanide, afin qu'ils soient moins salés. Pour cela 1 éq. de DOTAGA et 0,55 éq. de Ln_2O_3 sont dissous dans 10 mL d'eau, le pH est alors de 3-4. Le mélange hétérogène est alors porté à 95-100 °C pendant 66 h. Le pH est alors de 2 et la solution est homogène. Ensuite, 1,6 mL d'une solution de soude de concentration 1 mol.L^{-1} sont ajoutés afin d'obtenir un pH de 10. Ainsi, l'excès de Ln^{3+} est transformé en hydroxydes ($Ln(OH)_3$) insolubles dans l'eau, qui peuvent être alors filtrés sur un filtre nylon. Enfin, la solution est évaporée jusqu'à obtenir un solide (r=80%). Cependant, l'oxyde de cérium étant trop instable, il est nécessaire de synthétiser les complexes de cérium à partir du chlorure. Ce complexe présentera donc plus de molécules de sel.

Pour vérifier que la complexation est totale, la poudre obtenue est étudiée par spectroscopie

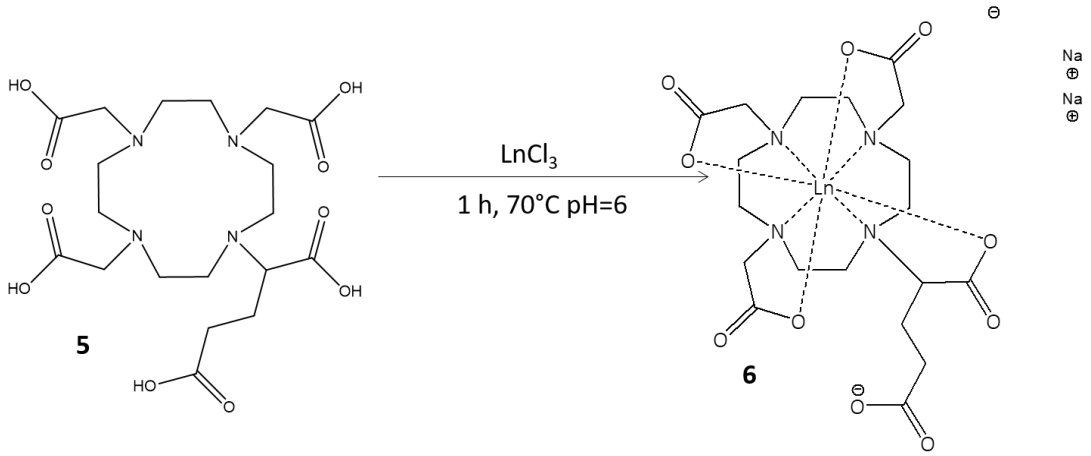


FIGURE *III.8* : Schéma de la complexation du DOTAGA par les sels de lanthanide

d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (cf. figure III.9). Les bandes d'absorptions sont attribuées dans le tableau III.1. Pour le ligand seul, la vibration de la fonction carbonyle (C=O) se trouve à 1694 cm^{-1}. Une fois le complexe obtenu, elle est à 1587 cm^{-1} car la liaison est affaiblie par la complexation. Ainsi, l'absence de cette bande à 1694 cm^{-1} indique que toutes les molécules de DOTAGA sont sous forme de complexe.

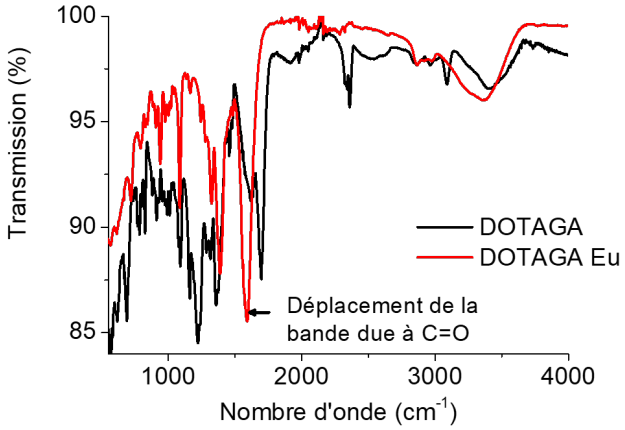


FIGURE *III.9* : Spectre infrarouge du ligand avant et après complexation par le sel d'europium

Ces différentes mesures permettent de vérifier la pureté des complexes formés et de connaître leur formule brute exacte, et donc leur masse molaire. Cette dernière sera utile par la suite pour préparer les solutions de greffage et les solutions de DOTAGA Ln de concentration connue pour les études optiques en solution aqueuse. Pour chaque lanthanide, plusieurs lots de 350 à 750 mg ont été réalisés. Ils ont tous été étudiés par analyse élémentaire (cf. tableau III.2) et par spectroscopie de masse par électrospray (cf. tableau III.3) afin de déterminer leur masse molaire. L'analyse élémentaire montre que le cérium présente plus de molécules de sel (NaCl). Cela est dû au fait que l'oxyde de cérium est trop instable et le complexe a donc dû être synthétisé à partir du chlorure de cérium.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Origine
>3000	Élongation des liaisons C-H et O-H
2900	Élongation des liaisons C-H
1694 ou 1587	Élongation des liaisons C=O
1360	Cisaillement C-H
1220	Liaison C-O de l'acide carboxylique
1080-1090	Élongation C-O

TABLEAU *III.1* : Attribution des bandes d'absorption IR du ligand et du complexe d'europium

Nom	Formule brute	Calculée			Mesurée		
		C	H	N	C	H	N
DOTAGA Tb	$C_{19}H_{27}Na_2N_4O_{10}\mathbf{Tb} \cdot (H_2O)_5 \cdot NaCl$	27,67	4,52	6,79	27,46	4,39	6,74
DOTAGA Eu	$C_{19}H_{27}\mathbf{Eu}N_4Na_2O_{10} \cdot (H_2O)_5 \cdot NaCl$	19,53	3,19	4,79	19,88	3,27	4,85
DOTAGA Ce	$C_{19}\mathbf{Ce}H_{27}N_4Na_2O_{10} \cdot (H_2O)_6 \cdot (NaCl)_6$	20,44	3,52	5,02	20,29	3,51	5,42
DOTAGA Yb	$C_{19}H_{27}\mathbf{Yb}N_4Na_2O_{10} \cdot (H_2O)_5 \cdot NaCl$	18,02	3,10	4,43	17,91	3,01	4,60
DOTAGA Nd	$C_{19}H_{27}\mathbf{Nd}N_4Na_2O_{10} \cdot (H_2O)_5 \cdot NaCl$	28,17	4,60	6,92	27,76	4,52	7,08

TABLEAU *III.2* : Résultats des analyses élémentaires des complexes de lanthanides

Nom	Ion	Calculé	Mesuré
DOTAGA Tb	$(C_{19}H_{28}N_4O_{10}\mathbf{Tb})^-$	631,1059	631,1058
	$(C_{19}H_{27}N_4NaO_{10}\mathbf{Tb})^-$	653,0878	653,0877
DOTAGA Eu	$(C_{19}H_{28}N_4O_{10}\mathbf{Eu})^-$	625,1018	624,1024
DOTAGA Ce	$(C_{19}H_{28}N_4O_{10}\mathbf{Ce})^-$	612,0860	612,0864
DOTAGA Yb	$(C_{19}H_{28}N_4O_{10}\mathbf{Yb})^-$	668,1018	668,1016
	$(C_{19}H_{27}N_4NaO_{10}\mathbf{Yb})^-$	646,1199	646,1201
DOTAGA Nd	$(C_{19}H_{28}N_4O_{10}\mathbf{Nd})^-$	614,0888	614,0885
	$(C_{19}H_{27}N_4NaO_{10}\mathbf{Nd})^-$	636,0707	636,0705

TABLEAU *III.3* : Résultats des études de spectroscopie de masse par électrospray sur les complexes de lanthanides

Le DOTAGA a pu être synthétisé à partir du cyclène, mais en raison d'une impureté présentant un signal de luminescence dans le bleu, il est choisi de travailler avec un ligand commercial. La complexation du DOTAGA par les sels de lanthanides a permis de former les complexes de DOTAGA Ln pour Ln=Tb, Eu, Nd, Yb et Ce.

2. Photoluminescence des terres rares complexées en solution aqueuse

Même si les ions trivalents de terres rares utilisés sont luminescents, il est possible que les lanthanides ne le soient plus une fois complexés, par exemple, s'il y a un transfert énergétique du lanthanide vers le ligand. Avant de greffer les complexes, il est nécessaire de vérifier que ceux-ci émettaient et de comprendre les mécanismes d'excitation des terres rares lorsqu'elles sont complexées. Pour ces études, des mesures sont faites en solution à une concentration donnée. Cela permet d'assurer que la quantité d'ions de terres rares est la même dans la solution de complexe que dans la solution d'ions libres.

Pour préparer la solution de complexes, chaque DOTAGA Ln est dissous dans de l'eau distillée à une concentration $c = 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}. Pour comparer aux lanthanides libres, des solutions de même concentration sont préparées à partir des chlorures de terres rares. Après dissolution du chlorure dans l'eau, l'ion lanthanide se trouve sous forme d'ion libre hydraté n fois $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$ (n étant un entier) et, comme les ions chlorures sont inactifs en luminescence, l'émission de la solution est uniquement due aux ions de terres rares hydratées.

Les transitions radiatives des ions de terres rares (excepté pour le cérium) sont intra-$4f$, elles sont donc interdites par la règle de Laporte. Cela signifie qu'il sera compliqué de les exciter par absorption directe et que leur temps de vie de luminescence sera long. De plus, les orbitales $4f$ étant peu étendues radialement, elles sont écrantées par les orbitales $5d$. Cela explique le peu d'influence de l'environnement sur l'énergie de la luminescence de ceux-ci et sur la largeur des pics d'émission de ces ions.

Néanmoins, le cérium est un lanthanide présentant une transition radiative autorisée. En effet, pour celui-ci la transition observée est $4f \rightarrow 5d$, qui est autorisée par les règles de sélection et il est possible de l'exciter facilement par absorption directe. Ainsi, le cérium présente une bande de luminescence plus intense, avec un temps de vie plus faible et qui est beaucoup plus sensible à l'environnement.

L'excitation de ces terres rares est donc étudiée pour les lanthanides pour lesquels la transition est interdite, et pour le cérium, pour lequel elle ne l'est pas.

2.1. Terres rares présentant une transition interdite par les règles de sélection (terbium, europium, ytterbium et néodyme)

2.1.1. Augmentation de la luminescence sous forme de complexe

Pour pouvoir vérifier et comparer la luminescence des ions de terres rares sous forme libre et complexée, des solutions aqueuses de DOTAGA Ln et de chlorure de lanthanide de concentration connue ($c = 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}) sont préparées et leurs spectres d'émission sont mesurés.

— **Terbium :**

L'excitation directe du terbium peut se faire à 220 nm grâce à la transition autorisée $4f \rightarrow 5d$ [129]. Cependant, la longueur d'onde d'excitation minimum du Fluorolog®-3, utilisé pour les mesures de PL, est de 250 nm. Le terbium présente une autre longueur d'onde d'excitation vers

260 nm due à la transition $^7F_6 \rightarrow ^5K_9$ qui, elle, est interdite, mais il est tout de même possible d'exciter le terbium directement par cette transition.

La figure III.10 montre les spectres en solution de Tb^{3+} (en noir, $\times 5$) et du DOTAGA Tb (en vert). Sur ceux-ci, les pics d'émission du terbium correspondant aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (J=3 à 6) sont visibles à respectivement 620, 586, 542 et 492 nm. Sur le spectre du complexe, les transitions de J = 0 à 3 sont également présentes (resp. 680, 668, 650 nm) alors que sur le spectre de l'ion libre elles sont trop faibles pour être détectées. Le terbium émet donc même lorsqu'il est complexé.

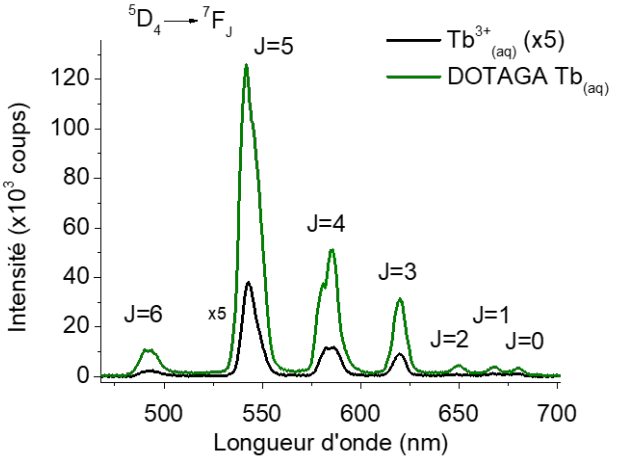


FIGURE *III.10* : Spectre de photoluminescence du terbium en solution aqueuse ($\lambda_{exc} = 260$ nm, $c = 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}, $\tau_{ac} = 0,2$ s, FWHM = 5 nm) et transitions électroniques observées

De plus, la transition la plus intense du terbium ($\lambda_{em} = 542$ nm ; $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) a une intensité de 38×10^3 coups lorsque l'ion trivalent est libre contre 126×10^3 coups sous forme de DOTAGA Tb. Pour une même quantité de terbium en solution, le terbium complexé présente donc une intensité 3 fois plus importante que celle du Tb^{3+}. Pour vérifier si cela est le cas pour les autres lanthanides avec des transitions interdites, des mesures similaires sont réalisées sur l'europium, l'ytterbium et le néodyme.

— **Europium :**

D'après la bibliographie [130], l'europium peut être excité de façon directe par la transition interdite $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ à 394 nm. C'est donc cette longueur d'onde d'excitation qui est choisie pour l'étude de PL de l'ion Eu^{3+}.

Sur la figure III.11, les bandes d'émission de l'europium à 582, 597, 619, 657, 704, 754 et 827 nm associées aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J=0 à 6) sont visibles pour DOTAGA Eu en solution. Pour Eu^{3+} libre, seules les transitions pour J=1, 2 et 3 sont suffisamment intenses pour être détectées.

L'intensité de luminescence de l'europium à 700 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) est 15 fois plus importante lorsque l'ion est complexé que lorsqu'il est sous forme d'ion libre, ce qui confirme l'effet d'exaltation de la luminescence des ions lanthanides par le DOTAGA pour l'europium.

— **Ytterbium :**

D'après la bibliographie [130], l'excitation directe de l'ytterbium ne peut être obtenue qu'en excitant à 980 nm (transition $^5F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$), comme cela est également la longueur d'onde d'émission, cette dernière ne peut pas être observée avec le Fluorolog®-3. Cependant, l'excitation indirecte n'est pas attendue en raison de l'absence d'états électroniques autres que celui donnant la PL à 980 nm. Pour vérifier si une excitation est possible, il est nécessaire de réaliser une mesure de photoluminescence d'excitation, qui sera présentée dans la partie suivante.

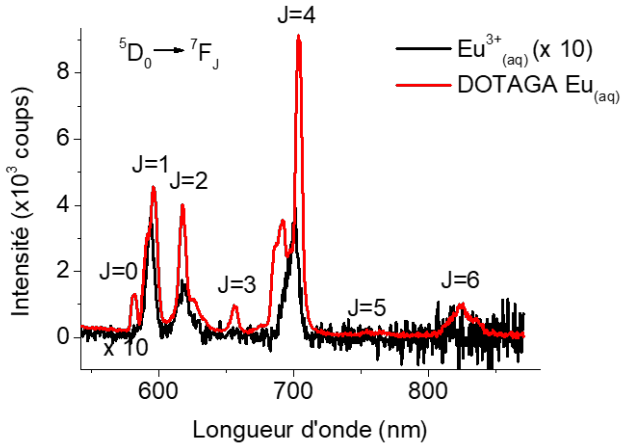


FIGURE *III.11* : Spectre de photoluminescence de l'europium en solution aqueuse ($\lambda_{exc} = 394$ nm, $c = 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}, $\tau_{ac} = 0,2$ s, FWHM = 5 nm) et transitions électroniques observées

— **Néodyme :**

Pour le néodyme, l'excitation directe peut être réalisée par la transition $^7F_0 \rightarrow {}^4G_{5/2}$ à 574 nm [130].

Le néodyme (cf. figure III.12) présente des bandes d'émission vers 900 nm dues à la transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ et la luminescence est 4 fois plus importante pour une solution de DOTAGA Nd que pour une solution de Nd^{3+}.

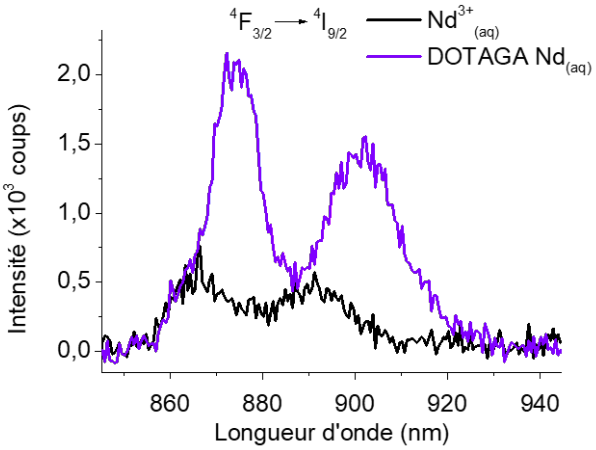


FIGURE *III.12* : Spectre de photoluminescence du néodyme en solution aqueuse ($\lambda_{exc} = 574$ nm, c$= 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}, $\tau_{ac} = 10$ s, FWHM = 10 nm) et transitions électroniques observées

Ces deux derniers lanthanides sont des émetteurs peu efficaces car leur section efficace d'excitation est très faible. C'est pourquoi il est nécessaire de modifier les paramètres de mesures : le temps d'accumulation est plus long (10 s au lieu de 0,2 s) et les fentes sont plus ouvertes (FWMH = 10 nm au lieu de 5 nm) que dans le cas des autres lanthanides étudiés afin d'augmenter l'intensité du signal. Néanmoins, il est tout de même très intéressant de les étudier car leur luminescence pourrait être accrue par la présence d'autres ions de terres rares comme le terbium ou le cérium pour l'ytterbium ou par des nanostructures comme les nanocristaux de silicium ou le silicium poreux pour le néodyme, en raison d'effet de couplage de type donneur

accepteur.

Pour tous les lanthanides étudiés, la luminescence émise par le complexe est supérieure à celle de l'ion libre. Ce phénomène peut avoir deux origines [131] :

— **Sensibilisation :** le ligand absorbe l'énergie et la transfère à la terre rare (flèche verte sur la figure III.13)

— **Ecrantage :** le DOTAGA empêche le transfert d'énergie de la terre rare vers des molécules désactivatrices (ex : H_2O, croix rouge sur la figure III.13)

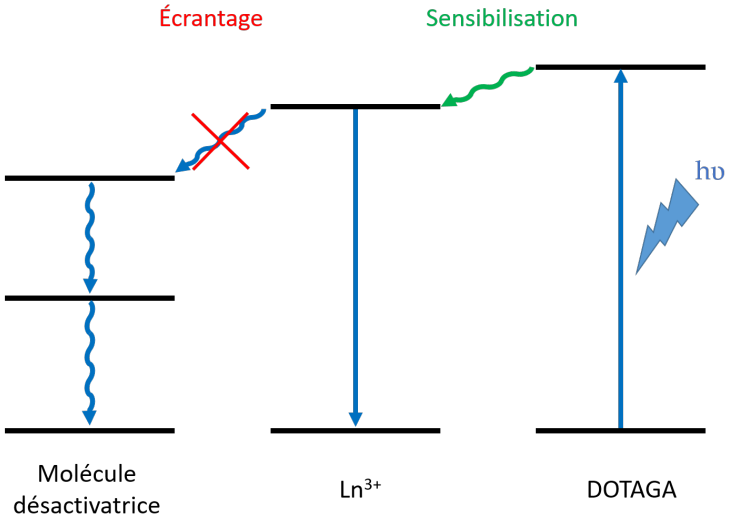


FIGURE *III.13* : Schéma explicatif des deux rôles possibles du DOTAGA : la sensibilisation (flèche verte) ou l'écrantage (croix rouge)

Afin de tester ces hypothèses, des mesures de photoluminescence d'excitation, d'absorption UV-visible et de temps de vie sont réalisées.

2.1.2. Sensibilisation par le ligand

Le DOTAGA, comme de nombreuses molécules organiques, peut capter l'énergie lumineuse et ainsi passer dans un état excité. Sa désexcitation peut se faire par émission radiative ou par transfert d'énergie vers un atome proche, dans le cas présent l'ion de terre rare.

Pour que le ligand puisse jouer ce rôle d'antenne, il est nécessaire que celui-ci absorbe la lumière. Or, le DOTAGA présente une forte absorption à haute énergie ($\lambda < 450$ nm, cf. figure III.14). Pour des énergies plus faibles, le DOTAGA absorbe peu.

Cependant, pour vérifier s'il transfère cette énergie à la terre rare, il est nécessaire d'étudier l'absorption UV-visible des complexes et de comparer celle-ci aux spectres de photoluminescence d'excitation (PLE).

— **Terbium :**

Pour le Tb^{3+}, le spectre d'absorption UV-visible (cf. figure III.15, courbe noire) montre que l'absorption la plus intense se trouve vers 220 nm pour l'ion Tb^{3+} libre, ce qui correspond à une transition $4f \rightarrow 5d$, autorisée par la règle de Laporte. La courbe verte montre l'absorption UV-visible du DOTAGA Tb. La bande à 220 nm est remplacée par une bande large jusqu'à 240 nm dont le maximum n'est pas visible et qui est semblable à la bande d'absorption du DOTAGA seul.

Il sera donc très facile d'exciter le terbium en dessous de 240 nm, mais cela n'est pas possible avec le Fluorolog®-3. C'est pourquoi la photoluminescence d'excitation est mesurée seulement à

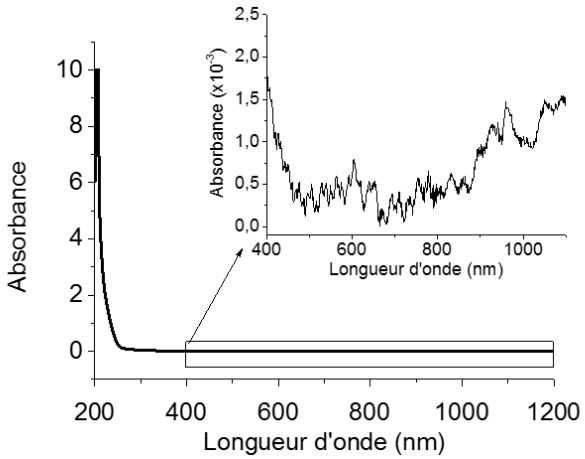


FIGURE *III.14* : Spectre d'absorption UV-visible du DOTAGA commercial ($c = 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1})

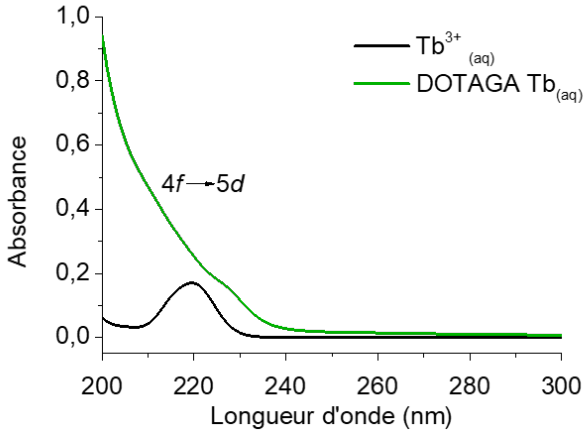
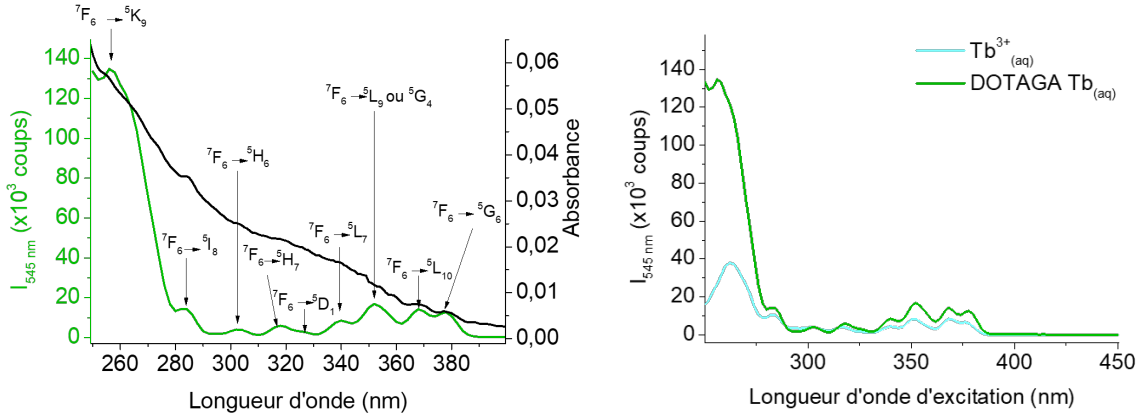


FIGURE *III.15* : Spectre d'absorption UV-visible de Tb^{3+} libre et sous forme de complexe en solution aqueuse ($c = 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}) et transition électronique observée

partir de 250 nm (cf. figure III.16a).



(a) *(b)*

FIGURE *III.16* : Spectres de photoluminescence d'excitation des complexes de terbium en solution aqueuse comparé *(a)* au spectre d'absorption UV-visible et *(b)* à celle de l'ion libre ($\lambda_{em} = 545$ nm, $\tau_{ac} = 0,2$ s, FWHM = 5 nm, $c = 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1})

Le spectre d'absorption UV-visible présente une bande large semblable à celle du DOTAGA seul (cf. figure III.14) et des bandes plus fines dues à l'absorption du terbium qui sont "cachées" par l'absorption du ligand. Cependant, sur le spectre d'excitation du complexe (cf. figure III.16a, courbe verte), ces transitions sont visibles et aucune bande d'excitation ne semble provenir du ligand. Cela indique que le DOTAGA soit ne transfère pas d'énergie au terbium, soit ne peut lui en transférer que lorsque ce dernier présente un niveau à cette énergie.

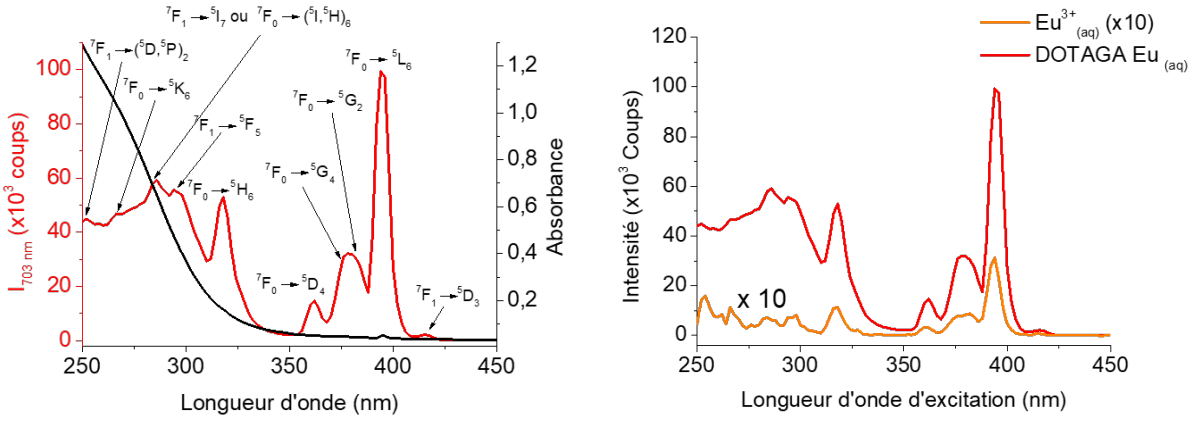
La figure III.16b montre que l'émission du terbium sous forme de complexe est plus importante que celle sous forme libre. Pour une excitation à 260 nm (transition $^7F_6 \rightarrow {}^5I_5$), l'émission à 545 nm est 3,6 fois plus intense pour le DOTAGA Tb que pour Tb^{3+} libre. Cet effet est moins marqué pour les excitations à plus haute longueur d'onde. En effet, la luminescence n'est que 2,1 fois plus intense dans le cas de l'excitation à 350 nm ($^5L_9$ ou $^5G_4$). Cela peut s'expliquer par le fait qu'à plus basse longueur d'onde, le DOTAGA absorbe plus. Il reçoit donc plus d'énergie, qu'il peut transférer au terbium, qui émettra plus à son tour.

Le DOTAGA permet d'exciter de façon indirecte le Tb^{3+} lorsque l'excitation est proche en énergie d'une transition du terbium. Pour vérifier si cela est également le cas pour l'europium, des mesures similaires sont réalisées sur les solutions de DOTAGA Eu et Eu^{3+} libre.

— **Europium :**

Le spectre d'absorption UV-visible (cf. figure III.17a, courbe noire) montre que, comme pour celui du terbium, le complexe d'europium présente une absorption large en dessous de 350 nm (courbe rouge) due au DOTAGA. Les bandes fines d'absorption dues aux transitions de l'europium sont visibles mais peu intenses comparées à l'absorption du DOTAGA. Malgré cela, la photoluminescence d'excitation (courbe rouge) montre que les différentes transitions attendues pour l'ion Eu^{3+} sont visibles lorsqu'il est complexé par le DOTAGA.

L'émission de l'ion Eu^{3+} est beaucoup plus intense lorsqu'il est sous forme de complexe que lorsqu'il est libre (cf. figure III.17b). Par exemple, avec une excitation à 394 nm (transition $^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$), l'intensité de luminescence à 703 nm (transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) est 32 fois plus importante pour DOTAGA Eu que pour Eu^{3+} libre. Aux plus faibles longueurs d'onde d'excitation, ce rapport est plus important (de l'ordre de 40). Cela se traduit, sur la courbe rouge de la figure III.17b, par l'apparition d'une bande d'excitation large en dessous de 350 nm, qui s'explique par le fait que l'europium présente beaucoup de niveaux d'énergie avec une transition dans cette gamme



(a) *(b)*

FIGURE *III.17* : Spectres de photoluminescence d'excitation des complexes d'europium en solution aqueuse *(a)* comparé au spectre d'absorption UV-visible et *(b)* comparé à la photoluminescence d'excitation de l'ion libre ($\lambda_{em} = 703$ nm, transition $^5D_0 \rightarrow 7F_4$, $\tau_{ac} = 0,2$ s, FWHM = 5 nm, $c = 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1})

de longueurs d'onde. Ainsi il est possible, là encore, d'exciter indirectement l'ion Eu^{3+} lorsque l'excitation est proche en énergie d'une transition de l'europium.

Il est maintenant intéressant de vérifier s'il est possible d'améliorer l'excitation des terres rares présentant une section efficace d'excitation plus faible.

— **Ytterbium :**

La figure III.18a montre les spectres d'absorption UV-visibles du DOTAGA Yb et de l'Yb^{3+} libre en solution. L'ion libre et le complexe présentent une bande d'absorption à 980 nm due à la transition $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{4/2}$, qui permet une excitation directe. De plus, en dessous de 300 nm, le DOTAGA Yb présente une absorption forte, comme c'était le cas pour les autres complexes. Pour vérifier si celle-ci donne lieu à une émission de l'ytterbium il est nécessaire de réaliser des mesures de photoluminescence d'excitation.

La figure III.18b montre que l'absorption du DOTAGA Yb aux faibles longueurs d'onde se traduit par une émission du complexe d'ytterbium qui n'est pas présente dans le cas de l'ion libre (cf. figure III.18c). Il est donc possible d'exciter indirectement l'ytterbium grâce au DOTAGA. Dans le cas des complexes de terbium et d'europium, le transfert d'énergie du ligand vers l'ion n'est efficace que lorsque ce dernier a un niveau à cette énergie. Or, l'ytterbium ne présente aucun niveau pouvant être excité à des longueurs d'onde plus faible que 980 nm.

Pour que cette excitation se fasse, il est nécessaire que le DOTAGA et l'Yb^{3+} présentent des niveaux proches en énergie. Comme l'ytterbium peut être excité directement uniquement à 980 nm, le DOTAGA doit avoir une transition vers 980 nm (cf. figure III.19). Sur le spectre d'absorption UV-visible du DOTAGA (cf. figure III.14), une bande d'absorption est visible après 850 nm. Ainsi, le DOTAGA présente bien des niveaux proches en énergie de la transition $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{4/2}$, il peut donc exciter indirectement l'ytterbium.

— **Néodyme :**

La figure III.20a montre que le complexe de néodyme présente une bande d'absorption en dessous de 400 nm comme les autres complexes. Les transitions permettant d'exciter le néodyme sont données sur le graphique pour une émission vers 870 nm. Cependant, le néodyme ne présente pas de bande d'excitation de PL large en dessous de 300 nm comme les autres complexes. Cela peut s'expliquer par le fait que le néodyme présente uniquement des transitions entre 328 et 865 nm, où le DOTAGA absorbe très peu (cf. figure III.14). Les résultats suggèrent que l'excitation indirecte du néodyme par le DOTAGA n'est pas possible.

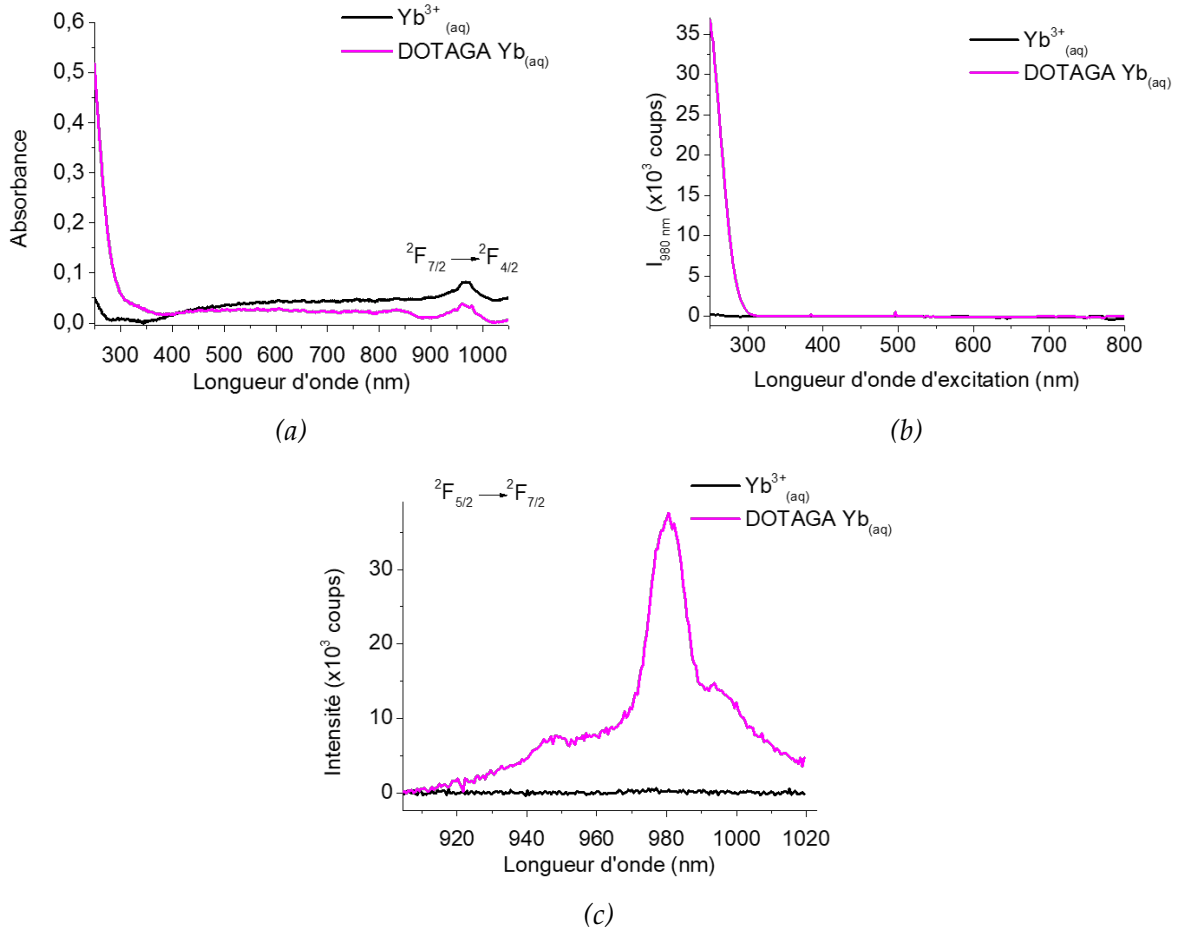


FIGURE *III.18* : Spectres des complexes d'ytterbium et des ions Yb^{3+} en solution aqueuse ($c = 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}) : *(a)* absorption UV-visible, *(b)* PLE ($\lambda_{em} = 980$ nm, $\tau_{ac} = 10$ s, FWHM = 10 nm) et *(c)* PL ($\lambda_{exc} = 250$ nm, $\tau_{ac} = 10$ s, FWHM = 10 nm)

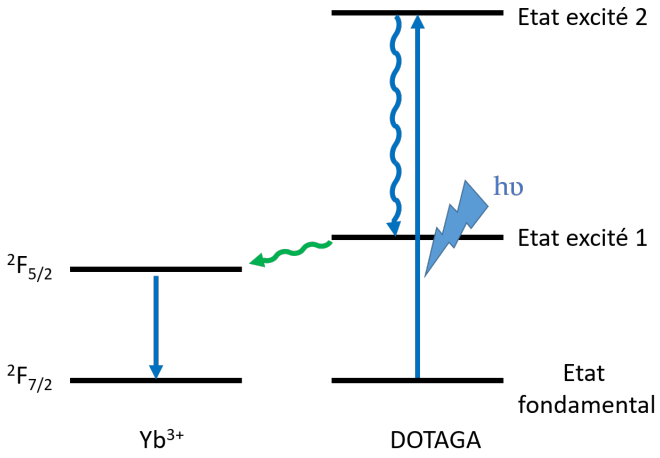
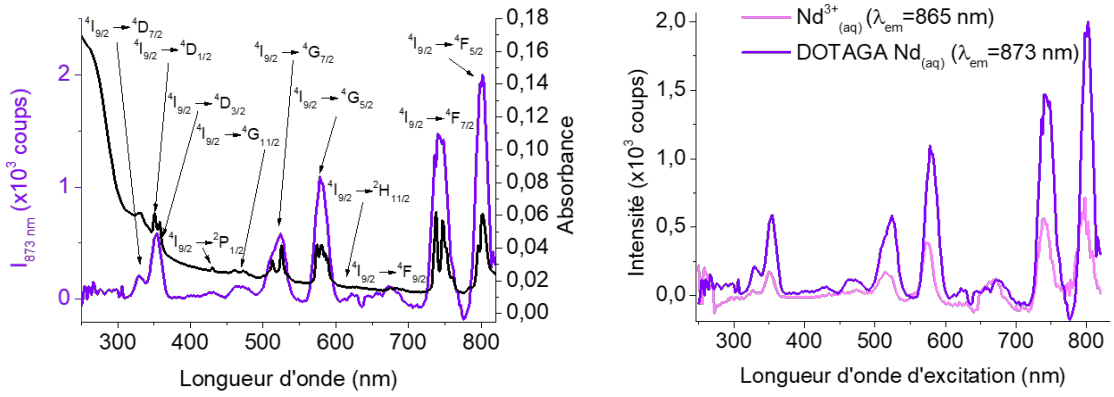


FIGURE *III.19* : Schéma d'excitation indirecte de l'ion Yb^{3+} par le DOTAGA



(a) *(b)*

FIGURE *III.20* : Spectres de photoluminescence d'excitation des complexes de néodyme en solution aqueuse ($\lambda_{em} = 873$ nm, $\tau_{ac} = 10$ s, FWHM = 10 nm, $c = 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}) *(a)* comparé au spectre d'absorption UV-visible et *(b)* comparé à la photoluminescence d'excitation de l'ion libre

Ainsi, le DOTAGA ne peut absorber l'énergie lumineuse et la transmettre à l'ion que s'il présente un niveau à une énergie proche d'une transition de l'ion. Cela est le cas pour le terbium, l'europium et l'ytterbium mais ce n'est pas le cas pour le néodyme. Un autre processus peut participer à l'augmentation de l'intensité de luminescence lorsque l'ion est complexé : son écrantage par le DOTAGA.

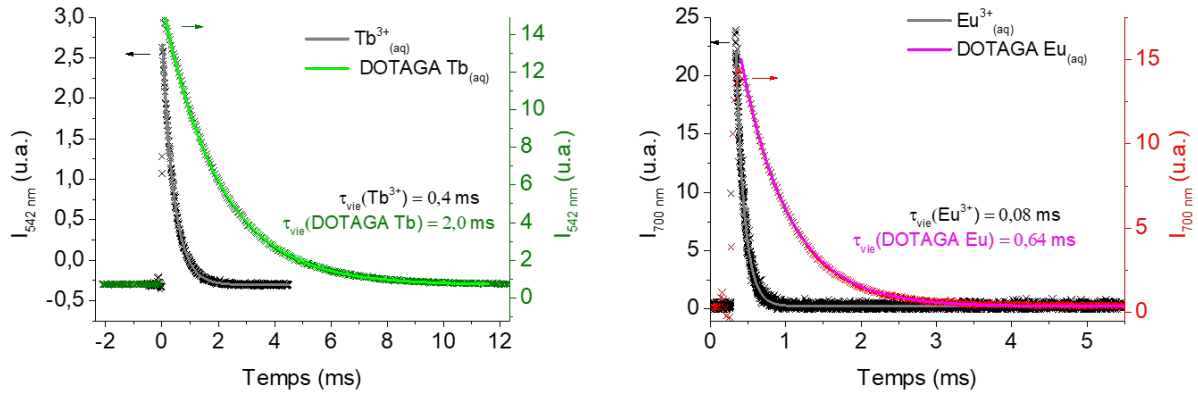
2.1.3. Écrantage par le DOTAGA

La présence de molécules désactivantes à proximité de l'ion trivalent peut engendrer des désexcitations non radiatives responsables d'une diminution de l'intensité lumineuse émise par celui-ci. Les terres rares sont particulièrement désactivées par la présence de liaisons O-H [49]. Il est donc possible que le DOTAGA, en occupant les sites de coordination de l'ion, empêche les molécules d'eau d'être dans sa sphère de coordination et donc de le désexciter non radiativement.

Pour vérifier cela, il est possible de faire des études de temps de vie. En effet, s'il y a écrantage par le DOTAGA, alors les temps de vie observés pour le lanthanide seront plus importants sous forme de complexes que sous forme d'ions libres [47].

La figure III.21 et le tableau III.4 montrent que le terbium et l'europium présentent un temps de vie de luminescence assez long, de l'ordre de la milliseconde. Les temps de vie de luminescence du terbium, mesurés à 542 nm ($^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), sont de 0,4 ms pour l'ion libre et de 2 ms pour le complexe. Cependant, il n'a pas été possible de mesurer de temps de vie de l'ion Eu^{3+} libre et du DOTAGA Eu avec le même dispositif que pour le terbium car l'intensité de son émission est beaucoup trop faible lorsqu'il est excité à 355 nm. Il est donc nécessaire d'utiliser un Fluorolog®-3 associé à une LED excitant à 375 nm, où l'europium présente une luminescence plus intense. Le temps de vie de luminescence du DOTAGA Eu à 700 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) est également plus long que celui de l'ion libre (respectivement 0,64 et 0,08 ms).

Pour le terbium et l'europium, la luminescence en solution est plus intense dans le cas des complexes que dans le cas des ions libres et le temps de vie de luminescence est plus long. Cette diminution du temps de vie sous forme d'ion libre peut être expliquée par la présence d'eau dans la sphère de solvatation en absence de DOTAGA. En effet, dans le cas de l'ion libre, le nombre moyen de molécules d'eau dans la première couche de solvatation est généralement entre 8 et 9 [46].



(a) *(b)*

FIGURE *III.21* : Points expérimentaux ($\times$) et décroissance exponentielle (ligne pleine) de la luminescence en solution aqueuse ($c = 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}) *(a)* du DOTAGA Tb et de Tb^{3+} ($\lambda_{em} = 542$ nm, $\lambda_{exc} = 355$ nm, R=4 kΩ) et *(b)* DOTAGA Eu et de Eu^{3+} ($\lambda_{em} = 700$ nm, $\lambda_{exc} = 375$ nm)

Espèce	A (u.a.)	τ (ms)	y_0	r^2
Tb^{3+}	$3,12 \times 10^{-3}$	0,413	$-3,06 \times 10^{-4}$	0,9992
DOTAGA Tb	$1,50 \times 10^{-2}$	2,000	$6,88 \times 10^{-4}$	0,9997
Eu^{3+}	4,517	0,078	2,47	0,9870
DOTAGA Eu	$1,77 \times 10^{-2}$	0,636	$3,53 \times 10^{-4}$	0,9994

TABLEAU *III.4* : Équations des courbes d'ajustement (Intensité$= A * \exp(\frac{-x}{\tau} + y_0)$)

Afin de déterminer le nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère de solvatation, des mesures de temps de vie de luminescence sont réalisées sur des complexes de DOTAGA Tb dans des solutions de proportions variables de H_2O/D_2O ($0 < x_{H_2O} < 1$, cf. figure III.22). Ces mesures sont faites sur un Cary Eclipse, qui permet d'ajouter un délai lors de la mesure afin de ne pas observer la luminescence du DOTAGA, qui présente un temps de vie plus faible.

La variation du temps de vie de luminescence suivant la proportion H_2O/D_2O dépend du nombre de molécules d'eau dans la sphère de solvatation. Cela s'explique par le fait que les oscillateurs O-H sont très efficaces pour désexciter non radiativement certains ions lanthanides, mais ce n'est pas le cas des oscillateurs O-D [7, 132, 133]. Pour le calcul, l'équation, tirée de la relation empirique dérivée de l'équation de Horrocks et Sudnick, est utilisée :

$$q = A^*_{Ln}(k_{H_2O} - k_{D_2O})$$

avec q le nombre de molécules d'eau dans la sphère de solvatation du lanthanide, A^*_{Ln} une constante qui dépend du lanthanide ($A^*_{Tb} = 4,86 \pm 0,12$ molécules·ms ; $A^*_{Eu} = 1,05 \pm 0,02$ molécules·ms) et avec k_{H_2O} (resp. k_{D_2O}) la constante de décroissance dans l'eau légère (resp. lourde).

La constante de décroissance de la luminescence de DOTAGA Ln en solution ($k = 1/\tau$) varie linéairement avec la fraction d'eau dans la mixture H_2O/D_2O. La différence $k_{H_2O} - k_{D_2O}$ est donc la pente de la courbe de $k = f(x_{H_2O})$.

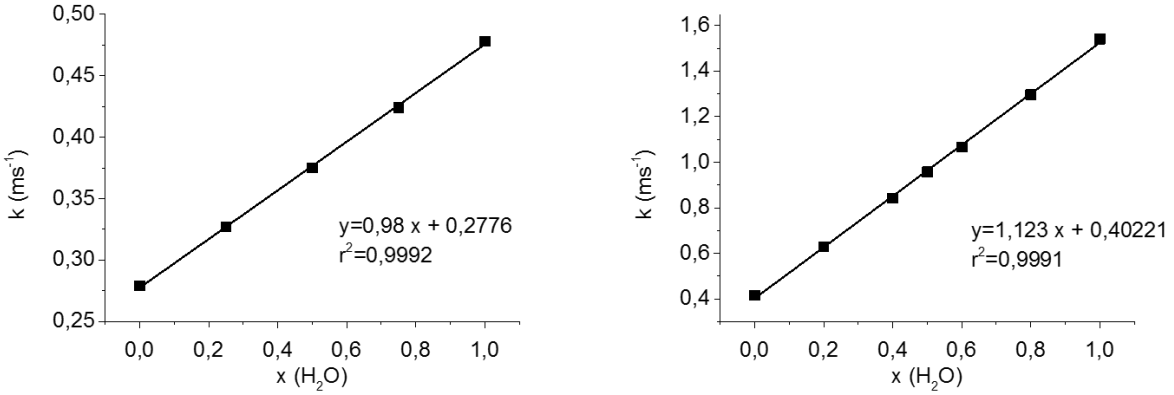


FIGURE *III.22* : Points expérimentaux et régression linéaire de la constante de décroissance de la luminescence en fonction du ratio molaire $x_{H_2O} = \frac{[H_2O]}{[D_2O]}$ pour DOTAGA Ln avec Ln= *(a)* Tb ou *(b)* Eu

Ainsi en remplaçant $k_{H_2O} - k_{D_2O}$ par la valeur de la pente calculée, il est possible de calculer q, le nombre de molécules d'eau dans la sphère de solvatation de l'ion trivalent. Pour DOTAGA Tb, $q = 0,96$ molécule et pour DOTAGA Eu $q = 1,18$ molécules. Il est donc possible de déduire que, dans les deux cas, il y a une molécule d'eau dans la sphère de solvatation de l'ion lanthanide (Eu^{3+}ou Tb^{3+}) lorsque celui-ci est complexé par le DOTAGA.

Des mesures semblables ont été faites sur les ions libres (cf. tableau III.5). Les valeurs trouvées ($q = 8$ pour Tb^{3+}et $q = 9$ pour Eu^{3+}) sont cohérentes avec les données de la littérature [7]. En effet, dans cet article, ils est précisé que, pour les ions de terres rares en solution, le nombre de molécules d'eau dans la sphère de solvatation vaut 9 pour la série La-Nd et 8 pour celle de Tb-Lu.

Cette étude permet de montrer que beaucoup plus de molécules d'eau sont présentes dans la sphère de solvatation de l'ion trivalent lorsqu'il est sous forme d'ion libre que lorsqu'il est sous

	Eu^{3+}	Tb^{3+}
τ_{H2O}	0,113 ms	0,392 ms
τ_{D2O}	3,125 ms	1,099 ms
q	9	8

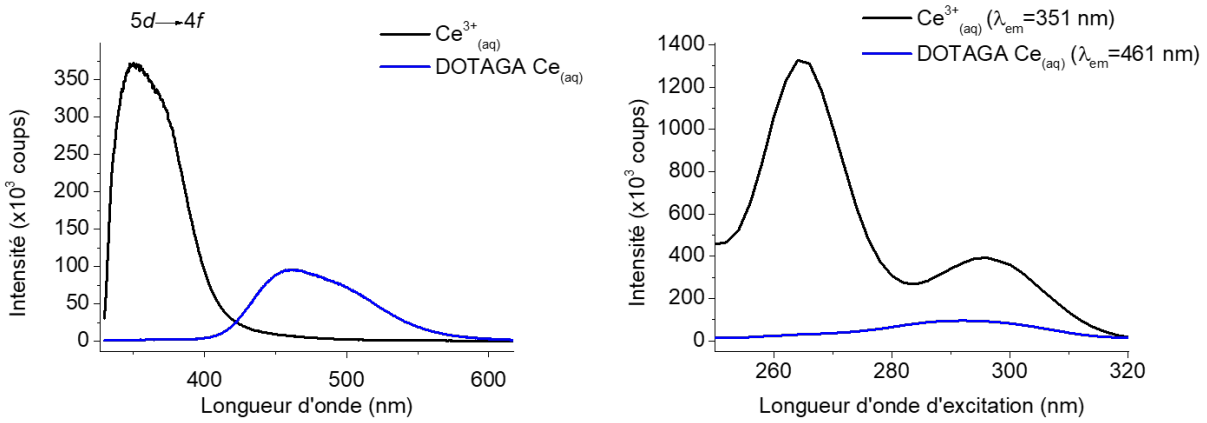
TABLEAU *III.5* : Calcul de q pour Eu^{3+} et Tb^{3+}

forme de complexe. La diminution de la quantité de molécules d'eau dans la sphère de coordination explique l'augmentation de la luminescence, ce qui est cohérent avec la bibliographie [134, 135].

2.2. Terre rare présentant une transition autorisée par les règles de sélection (cérium)

Le cérium présente une transition $5d - 4f$, autorisée selon les règles de sélections. Son comportement sera donc assez différent de celui des autres terres rares.

En effet, comme la transition n'est pas uniquement intra-$4f$, elle est très sensible à l'environnement. Cela signifie que la position et l'intensité de la bande de photoluminescence dépend énormément des molécules à proximité de cet ion. La figure III.23a montre que le cérium présente une bande large de luminescence et que la longueur d'onde du maximum d'intensité est très différente pour le Ce^{3+}sous forme de complexe et sous forme d'ion libre (respectivement 460 nm et 360 nm). Ce décalage s'explique par l'effet du champ local. En effet, dans l'article de Zheng et al. [136], les auteurs constatent un décalage d'environ 100 nm de la bande d'émission vers le rouge entre l'ion Ce^{3+} libre dans l'éthanol et l'ion Ce^{3+} complexé par un ligand tripodal polybenzimidazole. Cela indique un effet significatif du champ de ligand sur les orbitales $5d$ de l'ion Ce^{3+}.



(a) *(b)*

FIGURE *III.23* : Spectres *(a)* d'émission ($\lambda_{exc} = 292$ nm) et *(b)* d'excitation du Ce^{3+} libre et du DOTAGA Ce en solution aqueuse ($c = 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1}, $\tau_{ac} = 0,2$ s, FWHM = 5 nm)

De plus, comme cette transition est autorisée, le cérium est plus facile à exciter et son intensité d'émission est beaucoup plus intense que pour les autres lanthanides. En effet, le Ce^{3+} libre présente une intensité maximale à 1300×10^3 coups contre 40×10^3 coups pour le Tb^{3+}.

La figure III.23b montre que le cérium émet plus sous forme d'ion libre ($I_{max} \approx 1300 \times 10^3$ coups) que sous forme de complexe ($I_{max} \approx 100 \times 10^3$ coups). Cela peut s'expliquer de deux

manières :

— Le DOTAGA absorbe une partie de la lumière incidente et ne la transmet que partiellement à l'ion de terre rare.
— Le transfert énergétique se fait de l'ion lanthanide vers le ligand compte tenu de la proximité en énergie de l'émission de Ce^{3+} et de l'absorption du ligand.

Cependant, l'intensité de luminescence émise par le DOTAGA Ce est du même ordre de grandeur que celle des complexes à base de terbium et d'europium et elle est donc suffisante pour que ce complexe soit greffé sur le substrat.

Tous les complexes de lanthanides synthétisés sont luminescents et, dans le cas où les transitions observées sont interdites (pour Tb, Eu, Yb et Nd), leur émission est plus importante que dans le cas des ions libres. Des études de temps de vie, de photoluminescence d'excitation et d'absorption UV-visible ont permis de montrer que cette augmentation de l'intensité lumineuse est due à la fois à un écrantage par le DOTAGA, mais aussi à une sensibilisation par le ligand excepté pour le néodyme.
Dans le cas où la transition observée est autorisée (cérium), l'intensité lumineuse est plus faible sous forme de complexes que sous forme d'ions libres. Des explications possibles sont que le DOTAGA absorbe l'énergie lumineuse et ne la transmet pas au cérium ou que le cérium transfère une partie de son énergie au DOTAGA.

Conclusion

Dans cette partie, il a été choisi de réaliser la synthèse du DOTAGA au laboratoire. Cependant, le ligand ainsi fabriqué présente une bande d'émission dans le bleu assez importante qui est probablement due à une impureté. Comme cette luminescence peut être problématique pour les études optiques envisagées, les complexes de DOTAGA Ln sont synthétisés avec du DOTAGA commercial, qui présente également une luminescence dans le bleu mais nettement moins intense.

Des solutions de complexes de concentration connue (c= 5×10^{-3} mol.L^{-1}) sont alors préparées et étudiées par photoluminescence d'émission et d'excitation et par spectroscopie UV-visible afin de comprendre le mécanisme d'excitation des ions de terres rares lorsqu'ils sont complexés.

Dans le cas des terres rares présentant une transition interdite, ces études ont montré que, après complexation par le DOTAGA, les ions lanthanides sont toujours actifs et que leur luminescence est accrue. Les mesures de PLE et d'UV-visible indiquent que cette augmentation est due à deux propriétés du DOTAGA :

— **Sensibilisation :** le ligand capte l'énergie lumineuse et la transfère au lanthanide si celui-ci présente un niveau proche en énergie d'une transition du DOTAGA.
— **Écrantage :** le DOTAGA protège les ions de terres rares des molécules désactivatrices comme l'eau en occupant tous les sites de coordinations sauf un.

Dans le cas du DOTAGA Ce, comme la transition est autorisée, les effets sensibilisateur et d'écrantage ne sont que peu visibles et il semblerait qu'il y ait une diminution de la lumière transmise à l'ion de terre rare ou un rétro-transfert d'énergie de l'ion vers le ligand. De plus, un fort décalage vers le rouge du maximum de luminescence est observé entre le Ce^{3+} sous forme d'ion libre et sous forme de complexe, ce qui indique un effet important du champ local sur les orbitales 5*d*.

Cependant, tous les complexes synthétisés émettent. Il est donc possible de les greffer sur un substrat afin d'obtenir un échantillon luminescent.

Chapitre IV

Élaboration et caractérisation optique de complexes de lanthanides greffés sur silicium plan

Sommaire

1. Protocole d'élaboration d'un système à base de terbium 92
1.1. Oxydation du silicium 92
1.2. Fonctionnalisation des substrats oxydés 93
1.2.1. Présentation de la réaction 93
1.2.2. Caractérisation de la couche d'aminosilane 94
1.2.2.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge 94
1.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence 96
1.3. Greffage des complexes : cas du terbium 96
1.3.1. Protocole 96
1.3.2. Caractérisations 98
2. Amélioration des différentes étapes 99
2.1. Oxydation 99
2.2. Fonctionnalisation des substrats oxydés 101
2.2.1. Modification de la qualité du film d'aminosilane 101
2.2.2. Augmentation de la quantité d'aminosilane fixée à la surface . . 103
2.2.2.1. Ajout d'une étape de pré-fonctionnalisation 103
2.2.2.2. Modification du temps de réaction 104
2.3. Greffage 105
2.4. Protocole 106
3. Étude des autres terres rares 107
3.1. Transition intra-$4f$ 107
3.2. Transition $5d - 4f$: cas du cérium 110
4. Couplages 112
4.1. Couplage par down-conversion 113
4.1.1. Down-conversion par étape : co-greffage DOTAGA Tb - DOTAGA Yb 113
4.1.2. Down-conversion coopératif : co-greffage DOTAGA Ce - DOTAGA Yb 116

4.2. Couplage par down-shifting : greffage du complexe de néodyme sur des nanostructures 116

Introduction

Ce chapitre est consacré à la mise en place d'un protocole optimisé de greffage des différents complexes sur des substrats de silicium plan. Par rapport aux applications potentielles de capteurs en phase gaz à bas coût, il est décidé de greffer les complexes de DOTAGA Ln sur un substrat de silicium plan dans un premier temps. En effet, la stabilité, l'abondance et le faible coût du silicium en font un matériau fortement intéressant.

Cependant, le silicium est un substrat inorganique et fixer un complexe de lanthanide à sa surface n'est pas immédiat. Il est souvent nécessaire d'insérer une couche intermédiaire faisant le lien entre ces deux éléments. Les molécules d'aminosilane peuvent remplir ce rôle car elles présentent une fonction siloxane pouvant réagir avec les silanols présents à la surface de la silice et une extrémité amine capable de coupler avec la fonction acide carboxylique du complexe. L'étape permettant de fixer la molécule lien est appelée fonctionnalisation de la surface.

Afin qu'il soit possible de fixer l'aminosilane sur le substrat, il est nécessaire que celui-ci présente des fonctions réactives (silanol) à sa surface. Lorsqu'il est mis à l'air, une couche d'oxyde natif inhomogène se forme à la surface du silicium [137]. L'inhomogénéité de cette couche peut être délétère pour la reproductibilité des expériences et il est courant de s'en affranchir. Une fois cette couche enlevée, le silicium ne présente plus de silanols à sa surface. Pour les reformer, il est nécessaire de l'oxyder. Cela permet d'obtenir une couche d'oxyde propre, stable et d'épaisseur contrôlée. Celle-ci, grâce à l'eau présente dans l'atmosphère, se couvre naturellement de fonctions silanol pouvant réagir avec l'aminosilane.

Des protocoles d'oxydation du silicium et de fonctionnalisation de la surface oxydée sont développés afin de pouvoir greffer les complexes et obtenir les échantillons les plus luminescents et reproductibles possibles (cf. figure IV.1).

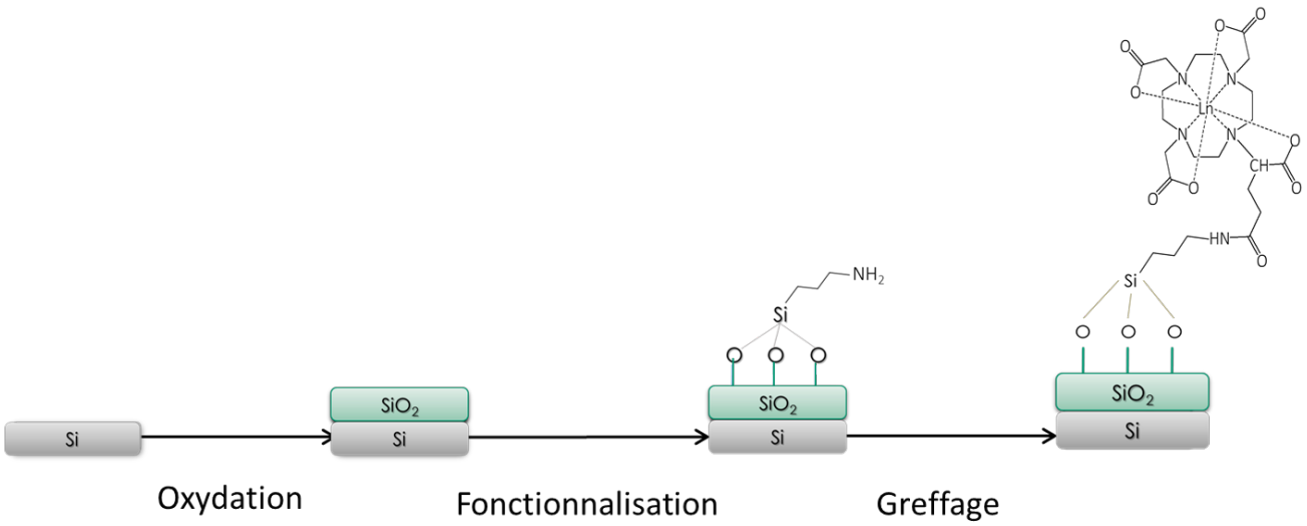


FIGURE *IV.1* : Différentes étapes de l'élaboration des échantillons

La première partie du travail de mise au point des protocoles est d'optimiser les différentes étapes de préparation de la surface. Suite aux développements de ces étapes, le greffage du complexe de Tb est testé pour ensuite généraliser aux différents complexes de Ln.

1. Protocole d'élaboration d'un système à base de terbium

1.1. Oxydation du silicium

Plusieurs protocoles existent et sont utilisés pour oxyder les substrats de silicium. Parmi ceux-ci, l'oxydation à l'ozone (O_3) possède plusieurs avantages. En effet, en plus de diminuer le risque de migration de dopant, l'ozone permet d'oxyder des échantillons sensibles car il est possible de travailler à basse température. L'ozone est moins dangereux pour l'environnement que d'autres oxydants comme NO_2 et N_2O car, en le chauffant, il se décompose en dioxygène. Une photo-oxydation similaire à celle par l'ozone faite par le dioxygène nécessite des photons de haute énergie (>7,2 eV), ce qui augmente le risque de défauts à l'interface.

Cette oxydation est réalisée grâce à un nettoyeur ozone par UV *Procleaner™Plus* de BioForce Nanoscience (virginie, USA) avec l'aide de Jérémy Mallet (LRN, Reims). Une source de lumière UV à faible pression en mercure produit une excitation à 185 et 254 nm (ratio $\approx$ 1 : 10) [138]. Celle-ci permet de casser les molécules de dioxygène apportées par un flux d'oxygène afin de former de l'ozone (O_3). La concentration d'ozone générée ne dépasse pas les 2,25 ppm. Afin d'éviter toute formation de défauts sur le silicium à cause des UVs, le générateur d'ozone se trouve en dehors du four d'oxydation. Le substrat est posé dans l'ozonateur, sur une plaque chauffante afin d'accélérer la réaction d'oxydation.

Avant de réaliser cette oxydation, le substrat de silicium doit être nettoyé. Afin d'enlever toutes les molécules organiques qui pourraient être fixées à la surface, il est lavé à l'acétone. Pour retirer la couche de silice native, qui se forme lorsque le silicium est mis à l'air et qui est inhomogène, le substrat est mis dans un bécher contenant une solution tampon d'acide fluorhydrique (HF) et de fluorure d'ammonium (NH_4F) dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes. Le substrat ainsi nettoyé est ensuite placé dans une enceinte contenant de l'ozone et il est chauffé à 150 °C pendant 5 minutes.

La couche de silice ainsi formée est caractérisée par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Sur la figure IV.2, les spectres avant (en noir) et après (en rouge) nettoyage au HF et oxydation à l'ozone sont présentés. Il est possible de voir que la bande associée à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si est présente dans les deux cas à 1108 cm^{-1} et qu'elle est plus intense dans le cas de la silice native. Cette bande d'absorption traduit la présence d'atomes d'oxygène interstitiels.

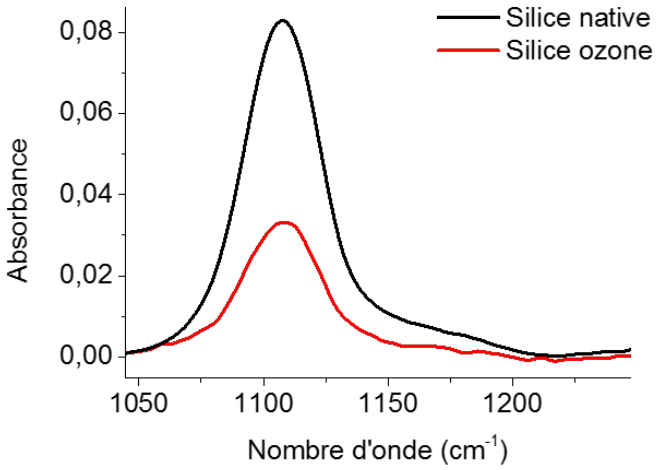


FIGURE *IV.2* : Spectres d'absorption infrarouge de la couche de silice native et de la couche de silice formée à l'ozone

Pour connaître l'épaisseur de ces couches de silice, des mesures d'ellipsométrie sont réalisées. La couche de silice native a une épaisseur plus importante (4 nm ±10%) que celle synthétisée à l'ozone (3 nm ±10%). La présence de défauts dans la silice peut entraîner une bande d'émission dans le bleu. Cependant, des mesures de photoluminescence montrent qu'aucune luminescence n'est visible pour les échantillons élaborés par oxydation à l'ozone.

L'oxydation à l'ozone permet d'obtenir une couche de silice, mais celle-ci ne présente pas, a priori, de fonctions silanol (-Si-OH) à sa surface. La formation de ces fonctions se fait lors de la mise en contact du substrat avec l'air. En effet, l'eau présente dans l'atmosphère hydrate la silice formant des fonctions silanol à la surface. Cependant, sur les échantillons synthétisés, la signature à 3400 cm^{-1} n'est pas observée en spectroscopie d'absorption infrarouge [139], ce qui indique que les fonctions silanol sont présentes en faible quantité. Une fois cette étape d'oxydation réalisée, le substrat est prêt à être fonctionnalisé.

1.2. Fonctionnalisation des substrats oxydés

1.2.1. Présentation de la réaction

Le greffage de complexes sur un substrat inorganique est une étape compliquée qui nécessite de recouvrir la surface du support de fonctions organiques. Cette étape, appelée fonctionnalisation, est indispensable à l'élaboration de matériaux hybrides. Le DOTAGA Ln synthétisé présente une fonction acide carboxylique libre, qui peut former, lorsqu'elle réagit avec une amine (-NH_2), une fonction amide (-CONH-). Celle-ci permet de lier de façon covalente les deux réactifs. Pour couvrir la surface de fonctions amine libres, il est nécessaire d'utiliser une molécule présentant en plus de la fonction amine, une fonction qui peut se fixer à la silice, comme une fonction silanol. Une molécule présentant une fonction amine et au moins une fonction silane est appelée aminosilane. Le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) est le plus connu et utilisé de cette famille. En effet, sa fixation covalente sur des substrats de silicium a été très étudiée [104, 105, 106, 107].

Cette réaction se fait en deux étapes [104, 105], comme illustré sur la figure IV.3 :

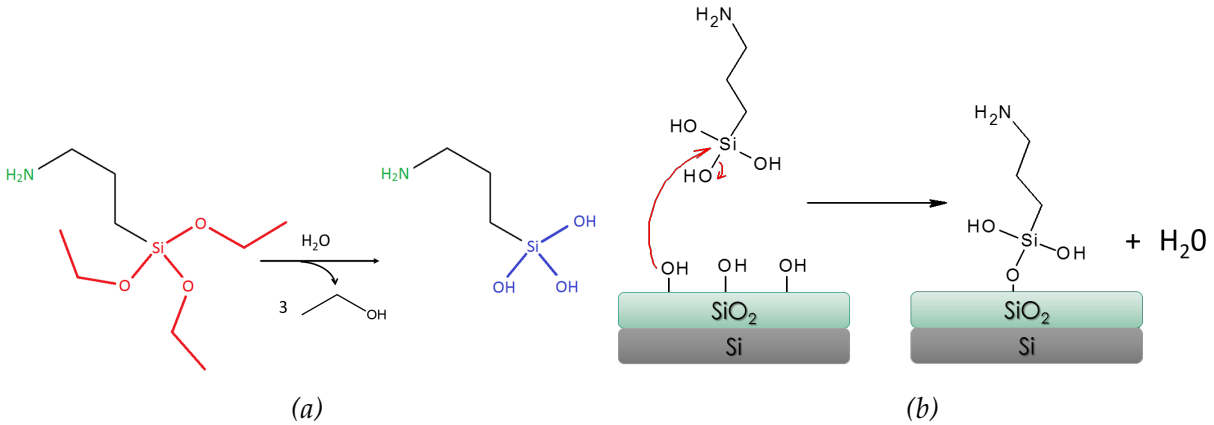


FIGURE *IV.3* : Étapes de la fonctionnalisation par le 3-aminopropyltriéthoxysilane *(a)* hydrolyse en 3-aminopropylsilane-triol et *(b)* condensation du 3-aminopropylsilane-triol

— **Hydrolyse des groupements éthoxys :** le siloxane (en rouge) est transformé en silanol (en bleu) et il y a libération de molécules d'éthanol. Cette étape est permise par la présence d'eau adsorbée à la surface du substrat de silicium (cf. figure IV.3a).

— **Condensation des silanols :** Les silanols réagissent entre eux afin de former des polysiloxanes. Les silanols qui réagissent sont ceux du 3-aminopropylsilanetriol ou ceux libres à la surface du substrat de silicium (cf. figure IV.3b).

L'APTES présente une fonction amine qui rend la réaction complexe car elle peut donner lieu à des liaisons hydrogène ou des interactions électrostatiques avec les silanols.

Pour réaliser cette réaction, des substrats de silicium d'environ 1 cm^2 sont placés dans un erlenmeyer où 20 mL de toluène anhydre puis 10 mL d'APTES sont ajoutés. La solution est agitée pendant 5 jours à température ambiante et passée au bain à ultrasons 3 fois par jour. Après cela, les échantillons sont passés 2 fois dans le bac à ultrasons pendant 1 minute dans de l'acétone afin de retirer les molécules faiblement liées.

1.2.2. Caractérisation de la couche d'aminosilane

Afin de vérifier la bonne fixation des molécules d'aminosilane sur le substrat, des mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge et de photoluminescence sont réalisées.

1.2.2.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge

La figure IV.4 montre le spectre d'absorption IR mesuré sur un échantillon présentant une couche d'aminosilane avec comme ligne de base le spectre du substrat avant cette étape. L'at-

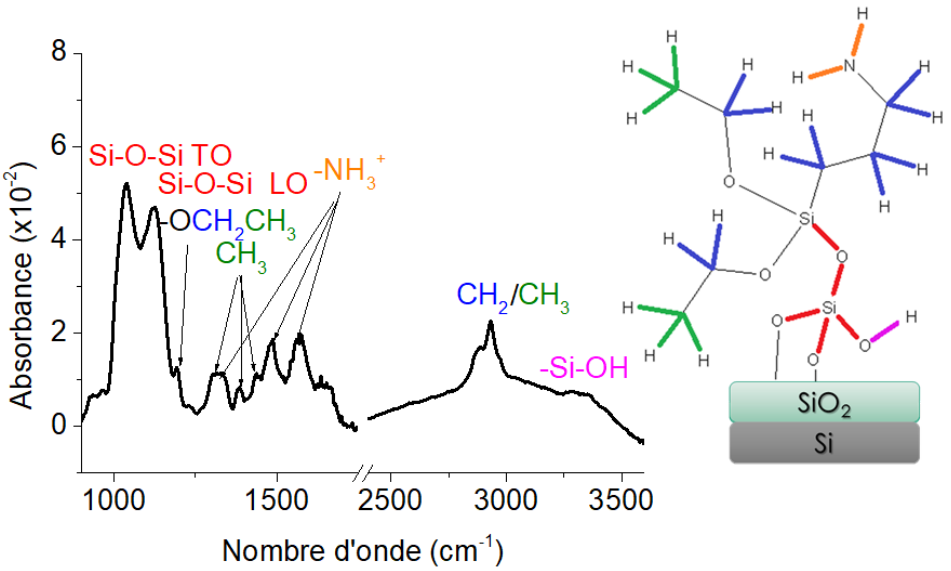
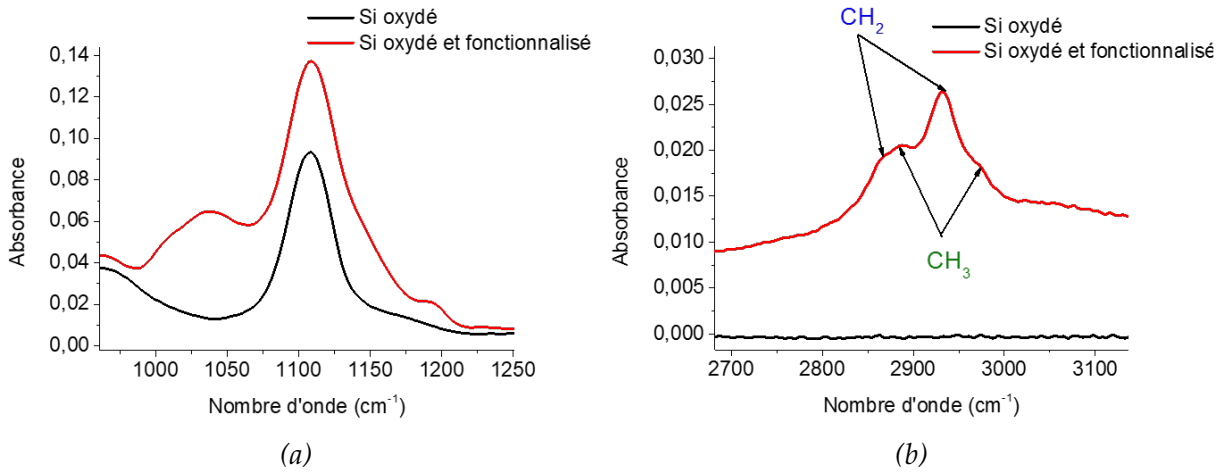


FIGURE *IV.4* : Spectre d'absorption infrarouge de la couche d'aminosilane

tribution des bandes d'absorption est présentée dans le tableau IV.1. Le spectre montre que les bandes caractéristiques des liaisons Si-O-Si sont plus importantes après fonctionnalisation (cf. figure IV.5a). Les liaisons N-H de la fonction amine (-NH_2, en orange) peuvent être observées à 1337, 1485 et 1585 cm^{-1}. Le spectre d'absorption IR permet de conclure sur la présence de la couche d'aminopropylsilane et renseigne sur la qualité de l'hydrolyse des groupements éthoxys de celle-ci. En effet, la bande d'absorption IR due aux fonctions $-OCH_2CH_3$ à 1194 cm^{-1} traduit la présence de pattes éthoxys non hydrolysées. De plus, le zoom présenté sur la figure IV.5b permet d'observer les bandes associées aux vibrations des fonctions $-CH_2$ et $-CH_3$. Or, comme les fonctions CH_3 sont présentes uniquement sur les pattes éthoxys, si l'intensité de cette bande est faible, ce qui est le cas ici, cela indique une bonne hydrolyse des pattes éthoxys et donc un film

σ (cm $^{-1}$)	Liaison	Mode
1034	Si-O-Si	Élongation transversale optique
1134	Si-O-Si	Élongation longitudinale optique
1194	$SiO\text{-}CH_2CH_3$	Cisaillement
1305	CH_2	Agitation
1337	NH_2	
1388	CH_3	Déformation symétrique
1434	CH_3	Déformation asymétrique
1485	NH_3^+	Déformation symétrique
1585	NH_2	Cisaillement
2876	CH_2	Élongation symétrique
2886	CH_3	Élongation symétrique
2933	CH_2	Élongation asymétrique
2977	CH_3	Élongation asymétrique
≈3400	SiO−H	Élongation

TABLEAU *IV.1* : Attribution des bandes d'absorption infrarouge [104, 110, 140, 141]



(a) *(b)*

FIGURE *IV.5* : Zoom du spectre d'absorption infrarouge du substrat de silicium oxydé à l'ozone avant (noir) et après (rouge) fonctionnalisation sur les vibrations *(a)* d'élongation des liaisons Si-O-Si et *(b)* des liaisons C-H de CH_2 et de CH_3

de bonne qualité. Les deux bandes vers 3400 cm^{-1} indiquent la présence de silanols réalisant des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau ou avec des fonctions amine [139].

1.2.2.2. Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence

Des mesures de photoluminescence sur les échantillons à différentes étapes de la synthèse ont permis de mettre en évidence une forte émission dans le bleu ($I_{max} \approx 11 \times 10^3$ coups à 454 nm) de la couche d'aminosilane (cf. figure IV.6).

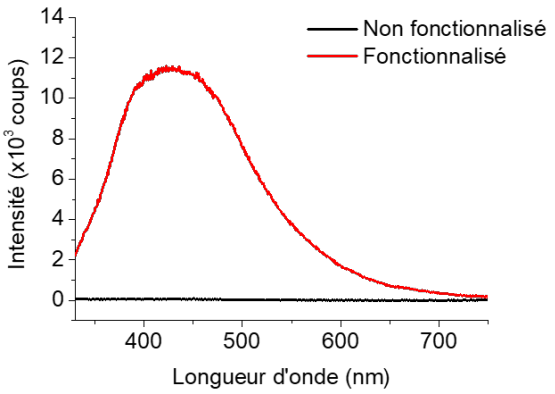


FIGURE *IV.6* : Spectre de photoluminescence d'un substrat fonctionnalisé ou non ($\lambda_{exc} = 300$ nm, $\tau_{ac} = 1$ s, FWHM = 5 nm)

Cette luminescence est probablement causée par des défauts de la silice à l'interface avec la couche d'aminosilane [142]. Elle peut être problématique pour vérifier le greffage des complexes de cérium, dont l'émission est également une bande large dans le bleu. Elle posera moins de problèmes pour les autres lanthanides dont l'émission est sous forme de bandes fines. Une fois l'étape de fonctionnalisation réalisée, la surface du substrat présente des fonctions amine libres où il est possible de greffer le complexe.

1.3. Greffage des complexes : cas du terbium

1.3.1. Protocole

Pour former une liaison amide entre l'aminosilane et le complexe, il est nécessaire d'activer la fonction acide carboxylique libre du complexe. Pour cela, des molécules facilitant cette réaction doivent être utilisées. Celles-ci, appelés agents acylants, peuvent être fabriquées à part ou être générées in-situ. Cette seconde technique est choisie afin de réaliser la réaction en une seule étape [103]. Le composé utilisé pour générer l'agent acylant est le 2-(1H-Benzotriazole-1-yl)-1,1,3,3-Tetramethyluronium Tetrafluoro Borate (TBTU) [143]. L'activation de la fonction acide carboxylique se fait par formation d'un ester.

Le schéma réactionnel est décrit dans la figure IV.7. La première étape **(1)** est la déprotonation de la fonction acide carboxylique par la base (N,N-Diisopropyléthylamine ou DIPEA, en rouge). Ensuite, l'agent acylant (TBTU, en vert) réagit avec la fonction carboxylate en deux étapes (**(2)** et **(3)**) afin de former un bon groupe partant. Ainsi, lors de la dernière étape **(4)**, l'amine réagit avec la fonction carboxylique modifiée pour former la liaison amide permettant la fixation covalente du complexe à la surface du substrat.

Le greffage du complexe se fait sous atmosphère inerte (Ar). Pour avoir des échantillons comparables, plusieurs substrats fonctionnalisés sont placés dans un erlenmeyer. Cependant, pour ne

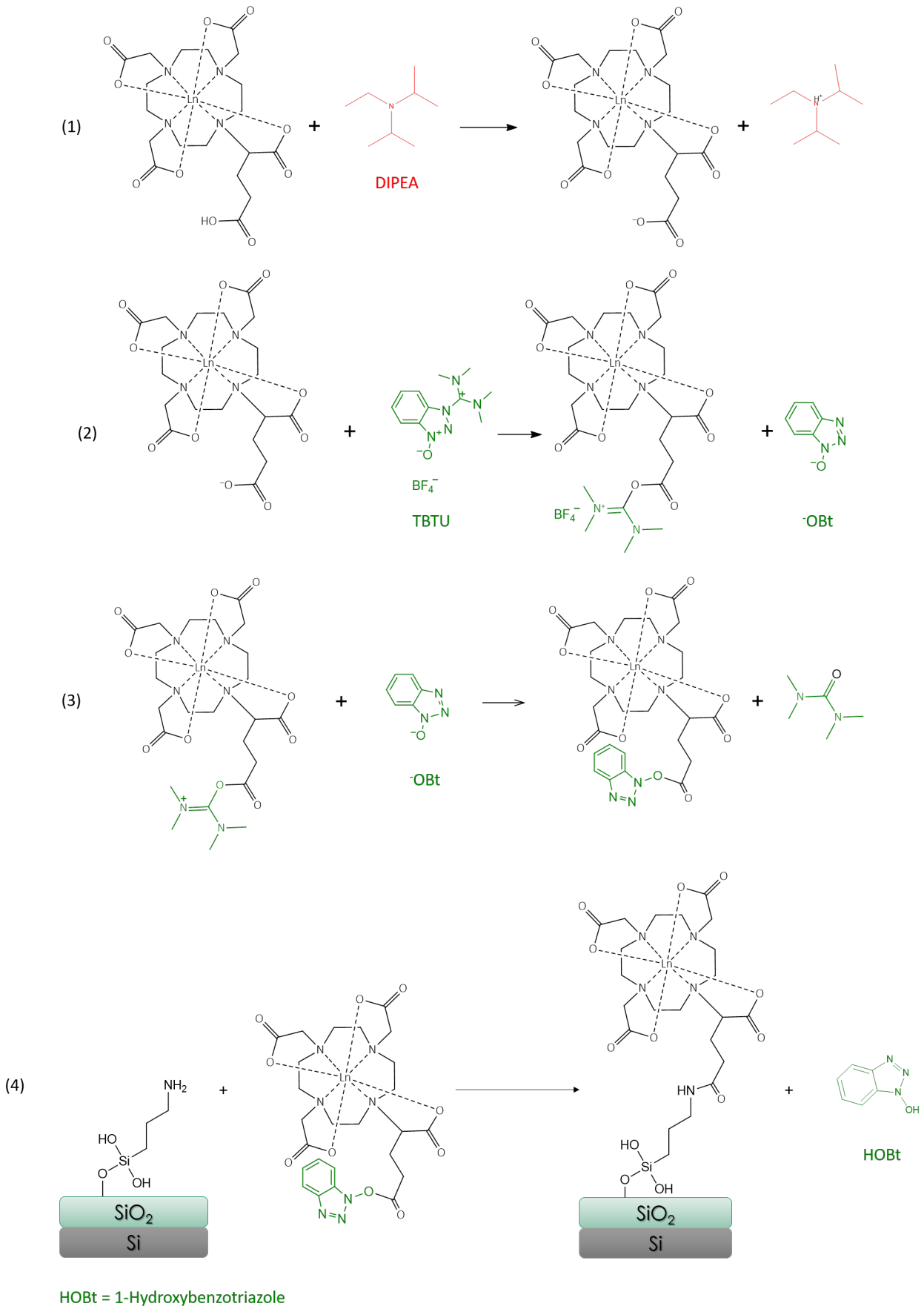


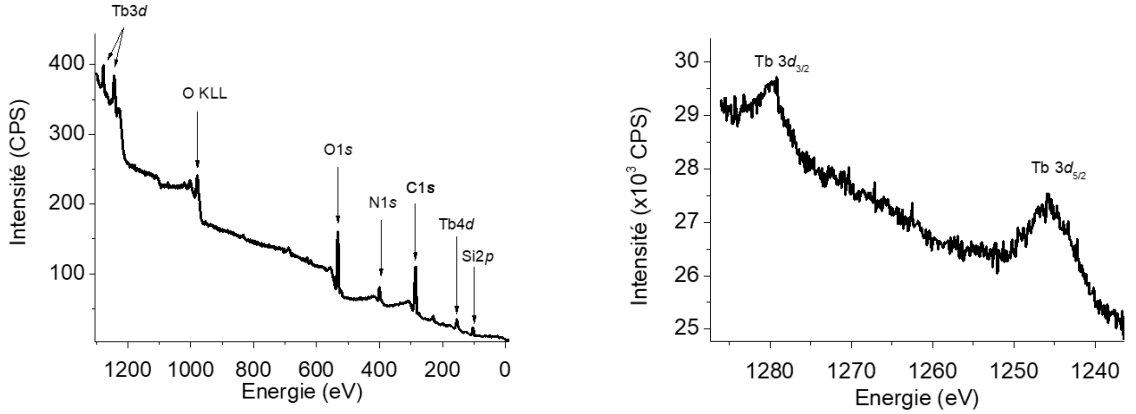
FIGURE *IV.7* : Mécanisme du greffage du complexe de lanthanide sur la surface fonctionnalisée

pas qu'il se chevauchent, leur nombre est fixé à 5. Puis, 1 équivalent de complexes (env. 150 mg, $c = 1,8$ mmol.L^{-1}), puis 5 éq. de TBTU (env. 210 mg) et enfin 5 éq. de base (DIPEA, env. 62 µL) sont ajoutés dans 25 mL de solvant anhydre (diméthylformamide ou DMF). Le mélange est agité pendant 3 à 5 jours à température ambiante. Les échantillons sont ensuite rincés à l'acétone et séchés.

1.3.2. Caractérisations

En spectroscopie d'absorption infrarouge, il n'est pas possible d'observer la signature du complexe car celui-ci est présent en trop faible quantité. En effet, a priori, seule une monocouche de complexes est présente, car les molécules de DOTAGA Tb ne peuvent se lier de façon covalente qu'aux fonctions amine présentes à la surface de l'échantillon et les molécules seulement physisorbées sont éliminées par l'étape de rinçage. Il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes plus sensibles que l'infrarouge pour caractériser ces échantillons.

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une technique très précise qui permet de connaître la composition en surface et donc de vérifier la présence des complexes de terbium sur l'échantillon. Sur la figure IV.8a, le spectre XPS d'un échantillon fonctionnalisé et greffé est présenté. Sur celle-ci, les bandes dues à différents photoélectrons arrachés aux couches Si2p (102 eV), Tb4d et Tb3d (141 eV et 1242-1276 eV), C1s (285 eV), N1s (401 eV), O1s et O KLL (533 et 980 eV) sont observées [122, 144, 145]. Cela indique que ces différents éléments (Si, N, O, C et Tb) sont bien présents sur l'échantillon. Toutefois, il n'est pas possible de réaliser de quantification pour connaître la proportion de ces éléments. En effet, la couche organique formée est très fragile ; il n'est pas possible de décaper avec de l'argon la surface avant la mesure XPS. Ainsi, l'échantillon contient probablement des impuretés à sa surface présentant des atomes C, N ou O, qui sont également les atomes constituant l'aminosilane et le DOTAGA.



(a) *(b)*

FIGURE *IV.8* : Spectres XPS du DOTAGA Tb greffé *(a)* complet et *(b)* des transitions Tb3d (Al Kα 1487 eV)

La figure IV.8b permet de mettre en évidence les bandes à 1242 et 1276 eV dues aux photoélectrons issus de la couche 3d. Cette contribution présente deux bandes à cause du couplage spin orbite. La bande à 1242 eV est attribuée aux niveaux $3d_{5/2}$ et celle à 1276 eV aux $3d_{3/2}$. Celles-ci indiquent la présence de terbium sur le substrat. Pour vérifier que la bande à 150 eV est bien due au niveau 4d du terbium et non au 2s du silicium, des mesures d'XPS résolues en angle sont réalisées [113]. Lorsque l'angle incident est très faible, seule la couche de surface est sondée. Ainsi, en diminuant cet angle il est possible de voir uniquement le signal 4d de Tb et donc de ne sonder que la couche APS/DOTAGA. La présence des transitions des niveaux 3d et

4*d* du terbium indique que celui-ci est bien présent et la position de ces bandes confirme que son état d'oxydation est bien +III. Les mesures d'XPS résolues en angle ont également permis d'obtenir un ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de terbium, qui est de l'ordre de 2,5 nm. En effet, il est possible de retrouver l'épaisseur de la couche lorsque l'angle à partir duquel le signal du terbium disparaît est connu. Cette épaisseur est compatible avec la formation d'une monocouche de DOTAGA Tb sur la surface. En effet, en assimilant le DOTAGA à une molécule semblable dont la structure cristalline a été étudiée [75], il est possible de déduire que les 2 atomes d'oxygène portés par deux fonctions carboxylate opposées sur le ligand sont séparés d'environ 1,2 nm. De plus, la longueur du lien ($SiOSiCH_2CH_2CH_2N$) est d'environ 1 nm [146], ce qui donne une épaisseur proche des 2,5 nm obtenus par l'XPS résolue en angle.

L'XPS permet de conclure sur la présence des ions Tb^{3+}, mais il est également nécessaire de vérifier que ceux-ci émettent.

Les spectres de PL, sous excitation à 260 nm, sont représentés dans la figure IV.9. Sur ceux-ci, une bande large avec un maximum vers 460 nm, due à l'émission de la couche d'aminosilane et du DOTAGA synthétisé, est visible. Il est également possible d'y voir les bandes plus fines, caractéristiques de l'émission du terbium. Cela signifie que, même si seule une monocouche de complexes de terbium est greffée sur l'échantillon fonctionnalisé, une luminescence significative de Tb^{3+} est observée.

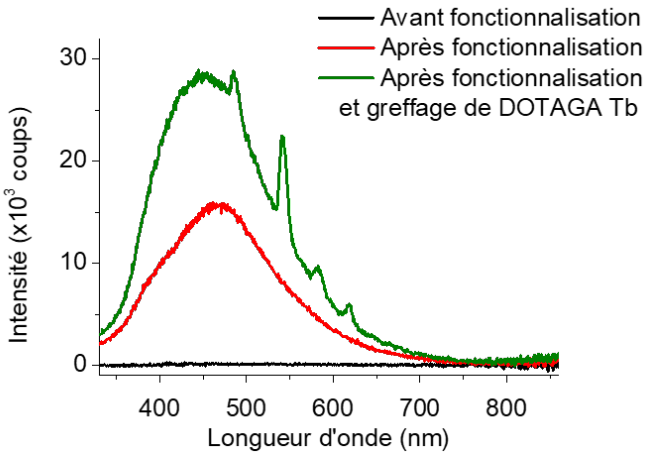


FIGURE *IV.9* : Spectres de photoluminescence de l'échantillon à différentes étapes de synthèse (DOTAGA Tb, ligand synthétisé, $\lambda_{exc} = 260$ nm, $\tau_{ac} = 1$ s, FWHM = 5 nm)

Les étapes de fonctionnalisation et de greffage ont permis de fabriquer un échantillon présentant les bandes d'émission caractéristiques du terbium. Cependant, la bande d'émission due à la couche d'aminosilane et au DOTAGA est très visible et pourrait poser problème pour l'étude optique des échantillons contenant du cérium. Afin d'améliorer les propriétés optiques des échantillons, les conditions de synthèse ont été modifiées.

2. Amélioration des différentes étapes

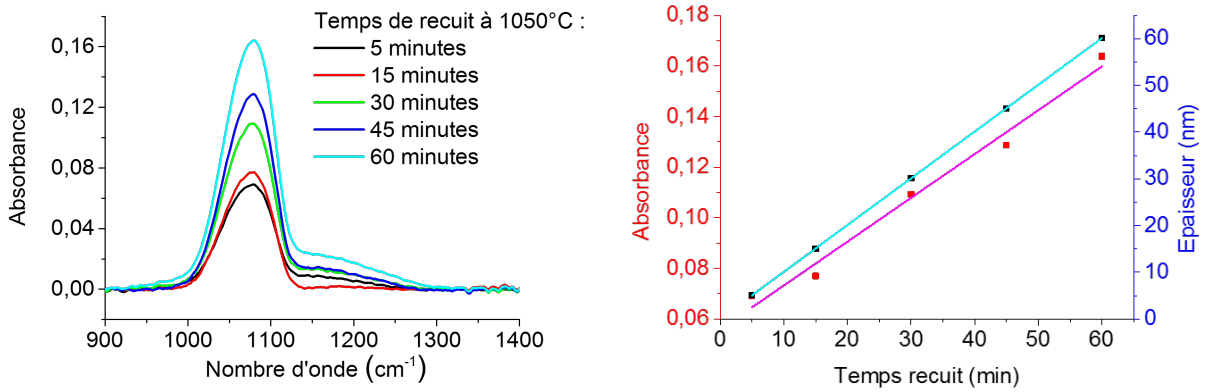
2.1. Oxydation

L'oxydation à l'ozone est intéressante car elle permet de former une couche très fine d'oxyde. Cependant, la silice peut également être réalisée en exposant le silicium à une atmosphère contenant du dioxygène et de l'eau à haute température (supérieure à 800 °C) afin d'obtenir une oxy-

dation rapide et d'épaisseur contrôlée [147]. Cette technique est pertinente car elle est plus utilisée que celle à l'ozone dans l'industrie du silicium et de la microélectronique.

Avant d'être oxydés, les substrats de silicium sont mis dans un bac à ultrasons pendant 10 min dans l'éthanol puis 10 min dans l'acétone afin d'enlever toutes les impuretés présentes à leur surface. Les échantillons sont alors recuits à 1050 °C pendant des temps variables. Cette température est atteinte par une rampe de chauffe à 10 °C.min^{-1} puis la descente en température se fait dans le four. La caractérisation de la couche d'oxyde est obtenue par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (cf. figure IV.10a). Le spectre présente une bande d'absorption à 1078 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison Si-O-Si. L'intensité de cette bande d'absorption augmente avec le temps de recuit.

L'épaisseur de la couche d'oxyde formée est ensuite mesurée par ellipsométrie. Celle-ci varie proportionnellement avec le temps de recuit. Elle passe de 24 nm (±10%) pour un recuit de 5 minutes à 57 nm (±10%) pour 60 minutes (cf. tableau IV.2 et figure IV.10b). L'intensité de la bande à 1078 cm^{-1} varie également proportionnellement à cette épaisseur. Dans la bibliographie, dans une atmosphère d'oxygène sec à un bar, un recuit d'une heure à 1000 °C permet de former une couche d'oxyde d'environ 70 nm [147]. Cela est un peu plus important que l'épaisseur obtenue ici (57 nm±10%). En effet, dans l'article, l'atmosphère contient uniquement de l'oxygène alors qu'ici, le recuit est fait à l'air ambiant qui contient environ 20% d'O_2, mais qui contient également un peu d'eau (humidité relative : 65-75%). Cependant, l'ordre de grandeur et cohérent.



(a) *(b)*

FIGURE *IV.10* : Évolution de l'épaisseur de la couche de silice et de l'absorbance infrarouge en fonction du temps de recuit à 1050 °C *(a)* spectres d'absorption infrarouge et *(b)* comparaison de l'épaisseur de la couche de silice et de l'absorbance du pic à 1078 cm^{-1}

Temps (min)	0	5	15	30	45	60
Épaisseur (nm)	4	24	29	39	43	57

TABLEAU *IV.2* : Épaisseur de SiO_2 des substrats de silicium oxydés thermiquement mesurée par ellipsométrie (±10%)

Le recuit à 1050 °C permet donc de former une couche d'oxyde d'épaisseur contrôlée. De plus, des mesures de photoluminescence permettent de montrer que les échantillons ne présentent pas d'émission dans le bleu qui peut être créée par des défauts de la silice. Pour la suite, un recuit de 15 minutes est choisi afin d'avoir une épaisseur de silice suffisante.

2.2. Fonctionnalisation des substrats oxydés

La méthode de fonctionnalisation décrite dans la section 1.2. permet d'obtenir des échantillons présentant la luminescence du terbium, mais une bande large d'émission dans le bleu est également visible. De plus, le temps de synthèse est long (5 jours) et il peut être intéressant de le réduire pour faciliter l'élaboration de l'échantillon. Pour diminuer l'intensité de la bande d'émission dans le bleu et le temps de synthèse, une autre méthode, proposée par Pasternack et al., est utilisée [104]. Le protocole est le suivant :

Afin d'augmenter la quantité de silanols en surface, les substrats sont trempés 5 h dans une solution piranha, préparée en mélangeant 7 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4, 95%) et 3 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2, 30%). Puis, pour former la couche d'aminosilane, ils sont placés dans un erlenmeyer sous argon dans une solution d'APTES dans le toluène anhydre (2% en volume). Puis la solution est agitée 24 h (ou 48 h) à 70 °C et est placée dans un bac à ultrasons dans le toluène entre 0 et 10 minutes.

Afin de comprendre l'intérêt de l'étape de trempage dans une solution piranha et d'étudier l'effet des conditions de synthèse (température et temps de réaction), différents échantillons sont élaborés en faisant varier ces paramètres pour vérifier leur effet sur le spectre de photoluminescence de l'échantillon.

2.2.1. Modification de la qualité du film d'aminosilane

L'effet de la température de réaction a été beaucoup étudié [104, 148], il a été montré qu'en plus d'accélérer la réaction, de meilleurs résultats (molécules mieux attachées, film de meilleure qualité) sont obtenus en préchauffant la solution d'APTES à 70 °C avant d'introduire les substrats. Ces études montrent que, pour une fonctionnalisation à température ambiante dans une solution d'APTES à 2% dans le toluène anhydre, la saturation est atteinte après 33 h, alors qu'à 70 °C elle l'est au bout de 7h30.

D'après la bibliographie, lorsque que la fonctionnalisation est réalisée à température ambiante, il reste des groupements éthoxys non hydrolysés et donc des endroits où l'organosilane n'est pas fixé à la surface, ce qui laisse un trou dans la structure où l'eau peut entrer et déstabiliser la couche d'aminopropylsilane. De plus, les films formés à température ambiante sont mal définis, avec peu d'organisation à longue distance. Lorsque la synthèse est menée à 70 °C, la quantité de groupes éthoxys n'ayant pas réagi diminue et donc le nombre de liaisons Si-O-Si augmente. Les films formés à haute température sont plus denses, plus solides, plus stables dans l'eau et mieux organisés. L'influence de la température sur l'étape de fonctionnalisation est donc étudiée.

La couche ainsi formée est caractérisée par spectroscopie d'absorption infrarouge. Sur la figure IV.11, le spectre obtenu sur la couche élaborée à 70 °C présente des bandes d'absorption, liées à l'aminopropylsilane (APS), plus intenses que celles de la couche élaborée à température ambiante, donc le substrat présente plus de molécules fixées. Cependant, l'intensité de la luminescence bleue est aussi plus importante quand la température de réaction augmente, comme le montre la figure IV.12a. Son maximum passe de 430 coups à température ambiante à 930 coups à 30 ou 70 °C. Après greffage, la figure IV.12b montre que l'intensité de l'émission de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ du terbium est également plus forte suite à la fonctionnalisation à 70 °C. Malgré l'augmentation de la luminescence bleue, il est intéressant d'accroître la température de fonctionnalisation. En effet, le rapport de l'intensité de l'émission du terbium à 545 nm et de celle dans le bleu passe d'environ 1,1 à RT et à 30 °C à 1,3 à 70 °C. La synthèse à 70 °C permet donc d'avoir plus de centres émetteurs à la surface du substrat sans augmenter de façon trop importante la luminescence bleue de l'aminosilane, ce qui semble indiquer que plus d'aminosilane est fixé, mais qu'il est de meilleure qualité, *ie* qu'il présente moins de défauts émetteurs.

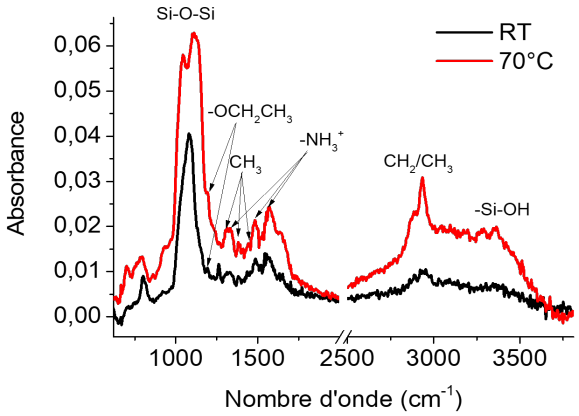


FIGURE *IV.11* : Spectres d'absorption infrarouge des substrats de silicium fonctionnalisés à température ambiante ou à 70 °C pendant 24h

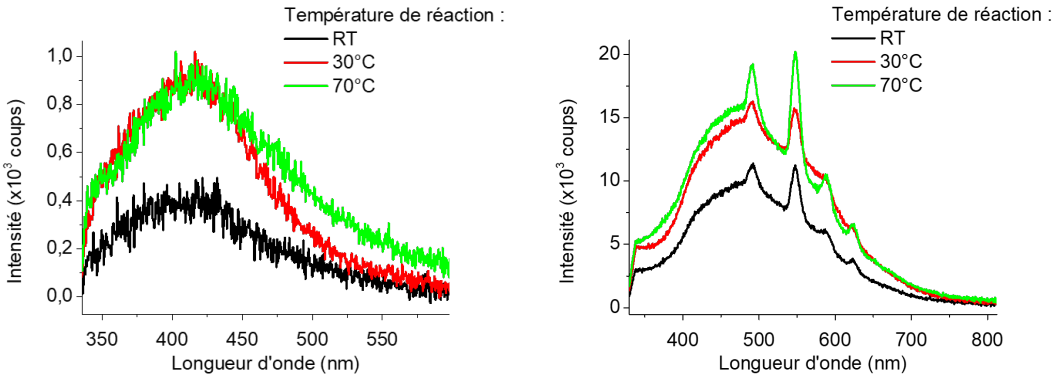


FIGURE *IV.12* : Évolution de la photoluminescence des substrats en fonction du temps de fonctionnalisation *(a)* avant greffage ($\lambda_{exc} = 300$ nm, $\tau_{ac} = 1$ s, FWHM = 5 nm) et *(b)* après greffage ($\lambda_{exc} = 280$ nm, $\tau_{ac} = 10$ s, FWHM = 10 nm)

La température de réaction joue un rôle sur la qualité de l'aminosilane mais aussi sur sa quantité. Ce deuxième point est important car, a priori, plus celle-ci augmente, plus la quantité de complexes greffés sera importante. Un autre paramètre de réaction, le temps, et l'étape de pré-fonctionnalisation peuvent également augmenter la quantité d'aminosilane fixée.

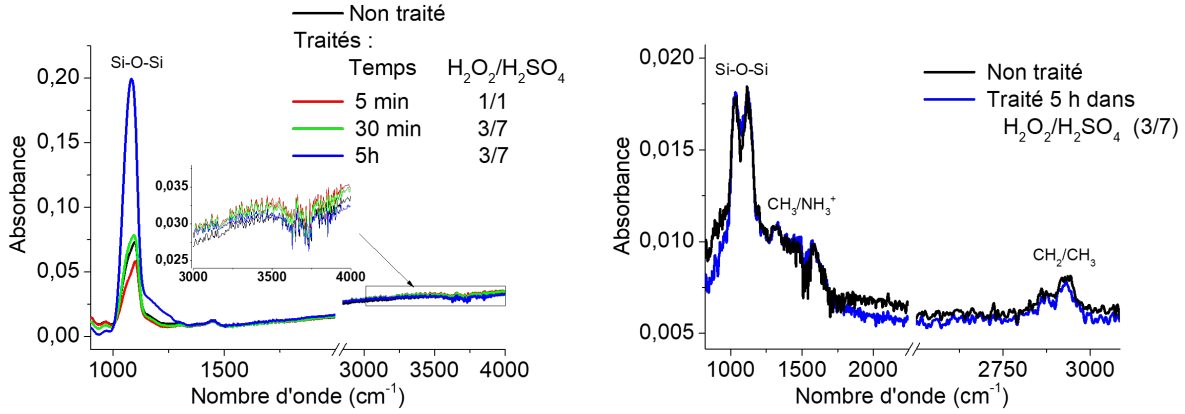
2.2.2. Augmentation de la quantité d'aminosilane fixée à la surface

2.2.2.1. Ajout d'une étape de pré-fonctionnalisation

Comme vu dans le mécanisme de la réaction de fonctionnalisation, il est nécessaire d'avoir des groupements silanols, à la surface de la silice, capables de réagir avec le 3-aminopropylsilanetriol. Dans la bibliographie, le substrat est souvent traité par une solution piranha avant la fonctionnalisation afin d'augmenter le nombre de silanols à sa surface [110].

Pour vérifier l'intérêt de cette étape, des substrats sont mis à tremper dans des solutions piranha avec des proportions en acide sulfurique (H_2SO_4, 95%) et en eau oxygénée (H_2O_2, 30% en masse) allant de 1/1 à 7/3 (H_2SO_4/H_2O_2), pour des temps variables (5 minutes à 5 h).

D'après la bibliographie [139, 104], cette étape peut être suivie par spectroscopie d'absorption infrarouge (apparition d'une bande d'absorption en IR entre 3350 et 3700 cm^{-1} caractéristique de la liaison O-H). Cependant, malgré ces différentes conditions expérimentales, le spectre d'absorption infrarouge ne présente pas de bandes caractéristiques des liaisons O-H (cf. figure IV.13a).



(a) *(b)*

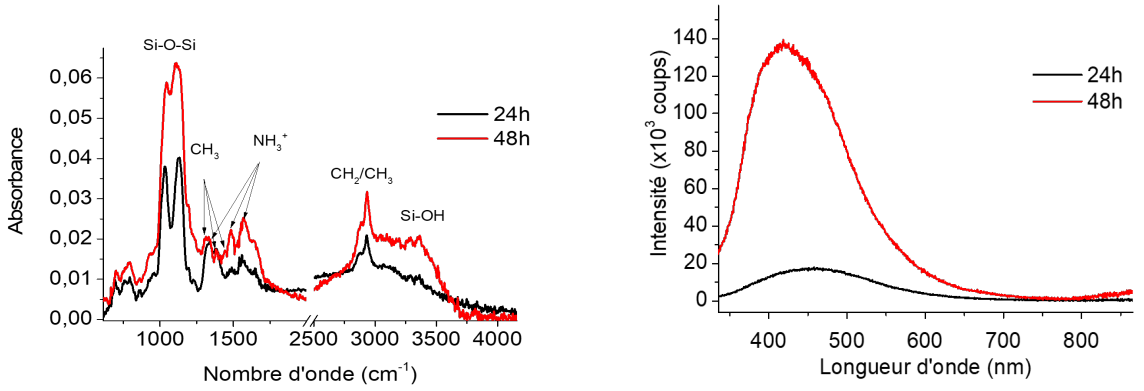
FIGURE *IV.13* : Spectres d'absorption infrarouge des substrats ayant subi ou non un traitement piranha *(a)* avant fonctionnalisation *(b)* après fonctionnalisation

Il est toutefois possible que, malgré l'absence de modification du spectre d'absorption infrarouge, il y ait une augmentation de la quantité de silanols en surface, car les quantités attendues sont très faibles. C'est pourquoi un échantillon non traité et des substrats trempés dans des solutions piranha sont fonctionnalisés. Sur la figure IV.13b, les spectres d'absorption infrarouge de l'échantillon qui a passé 5h dans une solution piranha à 7/3 (en volume, H_2SO_4/H_2O_2) et de celui non traité sont tracés après fonctionnalisation de ceux-ci. Les bandes d'absorption IR des liaisons C-H des fonctions CH_2 et CH_3 à 2800 et 2900 cm^{-1} ont la même intensité dans le cas traité et dans le cas non traité, ce qui indique que l'étape de traitement piranha ne semble pas changer la quantité de molécules d'aminosilane qu'il est possible de fixer à la surface. Cela signifie que l'eau adsorbée sur le substrat de silicium est suffisante pour former les silanols nécessaires à la fixation de la couche d'aminosilane.

Un autre paramètre permettant d'augmenter la quantité d'aminosilane fixée à la surface de silice est le temps de réaction.

2.2.2.2. Modification du temps de réaction

L'augmentation du temps de réaction permet d'améliorer le taux de recouvrement jusqu'à saturation. Mais au-delà, cela favorise la croissance verticale et la formation de multicouches, ce qui augmente l'épaisseur du film d'aminopropylsilane (APS) et, a priori, l'émission dans le bleu due aux défauts. Ce qui est souhaité ici est d'avoir une couche continue de fonctions amine en surface, ce qui peut être réalisé avec une monocouche d'APS. Des substrats de silicium plan sont fonctionnalisés à 70 °C pendant 24 ou 48 h. Les spectres d'absorption infrarouge, présentés sur la figure IV.14a, montrent que, lorsque le temps de fonctionnalisation passe de 24 à 48 h, les bandes d'absorption vers 2800-2900 cm^{-1} augmentent. Cela indique que la quantité d'aminosilane greffée augmente avec le temps de réaction. Cependant, la figure IV.14b montre que l'émission bleue est beaucoup plus importante, ce qui indique l'accroissement de la quantité de défauts.



(a) *(b)*

FIGURE *IV.14* : Spectres *(a)* d'absorption infrarouge et *(b)* de photoluminescence (λ_{exc} = 300 nm, τ_{ac} = 1 s, FWHM = 5 nm) de substrats de silicium fonctionnalisés pendant 24 ou 48 h à 70 °C dans une solution d'APTES à 2% dans le toluène anhydre

Dans la bibliographie, il est indiqué qu'à 70 °C, 7h30 sont suffisantes pour saturer la surface [104]. Une deuxième étude sur des temps de fonctionnalisation plus courts est donc réalisée pour vérifier l'impact du temps de fonctionnalisation sur la photoluminescence et sur la qualité du greffage. D'après la figure IV.15a, plus le temps de fonctionnalisation est long, plus la luminescence bleue augmente. Les échantillons sont ensuite placés dans une solution de greffage pendant 2 jours. Les spectres de luminescence sont donnés dans la figure IV.15b. Ce graphique montre que la luminescence bleue est plus importante pour 9 et 24 h de fonctionnalisation que pour 6 h. En comparant les rapports d'intensité de la luminescence du terbium à 545 nm sur celle de la couche d'aminosilane à 455 nm, cela montre que l'échantillon fonctionnalisé 6 h à 70 °C est plus intéressant. En effet, ce rapport vaut 1,5 pour cet échantillon contre 1,1 environ pour les deux autres. Cela indique que l'augmentation du temps de fonctionnalisation au-delà de 6 h ne permet pas d'avoir significativement plus de DOTAGA Tb actif à la surface mais entraîne une augmentation significative de la luminescence bleue qui n'est pas souhaitée ici.

Les différents paramètres de la synthèse de la couche d'aminosilane ont pu être étudiés. Une autre étape clé de l'élaboration de l'échantillon est l'étape de greffage qui peut également être optimisée.

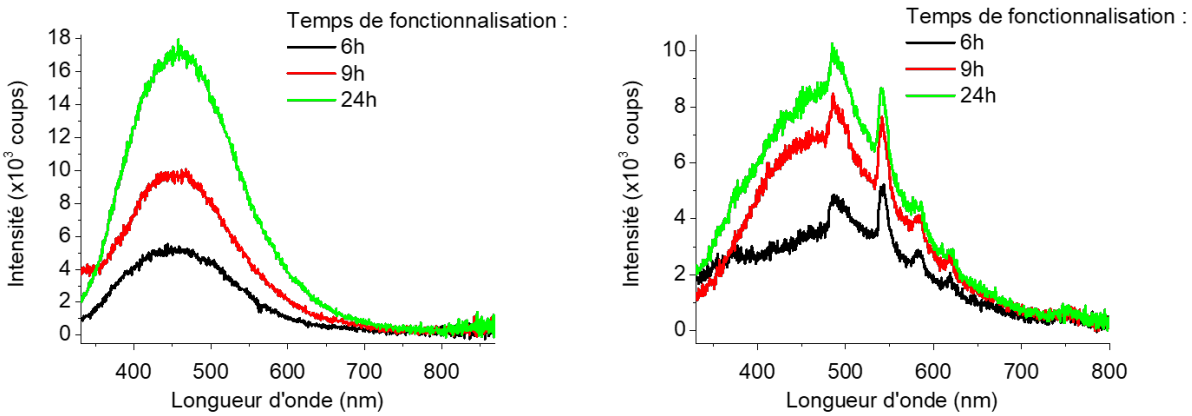


FIGURE *IV.15* : Évolution de la photoluminescence *(a)* avant et *(b)* après greffage des substrats fonctionnalisés et greffés en fonction du temps de fonctionnalisation ($\lambda_{exc} = 250$ nm, $\tau_{ac} = 5$ s, FWHM = 10 nm)

2.3. Greffage

Pour vérifier s'il est possible d'améliorer l'étape de greffage, une étude est faite sur l'effet de la concentration en complexes de terres rares. En effet, si la densité de terres rares est trop importante, il est possible d'observer une auto-désactivation, c'est pourquoi des solutions de concentration plus faible sont étudiées. Une solution de greffage de concentration 1,8 mmol.L^{-1} en DOTAGA Tb est préparée en ajoutant, pour 1 équivalent de complexe, 5 équivalents de TBTU et 5 éq. de DIPEA dans le DMF. Ensuite, une partie de celle-ci est diluée pour obtenir deux solutions à 1,2 et 0,6 mmol.L^{-1}. Ensuite, des échantillons de silicium fonctionnalisés 2 h à 70 °C sont mis dans ces solutions. Après 6 jours à température ambiante, les échantillons sont sortis, rincés à l'acétone et séchés sous flux d'azote. Les spectres de photoluminescence (cf. figure IV.16) montrent que l'intensité de luminescence du terbium augmente avec la concentration de la solution : pour la bande à 545 nm, l'émission est de 45×10^3 coups pour la solution à 1,8 mmol.L^{-1} contre environ 27×10^3 coups pour celles à 0,6 et 1,2 mmol.L^{-1}. Le rapport d'intensité de la lu-

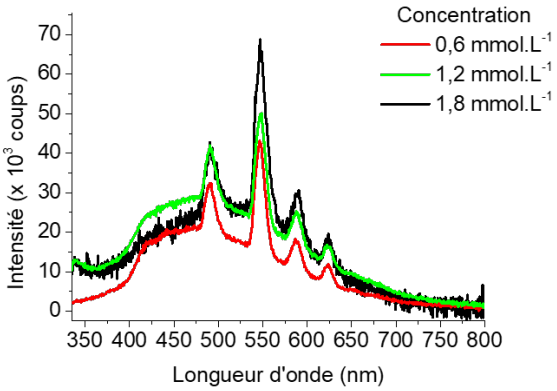


FIGURE *IV.16* : Spectres d'émission du DOTAGA Tb greffé pour des solutions de greffage de concentrations différentes ($\lambda_{exc} = 260$ nm, $\tau_{ac} = 10$ s, FWHM = 10 nm)

minescence du terbium à 545 nm sur celle de la couche d'aminosilane à 455 nm vaut environ 3 pour la solution à 1,2 mmol.L^{-1} et 2 pour les moins concentrées. La concentration la plus forte est donc plus intéressante, ce qui montre que les terres rares sont, a priori, assez éloignées pour

éviter l'auto-désactivation. Il est donc plus intéressant de travailler avec une solution de concentration 1,8 mmol.L^{-1} en DOTAGA Ln.

Ces différentes expériences ont permis de choisir les conditions optimales pour élaborer les échantillons qui sont présentées dans le prochain paragraphe.

2.4. Protocole

Après ces différentes étapes d'optimisation, le protocole choisi pour l'élaboration des échantillons est le suivant : les substrats sont oxydés thermiquement par chauffage pendant 15 minutes à 1050 °C. Puis, ils sont placés dans un erlenmeyer sous argon contenant 25 mL d'une solution chauffée à 70 °C d'APTES à 2% (en volume) dans le toluène anhydre sous un flux de diazote sous agitation pendant 6 h à 70 °C. Ensuite, les échantillons sont placés dans une solution contenant 1,8 mmol.L^{-1} de complexes de lanthanide (1 équivalent) ainsi que 5 équivalents de TBTU (agent de couplage) et 5 éq. de DIPEA (base). Celle-ci est laissée à agiter pendant 5 jours à température ambiante. Les échantillons sont ensuite rincés à l'éthanol et séchés sous flux de diazote.

Ce nouveau protocole permet d'obtenir un échantillon plus intéressant que celui présenté dans la section 1.. En effet, sur la figure IV.17, la comparaison des spectres de photoluminescence d'un substrat obtenu par la méthode de départ (en noir) et d'un substrat obtenu après optimisation des conditions de synthèse (en vert), montre qu'après optimisation la luminescence bleue est très diminuée. En effet, elle passe de 100×10^3 coups à moins de 10×10^3 coups. Cependant, la luminescence du terbium décroît elle aussi et passe de 44×10^3 coups à 17×10^3 coups. Malgré une plus faible émission du terbium, l'échantillon optimisé est plus intéressant. En effet, le rapport entre l'intensité de l'émission du terbium et celle dans le bleu passe de 0,44 à 1,7.

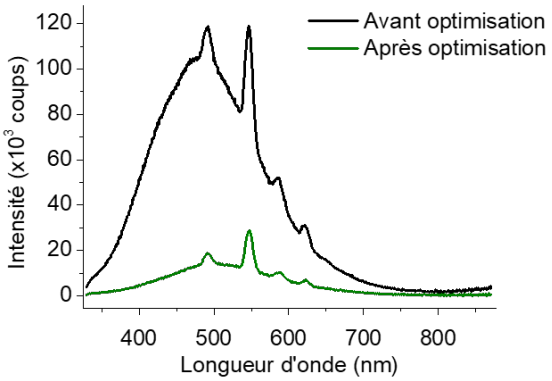


FIGURE *IV.17* : Spectre de photoluminescence du DOTAGA Tb avant et après optimisation des conditions de synthèses ($\lambda_{exc} = 260$ nm, $\tau_{ac} = 5$ s, FWHM = 5 nm)

Par conséquent, grâce à cette méthode, il est possible d'obtenir un échantillon où la bande de luminescence bleue est peu présente mais dont les bandes caractéristiques d'émission du terbium sont suffisamment intenses.

Les spectres de photoluminescence d'excitation et d'absorption UV-visible sont présentés dans la figure IV.18. Tout d'abord, les bandes d'absorptions associées à des transitions intra-$4f$, qui étaient visibles sur la PLE du DOTAGA Tb en solution (cf. figure III.16b), ne le sont plus une fois que celui-ci est greffé. Il semble donc que l'excitation de la terre rare est majoritairement permise par le transfert d'énergie de l'aminosilane et/ou du DOTAGA vers l'ion Tb^{3+}.

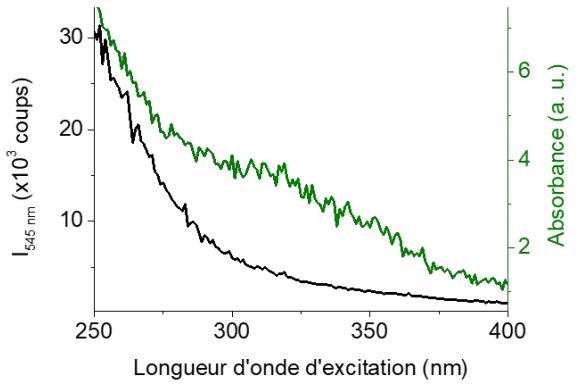


FIGURE *IV.18* : Spectres de PLE et d'absorbance UV-visible de DOTAGA Tb en solution ($\tau_{ac} = 10$ s, FWHM = 10 nm, $\lambda_{em} = 543$ nm, $c = 5 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1})

Les étapes de fonctionnalisation et de greffage ont été optimisées et ont permis d'obtenir des échantillons où les bandes d'émission dues au terbium sont bien visibles et où la luminescence due à la couche d'aminosilane et au DOTAGA est limitée. Il est maintenant possible de s'intéresser aux échantillons présentant d'autres complexes de lanthanides greffés.

3. Étude des autres terres rares

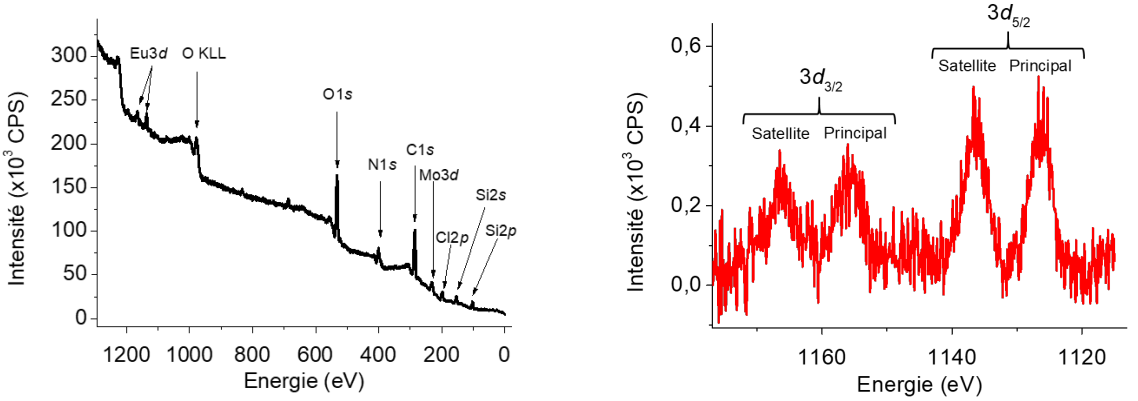
L'étude du greffage du complexe de terbium a permis de trouver les conditions nécessaires pour obtenir un échantillon optimisé pour la photoluminescence. Comme les complexes d'autres terres rares ont des propriétés chimiques similaires à celles du DOTAGA Tb, les greffages de ces complexes sont réalisés dans les conditions optimales choisies dans la sous-partie précédente.

3.1. Transition intra-$4f$

Europium

Tout d'abord, des mesures de photoémission X sont réalisées sur différents échantillons où sont greffés des complexes d'europium afin de vérifier la présence d'europium en surface (cf. figure IV.19a). Ce spectre présente des bandes caractéristiques du silicium, du chlore, du molybdène (venant du porte échantillon), du carbone, de l'azote, de l'oxygène et de l'europium ce qui indiquent la présence de ces éléments. Un zoom du spectre XPS aux énergies où les photoélectrons $3d$ de l'europium sont observés est présenté dans la figure IV.19b. Quatre bandes d'émission sont visibles sur celui-ci. Celles autour de 1160 eV sont attribuées à la transition $3d_{3/2}$ alors que celles vers 1130 eV sont dues à la transition $3d_{5/2}$. Chacune de ces transitions est dédoublée en deux bandes à 1156 et 1166 eV pour la $3d_{3/2}$ et à 1126 et 1136 eV pour la $3d_{5/2}$. Les bandes à 1156 eV et à 1136 eV sont des satellites appelés "shake-down" [149, 150]. Ils sont dus à une réorganisation des électrons due à l'augmentation de la quantité de phototrous créés par les rayons X.

En effet, les états $4f$ inoccupés sont abaissés par le potentiel des phototrous et sont occupés par des électrons de valence. Cela augmente le taux d'occupation des niveaux $4f$, ce qui change la valence apparente de l'ion. La probabilité que le processus de "shake-down" ait lieu est fortement corrélée à l'environnement chimique. En effet, le rapport entre l'aire du pic satellite et celle du pic parent varie de 0,13 pour $Eu(NO_3)$ à 1,00 pour $Eu_2(C_2O_4)_3$ [151]. Dans le cas du complexe de DOTAGA Eu, ce rapport est de 1,00. De plus, la probabilité que ce mécanisme ait lieu diminue



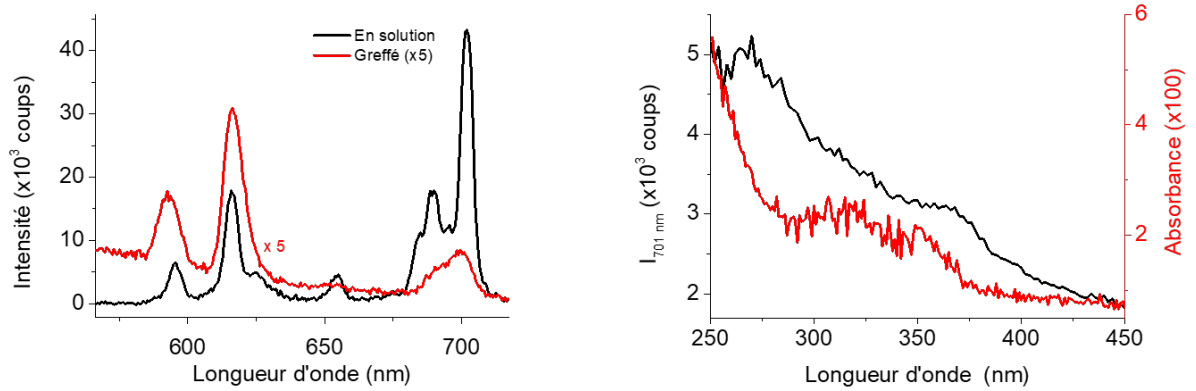
(a) *(b)*

FIGURE *IV.19* : Spectres XPS du DOTAGA Eu greffé *(a)* complet et *(b)* des transitions Eu3*d* (Al Kα 1487 eV)

lorsque le numéro atomique, et donc l'occupation des niveaux $4f$, augmente et elle est presque nulle pour les systèmes à base de samarium (Sm). Cependant, ce processus est possible pour l'europium, car cet élément présente une dégénérescence des états $4f^6 5d^1$ et $4f^7 5d^0$.

Les mesures d'XPS montrent que l'europium est présent à la surface du substrat. Il est maintenant nécessaire de vérifier qu'il est luminescent.

La figure IV.20a montre que les complexes de DOTAGA Eu, une fois greffés, émettent aux longueurs d'onde attendues pour l'europium. Les intensités relatives des transitions visibles sont différentes de celles en solution. En effet, la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (vers 700 nm) est moins intense que la $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (vers 590 nm) dans le cas du DOTAGA Eu greffé alors qu'en solution c'est l'inverse. Cela peut s'expliquer par le fait que la géométrie est un peu plus contrainte lorsque le complexe est greffé [58]. Il est possible que, lorsqu'il est libre en solution, le complexe soit moins symétrique, ce qui explique que la transition vers 700 nm est plus intense que dans la plupart des composés à base d'europium et notamment le complexe une fois greffé.



(a) *(b)*

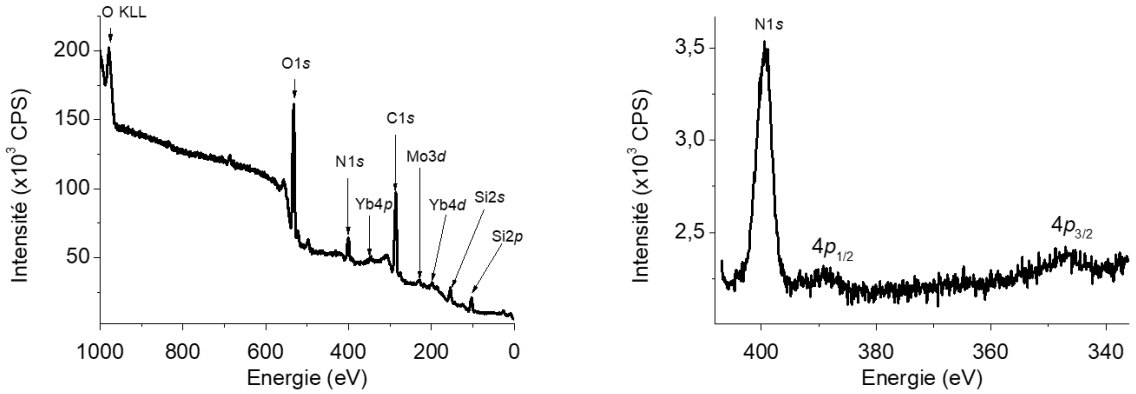
FIGURE *IV.20* : Spectres de DOTAGA Eu greffé *(a)* de photoluminescence, comparée à celle en solution ($\lambda_{exc} = 260$ nm, $c = 5 \times 10^{-3}$mol.L^{-1}) et *(b)* Photoluminescence d'excitation ($\lambda_{em} = 616$ nm) et d'absorbance UV-visible ($\tau_{ac} = 10$ s, FWHM = 10 nm)

La photoluminescence d'excitation, présentée dans la figure IV.20b, montre que les complexes greffés ne sont pas excités directement. En effet, en solution, l'excitation de l'europium est ma-

joritairement faite à des longueurs d'onde où ce complexe présente des transitions intra-4f. Une fois greffé, son spectre de photoluminescence d'excitation est semblable à celui du complexe de terbium greffé. Cela semble indiquer que les ions Eu^{3+} sont excités par l'intermédiaire du DOTAGA et/ou de l'aminosilane.

Ytterbium

Pour vérifier que l'ytterbium est bien greffé sur le substrat, des mesures d'XPS sont menées (cf. figure IV.21). Cela permet de montrer la présence de l'ytterbium sur l'échantillon.



(a) *(b)*

FIGURE *IV.21* : Spectres XPS de l'échantillon greffé avec DOTAGA Yb *(a)* complet et *(b)* des transitions Yb4p (Al Kα 1487 eV)

Cependant, comme l'ytterbium est un mauvais émetteur sous forme de complexe en solution du fait de sa faible section efficace (de l'ordre de 10^{-21} cm^2) [152], il est probable qu'il émette très peu une fois greffé. Le spectre d'émission des complexes d'ytterbium greffés présente en effet une faible bande vers 980 nm due à la transition $^5F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (cf. figure IV.22). Une bande plus large est observée jusqu'à 900 nm, qui est attribuée à la fin de l'émission large du DOTAGA ou de l'aminosilane. Celle-ci est coupée par le filtre à 600 nm, ce qui donne son aspect asymétrique.

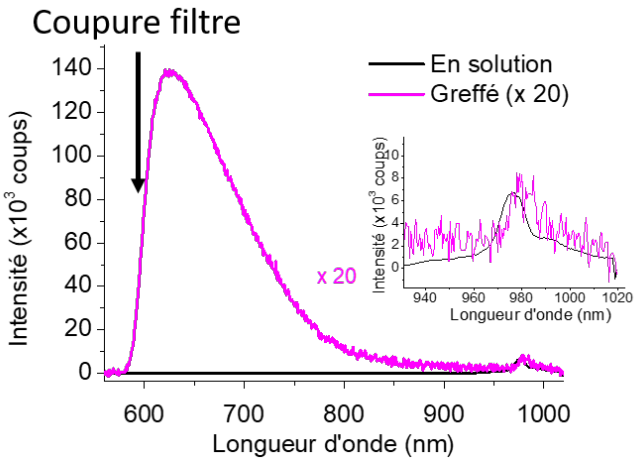


FIGURE *IV.22* : Spectre d'émission du DOTAGA Yb en solution ($c = 5 \times 10^3$ mol.L^{-1}) et greffé (Filtre 600 nm, $\lambda_{exc} = 260$ nm, $\tau_{ac} = 1$ s, FWHM = 10 nm)

Néodyme

Là encore, afin de vérifier la présence du néodyme sur l'échantillon, des mesures XPS sont faites. Cependant, il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence de néodyme. En effet, les bandes caractéristiques du néodyme sont à la même énergie que la bande Auger de l'oxygène (KLL), et elles ne sont pas assez intenses pour être visibles. Cependant, le néodyme peut être tout de même présent à la surface de l'échantillon : c'est pourquoi des mesures de photoluminescence sont faites. Cependant, le néodyme émet très peu en solution du fait de sa faible section efficace (de l'ordre de 10^{-19} cm^2) [153] ; il est donc probable qu'il émette très peu une fois greffé, tout comme le DOTAGA Yb. Après greffage, il n'est en effet pas possible d'observer la luminescence du DOTAGA Nd vers 870 nm. Cela peut s'expliquer par le fait que l'excitation des lanthanides, une fois greffés, n'est majoritairement possible que par excitation indirecte, comme cela a été montré pour les complexes de terbium et d'europium. Or, dans la section 2.1.1. du chapitre III, l'hypothèse que le néodyme ne peut pas être excité indirectement par le DOTAGA a été faite. Donc, une fois greffé, le néodyme ne peut plus être excité directement, comme cela a été montré pour Tb et Eu, et comme il ne peut pas être excité indirectement, alors il n'y a pas d'émission visible de Nd.

Malgré l'absence ou la faiblesse de l'intensité de luminescence de l'ytterbium et du néodyme, ces terres rares pourraient présenter un intérêt car il est possible de les coupler avec des nano-objets ou avec d'autres terres rares comme le cérium qui peut être excité via une transition autorisée.

3.2. Transition $5d - 4f$: cas du cérium

Tout d'abord, le bon greffage du complexe de cérium est vérifié par XPS (cf. figure IV.23). Cela permet de montrer que le cérium est bien présent à la surface de l'échantillon. En effet, les bandes à 906 et 887 eV sont attribuées aux transitions $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ du cérium.

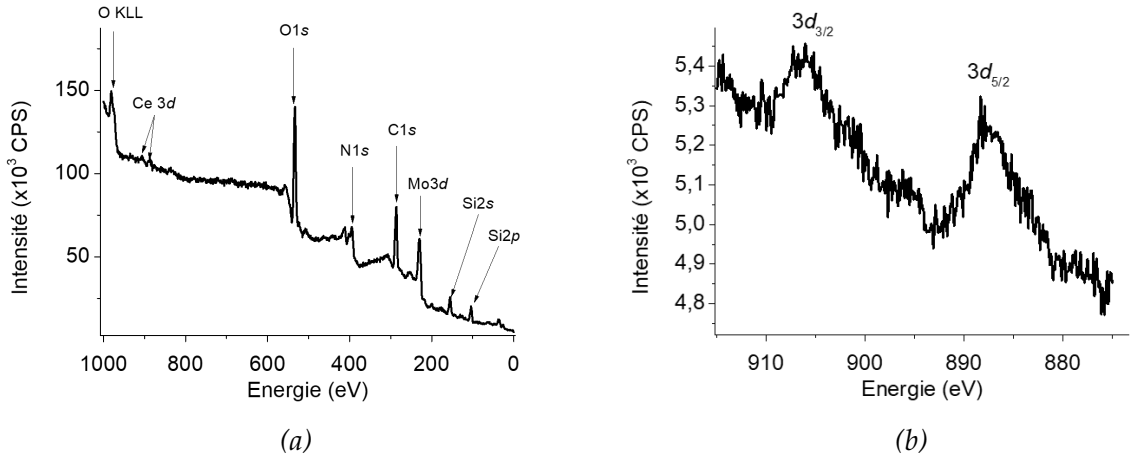
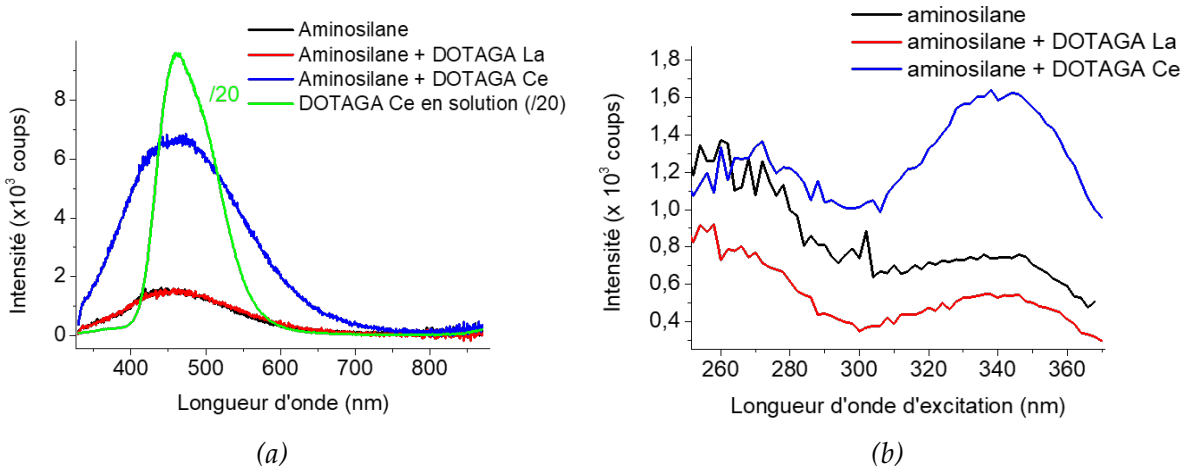


FIGURE *IV.23* : Spectres XPS du DOTAGA Ce greffé *(a)* complet et *(b)* des transitions Ce3*d* (Al Kα 1487 eV)

La luminescence de l'échantillon est présentée sur la figure IV.24a (en bleu). Elle est caractérisée par une bande large avec un maximum vers 370 nm. Cette émission se situe dans le même domaine spectral que les molécules nécessaires à son élaboration (aminosilane et DOTAGA).

Afin de vérifier que cette émission n'est pas due à la couche d'aminosilane, ce spectre est comparé à celui avant greffage du DOTAGA Ce, c'est-à-dire celui d'un échantillon présentant uniquement une couche d'aminosilane à sa surface (en noir). L'émission de la couche d'aminosilane



(a) *(b)*

FIGURE *IV.24* : Spectres *(a)* d'émission (filtre 325 nm, $\lambda_{exc} = 292$ nm) et *(b)* d'excitation (filtre 390 nm, $\lambda_{em} = 400$ nm) de photoluminescence d'une couche d'aminosilane (noir), de DOTAGA La greffé (rouge), de DOTAGA Ce greffé (bleu) ($\tau_{ac} = 2$ s, FWHM = 10 nm) et de DOTAGA Ce en solution (vert, $\tau_{ac} = 0,2$ s, FWHM = 5 nm, $c = 5 \times 10^{-3}$mol.L^{-1})

est différente de celle de la couche contenant du cérium : elle est moins large et son maximum est à plus basse longueur d'onde. Cela laisse supposer que le DOTAGA Ce est responsable d'au moins une partie de l'émission dans le bleu.

Cette contribution supplémentaire peut être due au cérium ou au DOTAGA, qui présente également une faible luminescence dans le bleu. Afin de vérifier le rôle du DOTAGA dans l'émission observée, un échantillon greffé avec des complexes de lanthane a été synthétisé. Le lanthane est un lanthanide qui ne présente pas d'émission dans le visible. Ainsi, seules les luminescences de l'aminosilane et du DOTAGA sont observées. La courbe de photoluminescence obtenue (en rouge) est très proche de celle de la couche d'aminosilane seule (en noir). Cela indique que la bande de luminescence vers 460 nm est principalement due à la couche d'aminosilane et que la présence du DOTAGA ne modifie que peu le spectre de luminescence. En effet, le DOTAGA commercial émet beaucoup moins que celui synthétisé : son effet sur le spectre de PL est donc très diminué.

Dans le cas de la couche d'aminosilane ou de celle-ci et de DOTAGA La, l'émission présente un maximum à plus basse longueur d'onde ($\lambda_{max} = 460$ nm) et est moins large (FWHM = 148 nm) que celle de la couche présentant du DOTAGA Ce greffé ($\lambda_{max} = 470$ nm, FWHM = 187 nm). De plus, l'intensité d'émission est quatre fois plus importante pour la couche contenant du cérium que pour celle contenant du lanthane. Ces différences montrent que, dans le cas de la couche contenant du cérium, une partie importante de la luminescence observée est due au cérium. Cela semble indiquer que le cérium est bien greffé et actif.

Sur la figure IV.24a, la comparaison des spectres du DOTAGA Ce en solution (en vert) et greffé (en bleu) indique que le cérium n'est pas dans le même environnement dans les deux cas. En effet, le complexe de cérium en solution présente un maximum de luminescence vers 460 nm alors que sous forme greffée le maximum est vers 540 nm. Cela semble indiquer que le champ local autour du cérium est plus fort. En effet, dans le cas du complexe de Ce greffé, la 5ème fonction acide carboxylique a réagi et est maintenant contrainte sous forme de fonction amide.

Afin de vérifier si l'excitation directe de Ce est possible, des mesures de PLE sont réalisées (cf. figure IV.24b). Les couches actives de cérium présentent une bande d'excitation vers 340 nm qui est beaucoup plus intense pour la couche de cérium que pour les autres films étudiés. La légère contribution visible sur les échantillons ne contenant pas de cérium est probablement

causée par l'aminosilane. Mais, dans le cas de la couche contenant du cérium, cette large bande d'excitation vers 340 nm est due à l'excitation directe de l'ion Ce^{3+}, qui est permise selon les règles de sélection, ce qui confirme là encore la bonne fixation du complexe de cérium.

Les différents complexes de lanthanides ont pu être greffés sur les substrats de silicium plan fonctionnalisés et ils présentent une luminescence intense pour certains lanthanides comme le terbium, l'europium et le cérium. En revanche, pour l'ytterbium et le néodyme elle est très peu voire pas du tout visible à cause de leur faible section efficace. L'excitation directe ne se fait pas pour Tb, Eu et Yb, mais elle est possible pour Ce. Une meilleure section efficace d'excitation pourrait être obtenue en ajoutant un élément sensibilisateur capable de capter l'énergie lumineuse et de la transmettre au lanthanide.

4. Couplages

Le couplage des lanthanides permet de pallier leur faible section efficace afin d'obtenir des échantillons très luminescents. Celui-ci se fait par conversion de photons. Plusieurs conversions sont possibles (cf. figure IV.25) :

— un photon d'énergie élevée en un photon plus bas en énergie : décalage vers les basses énergies ou down-shifting (DS)
— un photon d'énergie élevée en deux photons plus bas en énergie : conversion par abaissement ou down-conversion (DC)
— deux photons de basse énergie en un photon de plus haute énergie : conversion par élévation ou up-conversion (UC)

Dans cette partie, seules les conversions vers des photons de plus basse énergie sont traitées (DS et DC). Les lanthanides, qui possèdent de nombreux niveaux énergétiques, sont de très bons candidats pour réaliser ce type de conversion et ainsi augmenter la proportion de photons qui peuvent être émis par l'échantillon.

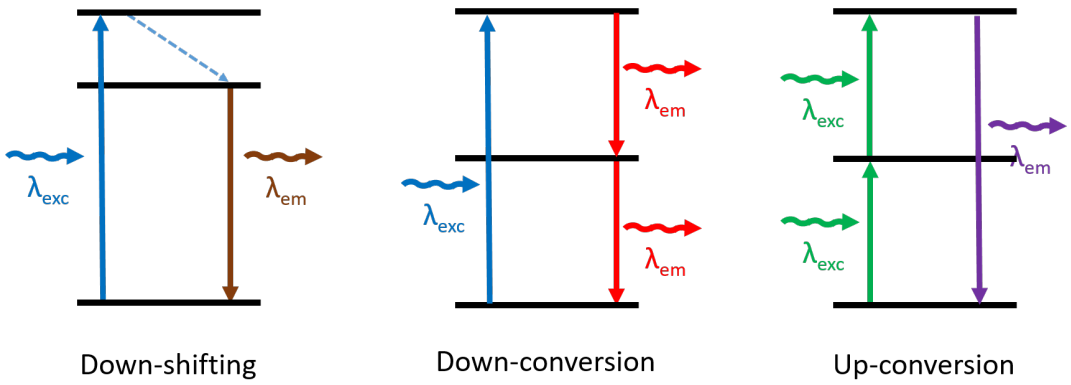


FIGURE *IV.25* : Schéma des conversions de photons possibles d'après [48]

Il y a couplage lorsque l'absorption et l'émission n'ont pas lieu dans le même objet [154]. Ce transfert d'énergie peut se faire de différentes manières : par voie radiative ou non, en résonance ou avec assistance d'autres particules (ex : phonons). Dans cette partie, trois types de couplages sont étudiés. Les deux premiers sont des down-conversion et sont faits avec des couples de lanthanides et le dernier est un down-shifting permettant la sensibilisation d'un ion lanthanide par une nanostructure (cf. figure IV.26).

La down-conversion peut se faire de façon coopérative (cooperative energy transfert down-conversion). Pour cela, il est nécessaire que deux accepteurs soient à proximité du donneur pour

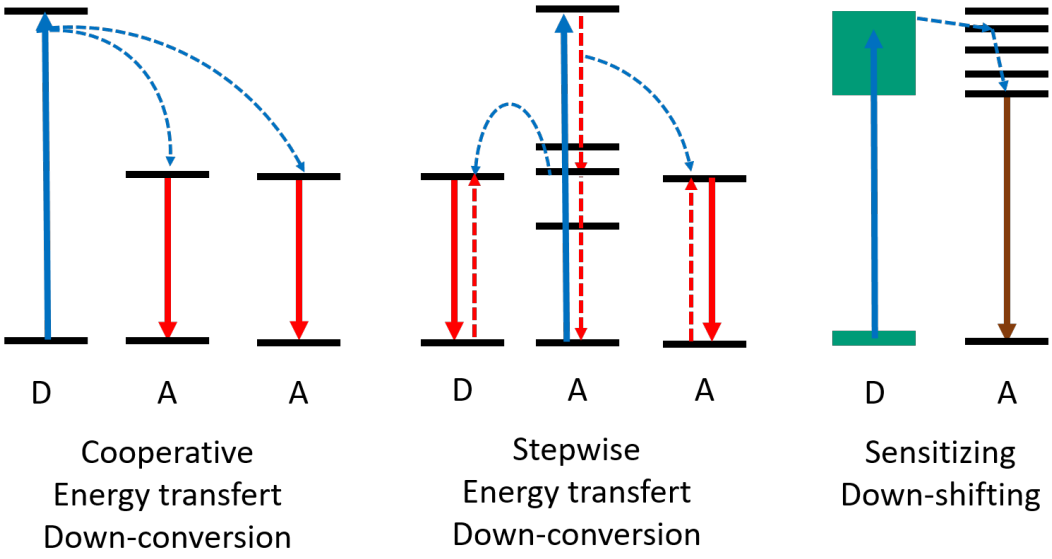


FIGURE *IV.26* : Schéma des transferts d'énergie possibles permettant de produire des photons de plus basse énergie d'après [48] avec D=donneur et A=accepteur

que le transfert d'énergie se fasse. Dans le cas de la down-conversion par étapes (stepwise energy transfert down-conversion), il peut être à proximité d'un seul accepteur car sa désexcitation se fait en deux temps. Enfin, pour le down-shifting sensibilisé, le donneur est une molécule facile à exciter et, en transférant son énergie à l'accepteur, il permet d'augmenter la quantité de lumière émise par celui-ci. Ce dernier mécanisme est celui qui s'applique pour la sensibilisation par le ligand vue dans le chapitre III.

4.1. Couplage par down-conversion

Pour l'étude des couplages entre lanthanides, les étapes d'oxydation et de fonctionnalisation sont les mêmes que pour les terres rares seules (cf. section 2.4.). Pour la préparation de la solution de greffage, en plus d'ajouter un équivalent du complexe de terre rare "donneur" (Ce ou Tb), un ou plusieurs équivalents du complexe de lanthanide "accepteur" (Yb) sont ajoutés. Les quantités d'agent de couplage et de base sont alors adaptées à la quantité totale de complexes de terres rares. Lorsque différentes proportions de terres rares sont étudiées, les échantillons sont oxydés et fonctionnalisés en même temps afin d'avoir exactement les mêmes conditions de synthèse et seule l'étape de greffage est faite dans des erlenmeyers différents en parallèle.

4.1.1. Down-conversion par étape : co-greffage DOTAGA Tb - DOTAGA Yb

Il est plus facile d'exciter le terbium que l'ytterbium et il est possible que Tb^{3+}, une fois excité, transfère de l'énergie à l'ytterbium selon le mécanisme donné dans la figure IV.27 [155]. Si ce transfert a lieu, alors l'intensité de luminescence du terbium sera diminuée et celle de l'ytterbium sera augmentée.

Pour vérifier la présence des deux lanthanides, des mesures de photoémission X (cf. figure IV.28) sont réalisées sur différents échantillons où sont greffés des complexes de terbium et d'ytterbium en proportions variables. La quantité de complexes de terbium est constante et la quantité de complexes d'ytterbium varie de 1 à 8 équivalents. Un zoom du spectre XPS aux énergies où les transitions 3d du terbium sont observées est présenté dans la sous-figure IV.28a.

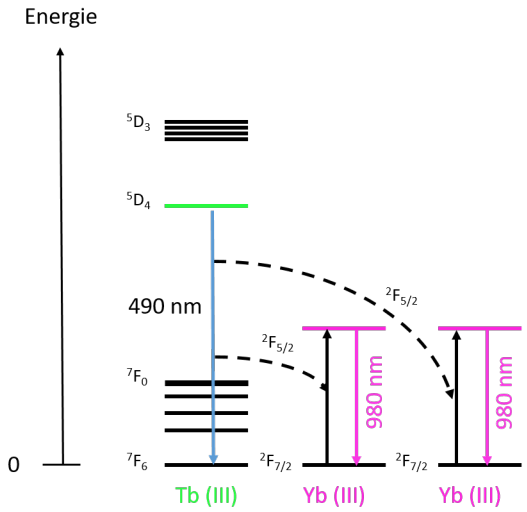
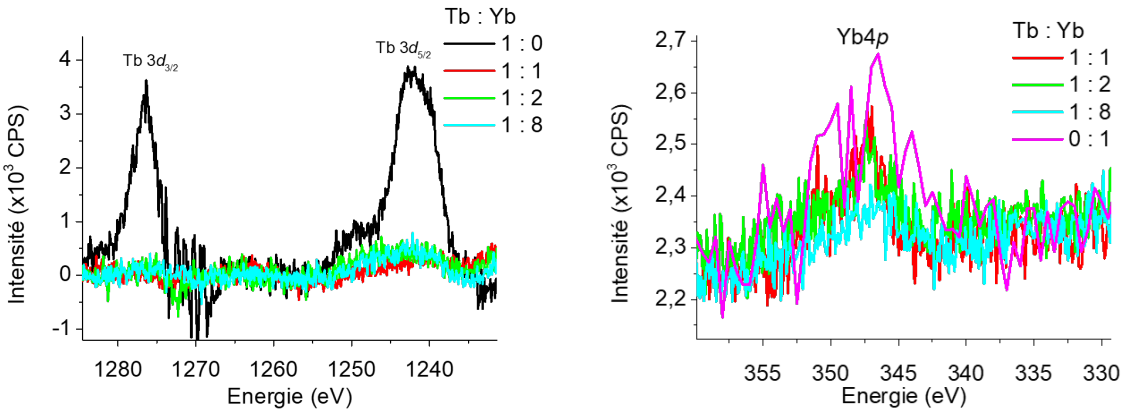


FIGURE *IV.27* : Mécanisme d'excitation de l'ytterbium par le terbium proposé par An et al. [155]



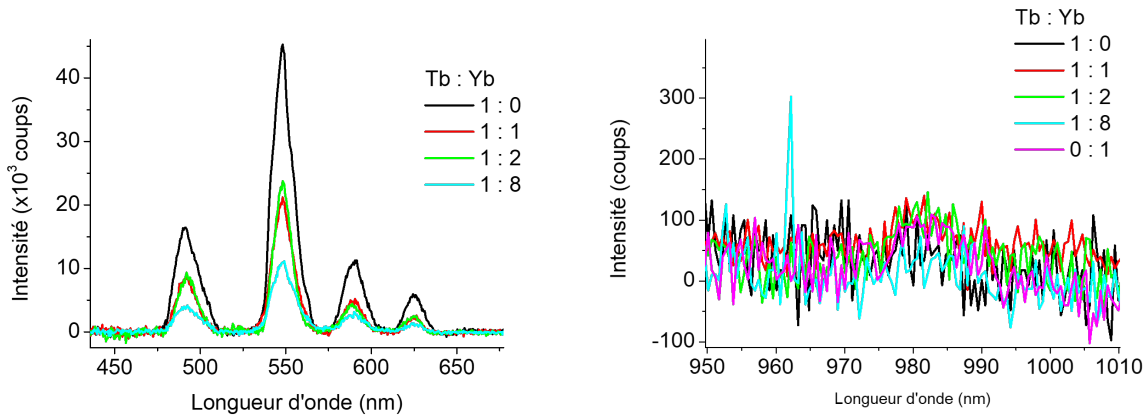
(a) *(b)*

FIGURE *IV.28* : Spectres XPS de substrats co-greffés avec DOTAGA Tb et DOTAGA Yb (Al Kα 1487 eV) *(a)* de la transition 3*d* du terbium et *(b)* de la transition 4*p* de l'ytterbium

Comme les conditions de mesure ne sont pas identiques (position de l'échantillon, distance au détecteur), il est très difficile de comparer les intensités entre deux échantillons différents. De plus, la surface n'étant pas parfaitement homogène, il est possible que, pour l'échantillon contenant uniquement du terbium, la mesure ait été faite sur un agrégat. Cependant, le rapport entre la quantité de complexes d'ytterbium et celle de complexes de terbium peut être calculé. Des spectres aux énergies où sont observées les transitions $4p$ de l'ytterbium sont présentés sur la figure IV.28b. Ceux-ci montrent que, sur les échantillons co-greffés, le terbium et l'ytterbium sont tous les deux présents.

L'aire sous différents pics a permis de calculer les quantités relatives en terbium et en ytterbium. Les proportions Yb :Tb estimées d'après les spectres XPS donnent des rapports différents de ceux introduits dans la solution de greffage. Cela montre que l'ajout d'une proportion donnée de complexes de Tb et d'Yb dans la solution de greffage ne permet pas d'obtenir la même proportion de complexes greffés. Mais, comme les deux lanthanides sont présents, il est tout de même possible qu'il y ait couplage entre eux.

La figure IV.29 montre les spectres de luminescence des substrats greffés avec du terbium seul (en noir) et avec des mélanges de proportions Tb:Yb variables. La luminescence du terbium est moins importante lorsqu'il est greffé en présence d'Yb (baisse de 55% de l'intensité du pic à 545 nm pour les proportions 1:1 et 1:2 et baisse de 78% pour 1:8, cf. figure IV.29a), cela peut s'expliquer par le fait que les complexes de terbium ont moins de sites où se fixer car les complexes d'ytterbium en occupent une partie ou par le fait qu'il y ait un couplage entre les deux ions. Cependant, l'intensité de l'émission de l'Yb reste très faible pour toutes les proportions (cf. figure IV.29b). Il semble donc que le couplage entre Tb^{3+} et Yb^{3+} ne se fasse pas. Cela peut être



(a) *(b)*

FIGURE *IV.29* : Spectres de luminescence de substrats co-greffés avec DOTAGA Tb et DOTAGA Yb (λ_{exc} =260 nm) *(a)* dans le visible (τ_{ac} = 1 s, FWHM = 5 nm) et *(b)* dans l'infrarouge (τ_{ac} = 5 s, FWHM = 10 nm)

expliqué par trois phénomènes :

— Un écrantage par le ligand qui empêche tout transfert d'énergie d'une terre rare à l'autre, comme c'est le cas pour les molécules d'eau. En effet, l'étude des temps de vie a montré que les ions de terre rare étaient bien écrantés des molécules d'eau environnantes, mais il est possible que cet écrantage empêche également le transfert d'énergie d'un lanthanide à l'autre.

— Un taux de couverture trop faible : l'ion Tb^{3+} n'est pas à proximité d'un ion Yb^{3+}. En effet, pour que le transfert d'énergie entre deux lanthanides se produise, il faut que ceux-ci soient très proches car la probabilité que ce transfert ait lieu est inversement proportionnelle à la distance puissance 6 entre les deux ions [154]. Donc, si la monocouche de com-

plexe n'est pas uniforme, il est possible qu'aucun complexe d'ion donneur (Tb^{3+}) ne soit à proximité de complexes d'ions accepteurs (Yb^{3+}).

— La faible section efficace du terbium, dont l'excitation se fait indirectement.

Pour pallier la troisième hypothèse, il est possible d'utiliser le cérium comme atome donneur. En effet, celui-ci peut être excité directement et il peut potentiellement donner son énergie à deux ions Yb^{3+}.

4.1.2. Down-conversion coopératif : co-greffage DOTAGA Ce - DOTAGA Yb

Le cérium trivalent, contrairement aux autres lanthanides, présente une transition autorisée puisqu'elle a lieu entre les orbitales d et les orbitales f ($5d \rightarrow 4f$). Il est donc possible de l'exciter avec une section efficace plus élevée (de l'ordre de 10^{-18} cm^2 pour Ce^{3+} contre 10^{-21} cm^2 pour Yb^{3+}) [152]. Une fois excité, l'ion Ce^{3+} peut soit se désexciter radiativement grâce à une émission dans le bleu, soit donner son énergie à une ou plusieurs molécule(s) proche(s). La désexcitation non radiative de cet ion peut donner lieu à l'excitation simultanée de deux ions Yb^{3+}. En effet la différence d'énergie entre les niveaux $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ pour l'ytterbium vaut environ la moitié de celle entre les niveaux 5d et $^2F_{5/2}$ ou $^2F_{7/2}$ du cérium (cf. figure IV.30). Un test est donc réalisé afin de voir si un tel couplage entre les deux complexes pouvait se faire après greffage.

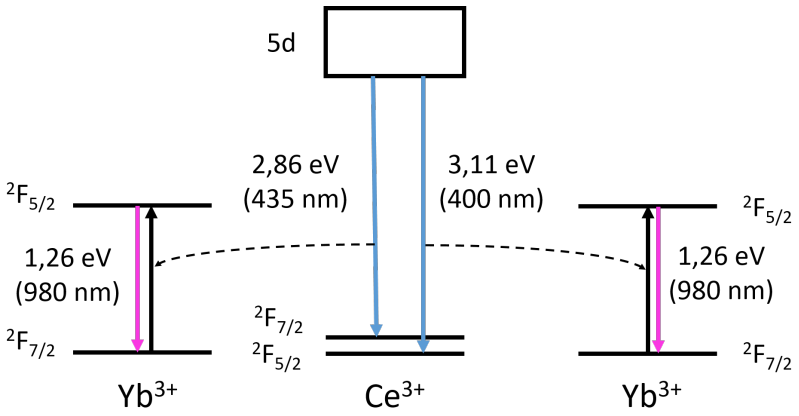


FIGURE *IV.30* : Niveaux d'énergie des ions Ce^{3+} et Yb^{3+}

Lorsque du DOTAGA Ce et du DOTAGA Yb sont greffés simultanément en proportions Ce 1:1 Yb, aucune luminescence de l'ytterbium n'est observée. Ce qui semble indiquer que le couplage entre les deux terres rares n'a pas lieu (cf. figure IV.31). Lorsque ces complexes sont greffés en proportion Ce 1:2 Yb, le couplage n'est pas non plus observé.

Donc, a priori, la distance entre le cérium et l'ytterbium est trop importante pour observer un couplage ou le DOTAGA empêche tout transfert d'énergie entre les lanthanides. Une autre solution est possible pour essayer d'augmenter la luminescence des terres rares n'émettant que faiblement : le down-shifting. En particulier, il est possible d'exploiter la luminescence provenant des nanostructures de silicium.

4.2. Couplage par down-shifting : greffage du complexe de néodyme sur des nanostructures

Pour un couplage de type down-shifting, l'idée est d'utiliser les propriétés d'absorption de nanostructures de silicium qui ont une section efficace d'absorption de l'ordre de 10^{-15} cm^2 [156, 157] pour avoir ensuite un transfert vers les ions de terres rares. L'énergie des excitons

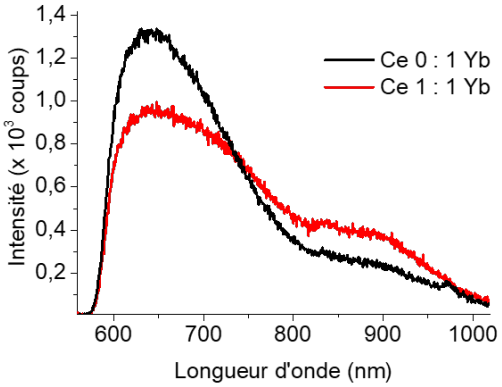


FIGURE *IV.31* : Spectre d'émission du DOTAGA Yb greffé seul et co-greffé avec du DOTAGA Ce (Ce:Yb, 1:1) ($\lambda_{exc} = 300$ nm, $\tau_{ac} = 5$ s, FWHM = 10 nm)

dans les nanocristaux de silicium est de l'ordre de 1,55 eV (800 nm), ce qui correspond à la transition électronique intra-4f de l'état fondamental vers l'état excité $^4F_{5/2}$ pour le néodyme (cf. figure IV.32). Des essais de greffage des complexes de néodyme sur des nanostructures de silicium sont donc réalisés.

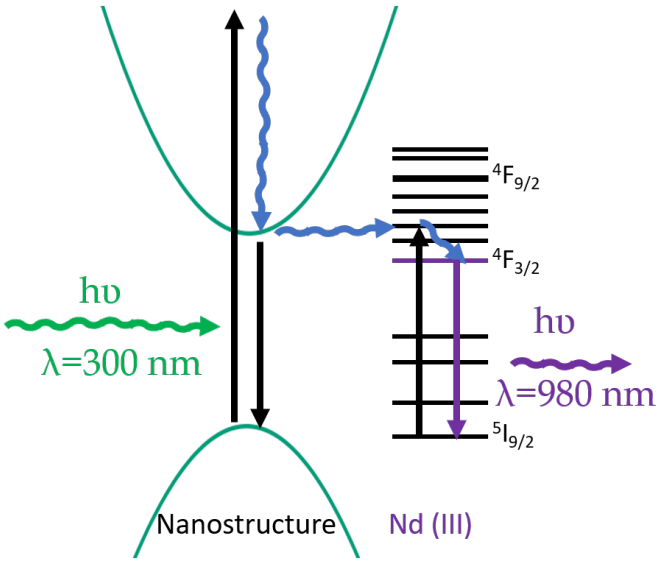
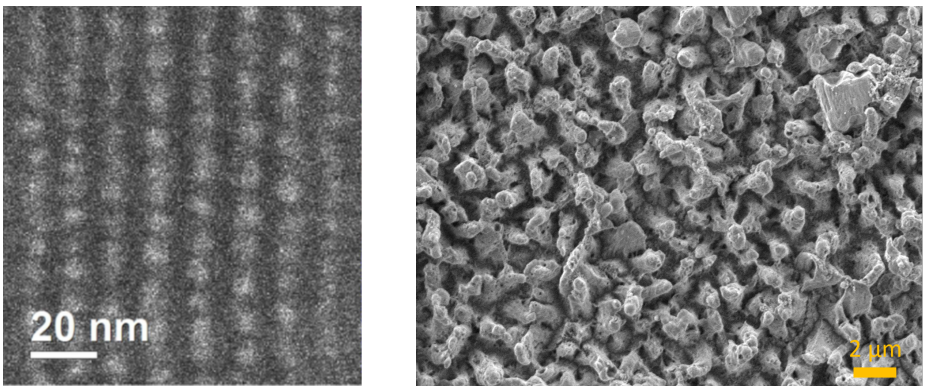


FIGURE *IV.32* : Schéma du couplage entre une nanostructure et un ion Nd^{3+}

Pour réaliser ce couplage, deux types de nanostructures sont étudiées : des multicouches de nanocristaux de silicium entourés de silice, formant un substrat plan, et du silicium poreux, contenant des nanocristaux de Si et présentant une surface spécifique accrue (cf. figure IV.33).

Les multicouches contenant des nanocristaux sont synthétisées par évaporation et recuit par l'équipe 104 (IJL) selon les conditions de la bibliographie [158]. Le système de multicouches permet de contrôler la taille de ces nanocristaux, dont le diamètre vaut environ 4 nm d'après l'image de microscopie électronique à balayage par transmission obtenue par Xavier Devaux (IJL, cf. figure IV.33a). Sur cette image, les nanocristaux sont visibles en plus clair et la silice en sombre.

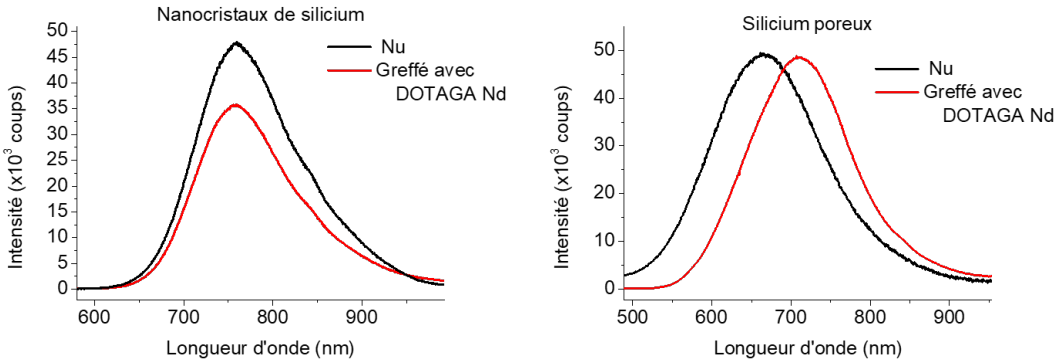
Une autre structure contenant des nanocristaux est le silicium poreux. Il est synthétisé par attaque chimique, sur un substrat de silicium massif, pendant 10 minutes dans une solution de nitrite de sodium ($NaNO_2$, 30 g/L) dans le HF (48%) à température ambiante. Cela permet d'obtenir un substrat microporeux dont la morphologie surfacique est présentée sur la figure IV.33b.



(a) *(b)*

FIGURE *IV.33* : Image des nanostructures *(a)* nanocristaux de silicium (STEM, 80 kV) et *(b)* silicium poreux (MEB, 1,50 kV)

La figure IV.34 montre que les substrats ainsi synthétisés présentent une luminescence importante due au confinement quantique des porteurs de charge (courbes noires). En effet, lorsque ces nanostructures sont excitées à 300 nm, elles émettent à plus haute longueur d'onde (760 nm pour les nanocristaux et 670 nm pour le silicium poreux). Ces deux nanostructures peuvent donc être utilisées comme espèce donneuse dans le mécanisme de down-shifting, en particulier avec le Nd qui présente des états électroniques correspondant à une longueur d'onde de 800 nm.



(a) *(b)*

FIGURE *IV.34* : Spectres de photoluminescence *(a)* des nanocristaux de silicium *(b)* du silicium poreux nus (en noir) et greffés (en rouge) ($\lambda_{exc} = 300$ nm, $\tau_{ac} = 1$ s, FWHM = 10 nm)

Des complexes de DOTAGA Nd sont donc greffés sur des multicouches contenant des nanocristaux de silicium et sur du silicium poreux dans les conditions décrites dans la section 2.4.. Cependant, aucune émission du néodyme en photoluminescence n'est observée (cf. figure IV.34, courbes rouges).

Cette absence de couplage peut être due à la distance entre l'ion et les nanostructures : à cause de l'épaisseur de la couche d'aminosilane, qui augmente la distance entre l'ion et les nanostructures, limitant la possibilité de transfert d'énergie entre eux, ou de l'écrantage trop important dû au DOTAGA.

Dans cette partie, la synthèse d'échantillons contenant deux complexes de terres rares (Tb et Yb ou Ce et Yb) a été réalisée afin d'étudier si un transfert d'énergie était possible entre celles-ci. Aucun couplage n'a pu être mis en évidence, ce qui peut être expliqué de deux façons :

- Soit le taux de couverture n'est pas assez important et donc les atomes donneurs (Ce^{3+} ou Tb^{3+}) sont trop distants des atomes accepteurs (Yb^{3+}).
- Soit le ligand écrante trop les ions et empêche tout transfert d'énergie.

Il a également été possible de greffer des complexes de néodyme sur des surfaces contenant des nanocristaux luminescents (multicouches contenant des nanocristaux de silicium et silicium poreux). Là encore, aucun couplage n'a pu être observé, probablement à cause de la couche d'aminosilane, qui éloigne les nanostructures des ions Nd^{3+}.

Conclusion

Dans ce chapitre, des protocoles pour greffer les complexes de lanthanides sur des substrats de silicium plan ont été mis en place. La finalité était d'obtenir des protocoles reproductibles et permettant d'avoir une émission provenant des différents complexes. La première étape consiste à oxyder la surface du silicium par un recuit thermique. Cette étape est suivie d'une fonctionnalisation de l'oxyde obtenu par un aminosilane, étape qui a fait l'objet d'une optimisation au niveau du temps de réaction et de la température de réaction afin que la luminescence du substrat avant greffage ne soit pas trop importante. La dernière étape consiste au greffage des différents complexes de lanthanides. Grâce à ce travail sur le protocole de greffage, une émission des différents lanthanides, Tb, Eu, Yb et Ce, est obtenue, le terbium et l'europium permettant d'obtenir une luminescence importante. L'Yb ayant une très faible intensité de luminescence et le Nd n'émettant pas, des couplages pour améliorer leurs propriétés d'émission ont été réalisés. En excitant une autre molécule ou une autre structure luminescente, il est possible d'obtenir un transfert entre le Nd et l'Yb et ainsi, d'augmenter leur intensité de luminescence. Deux types de couplage ont été étudiés : entre ions de terres rares (Ce-Yb et Tb-Yb) et avec des nanostructures (nanocristaux de silicium-Nd et silicium poreux-Nd). Malheureusement, aucun de ces couplages ne s'est avéré suffisant pour augmenter significativement la luminescence de l'ytterbium ou du néodyme.

Finalement, le travail effectué dans ce chapitre a permis de réaliser avec succès le greffage des différents complexes de lanthanides sur des substrats plans de silicium. Suite à la mise en place de ces protocoles, des essais pour réaliser les mêmes greffages, non pas sur des substrats plans mais sur des substrats de silicium poreux ont été faits. En effet, l'augmentation de la surface disponible pour le greffage devrait permettre, en théorie, d'accroître la quantité de complexes greffés et, dans une optique de détection de gaz, d'augmenter l'interface entre la surface greffée et le gaz.

Chapitre V

Élaboration et caractérisation optique de complexes de lanthanides greffés sur silicium poreux

Sommaire

1. Synthèse du silicium poreux 122
1.1. Présentation de la synthèse 122
1.2. Caractéristiques du silicium poreux 124
1.2.1. Passivation par l'hydrogène 124
1.2.2. Morphologie 125
1.2.3. Luminescence 127
1.3. Modification des conditions de synthèse pour l'échantillon fait par stain etching 128
1.3.1. Concentration de la solution 128
1.3.2. Temps de réaction 130
2. Fonctionnalisation et greffage des complexes 132
2.1. Caractérisations des échantillons de silicium poreux fonctionnalisés et greffés avec du DOTAGA Tb 132
2.2. Modification des conditions de fonctionnalisation et de greffage 136
2.3. Influence des conditions de synthèse du silicium poreux SE sur la luminescence du terbium 138

Introduction

Le silicium poreux a été très étudié ces dernières années car il a des propriétés remarquables et très différentes du silicium massif. Celles-ci peuvent être modifiées en fonction des conditions de synthèse, ce qui en fait un matériau très intéressant en optoélectronique, en optique, en acoustique, ... [78]

Le silicium poreux est un matériau présentant une structure de type éponge avec des pores de taille variable pouvant être contrôlée lors de la synthèse. Les nanostructures de silicium entre ces pores sont responsables des propriétés optiques remarquables du silicium poreux. En effet, si elles sont suffisamment petites, avec des diamètres entre 1 et 5 nm, le confinement quantique des porteurs de charge créé entraîne une luminescence dans le visible [93]. Un des principaux freins à l'utilisation du silicium poreux en optoélectronique est l'instabilité de son interface à cause des terminaisons métastables Si-H_x. A l'air ambiant, le silicium poreux s'oxyde entraînant un changement de propriétés du fait de l'apparition d'une couche de silice à sa surface [159]. Afin de rendre le silicium poreux plus stable, différents traitements (recuit, fonctionnalisation...) sont étudiés permettant maintenant d'élargir ses domaines d'application [160, 161, 162, 163, 111].

Pour élaborer le silicium poreux, deux méthodes sont principalement utilisées. Les substrats peuvent être élaborés par attaque chimique, méthode appelée "stain etching" (SE), car elle entraîne une coloration du substrat, ou par anodisation électrochimique (AE). La première méthode, réalisée au laboratoire, présente l'avantage considérable d'être plus simple à mettre en place mais ne permet pas de contrôler précisément ni l'épaisseur de la couche poreuse ni le diamètre et l'orientation des pores. D'après la bibliographie [78], la seconde méthode permet d'obtenir des échantillons présentant des pores de diamètre donné et ayant une orientation perpendiculaire à la surface. Cependant, elle nécessite du matériel supplémentaire et des compétences qui auraient été trop compliquées à développer dans le cadre de cette thèse, c'est pourquoi les échantillons faits par AE ont été achetés auprès de SiLiMiXT.

Dans le cadre de cette thèse, utiliser le silicium poreux comme substrat pour le greffage de complexes de terres rares permet d'augmenter la surface spécifique donc, a priori, d'accroître la quantité de complexes greffés, mais aussi d'augmenter l'interface solide-gaz. Le but de cette partie est d'obtenir des substrats de silicium poreux avec un large spectre de caractéristiques, pour ensuite y greffer les complexes de terbium et d'europium, qui sont les terres rares les plus luminescentes sur substrat plan. Pour ce faire, d'une part, la synthèse des substrats de silicium poreux SE est effectuée au laboratoire et les paramètres de fabrication sont optimisés. D'autre part, des substrats de silicium poreux commerciaux, élaborés par AE, sont utilisés, ceux-ci permettant d'obtenir des tailles de pores plus contrôlées.

1. Synthèse du silicium poreux

1.1. Présentation de la synthèse

Les substrats étudiés ici sont synthétisés par attaque chimique dans l'acide fluorhydrique (HF). Cette approche consiste à creuser le silicium poreux en formant une espèce soluble dans la solution de HF. Contrairement à la silice, le silicium n'est pas soluble dans l'acide fluorhydrique car il se forme à sa surface une couche de passivation de silicium hydrogéné (Si-H). C'est pourquoi il est nécessaire, lors de l'attaque chimique, d'ajouter une source oxydante comme l'acide nitrique (HNO_3) pour le stain etching ou un courant, produisant des trous (h^+), pour l'anodisation électrochimique.

D'après un mécanisme proposé par Lehmann et al. [164], dans un premier temps, un atome de silicium en surface est oxydé par HNO_3 ou par un trou (h^+). Celui-ci réagit alors avec un ion

fluorure (F^-) présent dans la solution (cf. figure V.1) qui se substitue à un atome d'hydrogène initialement lié au silicium. Cela forme un silicium monofluoré. Ce type de substitution est encore réalisé plusieurs fois, ce qui permet d'obtenir un complexe tétrafluoré puis hexafluoré qui est soluble en solution aqueuse.

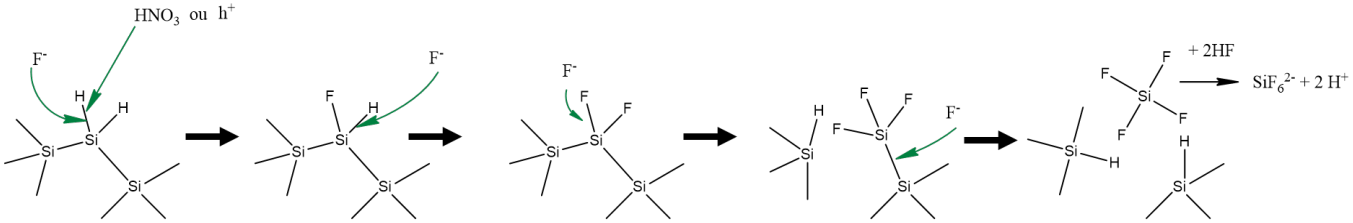


FIGURE *V.1* : Schéma de l'attaque de la surface par le HF d'après Lehmann et al. [164]

La synthèse par stain etching est réalisée par trempage d'un wafer de silicium massif dans une solution de nitrite de sodium ($NaNO_2$) à 3 g/L dans l'acide fluorhydrique (HF) à 48% pendant 10 minutes. L'acide nitrique (HNO_3) est produit dans la solution de HF à partir du nitrite de sodium $NaNO_2$ selon le schéma réactionnel suivant [165] :

$$12NaNO_2 \longrightarrow 6Na_2O + 6NO + 6NO_2$$

$$6NO_2 \rightleftharpoons 3N_2O_4$$

$$3N_2O_4 + 3H_2O \rightleftharpoons 3HNO_2 + 3HNO_3$$

$$3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

$$12NaNO_2 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 6Na_2O + 6NO + 4HNO_3 + 2NO_2$$

De manière à avoir une gamme de silicium poreux avec des propriétés morphologiques différentes, un autre moyen de synthèse, ne pouvant pas être réalisé au laboratoire, est l'anodisation électrochimique, qui s'effectue dans une cellule d'anodisation (cf. figure V.2). Trois types de substrats avec des porosités très différentes (cf. tableau V.1) ont été achetés chez SiLiMiXT. Avant de procéder au greffage, ces substrats sont caractérisés afin de connaître leurs propriétés structurales et optiques.

Nom de l'échantillon	Porosité	Épaisseur de la couche poreuse
$AE_{10\,nm}$	10-15 nm	10 µm (± 10%)
$AE_{80\,nm}$	80 nm (± 10%)	1 µm (± 10%)
$AE_{6\,\mu m}$	6 µm	55 µm (± 20%)

TABLEAU *V.1* : Porosité et épaisseur des différents échantillons poreux synthétisés par anodisation électrochimique (AE), données du fournisseur

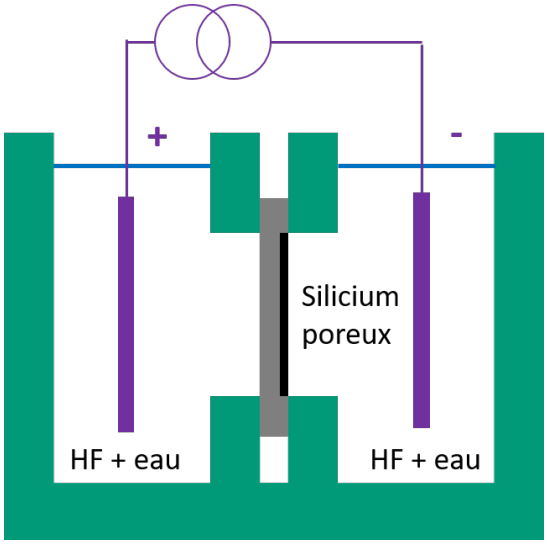


FIGURE *V.2* : Schéma d'une cellule d'anodisation à deux compartiments

1.2. Caractéristiques du silicium poreux

Les substrats de silicium poreux faits par AE étant synthétisés à partir de silicium dopé, il n'est pas possible de mesurer leur spectre d'absorption infrarouge car le rayonnement infrarouge est absorbé par les porteurs libres provenant du dopage. Seuls les échantillons élaborés par stain etching sont donc caractérisés par cette technique.

1.2.1. Passivation par l'hydrogène

La figure V.3 montre le spectre d'absorption IR du silicium poreux SE. Il présente des contributions à 634, 671 et 2218 cm^{-1} qui sont attribuées à des vibrations des liaisons Si-H [111, 166], montrant la passivation de la surface par l'hydrogène. La contribution à 905 cm^{-1} est due à la vibration des SiH_2 (cisaillement). La bande d'absorption à 1070 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons Si-O-Si traduisant la présence de silice, due à la mise à l'air avant la mesure du spectre d'absorption infrarouge. Ainsi, le silicium poreux est passivé par de l'hydrogène et est

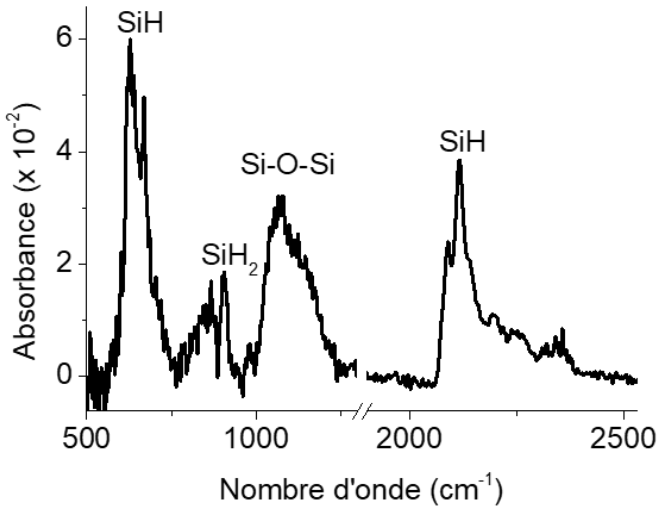


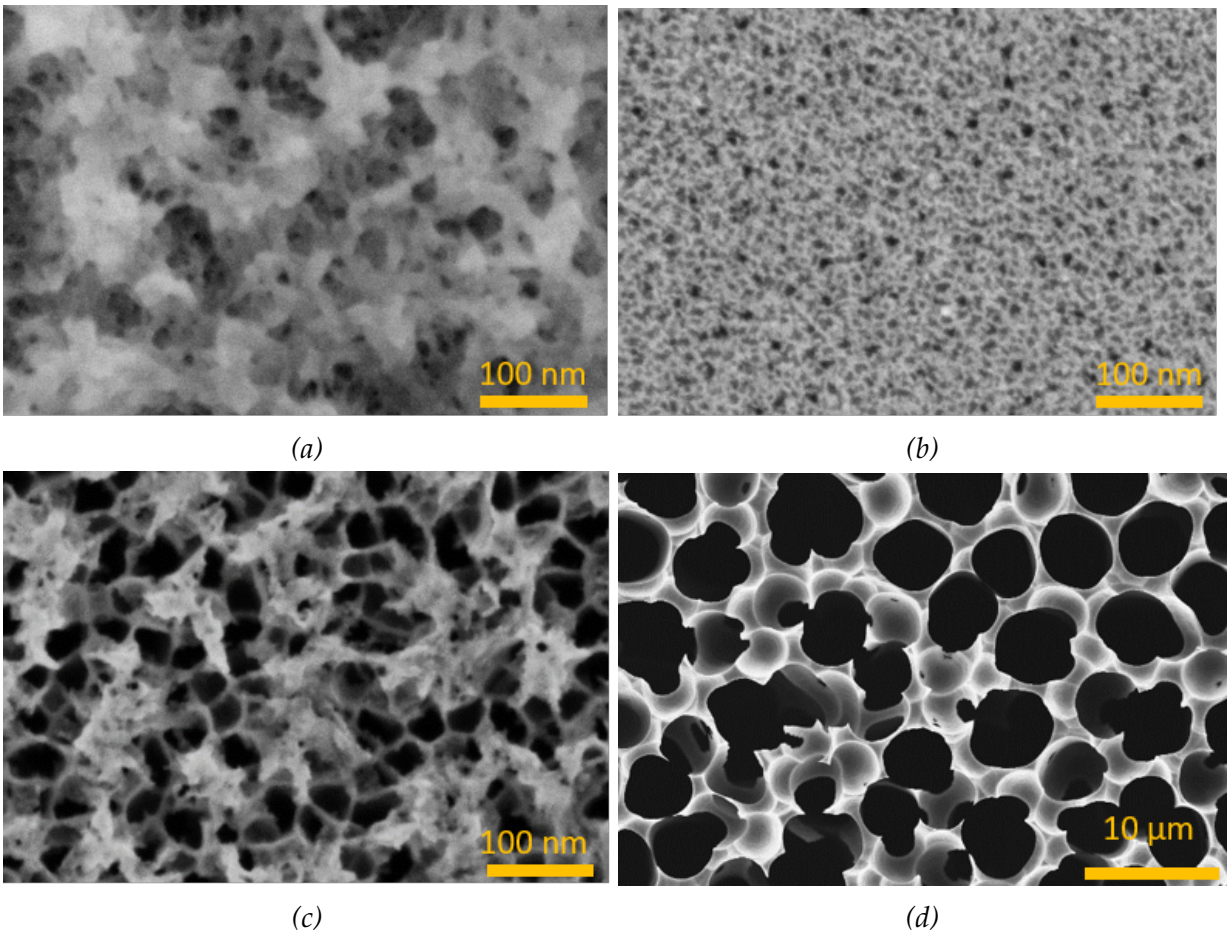
FIGURE *V.3* : Spectre d'absorption infrarouge du substrat de silicium poreux SE

partiellement oxydé. Il est choisi de ne pas recuire le silicium poreux car cette étape oxyderait les nanocristaux de silicium et supprimerait donc la luminescence due au confinement quantique.

1.2.2. Morphologie

Pour caractériser les nanostructures, les différents échantillons sont imagés en microscopie électronique à balayage (MEB) à l'IJL (cf. figures V.4, V.5 et V.6).

Les dimensions des parois et des pores, ainsi que l'épaisseur de la couche, sont obtenues en moyennant 50 mesures réalisées sur une image MEB donnée.



(a) *(b)* *(c)* *(d)*

FIGURE *V.4* : Images MEB des surfaces des différents types de silicium poreux *(a)* SE (3 kV), *(b)* $AE_{10\,nm}$ (3 kV), *(c)* $AE_{80\,nm}$ (5 kV), *(d)* $AE_{6\,\mu m}$ (5 kV)

Dans le cas des échantillons de silicium poreux élaborés par anodisation électrochimique, les tailles de pores moyennes mesurées (cf. tableau V.2) sont proches de celles annoncées par le fabricant pour $AE_{10\,nm}$ et $AE_{6\,\mu m}$ (cf. tableau V.1). Sur la figure V.5, la taille de différents pores est montrée pour l'échantillon $AE_{10\,nm}$. Cependant, pour $AE_{80\,nm}$, les pores sont de taille très inférieure à ce qui est annoncé par le fournisseur (33 nm en moyenne). Les épaisseurs des couches poreuses mesurées sont cohérentes avec celles annoncées par le fabriquant. Les mesures de microscopie permettent également d'obtenir une estimation du diamètre des pores, environ 24 nm, et de l'épaisseur de la couche de silicium poreux, égale à environ 450 nm pour l'échantillon fait par stain etching. Les écarts-types sont relativement plus importants pour l'échantillon SE que pour ceux réalisés par anodisation électrochimique, ce qui indique une plus grande dispersion dans ces tailles. Cela est attendu car la méthode de stain etching conduit généralement à une

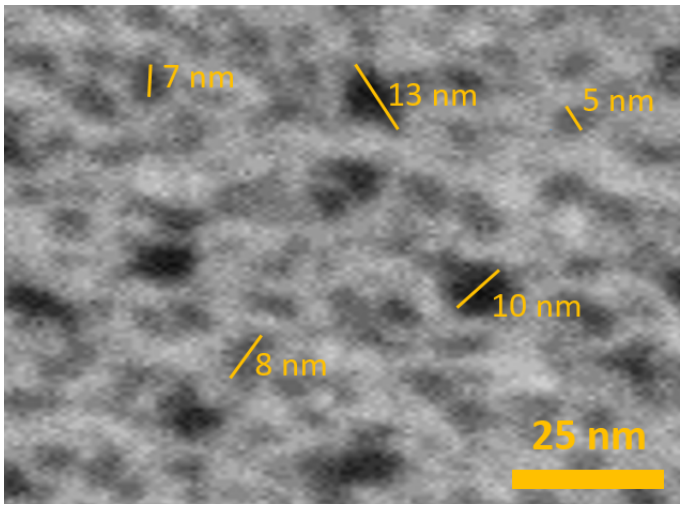
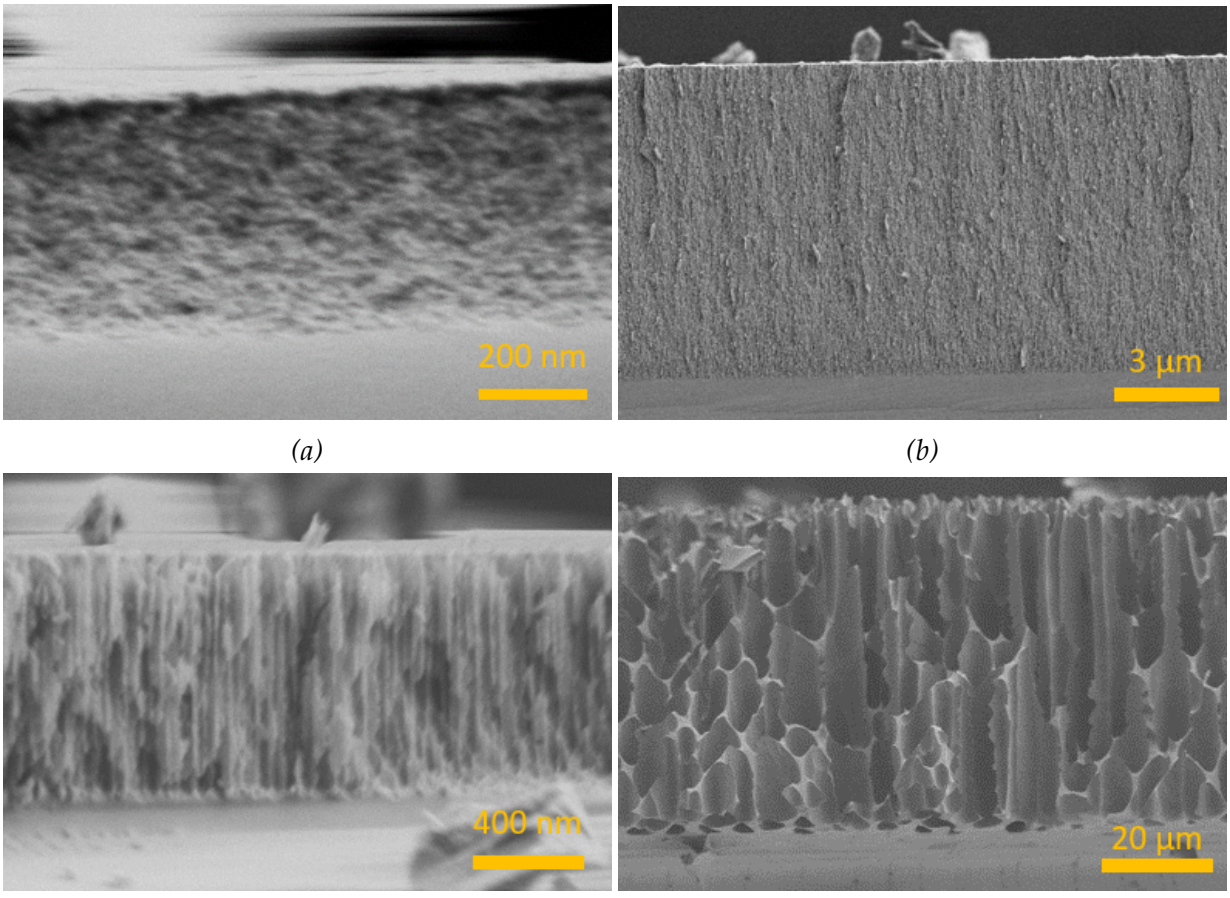


FIGURE *V.5* : Zoom de l'image MEB pour l'échantillon $AE_{10\,nm}$ et quelques mesures de la taille des pores (3kV)



(a) *(b)*

(c) *(d)*

FIGURE *V.6* : Images MEB en section transverse des différents types de silicium poreux *(a)* SE (0,5 kV), *(b)* $AE_{10\,nm}$ (1 kV), *(c)* $AE_{80\,nm}$ (1 kV), *(d)* $AE_{6\,\mu m}$ (1 kV)

structure moins homogène. L'information sur l'épaisseur des parois est intéressante car elle permet d'obtenir la taille caractéristique des nanocristaux présents dans celles-ci, qu'il est possible de corréler avec la luminescence du silicium poreux.

Échantillon	Taille pores (nm)	Taille parois (nm)	Épaisseur (µm)
SE	23 (22)	20 (12)	0,45 (0,01)
$AE_{10\ nm}$	9 (3)	Non mesurable	9,32 (0,03)
$AE_{80\ nm}$	33 (10)	7 (2)	0,92 (0,02)
$AE_{6\ \mu m}$	5 591 (1703)	691 (465)	59,41 (1,85)

TABLEAU *V.2* : Distances moyennes mesurées sur les images MEB et écart-types entre parenthèses

1.2.3. Luminescence

Le silicium poreux peut présenter une luminescence créée par confinement quantique. Cette émission caractérisée par un spectre large dépend de la taille des nanostructures (ici, contenus dans les parois séparant deux pores) : plus elles sont petites, plus la longueur d'onde d'émission est faible. En effet, des cristallites de 4-5 nm de diamètre présentent une luminescence à environ 800 nm contre 300 nm pour des objets de 1 nm [164]. Afin d'avoir une idée des dimensions de ces nanostructures, l'épaisseur des parois est mesurée sur les différents échantillons. Pour l'échantillon $AE_{10\ nm}$, la qualité de l'image MEB n'est pas suffisante pour mesurer ces distances. Pour les autres échantillons, les valeurs mesurées sont données dans le tableau V.2. Cependant, ces distances ne peuvent pas être directement reliées à la taille des nanostructures. En effet, les échantillons de silicium poreux ont tous été exposés à l'air et présentent donc tous une couche de silice plus ou moins épaisse.

Cependant, la figure V.7 montre la luminescence due au confinement quantique, qui donne une information sur la taille de ces nanostructures. Dans le cas des échantillons $AE_{10\ nm}$ et $AE_{6\ \mu m}$, aucune luminescence n'est observée, pas même celle pouvant provenir des défauts de la silice. Pour $AE_{6\ \mu m}$, les parois sont trop épaisses (presque 700 nm en moyenne) pour présenter du confinement quantique. Pour $AE_{10\ nm}$, les parois ne sont pas trop épaisses mais avec une densité importante, il est donc possible que les nanocristaux soient interconnectés, ce qui empêche le confinement des porteurs de charge et donc la luminescence. Par contre, dans le cas du silicium poreux SE, une forte luminescence est observée avec un maximum à 620 nm (2,0 eV), ce qui indique que l'énergie de la bande interdite est de l'ordre de 2,0 eV. Or, d'après le graphique de Wolkin et al. [93] (cf. figure I.16, chapitre I), cela semble indiquer que celui-ci présente des nanostructures d'une taille d'environ 3 nm. Pour l'échantillon $AE_{80\ nm}$, deux bandes de photoluminescence sont visibles. Elles sont larges, ce qui suggère qu'il y a des nanocristaux de différentes tailles. Comme la bande est à plus basse énergie, cela indique que les nanocristaux sont plus gros que pour le silicium poreux SE, de l'ordre de 5-6 nm, ce qui est cohérent avec l'épaisseur des parois. La bande vers 650 nm indique la présence de nanocristaux d'environ 3 nm, qui ne sont pas observés sur l'image MEB, ce qui peut s'expliquer par la résolution du MEB et un faible contraste.

Dans ces deux types de synthèse, différents paramètres peuvent faire varier les propriétés du silicium poreux ainsi obtenu (épaisseur, morphologie et taille des pores). Afin d'étudier l'effet des conditions de synthèse du silicium poreux fait par stain etching sur la porosité et la taille des nanostructures, la concentration en $NaNO_2$ et le temps de réaction sont modifiés.

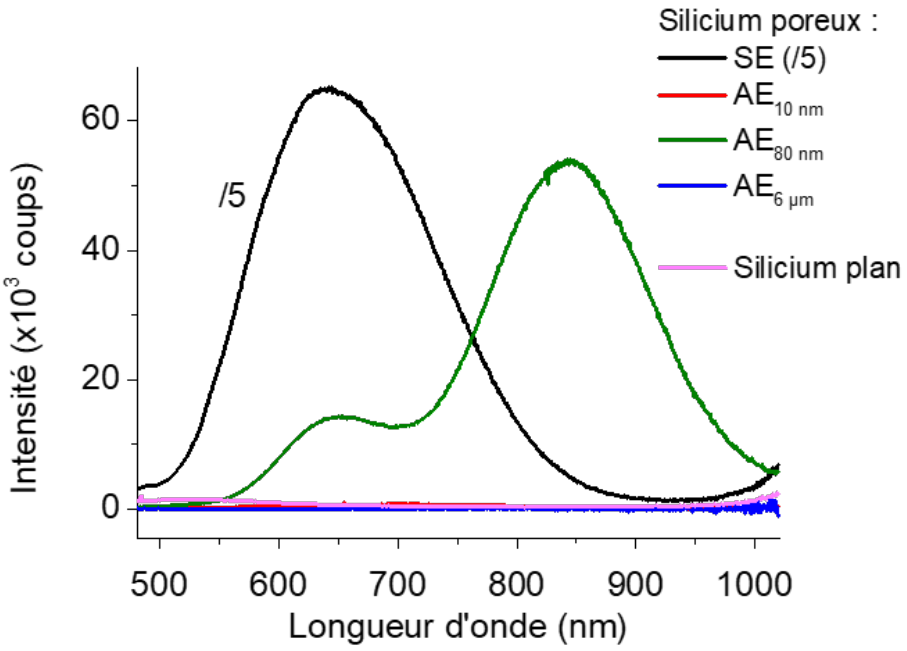


FIGURE *V.7* : Spectres de photoluminescence des échantillons de silicium poreux ($\lambda_{exc} = 300$ nm, $\tau_{ac} = 1$ s, FMWH = 10 nm)

1.3. Modification des conditions de synthèse pour l'échantillon fait par stain etching

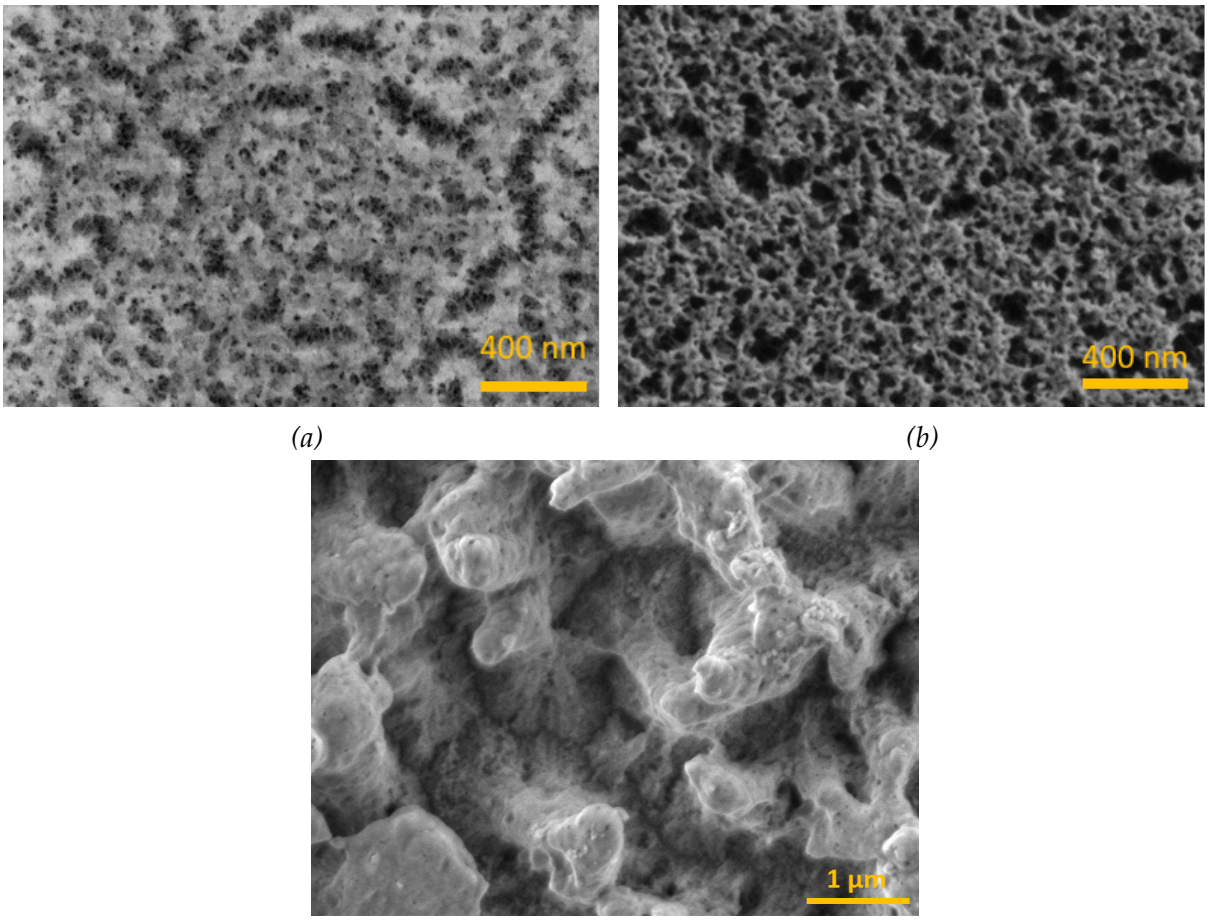
Afin de faire varier la morphologie des échantillons de silicium poreux faits par stain etching, les conditions d'attaque chimique sont modifiées. Deux paramètres sont étudiés : la concentration en nitrite de sodium de la solution et le temps d'attaque chimique.

1.3.1. Concentration de la solution

Pour comprendre l'influence de la concentration en $NaNO_2$ de la solution utilisée pour la synthèse par stain etching, des échantillons de silicium poreux SE sont élaborés par trempage pendant 10 min dans des solutions de HF contenant des concentrations différentes en nitrite de sodium (0, 3, 6 et 30 g/L). D'après la bibliographie [167], pour les faibles concentrations, de l'ordre de 10 g/L, la luminescence est assez faible, alors que pour 30 g/L la luminescence est plus forte. Enfin, pour des concentrations plus importantes (60 g/L), le substrat devient fragile. Dans cette thèse, le but est surtout d'obtenir une interface solide gaz plus grande afin de greffer plus de complexes de lanthanides. Cependant, si les pores sont trop profonds, il ne sera pas possible de récupérer la luminescence des molécules greffées dans ceux-ci ou ils ne seront pas accessibles à la solution de greffage. C'est pourquoi il est choisi de travailler avec des concentrations relativement faibles.

Tout d'abord, les figures V.8 et V.9 montrent des mesures de microscopie électronique à balayage de la surface et de la section transverse pour différents échantillons de silicium poreux synthétisés par stain etching dans des solutions de concentration variable en $NaNO_2$ (0, 3, 6 et 30 g/L).

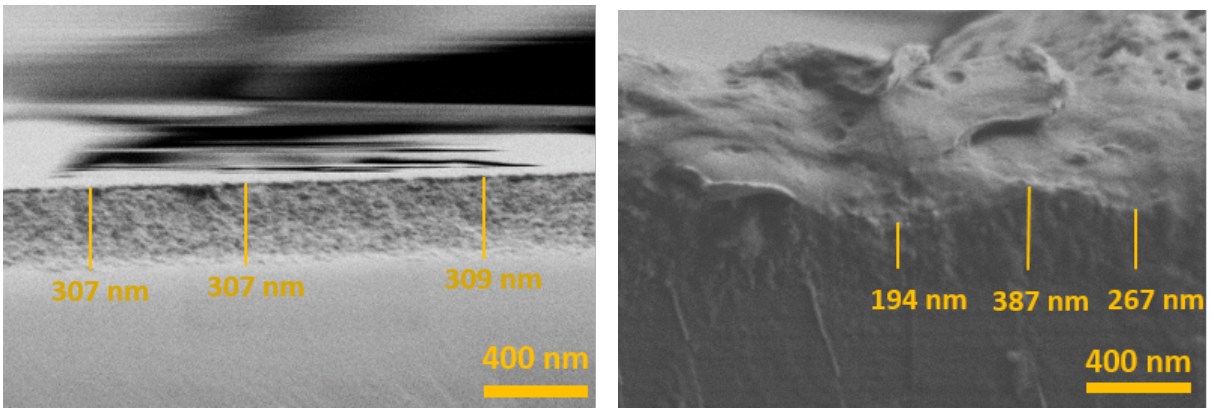
La comparaison des images de la surface permet de conclure que la taille des pores entre les deux échantillons élaborés dans une solution de concentration 3 et 6 g/L est semblable à cette échelle (resp. entre 10 et 150 nm et entre 20 et 250 nm). Cependant, lorsque la concentration est augmentée à 30 g/L, les pores sont beaucoup plus larges, de l'ordre du micromètre (cf.



(a) *(b)*

(c)

FIGURE *V.8* : Images MEB des surfaces de silicium poreux élaborés par stain etching dans une solution de $NaNO_2$ dans le HF pendant 10 min pour *(a)* 3 g/L (2kV, InLens, IJL) et *(b)* 6 g/L (1kV, SE2, IJL) et *(c)* 30 g/L (1,5 kV, LRN)



(a) *(b)*

FIGURE *V.9* : Images MEB des coupes de silicium poreux élaborés par stain etching dans une solution de $NaNO_2$ à *(a)* 3 g/L et *(b)* 6 g/L dans le HF pendant 10 min (0,5 kV, SE2)

figure V.8c). La coupe transversale (cf. figure V.9) montre que dans le cas du silicium poreux synthétisé dans la solution à 6 g/L, l'épaisseur de la couche poreuse est moins homogène (de 194 à 387 nm) que pour l'échantillon élaboré à plus faible concentration. En effet, pour celui synthétisé dans une solution à 6 g/L, la surface présente plus d'aspérités. Ainsi, l'irrégularité de la surface est augmentée lorsque l'échantillon est synthétisé dans une solution plus concentrée en nitrite de sodium.

Pour vérifier l'effet de la concentration en $NaNO_2$ sur la taille des nanocristaux, et donc, sur la luminescence des substrats, les spectres de photoluminescence des différents échantillons ainsi synthétisés sont présentés sur la figure V.10. La courbe en noir correspond au substrat de silicium mis dans une solution de HF pur, ce qui permet d'obtenir un substrat de silicium nu, qui ne présente donc aucune luminescence. Les courbes rouge (3 g/L), verte (6 g/L) et bleue (30 g/L) présentent une bande de luminescence forte ayant un maximum à respectivement 625, 645 et 675 nm. Ceci suggère que la taille des nanostructures augmente avec la concentration en $NaNO_2$. Cela est cohérent avec les images MEB où des pores plus larges et des parois plus épaisses sont observés pour des concentrations élevées en $NaNO_2$. Cependant, les mesures montrent que l'intensité de luminescence diminue avec la concentration, ce qui n'est généralement pas observé dans la littérature [167]. Néanmoins, comme l'intensité de luminescence peut varier d'un échantillon à l'autre, il serait nécessaire de faire plus de mesures pour confirmer cette tendance.

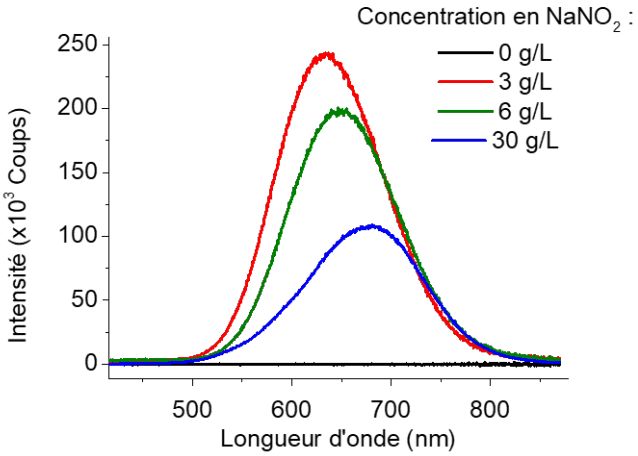


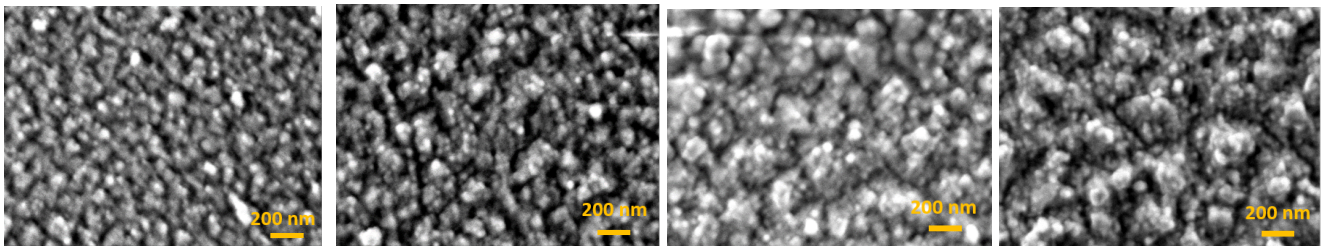
FIGURE *V.10* : Spectres de photoluminescence de films de silicium poreux obtenu avec des solutions de concentrations variables en $NaNO_2$ dans le HF ($\lambda_{exc} = 300$ nm, $\tau_{ac} = 1$ s, FWHM = 2nm)

La modification de la concentration de la solution de stain etching permet donc de modifier l'aspect de surface et la taille des nanostructures. Un autre paramètre qui peut faire varier les caractéristiques du silicium poreux est le temps passé dans la solution d'attaque chimique.

1.3.2. Temps de réaction

Le temps de trempage dans la solution de $NaNO_2$ dans le HF peut aussi jouer un rôle sur la taille des nanocristaux ou la morphologie de l'échantillon, c'est pourquoi des échantillons de silicium sont mis à tremper dans une solution de HF contenant 3 g/L de $NaNO_2$ et sont sortis au bout de différents temps.

Pour observer l'évolution de la taille des pores, des mesures de microscopie électronique à balayage montrent que, plus le temps de réaction est important, plus la taille des pores semble augmenter (cf. figure V.11). Cependant, la résolution des images ne permet pas de quantifier précisément cette augmentation.



(a) *(b)* *(c)* *(d)*

FIGURE *V.11* : Images MEB des surfaces de silicium poreux trempés pendant *(a)* 5, *(b)* 10, *(c)* 15 et *(d)* 20 minutes dans la solution de $NaNO_2$ dans le HF à 3 g/L (1,5 kV, x60k)

Pour vérifier comment évolue la taille des nanostructures, des mesures de photoluminescence sont présentées sur la figure V.12. Cette figure montre que la luminescence du silicium poreux est modifiée par le temps passé dans la solution. Dès 5 minutes d'attaque chimique, l'émission du silicium poreux est forte ($I_{max} = 1,0 \times 10^6$ coups, $\lambda_{max} = 640$ nm). Lorsque le temps de réaction est augmenté à 10 minutes, l'intensité de luminescence s'accroît légèrement et la longueur d'onde du maximum d'excitation n'est pas modifiée ($I_{max} = 1,1 \times 10^6$ coups, $\lambda_{max} = 640$ nm). Par contre, lorsque le substrat est attaqué 15 ou 20 min, le maximum de PL est à plus basse longueur d'onde, ce qui montre que, lorsque le temps d'attaque chimique est augmenté, la taille des nanostructures diminue. Cela est cohérent avec l'augmentation du diamètre des pores observée en MEB. De plus, la luminescence est plus large, ce qui indique qu'il y a une plus grande distribution en taille des nanostructures.

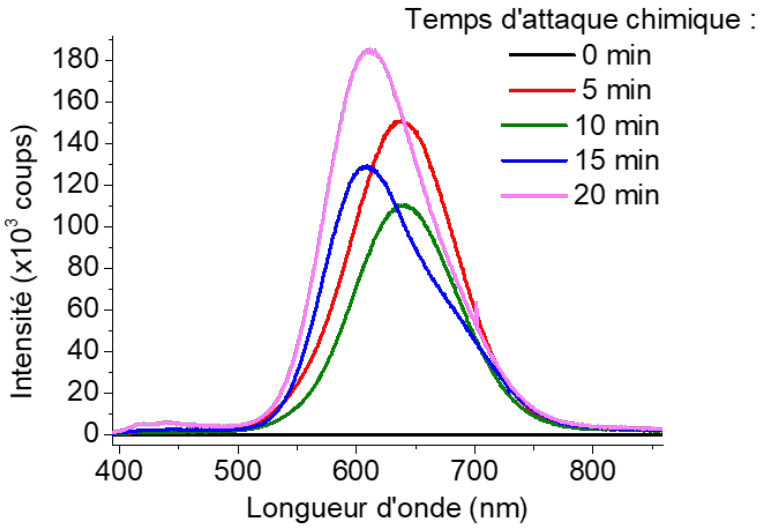


FIGURE *V.12* : Spectres de photoluminescence de films de silicium poreux SE préparés avec différents temps d'attaque chimique ($\lambda_{exc} = 300$ nm, $\tau_{ac} = 1$ s, FWHM = 5 nm)

Des échantillons de silicium poreux ont été synthétisés par stain etching, en faisant varier les paramètres de synthèse, et trois types de substrats élaborés par anodisation électrochimique ont été achetés afin d'avoir une gamme de porosité allant de quelques nanomètres à plusieurs microns. La microscopie électronique à balayage a permis de contrôler la taille des pores et l'épaisseur de la couche poreuse pour tous les échantillons.
Le silicium poreux ainsi formé présente une bande de luminescence large due au confinement quantique lorsque ces échantillons présentent des nanostructures. Des mesures de PL indiquent que les échantillons $AE_{10\,nm}$ et $AE_{6\,\mu m}$ ne présentent pas de luminescence due au confinement quantique, alors que les échantillons SE et $AE_{80\,nm}$ présentent une forte émission qui permet de conclure que ceux-ci contiennent des nanostructures d'environ 3 nm pour SE et de l'ordre de 5-6 nm pour $AE_{80\,nm}$.
Dans le cas du silicium poreux fait par stain etching, la modification des conditions de synthèse permet de modifier deux paramètres de celui-ci : l'état de sa surface, dont l'irrégularité augmente avec la concentration en $NaNO_2$, et la taille des pores qui augmente avec le temps passé dans la solution d'attaque chimique.

2. Fonctionnalisation et greffage des complexes

Les conditions initialement prises pour la fabrication de la couche d'aminosilane et pour le greffage des complexes de DOTAGA sur silicium poreux sont celles choisies après les essais sur silicium plan : après rinçage à l'eau et à l'éthanol, les échantillons sont mis à fonctionnaliser dans une solution d'APTES à 2% pendant 6 h à 70 °C. Les échantillons sont ensuite placés dans une solution de greffage, contenant du DOTAGA Eu ou du DOTAGA Tb, pendant 6 jours à température ambiante. A chaque étape, les échantillons sont caractérisés par spectroscopie d'absorption infrarouge (seulement pour ceux faits sur substrat plan et poreux SE), par photoluminescence et par microscopie électronique à balayage.

2.1. Caractérisations des échantillons de silicium poreux fonctionnalisés et greffés avec du DOTAGA Tb

Pour les mesures d'absorption infrarouge, seuls les échantillons élaborés par SE peuvent être analysés. En effet, les échantillons synthétisé par AE étant préparés à partir de substrats de silicium dopé, ils absorbent trop. Le spectre d'absorption infrarouge après fonctionnalisation du silicium poreux fait par stain etching, présenté sur la figure V.13 (courbe rouge), permet de mettre en évidence la bonne fixation de l'aminosilane grâce à l'apparition de différentes bandes d'absorption dues aux liaisons :

- O_3Si-H à 870 et 2265 cm^{-1}
- O_2SiH à 2185 cm^{-1}
- Si-O-Si à 1085 cm^{-1} (augmentation d'intensité)
- CH_2-CH_3 vers 2970 cm^{-1}

Après greffage, le spectre d'absorption infrarouge, présenté sur la figure V.13 (courbe bleue), montre une large bande vers 3000-3200 cm^{-1} qui peut être attribuée à des molécules d'eau, probablement, fixées au complexe qui est très hydrophile. L'apparition d'une bande vers 1700 cm^{-1} pourrait indiquer la présence d'une liaison double C=O. Celle-ci est attribuée au solvant de la réaction de greffage (DMF), qui reste dans les pores malgré le rinçage à l'éthanol et le séchage sous flux d'azote. Des essais de recuits à 200 °C ont été effectués mais cela n'a pas été suffisant pour retirer le DMF présent dans les pores.

Les spectres de photoluminescence des différents échantillons après fonctionnalisation sont

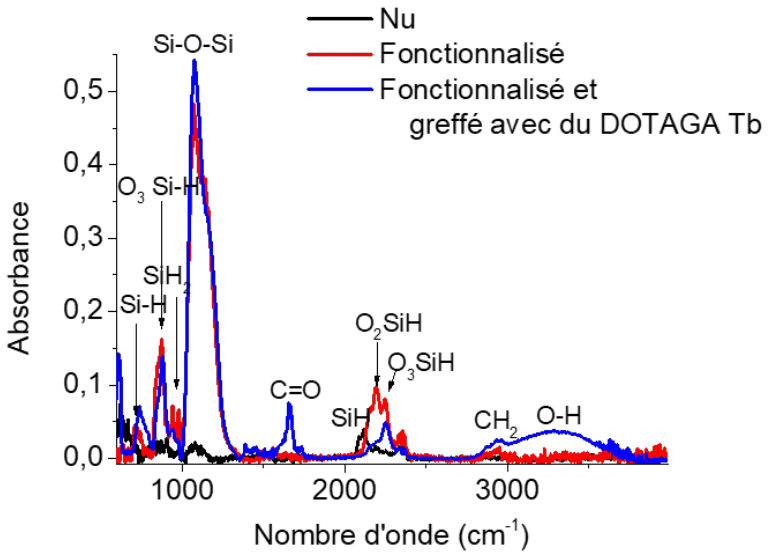


FIGURE *V.13* : Spectres d'absorption infrarouge du silicium poreux SE pour les différentes étapes de la synthèse des couches minces

représentés sur la figure V.14. Cela permet de mettre en évidence que l'intensité de la bande d'émission due au confinement quantique est fortement diminuée lors de la fonctionnalisation des échantillons obtenus par SE et de $AE_{80\,nm}$ (perte respectivement de 96% et 30% du signal). Pour les quatre échantillons, une bande large d'émission vers 410 nm apparaît après fonctionnalisation. Elle est due, comme sur le silicium plan, aux défauts de la silice à l'interface avec l'aminosilane.

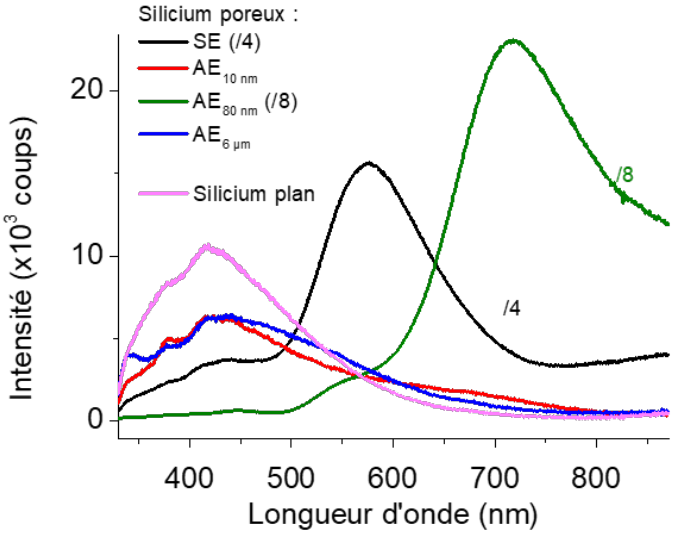


FIGURE *V.14* : Spectres de photoluminescence des films de silicium poreux et du silicium plan après fonctionnalisation ($\lambda_{exc} = 300$ nm, FWHM = 10 nm, $\tau_{ac} = 10$ s)

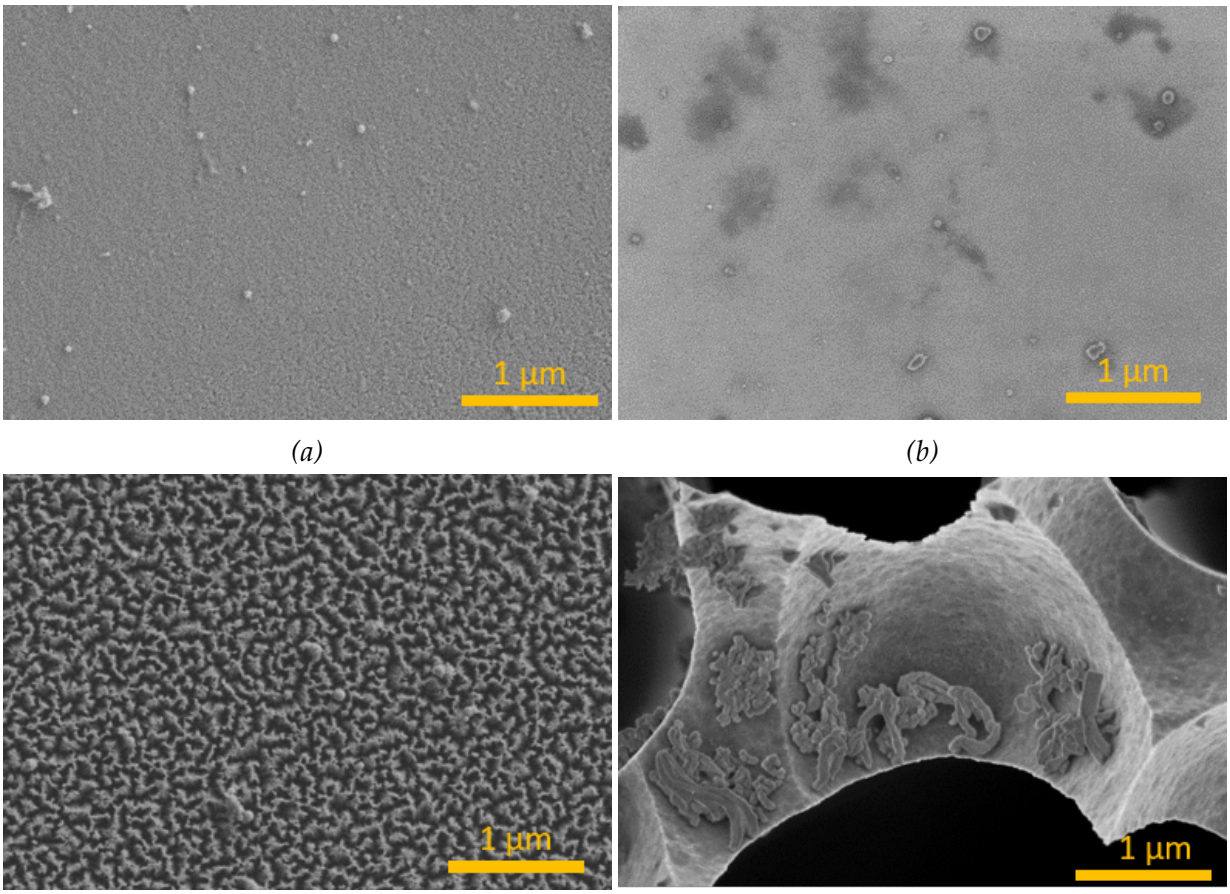
Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer la perte de luminescence lors de l'étape de fonctionnalisation :

— Les liaisons avec l'aminosilane sont responsables d'une désexcitation non radiative du silicium poreux.

— Les pores sont remplis par la solution qui est responsable de la désexcitation non radiative des nanostructures.

L'évolution de la PL est suivie après fonctionnalisation. La bande d'émission due au confinement quantique augmente au cours du temps, ce qui va dans le sens de la deuxième hypothèse. Il semble donc que le toluène qui reste dans les pores après l'étape de fonctionnalisation soit responsable de cette diminution de luminescence. Des recuits à 200°C ont été faits mais cela n'est pas suffisant pour enlever les molécules de toluène situées dans les pores. Il n'est pas possible d'augmenter davantage la température de recuit sans risquer de dénaturer la couche d'aminosilane. Les échantillons sont ensuite greffés avec du DOTAGA Eu ou du DOTAGA Tb.

Afin de vérifier l'homogénéité de la couche d'aminosilane et de DOTAGA Tb, les échantillons sont étudiés par microscopie électronique à balayage. Les images, représentées sur la figure V.15, montrent que les échantillons de silicium poreux SE, $AE_{10\,nm}$ et $AE_{80\,nm}$ présentent peu d'amas. Cependant, sur l'échantillon $AE_{6\,\mu m}$, des amas sont visibles sur la paroi. Ceux-ci peuvent être dus à la formation de polymères d'aminosilane, dans la solution de fonctionnalisation, qui se déposent sur le substrat. La couche organique semble donc relativement homogène, sauf lorsqu'elle est greffée sur le silicium poreux $AE_{6\,\mu m}$. Ces amas peuvent être dus à une inhomogénéité locale de la solution, car il paraît étonnant que la porosité ait une influence sur l'homogénéité de la couche organique. Afin de vérifier cette hypothèse, il serait utile d'étudier d'autres échantillons.



(a) *(b)* *(c)* *(d)*

FIGURE *V.15* : Images MEB des surfaces des différents types de silicium poreux greffés *(a)* SE, *(b)* $AE_{10\,nm}$, *(c)* $AE_{80\,nm}$ et *(d)* $AE_{6\,\mu m}$ (1 kV)

Afin de vérifier si l'échantillon contient du terbium, un spectre d'analyse dispersive en énergie (EDS) est mesurée (cf. figure V.16). L'analyse montre une bande à 6,28 eV, caractéristique de la présence de terbium sur l'échantillon. Elle indique également la présence de silicium dû au substrat, de carbone, d'azote et d'oxygène venant de la couche d'aminosilane et du DOTAGA. Des bandes indiquent également que des ions, introduits pendant les différentes étapes de synthèse,

sont présents (Cl^-, Na^+, F^- et Mg^{2+})

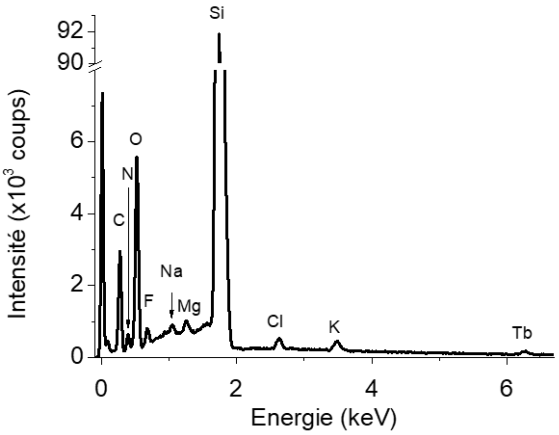


FIGURE *V.16* : Spectre d'EDS sur l'échantillon élaboré sur $AE_{80\,nm}$ avec du terbium

Le terbium est bien présent dans l'échantillon, mais il est maintenant intéressant de vérifier s'il est actif en photoluminescence. Après greffage du DOTAGA Tb, la figure V.17 montre que tous les échantillons élaborés à partir de silicium plan et élaborés par AE présentent des bandes d'émission à 490, 545, 590 et 624 nm caractéristiques de la présence de Tb^{3+}. Dans la série d'échantillons présentée, celui élaboré par stain etching ne présente pas ces bandes. Dans le cas des échantillons contenant de l'europium greffé sur les différents substrats (cf. figure V.17b), tous les spectres présentent les bandes caractéristiques de l'europium, même pour l'échantillon synthétisé par stain etching. Plusieurs lots ont été élaborés sur silicium poreux SE, ce qui a permis de montrer que les résultats varient d'un lot à l'autre. Il a donc été nécessaire d'élaborer plusieurs échantillons afin d'obtenir la meilleure luminescence possible.

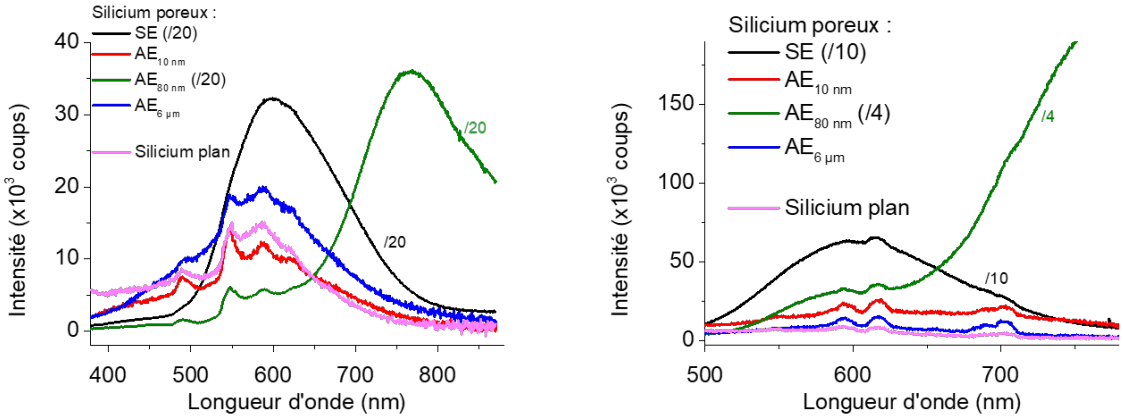


FIGURE *V.17* : Spectres de photoluminescence des échantillons de silicium poreux et de silicium plan fonctionnalisés et greffés avec *(a)* DOTAGA Tb et *(b)* DOTAGA Eu ($\lambda_{exc} = 260$ nm, $\tau_{ac} = 10$ s, FWHM = 10 nm)

Pour caractériser et comparer la luminescence de la terre rare, l'intensité des bandes d'émission des lanthanides greffés est reportée dans le tableau V.3. Les spectres sont mesurés dans des conditions les plus proches possible afin de pouvoir les comparer. Cela montre que :

— Les échantillons synthétisés sur $AE_{10\,nm}$ et $AE_{6\,\mu m}$ présentent une luminescence du même ordre de grandeur que ceux élaborés sur silicium plan.

— Les résultats obtenus sur les échantillons poreux élaborés par SE sont contrastés, ce qui peut s'interpréter par la difficulté à élaborer des matériaux poreux reproductibles par cette méthode.
— $AE_{80\,nm}$ donne les résultats les plus reproductibles : l'intensité émise est toujours bien supérieure à celle sur les substrats plan (18 fois plus intense pour Tb et 6 fois plus intense pour Eu).

Substrat utilisé	I_{Tb} ($\times 10^3$ coups)	I_{Eu} ($\times 10^3$ coups)
SE	≈ 0	45,7
$AE_{10\,nm}$	5,2	6,8
$AE_{80\,nm}$	59,4	19,9
$AE_{6\,\mu m}$	2,8	5,6
Plan	3,2	3,4

TABLEAU *V.3* : Intensité de luminescence de la bande à 545 nm pour les échantillons contenant du DOTAGA Tb et à 615 nm pour ceux faits à partir du DOTAGA Eu

Ces conclusions sont cohérentes avec les images MEB pour l'échantillon fait sur le substrat $AE_{10\,nm}$. En effet, pour celui-ci, il semble que les pores soient bouchés par la couche d'aminosilane et de complexes, ce qui donne une surface spécifique proche de celle du silicium plan. Cependant, l'échantillon $AE_{6\,\mu m}$ a une surface spécifique plus importante que le silicium plan et pourtant la quantité de lumière émise par ces deux échantillons est semblable. Pour expliquer cela, deux hypothèses sont envisagées :
— Les solutions de fonctionnalisation et de greffage n'entrent pas dans les pores, il n'y a donc pas de greffage à l'intérieur de ceux-ci, donc moins de centres luminescents.
— La lumière émise par les complexes dans les pores est piégée au sein de ceux-ci car elle est absorbée par le matériau avant d'atteindre la surface.

Les échantillons $AE_{80\,nm}$ et SE n'ont pas leurs pores colmatés et ceux-ci sont moins profonds que dans le cas de l'échantillon de porosité 6 µm, c'est pourquoi leur luminescence est plus importante.

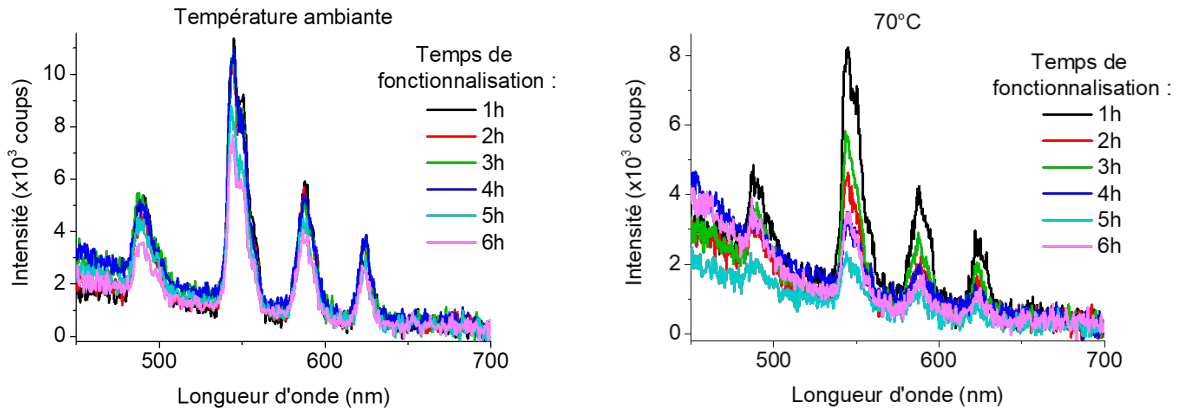
Par ailleurs, comme le silicium poreux présente une surface plus importante que le silicium plan, il est possible que la température et le temps de réaction optimaux pour le greffage des complexes ne soient pas les mêmes dans les deux cas. C'est pourquoi une étude sur ces paramètres est réalisée.

2.2. Modification des conditions de fonctionnalisation et de greffage

Une étude est menée sur des échantillons de silicium poreux SE élaborés par trempage pendant 10 minutes dans une solution de HF contenant 30 g/L de $NaNO_2$. Ces échantillons sont fonctionnalisés pendant des temps variables, de 1 à 6 h, dans une solution d'APTES à 2% dans le toluène anhydre. L'influence de la température de la réaction est également étudiée. Celle-ci est réalisée à température ambiante ou à 70 °C. Ensuite les échantillons sont greffés pendant 6 jours à température ambiante dans une solution contenant du DOTAGA Tb.

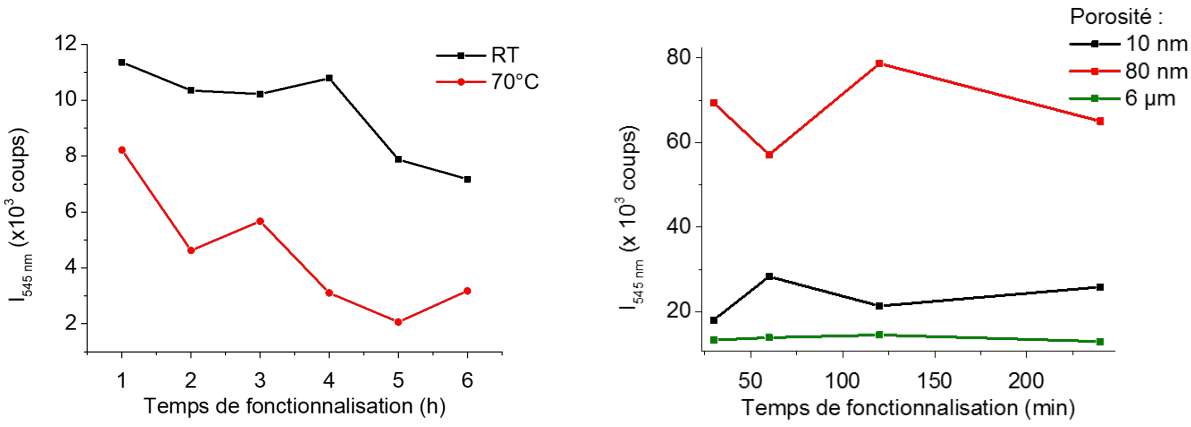
Les spectres de photoluminescence de ces échantillons sont représentés sur la figure V.18. Ceux-ci montrent que l'intensité des bandes d'émission du terbium diminue lorsque le temps de fonctionnalisation est augmenté, que ce soit à RT ou à 70 °C. Afin de confirmer cela, l'intensité maximale de luminescence du terbium greffé (à 545 nm) en fonction du temps et de la température de l'étape de fonctionnalisation est tracée sur la figure V.19a. Il semblerait donc que, pour

le silicium poreux SE, la fonctionnalisation soit plus efficace à température ambiante et pour des temps courts.



(a) *(b)*

FIGURE *V.18* : Spectres de photoluminescence du silicium poreux SE recuit et fonctionnalisé, pendant différents temps, *(a)* à température ambiante et *(b)* à 70 °C puis greffé ($\lambda_{exc} = 260$ nm, $\tau_{ac} = 1$ s)



(a) *(b)*

FIGURE *V.19* : Intensité de photoluminescence à 545 nm en fonction du temps de fonctionnalisation *(a)* à RT et à 70 °C pour SE ($\tau_{ac} = 1$ s, FWHM = 5 nm) et *(b)* à 70 °C pour des échantillons AE de différentes porosités ($\tau_{ac} = 10$ s, FWHM = 10 nm) ($\lambda_{exc} = 260$ nm)

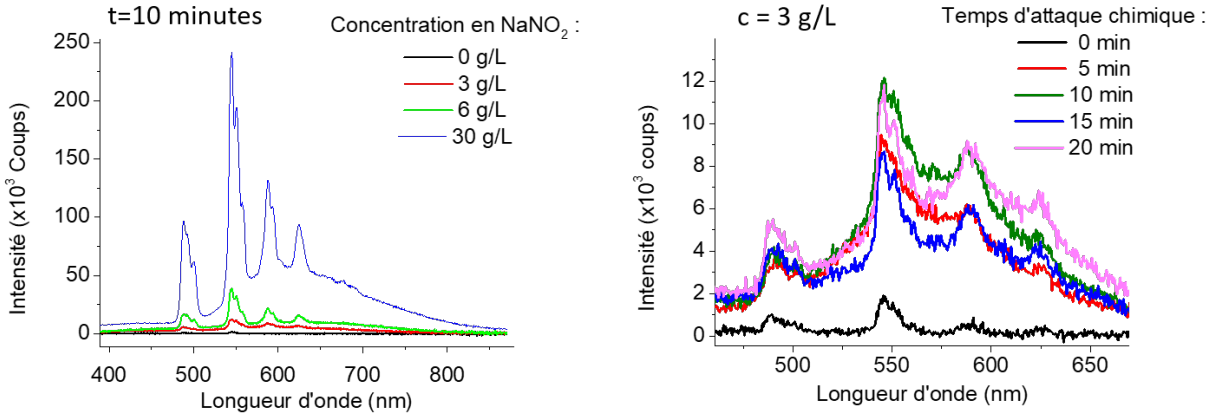
Une seconde étude est réalisée à 70 °C pour des temps plus courts pour les échantillons de silicium poreux faits par anodisation électrochimique (cf. figure V.19b). Ces spectres ne montrent pas d'évolution significative de l'intensité de photoluminescence du terbium avec le temps de fonctionnalisation.

Dans le chapitre IV, il est montré que la fonctionnalisation pendant 6 h à 70 °C était adaptée pour le silicium plan. Pour la suite des études, il est choisi de fonctionnaliser les échantillons pendant 2 h à 70 °C. En effet, pour les échantillons élaborés sur silicium poreux, des temps plus courts semblent plus adaptés. Une fonctionnalisation pendant 2 h à 70 °C permet d'avoir une luminescence du terbium mesurable sur les échantillons plans et poreux afin de pouvoir les comparer.

2.3. Influence des conditions de synthèse du silicium poreux SE sur la luminescence du terbium

Pour compléter l'étude sur les conditions de synthèse du silicium poreux SE, les échantillons synthétisés dans des solutions de concentrations différentes ou pendant des temps différents sont fonctionnalisés pendant 2 h à 70 °C puis greffés pendant 6 jours à température ambiante dans une solution contenant du DOTAGA Tb.

La photoluminescence des échantillons est montrée sur la figure V.20. Dans le cas des échantillons de silicium poreux synthétisés par attaque pendant 10 minutes dans des solutions de concentrations en $NaNO_2$ différentes (cf. figure V.20a), plus la concentration en $NaNO_2$ augmente, plus l'intensité d'émission du terbium est accrue. En effet, l'intensité à 545 nm passe de 2×10^3 coups pour le silicium plan (c=0 g/L) à 7×10^3 coups, 31×10^3 coups et $\approx 200 \times 10^3$ coups pour le silicium poreux élaboré dans des solutions à respectivement 3, 6 et 30 g/L.



(a) *(b)*

FIGURE *V.20* : Spectres de photoluminescence du silicium poreux fonctionnalisé 2 h à 70 °C et greffé 6 jours à température ambiante avec un complexe de DOTAGA Tb *(a)* pour différentes concentrations en $NaNO_2$ et *(b)* pour différents temps d'attaque chimique ($\lambda_{exc} = 260$ nm, FWHM = 5 nm, $\tau_{ac} = 1$ s)

Dans la partie précédente, il est montré que, plus le temps d'attaque chimique est long, plus la porosité augmente. De plus, l'intensité d'émission du terbium est de $1{,}6\times10^3$ coups pour le silicium plan, et de $5{,}9\times10^3$ coups pour le silicium poreux trempé 20 minutes dans la solution d'après la figure V.20b. Celle-ci montre également que le silicium poreux SE présente une luminescence du terbium entre 2,6 et 3,8 fois plus importante que celle du silicium plan (pour 5 min et 20 min respectivement). La synthèse sur un substrat poreux permet d'accroître significativement la luminescence du terbium par rapport à l'élaboration sur silicium plan. Cependant, la modification de la porosité, obtenue en augmentant le temps d'attaque chimique, ne permet pas d'accroître significativement cette luminescence.

Pour mieux comprendre pourquoi l'augmentation de la porosité ne permet pas d'accroître significativement la luminescence, des mesures de cathodoluminescence sont réalisées dans le but d'étudier les propriétés d'émission avec une résolution spatiale. Les spectres de cathodoluminescence pris sur des larges zones de mesures sont présentés sur la figure V.21. Ils montrent que le DOTAGA Tb greffé est bien actif en cathodoluminescence. Sur les spectres pour différents temps d'attaque chimique, les bandes d'émission du terbium sont visibles aux mêmes longueurs d'onde qu'en photoluminescence. Là encore, une bande large d'émission est observée : elle est probablement due au DOTAGA, à la couche d'aminosilane ou au silicium poreux. Comme les

complexes greffés sont actifs en cathodoluminescence, il est possible de faire une cartographie. La longueur d'onde de travail choisie est 545 nm car c'est le maximum d'émission du terbium.

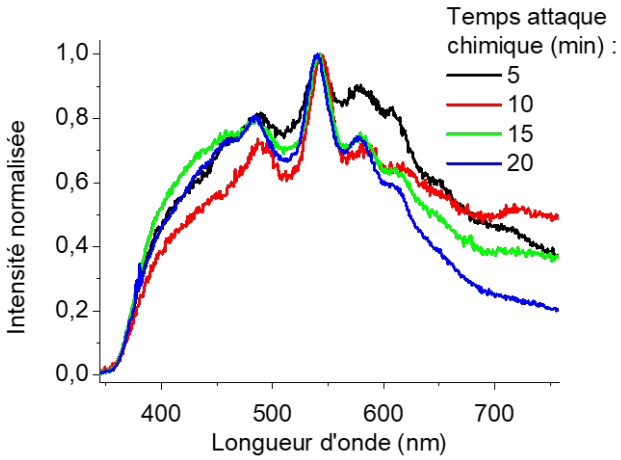
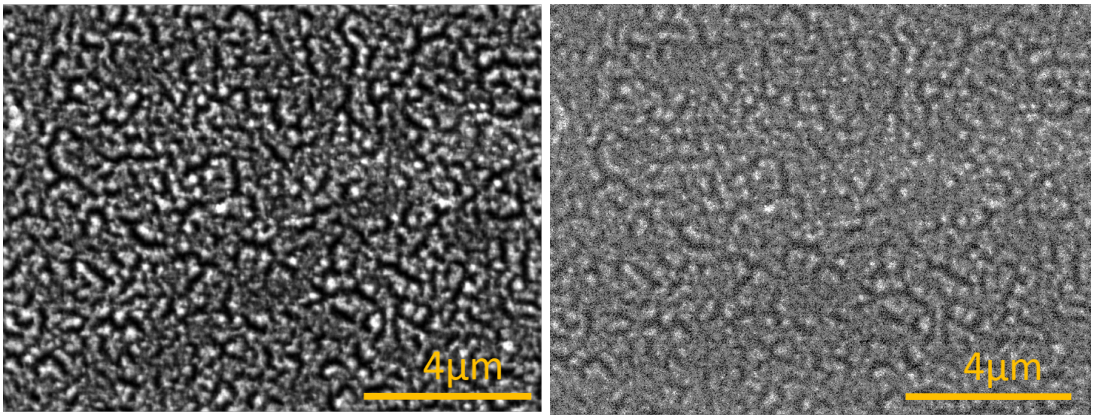


FIGURE *V.21* : Spectres de cathodoluminescence des échantillons de silicium poreux pour différents temps d'attaque chimique

L'image MEB (cf. figure V.22a) permet d'observer la morphologie de la surface du silicium poreux dans la zone où la cartographie est réalisée. Sur la figure V.22b, les zones plus claires indiquent une émission plus importante à 545 nm. La comparaison des deux images permet de conclure sur le fait que le terbium se trouve principalement à la surface des plateaux. Cela indique que la couche d'aminosilane ne bouche pas complètement les pores mais aussi que les molécules de terbium sont peu présentes dans ceux-ci, ou, s'ils sont présents, que les photons ne peuvent pas sortir des pores. Cela explique le peu d'effet de l'augmentation de la porosité sur la luminescence du terbium. Cette étude est également réalisée pour des attaques chimiques de 5 à 20 min et les résultats sont similaires.



(a) *(b)*

FIGURE *V.22* : *(a)* Image MEB et *(b)* cartographie de l'intensité de cathodoluminescence à 545 nm pour un échantillon de silicium poreux synthétisé par stain etching pendant 15 minutes

Dans cette partie, il est montré qu'il est possible de greffer du DOTAGA Tb ou Eu sur le silicium poreux. Les conditions de fonctionnalisation ont été optimisées afin d'obtenir un échantillon le plus luminescent possible. Les résultats de photoluminescence, montrent que, lorsque la fonctionnalisation est réalisée à température ambiante et pour des temps courts (environ 1 h), la fonctionnalisation permet d'obtenir des échantillons très luminescents par rapport aux bandes d'émission des lanthanides. Cependant, il est choisi de réaliser cette étape à 70 °C pendant 2 h pour pouvoir observer la luminescence du lanthanide à la fois sur les substrats plans et sur les poreux afin de pouvoir les comparer.
Les conditions de synthèse du silicium poreux obtenu par stain etching influencent également la luminescence des échantillons formés :

- **Le temps de réaction** modifie la taille des pores mais change assez peu la quantité de lumière émise par l'échantillon car les molécules organiques semblent se fixer principalement sur les plateaux et assez peu dans les pores.
- **La concentration en nitrite de sodium** induit une variation de la morphologie de la surface ce qui augmente significativement la luminescence de la terre rare.

Conclusion

Après avoir mis au point les protocoles de greffage des complexes de terres rares sur des substrats de silicium, ces protocoles ont été appliqués au silicium poreux, ce qui a pour intérêt d'augmenter la surface de silicium utile pour le greffage. De façon à avoir une large gamme de dimension et de densité de pores, des substrats de silicium poreux ont, d'une part, été synthétisés au laboratoire par stain etching et, d'autre part, achetés dans le commerce pour ceux préparés par anodisation électrochimique. Ceci permet de travailler avec des tailles de pores variant d'une dizaine de nanomètres à plusieurs microns.

Dans un premier temps, les propriétés structurales et optiques des différents échantillons ont été caractérisées. Pour ceux préparés par stain etching (SE) et le commercial présentant des pores avec des dimensions de l'ordre de 35 nm ($AE_{80\,nm}$), une forte bande d'émission dans le visible est présente. Cette bande est expliquée par le mécanisme de confinement quantique lié à la dimension des parois du silicium poreux qui sont de l'ordre de quelques nanomètres. Pour les échantillons SE, les conditions de synthèse ont été modifiées, en particulier le temps d'attaque et la concentration de la solution de $NaNO_2$, pour faire varier la morphologie des échantillons et jouer sur la taille des nanocristaux luminescents. Pour les échantillons avec des pores de l'ordre de 10 nm ($AE_{10\,nm}$) et de l'ordre de 5,5 µm ($AE_{6\,\mu m}$), aucune photoluminescence n'est détectée car les parois sont interconnectées ou trop épaisses pour donner lieu à du confinement quantique.

Les deux complexes les plus intéressants par rapport aux expériences sur le silicium plan, à savoir le DOTAGA Tb et le DOTAGA Eu, ont ensuite été greffés. En reproduisant le même protocole, cela a montré que ces complexes étaient bien présents dans les différents échantillons de silicium poreux et que les bandes de photoluminescence caractéristiques des complexes étaient visibles. La luminescence de chacun des échantillons a été comparée avec celles des mêmes complexes greffés sur silicium plan pour voir si l'augmentation de la surface accessible améliorait la luminescence des complexes. Il s'est avéré que, même si l'émission des lanthanides est observable pour les différents échantillons, l'augmentation attendue n'est pas toujours présente. Les échantillons présentant l'intensité de PL la plus importante, quel que soit le complexe, sont les poreux SE et/ou $AE_{80\,nm}$. Il semblerait que, pour les échantillons élaborés sur silicium poreux SE et $AE_{80\,nm}$, la surface accessible soit plus importante du fait de la taille et de la densité de pores. Pour les échantillons avec des pores très grands ($AE_{6\,\mu m}$), la surface de silicium n'est pas assez importante (plus de vide que de silicium) et que pour les pores plus petits ($AE_{10\,nm}$), les complexes de lanthanides ne puissent pas accéder à l'intérieur des échantillons et que la surface greffée soit donc très proche de celle du silicium plan. Les résultats obtenus sur les différents échantillons de SE étant assez disparates, il a ensuite été vérifié si une adaptation du protocole de greffage pouvait s'avérer nécessaire pour optimiser l'émission des lanthanides. La diminution du temps et de la température de l'étape de fonctionnalisation, outre l'aspect pratique, a permis d'améliorer l'intensité de PL des échantillons poreux.

Chapitre VI

Photoluminescence en atmosphère contrôlée

Sommaire

1. Dispositif pour l'étude de photoluminescence sous gaz 144
1.1. Premier dispositif et principe des séries de mesures 144
1.2. Mise en évidence des différents biais expérimentaux 145
1.2.1. Saturation sous éclairement 145
1.2.2. Biais mécanique 146
2. Etude de la détection du monoxyde d'azote par les échantillons 147
2.1. Sensibilité au monoxyde d'azote (NO) 147
2.2. Stabilité dans le temps 151
2.2.1. Étude de la stabilité des substrats 151
2.2.2. Stabilisation du silicium poreux SE par recuit oxydant 152
2.3. Réversibilité 153
2.4. Sélectivité 155

Introduction

Un des objectifs de la thèse étant de montrer les potentialités des substrats de silicium greffés avec des complexes de lanthanide, un système est développé afin d'étudier l'effet d'un changement d'atmosphère, en particulier l'effet de NO, sur l'émission des échantillons. Afin de pouvoir être ensuite envisagés comme capteurs optiques, ils doivent présenter plusieurs caractéristiques :

— Avoir une bonne sensibilité.
— Avoir une faible limite de détection.
— Avoir une bonne stabilité dans le temps.
— Être réversible.
— Être sélectif.

Différentes expériences préliminaires sont réalisées avec le dispositif mis au point à l'IJL, ce qui permet de vérifier si les échantillons préparés précédemment ont ces caractéristiques. En particulier, pour ces premiers tests, les échantillons étudiés sont ceux présentant la luminescence des terres rares la plus intense, à savoir les substrats de silicium poreux SE et $AE_{80\,nm}$ greffés avec des complexes de terbium et d'europium. Les résultats obtenus sur ces échantillons sont comparés à ceux obtenus sur substrat plan.

1. Dispositif pour l'étude de photoluminescence sous gaz

1.1. Premier dispositif et principe des séries de mesures

Afin d'étudier l'effet de l'environnement sur la luminescence des échantillons, il est nécessaire de mettre au point un dispositif où il est possible de contrôler l'atmosphère autour de l'échantillon tout en mesurant le spectre de photoluminescence de celui-ci. Pour cela, une enceinte de cryostat adaptée au Fluorolog®-3 a été modifiée : une enceinte de mélange, permettant d'introduire une atmosphère donnée, et une pompe, afin de faire le vide autour de l'échantillon, y sont adaptées (cf. figure VI.1). En effet, le cryostat est une enceinte fermée : il est donc possible de changer l'atmosphère autour de l'échantillon. De plus, comme il est adapté au Fluorolog®-3, il présente des fenêtres en quartz transparentes dans la gamme de longueurs d'onde utilisées en photoluminescence.

Avant chaque série de mesures, l'atmosphère autour de l'échantillon est pompée jusqu'à obtenir une pression d'environ 10^{-5} mbar. Cela permet de retirer un maximum de molécules adsorbées à la surface de l'échantillon. Une fois celui-ci sous vide, il est possible d'ajouter le gaz souhaité à 1 bar. La pression est mesurée grâce au manomètre (précision 5 mbar), qui permet également de connaître les proportions en gaz introduites. Ainsi, pour obtenir une atmosphère de concentration 200 ppm, 0,2 bar du gaz contenu dans la bouteille de NO à 1000 ppm sont introduits dans l'enceinte et 0,8 bar de N_2 sont ajoutés afin d'avoir une pression de 1 bar.

Ensuite, les mesures de photoluminescence sont réalisées et la pompe est à nouveau utilisée pour faire le vide. Afin de s'assurer de retirer toutes les molécules de gaz de l'atmosphère précédente, plusieurs passages dans une atmosphère inerte (N_2) et sous vide sont réalisés. L'excitation optique est produite par une lampe xénon et la détection est permise par un ensemble monochromateur et caméra CCD comme pour la photoluminescence continue.

Cependant, après les premiers tests, des biais au niveau du montage menant à des variations d'intensité de photoluminescence, même sans changement d'atmosphère, ont été mis en évidence. Il est nécessaire de les corriger avant de pouvoir faire l'étude de l'effet des gaz sur la luminescence des échantillons.

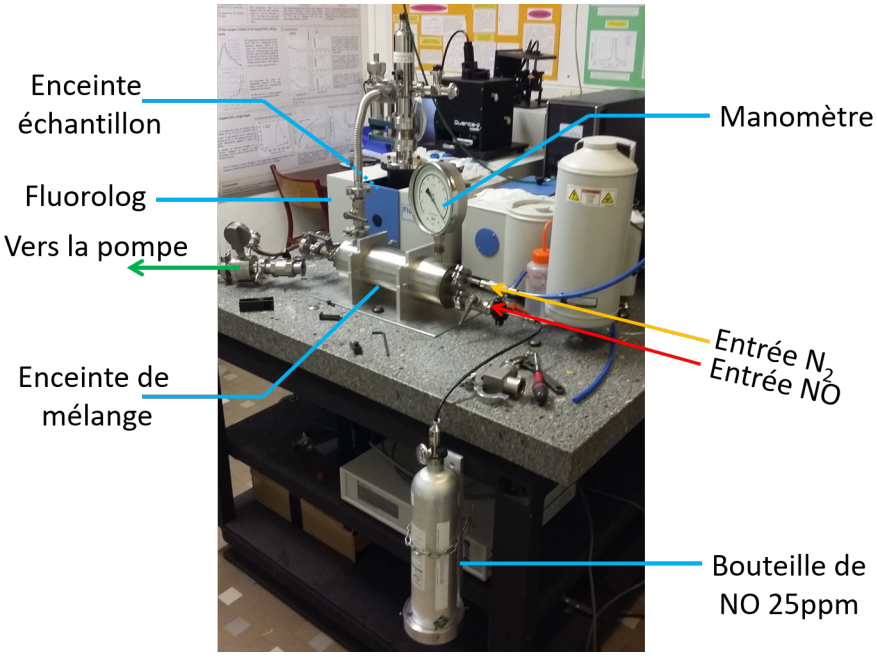
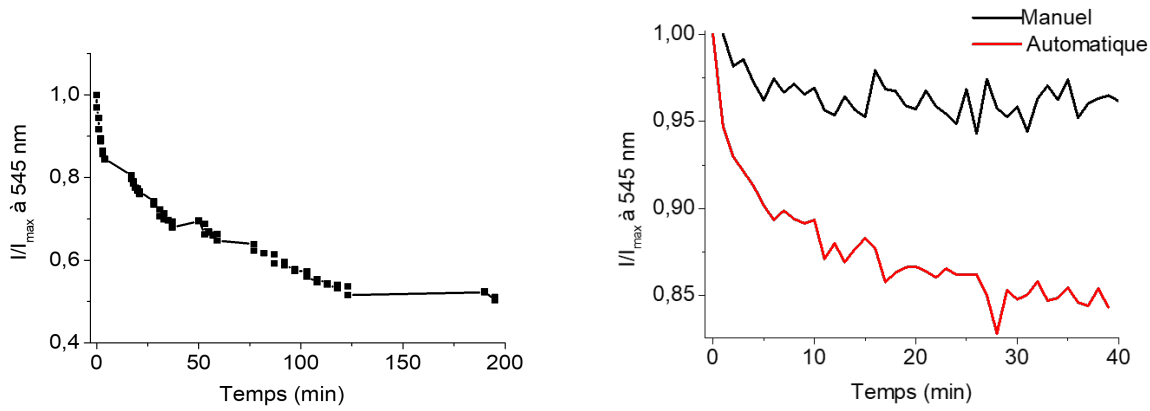


FIGURE *VI.1* : Premier dispositif d'étude en atmosphère contrôlée

1.2. Mise en évidence des différents biais expérimentaux

1.2.1. Saturation sous éclairement

Afin de vérifier la cinétique de la diminution de luminescence par le monoxyde d'azote, l'échantillon est placé pendant plusieurs heures sous le faisceau de la lampe xénon. La figure VI.2a montre l'évolution de l'intensité de PL en fonction du temps d'exposition. Les mesures sont faites à intervalle régulier dans une enceinte contenant 2 ppm de monoxyde d'azote dans le diazote. Ce résultat montre que la luminescence diminue de 50% sous une atmosphère très pauvre en NO. Cependant, cette cinétique longue, avec une stabilité du signal atteinte au bout de deux heures environ, est inattendue. Il est donc nécessaire de vérifier la pertinence de cette mesure.



(a) *(b)*

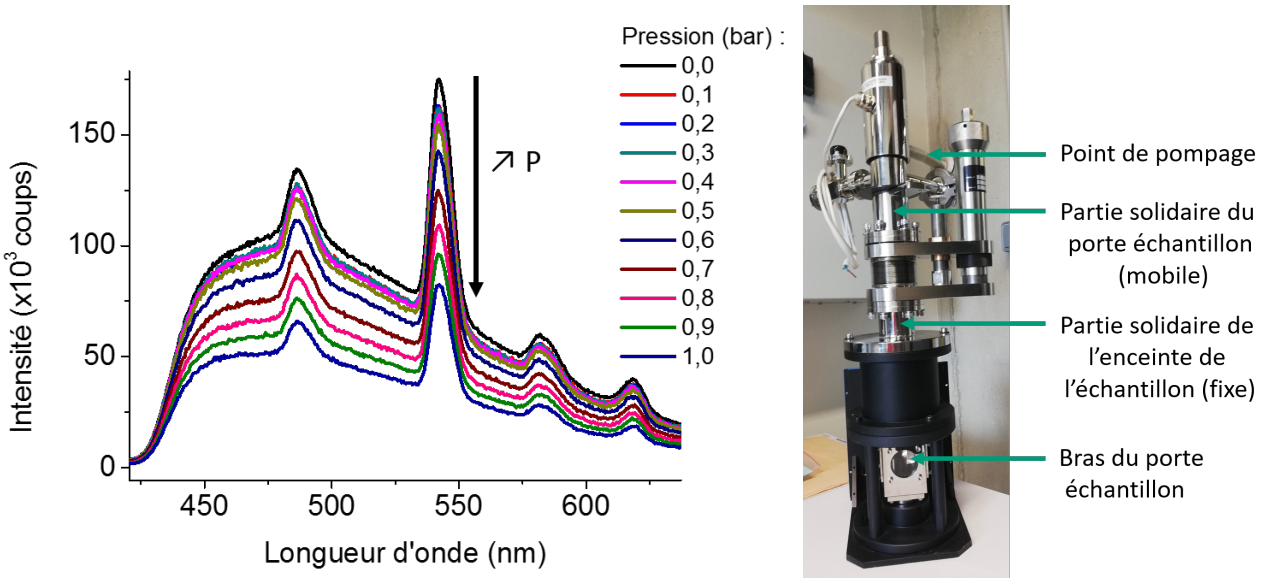
FIGURE *VI.2* : Évolution de la PL dans le temps d'un échantillon de silicium plan fonctionnalisé et greffé avec du DOTAGA Tb avec une excitation sous lampe xénon (λ_{exc} = 250 nm, τ_{ac} = 5 s, FMWH = 10 nm) *(a)* dans une atmosphère de diazote contenant 2 ppm de NO et *(b)* à l'air

Des mesures de photoluminescence, présentées sur la figure VI.2b, sont ainsi effectuées, de deux façons, à intervalle régulier (toutes les minutes) sur un échantillon à l'air. Les mesures sont réalisées manuellement puis automatiquement. Dans le premier cas, l'échantillon n'est éclairé que lors de la mesure alors que dans le second l'éclairement est continu. Pour comparer les spectres, l'intensité à 545 nm, normalisée par rapport à l'intensité à t=0 min, est suivie. Cela montre que la perte d'intensité pendant 40 min est trois fois plus importante dans le cas où l'échantillon reste en continu sous le faisceau lumineux que dans le cas où il ne l'est que lors des mesures (resp. 15% et 5%). Cela confirme qu'il y a une fatigue du capteur lorsque celui-ci est éclairé en continu. Comme pour les mesures des intensités reportées dans la figure VI.2a les échantillons sont éclairés en continu, au moins une partie de la perte d'intensité est due à la fatigue du capteur. Pour éviter que cette diminution ne soit trop importante, le faisceau est donc coupé entre chaque mesure pour toutes les expériences décrites ensuite.

Au cours des expériences, un autre biais, mécanique cette fois, est observé.

1.2.2. Biais mécanique

La figure VI.3a montre que lorsque la pression en diazote autour de l'échantillon sur silicium plan est augmentée du vide limite atteint à la pression atmosphérique, l'intensité à 545 nm (transition $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ de Tb^{3+}) diminue d'environ 50%. Cette diminution est observée à la fois sur les bandes d'émission du terbium mais également sur la large bande due à la couche d'aminosilane et au DOTAGA. Après avoir pensé qu'il pouvait s'agir d'un effet de la pression, il est apparu que le bras portant l'échantillon s'inclinait lors de la mise sous vide car le tuyau de pompage était fixé sur une partie du cryostat solidaire du porte échantillon (cf. figure VI.3b). Ce mouvement mécanique inclut une perte du réglage optique, en éloignant l'échantillon du point focal. Une pièce a donc été conçue et fabriquée afin de pouvoir pomper au niveau de l'enceinte de l'échantillon, à un endroit qui n'est pas solidaire du porte échantillon, évitant ainsi le mouvement du bras (cf. figure VI.4a).



(a) *(b)*

FIGURE *VI.3* : Influence de la variation de la pression sur la PL de l'échantillon élaboré sur silicium plan *(a)* spectres de photoluminescence ($\lambda_{exc} = 260$ nm, $\tau_{ac} = 5$ s, FWHM = 10 nm) et *(b)* cryostat utilisé

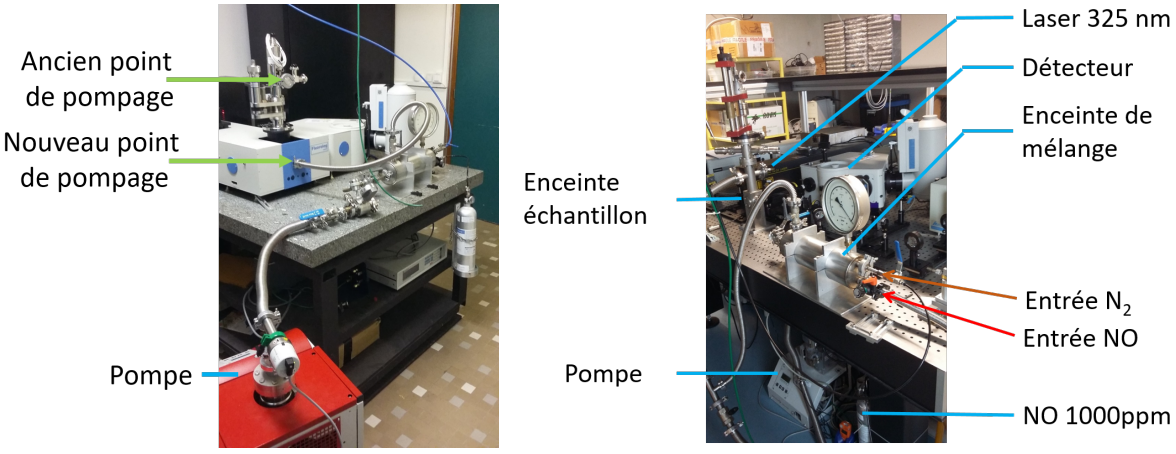


FIGURE *VI.4* : Dispositifs d'étude de la fonction capteur pour retirer les biais mécaniques changement *(a)* du point de pompage et *(b)* du cryostat

Cependant, comme le bras reste très sensible au moindre mouvement, il est choisi de changer de cryostat afin d'en utiliser un où le porte échantillon est moins mobile (cf. figure VI.4b). Le nouveau cryostat n'étant pas adapté pour travailler avec le Fluorolog®-3, il est nécessaire de changer la source d'excitation pour un laser hélium-cadmium émettant à 325 nm et la détection est obtenue grâce à une caméra CCD.

Malgré cela, le passage du vide à une pression de 1 bar reste susceptible d'entraîner un mouvement léger de l'échantillon et donc une diminution de l'intensité de luminescence détectée par la CCD. Il est donc difficile d'étudier l'effet de la pression sur l'échantillon. Cependant, plusieurs cycles de passage sous vide et sous diazote au début de chaque série de manipulations montrent que, à pression constante ($P = 1$ bar), l'intensité de luminescence n'est pas modifiée par le passage sous vide. Il est donc possible de comparer les intensités pour deux atmosphères différentes si elles sont à la même pression.

Un premier dispositif a été mis en place pour l'étude de la photoluminescence en phase gaz. Cependant, plusieurs biais modifiaient l'intensité de luminescence mesurée et faussaient les résultats de l'étude en atmosphère contrôlée. Une fois tous les biais identifiés et corrigés ou pris en compte, il a été possible de mesurer les variations d'intensité avec l'atmosphère autour des échantillons afin de vérifier si ceux-ci peuvent être de bons candidats pour détecter la présence d'un gaz d'intérêt : le monoxyde d'azote.

2. Etude de la détection du monoxyde d'azote par les échantillons

Dans cette sous-partie, les échantillons sur silicium plan ainsi que les plus luminescents obtenus à partir de Si poreux ($AE_{80\,nm}$ et SE) sont exposés à différentes atmosphères afin de vérifier s'ils ont les qualités nécessaires pour détecter le NO.

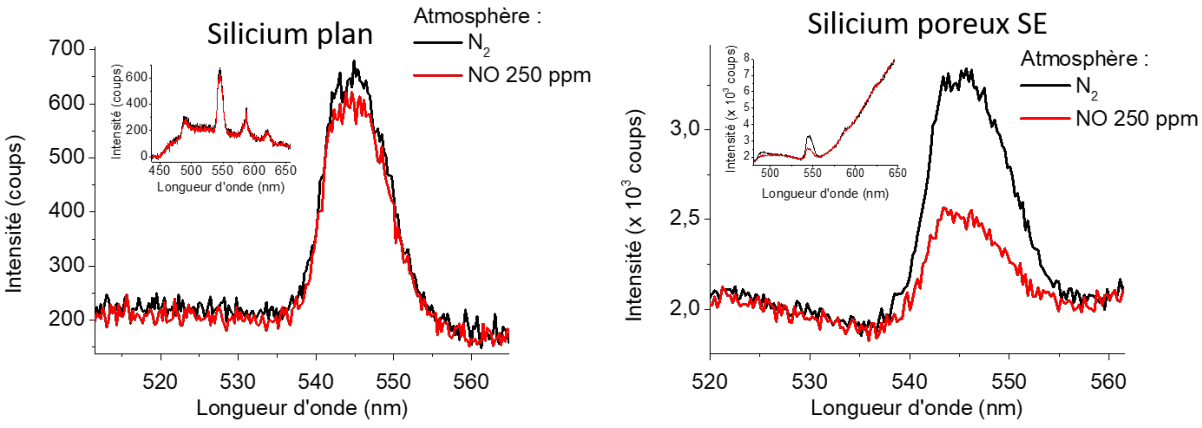
2.1. Sensibilité au monoxyde d'azote (NO)

Pour que le capteur de gaz soit efficace, il est nécessaire que la quantité de lumière émise diminue rapidement dans une atmosphère contenant une faible concentration de monoxyde d'azote.

Pour vérifier cela différents échantillons sont mis en présence de NO et leur luminescence est comparée à celle dans une atmosphère inerte (N_2).

Comme cela a été vu dans la partie précédente, les échantillons élaborés sur silicium poreux présentent une plus grande luminescence des terres rares. De plus, leur interface solide-gaz est plus importante, ce qui devrait permettre une meilleure détection du gaz. Des études sont réalisées sur le dispositif présenté dans la section 1., pour des échantillons de silicium plan, poreux $AE_{80\,nm}$ et poreux SE. Pour cette première série d'expériences permettant de montrer les potentialités des échantillons poreux préparés, ceux présentant l'effet le plus significatif en fonction du greffage des complexes de terbium ou d'europium sont sélectionnés. Les résultats obtenus sur leur équivalent sur substrat plan sont également présentés.

Sur la figure VI.5 se trouvent les spectres mesurés sur des échantillons élaborés sur silicium plan et sur poreux SE, élaboré par trempage pendant 10 minutes dans une solution à 30 g/L de $NaNO_2$ dans le HF, sur lesquels des complexes de terbium sont greffés. Cette figure permet de comparer la luminescence du terbium (transition à 545 nm) en atmosphère inerte (diazote) et en atmosphère contenant 250 ppm de monoxyde d'azote dans le N_2. Tout d'abord, pour les deux échantillons, la luminescence est diminuée en présence de NO. Une autre constatation est que l'effet de la présence du gaz d'intérêt est beaucoup plus important dans le cas du silicium poreux SE que dans le cas du plan (diminution de 72% de l'intensité d'émission pour SE contre 14% pour le plan). Pour le plan, la diminution est plus faible que celle observée dans l'étude préliminaire présentée dans le chapitre I. Cela peut s'expliquer par le fait que l'échantillon a été synthétisé différemment. L'émission large due au DOTAGA, à l'aminosilane et au silicium poreux n'est pas affectée par la présence de monoxyde d'azote (pas de modification de l'intensité à 535 nm). Comme la luminescence du silicium poreux n'est pas modifiée par la présence du gaz, cela indique que la couche active empêche la désactivation non radiative du silicium poreux par le NO, comme cela a pu être mis en évidence dans la bibliographie pour le silicium poreux nu [3].



(a) *(b)*

FIGURE *VI.5* : Spectres de photoluminescence des échantillons à base de terbium dans une atmosphère inerte (N_2) ou contenant du monoxyde d'azote ($\lambda_{exc} = 325$ nm) sur silicium *(a)* plan ($\tau_{ac} = 0,3$ s, $l_{fentes} = 0,2$ mm) *(b)* poreux SE ($\tau_{ac} = 0,1$ s, $l_{fentes} = 0,1$ mm)

Pour les échantillons greffés avec les complexes d'europium, il est choisi de comparer les résultats obtenus sur les échantillons élaborés sur silicium plan et sur silicium poreux $AE_{80\,nm}$, qui est le plus intéressant. La figure VI.6 montre que le passage d'une atmosphère inerte à une atmosphère contenant 200 ppm de monoxyde d'azote entraîne une diminution de la transition à 615

nm de 12% pour l'échantillon plan et 17% pour le poreux $AE_{80\,nm}$. Cette diminution est observée sur la bande d'émission de l'europium mais pas sur celle due au DOTAGA, à l'aminosilane et potentiellement au confinement quantique, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus pour les échantillons à base de terbium. Cependant, la différence de diminution de la luminosité pour le silicium poreux $AE_{80\,nm}$ par rapport au plan est plus faible que dans le cas du silicium poreux SE. Une autre constatation est que la diminution de la luminescence pour les substrats plans est semblable pour les échantillons à base de terbium et d'europium. Cela semble indiquer que les deux lanthanides ont la même efficacité pour détecter la présence de NO.

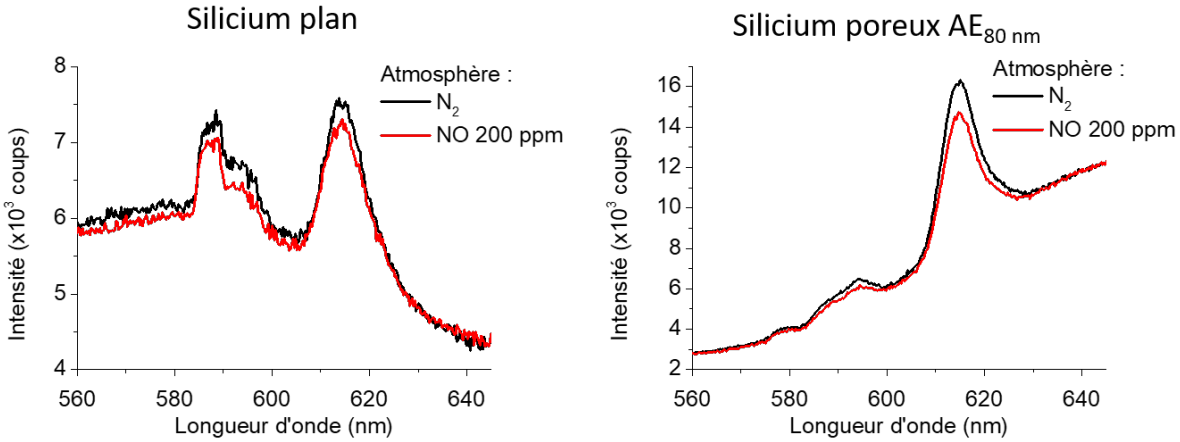


FIGURE *VI.6* : Spectres de photoluminescence des échantillons à base d'europium synthétisés sur *(a)* silicium plan et *(b)* $AE_{80\,nm}$ dans une atmosphère inerte (N_2) ou oxydante (monoxyde d'azote) ($\lambda_{exc} = 325$ nm, $\tau_{ac} = 0,7$ s, $l_{fentes} = 0,5$ mm)

Les résultats montrent également que l'effet du monoxyde d'azote est plus important pour les substrats élaborés sur silicium poreux que pour ceux synthétisés sur silicium plan.

La diminution de la luminescence observée peut se faire selon deux processus :

— Le NO s'insère dans la sphère de coordination à la place de la molécule d'eau et désexcite le lanthanide.

— Le NO s'approche suffisamment de la terre rare pour la désexciter par un mécanisme de transfert d'énergie de type Förster mais ne s'insère pas dans la sphère de coordination.

Les lanthanides sont sensibles au ligand qui les complexe et, dans le cas où leur sphère de coordination est modifiée, l'intensité relative des différents pics est modifiée car certains sont très sensibles à l'environnement et d'autres le sont moins. Ici, l'intensité relative des différents pics n'est pas modifiée en présence du monoxyde d'azote ($I_{588\,nm}/I_{615\,nm}$ ≈48% et $I_{660\,nm}/I_{615\,nm}$ ≈30%), ce qui indique que le monoxyde d'azote ne s'insère pas dans la sphère de coordination du ligand.

Dans la deuxième hypothèse, le NO désexcite le lanthanide par une interaction dipôle-dipôle : le monoxyde d'azote entraîne une oscillation du dipôle du complexe de terre rare ce qui diminue sa luminescence. Cette interaction peut se faire à une distance de l'ordre de 100 Å [47]. Si cette hypothèse est la bonne, la détection devrait être réversible, ce qui est vérifié plus tard.

La diminution d'intensité de luminescence est plus importante pour l'échantillon élaborés sur silicium poreux SE et $AE_{80\,nm}$ que pour ceux synthétisés sur silicium plan. Pour expliquer ce phénomène, il est nécessaire de connaître la structure 3D de la molécule. Celle du DOTAGA Tb n'a pas été étudiée, mais celle d'un complexe de terbium dérivé du DOTAGA a été obtenue par Woods et al. [75] grâce aux données de diffraction des rayons X. Sur la figure VI.7, le lanthanide est en vert, les atomes de carbone en gris, ceux d'azote en bleu, ceux d'oxygène en rouge et ceux

d'hydrogène ne sont pas affichés pour ne pas surcharger la figure. Cette molécule est très proche de celle des complexes de DOTAGA : elle possède 4 fonctions acide glutarique (donc 8 fonctions carboxylate, COO^-) fixées sur ses 4 atomes d'azote contre une sur le DOTAGA et 3 fonctions acide acétique (donc 5 fonctions COO^-). Il est donc possible de supposer que la structure 3D des DOTAGA Ln sera semblable. La structure 3D montre que la molécule est globalement plane et il semblerait que le seul endroit où le NO puisse accéder au lanthanide est la face A.

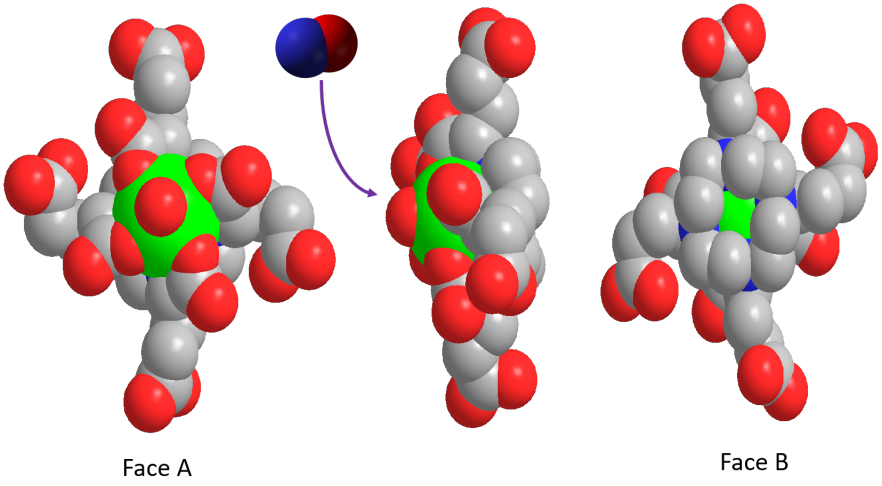


FIGURE *VI.7* : Structure 3D d'un complexe de lanthanide proche du DOTAGA, les atomes d'hydrogène étant cachés [75]

Or, s'il y a une forte densité de molécules greffées sur un substrat plan, cette face peut être peu accessible, alors que dans le cas du silicium poreux, l'irrégularité de la surface permet d'accéder plus facilement à celle-ci, comme cela est montré dans la figure VI.8. De plus, dans le cas de l'échantillon élaboré sur $AE_{80\,nm}$, les pores sont rectilignes, la surface est donc plus proche d'une géométrie plane. Cela explique donc que la sensibilité de l'échantillon fait sur silicium poreux SE soit supérieure à celle sur $AE_{80\,nm}$ qui est, elle-même, supérieure à celle sur silicium plan.

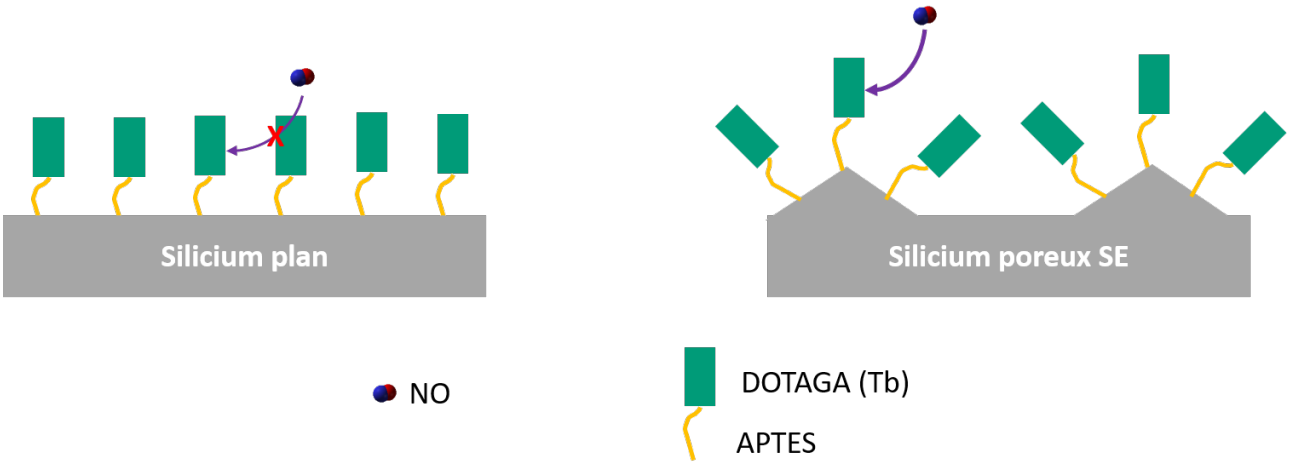


FIGURE *VI.8* : Schéma explicatif de l'encombrement stérique plus important sur le silicium plan que sur le poreux SE

Le caractère cinétique de la perte de luminescence n'a pas pu être étudié à cause de la saturation sous éclairement observée lorsque plusieurs mesures sont faites à la suite. Cependant,

au cours des manipulations, il est apparu que la luminescence diminue seulement quelques secondes après l'ajout du gaz d'intérêt. Ainsi, il est possible de dire que la baisse de luminescence commence très rapidement après l'ajout de monoxyde d'azote.

Le capteur est sensible à de faibles concentrations en NO. S'il n'est pas stable, il sera nécessaire de le changer régulièrement, ce qui le rend peu intéressant pour un usage à grande échelle. C'est pourquoi l'évolution du spectre de photoluminescence dans le temps est étudiée.

2.2. Stabilité dans le temps

2.2.1. Étude de la stabilité des substrats

Pour cette étude, des substrats de silicium plan et de silicium poreux SE et $AE_{10\,nm}$ sont fonctionnalisés pendant 2 h à 70 °C dans une solution d'APTES à 2% dans le toluène anhydre et greffés pendant 6 jours à température ambiante dans une solution contenant du DOTAGA Eu. Deux mesures de photoluminescence sont faites sur ces échantillons : l'une juste après la synthèse et l'autre 2 mois plus tard (cf. figure VI.9).

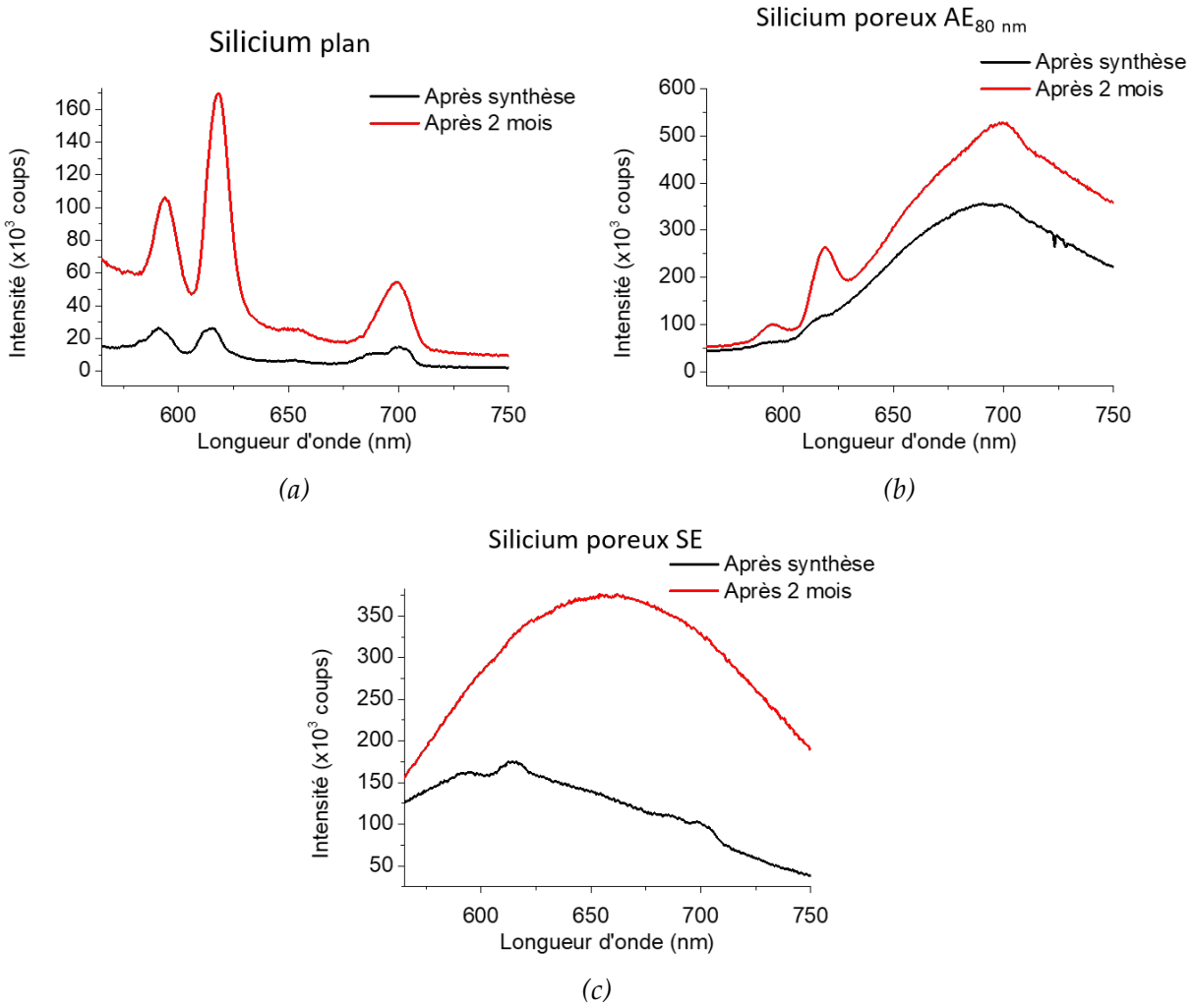


FIGURE *VI.9* : Spectres de photoluminescence des substrats de silicium *(a)* plan, *(b)* $AE_{80\,nm}$ et *(c)* SE fonctionnalisés et greffés mesurés juste après synthèse et 2 mois plus tard ($\lambda_{exc} = 260$ nm, $\tau_{ac} = 10$ s, FWHM = 10 nm)

Lorsque l'échantillon est laissé à l'air, pour les substrats élaborés sur silicium poreux $AE_{80\,nm}$

et pour le substrat plan, une augmentation de l'intensité des bandes caractéristiques de la luminescence de l'europium et de celle de la bande large est observée. Une explication possible est que, juste après synthèse, malgré le séchage à l'azote, du liquide reste en surface de l'échantillon ou dans les pores. Ces molécules peuvent désactiver non-radiativement les centres émetteurs (terre rare, silicium poreux, défauts de la couche de silice, aminosilane ou DOTAGA).

Pour le silicium poreux SE, la luminescence due au confinement quantique augmente fortement, ce qui peut s'expliquer, là encore, par la désorption des molécules de solvant. De plus, l'émission de l'europium diminue, ce qui peut s'expliquer par un transfert d'énergie de l'ion trivalent vers les nanostructures de silicium poreux. Une solution pour enlever ces dernières et pour stabiliser la surface est de recuire le silicium poreux. L'échantillon ainsi formé devrait être plus stable.

2.2.2. Stabilisation du silicium poreux SE par recuit oxydant

Lorsque le silicium poreux est recuit avant fonctionnalisation dans une atmosphère oxydante, il se forme une couche de silice à sa surface. Si cette couche est suffisamment épaisse les nanostructures de silicium sont oxydées et le confinement quantique n'est plus visible. De plus, la présence d'une couche de silice de bonne qualité peut stabiliser la surface et ainsi permettre d'avoir une meilleure stabilité dans le temps.

Deux échantillons de silicium poreux sont synthétisés par stain etching dans une solution à 3 g/L de $NaNO_2$ dans le HF. Ensuite, le premier est recuit pendant 5 minutes à 1050 °C et le second est laissé pendant 24 h à l'air. Ils sont ensuite fonctionnalisés pendant 2 h à 70 °C dans une solution d'APTES à 2% dans toluène anhydre et greffés pendant 6 jours à température ambiante dans une solution contenant du DOTAGA Eu.

Leur luminescence, juste après synthèse et 3 mois plus tard est présentée dans la figure VI.10.

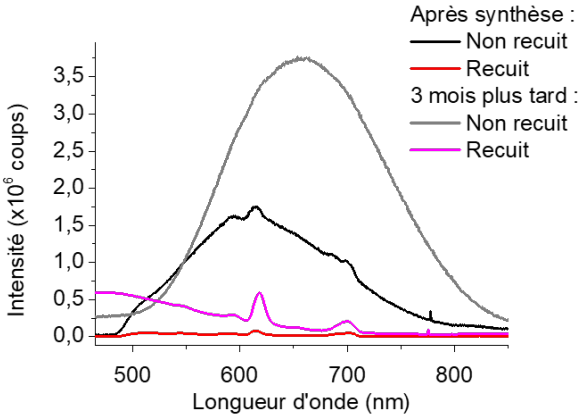


FIGURE *VI.10* : Spectres de photoluminescence de substrats de silicium poreux SE, oxydés ou non, fonctionnalisés et greffés avec du DOTAGA Eu ($\lambda_{exc} = 260$ nm, $\tau_{aq} = 10$ s, FWHM = 10 nm) mesurés juste après synthèse et après 3 mois à l'air

Juste après synthèse, l'europium émet deux fois plus sur l'échantillon non-recuit : 160×10^3 coups contre 80×10^3 coups pour le recuit et seul l'échantillon non recuit présente une bande large de luminescence due au confinement quantique. Dans le cas de l'échantillon élaboré sur silicium poreux recuit, la bande de luminescence du silicium poreux a totalement disparu.

Les spectres mesurés après 3 mois à l'air montrent que la luminescence de l'europium n'est quasiment plus visible sur le substrat non recuit et est multipliée par 5 pour le recuit. Les résultats montrent donc qu'en absence de traitement thermique, les échantillons ne sont pas très stables

dans le temps. Ils ne pourront donc pas être utilisés comme capteurs. Mais lorsqu'un traitement de recuit est réalisé, la stabilité est augmentée et il peut donc être utilisé comme capteur.

Finalement, pour tous les échantillons, mis à part le silicium poreux SE, la luminescence est stable dans le temps lorsqu'il n'y a plus de molécules adsorbées en surface. Pour l'échantillon de silicium poreux SE, il est nécessaire de le recuire à 1050 °C pendant 5 minutes pour le stabiliser.

Il s'en suit que les échantillons sont stables dans le temps et perdent de la luminescence en présence d'une faible quantité de monoxyde d'azote. Cette propriété est très intéressante et montre l'intérêt de travailler avec la luminescence des complexes de lanthanide et pas avec celle du silicium poreux. En effet, dans l'étude de Harper et al. [3] utilisant du silicium poreux, un décalage de la sensibilité de détection est observé avec temps, ce qui limite l'intérêt de ce capteur.

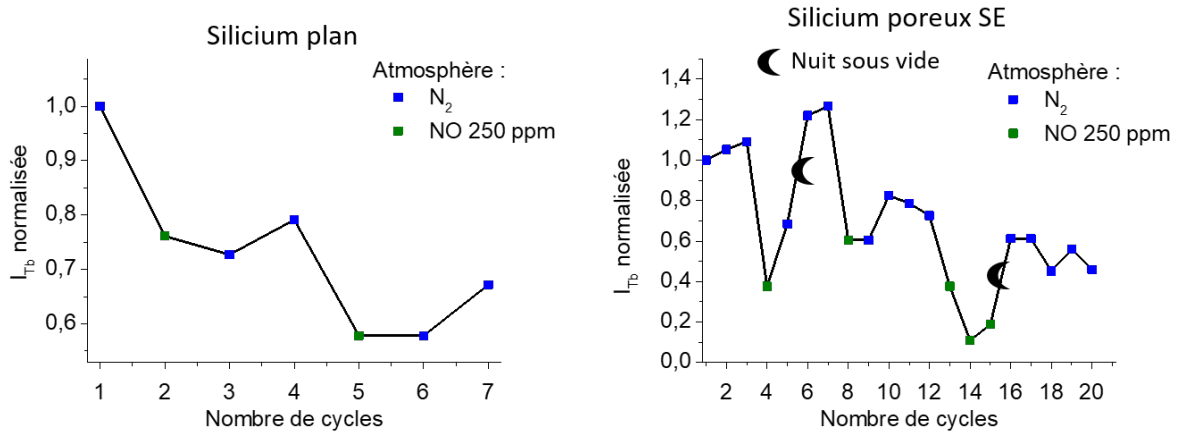
Il est maintenant intéressant de vérifier la possibilité de réutiliser l'échantillon pour une seconde mesure. Cette propriété n'est pas nécessaire mais peut être avantageuse pour avoir un bon capteur.

2.3. Réversibilité

Pour étudier la réversibilité de la détection, deux points doivent être étudiés : le premier est la possibilité de récupérer la luminescence de départ après la mise en contact avec le gaz d'intérêt et le second est la possibilité de réaliser une nouvelle détection.

Pour retrouver la luminescence de départ, il est possible d'utiliser diverses méthodes. Par exemple il peut être suffisant de mettre sous vide ($P = 10^{-5}$ mbar) quelques minutes pour retirer les molécules de gaz si elles sont faiblement liées. Si cela n'est pas suffisant, il est possible de laisser plus longtemps sous vide, ou encore de chauffer le substrat pour désorber les molécules.

Pour étudier la réversibilité de la détection, différents cycles de mesures sont réalisés sur les échantillons présentant du terbium greffé sur silicium plan et poreux SE. L'intensité de luminescence du terbium, normalisée par la valeur mesurée lors du premier cycle, est représentée sur la figure VI.11. Chaque point de la courbe représente un cycle, *ie* une mise sous vide et une mise sous une atmosphère donnée à $P = 1$ bar. Les points bleus indiquent la mise sous une atmosphère inerte, le diazote, et les points verts correspondent à une atmosphère contenant 250 ppm de monoxyde d'azote.



(a) *(b)*

FIGURE *VI.11* : Intensité de luminescence à 545 nm (Tb^{3+}) de deux types de substrats de silicium *(a)* plan et *(b)* poreux SE fonctionnalisés et greffés ($\lambda_{exc} = 325$ nm, $\tau_{ac} = 0,7$ s, $l_{fentes} = 0,5$ mm)

La figure VI.11a montre l'intensité de luminescence du terbium en fonction de l'atmosphère

autour de l'échantillon synthétisé sur silicium plan. Le premier passage dans du NO (2ème cycle), entraîne une perte de 14% de la luminescence du terbium. Les deux cycles de N_2 suivants ne permettent de récupérer que 3% de l'intensité. Même si la luminescence de départ n'est pas retrouvée, une exposition à NO est faite entraînant une diminution de 18% de la luminescence entre les cycles 4 et 5. Enfin, après trois expositions sous atmosphère inerte, il n'est possible de récupérer que 9% de la luminescence. Ainsi, il est possible de faire une seconde détection de NO même si la luminescence de départ n'est pas récupérée et il n'est pas suffisant de réaliser des cycles de N_2 pour retirer l'ensemble des molécules de NO adsorbées.

Des expériences analogues sont menées sur le silicium poreux SE (cf. figure VI.11b). pour cet échantillon, la première mise sous NO entraîne une baisse de 72% de la luminescence. Après un cycle de N_2 et une nuit sous vide, la luminescence de départ est récupérée. Lors de la seconde mise sous une atmosphère contenant du monoxyde d'azote à 200 ppm, la diminution est de 66%, cela semble indiquer que la sensibilité de la deuxième détection est un peu plus faible que la première, mais tout à fait comparable. Afin de vérifier l'intérêt de la récupération de l'intensité de départ, l'échantillon est à nouveau mis dans une atmosphère contenant du NO sans avoir passé une nuit sous vide. Cela entraîne une perte de 30% de la luminescence. Lorsque l'échantillon est à nouveau mis en présence de monoxyde d'azote, sans passage par une atmosphère inerte, la luminescence diminue à nouveau de 27%. Si cette étape est faite une troisième fois, la luminescence augmente légèrement (8%). Cela semble indiquer que l'échantillon est saturé. L'échantillon est laissé une nuit sous vide ce qui permet de récupérer 44% de la luminescence, et donc d'avoir une intensité proche de celle au cycle 12, *ie* avant les trois passages sous NO à la suite. Cependant, il n'est pas possible de revenir à l'intensité de départ (cycle 1). Ces résultats montrent que cet échantillon peut détecter plusieurs fois et de manière plus sensible la présence de monoxyde d'azote que l'échantillon élaboré sur silicium plan, mais la détection semble moins sensible à partir de le troisième passage sous NO. Enfin, la mise sous atmosphère de NO sans passage par N_2 montre qu'il est possible de diminuer plus la luminescence en réalisant une nouvelle exposition à NO. Cela suggère que l'échantillon n'était pas saturé par le premier cycle sous NO à 250 ppm.

Pour vérifier si les résultats sont semblables pour les échantillons à base d'europium, des études similaires sont faites sur les échantillons de silicium plan et poreux $AE_{80\,nm}$. La figure VI.12 présente une courbe de l'intensité de luminescence de l'europium, normalisée par la valeur mesurée lors du premier cycle, pour les deux échantillons. L'échantillon de silicium plan (cf. figure VI.12a) est d'abord exposé à une atmosphère contenant 100 ppm de monoxyde d'azote puis, après avoir passé une nuit sous vide, il est placé dans une atmosphère contenant 200 ppm de NO. La première perte d'intensité est de 15% et la seconde de 12%. Cela semble indiquer qu'à 100 ppm, l'échantillon est déjà saturé. De plus, après les deux mesures, le passage une nuit sous vide permet de récupérer la luminescence de départ.

Dans le cas de l'échantillon élaboré sur silicium poreux $AE_{80\,nm}$ (cf. figure VI.12b), lors de la mise dans une atmosphère contenant 250 ppm de NO, la diminution est de 17%. Après une nuit sous vide, il est possible de récupérer presque toute la luminescence. Et une seconde exposition à une atmosphère de NO permet, là encore, de diminuer de 17% la luminescence. Enfin, après 5 cycles de N_2, il n'est pas possible de récupérer toute la luminescence de départ.

Ainsi, les échantillons peuvent être réutilisés s'ils passent une nuit sous vide après avoir été exposés au NO, ce qui appuie l'hypothèse que la détection est permise par une interaction dipôle-dipôle. Enfin, le dernier point à vérifier est l'effet d'autres gaz sur la luminescence des échantillons.

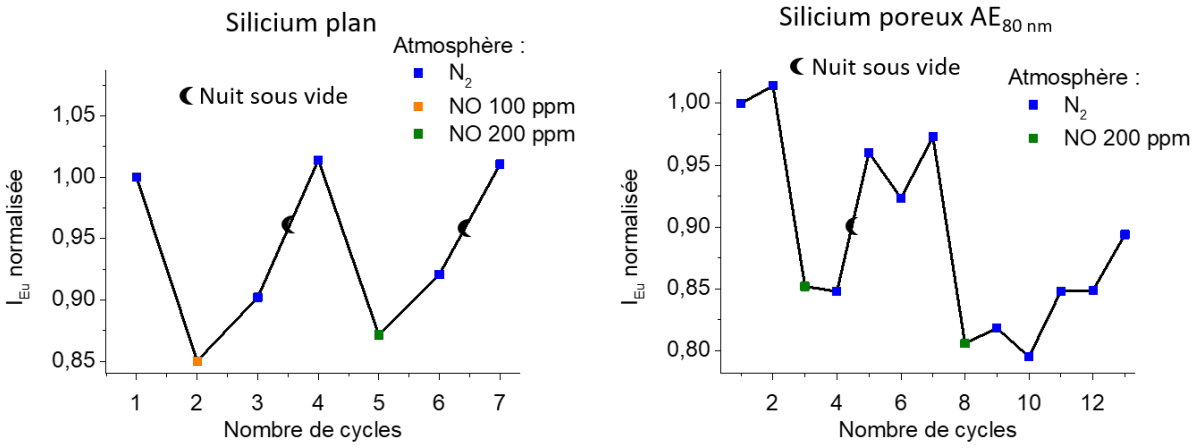


FIGURE *VI.12* : Intensité de luminescence à 615 nm (Eu^{3+}) de substrats de silicium *(a)* plan et *(b)* poreux $AE_{80\,nm}$ fonctionnalisés et greffés ($\lambda_{exc} = 325$ nm, $\tau_{ac} = 0,7$ s, $l_{fentes} = 0,5$ mm)

2.4. Sélectivité

Des mesures sont réalisées avec d'autres gaz afin de vérifier si, malgré l'absence de fonction sélective sur les échantillons synthétisés, une sélectivité est tout de même observée. Pour cela, un échantillon de silicium plan est fonctionnalisé pendant 6 h à 70 °C dans une solution d'APTES à 2% dans du toluène anhydre et greffé pendant 6 jours à température ambiante dans une solution contenant du DOTAGA Tb. Cet échantillon est ensuite placé dans différentes atmosphères. Afin de vérifier l'évolution de la luminescence du terbium, l'intensité est suivie à la longueur d'onde où la terre rare émet le plus (545 nm). Chaque cycle correspond à une mise sous vide ($P \approx 10^{-5}$ mbar) et une mise dans une atmosphère donnée à $P = 1$ bar. Les atmosphères étudiées ici sont :

— Un gaz inerte : le diazote (N_2).
— Un gaz oxydant contenant de l'eau : l'air ambiant ($\approx$ 78% de N_2 et 21% O_2, humidité relative $\approx$ 75%).
— Un gaz oxydant : le monoxyde d'azote ([NO] = 1000 ppm).

En effet, il est intéressant de vérifier l'effet de l'air ambiant sur la luminescence car celui-ci présente deux molécules susceptibles de provoquer une diminution de l'émission du terbium :

— L'eau présente des oscillateurs O-H qui sont très efficaces pour diminuer la luminescence des terres rares
— Le dioxygène

La figure VI.13 montre que l'émission du terbium dans l'air est diminuée de 14% après quelques cycles. Pour le diazote la luminescence reste stable autour de 625 coups. Enfin, lors de l'ajout du monoxyde d'azote, cette perte est d'environ 12%

Cela indique que la luminescence de l'échantillon est également diminuée dans une atmosphère d'air ambiant, ce qui montre qu'il est nécessaire d'ajouter une fonction sélective pour son utilisation comme capteur. La sélectivité peut, par exemple, être améliorée en utilisant un ligand avec un groupe o-phényldiamine [4, 43], comme cela est très utilisé pour la détection du monoxyde d'azote en solution.

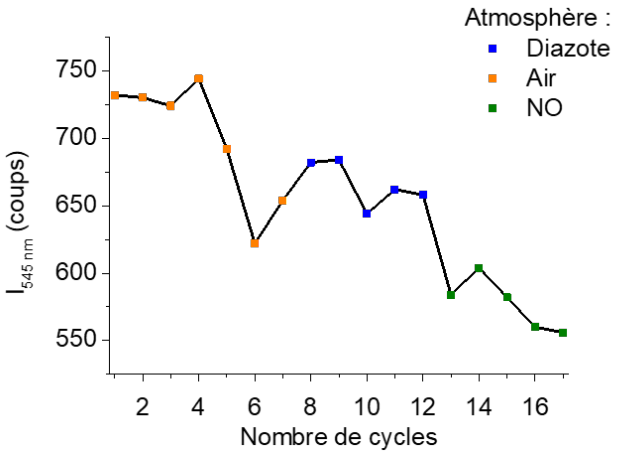


FIGURE *VI.13* : Intensité de la luminescence du DOTAGA Tb greffé sur silicium plan en fonction de l'exposition à différents gaz ($\lambda_{exc} = 325$ nm, $\tau_{ac} = 0,3$ s, $l_{fentes} = 0,2$ mm)

Dans cette sous-partie, quatre caractéristiques nécessaires pour faire un bon capteur ont été étudiées :

- **Sensibilité au NO :** Une baisse rapide de luminescence est observée en présence de NO. Cette diminution est de l'ordre de 15% pour les échantillons sur silicium plan, que ce soit avec l'europium ou le terbium, pour une atmosphère contenant 200-250 ppm de NO. Pour le silicium poreux, une baisse plus importante est observée (17% pour $AE_{80\,nm}$ et 72% pour SE). Cette différence peut être expliquée par la géométrie de la molécule, l'accessibilité du NO à la terre rare et l'augmentation de la surface de contact. Cette diminution est probablement due à la désexcitation du lanthanide par le NO par une interaction de type Förster.
- **Stabilité dans le temps :** Des mesures plusieurs mois après synthèse ont montré que les échantillons sont stables dans le temps excepté le silicium poreux SE. Néanmoins, celui-ci peut être recuit avant d'être fonctionnalisé et greffé pour être stable.
- **Réversibilité :** Le capteur peut, lorsqu'il est laissé une nuit sous vide, retrouver l'intensité de luminescence qu'il avait avant la mise en atmosphère oxydante et il est possible soumettre le même échantillon à nouveau à du gaz à détecter.
- **Sélectivité :** L'exposition à l'air ambiant, qui contient de l'eau et de l'oxygène, entraîne une baisse de la luminescence des ions trivalents, ce qui peut être corrigé en choisissant un ligand avec une fonction sélective.

Conclusion

Dans ce chapitre, l'objectif était de tester les potentialités des différents échantillons préparés précédemment pour la détection de NO par quenching de luminescence. Aucune expérience n'existant au laboratoire au début de la thèse pour réaliser les tests de photoluminescence en atmosphère contrôlée de façon reproductible, le travail initial de ce chapitre a été de mettre au point ce dispositif expérimental. Alors que les expériences initiales n'étaient pas reproductibles et montraient des comportements erratiques pour les variations d'intensité de PL, un travail d'instrumentation a permis de corriger les différents biais mécaniques de mesure identifiés et de limiter les effets liés à la saturation sous éclairement.

Le banc de détection mis en place, des essais ont été effectués sur les échantillons préparés dans les chapitres précédents et présentant les meilleures caractéristiques de photoluminescence, à savoir les échantillons élaborés par greffage de complexes de terbium et d'europium sur silicium poreux SE et $AE_{80\,nm}$, ainsi que leurs équivalents sur silicium plan.

— L'ensemble des échantillons montrent bien une diminution de leur intensité de luminescence suite à l'ajout de NO dans l'atmosphère. La diminution de luminescence est systématiquement plus importante pour les échantillons poreux par rapport aux échantillons plans confirmant l'intérêt d'avoir une surface de contact avec le gaz plus importante. L'échantillon SE semble beaucoup plus sensible avec une diminution de l'intensité de luminescence de 70% pour 250 ppm de NO. Les différentes mesures effectuées laissent à penser que la désexcitation du lanthanide s'effectue par le NO via des interactions de type Förster.

— Sur la base de ces mesures, la stabilité dans le temps des échantillons et la possibilité d'effectuer plusieurs mesures successives ont été testées. Une fois les problèmes de mesures réglés, il a été possible de vérifier si les échantillons synthétisés dans la partie précédente présentaient les caractéristiques nécessaires pour avoir un capteur intéressant : une bonne sensibilité au monoxyde d'azote, la stabilité dans le temps, la sélectivité et enfin la réversibilité de la mesure. Les différents échantillons sont bien stables dans le temps mais pour l'échantillon poreux SE, une étape préliminaire de recuit semble nécessaire pour assurer une stabilité plus importante. Au niveau de la réversibilité, il a été montré qu'après un pompage de l'atmosphère de NO, une nouvelle mesure était possible avec une sensibilité et une baisse de luminescence proche de la première mesure.

— Enfin, la sélectivité du complexe greffé vis-à-vis du NO a été testée. Si l'ajout d'un gaz neutre comme le N_2 ne provoque pas de changement d'intensité, de façon assez attendue au vu des groupements fonctionnels disponibles sur le ligand, une baisse d'intensité est également observée avec de l'air ambiant, certainement liée à la présence d'oscillateurs OH ou de molécules de dioxygène.

Toutes ces premières expériences de détection de NO en phase gaz sont donc prometteuses et laissent entrevoir un vrai potentiel des échantillons de silicium poreux greffés avec du Tb et de l'Eu pour des applications de capteurs de gaz.

Conclusion générale

Dans ce travail, des complexes de terres rares luminescents ont pu être greffés sur du silicium plan et poreux grâce à une couche lien de molécules d'aminosilane. Leurs propriétés optiques ont ensuite été mesurées, notamment en atmosphère contrôlée. Les tests réalisés en présence de NO ont montré que ces échantillons étaient potentiellement utilisables pour la détection de NO en phase gazeuse via les variations de leur intensité de photoluminescence.

Dans un premier temps, la synthèse de complexes de lanthanides à partir du DOTAGA a été réalisée. Il a ainsi été possible de synthétiser des complexes de terbium, d'europium, de néodyme, d'ytterbium et de cérium. Ensuite, une étude de leur luminescence en solution a montré que le DOTAGA permettait d'augmenter la luminescence des ions de terres rares dont la transition observée est interdite par les règles de sélection (Tb, Eu, Nd, Yb). L'origine de cet accroissement est double : le ligand écrante l'ion des molécules d'eau environnantes et, dans une moindre mesure, le sensibilise en lui transférant une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit. Dans le cas du cérium, dont la transition observée est autorisée, le complexe présente une luminescence plus faible que l'ion libre. Cela peut s'expliquer de deux manières : soit le DOTAGA absorbe l'énergie lumineuse mais ne la transmet pas à Ce ou bien le cérium transfère une partie de son énergie au DOTAGA.

Une fois synthétisés, ces complexes ont été greffés sur des substrats de silicium plan. Les premières études ont été faites avec les molécules de DOTAGA Tb, qui sont les plus luminescentes. Cela a permis d'optimiser les conditions de synthèse afin d'obtenir des échantillons très luminescents. Il a ensuite été possible de tester le greffage de complexes faits à partir d'autres lanthanides. Les couches minces contenant de l'europium, du terbium et du cérium ont permis d'obtenir des échantillons luminescents, mais ce n'est pas le cas pour ceux à base de néodyme et d'ytterbium. Pour ces deux derniers lanthanides, des essais de couplage avec d'autres terres rares (Tb-Yb, Ce-Yb) ou avec des nanostructures (nanocristaux de Si-Nd ou Si poreux-Nd) ont été réalisés. Cependant, il n'a pas été possible de mettre en évidence un couplage pour ces échantillons.

Dans un troisième temps, du silicium poreux a été synthétisé, par deux techniques différentes : le stain etching et l'anodisation électrochimique, afin d'obtenir un substrat nanostructuré. Les substrats ainsi formés, après avoir été caractérisés en microscopie électronique à balayage, ont pu être fonctionnalisés et greffés. Cela a permis d'obtenir des échantillons plus luminescents que sur silicium plan pour deux d'entre eux (ceux élaborés sur le substrat fait par stain etching et sur celui fait par anodisation électrochimique de porosité 80 nm). Les différentes études optiques et morphologiques ont permis de montrer que la modification de la surface permettait d'accroître la luminescence des échantillons.

Enfin, la luminescence des échantillons poreux les plus efficaces, greffés avec des complexes de terbium et d'europium, a pu être étudiée en atmosphère contrôlée et comparée à celle de leurs équivalents sur substrats plans. Pour cela, il a tout d'abord été nécessaire d'adapter un cryostat afin de pouvoir réaliser des mesures de photoluminescence en atmosphère contrôlée. Celles-ci ont montré que tous les échantillons sont sensibles au monoxyde d'azote : leur luminescence di-

minue lorsqu'ils sont en présence de NO, et cette baisse est plus importante pour les échantillons poreux que pour ceux élaborés sur substrats plans. Cela peut être expliqué par la géométrie de la surface, car, en augmentant l'irrégularité, l'accès du NO à la terre rare est facilité. Ces échantillons ont des caractéristiques très intéressantes pour la détection du NO : ils sont stables dans le temps et réutilisables. Néanmoins, ils ne sont pas sélectifs et sont sensibles, notamment, à la présence d'eau.

Durant cette thèse, il donc a été possible de greffer des complexes de terres rares luminescentes sur du silicium poreux. Ces échantillons présentent une certaine sensibilité au monoxyde d'azote. La détection est en phase gaz, ce qui est très avantageux car peu de détecteurs fonctionnent dans cette phase. De plus, il est plus sensible que certains capteurs présentés dans la littérature [114, 115], et il présente une meilleure stabilité [3]. Enfin, contrairement à de nombreux capteurs, il ne présente pas de connectiques compliquées à mettre en place [41]. Cependant, il n'est pas sélectif contrairement à certains capteurs en phase liquide [4, 42].

L'échantillon peut donc être modifié pour améliorer ces caractéristiques. Par exemple, il serait intéressant d'étudier des modifications des nanostructures afin de rendre l'échantillon plus luminescent. En effet, dans le cas du silicium poreux élaboré par stain etching, c'est l'échantillon synthétisé avec une plus grande concentration en nitrite de sodium qui est le plus luminescent. Il peut donc être intéressant d'étudier des concentrations plus importantes pour encore augmenter la luminescence. De plus, il serait important de regarder l'effet du NO sur les échantillons où le silicium poreux a été recuit avant l'élaboration de la couche mince afin de vérifier si les nanostructures de silicium jouent un rôle dans la sensibilité au NO.

Les études faites au cours de cette thèse l'ont été avec des concentrations fortes en monoxyde d'azote, il serait donc intéressant de vérifier si la limite de détection et la concentration de saturation sont différentes pour les échantillons élaborés sur silicium poreux par rapport à ceux synthétisés sur silicium plan. En effet, il est possible d'imaginer que, lorsque la synthèse est réalisée sur silicium poreux, comme il y a plus de centres émetteurs susceptibles de réagir avec le monoxyde d'azote, il est probable qu'une plus grande gamme de concentrations de NO puisse être détectée.

Il est également nécessaire d'améliorer la sélectivité des échantillons. Pour cela, il est possible de changer pour un ligand présentant une fonction réactive, comme une diamine, afin d'obtenir une détection sélective du monoxyde d'azote. Par exemple, le complexe DATTA-Eu^{3+} utilisé pour détecter du NO dans l'article de Chen et al [42] (cf. figure 1), peut être modifié pour pouvoir être greffé sur du silicium. En effet, il est possible d'ajouter une fonction acide carboxylique capable de réagir avec la fonction amine de l'APTES. Ce complexe, en absence de NO, n'émet pas de lumière car il y a un transfert d'électrons entre le ligand et l'ion Eu^{3+}. En présence d'une

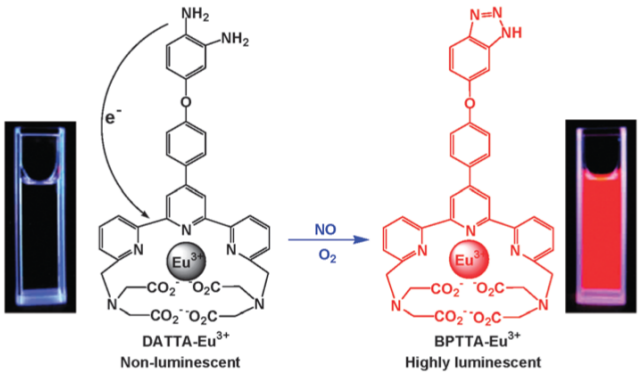


FIGURE *1* : Détection du NO par une fonction diamine d'après [42]

faible quantité de NO en solution, la formation d'un dérivé benzotriazole empêche ce transfert, et ainsi rétablit la luminescence de l'europium.

Enfin, il est possible d'imaginer un substrat présentant plusieurs complexes de lanthanides différents, chacun avec une fonction sélective pour une molécule donnée, afin de détecter plusieurs molécules à la fois. Ainsi, ce capteur pourrait être utilisé pour détecter simultanément la présence de monoxyde d'azote, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone, ou d'autres gaz toxiques. En effet, si à chaque lanthanide émettant dans le visible est associé une fonction sélective pour un gaz donné, il est possible, d'après la couleur qui est modifiée, de savoir quel gaz toxique est présent.

Bibliographie

[1] S. Capone, A. Forleo, L. Francioso, R. Rella, P. Siciliano, J. Spadavecchia, D. S. Presicce, and A. M. Taurino, "Solid State Gas Sensors : State of the Art and Future Activities," *ChemInform*, vol. 35, July 2004.

[2] G. Faglia, C. Baratto, G. Sberveglieri, M. Zha, and A. Zappettini, "Adsorption effects of NO2 at ppm level on visible photoluminescence response of SnO2 nanobelts," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 011923, Jan. 2005.

[3] J. Harper and M. J. Sailor, "Detection of nitric oxide and nitrogen dioxide with photoluminescent porous silicon," *Analytical chemistry*, vol. 68, no. 21, pp. 3713–3717, 1996.

[4] H. Kojima, N. Nakatsubo, K. Kikuchi, S. Kawahara, Y. Kirino, H. Nagoshi, Y. Hirata, and T. Nagano, "Detection and Imaging of Nitric Oxide with Novel Fluorescent Indicators : Diaminofluoresceins," *Analytical Chemistry*, vol. 70, pp. 2446–2453, July 1998.

[5] D. Zhang, Z. Liu, C. Li, T. Tang, X. Liu, S. Han, B. Lei, and C. Zhou, "Detection of NO_2 down to ppb Levels Using Individual and Multiple In $_2O_3$ Nanowire Devices," *Nano Letters*, vol. 4, no. 10, pp. 1919–1924, 2004.

[6] J. L. Kropp and M. W. Windsor, "Luminescence and Energy Transfer in Solutions of Rare-Earth Complexes. I. Enhancement of Fluorescence by Deuterium Substitution," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 42, pp. 1599–1608, Mar. 1965.

[7] W. D. Horrocks and D. R. Sudnick, "Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 101, pp. 334–340, Jan. 1979.

[8] X. Li, J. Gu, Z. Zhou, L. Ma, Y. Tang, J. Gao, and Q. Wang, "New lanthanide ternary complex system in electrospun nanofibers : Assembly, physico-chemical property and sensor application," *Chemical Engineering Journal*, vol. 358, pp. 67–73, Feb. 2019.

[9] Y. Dan, S. Evoy, and A. T. Johnson, "Chemical gas sensors based on nanowires," *arXiv preprint arXiv :0804.4828*, 2008.

[10] J. Huang and Q. Wan, "Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures," *Sensors*, vol. 9, pp. 9903–9924, Dec. 2009.

[11] X. Zhou, J. Hu, C. Li, D. Ma, C. Lee, and S. Lee, "Silicon nanowires as chemical sensors," *Chemical Physics Letters*, vol. 369, no. 1-2, pp. 220–224, 2003.

[12] R. K. Reddy, A. Chadha, and E. Bhattacharya, "Porous silicon based potentiometric triglyceride biosensor," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 16, pp. 313–317, June 2001.

[13] S. Belhousse, R. Boukherroub, S. Szunerits, N. Gabouze, A. Keffous, S. Sam, and A. Benaboura, "Electrochemical grafting of poly(3-hexylthiophene) on porous silicon for gas sensing," *Surface and Interface Analysis*, vol. 42, no. 6-7, pp. 1041–1045, 2010. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sia.3284.

[14] C. McDonagh, C. S. Burke, and B. D. MacCraith, "Optical Chemical Sensors," *Chemical Reviews*, vol. 108, pp. 400–422, Feb. 2008.

[15] J. Janata, "Chemical sensors," *Chemical sensors*, p. 24, 1992.

[16] B. Courtois, B. Sallé, and M. Ferreira, "Prévention des expositions liées aux émissions des moteurs thermiques," *Brochure - INRS*, Apr. 2016.

[17] N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, and P. Clechet, "Capteurs chimiques et biochimiques," *Techniques de l'ingénieur*, p. 24, 1994.

[18] W. Wang, "Introductory Chapter : What is Chemical Sensor?," in *Progresses in Chemical Sensor* (W. Wang, ed.), InTech, Aug. 2016.

[19] H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton, and J. Lin, "Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 243503, June 2005.

[20] O. H. Elibol, D. Morisette, D. Akin, J. P. Denton, and R. Bashir, "Integrated nanoscale silicon sensors using top-down fabrication," *Applied Physics Letters*, vol. 83, pp. 4613–4615, Dec. 2003.

[21] S. Li, W. Ma, Y. Zhou, X. Chen, M. Ma, Y. Xu, Z. Ding, and X. Wu, "3-aminopropyltriethoxysilanes Modified Porous Silicon as a Voltammetric Sensor for Determination of Silver Ion," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, p. 12, 2013.

[22] T. Ozawa, Y. Ishiguro, K. Toyoda, M. Nishimura, T. Sasahara, and T. Doi, "Detection of decomposed compounds from an early stage fire by an adsorption/combustion-type sensor," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 108, pp. 473–477, July 2005.

[23] M. Bedoya, M. T. Díez, M. C. Moreno-Bondi, and G. Orellana, "Humidity sensing with a luminescent Ru(II) complex and phase-sensitive detection," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 113, pp. 573–581, Feb. 2006.

[24] O. McGaughey, J. V. Ros-Lis, A. Guckian, A. K. McEvoy, C. McDonagh, and B. D. MacCraith, "Development of a fluorescence lifetime-based sol–gel humidity sensor," *Analytica Chimica Acta*, vol. 570, pp. 15–20, June 2006.

[25] L. Gorintin, *Etude et réalisation de transistors à nanotubes de carbone pour la détection sélective de gaz.* PhD thesis, Ecole polytechnique Paris, 2012.

[26] A. Burrows, J. Holman, A. Parsons, G. Piling, and G. Price, *Chimie*^{3}. De Boeck Supérieur, 1re édition ed., Oct. 2011.

[27] P. Atkins and J. de Paula, *Physical chemistry*. OUP Oxford, 2010. tex.lccn : 2010286938.

[28] M. C. McAlpine, H. Ahmad, D. Wang, and J. R. Heath, "Highly ordered nanowire arrays on plastic substrates for ultrasensitive flexible chemical sensors," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 379–384, May 2007.

[29] C. Li, D. Zhang, X. Liu, S. Han, T. Tang, J. Han, and C. Zhou, "In_2O_3 nanowires as chemical sensors," *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 1613–1615, Mar. 2003.

[30] C. Li, D. Zhang, B. Lei, S. Han, X. Liu, and C. Zhou, "Surface Treatment and Doping Dependence of In $_2$ O $_3$ Nanowires as Ammonia Sensors," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 12451–12455, Nov. 2003.

[31] I. Raible, M. Burghard, U. Schlecht, A. Yasuda, and T. Vossmeyer, "VO nanofibres : novel gas sensors with extremely high sensitivity and selectivity to amines," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 106, pp. 730–735, May 2005.

[32] L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi, and S. Santucci, "Sensors for sub-ppm NO2 gas detection based on carbon nanotube thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 961–963, Feb. 2003.

[33] Q. Fang, D. Chetwynd, J. Covington, C.-S. Toh, and J. Gardner, "Micro-gas-sensor with conducting polymers," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 84, pp. 66–71, Apr. 2002.

[34] G. Prasad, "Ammonia sensing characteristics of thin film based on polyelectrolyte templated polyaniline," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 106, pp. 626–631, May 2005.

[35] J. Wang, S. Chan, R. R. Carlson, Y. Luo, G. Ge, R. S. Ries, J. R. Heath, and H.-R. Tseng, "Electrochemically Fabricated Polyaniline Nanoframework Electrode Junctions that Function as Resistive Sensors," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 1693–1697, Sept. 2004.

[36] B. J. Murray, E. C. Walter, and R. M. Penner, "Amine Vapor Sensing with Silver Mesowires," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 665–670, Apr. 2004.

[37] Z. Dou, J. Yu, Y. Cui, Y. Yang, Z. Wang, D. Yang, and G. Qian, "Luminescent Metal–Organic Framework Films As Highly Sensitive and Fast-Response Oxygen Sensors," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, pp. 5527–5530, Apr. 2014.

[38] S. J. Glenn, B. M. Cullum, R. B. Nair, D. A. Nivens, C. J. Murphy, and S. M. Angel, "Lifetime-based fiber-optic water sensor using a luminescent complex in a lithium-treated NafionTM membrane," *Analytica Chimica Acta*, p. 8, 2001.

[39] D. Thomas, "NOx Oxydes D'azote," *Techniques de l'ingénieur*, 2009.

[40] S. P. Sanders, "Nitric Oxide in Asthma : Pathogenic, Therapeutic, or Diagnostic ?," *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology*, vol. 21, pp. 147–149, Aug. 1999.

[41] W. Li, X. Geng, Y. Guo, J. Rong, Y. Gong, L. Wu, X. Zhang, P. Li, J. Xu, G. Cheng, M. Sun, and L. Liu, "Reduced Graphene Oxide Electrically Contacted Graphene Sensor for Highly Sensitive Nitric Oxide Detection," *ACS Nano*, vol. 5, pp. 6955–6961, Sept. 2011.

[42] Y. Chen, W. Guo, Z. Ye, G. Wang, and J. Yuan, "A europium(iii) chelate as an efficient time-gated luminescent probe for nitric oxide," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 22, p. 6266, 2011.

[43] J.-H. Kim, D. A. Heller, H. Jin, P. W. Barone, C. Song, J. Zhang, L. J. Trudel, G. N. Wogan, S. R. Tannenbaum, and M. S. Strano, "The rational design of nitric oxide selectivity in single-walled carbon nanotube near-infrared fluorescence sensors for biological detection," *Nature Chemistry*, vol. 1, pp. 473–481, Sept. 2009.

[44] G. Liu, Y. Li, and M. D. Pagel, "Design and characterization of a new irreversible responsive PARACEST MRI contrast agent that detects nitric oxide," *Magnetic Resonance in Medicine*, vol. 58, pp. 1249–1256, Dec. 2007.

[45] K. J. Franz, N. Singh, and S. J. Lippard, "Metal-Based NO Sensing by Selective Ligand Dissociation," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 39, no. 12, pp. 2120–2122, 2000.

[46] F. S. Richardson, "Terbium (III) and europium (III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems," *Chemical Reviews*, vol. 82, no. 5, pp. 541–552, 1982.

[47] L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, and E. Tondello, "Design of luminescent lanthanide complexes : From molecules to highly efficient photo-emitting materials," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, pp. 487–505, Mar. 2010.

[48] D. Chen, Y. Wang, and M. Hong, "Lanthanide nanomaterials with photon management characteristics for photovoltaic application," *Nano Energy*, vol. 1, pp. 73–90, Jan. 2012.

[49] A. d. Bettencourt-Dias, ed., *Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials*. Chichester, West Sussex, United Kingdom : Wiley, 2014.

[50] G. H. Dieke, "Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals," *Interscience*, 1968.

[51] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak, and R. S. Rana, "A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF3," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, pp. 3443–3457, Apr. 1989.

[52] A. Polman, "Erbium as a probe of everything ?," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 300, pp. 78–90, July 2001.

[53] A. Kenyon, "Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics," *Progress in Quantum Electronics*, vol. 26, no. 4-5, pp. 225–284, 2002.

[54] D. Parker, "Luminescent lanthanide sensors for pH, pO 2 and selected anions," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 205, no. 1, pp. 109–130, 2000.

[55] G. Malashkevich, E. Poddenezhny, I. Melnichenko, and A. Boiko, "Optical centers of cerium in silica glasses obtained by the sol-gel process," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 188, pp. 107–117, July 1995.

[56] R. Demoulin, *Etude structurale et cartographie du dopage dans des oxydes nanostructurés à base de sillicium.* phdthesis, Normandie Université, Nov. 2019.

[57] W. D. Horrocks and D. R. Sudnick, "Lanthanide ion luminescence probes of the structure of biological macromolecules," *Accounts of Chemical Research*, vol. 14, pp. 384–392, Dec. 1981.

[58] K. Binnemans, "Interpretation of europium(III) spectra," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 295, pp. 1–45, July 2015.

[59] I. A. Ibarra, T. W. Hesterberg, J.-S. Chang, J. W. Yoon, B. J. Holliday, and S. M. Humphrey, "Molecular sensing and discrimination by a luminescent terbium–phosphine oxide coordination material," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 64, p. 7156, 2013.

[60] Z. Hao, X. Song, M. Zhu, X. Meng, S. Zhao, S. Su, W. Yang, S. Song, and H. Zhang, "One-dimensional channel-structured Eu-MOF for sensing small organic molecules and Cu2+ ion," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 36, p. 11043, 2013.

[61] X.-Y. Xu and B. Yan, "Eu(III)-Functionalized MIL-124 as Fluorescent Probe for Highly Selectively Sensing Ions and Organic Small Molecules Especially for Fe(III) and Fe(II)," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 721–729, Jan. 2015.

[62] H. Chen, Y. Xie, A. M. Kirillov, L. Liu, M. Yu, W. Liu, and Y. Tang, "A ratiometric fluorescent nanoprobe based on terbium functionalized carbon dots for highly sensitive detection of an anthrax biomarker," *Chemical Communications*, vol. 51, no. 24, pp. 5036–5039, 2015.

[63] Q. Wang, C. Tan, H. Chen, and H. Tamiaki, "A New Fluoride Luminescence Quencher Based on a Nanostructured Covalently Bonded Terbium Hybrid Material," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 13879–13883, Aug. 2010.

[64] J. Lin, Y. Zheng, and Q. Wang, "Conversion of Lewis acid-base interaction into readable emission outputs by novel terbium hybrid nanosphere," *Dyes and Pigments*, vol. 112, pp. 239–244, Jan. 2015.

[65] S. Pang, Z. Zhou, and Q. Wang, "Smart 0D nanomaterials assembled by green luminescent terbium hybrids for the detection of tryptophan," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, p. 1495, Mar. 2013.

[66] Z. Zhou, Y. Zheng, and Q. Wang, "Thiazole derivative based terbium(III) covalent silica nanosphere and its sensing property," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 394, pp. 127–131, Jan. 2013.

[67] C.-T. Yang and K.-H. Chuang, "Gd(iii) chelates for MRI contrast agents : from high relaxivity to "smart", from blood pool to blood–brain barrier permeable," *MedChemComm*, vol. 3, no. 5, p. 552, 2012.

[68] S. Aime, S. G. Crich, E. Gianolio, G. Giovenzana, L. Tei, and E. Terreno, "High sensitivity lanthanide(III) based probes for MR-medical imaging," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 250, pp. 1562–1579, June 2006.

[69] W.-T. Chen, D. Thirumalai, T. T.-F. Shih, R.-C. Chen, S.-Y. Tu, C.-I. Lin, and P.-C. Yang, "Dynamic Contrast-Enhanced Folate-Receptor-Targeted MR Imaging Using a Gd-loaded PEG-Dendrimer–Folate Conjugate in a Mouse Xenograft Tumor Model," *Molecular Imaging and Biology*, vol. 12, no. 2, pp. 145–154, 2010.

[70] J. Henig, v. Tóth, J. Engelmann, S. Gottschalk, and H. A. Mayer, "Macrocyclic Gd $^{3+}$ Chelates Attached to a Silsesquioxane Core as Potential Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents : Synthesis, Physicochemical Characterization, and Stability Studies," *Inorganic Chemistry*, vol. 49, pp. 6124–6138, July 2010.

[71] S. R. Banerjee, E. J. Ngen, M. W. Rotz, S. Kakkad, A. Lisok, R. Pracitto, M. Pullambhatla, Z. Chen, T. Shah, D. Artemov, T. J. Meade, Z. M. Bhujwalla, and M. G. Pomper, "Synthesis and Evaluation of Gd ^{iii}$ -Based Magnetic Resonance Contrast Agents for Molecular Imaging of Prostate-Specific Membrane Antigen," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 37, pp. 10778–10782, 2015.

[72] J. Duane E. Prasuhn, R. M. Yeh, A. Obenaus, M. Manchester, and M. G. Finn, "Viral MRI contrast agents : coordination of Gd by native virions and attachment of Gd complexes by azide–alkyne cycloaddition," *Chemical Communications*, vol. 0, pp. 1269–1271, Mar. 2007.

[73] K.-P. Eisenwiener, P. Powell, and H. R. Mäcke, "A convenient synthesis of novel bifunctional prochelators for coupling to bioactive peptides for radiometal labelling," *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, vol. 10, pp. 2133–2135, Sept. 2000.

[74] A. Bianchi, L. Calabi, F. Corana, S. Fontana, P. Losi, A. Maiocchi, L. Paleari, and B. Valtancoli, "Thermodynamic and structural properties of Gd(III) complexes with polyaminopolycarboxylic ligands : basic compounds for the development of MRI contrast agents," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 204, pp. 309–393, July 2000.

[75] M. Woods, S. Aime, M. Botta, J. A. K. Howard, J. M. Moloney, M. Navet, D. Parker, M. Port, and O. Rousseaux, "Correlation of Water Exchange Rate with Isomeric Composition in Diastereoisomeric Gadolinium Complexes of Tetra(carboxyethyl)dota and Related Macrocyclic Ligands," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, pp. 9781–9792, Oct. 2000.

[76] M. Regueiro-Figueroa, B. Bensenane, E. Ruscsák, D. Esteban-Gómez, L. J. Charbonnière, G. Tircsó, I. Tóth, A. d. Blas, T. Rodríguez-Blas, and C. Platas-Iglesias, "Lanthanide dota-like Complexes Containing a Picolinate Pendant : Structural Entry for the Design of Ln ^{iii} -Based Luminescent Probes," *Inorganic Chemistry*, vol. 50, pp. 4125–4141, May 2011.

[77] F. Wu, L. Yue, L. Yang, K. Wang, G. Liu, X. Luo, and X. Zhu, "Ln(III) chelates-functionalized carbon quantum dots : Synthesis, optical studies and multimodal bioimaging applications," *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces*, vol. 175, pp. 272–280, Mar. 2019.

[78] L. Canham, *Handbook of porous silicon*. New York : Springer, 2014.

[79] R. J. Archer, "Stain films on silicon," *J. Phys. Chem. Solids*, p. 7, 1960.

[80] A. Uhlir Jr., "Electrolytic shaping of germanium and silicon," *Bell System Technical Journal*, vol. 35, no. 2, pp. 333–347, 1956.

[81] F. A. Harraz, "Porous silicon chemical sensors and biosensors : A review," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 202, pp. 897–912, Oct. 2014.

[82] C. Ngô and H. Ngô, *Physique des semi-conducteurs : cours et exercices corrigés*. Sciences sup, Dunod, 2007.

[83] L. T. Canham, "Luminescence Bands and their Proposed Origins In Highly Porous Silicon," *physica status solidi (b)*, vol. 190, pp. 9–14, July 1995.

[84] F. Koch, V. Petrova-Koch, and T. Muschik, "The luminescence of porous Si : the case for the surface state mechanism," *Journal of Luminescence*, vol. 57, pp. 271–281, Nov. 1993.

[85] G. G. Qin, H. Z. Song, B. R. Zhang, J. Lin, J. Q. Duan, and G. Q. Yao, "Experimental evidence for luminescence from silicon oxide layers in oxidized porous silicon," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 2548–2555, July 1996.

[86] W. D. A. M. de Boer, D. Timmerman, K. Dohnalová, I. N. Yassievich, H. Zhang, W. J. Buma, and T. Gregorkiewicz, "Red spectral shift and enhanced quantum efficiency in phonon-free photoluminescence from silicon nanocrystals," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 878–884, Dec. 2010.

[87] N. Ookubo, H. Ono, Y. Ochiai, Y. Mochizuki, and S. Matsui, "Effects of thermal annealing on porous silicon photoluminescence dynamics," *Applied Physics Letters*, vol. 61, no. 8, pp. 940–942, 1992.

[88] O. Jambois, H. Rinnert, X. Devaux, and M. Vergnat, "Photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystallites embedded in SiO2 thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 046105, Aug. 2005.

[89] H. Rinnert, O. Jambois, and M. Vergnat, "Photoluminescence properties of size-controlled silicon nanocrystals at low temperatures," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 2, p. 023501, 2009.

[90] G. W. 't Hooft, Y. A. R. R. Kessener, G. L. J. A. Rikken, and A. H. J. Venhuizen, "Temperature dependence of the radiative lifetime in porous silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 61, pp. 2344–2346, Nov. 1992.

[91] J. C. Vial, A. Bsiesy, G. Fishman, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, and R. M. Macfarlane, "Radiative and Non-Radiative Processes for the light Emission from Porous Silicon," *MRS Proceedings*, vol. 283, p. 241, 1992.

[92] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, and R. M. Macfarlane, "Mechanisms of visible-light emission from electro-oxidized porous silicon," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 14171–14176, June 1992.

[93] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, "Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots : The Role of Oxygen," *Physical Review Letters*, vol. 82, pp. 197–200, Jan. 1999.

[94] R. R. Chandler-Henderson, B. Sweryda-Krawiec, and J. L. Coffer, "Steric Considerations in the Amine-Induced Quenching of Luminescent Porous Silicon," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, pp. 8851–8855, May 1995.

[95] J. H. Song and M. J. Sailor, "Quenching of Photoluminescence from Porous Silicon by Aromatic Molecules," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 119, pp. 7381–7385, Aug. 1997.

[96] J. M. Lauerhaas and M. J. Sailor, "Chemical Modification of the Photoluminescence Quenching of Porous Silicon," *Science*, vol. 261, pp. 1567–1568, Sept. 1993.

[97] J. K. M. Chun, A. B. Bocarsly, T. R. Cottrell, J. B. Benziger, and J. C. Yee, "Proton gated emission from porous silicon," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, pp. 3024–3025, Apr. 1993.

[98] J. L. Coffer, S. C. Lilley, R. A. Martin, and L. A. Files-Sesler, "Surface reactivity of luminescent porous silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 74, pp. 2094–2096, Aug. 1993.

[99] J. Feng and H. Zhang, "Hybrid materials based on lanthanide organic complexes : a review," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 1, pp. 387–410, 2013.

[100] N. Majoul, S. Aouida, and B. Bessaïs, "Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations," *Applied Surface Science*, vol. 331, pp. 388–391, Mar. 2015.

[101] S. Li, H. Song, W. Li, X. Ren, S. Lu, G. Pan, L. Fan, H. Yu, H. Zhang, R. Qin, Dai, and T. Wang, "Improved Photoluminescence Properties of Ternary Terbium Complexes in Mesoporous Molecule Sieves," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 23164–23169, Nov. 2006.

[102] E. Delgado-Pinar, J. C. Frías, L. J. Jiménez-Borreguero, M. T. Albelda, J. Alarcón, and E. García-España, "One-pot preparation of surface modified boehmite nanoparticles with rare-earth cyclen complexes," *Chemical Communications*, no. 32, p. 3392, 2007.

[103] C. A. Montalbetti and V. Falque, "Amide bond formation and peptide coupling," *Tetrahedron*, vol. 61, pp. 10827–10852, Nov. 2005.

[104] R. M. Pasternack, S. Rivillon Amy, and Y. J. Chabal, "Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces : Dependence on Solution Temperature," *Langmuir*, vol. 24, no. 22, pp. 12963–12971, 2008.

[105] R. Peña-Alonso, F. Rubio, J. Rubio, and J. L. Oteo, "Study of the hydrolysis and condensation of γ-Aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 595–603, Jan. 2007.

[106] J. Kim, P. Seidler, C. Fill, and L. S. Wan, "Investigations of the effect of curing conditions on the structure and stability of amino-functionalized organic films on silicon substrates by Fourier transform infrared spectroscopy, ellipsometry, and fluorescence microscopy," *Surface Science*, vol. 602, pp. 3323–3330, Nov. 2008.

[107] F. Cuoq, A. Masion, J. Labille, J. Rose, F. Ziarelli, B. Prelot, and J.-Y. Bottero, "Preparation of amino-functionalized silica in aqueous conditions," *Applied Surface Science*, vol. 266, pp. 155–160, Feb. 2013.

[108] J. R. Falsey, M. Renil, S. Park, S. Li, and K. S. Lam, "Peptide and Small Molecule Microarray for High Throughput Cell Adhesion and Functional Assays," *Bioconjugate Chemistry*, vol. 12, pp. 346–353, May 2001.

[109] M. O. Metidji, *Nanodispersion et développement de traceurs fluorescents*. PhD thesis, Université de Lyon, 2019.

[110] J. Kim, P. Seidler, L. S. Wan, and C. Fill, "Formation, structure, and reactivity of amino-terminated organic films on silicon substrates," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 329, pp. 114–119, Jan. 2009.

[111] H. Gammoudi, F. Belkhiria, S. Helali, I. B. Assaker, I. Gammoudi, F. Morote, A. Souissi, M. Karyaoui, M. Amlouk, T. Cohen-Bouhacina, and R. Chtourou, "Chemically grafted of single-walled carbon nanotubes onto a functionalized silicon surface," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 694, pp. 1036–1044, Feb. 2017.

[112] H. Gammoudi, F. Belkhiria, K. Sahlaoui, W. Zaghdoudi, M. Daoudi, S. Helali, F. Morote, H. Saadaoui, M. Amlouk, G. Jonusauskas, T. Cohen-Bouhacina, and R. Chtourou, "Enhancement of the photoluminescence property of hybrid structures using single-walled carbon nanotubes/pyramidal porous silicon surface," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 731, pp. 978–984, Jan. 2018.

[113] B. K. Bahuleyan, K. Toussaint, H. Rinnert, R. Vallon, M. Molinari, F. Chuburu, and C. Cadiou, "Silicon Wafer Functionalization with a Luminescent Tb(III) Coordination Complex : Synthesis, Characterization, and Application to the Optical Detection of NO in the Gas Phase," *Molecules*, vol. 24, p. 1914, Jan. 2019.

[114] J. Mäklin, T. Mustonen, K. Kordás, S. Saukko, G. Tóth, and J. Vähäkangas, "Nitric oxide gas sensors with functionalized carbon nanotubes," *physica status solidi (b)*, vol. 244, no. 11, pp. 4298–4302, 2007. _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.200776118.

[115] W. Zhang, H. Uchida, T. Katsube, T. Nakatsubo, and Y. Nishioka, "A novel semiconductor NO gas sensor operating at room temperature," *Sensors and Actuators B*, p. 5, 1998.

[116] N. Platzer and L. Dallery, "Résonance magnétique nucléaire - Aspects théoriques," *Techniques de l'ingénieur*, p. 29, 2006.

[117] M. Farré, E. Martínez, and D. Barceló, "Techniques de détermination de composés organiques dans l'environnement," *Techniques de l'ingénieur*, p. 25, 2008.

[118] F. Rouessac, A. Rouessac, and D. Cruché, *Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes : cours et exercices corrigés*. Paris : Dunod, 2004. OCLC : 56928723.

[119] A. P. Bruins, "Mechanistic aspects of electrospray ionization," *Journal of Chromatography A*, vol. 794, pp. 345–357, Jan. 1998.

[120] J. C. D. Silva, A. Queiroz, A. Oliveira, and V. Kartnaller, "Advances in the Application of Spectroscopic Techniques in the Biofuel Area over the Last Few Decades," *Frontiers in Bioenergy and Biofuels*, Jan. 2017.

[121] S. Andrieu and P. Müller, *Les Surfaces solides : concepts et méthodes*. EDP Sciences, Dec. 2012. Google-Books-ID : QrekFewgfPYC.

[122] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Physical Electronics Inc., 1995.

[123] C. J. G. Plummer, "Caractérisation des polymères par microscopie électronique," *Techniques de l'ingénieur*, p. 16, 2001.

[124] J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement," *Techniques de l'ingénieur*, p. 24, 2013.

[125] M. Karlík and B. Jouffrey, "Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Analyse chimique locale," *Techniques de l'ingénieur*, p. 12, 2008.

[126] B. Sieber, "Cathodoluminescence - Principes physiques et systèmes de détection," *Techniques de l'ingénieur*, p. 20, 2012.

[127] N. Raghunand, G. P. Guntle, V. Gokhale, G. S. Nichol, E. A. Mash, and B. Jagadish, "Design, Synthesis, and Evaluation of 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane-1,4,7-triacetic Acid Derived, Redox-Sensitive Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging," *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 53, pp. 6747–6757, Sept. 2010.

[128] B. Jagadish, G. L. Brickert-Albrecht, G. S. Nichol, E. A. Mash, and N. Raghunand, "On the synthesis of 1,4,7-tris(tert-butoxycarbonylmethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane," *Tetrahedron Letters*, vol. 52, no. 17, pp. 2058–2061, 2011.

[129] W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, "Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. III. Tb $^{3+}$," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 49, pp. 4447–4449, Nov. 1968.

[130] K. Binnemans and C. Görller-Walrand, "On the color of the trivalent lanthanide ions," *Chemical Physics Letters*, vol. 235, pp. 163–174, Mar. 1995.

[131] G. H. Dennison and M. R. Johnston, "Mechanistic Insights into the Luminescent Sensing of Organophosphorus Chemical Warfare Agents and Simulants Using Trivalent Lanthanide Complexes," *Chemistry - A European Journal*, vol. 21, pp. 6328–6338, Apr. 2015.

[132] R. M. Supkowski and W. D. Horrocks, "On the determination of the number of water molecules, q, coordinated to europium(III) ions in solution from luminescence decay lifetimes," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 340, pp. 44–48, Nov. 2002.

[133] J. Moreau, E. Guillon, J.-C. Pierrard, J. Rimbault, M. Port, and M. Aplincourt, "Complexing Mechanism of the Lanthanide Cations Eu^{3+}, Gd^{3+}, and Tb^{3+} with 1,4,7,10-Tetrakis(carboxymethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (dota)—Characterization of Three Successive Complexing Phases : Study of the Thermodynamic and Structural Properties of the Complexes by Potentiometry, Luminescence Spectroscopy, and EXAFS," *Chemistry - A European Journal*, vol. 10, pp. 5218–5232, Oct. 2004.

[134] E. Niyama, H. Brito, M. Cremona, E. Teotonio, R. Reyes, G. Brito, and M. Felinto, "Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu3+–dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands," *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 61, pp. 2643–2649, Sept. 2005.

[135] Y. Fu, J. Zhang, Y. Lv, and W. Cao, "The study on the effect and mechanism of the second ligands on the luminescence properties of terbium complexes," *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 70, pp. 646–650, Aug. 2008.

[136] X.-L. Zheng, Y. Liu, M. Pan, X.-Q. Lü, J.-Y. Zhang, C.-Y. Zhao, Y.-X. Tong, and C.-Y. Su, "Bright Blue-Emitting Ce^{3+} Complexes with Encapsulating Polybenzimidazole Tripodal Ligands as Potential Electroluminescent Devices," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 39, pp. 7399–7403, 2007.

[137] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, "Growth of native oxide on a silicon surface," *Journal of Applied Physics*, vol. 68, no. 3, pp. 1272–1281, 1990.

[138] C. K. Fink, K. Nakamura, S. Ichimura, and S. J. Jenkins, "Silicon oxidation by ozone," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, no. 18, p. 183001, 2009.

[139] G. W. Griffith, "Quantitation of silanol in silicones by FTIR spectroscopy," *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 23, pp. 590–593, Dec. 1984.

[140] S. R. Culler, H. Ishida, and J. L. Koenig, "FT—IR characterization of the reaction at the silane/matrix resin interphase of composite materials," *Journal of colloid and interface science*, vol. 109, no. 1, pp. 1–10, 1986.

[141] S. R. Culler, S. Naviroj, H. Ishida, and J. L. Koenig, "Analytical and Spectroscopic Investigation of the Interaction of 002 with Amine Functional Silane Coupling Agents on Glass Fibers," *Journal of Colloid and Interface Science,*, vol. 96, no. 1, p. 11, 1983.

[142] J. M. Garcia, M. A. Mondragon, C. S. Téllez, A. Campero, and V. M. Castano, "Blue emission in tetraethoxysilane and silica gels," *Materials chemistry and physics*, vol. 41, no. 1, pp. 15–17, 1995.

[143] S. Balalaie, M. Mahdidoust, and R. Eshaghi-Najafabadi, "2-(1H-Benzotriazole-1-yl)-1, 1, 3, 3-Tetramethyluronium Tetrafluoro Borate (TBTU) as an Efficient Coupling Reagent for the Esterification of Carboxylic acids with Alcohols and Phenols at Room Temperature," *Chinese Journal of Chemistry*, vol. 26, no. 6, pp. 1141–1144, 2008.

[144] L. Armelao, D. Belli Dell'Amico, L. Bellucci, G. Bottaro, L. Labella, F. Marchetti, and S. Samaritani, "Smart Grafting of Lanthanides onto Silica via *N* , *N* -Dialkylcarbamato Complexes," *Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. 2, pp. 939–947, 2016.

[145] F. G. Bell and L. Ley, "Photoemission study of SiO \$_{x}\$ (0{$\leq$}x{$\leq$} 2) alloys," *Physical Review B*, vol. 37, no. 14, p. 8383, 1988.

[146] A. Vlad, M.-F. Zaltariov, S. Shova, M. Cazacu, M. Avadanei, A. Soroceanu, and P. Samoila, "New Zn(II) and Cu(II) complexes with in situ generated N2O2 siloxane Schiff base ligands," *Polyhedron*, vol. 115, pp. 76–85, Sept. 2016.

[147] B. E. Deal and A. S. Grove, "General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 12, pp. 3770–3778, 1965.

[148] G. Thomas, *Nanoparticules de magnétite fonctionnalisées pour l'imagerie bimodale IRM/TEP*. PhD thesis, Université de Dijon, Oct. 2015.

[149] B. Johansson and N. Mårtensson, "Nature of the 3 d shake-down satellites in the lanthanide metals. Comments on the use of photoelectron spectroscopy for analysis of mixed-valence behavior," *Physical Review B*, vol. 24, pp. 4484–4492, Oct. 1981.

[150] C. Laubschat, B. Perscheid, and W. D. Schneider, "Final-state effects and surface valence in Eu—transition-metal compounds," *Physical Review B*, vol. 28, pp. 4342–4348, Oct. 1983.

[151] F. Mercier, C. Alliot, L. Bion, N. Thromat, and P. Toulhoat, "XPS study of Eu(III) coordination compounds : Core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds EumXxOy," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 150, pp. 21–26, Jan. 2006.

[152] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, P. Huang, and F. Weng, "Quantum cutting downconversion by cooperative energy transfer from Ce3+ to Yb3+ in borate glasses," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 116105, Dec. 2008.

[153] H. Zhang, Z.-H. Chen, X. Liu, and F. Zhang, "A mini-review on recent progress of new sensitizers for luminescence of lanthanide doped nanomaterials," *Nano Research*, Feb. 2020.

[154] F. Auzel, "Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids," *Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 139–174, Jan. 2004.

[155] Y.-T. An, C. Labbé, J. Cardin, M. Morales, and F. Gourbilleau, "Highly Efficient Infrared Quantum Cutting in Tb^{3+} - Yb^{3+} Codoped Silicon Oxynitride for Solar Cell Applications," *Advanced Optical Materials*, vol. 1, pp. 855–862, Nov. 2013.

[156] E. Steveler, *Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd)*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2012.

[157] J. Valenta, M. Greben, Z. Remeš, S. Gutsch, D. Hiller, and M. Zacharias, "Determination of absorption cross-section of Si nanocrystals by two independent methods based on either absorption or luminescence," *Applied Physics Letters*, vol. 108, p. 023102, Jan. 2016.

[158] S. Geiskopf, M. F. Cristiano, M. C. Bonafos, M. E. Talbot, M. H. Rinnert, and M. M. Stoffel, *Étude de la structure et des propriétés optiques d'alliages de sip et de films minces d'oxydes de silicium riches en phosphore*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2019.

[159] S. Basu and J. Kanungo, "Nanocrystalline Porous Silicon," in *Crystalline Silicon - Properties and Uses* (S. Basu, ed.), InTech, July 2011.

[160] M. Arroyo-Hernández, J. Pérez-Rigueiro, M. Manso-Silván, and J. Martínez Duart, "Bioactivity test for amine-based functionalized meso- and macro-porous silicon substrates," *Materials Science and Engineering : C*, vol. 27, pp. 1211–1214, Sept. 2007.

[161] Y. Chen, Q. Chen, L. Song, H.-p. Li, and F.-z. Hou, "Synthesis and fluorescent properties of lanthanide complex covalently bonded to porous silica monoliths," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 490, no. 1-2, pp. 264–269, 2010.

[162] S. G. Coombs and F. V. Bright, "Spatial Characteristics of Contact Pin-Printed Silanes and Bioconjugates on Oxidized Porous Silicon," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 6011–6019, Mar. 2016.

[163] S. G. Coombs, S. Khodjaniyazova, and F. V. Bright, "Exploiting the 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) autocatalytic nature to create bioconjugated microarrays on hydrogen-passivated porous silicon," *Talanta*, vol. 177, pp. 26–33, Jan. 2018.

[164] V. Lehmann and U. Gösele, "Porous silicon formation : A quantum wire effect," *Applied Physics Letters*, vol. 58, pp. 856–858, Feb. 1991.

[165] M. Steinert, J. Acker, S. Oswald, and K. Wetzig, "Study on the Mechanism of Silicon Etching in HNO_3 -Rich HF/HNO_3 Mixtures," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 2133–2140, Feb. 2007.

[166] M. A. Vasquez-A, "FTIR and photoluminescence studies of porous silicon layers oxidized in controlled water vapor conditions," *Revista mexicana de fisica*, vol. 53, no. 6, pp. 431–435, 2007.

[167] N. H. Zoubir, *Contribution à l'étude de la localisation et de la stabilité de l'hydrogène dans le silicium amorphe et le silicium poreux*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2018.

Greffage de complexes de terres rares luminescents sur silicium cristallin et silicium nano-cristallin pour la détection de NO en phase gazeuse

Cette thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation de nanostructures luminescentes dopées avec des terres rares qui peuvent être utilisées pour détecter la présence de gaz tels que le monoxyde d'azote. Le silicium cristallin est choisi comme substrat car il est le semi-conducteur de référence en microélectronique. Il est cependant un mauvais émetteur de lumière en raison de sa bande interdite indirecte. Obtenir des propriétés optiques à partir de ce matériau, notamment d'émission, est un challenge et un enjeu très important pour l'industrie de l'optoélectronique et pour les télécommunications optiques. Le confinement quantique de porteurs de charge dans des nanostructures de silicium a permis d'obtenir une émission radiative à température ambiante. Une alternative pour obtenir une émission optique exploitable est de coupler ce matériau avec des ions émetteurs de lumière. Dans ce travail, des complexes contenant des ions de terres rares ont été greffés sur la surface du silicium. Ces derniers sont très intéressants en optique car ils présentent des raies d'émission intenses à des longueurs d'ondes qui ne sont que peu modifiées par leur environnement. Afin d'élaborer ces matériaux hybrides inorganiques/organiques, différentes étapes ont été développées et optimisées au cours de ce travail. Pour fixer les ions à la surface du silicium, il est tout d'abord nécessaire d'oxyder celle-ci de manière à ce qu'elle présente des groupements réactifs. Une deuxième étape consiste à ajouter un aminosilane, l'APTES, qui permet le lien entre le complexe et la surface de silice. La fonction silane permet le greffage à la silice et le film formé présente des fonctions amines libres (-NH_2) qui peuvent réagir avec une fonction acide carboxylique. Il est ensuite nécessaire "d'emprisonner" les ions de lanthanides dans un ligand, le DOTAGA. Celui-ci présente 4 fonctions acides carboxyliques pouvant complexer l'ion de terre rare. Une $5^{ème}$ fonction acide carboxylique reste libre et peut interagir avec une fonction amine, ce qui permet une fixation covalente du complexe. Les complexes de lanthanides (Tb, Eu, Ce, Yb et Nd) ainsi formés sont luminescents. Il est montré qu'une fois greffés sur le silicium plan, les complexes à base de Tb, Eu et Ce présentent une émission radiative importante alors que ceux à base d'Yb et de Nd sont peu luminescents. Des résultats similaires sont obtenus sur silicium poreux. Enfin, l'effet de l'environnement sur les échantillons synthétisés est étudié afin de montrer qu'ils sont des candidats intéressants pour détecter rapidement et réversiblement de faibles quantités de NO, qui est un gaz toxique, incolore et inodore.

Mots-clés : Ions de terres rares, confinement quantique, silicium poreux, capteurs de gaz tout optique, monoxyde d'azote

Grafting of luminescent rare earth complexes on cristalline silicon and nano-cristalline silicon for NO detection in gas phase

This thesis is about the synthesis and characterization of luminescent nanostructures doped with rare earth ions that can be used as sensor for gases such as nitrogen monoxide (NO). Crystalline silicon, which is used as a substrate here, is a poor light emitter because of its indirect gap. It is challenging for the microelectronic and optical telecommunications industries to obtain optical properties, including emission, from this material. Thanks to quantum confinement in silicon nanostructures, a radiative emission can be obtained at room temperature. A possible way to enhance these properties is to modify the surface in such a way that it becomes optically active. In this work, complexes containing luminescent elements as lanthanides were grafted on the silicon surface. These elements are very interesting for optical applications because the wavelength of their emission peaks is almost independent of the environment and an emission from the blue to the near infrared can be obtained, depending on the rare earth. To produce inorganic/organic hybrid materials, different steps were developed and optimized during this work. So as to attach the rare-earth based complexes to the silicon surface, that surface is oxidized in order to generate reactive groups like silanols. A second required step is the functionalization of the surface by an aminosilane (APTES) which enables to link the silica surface and the complexes. To fix the optically active ions, it is necessary to complex the lanthanide ions with a ligand (DOTAGA) that can react with the ammine group to create a covalent bound of the complex. In this work, it is shown that the synthesized lanthanide complexes (Tb, Eu, Ce, Yb and Nd) are optically active and that after grafting on the silicon surface, Tb, Eu and Ce based complexes have a strong luminescence while Yb and Nd based complexes are weakly active. The same type of results are obtained when the complexes are grafted on porous silicon. Moreover, the effect of the environment, in particular a nitrogen oxide one, is studied on these samples in order to check whether they can be used as NO sensors.

Keywords : Rare earth ions, quantum confinement, porous silicon, optical gas sensors, nitrogen monoxide