



HAL
open science

Propagation de la lumière dans des matériaux diélectriques nanostructurés dopés lanthanides

Géraldine Dantelle

► **To cite this version:**

Géraldine Dantelle. Propagation de la lumière dans des matériaux diélectriques nanostructurés dopés lanthanides . Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2016. tel-01425101

HAL Id: tel-01425101

<https://hal.science/tel-01425101>

Submitted on 3 Jan 2017

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.

Propagation de la lumière dans des matériaux diélectriques nanostructurés dopés lanthanides

Habilitation à Diriger des Recherches

Géraldine DANTELLE – LE SCORNET

Soutenance le 29 Mars 2016

Devant le jury composé de :

Christine GALEZ	Rapporteur
Stéphane JOBIC	Rapporteur
Agnès MAITRE	Rapporteur
Thierry GACOIN	Examineur
Isabelle GAUTIER-LUNEAU	Examineur
Jochen FICK	Examineur
Ram SESHADRI	Examineur

SOMMAIRE

Curriculum Vitae	p 5
Rapport d'activités	p 9
A. Propagation de la lumière dans des films luminescents et transparents	p 15
B. Synthèse de nanoparticules luminescentes et optimisation de leur rendement interne de luminescence	p 31
C. Films luminescents et transparents à base de nanoparticules	p 51
D. Perspectives de recherche	p 61
Production Scientifique	p 73

Géraldine DANTELLE-LE SCORNET

geraldine.dantelle@neel.cnrs.fr

17 rue de Bonne – 38 000 Grenoble

☎ (Portable): +33 6 70 89 69 28

née le 03/12/1980

mariée, 2 enfants

CURSUS UNIVERSITAIRE ET ACTIVITES DE RECHERCHE

Depuis le 1^{er} Oct. 2009 CHARGÉE DE RECHERCHE (CR1) au CNRS, Section 15

2009-2014 : Laboratoire de Physique de la Matière Condensée – UMR CNRS 7643 – Ecole Polytechnique, pmc.polytechnique.fr
Groupe de Chimie du Solide, dirigé par Thierry Gacoin

2015- ... : Institut Néel, Grenoble – UPR CNRS 2940 – <http://neel.cnrs.fr/>

Equipe OPTIMA, dirigée par Benoît Boulanger

Prix : Médaille de bronze du CNRS 2014

Projet de recherche : **Nanomatériaux inorganiques luminescents**

Axes de recherche :

- Synthèse par chimie douce de nanoparticules dopées Ln³⁺ (YVO₄, YAG, La(IO₃)₃)
- Etude des propriétés optiques de suspensions colloïdales ou de poudres
- Elaboration de couches luminescentes : sol-gel, dépôt par pulvérisation
- Nanostructuration de couches minces : nanoimpression, incorporation de nanoparticules
- Etude de la propagation de la lumière dans des couches minces : guidage, extraction

Collaborations : Materials Research Laboratory, Univ. California Santa Barbara (thématique LEDs) – Institut Langevin, Paris (spectroscopie d'objets uniques) – Institut Lumière Matière, Lyon (spectroscopie optique)

Mobilité : Mission longue durée (2014) - *Equipe Nano-Optique et Force - Institut Néel, Grenoble*

Projet : piégeage optique de nano-émetteurs individuels (J. Fick)

Nov. 2008 – Sept. 2009 POST-DOCTORAT, ENS Cachan

Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, LPQM – Groupe de J.-F. Roch, www.lpgm.ens-cachan.fr/

En collaboration avec l'Ecole Polytechnique : Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, PMC – T. Gacoin

Projet de recherche : **Centres colorés du diamant pour la cryptographie quantique et la magnétométrie**

Axes de recherche :

- Irradiation de nanodiamants pour la création de centres colorés (NV⁰/NV⁻)
- Microscopie confocale pour la mise en évidence de centres émetteurs de photons uniques

2006-2008 POST-DOCTORAT, UNIVERSITE D'OXFORD, ROYAUME-UNI

Department of Materials, Group: Quantum Information Processing, directeur: Pr. G. A. D. Briggs, www.materials.ox.ac.uk

Projet de recherche : **Fullerènes luminescents pour l'information quantique**

Axes de recherche :

- Etude des propriétés optiques et magnétiques de fullerènes dopés Er³⁺
- Synthèse colloïdale de nano-bâtonnets d'or, vers l'exploitation des effets plasmoniques

Collaborations : Dpt. de Physique, Univ. d'Oxford (spectroscopie) – Univ. de Nottingham (fonctionnalisation)

2003-2006 DOCTORAT en Physique et Chimie des Matériaux, UNIVERSITE P. ET M. CURIE – PARIS VI

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris – UMR7574-ENSCP, www.enscp.fr/labs/LCAES/.index.html

Directeurs de thèse : Michel Mortier et Daniel Vivien

Doctorat obtenu avec les félicitations du jury en Octobre 2006

Projet de recherche : **Vitrocéramiques nanostructurées pour l'amplification optique**

Axes de recherche :

- Synthèse de vitrocéramiques transparentes et de monocristaux fluorés dopés lanthanides
- Caractérisations structurales des différents matériaux
- Etude des propriétés optiques de vitrocéramiques et nanoparticules - comparaison aux monocristaux

Collaborations: Univ. de Kazan, Russie (calcul de champ cristallin) - ESRF, Grenoble (diffusion X aux petits angles) – Univ. de Poitiers (nanoindentation) – Univ. d'Angers (simulation par dynamique moléculaire).

2002-2003 DEA en SCIENCES des MATERIAUX, UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS VI.

Obtenu avec mention Bien en juin 2003. Major de promotion (16 élèves)

Stage de DEA effectué à l'Institut Français du Pétrole (IFP, Paris).

2000-2003 INGENIEUR de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP)

1998-2000 CLASSES PREPARATOIRES, Lycée H. Poincaré, NANCY.

1998 BACCALAUREAT S, obtenu avec Mention Très Bien, Lycée Malraux, REMIREMONT.

ENSEIGNEMENT

2010 – 2014 COURS MAGISTRAUX dans le MASTER 2 NANOSCIENCES

<http://www.master-nano-saclay.fr>

~30 heures/an, parcours Nanotechnologies et Nano-international (cours en Anglais)

2011 – 2013 TDs à l'ESPCI

8 heures par an, matière : chimie du solide

2003 – 2006 MONITORAT CIES à l'UNIVERSITE R. DIDEROT, PARIS VII.

Enseignement de la chimie en L1, environ 80 heures par an

ENCADREMENT

CO-ENCADREMENT de THESE :

Oct. 2012 – Oct. 2015 : Jean-Baptiste Decombe (actuellement en post-doctorat à Bâton Rouge, USA)

Thèse de l'Institut Néel, en cotutelle avec l'Ecole Polytechnique

« Développement et application d'une pince optique à fibres nanostructurées »

Co-encadrement (20%) avec Jochen Fick

Oct. 2011 – Juill. 2015 : Sébastien Maron (ingénieur de recherche au CNRS)

Thèse de l'Ecole Polytechnique

« Détection de faibles quantités de terres rares dans une matrice inorganique par une méthode RMN »

Co-encadrement (50%) avec François Devreux

Oct. 2011 – Oct. 2014 : Lucie Devys (ingénieur-chercheur chez Saint-Gobain Recherche)

Thèse de l'Ecole Polytechnique

« Effets de microstructure dans des nanoparticules et couches minces luminescents »

Co-encadrement (80%) avec Thierry Gacoin

Oct. 2010 – Déc. 2013 : Ludovic Mayer (actuellement en post-doctorat chez Thalès)

Thèse de l'Ecole Polytechnique

« Etude de nanocristaux de KTP émettant en SHG pour l'élaboration de sondes »

Co-encadrement (30%) avec Thierry Gacoin et Jean-François Roch

Oct. 2009 – Fév. 2013 : Blaise Fleury (actuellement en post-doctorat à Philadelphie, USA)

Thèse de l'Ecole Polytechnique

« Nanoparticules luminescentes d'YVO₄ dopées Ln³⁺ : mécanisme de formation et application en couches minces »

Co-encadrement (50%) avec Thierry Gacoin

Oct. 2009 – Sept. 2011 : Amélie Revaux (ingénieur-chercheur au CEA Grenoble)

Thèse de l'Ecole Polytechnique

« Gestion de la lumière dans des couches luminescentes nanostructurées : application aux diodes blanches »

Co-encadrement (70%) avec Thierry Gacoin

Nov. 2006 – Oct. 2008 : Archana Tiwari (assistant professor à l'Université de Sikkim, Inde)

Thèse de l'Université d'Oxford

« Magnetic and optical characterization of Er³⁺-doped endohedral fullerenes”

Co-encadrement (80%) avec Andrew Briggs

ENCADREMENT de STAGE de M2 :

2013 (5 mois) : Tatyana Grayfer / **2011 (5 mois)** : Lucie Devys / **2011 (5 mois)** : Sunita Darbe / **2010 (5 mois)** : Ludovic Mayer / **2009 (5 mois)** : Loic Rondin / **2008 (3 mois)** : Claire Balmer / **2005 (5 mois)** : Philippe Aubry

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

- **Publications** : 48 articles publiés dans des journaux à comités de lecture internationaux + 7 actes de congrès
- **Livres** : 1 chapitre de livre
- **Communications orales** : 20 dans des conférences nationales et internationales (dont 4 invitées)
- **Présentations par poster** : 5 dans des conférences internationales
- **Séminaires** : 6
- **Actes de vulgarisation** : 3 (vidéo, articles)
- **Prix** :
 - Prix de la meilleure communication orale donnée par un étudiant, au congrès E-MRS 2005, France
 - Prix du meilleur poster à la conférence HBSM 2009, Australie
 - Médaille de bronze du CNRS 2014

LANGUES ET INFORMATIQUE

ANGLAIS : Bilingue

ALLEMAND : Bonnes connaissances

INFORMATIQUE : Origin, Matlab, EasySpin

Rapport d'activités

« Propagation de la lumière dans des matériaux diélectriques nanostructurés dopés lanthanides »

Introduction

Les matériaux présentant une architecture à l'échelle nanométrique sont de plus en plus présents dans les produits d'utilisation courante grâce à leur capacité à conférer des propriétés physiques exceptionnelles à des matériaux ou des substrats « classiques ». Par exemple, le développement de revêtements super-hydrophobes est lié à la possibilité d'induire une structuration nanométrique contrôlée sur une surface, permettant ainsi de modifier l'angle de contact entre cette surface et l'eau^{1,2}. Les applications de ce type de revêtement sont nombreuses, allant de la protection des circuits électroniques à la lutte contre la corrosion. Un autre exemple de la vie courante nécessitant des nanomatériaux concerne l'élaboration de verres photochromes. Leur principe de fonctionnement se base sur la formation de nanoparticules d'argent sous l'action du rayonnement solaire et sur leur dissolution en l'absence d'éclairage. Afin de préserver la transparence de ces verres malgré leur changement de couleur, la taille des particules formées doit être impérativement limitée à une cinquantaine de nanomètres. Enfin, on peut donner l'exemple de l'empilement organisé de nanoparticules conduisant à la formation d'opales, c'est-à-dire de cristaux photoniques caractérisés par une structure diélectrique qui induit des bandes photoniques interdites. Ce type de matériaux conduit à la formation de détecteurs d'espèces moléculaires présentant un très bas seuil de détection³. Ce ne sont ici que quelques exemples d'applications de matériaux nanostructurés, mais leur potentiel est très large, dans le domaine de l'optique, mais également dans d'autres domaines de la physique (mécanique, magnétisme, etc).

Depuis ma nomination au CNRS en octobre 2009 dans l'équipe de Thierry Gacoin au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (UMR CNRS 7643, Ecole Polytechnique), j'ai étudié des films nanostructurés pour l'optique, ayant des applications soit dans le domaine de l'éclairage soit pour le développement de vitrages intelligents. Dans les deux cas, je me suis intéressée aux problématiques fondamentales afin de comprendre le lien entre la structure de ces nanomatériaux et leurs propriétés physiques et ainsi d'en améliorer les effets. J'ai résumé mes travaux dans ce manuscrit, qui n'a pas pour but de présenter de manière exhaustive mes recherches, mais de souligner certains points qui me semblent primordiaux pour la compréhension de phénomènes physiques et pour la recherche de nouveaux nanomatériaux.

Après une thèse effectuée à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris dans le domaine des vitrocéramiques oxyfluorées dopées lanthanides transparentes pour l'amplification optique, j'ai travaillé sur des matériaux carbonés : j'ai tout d'abord étudié les propriétés spectroscopiques (optiques et magnétiques) de cages de carbone encapsulant des ions lanthanides à l'Université d'Oxford ; puis j'ai travaillé à l'ENS Cachan sur la formation de centres colorés NV dans des nanoparticules de diamant. Depuis mon entrée au CNRS, mon domaine principal de recherche concerne les matériaux inorganiques oxydes dopés par des ions lanthanides et leurs propriétés de luminescence. Je ne détaillerai donc pas ici mes travaux sur les matériaux carbonés.

Mes travaux de recherche sur les matériaux oxydes dopés lanthanides nanostructurés se concentrent autour de la problématique suivante :

Comment obtenir des films luminescents présentant à la fois une architecture nanométrique et des propriétés optiques performantes en termes de rendement de luminescence (interne et externe), de photostabilité et de transparence optique ?

Quand on s'intéresse aux propriétés de luminescence d'un matériau mis sous forme de film, tel que représenté par la **Figure 1**, plusieurs questions se posent :

- Quel est le trajet optique de la lumière dans le film ? La lumière excitatrice permet-elle d'exciter efficacement les espèces luminescentes (appelées luminophores) **1** **2** ? Se propage-t-elle dans le substrat **3** ? La lumière émise est-elle extraite du film **4** ou au contraire reste-t-elle guidée **5** ? Ces questions, illustrées par les points 1, 2, 3, 4 et 5 du schéma ci-dessous, concernent la propagation de la lumière (excitatrice et émise) dans un film et donc le rendement externe de luminescence du film, qui se définit comme le rapport du nombre de photons émis par le film sur le nombre de photons incidents.

- Le luminophore, une fois excité, est-il capable de convertir efficacement et de manière photostable la lumière ? Ici, la problématique (illustrée par **6**) concerne le rendement interne du luminophore, c'est-à-dire le rapport du nombre de photons émis par le luminophore sur le nombre de photons absorbés.

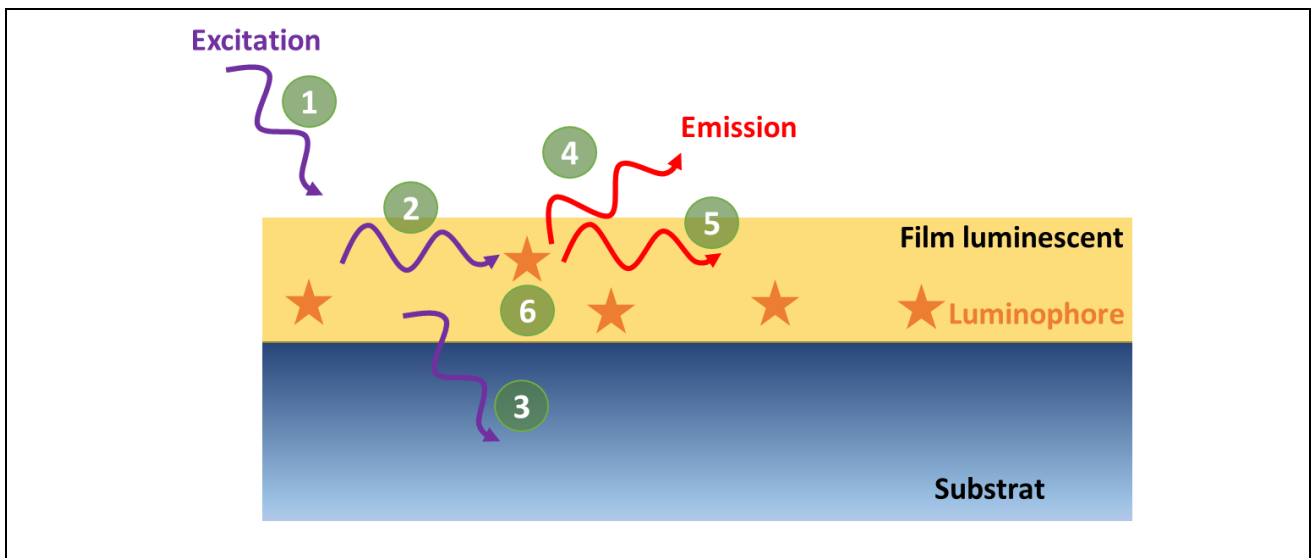


Figure 1. Illustration d'un film luminescent transparent déposé sur un substrat. Ici, la luminescence provient de luminophores dispersés dans une matrice. Le trajet optique de la lumière excitatrice (violet) et émise (rouge) est illustré ainsi: injection de la lumière excitatrice dans le film **1**, guidage de la lumière excitatrice **2**, propagation de la lumière excitatrice dans le substrat **3**, extraction de la lumière émise vers l'extérieur de la couche **4**, guidage de la lumière émise dans la couche **5**, excitation et émission du luminophore **6**.

Ce sont toutes ces questions qui m'ont interpellée et auxquelles j'ai cherché à répondre à travers différentes études qui peuvent se diviser en trois grands axes, correspondant aux trois premières parties de ce manuscrit :

- (1) **la compréhension et l'optimisation de la propagation de la lumière** dans des films transparents luminescents.
- (2) **la synthèse d'émetteurs inorganiques nanométriques** photostables et l'optimisation de leur rendement interne de luminescence. La démarche consiste à relier et corrélérer les propriétés optiques de ces systèmes nanométriques à leur structure (cristallinité, défauts de surface, indice de l'environnement diélectrique). Dans un souci de disposer de références, les propriétés optiques des nanoparticules sont comparées à celles de particules microniques.
- (3) **la mise en forme de ces particules sous forme de films** de quelques microns d'épaisseur, le contrôle de la transparence de ces films et la propagation de la lumière dans ce type de films.

Outre les aspects fondamentaux énoncés plus haut, les films étudiés ont un grand potentiel applicatif dans le domaine de l'éclairage, de l'affichage ou encore de la visualisation. D'ailleurs, pour l'application « éclairage » à laquelle je me suis particulièrement intéressée, nous nous sommes efforcés d'aller jusqu'à la réalisation de dispositifs complets.

Dans une quatrième et dernière partie, je donnerai mes perspectives sur ce travail et je présenterai les axes de recherche que j'ai commencés à développer depuis mon changement de laboratoire et mon arrivée à l'Institut Néel (UPR CNRS 2940, Grenoble – affectation au 1^{er} Janvier 2015).

Partie A

Propagation de la lumière dans des films transparents et luminescents

Comme l'ont rappelé les quelques exemples cités dans l'introduction, des films nanostructurés peuvent être utilisés pour conférer des propriétés supplémentaires (hydrophobicité, photochromisme, etc) à des substrats « classiques ». Dans le domaine plus spécifique de l'optique, des films luminescents et transparents peuvent être ajoutés sur des vitres (conduisant à des vitrages dits *intelligents*) pour leur apporter des propriétés de luminescence tout en conservant leur transparence ou sur des pare-brise de voiture pour inscrire des indications de vitesse, température, etc (*head-up displays*). Pour ces applications, les films envisagés doivent à la fois présenter une très bonne transparence optique mais également un rendement externe de luminescence maximal. Ce rendement externe se définit comme le rapport du nombre de photons émis par la face du film (donc collectés par l'utilisateur) sur le nombre de photons incidents, ce qui revient à dire que l'on souhaite les films les plus brillants possible, pour un flux de photons incidents donné. On note tout de suite un paradoxe dans cette approche : les films doivent être transparents pour ne pas modifier l'utilisation première des substrats mais la lumière émise doit pouvoir sortir par les faces du film (on souhaite donc limiter l'aspect guidant du film) pour pouvoir apporter une propriété supplémentaire.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de propagation de lumière dans des films que nous appellerons « films modèles » et qui se définissent comme des films parfaitement transparents. Le but est d'étudier l'effet d'une structuration de surface ou de centres diffusants sur le trajet optique de la lumière incidente ou émise dans ces films ne contenant que très peu de diffusion. Nous avons essentiellement travaillé sur l'extraction de lumière émise au sein des films et étudié l'influence d'une structuration périodique de surface, ce que je développerai dans les paragraphes A.I et A.II. Dans le paragraphe A.III, je discuterai très brièvement de l'optimisation de l'injection de la lumière incidente dans ces films.

A.I. Extraction de lumière émise dans un film modèle

Publications associées : 4,5,6,7

Etudiantes associées : Amélie Revaux (thèse : 2009-2011), Sunita Darbe (M2 : 2011, 5 mois)

Les films modèles considérés pour cette étude, qui correspond en grande partie à la thèse d'Amélie Revaux⁸ que j'ai co-encadrée avec Thierry Gacoin, sont des films amorphes de TiO₂ sol-gel dopés par un luminophore moléculaire (n'induisant donc pas de diffusion) et déposés sur un substrat de verre par spin-coating. Le TiO₂ amorphe a été choisi car c'est un bon modèle pour cette étude : grâce à un indice de réfraction relativement élevé (1.7) en comparaison au substrat de verre (1.5), il permet un bon guidage optique. Lors d'une excitation normale au film, on peut montrer par un simple calcul d'optique géométrique que, en l'absence de toute diffusion ou structuration, seuls 9% de la lumière émise dans le film sort par la face avant du film, alors que 9% sort par la face arrière, 42% de la lumière est guidée dans le film et 40% est réfracté dans le substrat (**Figure 2a**). Ainsi, la fraction de lumière émise par la face avant, et donc « utile » pour nombre d'applications, est faible. Notre but est d'augmenter la fraction de la lumière émise par la face avant, c'est-à-dire de « sortir vers l'utilisateur » la lumière initialement guidée dans le film. Pour cela, ces films, considérés comme de bons guides d'ondes, semblent être de bons cas d'école.

Dans notre étude, nous avons travaillé avec des films excités selon la normale pour des raisons pratiques. Cependant, il serait également intéressant d'injecter la lumière excitatrice par la tranche du film ou de la guider directement dans le film grâce à un couplage par prisme pour augmenter son trajet optique et donc rendre les films plus luminescents.

Les luminophores choisis sont des complexes d'Eu³⁺ (Eu(tta)₃(H₂O)₃ avec Eu³⁺ chélaté par le ligand tta=thenoyltrifluoroacetylacetonate, insert **Figure 2a**) car ils sont très solubles dans l'éthanol, solvant également

utilisé pour la synthèse du sol de TiO_2 , permettant ainsi de préparer des sols de concentration élevée en chélates d' Eu^{3+} . La luminescence des films ainsi formés est donc suffisamment intense pour être détectée par une caméra CCD non refroidie. L'autre avantage des chélates d' Eu^{3+} choisis est qu'ils sont excités à 380 nm, c'est-à-dire dans la bande d'absorption des ligands, et que leur émission, due aux ions Eu^{3+} , a lieu dans le rouge. Outre le large décalage en longueur d'ondes entre excitation et émission, évitant tout problème de réabsorption, les raies fines de l'euporium sont très caractéristiques et facilitent l'étude de ces films.

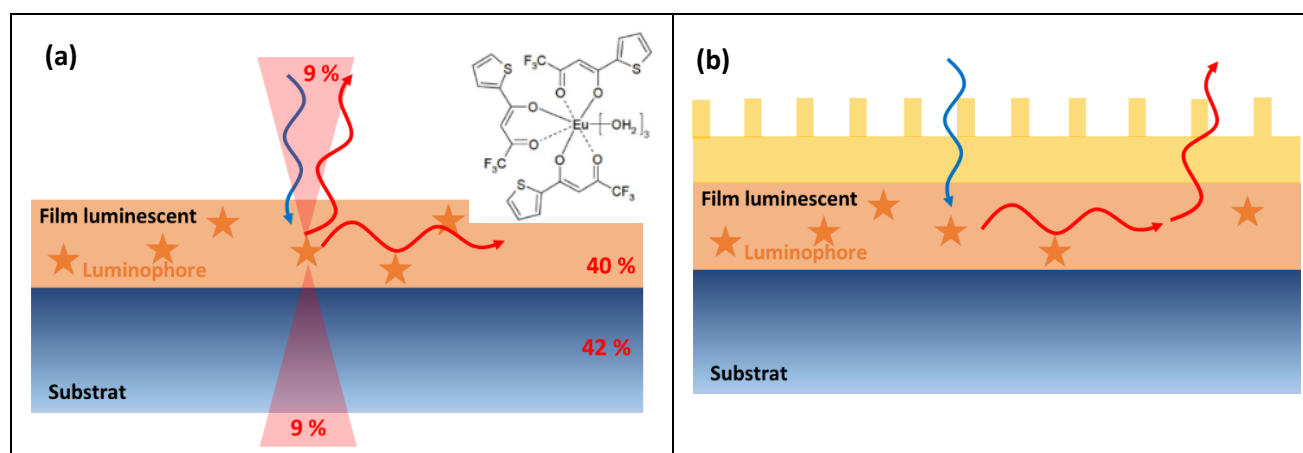


Figure 2. Schéma des films modèles utilisés : (a) En l'absence de structuration ou de diffusion, des calculs d'optique géométrique montrent que, pour une excitation perpendiculaire au film (en bleu), seulement 9% de la lumière émise par les luminophores (en rouge) sont extraits par la face avant du film d'indice 1.7. En insert, représentation du chélate d'euporium utilisé. (b) Afin d'augmenter l'extraction de la lumière émise dans le film, une structuration périodique peut être ajoutée en surface du film.

A.1.1. Extraction par nanostructuration

Afin d'extraire plus de lumière par les faces du film, l'effet d'une structuration de surface périodique (également appelée « cristal photonique ») a été étudié. L'utilisation d'une structuration de surface, périodique ou non, pour extraire la lumière est déjà largement développée dans le domaine des semi-conducteurs pour LEDs, domaine dans lequel les matériaux utilisés possèdent des indices de réfraction très élevés (de l'ordre de 2.5 à 4), nécessitant donc des stratégies pour extraire la lumière guidée^{9,10,11,12}. Nous nous sommes inspirés de ces travaux, bien que la différence d'épaisseur des films (quelques microns dans le cas des semi-conducteurs contre quelque centaines de nm dans notre cas) et d'indice de réfraction nous aient conduits à travailler dans des gammes de structuration très différentes en termes de périodicité et de profondeur de structuration.

Il existe dans la littérature quelques travaux basés sur des couches diélectriques luminescentes. K.Y. Ko *et al.* ont déposé par magnétron des couches d' Y_2O_3 dopées Eu^{3+} sur un substrat de silice structuré périodiquement et ont montré l'influence de différents paramètres (en termes de période et de profondeur) sur l'intensité de lumière extraite¹³. V. Reboud *et al.* ont quantifié l'effet de la structuration de couches de PMMA dopées par des quantum dots¹⁴. Le système étudié de N. Ganesh *et al.*, composé d'un guide d'onde de TiO_2 cristallisé sur lequel sont déposés des quantum dots, met en évidence la possibilité d'utiliser efficacement la lumière préalablement guidée dans le TiO_2 pour exciter l'espèce luminescente, ce qui pourrait avoir un fort impact dans le domaine des biopuces¹⁵. L'originalité de notre approche réside d'une part dans l'utilisation de films sol-gel pouvant à la fois contenir les luminophores et être structurés et d'autre part dans le souci de quantifier « proprement » l'extraction de lumière. Cette quantification est souvent discutée dans les papiers de la littérature en comparant un film non structuré et un film structuré mais conduit à des valeurs très diverses, en fonction de l'angle solide considéré pour cette quantification.

A.I.1.a. Effet d'une structuration périodique de surface sur un film luminescent

Afin de travailler avec des films de concentration homogène en luminophores, la structuration de surface a été effectuée sur un film de TiO₂ non-dopé, déposé au-dessus du film dopé par les chélates d'europium. Ainsi, les films étudiés peuvent être représentés comme sur la **Figure 2b**. La structuration de la couche de TiO₂ supérieure a été effectuée par nanoimpression, dont le principe est le suivant : le sol de TiO₂ non dopé est déposé par spin-coating sur la couche luminescente ; avant sa condensation complète, on applique sur la couche en cours de gélification un moule en PDMS, obtenu par réplique d'un moule-mère en Si fabriqué par lithographie électronique ; l'ensemble est placé dans une presse à 1.4 bar et chauffée à 110°C pendant 5 min pour permettre au sol encore visqueux de remplir les créneaux du moule et de se condenser en prenant la forme du moule ; la dernière étape est le démoulage, c'est-à-dire le retrait du moule en PDMS. Les expériences de nanoimpression ont été effectuées au Laboratoire de Photonique et Nanostructures à Marcoussis.

Le moule choisi pour notre étude possède un motif carré, présentant une période $a = 400$ nm et une profondeur $d = 90$ nm. La période est un paramètre important puisqu'elle va déterminer quelle longueur d'onde λ est extraite du film pour un angle donné θ , d'après l'équation $\lambda = a n_{eff} \sin \theta$. Ainsi, il a été montré que l'extraction par un cristal photonique dans la direction perpendiculaire au film ($\theta = 90^\circ$) d'indice effectif n_{eff} était possible si la relation suivante était vérifiée :

$$a = \frac{\lambda}{n_{eff}}$$

D'après des calculs effectués par le logiciel 1D Mode Solver* et les paramètres géométriques de la couche (en particulier son épaisseur de ~ 170 nm), il n'existe qu'un seul mode (de polarisation TE et TM) se propageant dans la couche TiO₂. L'indice effectif n_{eff} de ce mode guidé est de l'ordre de ~ 1.5 , valeur obtenue par le logiciel 1D Mode Solver. Un moule de période 400 nm est donc bien adapté pour extraire la lumière émise (~ 600 nm) perpendiculairement à la couche ($\theta = 90^\circ$).

Si la période du moule est bien reproduite sur une large distance (**Figure 3a**), la profondeur de la structuration du TiO₂ (typiquement ~ 40 nm) ne correspond pas à celle du moule (90 nm). Cette profondeur peut néanmoins être modulée en modifiant la quantité de précurseurs de TiO₂ dans le sol à imprimer. Nous verrons dans le paragraphe A.II quelle est son influence sur l'efficacité d'extraction.

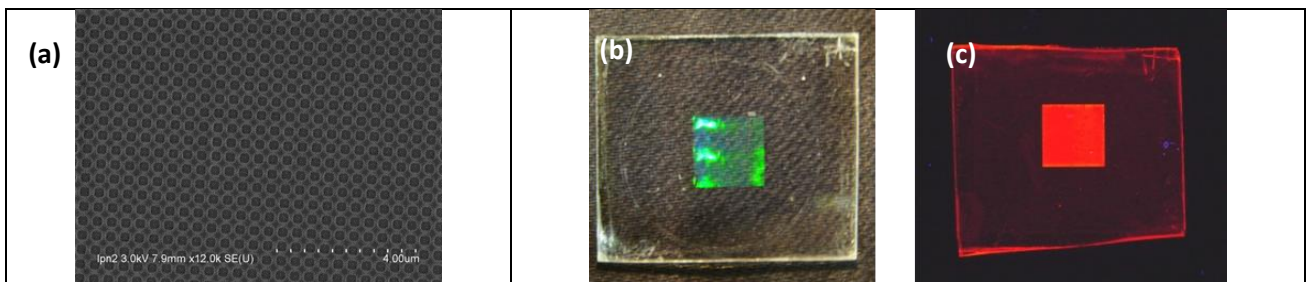


Figure 3. (a) Image MEB de la structuration de surface d'une couche de TiO₂ effectuée par nanoimpression. (b) et (c) Photographie d'un film dont seule la partie centrale a été structurée. En (b) le film est photographié sous la lumière du jour. On peut observer que la structuration périodique diffracte la lumière visible et donne une couleur au film qui dépend de l'angle d'observation. En (c), le film est observé sous excitation UV, la couleur rouge observée provenant de l'émission du chélate d'europium. Bien que la concentration en chélate soit homogène dans tout le film, la partie centrale, structurée, apparaît beaucoup plus lumineuse que le reste du film, témoignant de l'efficacité de la structuration de surface.

L'observation des échantillons sous lumière du jour permet de valider qualitativement l'effet de la structuration (**Figure 3b**). En effet, la lumière visible est diffractée par la structure périodique et l'échantillon présente une coloration différente en fonction de l'angle d'observation. Sous excitation UV, la luminescence

* <http://www.computational-photonics.eu/oms.html>

de ce type d'échantillons fait apparaître une zone très brillante, correspondant à la zone structurée, alors que la luminescence du reste du film est beaucoup plus faible, malgré une quantité constante de luminophores à travers tout le film (**Figure 3c**).

Afin d'être quantitatif et de connaître quelle proportion de la lumière émise dans les couches est effectivement extraite par la structuration de surface, nous avons mis en place au laboratoire une expérience de caractérisation angulaire de la luminescence. Elle conduit à l'obtention de cartes 2D de luminescence reflétant l'intensité de luminescence à différentes longueurs d'onde et pour des angles de détection donnés (**Figure 4**). Concrètement, l'expérience consiste à exciter perpendiculairement les films avec un laser à 376 nm focalisé sur 1 mm² et à enregistrer le spectre de luminescence pour différents angles de détection, de $\theta = 140^\circ$ à $\theta = 40^\circ$ (**Figure 4a**). Afin d'obtenir une bonne résolution angulaire (estimée à 0.3°), une fente verticale de 1 mm par 5 mm est placée sur le chemin optique de la lumière émise.

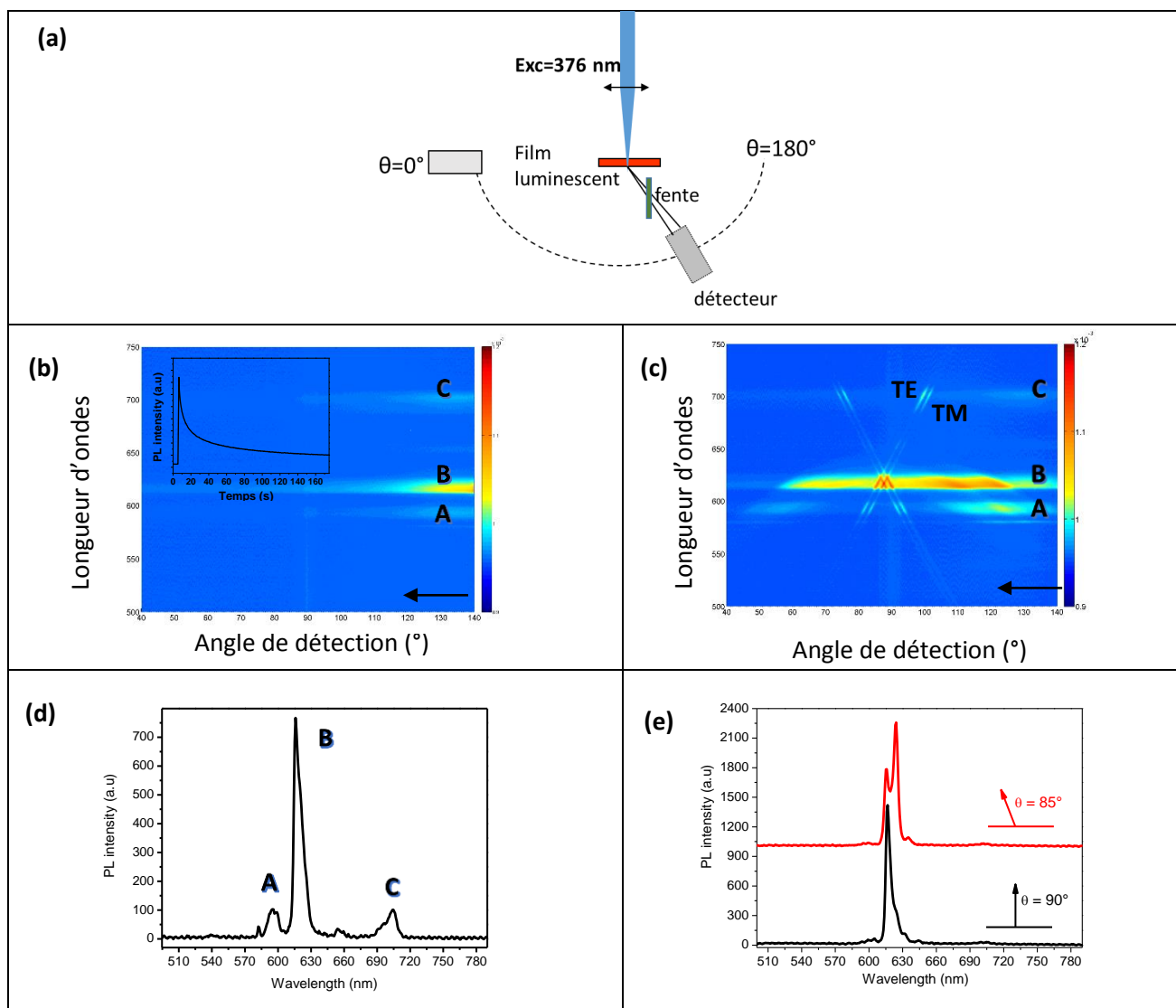


Figure 4. (a) Schéma du montage permettant d'enregistrer les spectres de luminescence des films en fonction de l'angle de détection. (b-c) Cartes de luminescence à deux dimensions obtenues pour des zones non structurées (b) et pour des zones structurées (c). L'apparition d'une « croix » et d'une bande large est caractéristique de la signature d'un cristal photonique dans nos conditions de mesure. Les flèches indiquent que les mesures ont été faites depuis l'angle $\theta = 140^\circ$ vers l'angle $\theta = 40^\circ$. En insert du (b) est reportée la luminescence du chélate d'euporium dans la couche TiO₂ au cours du temps. (d-e) Spectres de luminescence de l'Eu³⁺ dans une zone non structurée (d) et dans une zone structurée, pour deux angles différents de détection (e).

Dans ces conditions d'acquisition, la luminescence du chélate d'euporium dispersé dans TiO_2 n'est pas photostable et décroît rapidement (**Figure 4b**, insert). J'ai effectué une expérience similaire en utilisant non plus le chélate mais des quantum dots commerciaux. Dispersés dans une matrice de PMMA, ces derniers sont parfaitement photostables tandis qu'ils perdent leur photostabilité après leur dispersion dans TiO_2 . Nous associons ce manque de photostabilité à un effet photocatalytique du TiO_2 , bien qu'amorphe. Cependant, pour quantifier l'effet de la structuration de surface sur l'extraction de lumière, ce manque de photostabilité ne pose pas de problème si les cartes de la zone structurée et celles de la zone non structurée sont enregistrées avec les mêmes conditions d'acquisition.

Les cartes de luminescence des zones non structurées (**Figure 4b**) montrent trois bandes d'émission notées A, B et C et correspondant aux bandes d'émission caractéristiques de l'ion Eu^{3+} . Les spectres (**Figure 4d**) sont tous identiques, quel que soit l'angle de détection. Les cartes de luminescence enregistrées sur les zones structurées (**Figure 4c**) présentent une structuration : on note en particulier deux « croix » dont l'intersection se trouve vers $\theta = 90^\circ$. D'après notre référentiel, $\theta = 90^\circ$ correspond à une émission perpendiculaire au film dans la direction de l'utilisateur. On voit donc bien ici que la structuration périodique permet d'extraire la lumière émise par la face avant du film.

L'interprétation de ces cartes de luminescence a été effectuée grâce à des simulations numériques réalisées par Henri Benisty du laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique. Les croix correspondent à l'extraction des deux modes guidés TE et TM par la structure périodique. Comme attendu par les calculs réalisés avec le logiciel 1D Mode Solver, les films étudiés ne présentent que deux modes guidés (TE, TM) du fait de leur faible épaisseur (~ 170 nm). Les spectres d'émission varient en fonction de l'angle de détection (**Figure 4e**), ce qui signifie que, pour un angle θ donné, le cristal photonique diffracte préférentiellement une longueur d'onde d'émission du chélate particulière.

Cette étude montre bien la capacité du cristal photonique à extraire autour de 90° la lumière rouge émise par le chélate d'euporium dans la couche de TiO_2 .

On peut souligner ici un point caractéristique de notre système : comme le chélate d'euporium n'émet pas de manière continue mais à des longueurs d'onde bien particulières, les cartes de luminescence 2D présentent des motifs (tels que les croix) non continus, qui n'apparaissent qu'aux longueurs d'onde d'émission du chélate. Nous avons étudié l'extraction de lumière de couches dopées par un autre luminophore, présentant une émission continue entre 480 et 750 nm.

Cet autre luminophore est un cluster de cuivre-iodure (noté Cu_4I_4), développé au laboratoire PMC par ma collègue Sandrine Perruchas. Il a été incorporé dans une résine acrylique afin d'élaborer des films auto-supportés transparents. La difficulté de travailler avec ce cluster est qu'il doit être excité dans l'UV ($\lambda_{\text{exc}}=330$ nm). En l'absence d'un laser disponible à cette longueur d'onde, la lampe fibrée d'un spectrofluorimètre (Fluoromax 4) a été utilisée comme source d'excitation. En l'absence de structuration de surface, le spectre d'émission du cluster Cu_4I_4 correspond à une bande large centrée sur 570 nm (**Figure 5a**), conférant une couleur jaune au film.

Nous avons structuré ce film avec des lignes de 150 nm d'épaisseur espacées d'une période de 400 nm afin d'étudier l'effet d'une structuration 1D. Comme précédemment, le pas de la structure est adapté à l'extraction de l'émission du cluster autour de $\theta = 90^\circ$. Après structuration, nous avons observé une augmentation de la lumière émise, mais également un changement de couleur en fonction de l'angle d'observation (**Figure 5b**, insert). Parallèlement à cette observation, le spectre d'émission du cluster apparaît modifié en fonction de l'angle de détection (**Figure 5b**). Pour un angle de détection de $\theta = 80^\circ$, la lumière émise à 550 nm est

majoritairement extraite, conférant une couleur verte au film, tandis que, pour un angle de détection de $\theta = 88^\circ$, les longueurs d'onde centrées sur 606 nm sont majoritairement extraites, conférant une couleur rouge au film.

Des cartes de luminescence 3D ont été enregistrées (**Figure 5c**) et mettent en évidence l'effet du cristal photonique de surface par la présence de la croix de diffraction. Comme le cluster émet de manière continue entre 480 nm et 700 nm, cette croix est continue, contrairement à ce qui avait été obtenu dans le cas du chélate d'euporium (**Figure 4b**). L'excitation du film par la lampe donne une émission relativement faible qui nous contraint à utiliser une fente plus large (**Figure 4a**) et ne nous permet plus de distinguer les « croix » correspondant aux modes TE et TM, contrairement à l'expérience de la **Figure 4c**.

Le cluster ne semble pas se dégrader pendant l'expérience. Ceci peut s'expliquer par la diminution de l'intensité incidente (ici une lampe par rapport à un laser focalisé dans le cas du chélate) ou encore par le fait que la matrice utilisée ne soit plus du TiO_2 mais une matrice polymère sans effet photocatalytique.

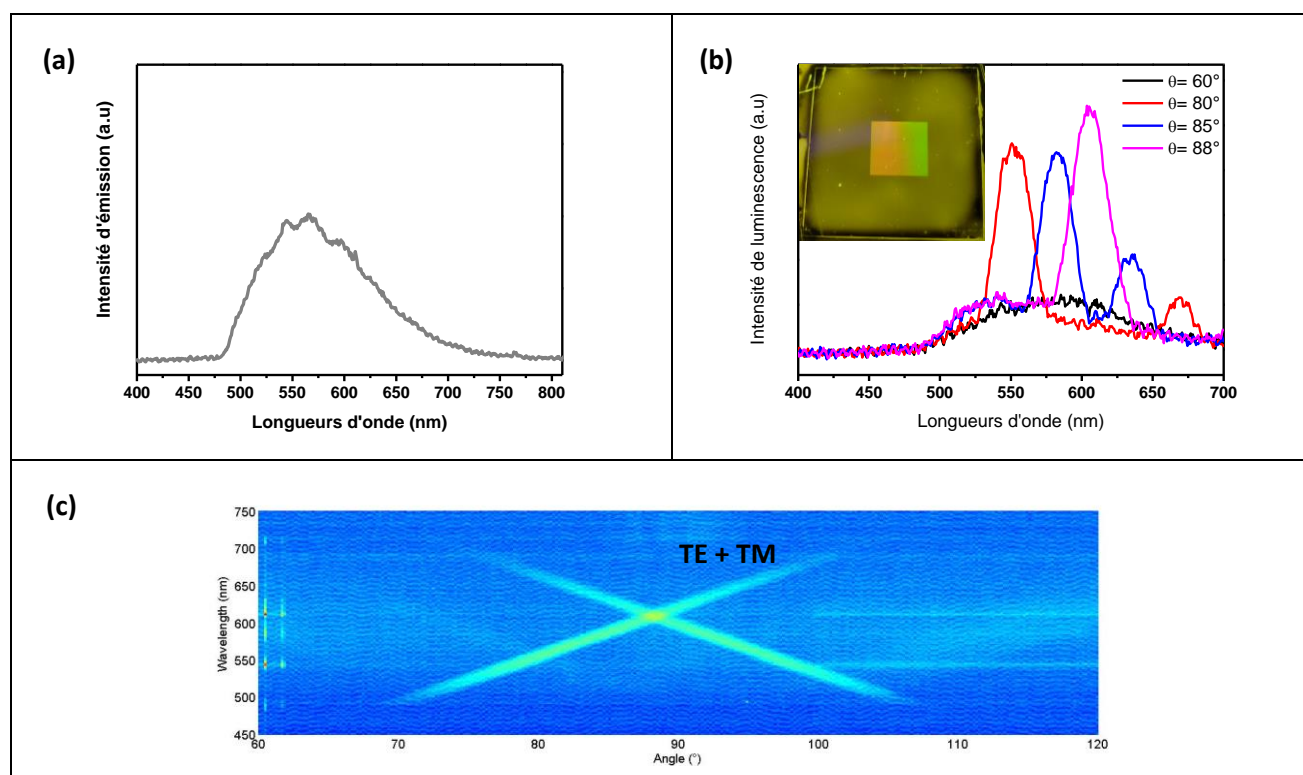


Figure 5. (a) Spectre d'émission typique du cluster Cu_4I_4 sous excitation à 330 nm, quel que soit l'angle de détection. (b) Spectres d'émission du cluster Cu_4I_4 pour différents angles de détection. La déformation des spectres témoigne de l'effet de la structuration périodique de surface. En insert la photographie 2D d'un film constitué d'une résine acrylique et du luminophore Cu_4I_4 montre qualitativement l'augmentation de l'extraction dans la zone structurée. (c) Carte de luminescence 2D du film structuré.

A.1.1.b. Quantification de l'extraction de lumière

Jusqu'à présent, nous avons démontré qu'un cristal photonique (1D ou 2D) imprimé en surface permettait effectivement de diffracter la lumière émise dans la couche. Nous nous sommes ensuite intéressés à quantifier l'efficacité de cette extraction: quelle est la proportion de la lumière guidée dans la couche qui est effectivement extraite par le cristal photonique ?

La quantification de l'effet du cristal photonique sur l'extraction n'est pas traitée de manière homogène par tous les auteurs. Certains d'entre eux se placent à un angle donné et comparent l'intensité de luminescence

dans un échantillon structuré et dans un échantillon non structuré¹⁶. En utilisant cette technique dans le cas de la couche à base de chélates, pour $\theta = 90^\circ$, l'intensité de luminescence de la raie principale du chélate est multipliée par 13 (d'après les spectres de la **Figure 4**). Une autre méthode, qui semble plus robuste et plus pertinente pour la mise en œuvre concrète de dispositifs, consiste à considérer un angle solide et à comparer la luminescence recueillie dans cet angle solide dans le cas d'un échantillon structuré et dans celui d'un échantillon non structuré. En considérant l'angle solide $\theta = 40^\circ - 140^\circ$ et en intégrant la quantité de lumière émise dans ce cône (pour cela, on utilise les cartes de luminescence de la **Figure 4**), nous avons déterminé un facteur d'extraction de 8, c'est-à-dire que la couche structurée est 8 fois plus luminescente qu'une couche non structurée. Plus le cône considéré s'élargit, plus ce facteur d'extraction diminue puisque l'effet de la structuration est maximal pour $\theta = 90^\circ$. Pour un cône correspondant à une demi-sphère ($\theta = 0^\circ - 180^\circ$), ce facteur est de 3.

Nous avons effectué une mesure complémentaire, consistant mesurer l'intensité de luminescence des films structurés et non structurés en sphère d'intégration (donc en considérant tout le cône $\theta = 0 - 360^\circ$, mais sans la lumière guidée car les bords des échantillons ont été noircis). L'excitation des échantillons en sphère se fait également perpendiculairement aux films. Cette mesure aboutit à un facteur d'extraction de ~ 2 , valeur qui est du même ordre de grandeur que celle issue des cartes de luminescence.

Ainsi, l'ajout d'une structuration périodique de surface sur une couche luminescente induit la diffraction de la lumière émise au sein de la couche, ce qui est mis en évidence par l'enregistrement des cartes de luminescence 2D. Cette structuration de surface permet d'extraire la lumière émise efficacement, avec des facteurs d'extraction importants.

A.1.2. Extraction par diffusion

La lumière émise dans un film peut également être extraite par des centres diffusants, stratégie sur laquelle je reviendrai en détail dans la partie C de ce manuscrit. Néanmoins, je voudrais décrire ici une expérience que nous avons réalisée en utilisant les couches luminescentes (TiO_2 dopé par le chélate d'euprémium) décrites précédemment.

Dans le cadre d'un stage de M2 financé par Saint-Gobain Recherche, nous avons développé des films diffusants ayant pour but d'augmenter l'extraction de lumière dans des OLEDs à l'interface anode-substrat. Le cahier des charges requérait que les couches présentent un indice de réfraction relativement élevé (proche de celui de l'anode à 1.9) et qu'elles soient relativement épaisses (~ 1 à $2 \mu\text{m}$). Le système que nous avons développé se compose d'un polyetherimide (OptiINDEX[†]), qui est un polymère transparent d'indice 1.7, suffisamment visqueux pour permettre l'obtention de couches épaisses. Dans ce polymère, nous avons incorporé des particules de TiO_2 cristallin de $\sim 400 \text{ nm}$ de diamètre, obtenues par broyage mécanique de particules microniques en milieu diéthylèneglycol, permettant d'augmenter encore l'indice de réfraction de la couche et d'apporter un caractère diffusant. Les couches obtenues répondaient au cahier des charges fixé, avec un indice de réfraction de 1.73, une épaisseur de $1.5 \mu\text{m}$ après deux dépôts successifs par spin-coating et un caractère diffusif caractérisé par une mesure de flou de 30%. Le rôle de ces films sur l'extraction de lumière dans les OLEDs n'a pas pu être testé pour des raisons pratiques, mais nous avons utilisé ces films pour évaluer leur potentiel d'extraction sur des couches luminescentes préalablement décrites.

[†] http://www.brewerscience.com/uploads/publications/2004/tech_paper_refractive_indices.pdf

Le système étudié est donc le suivant : un film luminescent de TiO₂ dopé par des chélate d'euporium a été déposé soit sur une couche de polyetherimide parfaitement transparente (**Figure 6a**), soit sur une couche de polyetherimide incluant des centres TiO₂ diffusants (**Figure 6b**). La luminescence des deux échantillons a été mesurée en sphère d'intégration pour une excitation perpendiculaire aux films. La mesure en sphère d'intégration permet de collecter la luminescence émise par les films dans toutes les directions de l'espace ; cependant, afin de s'affranchir de la lumière guidée dans la couche ou dans le substrat, les bords des échantillons ont été noircis au feutre. Le film dans lequel des centres diffusants ont été ajoutés présente une luminescence 2.4 fois plus importante que le film parfaitement transparent (**Figure 6c**).

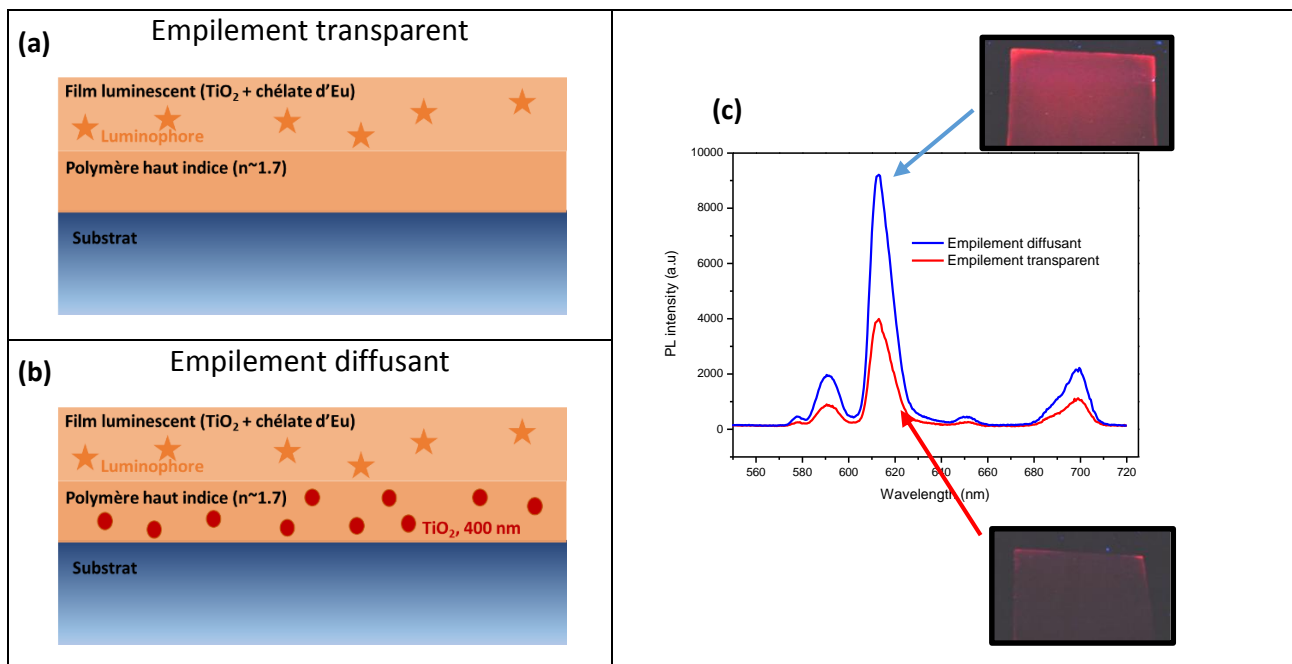


Figure 6. (a) et (b) Schémas des systèmes étudiés pour évaluer l'effet de la diffusion sur l'extraction de lumière d'une couche luminescente. (c) Spectres d'émission des deux types de couches, mesurés en sphère intégrante. Pour ces mesures, les bords des échantillons ont été noircis pour s'affranchir de la lumière guidée dans la couche et le substrat.

Ainsi, l'ajout de centres diffusants permet également d'extraire la lumière du film avec une efficacité qui semble comparable à celle obtenue avec une structuration de surface.

Il est difficile, à ce stade, de déterminer quelle méthode d'extraction (structuration vs. diffusion) est la plus efficace puisque, que ce soit pour la structuration de surface ou pour la diffusion, de nombreux paramètres (tels que la taille et la quantité de centres diffusants, la profondeur de structuration, la géométrie des motifs de structuration) n'ont pas été optimisés. On peut seulement noter que la structuration périodique permet d'extraire la lumière de manière directive et non de manière aléatoire comme la diffusion. D'autre part, la diffusion joue un rôle sur la lumière émise mais également sur la lumière excitatrice, alors que la structuration périodique de surface définie par sa période a n'a, pour un angle θ donné, d'influence que sur la lumière émise ou excitatrice à la longueur d'onde λ selon $\lambda = a n_{eff} \sin \theta$. A défaut de trancher sur l'efficacité de l'extraction par une structure périodique de surface ou par la diffusion, on peut conclure qu'il est préférable d'utiliser la diffusion si l'on souhaite obtenir un rendu de couleur identique quel que soit l'angle d'observation du film.

A.II. Compétition entre extraction par structuration et extraction par diffusion

Publications associées : 17,18,19

Etudiante associée : Lucie Devys (co-direction de thèse : 2011-2014)

Les systèmes présentés jusqu'ici étaient considérés comme modèles car constitués d'un film luminescent parfaitement transparent. Cette transparence est facilitée par l'utilisation de luminophores moléculaires, n'induisant pas de diffusion. Cependant, ces luminophores ne sont pas photostables et on leur préfère souvent des luminophores inorganiques pour le développement de dispositifs.

Parmi ces luminophores inorganiques, les nanoparticules d'oxydes dopées par des ions lanthanides sont des systèmes intéressants en raison de leur photostabilité, de leur grande stabilité chimique et de leur non-toxicité. La taille optimale de ces nanoparticules se situe souvent entre 50 et 100 nm ; en-deçà de cette taille, les propriétés d'émission sont trop altérées par des effets de surface et au-delà de cette taille, les phénomènes de diffusion dominant. Si, aux tailles mentionnées, les effets de diffusion restent relativement faibles, il est courant d'observer de la diffusion dans un film incorporant ces nanoparticules du fait de leur mauvaise dispersion, de la formation d'agrégats ou de contraintes mécaniques engendrées par leur incorporation. Si on souhaite extraire la lumière d'un tel film par un cristal photonique, il faut que l'efficacité d'extraction par le cristal photonique soit plus grande que l'efficacité d'extraction par la diffusion. Pour déterminer cela, il est nécessaire de disposer d'un outil pour caractériser l'efficacité d'extraction dans les films. Cette problématique correspond à une partie du travail de thèse de Lucie Devys, que j'ai co-dirigée avec Thierry Gacoin²⁰.

L'efficacité d'extraction est caractérisée par la grandeur typique qu'est la longueur d'extraction L_{ext} , qui correspond à la distance que la lumière guidée parcourt dans le film avant d'en être extraite. Plus cette longueur d'extraction est petite, plus l'efficacité d'extraction est grande car cela signifie que la lumière ne reste pas guidée longtemps dans le film. Pour déterminer cette longueur d'extraction, il existe une méthode récemment rapportée dans le cas des LEDs GaN¹¹, consistant à mesurer la largeur $\Delta\theta$ des croix de diffraction observées sur les cartes de luminescence 2D (**Figure 4 a et b**, **Figure 5c**). La longueur d'extraction est directement proportionnelle à cette largeur. Cette méthode est très élégante et performante mais elle nécessite d'acquérir les cartes de luminescence 2D avec une très bonne résolution angulaire. Nous avons donc cherché à reproduire ces résultats en considérant à nouveau le système modèle précédemment décrit (**Figure 2**).

Il était nécessaire de disposer d'échantillons présentant différentes longueurs d'extraction afin de valider nos résultats. Comme la longueur d'extraction dépend du recouvrement spatial entre la structuration de surface et le mode guidé²¹, nous avons cherché à modifier la profondeur de la structuration de surface pour moduler ce recouvrement. Je rappelle que les résultats exposés dans le paragraphe A.I.1. ont tous été obtenus avec des échantillons présentant une structuration de ~40 nm de profondeur, profondeur qui ne correspond pas à la profondeur du moule (90 nm). Cette différence s'explique par le fait que le sol de TiO₂ utilisé n'est pas assez dense : lors de la condensation du sol, les créneaux ne sont pas complètement remplis. La profondeur alors obtenue, mesurée par AFM, est moindre que celle du moule. En plus de l'échantillon « classique » d'une profondeur de 38 nm exactement, nous avons préparé deux autres échantillons d'une profondeur de 61 nm et de 22 nm en utilisant une concentration en alcoxyde de titane respectivement deux fois plus grande et deux fois plus faible.

Cependant, pour ces trois échantillons, la détermination de la longueur d'extraction par l'utilisation des cartes de luminescence conduit à la même valeur de L_{ext} (~40 μm). En fait, cette valeur est directement liée à la résolution expérimentale du montage angulaire ($\Delta\theta = 0.3^\circ$). Afin d'augmenter cette résolution (E. Matioli *et al.* ont un montage avec une résolution de $\Delta\theta = 0.027^\circ$), il aurait fallu diminuer la taille de la fente permettant le filtrage angulaire sur l'expérience de cartographie optique et diminuer le pas de l'acquisition (**Figure 4a**).

Cependant, le manque de photostabilité de nos émetteurs ne nous a pas permis de réaliser de telles modifications (signal trop faible pour réduire la taille de la fente). Nous avons dû mettre en œuvre une autre technique pour mesurer la longueur d'extraction sur nos systèmes.

A.II.1. Mesure de L_{ext} par visualisation du profil d'extraction

Au laboratoire, des travaux sur les guides d'ondes pour la réalisation de biopuces réalisés quelques années auparavant avaient conduit au développement d'une méthode pour caractériser l'atténuation de la lumière dans le guide²². En prenant ces travaux comme base, nous avons cherché à observer l'extraction de la lumière guidée dans nos films. Pour cela, nous avons utilisé un montage de micro-photoluminescence (**Figure 7a**) pour visualiser l'émission des films dans une zone non structurée et dans une zone structurée (**Figure 7b**).

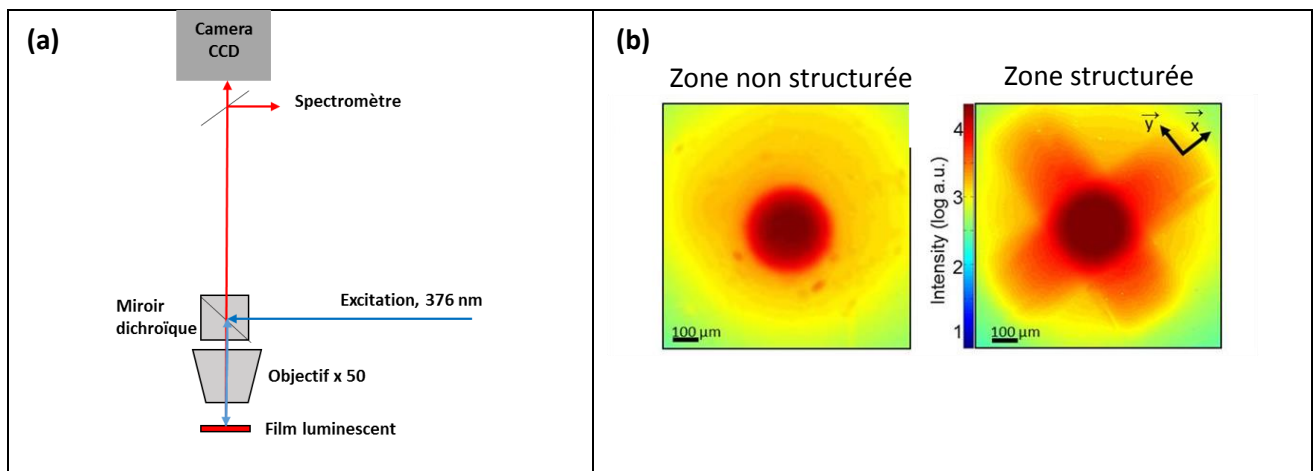


Figure 7. (a) Schéma du montage de micro-photoluminescence utilisé pour observer l'émission dans le rouge des films, sous une excitation à 376 nm. (b) Images collectées par la caméra CCD de l'émission dans une zone non structurée et dans une zone structurée de l'échantillon présentant une profondeur de structuration de 61 nm.

Les zones non structurées présentent une émission complètement isotrope, qui s'atténue à mesure que l'on s'éloigne de la zone d'excitation, ce qui témoigne de phénomènes de diffusion présents dans la couche, contribuant à extraire la lumière. Au contraire, dans les couches structurées, l'émission n'est pas isotrope mais elle est privilégiée dans les directions du cristal photonique (directions x et y indiquées sur la **Figure 7b**). Il s'agit bien là de la signature d'un cristal photonique.

En traçant des profils de luminescence selon les axes x, y et selon les diagonales x+y et x-y (**Figure 8a**) et grâce à un modèle mis en place par Henri Benisty, la longueur d'extraction L_{ext} a pu être déterminée (**Figure 8b**). Le modèle prend en compte à la fois la lumière extraite par diffusion (via un paramètre β_{iso}) et la lumière extraite par le cristal photonique. La lumière ainsi collectée sur la caméra CCD est donnée par :

$$I_{collectée} = (A(r) + \beta_{iso}) \exp\left(-\frac{r_{source}-r}{L_{ext}}\right) / r.$$

$A(r)$ étant une fonction ajustable, r_{source} le rayon du laser exciteur et r la distance à l'excitation.

La confrontation à l'expérience a permis de déterminer L_{ext} .

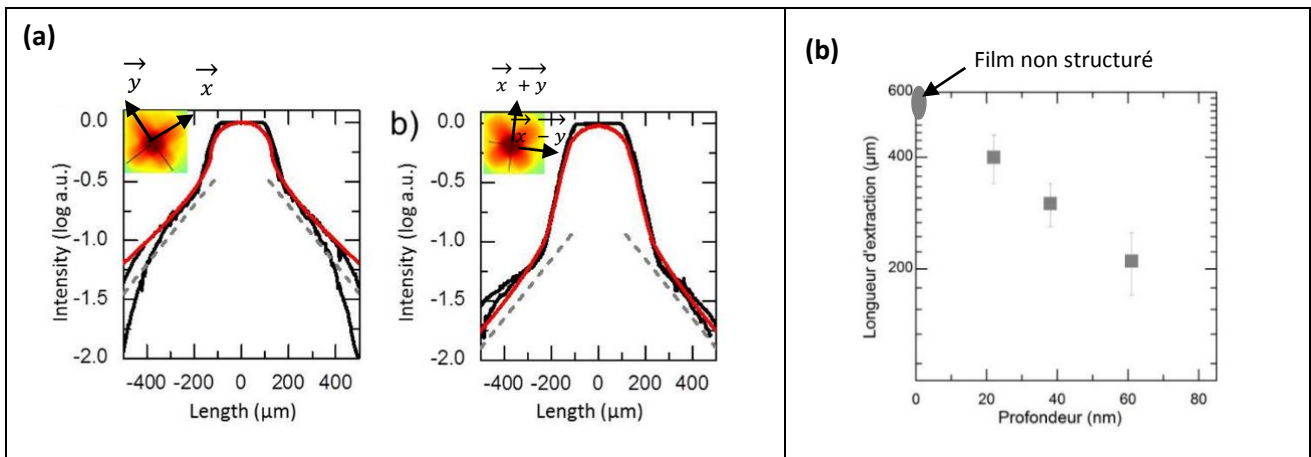


Figure 8. (a) En noir, profils de luminescence selon les axes x et y (à gauche) et selon les axes $x+y$ et $x-y$ (à droite). En rouge, simulations en utilisant le modèle mis en place par Henri Benisty. (b) Evolution de la longueur d'extraction en fonction de la profondeur de structuration.

D'après la **Figure 8b**, la longueur d'extraction dépend de la profondeur de structuration d , en suivant une loi en d^2 , en accord avec le papier théorique de Kazarinov²¹. Le film le plus profond (61 nm) est donc le plus efficace en terme d'extraction de lumière. Pour une profondeur de structuration de 22 nm, la longueur d'extraction est proche de celle obtenue pour des films non structurés : l'effet de la structuration est limité et on peut considérer que l'extraction est dictée par la diffusion du film. Pour un film non structuré, la longueur d'extraction est évaluée à 600 μm mais l'incertitude est relativement importante contenu du faible rapport signal/bruit. Cette valeur peut sembler un peu élevée pour un film considéré comme parfait et pour lequel on peut s'attendre à du guidage sur plusieurs cm²³. Mais cette valeur peut s'expliquer par le fait que les mesures de longueur d'extraction ont été effectuées quelques mois après la fabrication des films et des fissures ont été observées, dues à des mesures répétées sur ces films.

Ainsi, grâce à l'observation directe de la propagation de la lumière émise à travers un objectif de microscope et grâce à un modèle prenant en compte à la fois la diffusion isotrope et l'extraction directionnelle par le cristal photonique, nous avons été capables de déterminer la longueur d'extraction.

Bien qu'efficace, cette méthode a la contrainte de devoir utiliser une expérience de micro-photoluminescence assez délicate. Nous avons donc exploré une autre voie pour déterminer la longueur d'extraction pour des échantillons dont la surface est nanostructurée.

A.II.2. Mesure de L_{ext} par absorbance

Nous sommes partis du simple constat que l'extraction de lumière guidée dans un film pouvait être vue comme le phénomène inverse de l'injection de lumière dans un film. Les spectres de transmission des films présentant différentes profondeurs de structuration ont été enregistrés en utilisant un simple spectromètre d'absorption. Cela correspond toujours à une excitation normale au film.

Les spectres d'absorption des films structurés sont présentés sur la **Figure 9a**. Pour augmenter la lisibilité de ces spectres, le spectre obtenu sur une zone non structurée a été soustrait. On observe une bande d'absorption centrée vers 620 nm et composée de deux pics. Cette bande ne correspond pas à une réelle absorption de la lumière par le matériau mais il s'agit du couplage par le cristal photonique de la lumière incidente avec le film. Comme les phénomènes d'extraction et d'injection peuvent être considérés comme

similaires, la relation $\lambda = a n_{eff}$, en incidence normale, reste valable. Le cristal photonique de période $a = 400$ nm est donc bien adapté pour l'extraction de l'émission du chélate à 620 nm.

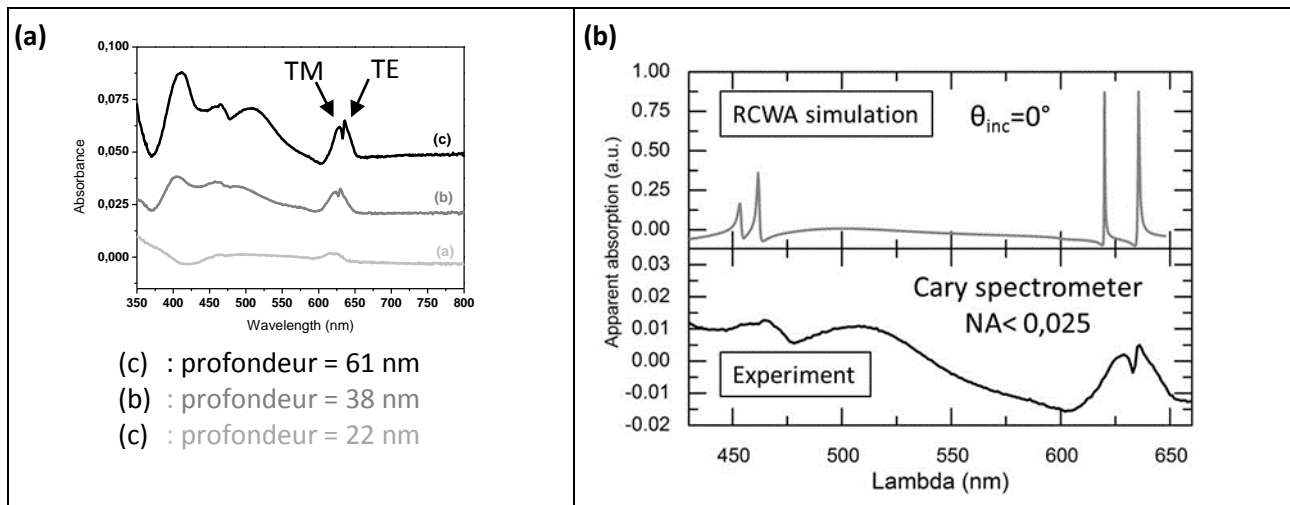


Figure 9. (a) Spectres d'absorption des films modèles de différentes profondeurs de structuration. (b) Comparaison entre un spectre d'absorption expérimental d'un film structuré ($d = 61$ nm) et un spectre simulé par RWCA.

Grâce à des simulations RCWA (Rigorous Coupled-Wave Analysis) effectuées avec un logiciel en libre accès développé par P. Kwicien 1D^{24,25} et en collaboration avec Viacheslav Kubytskyi, post-doctorant dans le groupe « Irrégularités » du laboratoire PMC, les spectres d'absorption ont pu être reproduits (**Figure 9b**). On retrouve les mêmes caractéristiques dans les spectres expérimentaux et simulés, à la différence près que les spectres simulés présentent des pics beaucoup plus fins. Cette différence s'explique par le fait que le spectromètre présente une certaine ouverture numérique (induisant une distribution d'angles autour de 90° pour la lumière incidente, $\Delta\theta_{inc}$) alors que la simulation a été effectuée pour une lumière incidente parfaitement perpendiculaire au film ($\theta_{inc} = 90^\circ$). Nous déterminons également que les deux pics vers 620 nm correspondent à l'injection de lumière dans les modes TE et TM du film.

Ainsi, on observe sur les spectres d'absorption une signature de la structuration périodique de surface, signature qui est d'autant plus marquée que le cristal photonique est profond. Nous nous sommes donc posé la question de savoir si on pouvait remonter à la longueur d'extraction à partir de ces spectres.

D'après E. Matioli¹¹, la longueur d'extraction est relié à $\Delta\theta$ comme nous l'avons vu précédemment, mais également à $\Delta\lambda$ par la formule suivante :

$$L_{ext} = \frac{2}{\Delta k_{\parallel}} = \frac{2}{k_0 \Delta\theta \cos\theta} = \frac{\lambda^2}{\pi \sin\theta \Delta\lambda} \quad \text{avec} \quad k_0 = \frac{\lambda}{2\pi}$$

En mesurant $\Delta\lambda$ sur les spectres expérimentaux, pour un angle d'incidence différent de 90° , il devrait être possible de remonter à L_{ext} . Cependant, la résolution du spectromètre d'absorption ne permet pas de remonter à la longueur d'extraction. Par contre, par simulation RCWA, il est possible d'obtenir $\Delta\theta$ et donc L_{ext} pour une longueur d'onde incidente donnée et pour une profondeur de structuration donnée (**Figure 10a**). On reporte alors L_{ext} simulée en fonction de la profondeur (**Figure 10b**). Les valeurs simulées (en noir) évoluent de manière similaire aux valeurs expérimentales obtenues par visualisation directe de la lumière extraite (A.II.1).

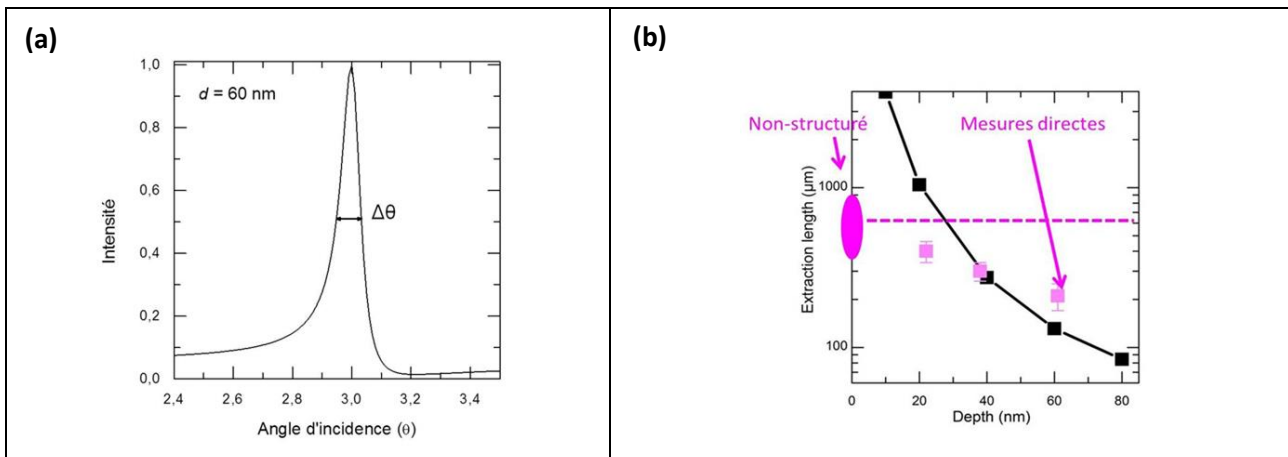


Figure 10. (a) Diagramme simulé de la largeur $\Delta\theta$ d'un pic caractéristique de l'injection dans le film pour une profondeur de structuration de 60 nm et une longueur d'onde de 650 nm. (b) Evolution de L_{ext} simulée par RCWA (en noir) en fonction de la profondeur de structuration. Les valeurs L_{ext} obtenues directement par les expériences de micro-photoluminescence sont reportées en rose.

Ainsi, par la simulation RCWA des spectres d'absorption, on retrouve des longueurs d'extraction similaires à celles obtenues par observation directe de l'émission. L'écart pour les faibles profondeurs de structuration peut s'expliquer par la faiblesse du couplage cristal photonique/mode guidé et la présence de défauts qui contribuent à rendre la longueur d'extraction expérimentale plus petite que la valeur attendue.

Enfin, par la simulation, on peut montrer que l'évolution de $\Delta\theta$ en fonction de la profondeur de structuration est similaire à l'évolution de l'aire des pics caractéristiques. En utilisant les spectres expérimentaux (**Figure 9a**), l'aire des pics expérimentaux est mesurée. Elle évolue de manière similaire à l'aire des pics simulés, à un facteur de normalisation près. Cela signifie que, bien qu'ils ne puissent être utilisés pour déterminer de manière absolue la longueur d'extraction, les spectres d'absorption expérimentaux peuvent permettre de comparer les échantillons entre eux : plus l'aire des pics caractéristiques de la structuration périodique de surface est importante, meilleur est le couplage entre la structuration et le mode guidé et donc plus la longueur d'extraction est courte.

La mesure, très simple, du spectre d'absorption de films structurés et la comparaison des aires des pics correspondant au couplage entre la lumière incidente et le film permettent de comparer qualitativement l'efficacité de la structuration. Nous avons démontré ici le principe de ces mesures en utilisant des échantillons présentant différentes profondeurs de structuration mais cette étude peut également être conduite pour déterminer la géométrie optimale du cristal photonique.

Tous les résultats présentés jusqu'à présent concernent l'extraction de lumière émise dans un film luminescent. Comme cela a été précisé dans l'introduction de cette partie, afin d'améliorer le rendement externe d'un film, il peut être important d'augmenter également la quantité de lumière absorbée par ce film, en augmentant par exemple le trajet optique de la lumière excitatrice dans ce film. Cette stratégie a été explorée avec l'élaboration de réflecteurs, comme cela est développé dans le paragraphe suivant.

A.III. Injection de la lumière excitatrice

Publication associée : 26

Etudiante associée : Barbara Brudieu (thèse : 2012-2015)

J'ai participé au travail de thèse de Barbara Brudieu, qui a consisté à élaborer des miroirs de Bragg par des techniques sol-gel dans le but de doubler le trajet optique de la lumière incidente²⁷. Grâce à l'empilement de couches de silice poreuse, préalablement développées au laboratoire²⁸, et de couches de TiO₂ dense, des miroirs de Bragg de très bonne qualité optique (réflexion > 97% pour 9 couches) ont été obtenus (**Figure 11**). La position en longueur d'ondes du maximum de réflectivité peut être accordée en modifiant l'épaisseur des couches respectives de TiO₂ et silice poreuse.

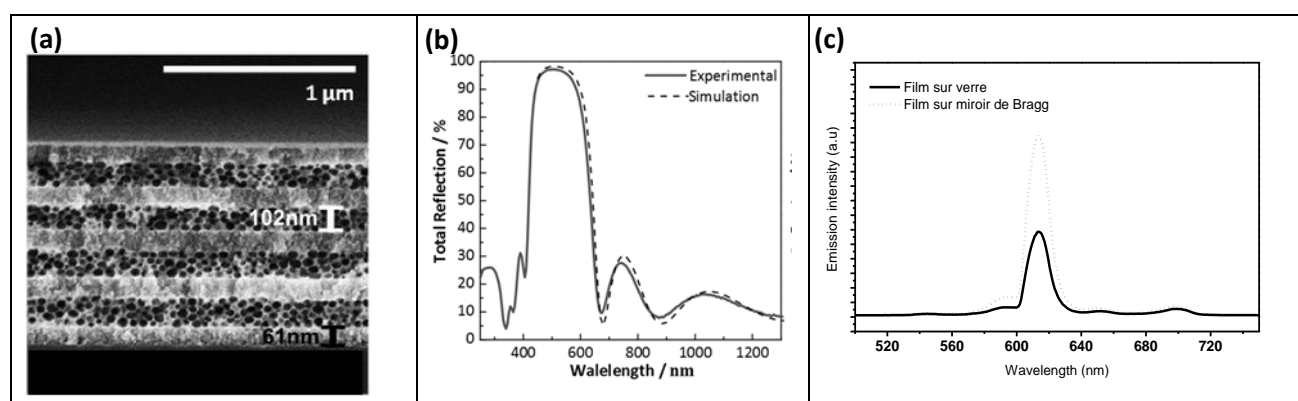


Figure 11. (a) Image MEB d'un empilement de couches de TiO₂ dense ($n=2.08$) et de couches de silice poreuse ($n=1.24$) après calcination à 450°C pendant une heure. (b) Spectres expérimental et simulé d'un miroir de Bragg tel que celui présenté en (a). (c) Spectres d'émission du chélate incorporé dans un sol de TiO₂ déposé sur un substrat de verre (trait plein) et sur un miroir réfléchissant autour de 450 nm (trait en pointillés).

Dans le contexte des cellules photovoltaïques, une augmentation du trajet optique de la lumière incidente a été démontrée, avec une augmentation de l'efficacité de la cellule de $\sim 14\%$ ²⁶, mais je ne détaillerai pas ce résultat ici. Par contre, de premiers résultats, exposés ci-dessous, ont été obtenus sur des couches luminescentes.

Un film luminescent « modèle », tel que ceux utilisés pour les expériences détaillées dans les paragraphes A.I et A.II, a été déposé sur un substrat de verre (échantillon témoin) et également sur un miroir de Bragg dont la réflectivité est centrée sur 450 nm. Les expériences de luminescence ont été effectuées en utilisant le montage de micro-photoluminescence décrit en **Figure 7a**. Les échantillons sont excités à 376 nm en incidence normale et leur luminescence est enregistrée par un spectromètre.

L'intensité de luminescence de l'échantillon déposé sur le miroir est plus de deux fois supérieure à celle de l'échantillon déposé sur un simple substrat de verre (**Figure 11c**). Ceci constitue une preuve de principe mais nécessite une étude plus détaillée pour quantifier plus précisément l'augmentation de la brillance.

Ces résultats préliminaires nécessitent d'être approfondis, mais ils démontrent qu'une structuration (ici 1D) des films adaptée à la lumière incidente permet d'augmenter la brillance du film et donc son rendement externe de luminescence, au même titre que l'augmentation de l'extraction de la lumière émise discutée dans les paragraphes A.I et A.II.

A.IV. Conclusions

Dans cette première partie, j'ai détaillé le travail effectué pour augmenter le rendement externe de films luminescents. Deux stratégies ont été développées :

- l'une concerne l'augmentation du trajet optique de la lumière incidente, par l'ajout d'une structuration à 1D (miroir de Bragg) ;
- la seconde, qui a été étudiée plus en détail, concerne l'extraction de la lumière émise dans des couches guidantes.

Dans tous les cas, notre souci a été de quantifier les effets des mécanismes mis en jeu.

Ce travail est relativement fondamental et se base sur des films que nous avons appelés « modèles », c'est-à-dire des films qui ne présentent que très peu de diffusion grâce à leur élaboration par voie sol-gel et à l'utilisation d'un luminophore moléculaire. Cependant, pour des applications concrètes, les luminophores moléculaires sont souvent abandonnés au profit de luminophores inorganiques, préférés en raison de leur plus grande photostabilité face au faisceau excitateur. Afin de disposer des films les plus brillants possibles, il est nécessaire d'optimiser les propriétés optiques de ces émetteurs en termes de rendement interne de luminescence et de photostabilité, ce qui fera l'objet de la deuxième partie de ce manuscrit.

Ainsi, dans la partie B, je vais présenter nos travaux portant sur la synthèse de nanoparticules inorganiques oxydes dopés par des ions lanthanides et sur l'optimisation de leurs propriétés de luminescence. Dans la troisième partie, je reviendrai sur les films luminescents, mais cette fois à base de nanoparticules.

Partie B

Synthèse de nanoparticules luminescentes et Optimisation de leur rendement interne de luminescence

Que ce soit pour le développement de films luminescents à forte brillance ou dans d'autres contextes tels que la fabrication de sondes locales pour la physique ou la biologie, il est indispensable de disposer d'émetteurs photostables et à fort rendement interne de luminescence, rendement interne qui se définit comme le nombre de photons émis par le nombre de photons absorbés par le matériau.

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, les espèces moléculaires (colorant, chélate etc), bien qu'ayant un fort rendement, ne sont pas toujours adaptées à cause de leur manque de photostabilité. Nous nous sommes donc orientés vers des nanoparticules inorganiques, principalement des oxydes dopés par des ions lanthanides, tels que des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ et des grenats nanométriques dopés Ce^{3+} . Je vais exposer les résultats obtenus sur ces différents systèmes, en détaillant particulièrement certains points qui me semblent importants tant du point de vue fondamental qu'applicatif. Nous nous sommes par exemple interrogés sur l'effet de l'environnement diélectrique sur les propriétés optiques de ces nanoparticules ou encore sur la méthode permettant de mesurer l'intensité absolue de ces émetteurs, en prenant en compte les effets de diffusion. Je reviendrai en détail sur ces deux points.

B.I. Particules émettant par up-conversion : $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$

Publications associées : 29,30,31

Afin d'étudier les mécanismes biologiques au niveau cellulaire, il est courant d'utiliser des marqueurs de fluorescence ou des marqueurs magnétiques, qui sont soit des molécules (colorants organiques, chélates de terre rare, etc), soit des nanoparticules luminescentes (quantum dots, nanoparticules métalliques ou inorganiques). Un des défis pour l'utilisation à grande échelle des marqueurs luminescents est d'être capable d'exciter leur fluorescence non pas dans le domaine UV-bleu, comme c'est souvent le cas aujourd'hui, mais dans le domaine du proche infrarouge ($\sim 1 \mu\text{m}$) qui correspond à la fenêtre de transparence des tissus biologiques et permet donc une observation en profondeur.

La recherche dans le domaine des nanoparticules de semi-conducteurs vise à synthétiser des quantum dots de type PbS dont l'excitation et l'émission se trouvent autour de $1.3 \mu\text{m}^{32}$. Dans le cas des nanoparticules inorganiques dopées lanthanides, on cherche à utiliser des ions dopants tels que l'ytterbium dont l'excitation et l'émission se produisent autour de 1 micron. Cependant, les caméras CCD actuellement commercialement disponibles fonctionnent efficacement jusqu'à 900 nm. Les recherches s'orientent donc depuis plusieurs années sur des systèmes émettant par up-conversion, c'est-à-dire des systèmes qui ont la capacité d'absorber deux photons infra-rouge et d'émettre un photon visible³³. L'avantage de ce mécanisme par rapport à une fluorescence directe par down-conversion réside dans son caractère quadratique qui permet d'avoir une meilleure résolution spatiale dans la direction de l'excitation³⁴.

Le système le plus étudié et dont l'efficacité d'up-conversion semble être maximale est $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$, qui, grâce à la faible fréquence de phonons de la matrice NaYF_4 (350 cm^{-1}), a un rendement quantique (interne) de luminescence de 4% à saturation[‡] à l'état de poudre micronique^{35,36}. A l'état de nanoparticules, le rendement de luminescence s'élève à 1%³⁷. Cependant, cette valeur de rendement doit être prise avec précaution car elle a été déterminée par comparaison des intensités de luminescence avec le matériau micronique, ce qui peut s'avérer hasardeux à cause des effets de diffusion qui peuvent biaiser la quantité de lumière collectée en modifiant le trajet optique de la lumière. Il faut d'ailleurs noter que, de manière générale, le rendement quantique de ces nanoparticules à up-conversion est peu rapporté dans la littérature car très délicat à mesurer. Pour mesurer de manière absolue un rendement interne de luminescence sur poudre, il faut utiliser une sphère d'intégration. Or la plupart des sphères commerciales ne permet pas une excitation au-delà de

[‡] Cette valeur de 4% peut sembler assez faible, mais la faible efficacité des processus d'up-conversion s'explique par la concurrence avec la désexcitation radiative directe

900 nm. Les études réalisées se contentent d'une comparaison de l'intensité de luminescence avec un matériau connu mais de fortes erreurs peuvent être commises si les deux matériaux comparés n'ont pas la même taille de particules. Les conditions optimales de comparaison sont la mise en suspension colloïdale stable des deux types de particules, l'obtention de solutions transparentes et la comparaison de la luminescence de ces deux solutions transparentes, dans lesquelles les effets de diffusion sont négligeables. Je reviendrai un peu plus tard sur ces problèmes de mesure absolue de l'intensité de luminescence.

Concernant les particules de NaYF_4 , leur synthèse se fait par décomposition thermique dans des solvants organiques³⁸. La solution colloïdale ainsi obtenue est stable dans des solvants organiques non polaires (hexane, toluène), nécessitant des étapes de fonctionnalisation de surface pour transférer les particules dans l'eau, étape nécessaire à leur utilisation en milieu biologique³⁹.

Au laboratoire PMC, des nanoparticules d' YVO_4 ont été développées depuis plusieurs années, donnant lieu à des solutions colloïdales aqueuses très stables⁴⁰. Pour profiter de la grande stabilité chimique des oxydes et de la stabilité colloïdale du système YVO_4 , nous nous sommes intéressés au développement de nanoparticules à up-conversion à base d' YVO_4 dopées Yb^{3+} , Er^{3+} .

B.I.1. Luminescence et rendement interne de nanoparticules d' YVO_4 :20%Yb,2%Er

Une fois synthétisées par la méthode de coprécipitation mise en place par A. Huignard⁴¹, les nanoparticules d' YVO_4 :20%Yb,2%Er donnent une très faible luminescence d'up-conversion sous excitation à 980 nm, correspondant pourtant au maximum d'absorption de Yb^{3+} . En effectuant un recuit de 10 heures à des températures comprises entre 400°C et 1200°C, la luminescence d'up-conversion augmente drastiquement (**Figure 12a** – A noter : l'ordonnée est représentée en échelle logarithmique). Cette évolution est couramment observée^{42,43} et correspond à une élimination des groupements de surface (de type $-\text{OH}$) dont les fréquences de vibration élevées ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ pour les groupements hydroxyl) sont néfastes pour l'émission par up-conversion, et à une diminution des défauts de volume (réduction de la microporosité, augmentation de la cristallinité).

Une analyse plus fine sera donnée par la suite car la comparaison des intensités de fluorescence de poudre est toujours délicate. Ceci est d'autant plus vrai que l'augmentation importante de l'émission par up-conversion (~ 5 ordres de grandeur) est associée à l'augmentation de la taille des particules par coalescence des nanoparticules, puisque de tels recuits conduisent à l'agglomération puis au frittage des particules (**Figure 12b**).

Afin d'améliorer la cristallinité des nanoparticules sans en changer la taille (40 nm), primordiale pour des applications comme sondes biologiques qui nécessitent une bonne insertion dans les cellules et une bonne circulation dans le sang, une méthode appelée « recuit protégé » venait d'être mise en place juste avant mon arrivée au laboratoire⁴⁴. Cette méthode consiste à recuire à haute température (typiquement 1000°C) des nanoparticules préalablement incorporées dans une matrice de silice poreuse, évitant ainsi leur agrégation et donc leur croissance, puis à dissoudre la silice par un traitement contrôlé à l'acide fluorhydrique pour récupérer les nanoparticules recuites.

Grâce à ce recuit protégé, il a été montré que la cristallinité des nanoparticules d' YVO_4 pouvait être grandement améliorée. Dans le cas d'un dopage par des ions Eu^{3+} qui émettent par down-conversion (il s'agit ici de fluorescence directe à un photon et non de processus d'up-conversion), le rendement quantique interne de luminescence directe passe de 17% pour des particules brutes à 40% pour des particules recuites^{45,46}.

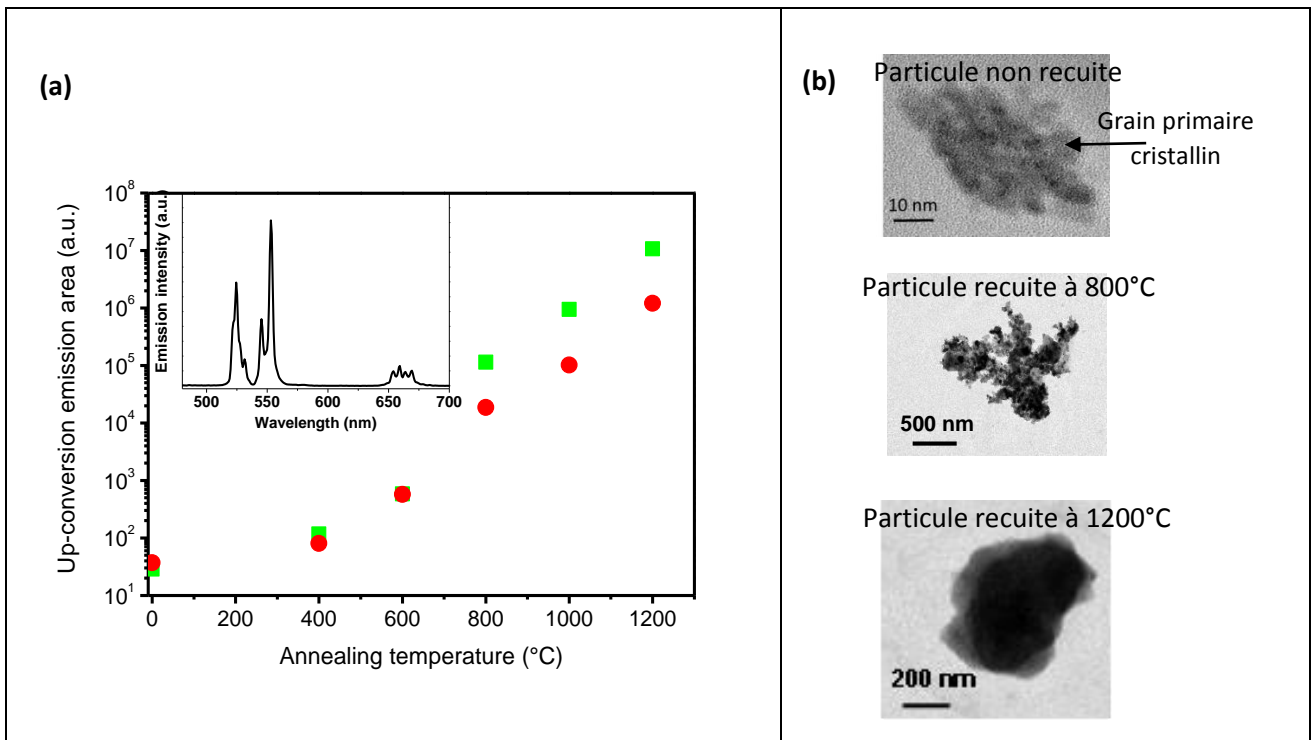


Figure 12. (a) Evolution de l'intensité de luminescence d'up-conversion à 550 nm (carrés verts) et à 660 nm (ronds rouges) de $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ en fonction de la température de recuit. Pour cette comparaison, une quantité constante d' $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ a été incorporée dans du KBr et l'échantillon consiste en une pastille homogène. En insert est reporté le spectre classique de luminescence d'up-conversion d' $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$. (b) Images en Microscopie Electronique à Transmission de particules d' $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ non recuite, recuite à 800 $^{\circ}\text{C}$ et recuite à 1200 $^{\circ}\text{C}$.

Nous avons appliqué ce recuit protégé aux nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ et étudié leurs propriétés optiques en collaboration avec le Laboratoire d'Optique de Biosciences de l'Ecole Polytechnique, groupe partenaire du laboratoire PMC depuis plusieurs années. Les nanoparticules ayant subi un recuit protégé à 1000 $^{\circ}\text{C}$ pendant 10 heures ont toujours une taille moyenne autour de 40 nm (**Figure 13a**) et présentent une luminescence verte intense sous excitation à 980 nm, permettant la détection de nanoparticules individuelles sur un microscope en champ large (**Figure 13b**)²⁹.

Idéalement, pour des applications en milieu vivant, une luminescence orange-rouge serait à privilégier car elle serait moins absorbée par les tissus. En plus d'une émission à 550 nm, les ions Er^{3+} émettent également à 650 nm et 800 nm. Il pourrait être envisagé de favoriser ces émissions dans le rouge au détriment de l'émission verte en modifiant la concentration en Er^{3+} dans la matrice, ce qui aurait comme conséquence de modifier les transferts d'énergie $\text{Er}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ ⁴⁷.

En prenant en compte l'efficacité de collection du microscope et en comparant avec la luminescence connue de particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, nous avons été capables de déterminer le rendement quantique de luminescence par up-conversion de ces nanoparticules recuites⁴⁸: $1.3 \pm 0.5\%$ pour une puissance d'excitation de $8 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce qui est comparable à la valeur reportée dans la littérature pour les nanoparticules de NaYF_4 ³⁷. Notre détermination du rendement quantique de luminescence se base sur une comparaison des intensités d'émission entre ces particules à up-conversion et des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ bien connues, en solution colloïdale. La taille de ces deux types de particules étant similaires (~ 40 nm), nous nous sommes affranchis d'un biais causé par la diffusion. D'autre part, tous les paramètres expérimentaux liés à la différence de longueur d'ondes d'excitation et de section efficace d'absorption ont été pris en compte.

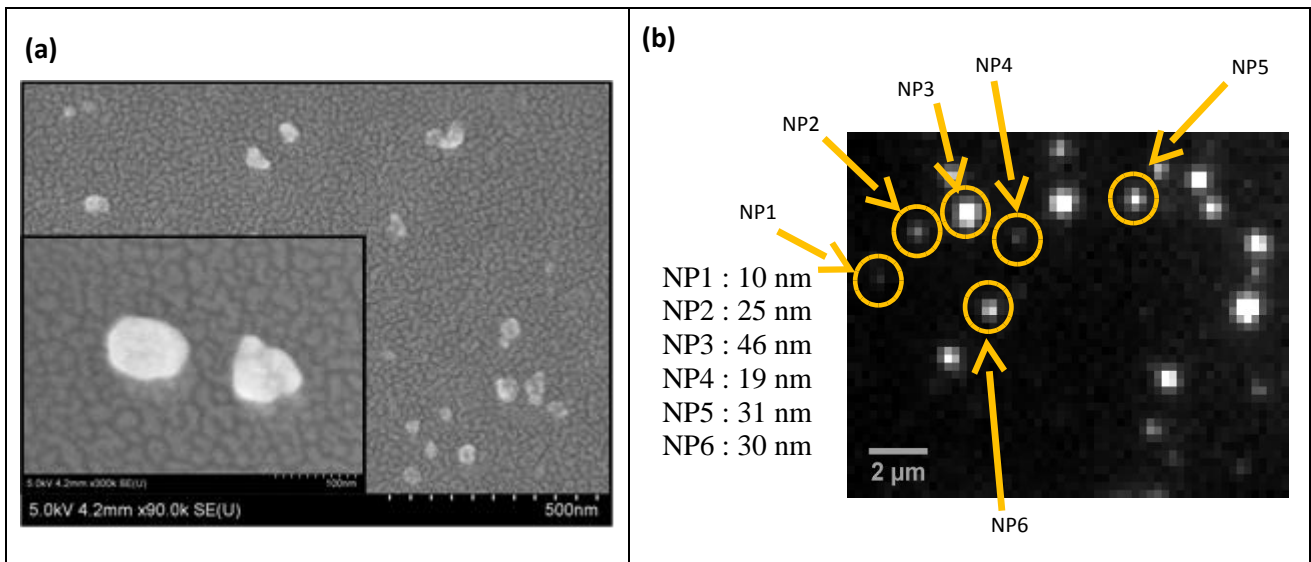


Figure 13. (a) Images de MEB montrant des nanoparticules d'YVO₄:Yb,Er après recuit (b) Image en microscopie optique en champ large de nanoparticules d'YVO₄ dopées Er³⁺ et Yb³⁺, pour une excitation à 980 nm de 8 kW.cm⁻² et un temps d'acquisition de 500 ms. La taille des particules observées, évaluée en prenant en compte l'intensité lumineuse collectée et la résolution du montage, est indiquée à gauche de l'image.

Pour approfondir l'étude optique, j'ai également mis en place une collaboration avec le département de Physique de l'Université d'Oxford, groupe avec lequel j'avais déjà travaillé lors de mon post-doctorat au Materials Department de l'Université d'Oxford (2006-2008). Des études de fluorescence dans toute la gamme 400 nm – 1600 nm ont été réalisées sous excitation IR, pour des particules d'YVO₄:Yb,Er microniques et nanométriques (**Figure 14a**). La forte émission à 1 μm et autour d'1.5 μm montre que les processus de désexcitation radiative directs sont majoritaires dans YVO₄ par rapport aux processus d'up-conversion. Ceci explique que le rendement quantique d'up-conversion ne soit que de l'ordre du pourcent. D'autre part, nous avons effectué des mesures en température, dans la gamme 6-300 K (**Figure 14b**), montrant que l'intensité d'up-conversion augmente lorsque la température est abaissée grâce à la réduction des vibrations du réseau. La diminution de l'intensité d'up-conversion à très basse température est probablement due à une mauvaise excitation des ions Yb³⁺ puisque les bandes d'absorption deviennent plus étroites (**Figure 14b**, insert).

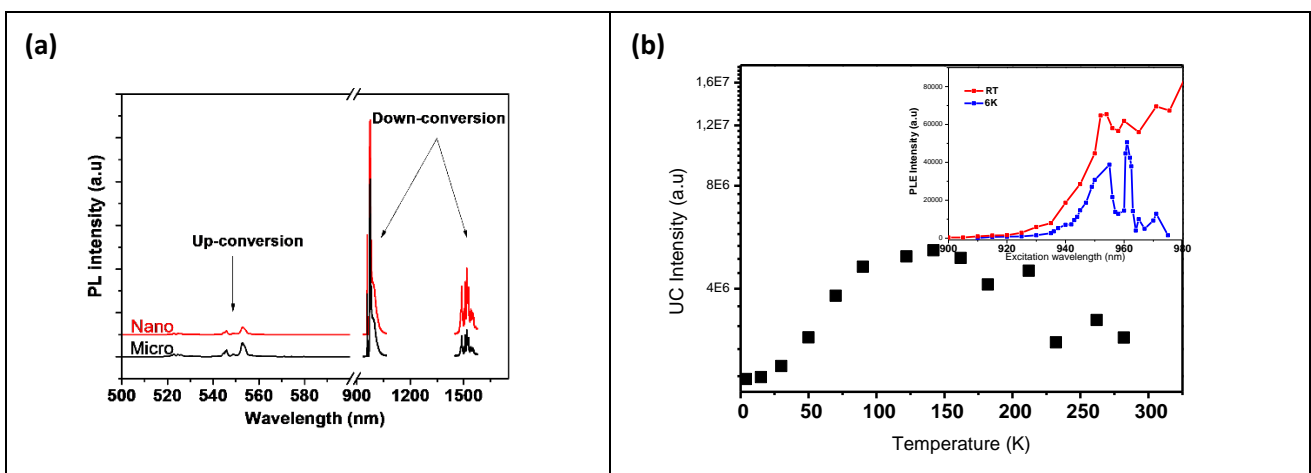


Figure 14. (a) Spectres d'émission de YVO₄ microniques et nanométriques sur une large gamme de longueur d'onde, sous une excitation à 975 nm. Les spectres ont été corrigés des réponses des détecteurs. (b) Evolution de l'intensité d'up-conversion à 550 nm, en fonction de la température, de l'échantillon de nanoparticules, pour une excitation à 975 nm. En insert, les spectres d'excitation enregistrés à température ambiante et à 6 K.

Les nanoparticules d' $\text{YVO}_4:20\% \text{Yb}, 2\% \text{Er}$ recuites ont des performances comparables à celles des nanoparticules $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ communément étudiées, probablement grâce à l'excellente cristallinité du réseau YVO_4 induite par le recuit protégé. La luminescence d'up-conversion de ces nanoparticules d' YVO_4 est suffisamment forte pour que l'on puisse détecter des particules individuelles, aussi petites que 10 nm, ce qui est de bon augure pour des applications biologiques.

B.1.2. Problématique de la quantification de l'intensité de luminescence

Comme mentionné précédemment, la comparaison de l'efficacité de luminescence de deux systèmes est souvent difficile car les mesures en sphère intégrant sont encore peu répandues lorsqu'il s'agit d'utiliser un faisceau laser dans le proche infra-rouge et la comparaison directe des intensités de luminescence de poudres nécessite de prendre en compte la morphologie des particules. La **Figure 15a** met en évidence le fait que la diffusion modifie le trajet optique de la lumière (ici émise, en vert) et peut la rediriger vers un détecteur alors que, sans diffusion, elle n'aurait pas été détectée. Afin d'évaluer l'impact de la diffusion (des rayons incidents et émis) sur les mesures d'intensité de luminescence, nous avons effectué une étude détaillée et quantitative sur le composé $\text{YVO}_4:\text{Yb}, \text{Er}^{31}$.

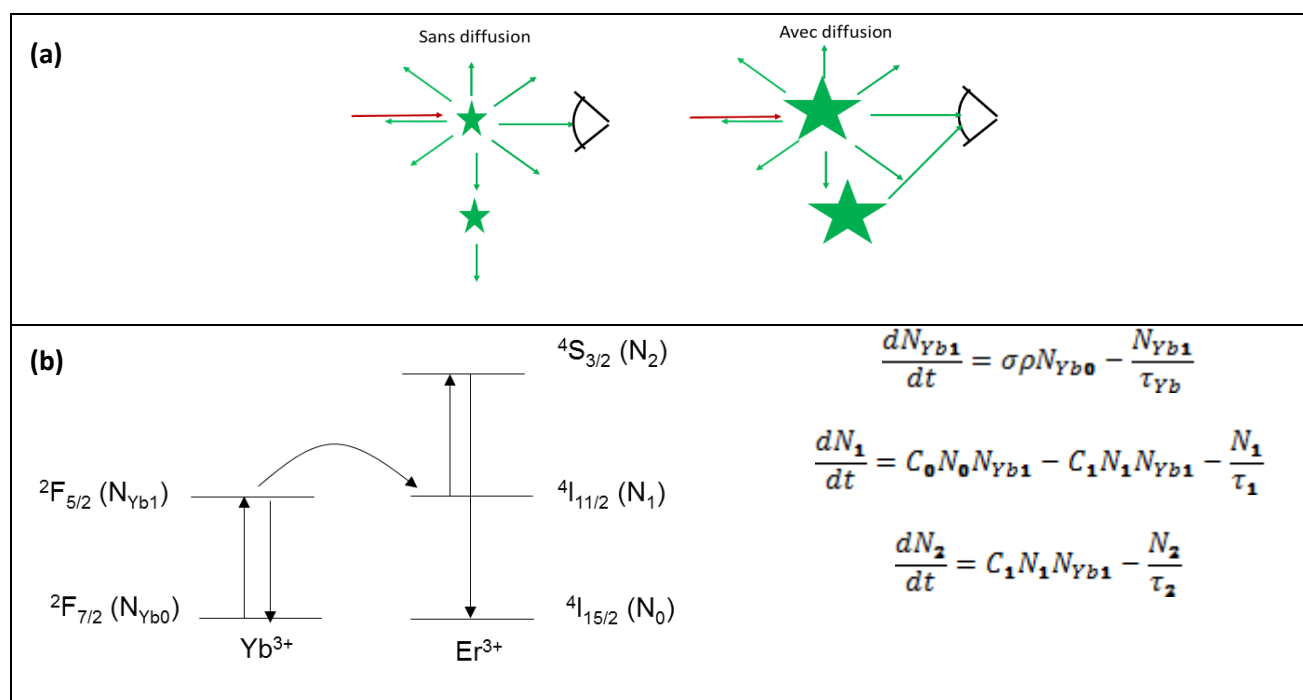


Figure 15. (a) Schéma représentant une situation sans diffusion pour laquelle les rayons lumineux émis (en vert) par le luminophore (étoile verte) ne sont pas déviés de leur trajectoire et une situation avec diffusion, induisant une modification des trajectoires des rayons émis et augmentant ainsi artificiellement la quantité de photons détectés. (b) Diagramme de niveaux d'énergie simplifié des ions Er^{3+} et Yb^{3+} avec le mécanisme d'up-conversion et équations de population.

Un modèle simplifié d'équations de population⁴⁹ entre les différents niveaux d'énergie impliqués dans le processus d'up-conversion (**Figure 15b**) permet d'écrire l'intensité d'up-conversion I comme :

$$I = C_0 N_0 N_{\text{Yb}0} \sigma \rho h \nu \left(\frac{\tau_2}{\tau_2^{\text{rad}}} \right) \tau_{\text{Yb}}$$

Avec C_0 le taux d'excitation par up-conversion, N_0 le nombre d'ions Er^{3+} dans l'état fondamental, $N_{\text{Yb}0}$ le nombre d'ions Yb^{3+} dans l'état fondamental, σ la section efficace d'absorption de Yb^{3+} , ρ le flux de photons incidents, τ_{Yb} la durée de vie du niveau $^2F_{5/2}$ de Yb^{3+} , τ_2^{rad} et τ_2 les durées de vie radiative et mesurée du niveau $^4S_{3/2}$ de Er^{3+} .

Cette équation prend en compte la lumière excitatrice diffusée via le flux de photons incidents ρ ; mais pour prendre en compte la quantité de lumière émise effectivement collectée par le détecteur, on rajoute un terme S_c tel que l'intensité d'up-conversion effectivement collectée sur le détecteur s'écrit : $IC = I \times S_c$.

En se plaçant dans des conditions expérimentales identiques (même quantité de matière, même puissance d'excitation), nous avons comparé les intensités d'up-conversion obtenues expérimentalement pour des particules recuites classiquement à 1000°C (IC_{1000}) et pour des particules recuites de manière protégée à la même température (IC'_{1000}). Expérimentalement, on observe que les nanoparticules ayant subi un recuit protégé à 1000°C ont un signal 100 fois plus faible que les particules issues d'un recuit classique (non protégé) à la même température et pour une même durée. En utilisant le modèle, on peut écrire :

$$\frac{IC_{1000}}{IC'_{1000}} = \frac{C_0^{1000} N_0^{1000} N_{Yb0}^{1000} \sigma^{1000} \rho^{1000} (\tau_2^{1000} / \tau_2^{rad 1000}) \tau_{Yb}^{1000} S_e^{1000}}{C_0^{1000'} N_0^{1000'} N_{Yb0}^{1000'} \sigma^{1000'} \rho^{1000'} (\tau_2^{1000'} / \tau_2^{rad 1000'}) \tau_{Yb}^{1000'} S_e^{1000'}}$$

Comme les deux types de particules ont subi le même traitement thermique, on peut considérer que leur structure cristalline est identique et que $C_0^{1000} = C_0^{1000'}$ et $\sigma^{1000} = \sigma^{1000'}$. Nous établissons également que $N_{Yb0}^{1000} = N_{Yb0}^{1000'}$, $N_0^{1000} = N_0^{1000'}$ et que $\frac{1}{\tau^{rad}} = f(ED) \frac{\lambda_0^2}{n(n^2+2)^2}$ avec $f(ED)^{1000} = f(ED)^{1000'}$.

De plus, nous écrivons $\rho^{1000} = \rho S_x^{1000}$ et $\rho^{1000'} = \rho S_x^{1000'}$ avec ρ le flux de photons incidents et S_x^{1000} et $S_x^{1000'}$ des termes correspondant à la diffusion de la lumière excitatrice. Ainsi :

$$\frac{IC_{1000}}{IC'_{1000}} = \frac{S_x^{1000} S_e^{1000} (\tau_2^{1000} / \tau_2^{rad 1000}) \tau_{Yb}^{1000}}{S_x^{1000'} S_e^{1000'} (\tau_2^{1000'} / \tau_2^{rad 1000'}) \tau_{Yb}^{1000'}}$$

$$\frac{IC_{1000}}{IC'_{1000}} = \frac{S_x^{1000} S_e^{1000} (\tau_2^{1000} / n_{YVO4} (2 + n_{YVO4}^2)^2) \tau_{Yb}^{1000}}{S_x^{1000'} S_e^{1000'} (\tau_2^{1000'} / n_{KBr} (2 + n_{KBr}^2)^2) \tau_{Yb}^{1000'}}$$

Dans le cas des particules recuites à 1000°C de manière protégée, la durée de vie radiative du niveau $^4S_{3/2}$ de Er^{3+} dépend de l'indice de réfraction du KBr (1.56), qui, du fait de la petite taille des particules (40 nm), constitue l'environnement prépondérant des ions Er^{3+} . Par contre, dans le cas des particules recuites classiquement, comme leur taille est micronique, les ions Er^{3+} sont principalement entourés de la matrice YVO_4 , d'où l'utilisation de n_{YVO4} (2) pour le calcul.

Grâce à des mesures dynamiques de spectroscopie effectuées en collaboration avec Concepcion Cascales et Carlos Zaldo de l'Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, nous obtenons :

$$\frac{IC_{1000}}{IC'_{1000}} = \frac{S_x^{1000} S_e^{1000} \left(\frac{26.4}{(2 * (2 + 2^2)^2)} \right) * 70}{S_x^{1000'} S_e^{1000'} \left(\frac{8.9}{(1.56 * (2 + 1.56^2)^2)} \right) * 26}$$

Comme la mesure expérimentale donne $\frac{IC_{1000}}{IC'_{1000}} = 100$, nous en déduisons :

$$\frac{S_x^{1000} S_e^{1000}}{S_x^{1000'} S_e^{1000'}} \sim 30$$

La différence de taille entre les particules recuites classiquement (taille estimée : de l'ordre du micron) et les particules recuites selon le procédé de recuit protégé (taille~40 nm) conduit à une différence en terme de diffusion (de la lumière excitatrice et de la lumière émise) d'un facteur 30.

Cette étude montre que la comparaison des intensités de fluorescence sur poudre est un exercice très délicat car, selon la morphologie des particules (et surtout selon leur taille), la proportion de lumière diffusée (lumière excitatrice et lumière émise) varie. Dans le cas étudié, les particules les plus grosses ont la capacité de mieux diffuser la lumière, augmentant le trajet optique de la lumière excitatrice et augmentant ainsi la quantité d'ions Yb^{3+} qui passent dans leur état excité. En parallèle, l'extraction de la lumière d'up-conversion émise se fait également mieux, grâce à la diffusion. La mesure qui consiste à comparer les intensités de luminescence d'échantillons (Figure 12) est donc souvent biaisée par les effets de diffusion.

B.II. Luminophores dopés Ce^{3+} : YAG et GSAG

Publications associées : 50,51,52,53,54,55

Etudiants concernés : Amélie Revaux (thèse 2009-2011), Lucie Devys (thèse 2011-2014), Nathan George (thèse UCSB, collaboration)

Nous nous sommes également intéressés à un autre système luminescent : des luminophores dopés cérium. La problématique qui nous a motivés est d'obtenir un système performant pour l'éclairage blanc « nouvelle génération » à base de LEDs. Cette thématique a été abordée en étroite collaboration avec le Materials Research Laboratory à l'Université de Santa Barbara, Californie (UCSB) et plus précisément le Prof. Ram Seshadri[§]. Ce dernier dirige un groupe travaillant sur la relation structure-propriétés de matériaux inorganiques, principalement des oxydes, ayant des applications dans le domaine des LEDs blanches.

Grâce aux travaux de Shuji Nakamura, Professeur à l'Université de Santa Barbara et Prix Nobel de Physique 2014, un nouvel éclairage blanc, plus économique, a vu le jour. Il se compose de diodes GaN émettant dans le bleu sur lesquelles sont déposés des luminophores absorbant une partie de cette lumière bleue et émettant dans le jaune, encapsulés dans un dôme d'époxy (Figure 16a). Le mélange de la composante bleue non absorbée et de la composante jaune permet d'obtenir de la lumière blanche avec un rendement bien supérieur aux lampes classiques.

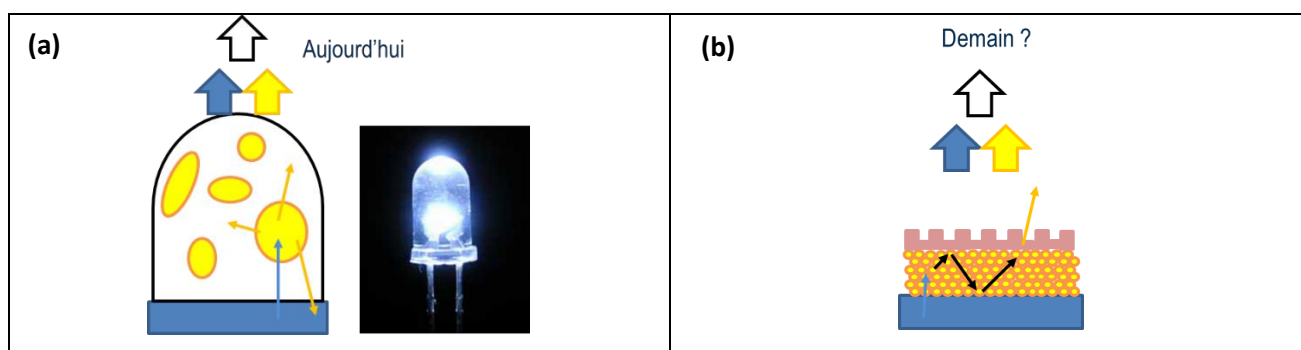


Figure 16. Schéma (a) d'une diode blanche actuelle et (b) d'une diode à base de nanoluminophores telle que nous l'envisageons.

[§] <http://www.mrl.ucsb.edu/~seshadri/>

B.II.1. Particules de YAG dopées Ce^{3+} microniques

Les luminophores couramment utilisés sont des particules microniques de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) dopées par des ions Ce^{3+} , ces derniers étant responsables des propriétés d'absorption et d'émission du matériau. De telles particules présentent un rendement quantique interne élevé, qui avoisine les 90%. Le groupe de Ram Seshadri travaille, entre autres, sur ce composé afin de comprendre l'origine de ce rendement quantique élevé et de trouver ensuite d'autres composés au rendement élevé mais encore plus appropriés pour l'éclairage que le YAG. En effet, le YAG n'est pas idéal car il donne une lumière dite « froide », c'est-à-dire un peu trop bleue.

Le YAG est un composé de structure cubique (**Figure 17a**), dont le paramètre de maille a vaut 12.01 Å. Les particules microniques sont synthétisées par voie solide, consistant à mélanger des poudres d' Y_2O_3 , Al_2O_3 et CeO_2 en présence de fondants (NH_4F et BaF_2), puis à chauffer le mélange à 1500°C pendant 5 heures sous atmosphère réductrice⁵³. Pour une compréhension approfondie du matériau, l'équipe de Ram Seshadri emploie de multiples techniques d'analyse: RMN, XANES, EXAFS, DRX etc...

Lors d'un séjour que j'ai effectué à l'Université de Santa Barbara et lors de la venue d'un doctorant de Ram Seshadri (Nathan George) au laboratoire PMC, nous avons étudié ces particules de YAG dopées en Ce^{3+} par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). En effet, l'ion Ce^{3+} étant paramagnétique, l'étude par RPE permet de mieux connaître son environnement. A cause de la très rapide relaxation électronique des ions Ce^{3+} , les mesures RPE ont été effectuées à basse température (entre 4 et 40 K). Pour le composé dopé à 2%, on observe un spectre RPE typique (trois raies asymétriques) d'ions Ce^{3+} en symétrie orthorhombique, c'est-à-dire en substitution des ions Y^{3+} (**Figure 17b**). Grâce au logiciel Easyspin^{**}, il est possible de simuler les spectres RPE de poudre (**Figure 17b**) et d'en déduire les valeurs du tenseur g ($g_x=2.73$; $g_y=1.86$; $g_z=0.908$), en bon accord avec les valeurs précédemment publiées⁵⁶. Ainsi, les mesures RPE, en cohérence avec les mesures de paramètre de maille effectuées par DRX, confirment l'occupation des sites de l'yttrium par les ions Ce^{3+} substituant.

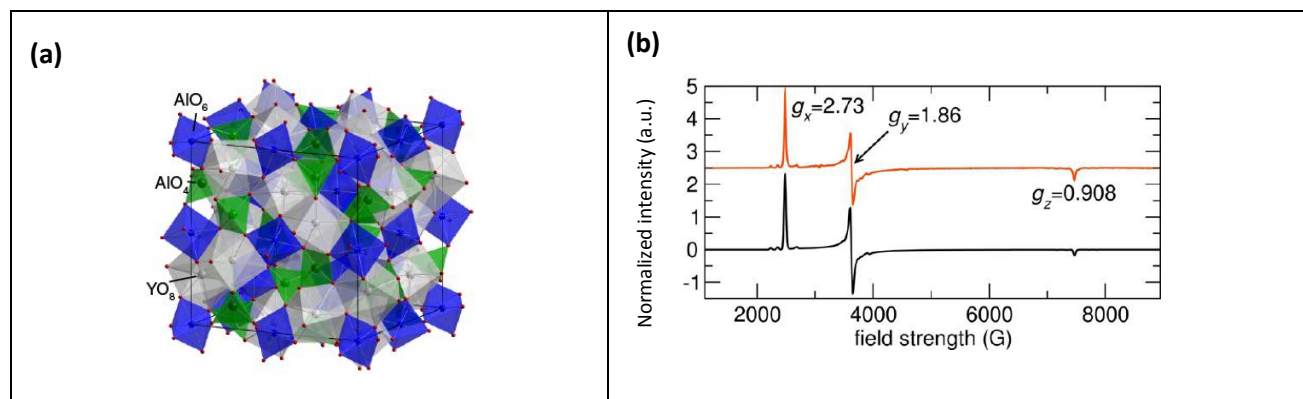


Figure 17. (a) Structure du YAG, extrait de [57]. (b) Spectre RPE expérimental de $\text{Y}_{2.94}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (rouge), obtenu à 4 K en bande X (MW freq.= 9.4 GHz), et spectre simulé (noir) grâce au logiciel Easyspin.

L'étude par diffraction de rayons X effectuée en fonction de la concentration en Ce^{3+} montre que pour un dopage supérieur à 3 mol%, une phase parasite (CeAlO_3) se forme, établissant ainsi la limite de solubilité du Ce^{3+} dans la matrice hôte YAG.

Cette étude montre également que le YAG forme un réseau rigide, responsable du rendement de luminescence élevé des ions Ce^{3+} . En effet, cette rigidité réduit les vibrations de réseau, limitant ainsi les désexcitations non radiatives⁵³.

** <http://www.easyspin.org/>

Il ressort de cette étude que l'utilisation d'une matrice rigide est un atout considérable pour l'obtention de rendement de luminescence élevé. Par contre, cette rigidité contraint l'incorporation de substituants, limitant ainsi le taux de dopage à quelques mol%.

B.II.2.Problématique : Amélioration du rendement externe des diodes blanches

Bien que les particules microniques de YAG:Ce aient de nombreux avantages pour la réalisation de diodes blanches, le rendement externe du dispositif, qui prend en compte le nombre de photons qui sortent effectivement du dispositif et qui sont donc « utiles » pour l'utilisateur, n'est pas optimal puisqu'il se situe autour de 70%. Cela vient du fait que la lumière émise est extraite par des phénomènes de diffusion dus à la taille micronique des particules de YAG. Cette diffusion est par essence aléatoire et renvoie la lumière dans toutes les directions de l'espace, y compris vers la diode et ses contacts qui l'absorbent, contribuant à diminuer le rendement externe du dispositif (**Figure 16a**).

Une stratégie que nous envisageons est d'incorporer sur les diodes bleues des luminophores nanométriques, qui n'entraîneraient donc plus de diffusion et devraient permettre d'éviter les pertes par réabsorption. Afin d'extraire la lumière du dispositif, il nous faudrait rajouter une structuration contrôlée (par exemple une texturation de surface comme étudié dans la partie A) (**Figure 16b**).

Pour ce projet, il convient de disposer de nanoluminophores dont les propriétés optiques sont comparables à celles du matériau massif. En effet, vouloir augmenter le rendement externe du dispositif en limitant les pertes par diffusion est un challenge mais il faut que le luminophore utilisé ait un rendement quantique interne élevé pour que cette stratégie soit compétitive.

B.II.3. Nanoparticules de YAG dopées Ce³⁺

Pour notre projet, nous nous sommes intéressés aux nanoparticules de YAG:Ce³⁺ dont la synthèse a été publiée quelques années auparavant par R. Kasuya *et al.*⁵⁸. Cette synthèse se fait par voie glycothermale, par réaction entre l'isopropoxide d'aluminium (12.5 mmol, 2.55g), l'acétate d'yttrium (7.350 mmol, 1.955 g) et l'acétate de cérium (0.15 mmol, 47.6 mg pour un dopage à 2 % de Ce³⁺ soit le composé Y_{2.94}Ce_{0.06}Al₅O₁₂). Le solvant utilisé est le 1,4 butanediol (53 mL pour un volume d'autoclave de 75 mL). L'autoclave que nous utilisons (Parr, Series 4740 High Pressure Vessel) est équipé d'un manomètre qui permet de mesurer la pression atteinte pendant la réaction.

La réaction typique consiste à chauffer le mélange sous agitation à 300°C, température supérieure à la température d'ébullition du solvant (235°C), ce qui induit une augmentation de la pression interne jusqu'à 60 bars. Nous avons montré que la phase YAG cristallise à partir de 1 heure de réaction, mais que pour une telle durée, une phase amorphe est également présente dans des proportions non négligeables. La durée de la synthèse est donc fixée à 3 heures. Une fois l'autoclave redescendu à température ambiante (~1 heure par l'inertie du four), le mélange est centrifugé (11 000 rpm, 20 min) et lavé plusieurs fois à l'éthanol. Après ces lavages, une solution alcoolique de couleur jaune est obtenue, de concentration typique 20 g/L (**Figure 18a**). La solution est constituée majoritairement de nanoparticules de phase Y₃Al₅O₁₂, comme en témoigne un diagramme de diffraction des rayons X effectué sur poudre (**Figure 18b**). Une phase minoritaire de boehmite AlOOH est également visible.

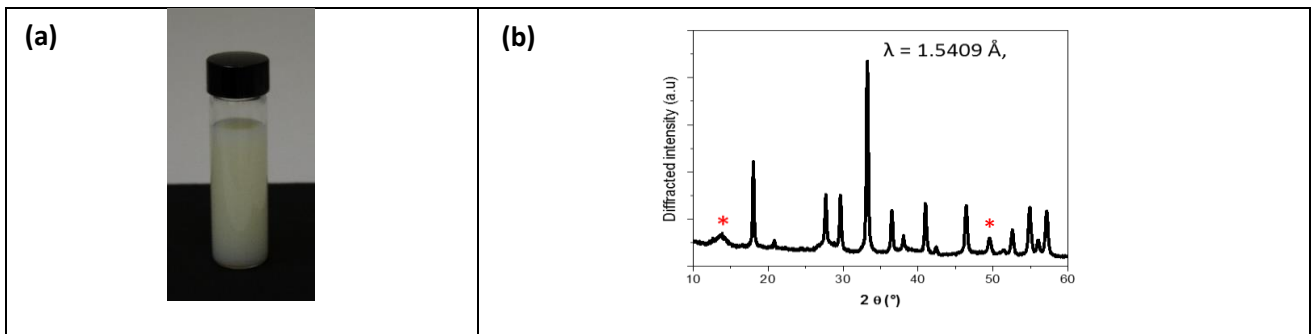


Figure 18. (a) Photo d'une solution de nanoparticules de YAG après synthèse. (b) Digramme de diffraction de Rayons X sur poudre des nanoparticules de YAG. Les étoiles indiquent la phase boehmite AlOOH .

La stabilité des particules en suspension dans l'éthanol permet de faire une mesure de leur taille par diffusion dynamique de la lumière : la taille moyenne des particules est de $180 \pm 80 \text{ nm}$. La distribution en taille étant relativement large, il est possible de trier les particules selon leur taille en effectuant des centrifugations sélectives. Après une courte centrifugation (1 min à 11000 rpm), le surnageant se compose d'une solution colloïdale dont les nanoparticules ont une taille moyenne de $60 \pm 20 \text{ nm}$ (Image MET, **Figure 19a**). Le culot peut être récupéré, re-dispersé dans l'éthanol et à nouveau centrifugé pendant 1 min à 11000 rpm. En répétant cette opération 3 fois, les particules obtenues dans le culot ont une taille moyenne de $300 \pm 100 \text{ nm}$ (**Figure 19b**).

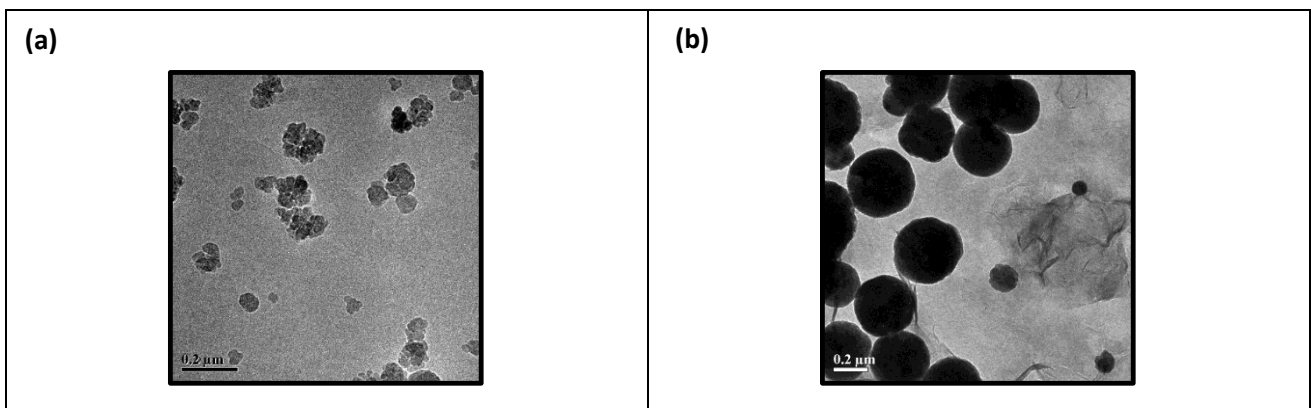


Figure 19. Image MET de nanoparticules de YAG:Ce obtenues en analysant (a) le surnageant après une courte centrifugation (1 min, 11000 rpm) et (b) le culot après trois courtes centrifugations (1 min, 11000 rpm).

En modifiant la quantité de Ce^{3+} , nous avons observé que la limite de solubilité du cérium dans les nanoparticules YAG avec notre méthode de synthèse était de 3 mol%. Au-delà de cette concentration, une phase parasite (CeAlO_3) se forme. Cela correspond à la même limite de solubilité que dans le YAG micronique obtenu par voie solide (paragraphe B.II.1).

Les propriétés spectroscopiques des nanoparticules de YAG:Ce obtenues sont similaires à celles du YAG:Ce micronique, présentant une large bande d'émission dont le maximum se situe à 550 nm et deux pics d'excitation à 340 nm et 450 nm (**Figure 20a**). On note, dans le spectre d'excitation, un épaulement vers 400 nm qui n'apparaît pas dans le spectre du YAG micronique et qui pourrait correspondre à l'excitation des ions Ce^{3+} proche de la surface des nanoparticules.

Le rendement quantique des nanoparticules de YAG:Ce a été déterminé en utilisant un spectrofluorimètre équipé d'une sphère d'intégration (Fluoromax 4, Horiba), que nous avons installé au laboratoire. Grâce à notre collaboration avec le groupe de Ram Seshadri du Materials Research Laboratory à UCSB en Californie, nous avons pu mesurer les rendements de particules de YAG:Ce microniques dans les mêmes conditions (**Figure 20b**). Le résultat est net : les nanoparticules de YAG:Ce ont un rendement au moins deux fois moins bon que les particules microniques obtenues par la voie solide.

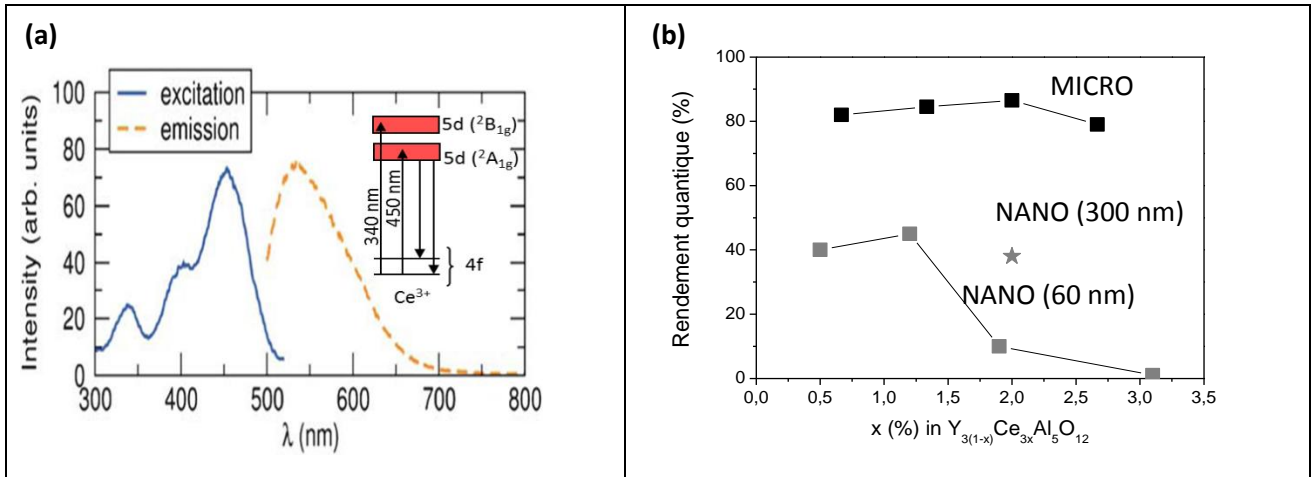


Figure 20. (a) Propriétés d'excitation et d'émission des nanoparticules de YAG:Ce et (b) Rendement quantique de luminescence des nanoparticules de 60 nm (carrés gris) et de 300 nm (étoile grise), comparé à celui des particules microniques (carrés noirs).

Grâce à une méthode de synthèse glycothermale, nous avons pu obtenir des particules de YAG:Ce de taille nanométrique. Un tri par centrifugation nous a permis de sélectionner les nanoparticules en fonction de leur taille (60 ± 20 nm et 300 ± 100 nm). Celles-ci ont des propriétés spectroscopiques intéressantes pour l'application « diode blanche » mais présentent un rendement quantique de luminescence deux fois plus faible que les particules microniques.

Comme dans le cas exposé précédemment des nanoparticules de $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$, la raison de la diminution du rendement de luminescence dans les nanoparticules pourrait être liée à la mauvaise cristallinité de nanoparticules que l'on peut observer sur des images de Microscopie Electronique à Transmission (**Figure 21a**). En parallèle, nous observons que la photostabilité des nanoparticules de YAG:Ce est altérée par rapport au matériau micronique (**Figure 21b**). L'analyse par XPS, effectuée par Damien Aureau de l'Institut Lavoisier à l'Université de Versailles, nous a permis de mettre en évidence l'apparition d'ions Ce^{4+} après un traitement thermique à l'air (600°C). Nous pensons que, sous excitation lumineuse, les ions Ce^{3+} peuvent également s'oxyder en Ce^{4+} grâce à la présence du dioxygène de l'air. Comme les nanoparticules sont très poreuses, cette oxydation est facilitée dans les nanoparticules alors qu'elle est quasi-inexistante dans les particules microniques.

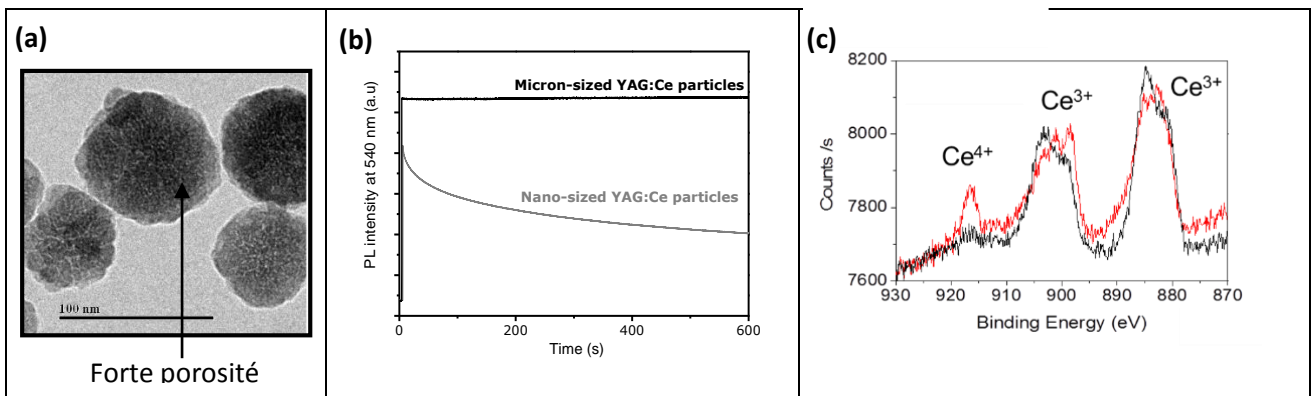


Figure 21. (a) Image TEM de nanoparticules de YAG:Ce de 60 nm. (b) Evolution temporelle de l'intensité de luminescence à 540 nm de particules de YAG:Ce microniques (noir) et de nanoparticules de YAG:Ce 60 nm (gris). (c) Spectres XPS d'un film de nanoparticules de YAG:Ce (noir) et d'un film de nanoparticules de YAG:Ce ayant subi un traitement thermique à 600°C sous air (rouge).

Afin d'améliorer la cristallinité des nanoparticules et de réduire leur porosité, sans changer leur taille, le principe de recuit protégé développé dans la partie précédente (B.I) a été appliqué aux nanoparticules de YAG:Ce. Je rappelle que ce procédé consiste à recuire les nanoparticules préalablement dispersées dans la silice à 1000°C puis à éliminer la silice par un traitement contrôlé à l'acide fluorhydrique. Comme nous venons de le voir, un traitement thermique sous air oxyde les ions Ce^{3+} en ions Ce^{4+} non luminescents. Il a donc fallu optimiser le traitement thermique pour conserver le bon degré d'oxydation des ions cérium.

Le recuit optimal consiste à effectuer un premier traitement sous air à 1000°C, cette température étant assez élevée pour permettre la réorganisation du réseau YAG ; puis à effectuer un second traitement à 600°C sous atmosphère réductrice (10% H_2 -90%Ar) pour favoriser le degré d'oxydation +III du cérium. Les nanoparticules résultant de ce recuit protégé ont une structure interne beaucoup moins poreuse qu'avant recuit (**Figure 22 a et b**). En fait, on remarque la présence de quelques pores relativement gros au sein des nanoparticules mais cette porosité est fermée. On parvient même à observer des plans cristallins témoignant de la bonne cristallinité de ces particules recuites. Celles-ci forment des solutions colloïdales stables dans l'eau ou dans l'éthanol.

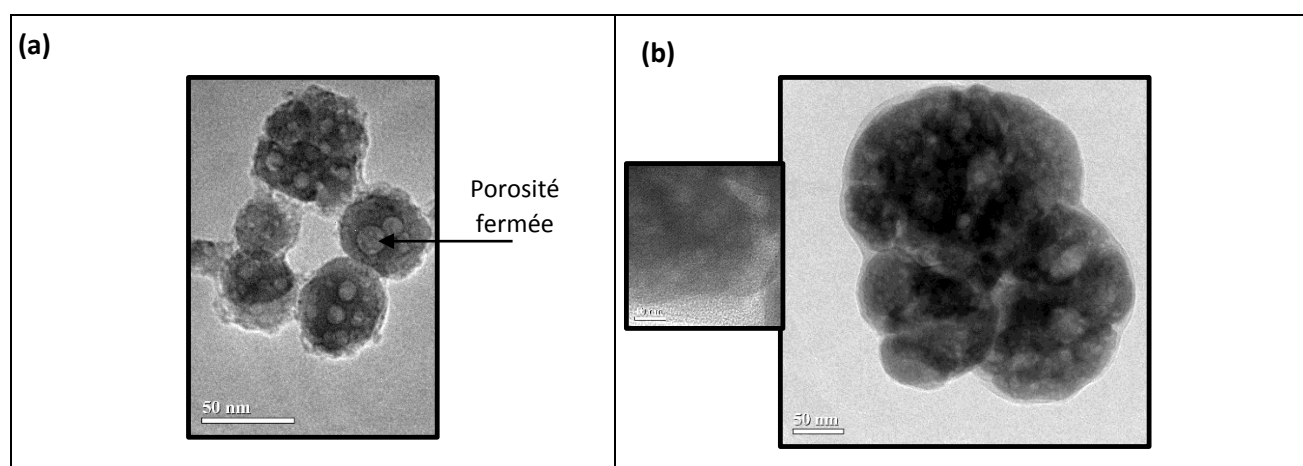


Figure 22. Images TEM de nanoparticules de YAG:Ce de 60 nm (a) et de 300 nm (b) recuites selon la méthode du recuit protégé.

La photostabilité ainsi que le rendement interne de luminescence des nanoparticules recuites sont grandement améliorés par rapport aux nanoparticules brutes (**Figure 23 a et b**). En conséquence de cette amélioration, les nanoparticules recuites ont un réel potentiel applicatif, particulièrement dans le domaine des LEDs.

Ainsi, nous avons encapsulé des nanoparticules de YAG:2%Ce dans des dômes d'époxy recouvrant des diodes bleues GaN pour élaborer des diodes blanches (**Figure 23c**). Les dispositifs utilisant des nanoparticules recuites ont une composante jaune beaucoup plus marquée que ceux utilisant des nanoparticules brutes en même quantité. Ceci s'explique par la meilleure photostabilité des nanoparticules recuites, ainsi que par leur rendement quantique plus élevé⁵¹.

Nous avons également utilisé ces nanoparticules de YAG:Ce dans le cadre d'un projet ANR (ANR FiPLaNT, 2012-2016) en collaboration avec Jochen Fick de l'Institut Néel (Grenoble) et Gérard Colas des Francs de l'Institut Carnot de Bourgogne (Dijon). Ce projet concerne la réalisation d'une pince optique en utilisant un dispositif original composé de deux fibres optiques de silice se faisant face. Afin de pouvoir visualiser des particules sub-microniques (< 500 nm), l'utilisation de particules luminescentes est nécessaire. Nous avons proposé d'utiliser des particules de YAG:Ce (de taille 300 nm dans un premier temps, puis plus petites) pour leur grande stabilité colloïdale et parce que la section efficace d'absorption du Ce^{3+} est relativement importante comparée à celle d'autres ions lanthanides (transition 4f-5d du Ce^{3+} et non 4f-4f comme dans la plupart des ions lanthanides). Afin d'étudier le piégeage optique (stabilité du piège, mesure de la raideur du piège), il faut être capable de visualiser les particules de YAG:Ce pendant plusieurs minutes, voire plusieurs heures. Les particules brutes

étant peu photostables, elles ne sont pas satisfaisantes pour cette étude ; par contre, les particules recuites sont parfaitement adaptées (**Figure 23d**) et permettent l'étude détaillée du piège optique⁵⁵.

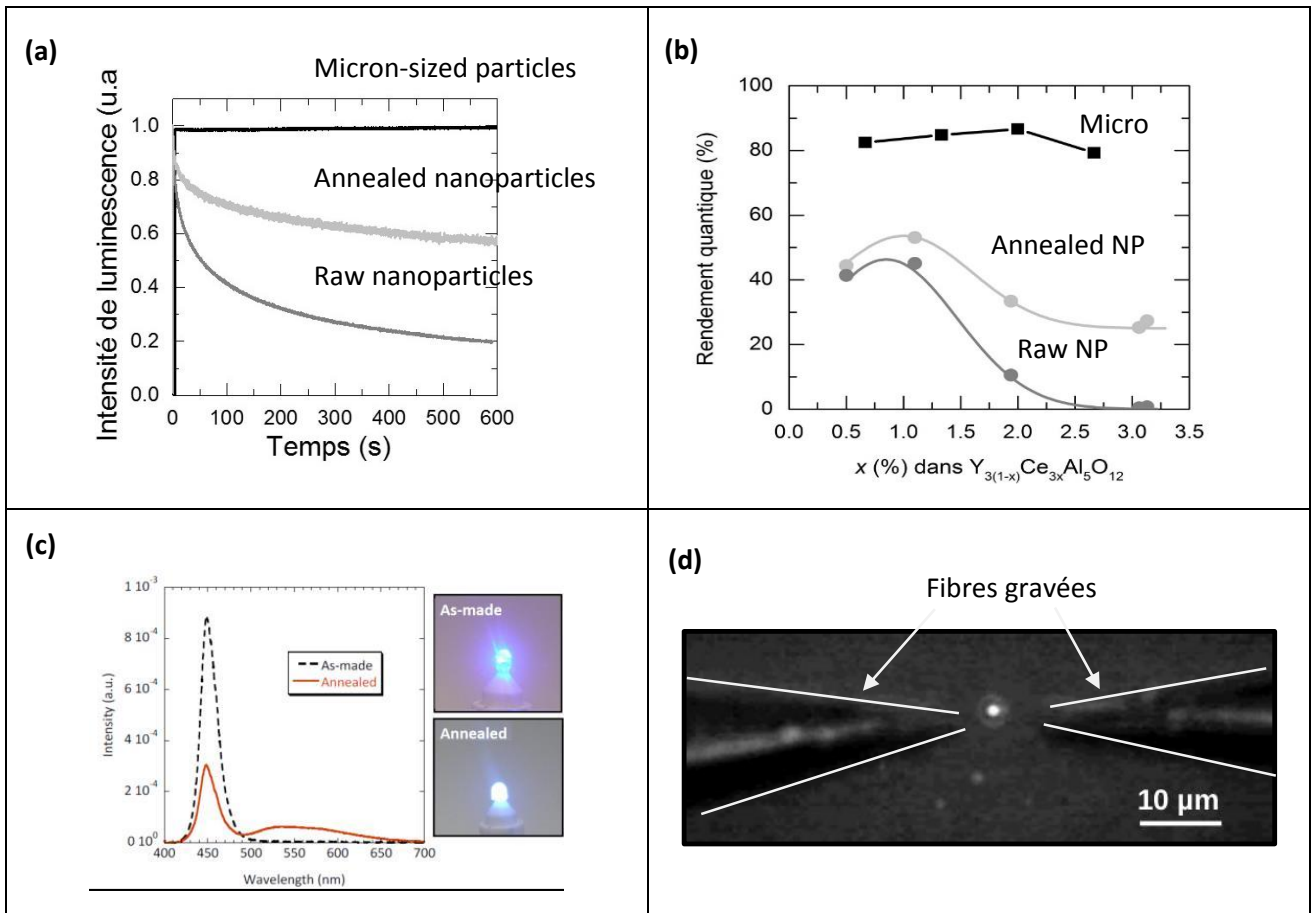


Figure 23. (a) Evolution de l'intensité d'émission à 550 nm en fonction du temps pour des nanoparticules brutes de 60 nm (gris foncé), recuites de 60 nm (gris clair) et pour des particules microniques (noir). (b) Rendement quantique de luminescence des nanoparticules brutes de 60 nm (gris foncé), recuites de 60 nm (gris clair) et pour des particules microniques (noir). (c) Spectre d'émission d'une diode blanche constituée d'une diode GaN et d'un dôme en époxy contenant des nanoparticules de YAG:Ce brutes ou recuites. (d) Dispositif de piégeage optique réalisé dans l'équipe de Jochen Fick à l'Institut Néel. Entre les deux pointes correspondant à des fibres optiques gravées se trouve piégée une nanoparticule luminescente de YAG:Ce de 300 nm.

Néanmoins, d'après la **Figure 23**, nous pouvons noter que les performances en termes de photostabilité et de rendement des nanoparticules, même recuites, restent inférieures à celles du matériau micronique. Concernant le manque de photostabilité des nanoparticules recuites par rapport au matériau micronique, il est probable que cela reste un effet de surface. Je vais discuter dans le paragraphe suivant le rendement quantique de luminescence des nanoparticules.

B.II.4. Réflexions sur le rendement interne des nanoparticules

Il a été montré par G. Mialon *et al.*^{45,46} que le rendement quantique des nanoparticules de $YVO_4:Eu$ est intrinsèquement plus faible que celui des particules microniques à cause de l'indice de réfraction moyen ressenti par les ions lanthanides émetteurs (effet diélectrique). En effet, le taux de désexcitation radiatif τ_{rad} variant comme $1/n(n^2+2)^2$ où n est l'indice de réfraction du milieu diélectrique dans lequel est dispersé l'émetteur, le rendement quantique, qui peut être exprimé sous la forme ($\rho = \tau/\tau_{rad}$), est maximisé lorsque l'indice de réfraction de l'environnement est élevé. Ce résultat a été discuté précédemment par R.S. Meltzer

et al. qui démontrent que la durée de vie de Eu^{3+} dans des nanoparticules de ~ 10 nm d' Y_2O_3 est 4 fois plus longue que dans le matériau micronique⁵⁹. En effet, dans le matériau Y_2O_3 micronique, les ions Eu^{3+} « voient » un environnement diélectrique d'indice $n_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ (~ 1.9), alors que dans les nanoparticules d' Y_2O_3 dispersées dans un milieu d'indice n_{moy} , les ions Eu^{3+} sont sensibles à un indice moyen $n_{\text{moy}} < n_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ tel que $n_{\text{moy}} = n_{\text{Y}_2\text{O}_3} x + n_{\text{moy}} (1-x)$ où x est le rapport volumique des nanoparticules et du milieu (**Figure 24a**). Ainsi le rendement quantique est intrinsèquement plus faible dans les nanoparticules que dans le matériau massif correspondant.

Dans ce contexte, nous avons montré que la durée de vie τ d'un niveau excité de l' Eu^{3+} dans des nanoparticules d' YVO_4 dépendait de la température à laquelle la matrice était recuite (**Figure 24b**). Entre 0 et 1000°C , τ augmente, indiquant le départ de pièges organiques en surface du matériau. Lorsque le recuit est effectué à 1200°C , température pour laquelle les particules ont complètement fritté et sont donc plus grosses (**Figure 12b**), nous observons une nette diminution de la durée de vie du niveau $^5\text{D}_0$ de Eu^{3+} , témoignant de la diminution de la durée de vie radiative, en bonne cohérence avec une augmentation de l'indice diélectrique du milieu⁶⁰.

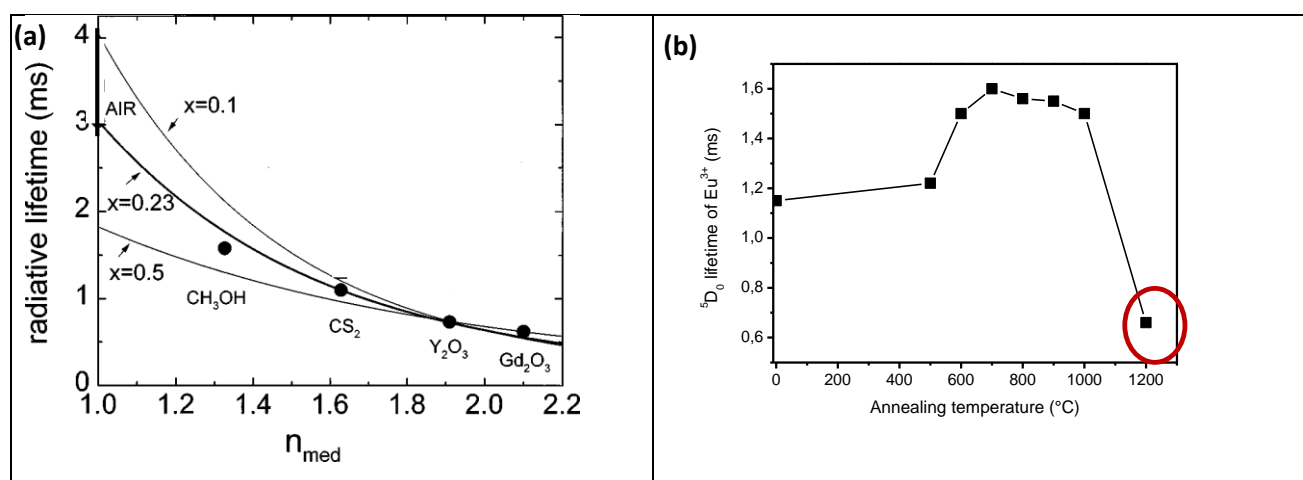


Figure 24. (a) Evolution de la durée de vie radiative du niveau $^5\text{D}_0$ de Eu^{3+} dans des nanoparticules d' Y_2O_3 immergées dans différents environnements (air, méthanol, CS_2). Les points à $n=1.9$ et $n=2.1$ correspondent à $\tau_{\text{rad}}(\text{Eu}^{3+})$ dans les matériaux Y_2O_3 et Gd_2O_3 microniques. L'ajustement correspondant à $x=0.23$ permet de reproduire les données expérimentales, ce qui signifie que les nanoparticules occupent 23% de l'espace. Extrait de [59]. (b) Evolution de la durée de vie du niveau excité $^5\text{D}_0$ de l' Eu^{3+} dans YVO_4 en fonction de la température de recuit du composé et donc en fonction de la taille des particules.

Il me semble intéressant de préciser ici qu'une étude publiée récemment montre que la distance critique jusqu'à laquelle les émetteurs sont sensibles à leur environnement diélectrique est de 80 nm⁶¹. On peut donc penser que les particules de $\text{YAG}:\text{Ce}$ de 300 nm ne sont pas sensibles à cet effet d'environnement et ont donc les mêmes caractéristiques que le matériau micronique. Cependant, une telle conclusion est délicate dans notre cas du fait de la large dispersion en taille de ces particules.

Ainsi, grâce au procédé de recuit protégé exposé dans le paragraphe précédent, nous disposons de nanoparticules de $\text{YAG}:\text{Ce}$ de taille comprise entre 300 ± 100 nm à 60 ± 20 nm dont le rendement quantique et la photostabilité, bien qu'inférieurs à ceux du matériau micronique, sont suffisamment bons pour permettre une utilisation de ces nanoparticules, soit pour la réalisation de diodes blanches, soit pour leur utilisation à l'état individuel comme par exemple dans des expériences de piégeage optique.

B.II.5. Particules de $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ (GSAG) dopées Ce^{3+}

Pour l'application « éclairage par diode blanche », il nous a fallu préparer des couches transparentes contenant ces nanoparticules de YAG:Ce aux propriétés optiques optimisées. L'élaboration de telles couches sera détaillée dans la partie C de ce manuscrit. Cependant, malgré des couches relativement épaisses (5 microns), nous avons été confrontés à un problème d'absorption : l'absorption de YAG:Ce n'était pas suffisante pour que la diode ainsi obtenue présente un rendu de couleur satisfaisant. Pour résoudre ce problème, trois solutions ont été envisagées :

(1) la première consiste à faire des couches plus épaisses pour augmenter la quantité de YAG:Ce. Cet aspect sera discuté dans la partie C, mais il faut bien garder en mémoire que nous cherchons à faire des couches transparentes et que des couches épaisses et transparentes (> 5 microns) sont très compliquées à élaborer.

(2) une deuxième solution consiste à utiliser un émetteur avec une section efficace d'absorption plus élevée que le Ce^{3+} . Cette solution est à l'étude par plusieurs groupes de recherche. Parmi les matériaux envisagés, on trouve des composés sans ion lanthanide, dont la luminescence jaune aurait pour origine des défauts⁶². Bien que ces composés soient attractifs en termes de coût, ils n'ont pas encore démontré leur intérêt par rapport au YAG:Ce.

(3) enfin, une troisième stratégie consiste à augmenter la quantité d'ions Ce^{3+} dans la matrice. D'après les études sur le YAG, nous savons que la limite de solubilité des ions Ce^{3+} se situe à 3 mol%. Par contre, à la suite des discussions avec Christophe Dujardin^{††} de l'Institut Lumière Matière de Lyon, nous avons décidé d'étudier le composé $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ (appelé GSAG) dopé Ce^{3+} , un composé isomorphe du YAG. Ce composé possède la même structure cubique que le YAG mais son paramètre de maille est plus large (12.42 Å contre 12.01 Å pour le YAG) laissant penser que la quantité d'ions dopants Ce^{3+} pouvant être incorporée sera plus importante.

Dans le GSAG, les ions Gd^{3+} occupent les mêmes sites que les ions Y^{3+} dans le YAG. Les ions Al^{3+} et Sc^{3+} sont respectivement dans des sites tétraédriques et octaédriques, sites exclusivement occupés par les ions Al^{3+} dans le YAG (**Figure 25a**). Les ions Ce^{3+} , de rayon ionique 1.143 Å en coordinance 8, vont donc se substituer aux ions Gd^{3+} dont le rayon ionique pour cette même coordinance est de 1.053 Å, contre un rayon ionique de 1.019 Å pour les ions Y^{3+} . Ces valeurs de rayon ionique expliquent pourquoi on s'attend à une incorporation d'ions Ce^{3+} plus importante dans la structure GSAG que dans la structure YAG.

Si on peut trouver dans la littérature quelques études sur la matrice $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$, il s'agit essentiellement de matériaux monocristallins dopés par des ions Nd^{3+} ou des ions Cr^{3+} , pour l'obtention de l'effet laser^{63,64,65}. Ce matériau a néanmoins été abandonné pour cette application car ses propriétés de conduction thermique se sont avérées moins intéressantes que celles du YAG⁶⁶. Quelques papiers rapportent les propriétés de monocristaux de $Gd_3Sc_2Al_3O_{12}$ dopé Ce^{3+} pour des applications en scintillation^{67,68,69}. Les propriétés de cette matrice en termes de conversion des rayons γ et de neutrons en lumière sont intéressantes⁶⁷, mais ne permettent pas de concurrencer des matériaux tels que le $LaBr_3:Ce$ couramment utilisé⁶⁸.

Dans un premier temps et afin de bien comprendre les propriétés structurales et spectroscopiques du GSAG:Ce, nous avons synthétisé ce composé à l'état de poudre micronique. Une synthèse par voie solide a été développée au laboratoire. En se basant sur les conditions de synthèse de YAG rappelées précédemment (paragraphe B.II.1), nous avons mélangé les précurseurs d'oxydes (Gd_2O_3 , Sc_2O_3 et Al_2O_3) en présence de fondants et avons effectué un chauffage à 1550°C sous atmosphère réductrice. Des traitements thermiques

^{††} http://ilm.univ-lyon1.fr/index.php?option=com_mipersonal&task=2&gui=312

longs (jusqu'à 72 heures) et répétés ont été nécessaires pour obtenir la phase GSAG, qui apparaît donc plus réfractaire que le YAG (qui, pour rappel, est obtenu après 5 hrs à 1500°C).

Une autre voie de synthèse a également été étudiée par Lucie Devys lors d'un séjour de quelques mois au Materials Research Laboratory (UCSB) dans le groupe de Ram Seshadri. Il s'agit d'une synthèse solide par voie micro-ondes. La synthèse par voie micro-ondes est développée depuis quelques années par ce groupe^{70,71}, tout en s'inspirant de travaux plus anciens^{72,73}. Elle consiste à introduire dans un four micro-onde ménager (typiquement 800 W, fonctionnant à 2.45 GHz) les poudres précurseurs. Le chauffage se base sur l'absorption des radiations micro-ondes par les matériaux précurseurs, ce qui induit que l'apport d'énergie thermique se fait directement au sein des réactifs. Cependant, comme à température ambiante les oxydes n'interagissent que faiblement avec les radiations micro-ondes, le chauffage est généralement initié en ajoutant un matériau susceptible (carbone ou carbure de silicium) qui convertit les micro-ondes en chaleur, même à température ambiante. Lorsque le mélange de précurseurs atteint une certaine température grâce à la chaleur générée par le susceptible, il est capable lui-aussi d'absorber les radiations micro-ondes. Le chauffage direct des poudres par micro-onde permet un chauffage plus homogène et plus rapide, conduisant à l'obtention de produits contenant moins de défauts grâce à la conversion efficace de l'énergie thermique. Il est également rapporté que le chauffage micro-onde de matériaux ayant des absorptions différentes entraîne des contraintes thermiques responsables de microfissures dans les poudres, favorisant le frittage⁷⁴. L'avantage de cette méthode est la réduction par plus de 90%⁷⁵ du temps de chauffage nécessaire à obtenir le produit.

Dans le cas de la synthèse du GSAG dopé Ce^{3+} , les poudres de Gd_2O_3 , Sc_2O_3 , Ce_2O_3 et Al_2O_3 ont été mélangées finement, en proportions stoechiométriques et en présence de fondants (5 % massique de BaF_2 et 0.5% NH_4F) et introduites dans un petit creuset en alumine. Ce dernier est placé dans un creuset en alumine, plus large, contenant 6.5 g de granules de carbone (Darco 12 to 20 mesh, Sigma-Aldrich). Ces creusets fermés par un couvercle en alumine sont placés dans un creuset isolant haute température, également en alumine. Le chauffage au four micro-onde a été effectué à 800 W pendant 18 min, conditions de synthèse précédemment optimisées pour la synthèse de la phase YAG:Ce⁷⁰. A la fin de la synthèse, la température, mesurée avec un thermomètre infrarouge, atteint 1600°C.

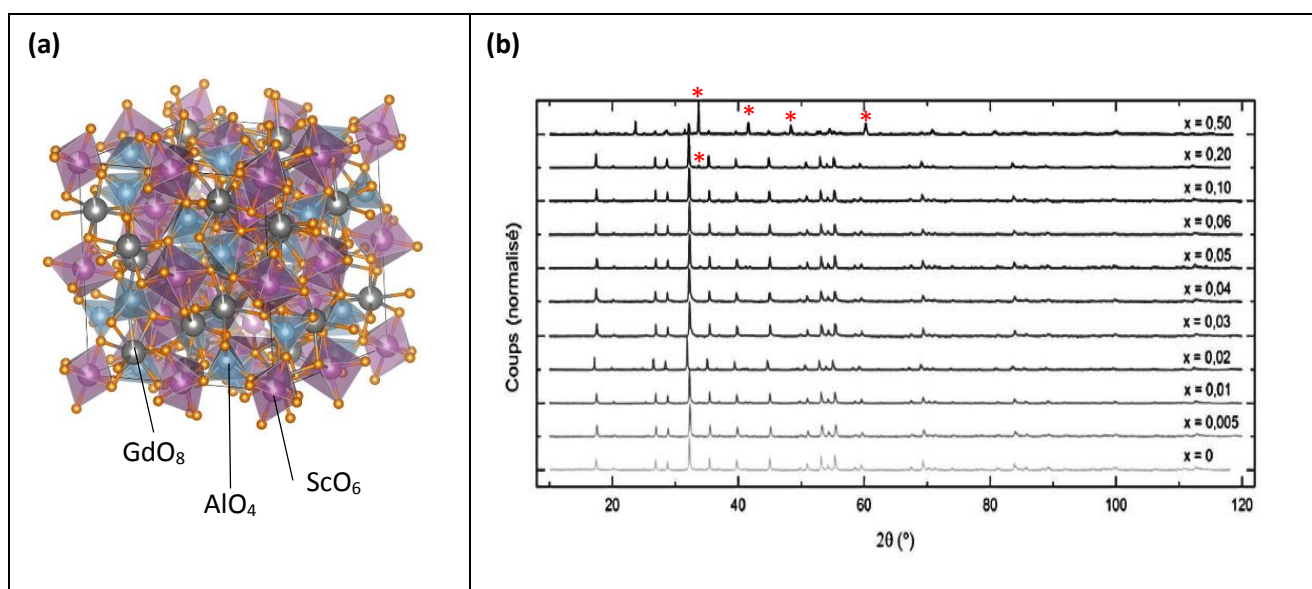


Figure 25. (a) Représentation par VESTA de la structure de la matrice de GSAG. Les atomes de scandium sont en site octaédrique (en violet), les Aluminium sont en site tétraédrique (en bleu) et les Gadolinium sont représentés par les sphères grises. (b) Diagrammes de diffraction de Rayons X ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) des phases $Gd_{3(1-x)}Ce_{3x}Sc_2Al_3O_{12}$, avec x variant de 0 à 0.5. Les étoiles * pointent les pics correspondant à la phase parasite $CeAlO_3$.

Des poudres de $Gd_{3(1-x)}Ce_{3x}Sc_2Al_3O_{12}$ avec un taux de dopage x en Ce^{3+} varié ont été synthétisées par la méthode micro-onde et caractérisées en diffraction des Rayons X (**Figure 25b**). Pour des taux de dopage en Ce^{3+} compris entre $x = 0$ et $x = 0.1$, la solution solide homogène GSAG:Ce est obtenue. Pour les taux de dopage de $x = 0.2$ et $x = 0.5$, on détecte la phase $CeAlO_3$ en plus du GSAG. La limite d'incorporation du cérium dans la phase GSAG se situe donc entre $x = 0.1$ et $x = 0.2$.

Afin d'affiner la limite de solubilité du Ce^{3+} dans la phase GSAG, l'évolution du paramètre de maille, déterminé par l'étude de la position des pics de diffraction, a été tracée (**Figure 26a**). Pour $x = 0$ à 0.1 , l'évolution linéaire du paramètre de maille traduit la bonne incorporation du Ce^{3+} , en accord avec la loi de Vegard. Pour les phases dopées à $x = 0.2$ et $x = 0.5$, le paramètre de la phase $Gd_{3(1-x)}Ce_{3x}Sc_2Al_3O_{12}$ reste constant. L'intersection de ces deux droites donne la limite de solubilité du cérium dans la phase GSAG, à savoir $x = 0.13$, soit 13 mol%. Cette valeur est plus de quatre fois supérieure à celle du YAG.

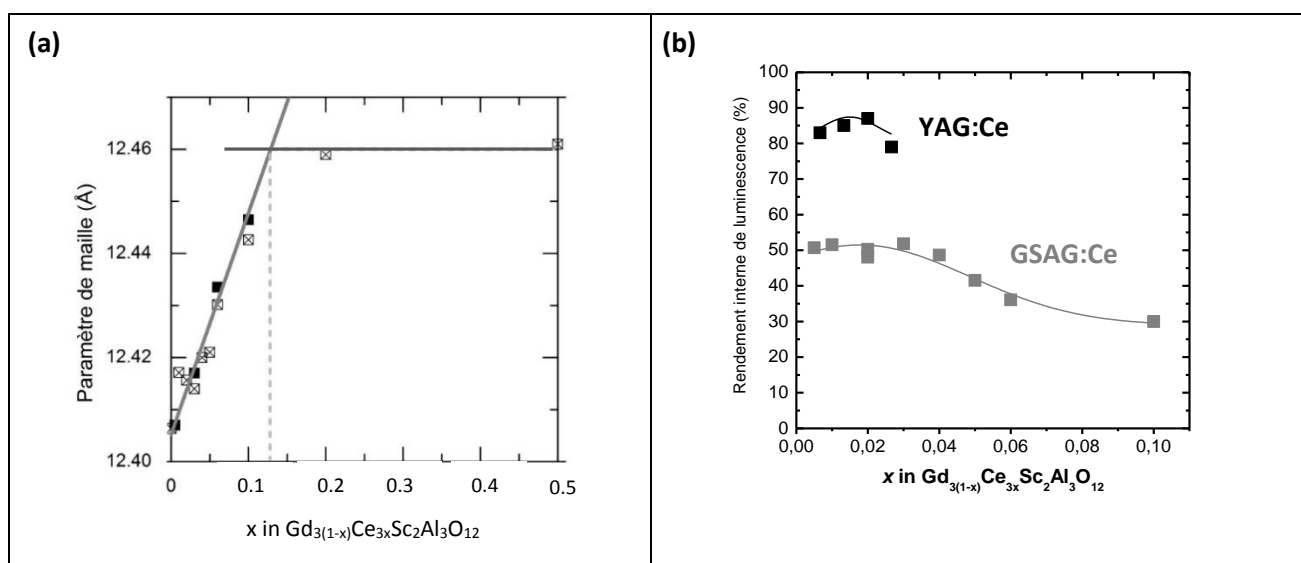


Figure 26. (a) Evolution du paramètre de maille et (b) du rendement interne de luminescence des phases $Gd_{3(1-x)}Ce_{3x}Sc_2Al_3O_{12}$ (carrés) et $Y_{3(1-x)}Ce_{3x}Al_5O_{12}$ (triangles) en fonction de x , taux de dopage en Ce^{3+} .

Le développement d'une synthèse par voie solide assistée par micro-ondes nous a permis d'élaborer la solution solide homogène $Gd_{3(1-x)}Ce_{3x}Sc_2Al_3O_{12}$, avec différents taux d'ions cérium. Nous avons montré que le taux d'incorporation des ions Ce^{3+} dans cette matrice ($x = 0.13$, soit 13 mol%) est bien supérieur à celui obtenu dans la matrice YAG ($x = 0.03$, soit 3 mol%), ce qui s'explique par des rayons ioniques plus proches dans le cas de Gd^{3+} et Ce^{3+} que dans le cas de Y^{3+} et Ce^{3+} .

Les propriétés spectroscopiques (spectres d'excitation et d'émission) du GSAG:Ce ne diffèrent pas beaucoup de celles du YAG:Ce. Par contre, le rendement de luminescence du GSAG:Ce, mesuré en sphère intégrante pour une excitation à 457 nm et une émission comprise entre 480 et 700 nm, est plus faible que celui du YAG:Ce (**Figure 26b**). Comme je l'ai mentionné au paragraphe B.II.1, le rendement de luminescence élevé du YAG:Ce serait dû à la rigidité du réseau⁵³. Dans le cas du GSAG, on peut penser que le réseau est moins rigide puisque la maille, plus lâche, permet d'incorporer plus de Ce^{3+} . Un affinement Rietveld de diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur synchrotron serait nécessaire pour mesurer les paramètres de déplacement atomique et donc à la rigidité du réseau GSAG et confirmer l'hypothèse ci-dessus.

On sent bien ici qu'il est difficile de concilier haut rendement de luminescence et forte incorporation des ions Ce^{3+} dans le réseau cristallin. Néanmoins, pour l'application « éclairage », le paramètre clé est le nombre de

photons émis $N_{émis}$, c'est-à-dire le nombre de photons absorbés N_{abs} multiplié par le rendement de luminescence ρ :

$$N_{émis} = \rho N_{abs}$$

Le nombre de photons absorbés N_{abs} peut s'exprimer de la manière suivante :

$$N_{abs} = N_{incident} - N_{transmis}$$

$$N_{abs} \sim I_0 - I_{transmis}$$

$$N_{abs} \sim I_0 - I_0 \exp\left(-\frac{\sigma l}{N_{Ce \text{ par } cm^3}}\right)$$

$$N_{abs} \sim I_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{x N_A d l}{M}\right)\right)$$

Avec N_A , le nombre d'Avogadro, d la densité du matériau, l son épaisseur et M sa masse molaire. Pour des couches de faible épaisseur, on peut faire un développement limité et considérer que N_{abs} est directement proportionnel à la quantité de Ce^{3+} x . Ainsi :

$$N_{émis} \propto \rho x$$

En utilisant le matériau GSAG dopé à 10 mol% en Ce ($x = 0.1$ et $\rho = 30\%$), on s'attend donc à obtenir ~30% de luminescence de plus qu'en utilisant le YAG dopé à 3 mol% ($x = 0.03$ et $\rho = 75\%$).

Grâce à sa capacité à incorporer jusqu'à 13% d'ions Ce^{3+} et à ses propriétés spectroscopiques satisfaisantes, le matériau GSAG:Ce semble prometteur pour l'élaboration de couches luminescentes pour la fabrication de diodes blanches.

B.II.6. Nanoparticules de GSAG dopées Ce^{3+}

Toujours dans le contexte de l'élaboration de couches minces transparentes pour l'éclairage blanc (**Figure 16b**), nous avons cherché à synthétiser de nanoparticules de GSAG:Ce. Une synthèse glycothermale développée pour le YAG a été adaptée en utilisant comme précurseurs l'acétate de scandium et l'acétate de gadolinium et en conservant les paramètres de pression et de température déterminés pour le YAG.

L'analyse par Diffraction des Rayons X de la poudre obtenue montre l'obtention de la phase GSAG attendue (**Figure 27a**). Les clichés MET (**Figure 27b et c**) révèlent la présence de particules nanométriques, constituées de nombreux grains primaires d'une taille très petite (~1 nm). Cependant, bien que les résultats structuraux soient encourageants, les nombreux efforts pour observer la luminescence de ces particules sous excitation bleue sont restés vains, que l'échantillon soit dopé par 2 mol% ou 13 mol% de Ce^{3+} . Au vu de la structure très poreuse de ces nanoparticules (**Figure 27c**), il est fortement probable que les transitions non radiatives soient largement prépondérantes.

A l'heure actuelle, cette luminescence n'a pu être observée qu'après un recuit de ces nanoparticules à 1550°C pendant 12 heures sous air, recuit induisant le frittage de ces particules.

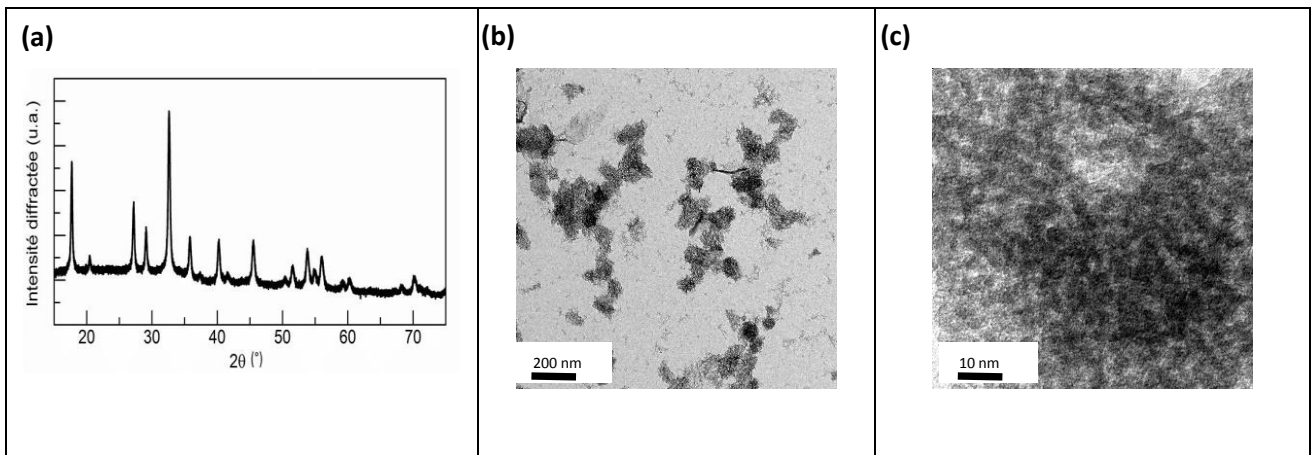


Figure 27. (a) Diagramme de diffraction des rayons X de la phase GSAG obtenue par synthèse glycothermale. (b) et (c) Clichés MET des particules de GSAG

Ainsi, nous avons été capables de synthétiser des nanoparticules de GSAG:Ce grâce à une méthode glycothermale. Pour rendre ces particules luminescentes, un recuit thermique à haute température (>1500°C) est cependant nécessaire. Cette température élevée s'explique par le caractère très réfractaire du matériau. Elle pose une question importante : la méthode de recuit protégée, mise en place pour améliorer la cristallinité du matériau tout en préservant son caractère nanométrique, pourra-t-elle être appliquée ? La température maximale de recuit avec cette méthode est de 1000°C car au-delà la silice cristallise et ne peut plus être dissoute. Une autre approche consistera à modifier la synthèse glycothermale pour favoriser la cristallisation des nanoparticules de GSAG.

B.III. Conclusions

Disposer de nanoparticules d'oxyde dopées luminescentes performantes est un réel challenge car le passage de l'état micronique à l'état nanométrique implique souvent l'apparition de défauts, entraînant une diminution du rendement quantique de luminescence de ces particules. A travers l'exemple des nanoparticules de $YVO_4:Yb,Er$, de $YAG:Ce$ et de $GSAG:Ce$, nous venons de voir pourquoi ces nanoparticules sont moins efficaces que leur équivalent micronique et comment il est possible de maximiser leurs performances optiques tout en préservant leur taille. Malgré ces optimisations, le rôle de l'environnement des nanoparticules (généralement de plus bas indice que l'indice du matériau lui-même) est primordial et limite les performances de ces nanoparticules (pour des tailles < 80 nm d'après [61]).

Comme cela a été rappelé tout au long de cette partie, les nanoparticules dopées par des ions lanthanides présentent des applications potentielles dans divers domaines (biologie, sondes locales, éclairage, etc). Pour répondre à la problématique visée (**Figure 1**), nous avons étudié la mise en forme de ces nanoparticules pour préparer des films luminescents de quelques microns d'épaisseur, dont la transparence est contrôlée. Cette thématique fera l'objet de la partie C.

Partie C

Films luminescents et transparents à base de nanoparticules

Pour élaborer des films luminescents à base de nanoparticules, deux stratégies sont envisageables :

- (1) la première est l'incorporation de nanoparticules dans une matrice polymère ou sol-gel qui sera ensuite déposée en film par des techniques classiques de dépôt (spin-coating, dip-coating etc). Bien que couramment employée, cette méthode présente quelques inconvénients. Tout d'abord, elle nécessite la compatibilité et la miscibilité du solvant contenant les précurseurs du sol-gel (ou du polymère) et du solvant dans lequel les nanoparticules sont dispersées. Ensuite, cette technique induit la dilution des émetteurs dans la couche, ce qui contribue à réduire l'absorption de la couche. Comme les émetteurs (ions lanthanides) ont des sections efficaces d'absorption relativement faibles, les couches seront peu absorbantes. Et ceci est d'autant plus critique que les techniques de dépôt précédemment citées ne permettent pas de faire des couches très épaisses. Malgré plusieurs dépôts successifs, l'épaisseur des couches sol-gel déposées par spin-coating est généralement limitée autour de 1 micron.
- (2) l'autre stratégie consiste à élaborer des couches exclusivement composées par les luminophores. Dans ce cas, il faut développer une technique de dépôt pour obtenir des épaisseurs de couches transparentes d'épaisseur supérieure à 1 μm .

Dans un premier temps et dans le contexte de l'élaboration de couches de YAG:Ce transparentes pour la formation de diodes blanches (problématique exposée au paragraphe B.II.2), nous avons utilisé une technique classique, qui consiste à disperser des particules de YAG:Ce dans un sol de TiO_2 . Grâce à la bonne stabilité colloïdale des particules dans l'éthanol et à la présence d'éthanol dans la composition du sol de TiO_2 , nous avons réalisé par spin-coating un film composite transparent avec une proportion volumique de nanoparticules relativement importante (68%). Cependant, ce film n'émettait que très peu de lumière jaune, à cause du nombre limité de nanoparticules de YAG:Ce dans le volume excité (épaisseur du film ~ 100 nm) et d'autre part par la section efficace d'absorption des ions Ce^{3+} ($\sim 6 \cdot 10^{-19}$ cm^2) qui, bien que les transitions électroniques considérées soient de nature permise par les règles de sélection (transitions interconfigurationnelles du Ce^{3+} , 4f-5d), reste relativement faible par rapport à des composés moléculaires. D'autre part, la technique de dépôt considérée (spin-coating d'un sol-gel) ne permet pas de déposer des films épais (typiquement 100 nm pour le sol utilisé). Un dépôt multi-couche a été envisagé mais il reste limité à quelques couches car des fissures d'une longueur micrométrique surviennent rapidement, rendant le film diffusant.

Nous avons donc dû repenser l'élaboration des couches pour obtenir des couches plus épaisses, tout en gardant une bonne transparence. Pour cela, nous avons considéré la deuxième stratégie et développé une technique originale et peu employée, basée sur la pulvérisation de nanoparticules en suspension. Dans cette partie, je vais présenter cette technique de dépôt, puis je présenterai les études optiques effectuées visant à comprendre et contrôler la propagation et l'extraction de la lumière.

C. I. Dépôt par pulvérisation de nanoparticules : contrôle de la transparence

Publication : 76

Etudiant associé : Blaise Fleury (thèse : 2009-2013)

Le principe de cette méthode consiste à incorporer dans un pistolet à air comprimé (Paasche Talon) la solution de nanoparticules à déposer (**Figure 28a**). En actionnant le pistolet, la solution de nanoparticules est pulvérisée sur un substrat préalablement chauffé. Les avantages de cette méthode sont nombreux : elle permet d'élaborer des couches de nanoparticules d'épaisseur variée (typiquement de 200 nm à quelques microns),

sur des substrats variés (Si, verre etc) et sans perte de matière^{††}. Elle est peu décrite dans la littérature, mais récemment on note un regain d'intérêt pour cette technique grâce notamment à sa simplicité de mise en œuvre⁷⁷. Par exemple, les travaux de J. Halme *et al.* montrent la possibilité de faire des couches de TiO₂ de 20 microns d'épaisseur, sans fissures⁷⁸. Cependant, aucune publication ne s'attarde sur l'état de transparence des couches, paramètre-clé que nous souhaitons maîtriser.

Comme la méthode est peu utilisée, de nombreux paramètres expérimentaux (flux d'air comprimé, température du substrat, nature du substrat etc) doivent être explorés pour trouver les conditions de dépôt adaptées à l'obtention de couches transparentes. Pour cela, nous avons tout d'abord travaillé sur un système modèle, à savoir des nanoparticules commerciales de TiO₂ Millenium dispersées dans l'eau. Leur avantage est qu'elles présentent une forme sphérique, une taille centrée sur 50 nm avec une faible dispersion (± 5 nm) et une très bonne stabilité colloïdale caractérisée par un potentiel zeta de + 62 mV.

En contrôlant la température du substrat (proche de la température d'évaporation du solvant dans lequel sont dispersées les nanoparticules), en fixant une distance entre le substrat et le pistolet de ~ 20 cm, en fixant un flux d'air à 100 mL/s et en utilisant des solutions de concentration ~ 20 g/L, nous avons réussi à obtenir des couches homogènes. L'épaisseur de ces couches varie linéairement en fonction du volume de solution colloïdale déposée (**Figure 28b**). Pour des épaisseurs inférieures à 3 microns, les films ne présentent pas de fissures ; mais au-delà de 3 microns, des fissures dans le volume des films sont observées, probablement dues à des effets capillaires.

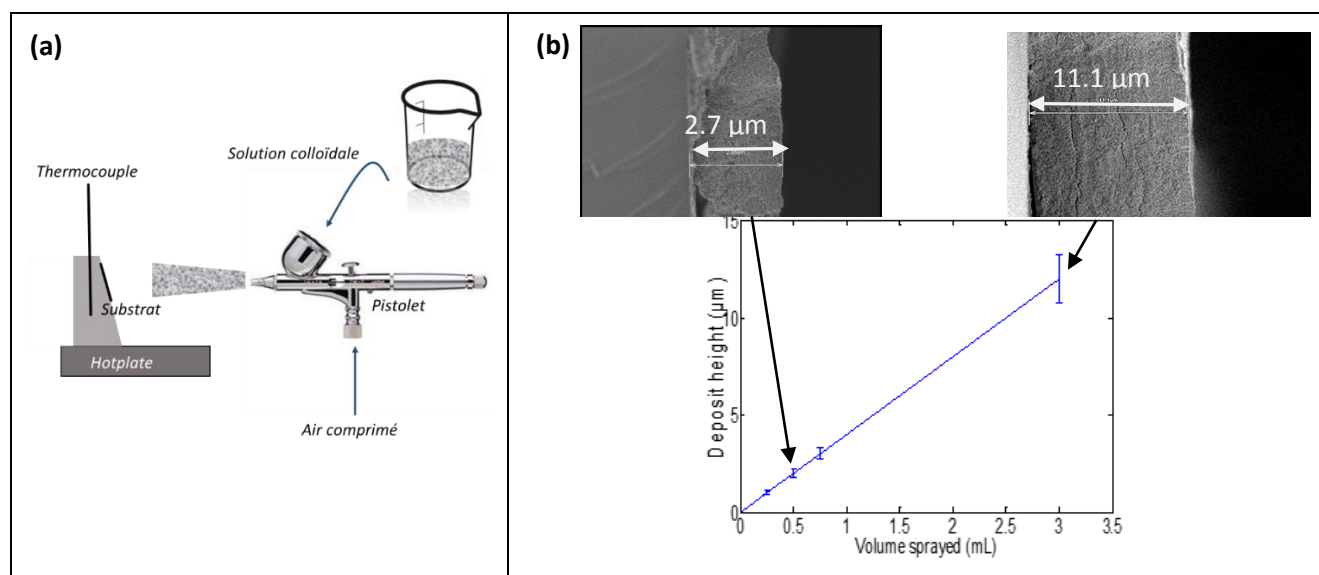


Figure 28. (a) Schéma de principe de la technique de pulvérisation de nanoparticules en suspension. (b) Evolution de l'épaisseur des couches en fonction du volume de solution colloïdale déposée et Clichés MEB de tranches de couches de 2 et 11 microns.

Après de premiers résultats encourageants quant à l'homogénéité des couches et la reproductibilité, nous nous sommes rendu compte que toutes les couches ainsi préparées étaient opaques. Cette diffusion peut avoir deux origines : elle peut être volumique (à cause de la différence de réfraction entre les nanoparticules et le milieu environnant, à savoir l'air dans ce cas) ou surfacique. Or, comme deux couches de nanoparticules de TiO₂ d'épaisseur différentes (1 et 2 μm) présentent le même spectre de transmission, nous avons émis l'hypothèse d'une diffusion de surface, c'est-à-dire une diffusion due à une rugosité de surface. Afin de confirmer cette hypothèse et ainsi limiter cette diffusion, nous avons étudié le mode de formation des films.

^{††} Cette affirmation est vraie si on pulvérise une solution colloïdale sur un large substrat et en utilisant un pistolet automatisé. Pour nos expériences, le substrat est petit (typiquement 2.5 x 2.5 cm²) et il est difficile de contrôler parfaitement la direction du brouillard de nanoparticules.

La **Figure 29a** montre l'image optique d'une seule goutte pulvérisée et séchée, ainsi que son profil de hauteur mesuré au profilomètre. Une forte variation de hauteur existe au sein de cette goutte : les nanoparticules sont agglomérées sur l'extérieur et forment un anneau tandis que le centre de la goutte ne contient quasiment pas de particules. Cet effet est connu sous le nom de « tache de café » (« coffee ring effect ») et a été principalement étudié dans le contexte du séchage de gouttes contenant des particules microniques^{79,80,81}. Ce phénomène s'explique par le fait que, lors du séchage d'une goutte, les bords de la goutte ne sont pas totalement libres et se trouvent souvent fixés sur le substrat par des défauts de surface. Il existe alors un flux de particules partant du centre vers les bords de la goutte et conduisant à la formation de cet anneau. En pulvérisant plusieurs gouttes (**Figure 29b**), les anneaux se superposent, induisant une forte rugosité de surface.

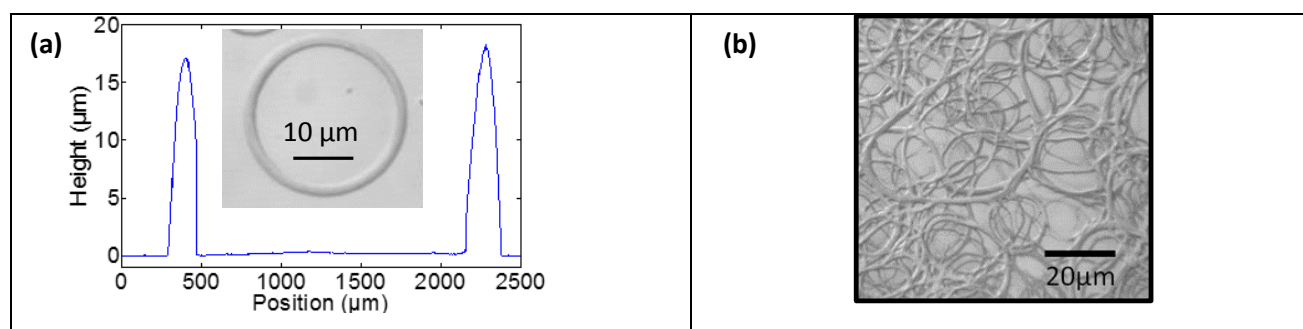


Figure 29. (a) Image optique d'une goutte de solution pulvérisée séchée et son profil de hauteur mesuré au profilomètre (Dektak 150). (b) Image optique de quelques gouttes pulvérisées.

Dans une récente publication, P. Yunker *et al.* proposent une méthode pour supprimer cet effet « tache de café »⁸⁰ : il s'agit d'utiliser des gouttes contenant des particules anisotropes. En effet, la forme de ces particules déforment l'interface eau/air et induisent de fortes interactions capillaires attractives entre les particules. Celles-ci deviennent moins mobiles et ne sont plus entraînées vers le bord de la goutte lors du séchage, conduisant à une répartition des particules beaucoup plus homogène.

En se basant sur les résultats de P. Yunker *et al.*, nous avons déstabilisé la solution colloïdale initialement utilisée pour former des agrégats de particules de TiO₂ et ainsi limiter la mobilité des particules lors du séchage de la goutte. La solution de TiO₂ initiale (très stable, potentiel zéta $\zeta = +62$ mV) a été dialysée contre de l'eau pure. Lors de cette dialyse, les contre-ions présents dans la solution pour la stabiliser sont éliminés et à mesure que la dialyse progresse, la solution devient de moins en moins stable. La dialyse est suivie par des mesures de conductivité (C) et de diffusion dynamique de la lumière pour déterminer la taille des particules en suspension (**Figure 30 a,b,c**).

La pulvérisation d'une goutte de ces différentes solutions (**Figure 30 d,e,f**) met en évidence les différences de morphologie de la goutte, à l'instar des résultats de P. Yunker. La goutte séchée obtenue en pulvérisant une solution dans laquelle les nanoparticules sont agrégées conduit à la formation d'une goutte homogène. Le film de 2 microns d'épaisseur obtenu à partir de cette solution présente une transparence beaucoup plus importante que les films de même épaisseur issus de solution colloïdale stable (**Figure 30 g,h,i**). Ceci s'explique par une rugosité de surface moindre dans le cas de la pulvérisation d'une solution colloïdale déstabilisée (**Figure 30 j,k**).

La conclusion de cette étude est plutôt contre-intuitive : plus une solution colloïdale de nanoparticules est déstabilisée, plus elle conduit à la formation de films transparents. Cependant ces résultats s'expliquent par l'étude du séchage de gouttes sur un substrat et est cohérente avec les résultats précédents obtenus en utilisant des systèmes microniques⁸⁰.

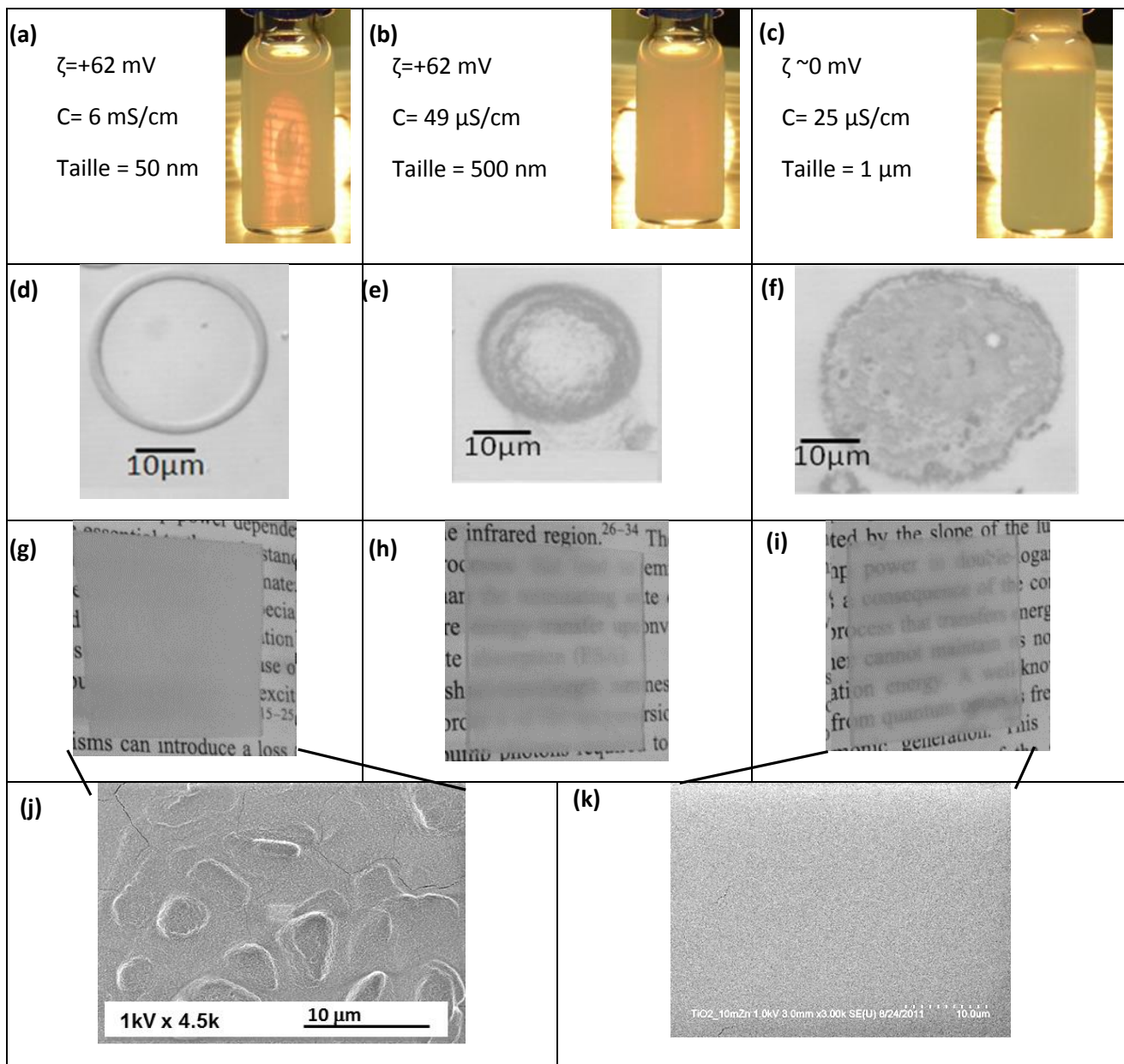


Figure 30. (a,b,c) Photos des solutions colloïdales utilisées pour la pulvérisation. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont indiquées. (d,e,f) Images optiques des gouttes obtenues en pulvérisant une goutte de solutions. (g,h,i) Photos des films de 2 μ m d'épaisseur, placés sur à 2 cm au-dessus d'un texte pour évaluer leur transparence. (j,k) Images MEB de la surface des films issus de la pulvérisation de la solution stable et de la solution instable. On note une forte rugosité de surface dans le cadre de la pulvérisation d'une solution stable.

Cette conclusion pose la question de l'homogénéité du dépôt : s'il est essentiel d'utiliser des solutions colloïdales non stabilisées pour obtenir des couches dont la transparence est satisfaisante, l'utilisation de telles solutions complique la pulvérisation car, au cours du dépôt, les particules vont avoir tendance à précipiter et à sédimenter au fond du réservoir. On peut s'attendre à une variation de la concentration en nanoparticules dans le brouillard de pulvérisation au cours du dépôt. Concernant la pulvérisation de nanoparticules (taille <100 nm) avec nos conditions de dépôt (temps de dépôt typique : 15 min), nous n'avons pas remarqué de variation de concentration ni d'effet sur l'homogénéité des couches. Par contre, lors du dépôt de particules plus grosses (taille moyenne \sim 300 nm) qui précipitent rapidement, la pulvérisation devient plus délicate.

Après avoir développé la méthode de pulvérisation en utilisant des particules modèles de TiO_2 , nous l'avons appliquée à des nanoparticules luminescentes, à savoir :

- des nanoparticules de $\text{YAG}:\text{Ce}^{51}$ (pour les applications de diodes blanches) (**Figure 31a**),
- des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}^{31}$ (pour des applications en *head-up displays*) (**Figure 31b**)
- et des particules de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ (**Figure 31c**).

Des couches transparentes de $5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur à base de nanoparticules de $\text{YAG}:\text{Ce}$ (de $60\ \text{nm}$ de diamètre) ont pu être obtenues. Ces couches présentent une certaine porosité, due à l'empilement de nanoparticules. Si cette porosité est remplie d'eau et non d'air, on observe une amélioration de la transparence de la couche. Il y a donc ici une diffusion volumique. Afin de combler la porosité des couches de manière plus durable, il pourrait être envisagé d'imprégner un sol de haut indice qui condenserait dans les pores.

Dans le cas des particules d' $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}$ et d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, des couches transparentes ont également été obtenues. La transparence peut être jugée sur ces photographies par la présence d'une lampe derrière la couche d' $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}$ et par le texte placé $2\ \text{cm}$ en dessous de la couche d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$.

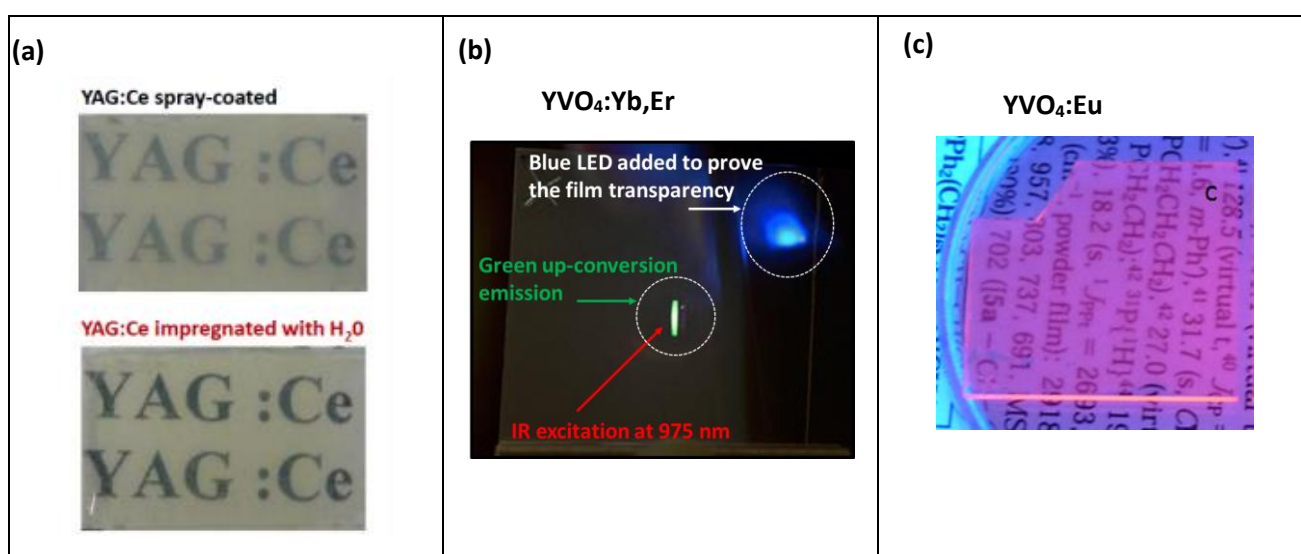


Figure 31. (a) Couche de nanoparticules de $\text{YAG}:\text{Ce}$ ($60\ \text{nm}$) déposées par pulvérisation, sur un substrat de verre (épaisseur : $5\ \mu\text{m}$). La porosité de la couche est remplie d'air mais peut également être remplie d'eau pour diminuer la différence d'indice de réfraction et accentuer la transparence. Un texte a été placé sous le verre pour évaluer la transparence des couches. (b) Couche de nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}$ émettant par up-conversion, sous excitation $980\ \text{nm}$ (épaisseur : $0.5\ \mu\text{m}$). La transparence de la couche est mise en évidence par le fait que l'on peut voir une diode placée $8\ \text{cm}$ derrière la couche. (c) Couche de nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ ($40\ \text{nm}$) d'une épaisseur de $2.5\ \mu\text{m}$, sous excitation $280\ \text{nm}$.

Nous venons de montrer qu'il est donc possible d'élaborer des couches transparentes uniquement constituées de nanoparticules luminescentes grâce à la technique de la pulvérisation de solutions colloïdales. Nous avons vu, dans le cadre de couches à base de luminophores moléculaires (partie A), qu'un travail doit être fait pour extraire la lumière de couches transparentes et augmenter le rendement externe de ces couches, c'est-à-dire leur brillance. Une étude de la brillance de couches à base de nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ fait l'objet du paragraphe suivant.

C. II. Couches de nanoparticules d'YVO₄:Eu : optimisation de leur rendement externe ou brillance

Publication : 82

Etudiant associé : Blaise Fleury (thèse : 2009-2013)

Nous avons cherché à identifier quels sont les paramètres-clés pour obtenir des couches luminescentes d'YVO₄:Eu les plus brillantes possible, pour une absorption donnée. Pour cela, nous avons élaboré des films par la méthode de pulvérisation de particules, en considérant trois types de particules d'YVO₄:Eu présentant des rendements internes de luminescence différents. A cause de la nature différente de ces particules (taille, stabilité colloïdale en solution), nous avons observé que les films obtenus, bien que d'une épaisseur similaire, présentaient une transparence différente. Comme la brillance de ces films est dépendante du rendement interne des nanoparticules choisies mais également de la diffusion des films, nous avons effectué une analyse détaillée afin de quantifier l'impact des différents paramètres impliqués dans la brillance des couches. Cette analyse est présentée ci-après.

C.II.1. Présentation des émetteurs et morphologie des couches

La synthèse de nanoparticules d'YVO₄:Eu a été développée au laboratoire PMC dans le cadre de la thèse d'Arnaud Huignard⁴¹. Ces particules, synthétisées par coprécipitation dans l'eau à température ambiante, ont une taille moyenne de 40 nm de diamètre. Elles forment une solution colloïdale relativement instable et peuvent être stabilisées par l'ajout d'un polymère tel que l'acide polyacrylique (PAA). Le rendement interne de luminescence de ces nanoparticules est de $\rho_{\text{int}}=8\%$ à cause de la porosité de ces particules formées de grains primaires de ~ 6 nm^{83,84}. Ces nanoparticules sont appelées « nanoparticules brutes » (**Figure 32a**).

Comme cela a été détaillé dans la thèse de G. Mialon⁴⁵ et au paragraphe B.I.1, ces nanoparticules peuvent être recuites dans la silice afin d'améliorer leur rendement de luminescence ($\rho_{\text{int}}=40\%$ au maximum) (**Figure 32b**). Enfin, comme ces nanoparticules, même recuites présentent un rendement de luminescence inférieur au matériau massif ($\rho_{\text{int}}=68\%$), des particules plus grosses ont également été considérées pour cette étude. Il s'agit de particules d'YVO₄:Eu issues du broyage mécanique de poudre d'YVO₄:Eu micronique élaborée à 1200°C. Ce broyage, effectué en milieu liquide (solvant : diéthylène glycol), permet d'obtenir des particules d'YVO₄:Eu, relativement polydisperses (taille moyenne évaluée à 300 nm), dispersées dans l'éthanol (**Figure 32c**).

Ces différents types de particules ont été pulvérisés sur des substrats de verre dans les conditions exposées précédemment (paragraphe C.I.)^{§§}. Les films ainsi obtenus présentent une transparence variable (**Figure 32 d, e, f**), malgré des épaisseurs comparables (**Figure 32 g, h,i**). Cela s'explique par des stabilités colloïdales des solutions initiales et des tailles de particules différentes.

^{§§} A noter que les particules brutes n'ont pas été stabilisées en solution par le PAA afin d'obtenir les couches les plus transparentes possibles

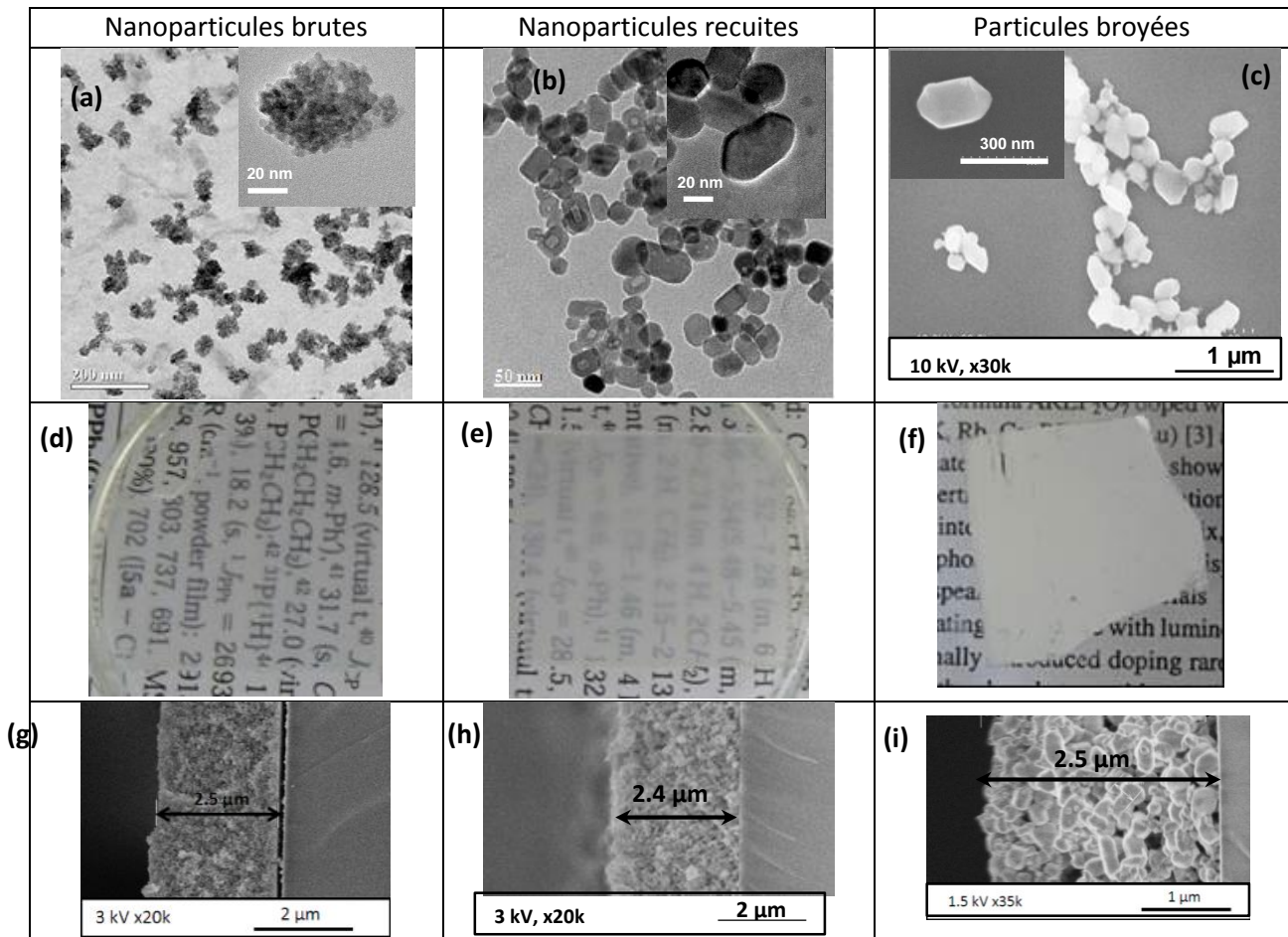


Figure 32. Images de MET (a-b) et de MEB (c) des différentes particules d'YVO₄. (d-f) Photographies des films obtenus par pulvérisation de ces différentes particules. Tous les films ont été placés à 2 cm d'une feuille de papier pour mieux visualiser leur caractère diffusant. (g-i) Les films ont été coupés pour observer leur tranche et mesurer leur épaisseur.

C.II.2. Brillance des couches d'YVO₄:Eu

Sous excitation à 280 nm, qui est la longueur d'onde appropriée pour exciter les groupements vanadates qui transfèrent ensuite leur énergie aux ions Eu³⁺, les films issus des différents types de particules d'YVO₄:Eu présentent des brillances différentes. Les intensités de luminescence de ces différentes couches sont reportées sous forme de carrés vides sur la **Figure 33**. Sur cette figure sont également intégrées les photographies de ces couches sous excitation 280 nm⁸².

Afin de comparer les propriétés optiques de ces films, nous avons identifié quatre facteurs qui influencent la brillance des films : le taux d'absorption, le rendement interne des particules utilisées (ρ_{int}), les effets diélectriques et le facteur d'extraction. Ces quatre facteurs sont représentés sous forme de barres sur l'histogramme (**Figure 33**).

Concernant le taux d'absorption : celui-ci est considéré comme constant pour tous ces films. En effet, pour une excitation à 280 nm, le faisceau incident est totalement absorbé par des films de 2.5 μm, même en tenant compte d'une certaine porosité. En effet, à cette longueur d'onde, la section efficace d'absorption des groupements vanadates étant de $\sigma_{280}=10^{-17}$ cm², le faisceau exciteur est totalement absorbé sur une épaisseur inférieure à 500 nm.

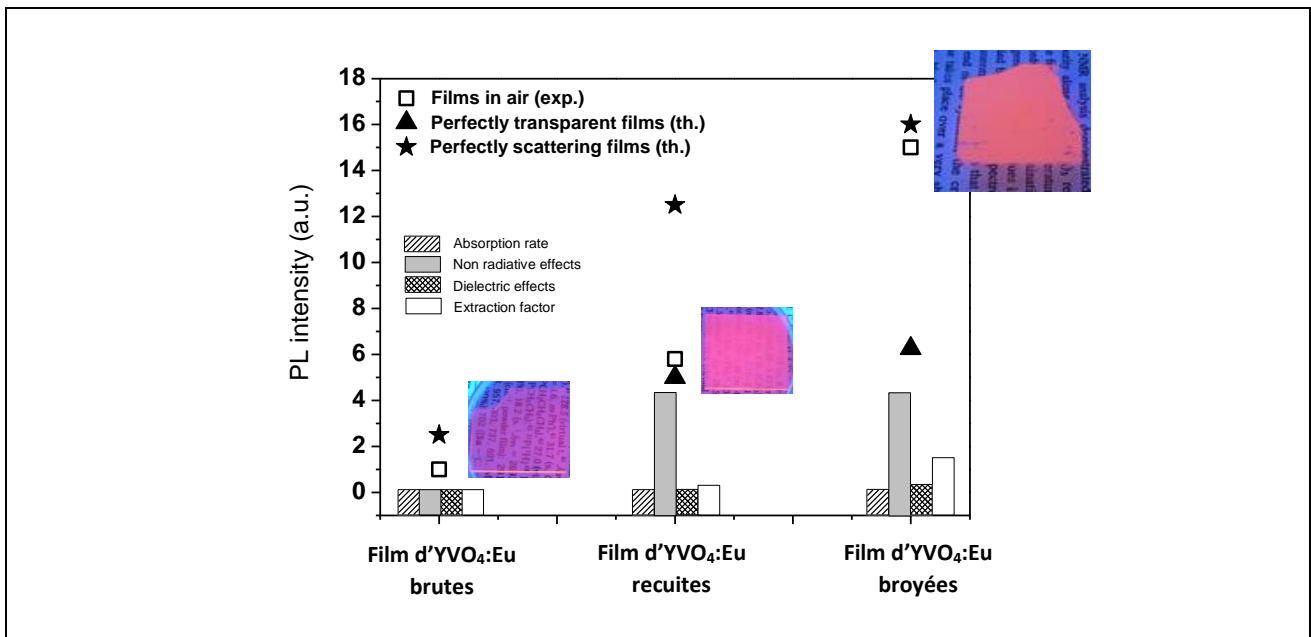


Figure 33. Evolution de l'intensité de luminescence des films d'YVO₄:Eu excités à 280 nm. Carrés vides : valeurs expérimentales de l'intensité de luminescence des films obtenus avec les différents types de particules d'YVO₄:Eu (nanoparticules brutes / nanoparticules recuites / particules broyées). Triangles : valeurs théoriques de l'intensité de luminescence des films si ces films étaient parfaitement transparents. Etoiles : valeurs théoriques de l'intensité de luminescence des films si ces films étaient parfaitement opaques.

Entre le film élaboré à partir de nanoparticules brutes ($\rho_{int} = 8\%$) et celui élaboré à partir de nanoparticules recuites ($\rho_{int} = 40\%$), l'intensité de luminescence varie d'un facteur 5.8. La différence de rendement interne de luminescence des nanoparticules dû à la réduction des effets non radiatifs par le recuit explique une variation d'un facteur 5 (= 40/8). L'autre différence entre ces deux films est la part de la diffusion : celle-ci est responsable d'une augmentation d'un facteur 1.2 (= 5.8/5) dans le cas du film composé de nanoparticules recuites, plus diffusant.

Une différence d'intensité d'un facteur 15 existe entre un film de nanoparticules brutes et un film de particules broyées. Cela peut être décomposé ainsi : un facteur 5 dû à la diminution des effets non radiatifs par le recuit, un facteur pour prendre en compte l'effet diélectrique entre les nanoparticules et les particules broyées (plus grosses) et le reste correspondant au facteur d'extraction, dû à la diffusion. Afin de quantifier l'effet de l'environnement diélectrique, des mesures de durée de vie du niveau ⁵D₀ de l'Eu³⁺ ont été effectuées sur les films de nanoparticules brutes et de particules broyées (issues d'un traitement thermique à 1200°C) (**Figure 24b**). Ces particules broyées, de taille moyenne 300 nm, ne présentent par la même durée de vie (0.89 ms) que des particules identiques non broyées (0.63 ms), ce qui semble indiquer que l'environnement de ces particules influe sur les propriétés spectroscopiques des ions dopants, même à cette taille. Comme discuté au paragraphe B.II.3, l'influence de l'environnement diélectrique sur les propriétés spectroscopiques des ions dopants a été démontrée pour de petites particules (jusqu'à 80 nm⁶¹). Cependant, la limite ne doit pas être franche mais il est probable que l'effet de l'environnement décroisse lorsque la taille augmente. Pour compléter et affiner cette étude, il faudrait disposer de particules très bien triées en taille. Cette étude nous a conduits à quantifier l'effet de l'environnement diélectrique par un facteur 1.25 et à en déduire un facteur d'extraction de 2.4 (= 15/(5*1.25)) (**Figure 33**)⁸².

Pour compléter cette étude, nous avons également considéré le cas où l'absorption du faisceau exciteur par les films n'était pas complète. Ainsi, si on excite ces mêmes films à 466 nm, c'est-à-dire dans une transition

de l'Eu³⁺ avec une section efficace d'absorption beaucoup plus faible ($\sigma_{466}=1.4 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$), seule une faible proportion de la lumière excitatrice est absorbée. L'intensité de luminescence des films, normalisée par le rendement interne des particules, est présentée sur la **Figure 34** en fonction de la transparence des films. Dans cette étude, nous avons fait varier la transparence des films en remplissant les pores par des liquides d'indice de réfraction varié (eau, $n=1.33$ et xylène, $n=1.5$). De fortes variations d'intensité de luminescence, attribuées à la diffusion, sont observées, allant jusqu'à un facteur 30. Plus la couche est diffusante, plus le trajet optique de la lumière excitatrice est allongé, permettant d'exciter un plus grand nombre d'espèces luminescentes et augmentant ainsi très significativement la brillance de la couche⁸².

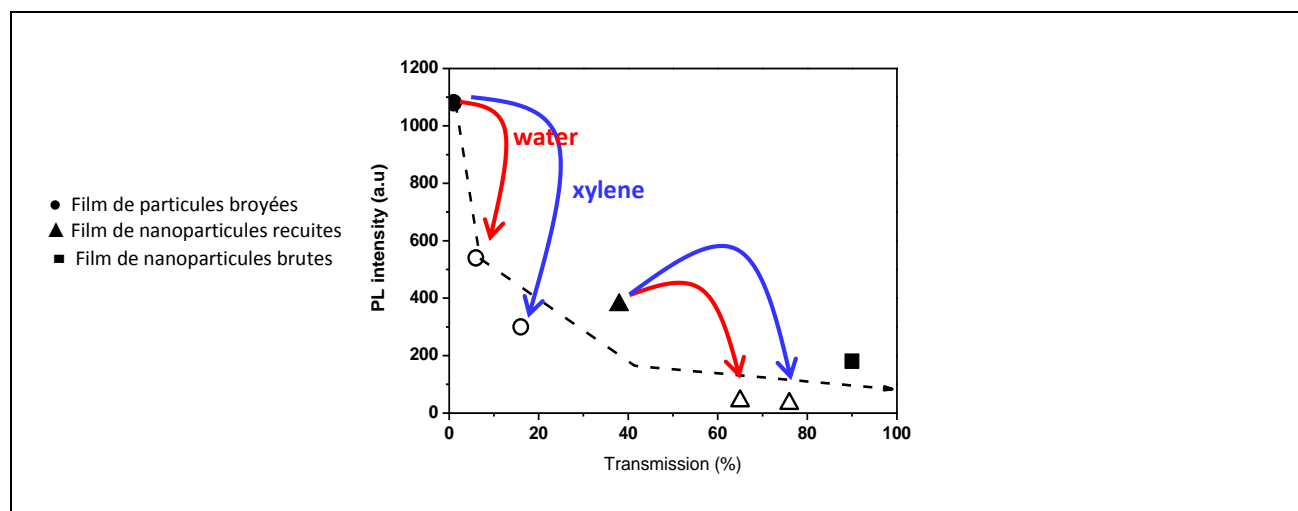


Figure 34. Evolution de l'intensité de luminescence des films d'YVO₄:Eu excités à 466 nm, en fonction de la transparence des films. Afin de faire varier la transparence des films, ceux-ci ont été remplis par de l'eau (rouge) ou du xylène (bleu).

Cette étude sur la luminescence des couches d'YVO₄:Eu met en évidence l'importance de disposer de luminophores optimisés et également de contrôler la propagation de la lumière excitatrice dans la couche afin d'obtenir le matériau le plus luminescent possible.

C. III. Conclusions

Grâce à la technique de dépôt de particules par pulvérisation, des couches uniquement formées de particules ont pu être élaborées. Les propriétés mécaniques de ces couches n'ont pas été étudiées en détail mais l'adhésion des nanoparticules sur des substrats de verre est satisfaisante pour permettre la manipulation des couches, y compris le remplissage successif des couches par différents liquides. Cependant, les couches obtenues en pulvérisant des particules plus grosses (particules broyées, 300 nm) sont plus fragiles.

L'étude des propriétés optiques de ces couches montre que deux paramètres sont primordiaux pour obtenir des couches de forte brillance : le rendement interne de luminescence des émetteurs et le caractère diffusif de la couche. Ce dernier joue un rôle clé à la fois sur l'extraction de la lumière émise, mais également en rallongeant le trajet optique de la lumière excitatrice, permettant ainsi l'excitation d'un plus grand nombre d'émetteurs.

Partie D

Perspectives de recherche

Le travail de recherche que j'ai mené jusqu'à présent a été motivé par deux aspects : d'une part le besoin de comprendre le lien étroit entre la structure des matériaux et leurs propriétés optiques (structure des nanoparticules ↔ rendement quantique et photostabilité, architecture des films ↔ propagation de la lumière) et d'autre part la volonté de trouver des matériaux utiles et performants pour des applications comme l'éclairage ou la nano-médecine. Tout en gardant cette ligne directrice et en prenant en compte les activités de recherche de l'équipe que j'ai rejointe en Janvier 2015 (Equipe OPTIMA, Institut Néel, Grenoble), les perspectives que je souhaite donner à ce travail se divisent deux parties :

- d'une part, je souhaite continuer mon travail sur les luminophores pour l'éclairage « LEDs blanches » à travers 3 axes : la compréhension du mécanisme de formation des nanoparticules de YAG:Ce, la recherche de nouvelles compositions de luminophores plus performants et la mise en forme de luminophores pour optimiser la brillance des couches
- d'autre part, je propose de développer un système original : des nanoparticules multifonctionnelles (luminescentes et émettant par Génération de Seconde Harmonique) à base d'iodates. Grâce à leurs propriétés chimiques et optiques, ces nanocristaux pourraient servir des sondes optiques efficaces pour la nanomédecine.

D.I. Luminophores pour l'éclairage

Comme je l'ai développé dans la partie B de ce manuscrit, il est primordial de disposer de luminophores émettant dans le jaune-rouge pour la fabrication de LEDs blanches. Le luminophore actuellement utilisé (YAG:Ce micronique, synthétisé par voie solide) présente de bonnes propriétés spectroscopiques et un rendement interne de luminescence très élevé (> 80%). Cependant, le rendement externe des LEDs est limité à 70% à cause de problèmes de réabsorption. Dans le but de mieux contrôler la propagation de la lumière dans la couche de luminophores, nous avons développé des nanoparticules de YAG:Ce par voie solvothermale, mais ces dernières sont polycristallines et poreuses, ce qui induit un manque de photostabilité et une intensité de luminescence trop faible. Grâce à une technique de recuit protégé, nous avons réussi à obtenir des nanoparticules très bien cristallisées et donc plus performantes optiquement. Cependant, cette technique est lourde à mettre en œuvre, en particulier à cause de l'utilisation d'acide fluorhydrique.

Pour comprendre l'origine de la structure polycristalline des nanoparticules de YAG:Ce obtenues par synthèse solvothermale, je souhaite étudier leur mécanisme de formation. Cette étude s'appuiera sur une expérience permettant le suivi *in situ* de réaction (Paragraphe D.I.1). De plus, afin de disposer de nanoparticules de YAG:Ce bien cristallisées dès la synthèse, je propose de synthétiser ces nanoparticules en bombe solvothermale mais en utilisant un chauffage micro-onde (Paragraphe D.I.2.). Enfin, je chercherai à augmenter l'absorption des luminophores, soit en développant de nouveaux luminophores, soit en contrôlant le trajet optique de la lumière excitatrice dans la couche luminescente (Paragraphe D.I.3).

D.I.1. Etude du mécanisme de formation des nanoparticules de YAG:Ce lors d'une synthèse solvothermale – Suivi *in situ* de la réaction

Bien que de nombreux papiers rapportent la synthèse solvothermale de nanoparticules de YAG:Ce dans diverses conditions (changement de solvant, de précurseurs, de conditions de synthèse)^{85,86}, aucune étude ne propose un mécanisme clair de formation de ces nanoparticules. Or, ce mécanisme pourrait expliquer pourquoi les particules de YAG:Ce obtenues sont polydisperses, polycristallines et poreuses. Je propose d'étudier le mécanisme de formation de ces nanoparticules en effectuant un suivi *in situ* de la réaction.

En collaboration avec Denis Testemale et Jean-Louis Hazemann de l'Institut Néel, je souhaite suivre les étapes de dissolution des précurseurs et la cristallisation de la phase YAG au cours du temps. Cette étude sera possible grâce à un autoclave doté de fenêtres en quartz (pour un suivi Raman) ou en carbone vitreux (pour un suivi par spectroscopie de Rayons X) permettant donc le suivi *in situ* de la réaction. Lors des mesures par spectroscopie X, une attention particulière sera portée sur la valence des ions Ce puisqu'il est primordial de garder les ions cérium dans leur état +III pour conserver des bonnes propriétés d'absorption et de luminescence.

Grâce au suivi in situ de la réaction, je déterminerai quelle est l'influence de divers paramètres (solvant, rampe de montée / de descente en température, concentration en précurseurs, etc) pour obtenir des nanoparticules de YAG:Ce³⁺ bien cristallisées et de taille contrôlée.

D.I.2. Méthode solvothermale couplée à un chauffage micro-ondes

Bien que très intéressante, la voie de synthèse solvothermale présente l'inconvénient d'un chauffage extérieur (four ou enceinte chauffante), présentant une certaine inertie. Il est probable que les étapes de nucléation et croissance ne soient pas découplées, conduisant à des nanoparticules polydisperses. Je rappelle que la synthèse solvothermale utilisée pour la synthèse de YAG:Ce conduit à des nanoparticules relativement polydisperses : la mesure DLS donne une taille de $\sim 180 \pm 80$ nm, paragraphe B.II.3.

Des travaux assez récents sur des aluminophosphates mésoporeux montrent que le chauffage de solutions par micro-ondes permet d'accélérer la vitesse de formation des germes⁸⁷. Ainsi, les solutions contiennent des germes plus nombreux et plus petits que ceux obtenus avec un chauffage conventionnel, conduisant à l'obtention de particules plus monodisperses et plus petites. Je souhaite donc étudier la synthèse solvothermale avec chauffage par micro-ondes qui devrait permettre un confinement temporel de la nucléation et conduire à l'obtention de nanoparticules de YAG:Ce de taille plus homogène.

Dès les années 90, l'avantage d'un chauffage par micro-ondes pour la synthèse de solides inorganiques a été mis en évidence^{72,88}. Dans le cas de matériaux qui absorbent bien les micro-ondes (certains oxydes, métaux, chalcogénures⁸⁸), les précurseurs à l'état solide chauffés par micro-ondes réagissent beaucoup plus rapidement que sous un chauffage traditionnel, permettant de réduire drastiquement les temps de préparation. Cela s'explique par une conversion d'énergie très efficace entre le chauffage extérieur et le matériau lui-même. Dans la partie B.II.5, nous avons d'ailleurs vu un exemple de ce type de réaction pour la préparation de la phase GSAG.

Les micro-ondes peuvent également être utilisées pour le chauffage de précurseurs en solution^{89,90,91}. Les moléculaires polaires ont généralement une grande capacité à absorber les micro-ondes et on observe des rampes de chauffage très importantes (typiquement 2°C/s pour une puissance micro-ondes de 500 W⁸⁸) dans ces solutions. Ainsi, il est possible de coupler la synthèse solvothermale avec un chauffage micro-onde pour réduire drastiquement les temps de réaction⁸⁹, obtenir des distributions de taille de particules plus étroites⁹² et un meilleur contrôle de la cristallinité et de la morphologie des particules⁹³. Par exemple, des nanoparticules d'oxydes (ZnO, BaTiO₃, Fe₃O₄, CoO, Fe₂O₃) de grande qualité cristalline et monodisperses ont été obtenues^{90,94,95,96} (**Figure 35a et b**).

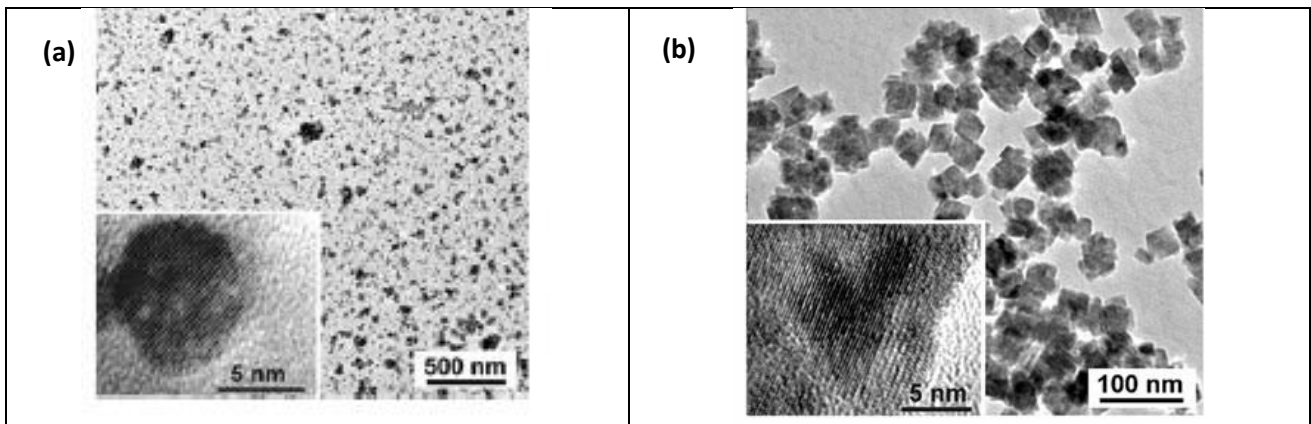


Figure 35. Images TEM de nanoparticules (a) de $BaTiO_3$ et (b) de MnO , synthétisées par voie solvothermale avec chauffage par micro-ondes. Extrait de [90].

Au vu de ces résultats prometteurs, je souhaite développer cette technique pour l'élaboration de nanoparticules de YAG:Ce. Pour cela, j'utiliserai un réacteur micro-ondes Multiwave Pro (Anton-Paar), disponible au laboratoire. Cependant, comme le rappellent G.A. Tompsett *et al.* dans leur article de revue⁹⁷, si l'utilisation d'un chauffage par micro-ondes permet d'accélérer les réactions et conduit à des matériaux sans défaut, c'est une technique encore mal comprise. J'envisage donc de procéder en plusieurs étapes :

- 1) Tout d'abord, j'utiliserai les micro-ondes pour aider à la recristallisation de nanoparticules déjà formées mais mal cristallisées. Il s'agira d'introduire dans un réacteur micro-ondes une solution colloïdale de nanoparticules de YAG:Ce obtenues par voie solvothermale classique, de leur faire subir un traitement micro-ondes, puis de comparer leur cristallinité, leur taille et leur morphologie, ainsi que leurs propriétés optiques (rendement de luminescence, durée de vie). On pourra alors déterminer si les micro-ondes permettent une réorganisation à l'échelle atomique et donc améliorent la cristallinité du matériau.
- 2) Puis, je synthétiserai des nanoparticules YAG:Ce par voie solvothermale couplée aux micro-ondes en partant de précurseurs en solution. L'étude de ce système que je connais bien pour l'avoir synthétisé par une voie solvothermale « classique » permettra d'évaluer l'intérêt du chauffage micro-ondes et de comprendre quels sont les paramètres décisifs pour le contrôle de la taille des particules, de leur indice de polydispersité et de leur cristallinité.

Le but de ce projet est d'utiliser le chauffage micro-ondes pour contrôler la synthèse de nanoparticules de YAG:Ce. Une bonne compréhension du rôle des micro-ondes impliquées dans la synthèse de ces nanoparticules devrait permettre d'obtenir des nanoparticules de taille réduite, présentant une faible dispersion de taille et une bonne cristallinité.

D.1.3. Augmentation de la fraction de lumière absorbée

Bien que le YAG:Ce soit le luminophore communément utilisé dans les dispositifs « LEDs blanches » réels, il présente des inconvénients : émission trop centrée sur le jaune, dégradation de son émission avec la température et surtout une absorption trop faible qui nécessite l'utilisation d'une grande quantité de luminophores et conduit à des pertes optiques.

Pour pallier à ce problème, je souhaite travailler sur deux aspects :

- **Rechercher de nouvelles compositions.**

Il s'agit d'un travail dans la même continuité du travail que nous venons d'effectuer sur le GSAG:Ce, avec le but de trouver des matériaux pouvant incorporer plus d'ions Ce^{3+} pour augmenter la quantité de lumière absorbée. Je pense en particulier développer des matériaux de type $\text{La}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ dopés Ce^{3+} qui devraient incorporer une large fraction d'ions Ce^{3+} d'après la similitude des rayons ioniques des ions La^{3+} et Ce^{3+} . Ces matériaux seront synthétisés sous forme micronique par réaction à l'état solide et seront caractérisés optiquement. On déterminera en particulier la concentration maximale d'ions Ce^{3+} qui peut être incorporée, leur rendement interne de luminescence et leur capacité à absorber la lumière bleue.

- **Augmenter le trajet optique de la lumière excitatrice**

Comme nous l'avons vu dans la partie C.II, la brillance (ou rendement quantique externe) d'un matériau peut être largement augmentée en augmentant le trajet optique de la lumière excitatrice. Je souhaite élaborer des couches de luminophores en contrôlant leur caractère diffusif. Ce travail pourra être effectué en utilisant des luminophores nanométriques, mais également des luminophores d'une taille proche du micron (en broyant par exemple des matériaux microniques), comme dans nos travaux sur $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ (**Figure 32**). Les géométries envisagées sont variées : les luminophores pourront être dispersés dans une matrice à haut indice de réfraction ou au contraire simplement déposés sur un substrat.

Cette thématique sera développée parallèlement au travail effectué dans le groupe par Alain Ibanez, Mathieu Salaün et Isabelle Gautier-Luneau qui étudient un alumino-borate vitreux, candidat comme luminophore pour les diodes blanches⁶². Des échanges concrets quant à la mise en forme des luminophores, à la chromaticité des dispositifs ou à leur rendement externe pourront avoir lieu. Je souhaite également continuer ma collaboration avec Ram Seshadri de l'Université de Santa Barbara pour réaliser des dispositifs complets « diode bleue + luminophores » et échanger sur le lien entre cristallinité du matériau et rendement quantique. Enfin, des liens étroits seront maintenus avec Thierry Gacoin du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, qui s'intéresse beaucoup à la relation cristallinité du matériau \leftrightarrow propriétés optiques.

D.II. Nanoparticules multifonctionnelles pour la nanomédecine

L'autre thématique que je souhaite développer concerne les nanoparticules multifonctionnelles (luminescentes, actives en SHG, magnétiques...) pour la nanomédecine, c'est-à-dire pour sonder, repérer, voire détruire des cellules cancéreuses⁹⁸. Dans ce contexte, nous avons vu, dans la partie B.I., l'intérêt d'utiliser des nanoparticules émettant par up-conversion. En effet, elles peuvent d'une part s'exciter dans le proche infrarouge ($\sim 1 \mu\text{m}$), domaine de transparence des tissus biologiques, limitant ainsi la dégradation des cellules et évitant leur auto-fluorescence et d'autre part, le caractère quadratique de l'excitation permet une meilleure résolution spatiale³⁴. Parmi les processus non linéaires, les recherches s'orientent fortement vers des systèmes émettant par Génération de Seconde Harmonique (SHG), qui se définit par l'interaction simultanée de deux photons identiques (de même phase) donnant lieu à l'émission d'un photon de même phase et d'énergie double. La SHG requiert des systèmes non-centrosymétriques, mais présente l'avantage d'une excitation non-résonante, conduisant à une émission parfaitement photostable et non limitée par une saturation.

Il n'existe que quelques systèmes émettant par SHG étudiés à l'état nanométrique : BaTiO_3 ⁹⁹, KNbO_3 ¹⁰⁰, $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ ¹⁰¹ et KTiOPO_4 (KTP)¹⁰². Au laboratoire PMC, j'ai participé au développement de nanoparticules de KTP. Brièvement, notre travail a consisté à développer une synthèse originale qui comprend une réaction de co-précipitation en milieu aqueux et un chauffage (700°C) en présence de sels, pour obtenir des nanocristaux de

KTP de 150 nm (**Figure 36a**), parfaitement monocristallins et très stables en solution aqueuse¹⁰². Grâce à la très bonne cristallinité de ces particules, le signal optique de SHG est très intense, permettant de détecter des particules aussi petites que 25 nm. Le caractère quadratique de la SHG met en évidence l'internalisation des nano-KTPs dans les axones (**Figure 36b**). L'orientation de la particule dans le milieu peut être déterminée par des mesures d'émission en polarisation. Cette expérience constitue une preuve de principe quant à l'utilisation de ces particules luminescentes comme sondes biologiques.

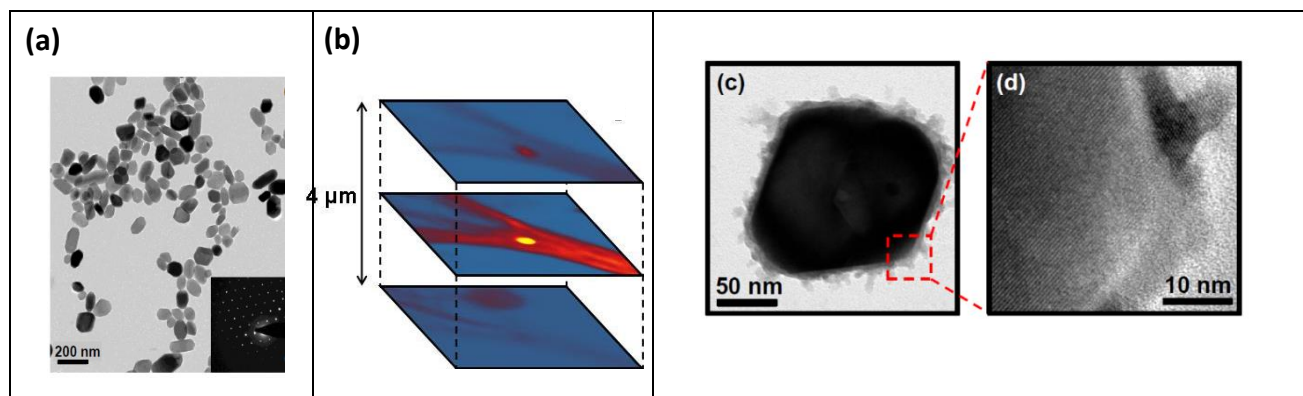


Figure 36 : (a) Image de Microscopie Electronique à Transmission de nanoparticules de KTP de taille contrôlée et parfaitement cristallisées. (b) Imagerie par microscopie confocale d'un axone et d'une nanoparticule de KTP internalisée¹⁰². (c) (d) Images TEM d'un système cœur/coquille KTP/LaPO₄:Eu.

Il peut être intéressant de disposer de systèmes émettant à la fois par SHG et par fluorescence pour bénéficier des avantages de ces deux types de mécanismes en termes de durées de vie de l'état excité, de longueurs d'ondes d'émission.... A PMC, nous avons développé des systèmes bifonctionnels, alliant une émission de SHG et une émission par luminescence. Le KTiOPO₄ n'étant pas une matrice favorable à l'incorporation d'ions luminescents de type lanthanide, nous avons été contraints d'élaborer des systèmes cœur/coquille de type KTP/LaPO₄:Eu (**Figure 36c-d**)¹⁰³. Cependant, ce type de synthèse est difficile et nécessite un grand contrôle des concentrations en particules et en précurseurs pour permettre la nucléation hétérogène de la phase LaPO₄:Eu autour des cristaux de KTP.

Dans ce contexte, je souhaite m'orienter vers une autre famille de matériaux émettant par SHG et dont la structure du réseau permettrait une meilleure incorporation d'ions lanthanides Ln³⁺, conférant ainsi à ces matériaux de nouvelles propriétés (luminescence mais également magnétisme). Ainsi, je propose de travailler à l'élaboration de nanoparticules d'iodates de type AgIO₃, M(IO₃)₃ (M=Fe, La) ou NaM(IO₃)₄ (M=Y, La ou Ln), d'étudier leurs propriétés de SHG et de leur conférer des propriétés physiques additionnelles par l'ajout d'ions dopants dans le but de développer des sondes biologiques multifonctionnelles.

Ces composés ont été choisis pour les raisons exposées ci-dessous :

- les composés α-La(IO₃)₃ et NaM(IO₃)₄ peuvent être dopés par les différents ions Ln³⁺, en toutes proportions et selon toutes les combinaisons, permettant l'obtention de propriétés physiques variées (SHG, luminescence et magnétisme). De plus, α-La(IO₃)₃ présente une très bonne efficacité en SHG, comparable à α-LiIO₃¹⁰⁴, c'est-à-dire parmi les plus efficaces connus.

- la matrice iodate est transparente sur une large gamme de longueur d'ondes (de 350 nm à 6 μm), permettant d'envisager une excitation et une émission dans le rouge et proche infra-rouge (0.6-1.1 μm environ), domaine de transparence des tissus biologiques.

- la synthèse de ces matériaux à l'état micronique, ainsi que leur caractérisation structurale, sont bien maîtrisées dans l'équipe OPTIMA^{104,105,106,107}, ce qui est d'emblée un atout pour le développement de ces particules à l'état nanométrique.

- ces matériaux ont été très peu étudiés à l'échelle nanométrique. Seul le système $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ a été synthétisé et les résultats sont prometteurs^{101,108} puisque des nanoparticules de 30 nm, avec une faible poly-dispersité (± 10 nm) ont été obtenues et leur signal de SHG a été détecté par microscopie biphotonique. Cependant, la stabilité colloïdale de ces particules n'a pas été évaluée et aucune mesure en milieu biologique n'est, à ma connaissance, rapportée dans la littérature.

Les étapes-clés de cette thématique consistent en :

- la synthèse contrôlée de ces composés à l'échelle nanométrique (<100 nm). Dans l'équipe OPTIMA, d'importants efforts ont été faits pour obtenir de « gros » cristaux, de dimensions typiques entre 100 μm et 3 cm, en se plaçant dans des conditions de synthèse favorables à la croissance (pH très acide, évaporation lente). La modification de ces conditions de synthèse (pH moins acide, rampes de température rapides, addition d'un non-solvant, ...) et l'utilisation des voies de synthèse originales (telle que la synthèse hydrothermale avec chauffage micro-ondes) sont envisagées pour la synthèse de ces composés à l'échelle nanométrique.

- le contrôle de la stabilité colloïdale des particules. Il est probable que des groupements de type $-\text{IO}_3^-$ soient présents en surface des particules, ce qui permettrait de stabiliser tout d'abord ces nanoparticules par répulsions électrostatiques. Si un problème de stabilité au cours du temps survenait, une étape de fonctionnalisation des nanoparticules par de la silice et/ou greffage de ligands de type PEG pourra être envisagée.

- l'étude de l'émission par SHG à l'échelle individuelle nanométrique. La détection du signal de SHG à l'échelle individuelle permettra de quantifier l'efficacité d'émission des matériaux, d'évaluer l'influence du taux de dopage sur les propriétés d'émission et de comprendre l'influence de la nature du matériau sur les propriétés de SHG.

- l'étude de l'émission par fluorescence à l'échelle individuelle nanométrique. Il s'agira de co-localiser le signal de luminescence et celui de SHG pour démontrer le caractère multifonctionnel des nanoparticules.

De premiers résultats ont très récemment été obtenus pour la synthèse de la phase non-centro-symétrique $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$. Cette phase a pu être obtenue par réaction entre les précurseurs LaCl_3 et HIO_3 en milieu aqueux dans les conditions hydrothermales (260°C, 30 bars) avec chauffage micro-ondes (**Figure 37a**). Cette synthèse, présentant un rendement de réaction supérieur à 95%, a l'avantage d'être très courte (2 min à 260°C). Les poudres ainsi synthétisées sont beaucoup plus fines (quelques centaines de nanomètres) que celles obtenues par réaction hydrothermale classique (chauffage en étuve, 1-100 μm), comme nous l'avons observé par Microscopie Electronique à Balayage (**Figure 37b et c**). Qualitativement, la génération de seconde harmonique est aussi efficace dans les poudres « nano » que dans les poudres microniques (**Figure 37d et e**). Il a même été observé que les poudres « nano » ne se dégradent pas sous le faisceau, contrairement aux poudres microniques qui brunissent au cours du temps d'illumination (comme au centre de la photo **Figure 37d**). Ce phénomène très intéressant, qui est probablement dû à une meilleure dissipation de la chaleur dans les nanoparticules, sera à étudier plus en détail. De nombreux paramètres devront être ajustés pour réduire la taille des particules, mais ce résultat prouve la faisabilité de cette synthèse et l'intérêt des nanocristaux de $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$.

Au cours de cette étude, je m'attacherai à caractériser structurellement (taille, stabilité chimique et colloïdale, cristallinité) et optiquement les nanoparticules obtenues pour évaluer l'impact de leur microstructure sur leurs propriétés optiques (SHG, fluorescence) et pour comprendre les leviers qui permettent de rendre un système efficace pour les applications visées.

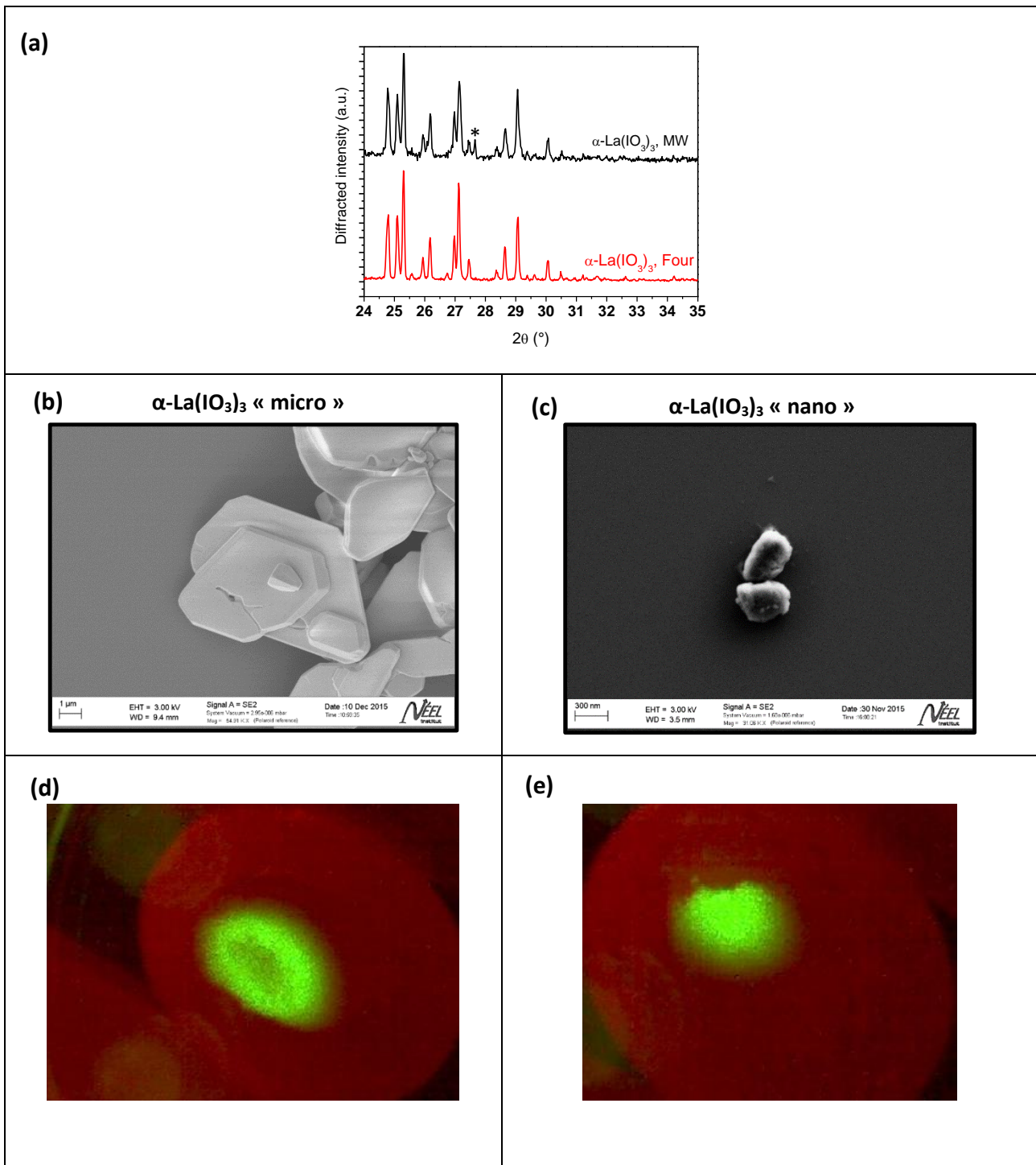


Figure 37. (a) Diagrammes de diffraction des rayons X de particules de $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$ obtenues par réaction hydrothermale avec un chauffage micro-ondes (en rouge) et avec un chauffage conventionnel (noir). Le pic marqué par une * correspond à la phase parasite $\text{La}(\text{IO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Images MEB de particules de $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$ microniques (b) et « nanométriques » (c). Emission par SHG de particules microniques (d) et « nanométriques » (e)

A moyen terme, je souhaiterais collaborer avec des équipes de la plateforme biomédicale Clinatéc à Grenoble, pour évaluer le potentiel de ces particules pour une application en nano-médecine, comme expliqué en introduction de ce paragraphe. Il pourrait être envisagé de coupler les propriétés optiques des nanoparticules développées avec des propriétés de relaxation magnétiques en insérant des ions paramagnétiques (et en particulier le Gd^{3+}) dans la structure ou en surface des nanoparticules.

Enfin, je commence une collaboration avec Guillaume Bachelier et Gilles Noguès de l'Institut Néel, qui étudient des phénomènes d'optique non-linéaire à trois photons dans des nano-antennes plasmoniques à base d'Al ou d'Al. Le but de notre projet commun est d'observer de la fluorescence paramétrique (spontaneous parametric down-conversion) dans des nanocristaux individuels. Ceci devrait être possible grâce au couplage entre des nanocristaux non-linéaires et des antennes qui permettront d'exalter le champ d'excitation et d'émission. Les nanoparticules d'iodate de lanthane (par exemple $\alpha\text{-La}(\text{IO}_3)_3$) que je développe semblent être particulièrement adaptées à ce projet pour les raisons suivantes :

- d'une part leurs bonnes propriétés de SHG. Ce sont donc des matériaux adaptés à la fluorescence paramétrique.
- d'autre part la possibilité d'observer en luminescence les nanoparticules grâce à l'ajout d'ions dopants lanthanides. Une fois les nanoparticules déposées et positionnées sur de structures plasmoniques, il sera possible de repérer et choisir les particules sans risque de détériorer l'échantillon.

Cette projet implique le développement des nanocristaux mais également leur dispersion sur des substrats, leur tenue à la lithographie (utilisée pour fabriquer les antennes plasmoniques), voire leur orientation cristallographique.

D.3. Conclusions

J'ai détaillé ici les deux thématiques que j'ai commencé à développer au sein de l'équipe OPTIMA de l'Institut Néel. En parallèle à ces activités, je n'exclus pas de travailler sur des problématiques qui m'ont déjà intéressées telles que l'étude du rendement de luminescence des nanocristaux inorganiques dopés lanthanides en fonction de leur taille. Il est en effet bien connu que l'intensité de luminescence des nanocristaux dopés lanthanides augmente avec la taille des particules et nous avons bien mis en évidence ce phénomène (**Figure 12**). Cependant, comme il est difficile de synthétiser les mêmes particules avec des tailles variables et une faible polydispersité, l'évolution du rendement interne de luminescence de particules en fonction de leur taille n'a jamais, à ma connaissance, été effectuée. Une telle étude permettrait de déterminer à partir de quelle taille les nanocristaux dopés lanthanides ne sont plus sensibles aux effets de surface (défauts de surface, présence de groupements organiques, influence de l'environnement diélectrique) et de mieux cibler la taille idéale de ces émetteurs pour le développement de dispositifs ou de sondes luminescentes.

- ¹ N. Vogel, R.A. Belisle, B. Hatton, T-S Wong, J. Aizenberg., *Nature Communications*, 4 (2013) 2167
- ² <http://www.larecherche.fr/actualite/revetement-superhydrophobe-plus-resistant-01-10-2013-136067/>
- ³ <http://www.itodys.univ-paris7.fr/fr/recherche/departement-1/surfaces-interfaces>
- ⁴ A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, A.M. Haghiri-Gosnet, C. Weisbuch, T. Gacoin, J.P. Boilot, H. Benisty, *Nanotechnology* 22 (2011) 365701
- ⁵ A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, A.M. Haghiri-Gosnet, T. Gacoin, J.P. Boilot, *Opt. Mater.* 33 (2011) 1124
- ⁶ I. Roppolo, E. Celasco, A. Fargues, A. Garcia, A. Revaux, G. Dantelle, F. Maroun, T. Gacoin, J.-P. Boilot, M. Sangermano, S. Perruchas, *J. Mater. Chem.* 21(47) (2011) 19103
- ⁷ A. Revaux, G. Dantelle, L. Devys, H. Benisty, T. Gacoin, J.P. Boilot, *SPIE Proceeding* 8094 (2011) 80940B
- ⁸ Thèse d'Amélie Revaux : « Gestion de la lumière dans des couches luminescentes nanostructurées : application aux diodes blanches », Ecole Polytechnique (2011)
- ⁹ T. A. Truong, L.M. Campos, E. Mاتيoli, I. Meinel, C. J. Hawker, C. Weisbuch, P.M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 023101
- ¹⁰ K.H. Kim, J.H. Shin, N.M. Park, C. Hub, T.Y. Kim, K.S. Cho, J.C. Hong, G.Y. Sung, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 191120
- ¹¹ E. Mاتيoli, B. Fleury, E. Rangel, E. Hu, J. Speck, C. Weisbuch, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 053114
- ¹² J.J. Wierer, A. David, M.M. Megens, *Nature Photonics* 3 (2009) 163
- ¹³ K.Y. Ko, Y.K. Lee, Y.R. Do, Y.D. Hue, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 013509
- ¹⁴ V. Reboud, N. Kehagias, M. Zelsmann, M. Striccoli, M. Tamborra, M.L. Curri, A. Agostiano, D. Mecerreyes, J.A. Alduncin, C.M. Sotomayor Torres, *Microelectronic Engineering* 84 (2007) 1574
- ¹⁵ N. Ganesh, I.D. Block, P.C. Mathias, W. Zhang, E. Chow, V. Malyarchuk, B.T. Cunningham, *Optics Express* 16(26) (2008) 21626
- ¹⁶ Y.H. Yu, W. Zheng, P.C. Mathias, B.T. Cunningham, *Nanotechnology* 21 (2010) 125203
- ¹⁷ L. Devys, G. Dantelle, A. Revaux, V. Kubysky, D. Paget, H. Benisty, T. Gacoin, *Adv. Opt. Mater.* 2 (2014) 81
- ¹⁸ L. Devys, G. Dantelle, V. Kubysky, H. Benisty, T. Gacoin, *J. Nanophotonics* 8 (2014) 083992
- ¹⁹ L. Devys, G. Dantelle, V. Kubysky, H. Benisty, T. Gacoin, *SPIE Proceeding*, 8818 (2013) 88180N-1
- ²⁰ Thèse de Lucie Devys « Effets de microstructure dans des nanoparticules et couches minces luminescentes », Ecole Polytechnique (2014)
- ²¹ R.F. Kazarinov, C. H. Henry, *Ieee Journal of Quantum Electronics*, 21 (1985) 144
- ²² Thèse de Mélanie Bedu, ENS Cachan (2009), effectuée en collaboration avec PMC
- ²³ M. Bedu, G. Sagarzazu, T. Gacoin, P. Audebert, C. Weisbuch, L. Martinelli *Thin Solid Films* 518 (2010) 4450
- ²⁴ P. Kwiecien, 1D-RCWA, <http://sourceforge.net/projects/rcwa-1d/>, accessed: April, 2013.
- ²⁵ P. Kwiecien, 2D-RCWA, <http://sourceforge.net/projects/rcwa-2d/>, accessed: April, 2013.
- ²⁶ B. Brudieu, A. Le Bris, J. Teisseire, F. Guillemot, G. Dantelle, S. Misra, P. Roca i Cabarrocas, F. Sorin, T. Gacoin, *Ad. Opt. Mater.* 2(11) (2014) 1105
- ²⁷ Thèse de Barbara Brudieu, « Matériaux pour la gestion de la lumière farbiqués par voie liquide », Ecole Polytechnique (2015)
- ²⁸ F. Guillemot, A. Brunet-Bruneau, E. Bourgeat-Lami, T. Gacoin, E. Barthel, J.-P. Boilot, *Chem. Mat.* 22 (2010) 2822
- ²⁹ G. Mialon, S. Türkan, G. Dantelle, D. Collins, M. Hadjipanayi, R.A. Taylor, T. Gacoin, A. Alexandrou, J.P. Boilot, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 22449
- ³⁰ I. Maurin, G. Dantelle, J.P. Boilot, T. Gacoin, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 13-22
- ³¹ G. Dantelle, R. Calderon, C. Zaldo, C. Cascales, T. Gacoin, *ACS Appl. Mater. Inter.* 6 (2014) 22483
- ³² Sargent E. H. *Adv. Mater.* 17 (2005) 515
- ³³ F. Auzel, D. Pecile, D. Morin *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 101
- ³⁴ L. Caillat, B. Hajj, V. Shynkar, L. Michely, D. Chauvat, J. Zyss, F. Pelle, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 143114
- ³⁵ Suyver, J. F.; Aebischer, A.; Biner, D.; Gerner, P.; Grimm, J.; Heer, S.; Kramer, K. W.; Reinhard, C. & Güdel, H. U. *Opt. Mater.*, 27(2005) 1111
- ³⁶ R.H. Page, K.I. Schaffers, P.A. Waide, J.B. Tassano, S.A. Payne, W.F. Krupke *J. Opt. Soc. Am. B* 15(3) (1998) 996
- ³⁷ Yi, G.; Lu, H.; Zhao, S.; Ge, Y.; Yang, W.; Chen, D.; Guo, L.H. *NanoLetters* 2004, 4, 2191
- ³⁸ J.C. Boyer, L.A. Cuccia, J.A. Capobianco, *Nanoletters* 7(3) (2007) 847-852
- ³⁹ G-S. Yi, G-M. Chow, *Chem. Mater.* 2007, 19, 341
- ⁴⁰ Thèse de Valérie Buissette, « Nanoluminophores d'oxydes dopés par des ions lanthanide », Ecole Polytechnique (2004)
- ⁴¹ Thèse d'Arnaud Huignard, « Nanoparticules de vanadate d'yttrium : synthèse colloïdale et luminescence des ions lanthanides » Ecole Polytechnique (2000)
- ⁴² X. Wang, X. Kong, G. Shan, Y. Yu, Y. Sun, L. Feng, K. Chao, S. Lu, Y. Li, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 18408
- ⁴³ H. Wang, M. Yu, C.K. Lin, J. Lin, *J. Coll. Int. Sc.* 300 (2006) 176
- ⁴⁴ G. Mialon, M. Gohin, T. Gacoin, J.P. Boilot *ACS Nano* 2 (2008) 2505
- ⁴⁵ Thèse de Geneviève Mialon, « Monocristaux YVO₄:Ln à l'échelle nanométrique : Mécanismes de fluorescence et up-conversion », Ecole Polytechnique (2009)

- ⁴⁶ G. Mialon, S. Türkcan, A. Alexandrou T. Gacoin, J.P. Boilot, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 18699
- ⁴⁷ G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche, D. Vivien *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1995
- ⁴⁸ G. Mialon, S. Türkcan, G. Dantelle, D. Collins, M. Hadjipanayi, R.A. Taylor, T. Gacoin, A. Alexandrou, J.P. Boilot, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 22449
- ⁴⁹ H. Li, C.T. Xu, D. Lindgren, H. Xie, D. Thomas, C. Gundlach, S. Andersson-Engels *Nanoscale* 5 (2013) 4770
- ⁵⁰ A. Revaux, G. Dantelle, N. George, R. Seshadri, T. Gacoin, J.P. Boilot, *Nanoscale* 3 (2011) 2015
- ⁵¹ A. Revaux, G. Dantelle, S. Brinkley, E. Matioli, C. Weisbuch, J.P. Boilot, T. Gacoin, *SPIE Proceeding* 8102, 81020R (2011)
- ⁵² S.P. Feofilov, A.B. Kulinkin, T. Gacoin, G. Mialon, G. Dantelle, R. S. Meltzer, C. Dujardin *J. Lumin.* 132(11) (2012) 3082
- ⁵³ N. George, A.J. Pell, G. Dantelle, K. Page, A. Llobet, M. Balasubramanian, G. Pintacuda, B. F. Chmelka, R. Seshadri, *Chem. Mater.* 25(20) (2013) 3979
- ⁵⁴ L. Devys, G. Dantelle, C. Dujardin, R. Seshadri, T. Gacoin, en préparation
- ⁵⁵ J.B. Decombe, G. Dantelle, T. Gacoin, F.K. Valdivia-Valero, G. Colas des Francs, S. Huant, J. Fick, *SPIE Proceeding*, 9164 (2014) 916430
- ⁵⁶ H.R. Lewis, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 739
- ⁵⁷ <http://www.chemtube3d.com/solidstate/SS-YGarnet.htm>
- ⁵⁸ R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, *J. Alloys Comp.* 408-412 (2006) 820-823
- ⁵⁹ R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, B. Tissue, H.B. Yuan, *Phys. Rev. B* 60(20) (1999) R14012
- ⁶⁰ G. Dantelle, B. Fleury, J.P. Boilot, T. Gacoin, *ACS Applied Materials and Interfaces* 5 (2013) 11315
- ⁶¹ A. Pillonnet, P. Fleury, A.I. Chizhik, A.M. Chizhik, D. Amans, G. Ledoux, F. Kulzer, A.J. Meixner, C. Dujardin, *Opt. Express.* 20(3) (2012) 3200
- ⁶² V. Ferraz-Guimaraes, L.J. Maia, I. Gautier-Luneau, C. Bouchard, A.C. Hernandes, F. Thomas, A. Ferrier, B. Viana, A. Ibanez *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 5795
- ⁶³ B. Struve, P. Fuhrberg, W. Luhs, G. Liftin, *Opt. Comm.* 65 (1988) 291
- ⁶⁴ A.N. Alpat'ev, E.V. Zharikov, A.I. Zagumennyi, D.A. Zubenko, S.P. Kalitin, G.B. Lutts, M.A. Noginov, V.A. Smirnov, A.F. Umyskov, I.A. Shcherbakov, *Sov. J. Quantum Electron.* 19 (1989) 1400
- ⁶⁵ S.G.P. Strohmaier, H.J. Eichler, C. Czeranowsky, B. Ileri, K. Pertmann, G. Huber, *Opt. Comm.* 275 (2007) 170
- ⁶⁶ Handbook of Solid State Laser edited by B Denker and E. Shklovsky, Woodhead Publishing Limited (2013), tableau 18.1, p 532
- ⁶⁷ A. Kling, D. Kollwe, D. Mateika, *Nuclear Instr. Meth. In Phys. Research A* 346 (1994) 205
- ⁶⁸ N.J. Cherepy, S.A. Payne, S.J. Asztalos, G. Hull, J.D. Kuntz, T. Niedermayr, S. Pimputkar, J.J. Roberts, R.D. Sanner, T.M. Tillotson, E. van Loef, C.M. Wilson, K.S. Shah, U.N. Roy, R. Hawrami, A. Burger, L.A. Boatner, W.-S. Choong, W.W. Moses, *IEEE Transactions on Nuclear Science* 56 (2009) 873
- ⁶⁹ U. Happek, J. Choi, A.M. Srivastava, *J. Lumin.* 94-95 (2001) 7
- ⁷⁰ A. Birkel, K.A. Denault, N.C. George, C.E. Doll, B. Hery, A.A. Mikhailovsky, B.C.S. Birkel, B.C. Hong, R. Seshadri, *Chem. Mater.* 24(6) (2012) 1198
- ⁷¹ A. Birkel, L.E. Darago, A. Morrison, L. Lory, N.C. George, A.A. Mikhailovsky, C.S. Birkel, R. Seshadri, *Solid State Sc.* 14 (2012) 739-745
- ⁷² D. Baghurst, A. Chippindale, D.M.P. Mingos, *Nature* 332 (1988) 311
- ⁷³ R. Roy, S.Komarneni, L.J. Yang, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 392
- ⁷⁴ J.W. Walkiewicz, A. E. Clark & S. L. McGill MICROWAVE-ASSISTED GRINDING. *Ieee Transactions on Industry Applications*, 27 (1991) 239-243.
- ⁷⁵ Y.H. Chen, R.Y. Yang, S.J. Chang, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2548
- ⁷⁶ B. Fleury, G. Dantelle, S. Darbe, J.P. Boilot, T. Gacoin, *Langmuir* 28(20) (2012) 7639
- ⁷⁷ Ranga Rao, A.; Dutta, V. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 91(2007) 1075
- ⁷⁸ J. Halme, J. Saarinen, P. Lund, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 90 (2006) 887
- ⁷⁹ R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, *Nature* 389 (1997) 827
- ⁸⁰ P.J. Yunker, T. Still, M.A. Lohr, A.G. Yodh, *Nature* 476 (2011) 308
- ⁸¹ J. Vermant, *Nature* 476 (2011) 286
- ⁸² G. Dantelle, B. Fleury, J.P. Boilot, T. Gacoin *ACS Applied Materials and Interfaces* 5 (2013) 11315
- ⁸³ B. Fleury, M.A. Neouze, J.M. Guigner, N. Menguy, O. Spalla, T. Gacoin, D. Carriere, *ACS Nano* 8 (2014) 2602
- ⁸⁴ Thèse de Blaise Fleury, Ecole Polytechnique (2013)
- ⁸⁵ M. Inoue, *J. Phys. Cond. Matter.* 16 (2004) S1291
- ⁸⁶ R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, *J. Alloys Comp.* 408-412 (2006) 820
- ⁸⁷ S.H. Jhung, T. Jin, Y.K. Hwang, J-S. Chang, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 4410
- ⁸⁸ D. M. P. Mingos, *Adv. Mater.* 5 (1993) 857
- ⁸⁹ M. Park, S. Komarneni *Microporous Mesoporous Mater.* 20 (1998) 39
- ⁹⁰ I. Bilecka, I. Djerdj, M. Niederberger, *Chem. Comm.* (2008) 886-888

-
- ⁹¹ A. Michailovski, R. Kiebach, W. Bensch, J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, S. Komarneni, G.R. Patzke, *Chem. Mater.* 19 (2007) 185
- ⁹² X. Xu, W. Yang, J. Liu, L. Lin, *Adv. Mater.* 12 (2000) 195
- ⁹³ Y.K. Hwang, J.-S. Chang, Y.-U. Kwon, S.-E. Park, *Microporous Mesoporous Mater.* 68 (2004) 21
- ⁹⁴ I. Bilecka, P. Elser, M. Niederberger, *ACS Nano* 3 (2009) 467-477
- ⁹⁵ X.L. Hu, J.C. Yu, J.M. Gong, Q. Li, G.S. Li, *Adv. Mater.* 19 (2007) 2324
- ⁹⁶ X. Hu, J. Gong, L. Zhang, J.C. Yu, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4845
- ⁹⁷ G.A. Tompsett, W.C. Conner, K.S. Yngvesson, *Chem.Phys.Chem.* 7 (2006) 296
- ⁹⁸ R.K. Jain, T. Stylianopoulos, *Nature Reviews* 7 (2010) 653
- ⁹⁹ P. Pantazis, J. Maloney, D. Wu, S.E. Fraser *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107 (2010) 14535-14540
- ¹⁰⁰ Y. Nakayama, P.J. Pauzauskie, A., Radenovic, R.M. Onorato, R.J. Saykally, J. Liphardt, P. Yang *Nature* 447 (2007) 1098
- ¹⁰¹ L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier, R. Le Dantec, J. Extermann, Y. Lambert, V. Boutou, C. Galez, J.P. Wolf *Appl. Phys. B* 87 (2007) 399
- ¹⁰² M. Mayer, A. Slablab, G. Dantelle, V. Jacques, A.M. Bestel, S. Perruchas, P. Spinicelli, A. Thomas, D. Chauvat, M. Simmoneau, T. Gacoin, J-F. Roch. *Nanoscale* 5 (2013) 8466
- ¹⁰³ L. Mayer, G. Dantelle, V. Jacques, S. Perruchas, G. Patriarche, J-F. Roch, T. Gacoin, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 7681
- ¹⁰⁴ M.B. Taouti, Y. Suffren, O. Leynaud, D. Benbortal, A. Brenier, I. Gautier-Luneau, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 3608
- ¹⁰⁵ D. Phanon, A. Mosset, I. Gautier-Luneau, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 1123-1130
- ¹⁰⁶ D. Phanon, Y. Suffren, M.B. Taouti, D. Benbortal, A. Brenier, I. Gautier-Luneau, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 2715
- ¹⁰⁷ D. Phanon, A. Brenier, I. Gautier-Luneau, *J. Lumin.* 129 (2009) 203
- ¹⁰⁸ C. Galez, Y. Mugnier, J. Bouillot, Y. Lambert, R. Le Dantec, *J. Alloys Comp.* 416 (2006) 261

Production Scientifique

A. PUBLICATIONS dans des journaux internationaux avec comité de lecture

48. Photophysics of single nitrogen-vacancy centers in diamond nanocrystals

M. Berthel, O. Mollet, G. Dantelle, T. Gacoin, S. Huant, A. Drezet, *Physical Review B* 91 (2015) 035308

47. A Solid State Effect Responsible for an Organic Quintet State at Room Temperature and Ambient Pressure

Y. Zheng, M.S. Miao, G. Dantelle, N.D. Eisenmenger, G. Wu, I. Yavuz, M.L. Chabinyk, K.N. Houk, F. Wudl, *Advanced Materials* 27 (2015) 1718-1723

46. Nanoparticulate coatings with efficient up-conversion properties

G. Dantelle, R. Calderon, C. Zaldo, C. Cascales, T. Gacoin, *ACS Applied Materials and Interfaces* 6(24) (2014) 22483

45. Sol-gel route toward efficient and robust Distributed Bragg Reflectors for light management applications

B. Brudieu, A. Le Bris, J. Teisseire, F. Guillemot, G. Dantelle, S. Misra, P. Roca i Cabarrocas, F. Sorin, T. Gacoin, *Advanced Optical Materials* 2(11) (2014) 1105-1112

44. NMR and ESR relaxation in Nd and Gd doped LaPO₄: Towards the accurate determination of doping concentration

S. Maron, G. Dantelle, T. Gacoin, F. Devreux, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 18788-18798

43. Dual light emitting nanoparticles: second harmonic generation combined with rare-earth photoluminescence

L. Mayer, G. Dantelle, V. Jacques, S. Perruchas, G. Patriarche, J.F. Roch, T. Gacoin, *Journal of Materials Chemistry C* 2(36) (2014) 7681-7686

42. Characterization of photonic crystal coupling to and from guided light by absorbance

L. Devys, G. Dantelle, V. Kubytskyi, H. Benisty, T. Gacoin, *Journal of Nanophotonics* 8 (2014) 083992

41. Extraction length determination in patterned luminescent sol-gel films

L. Devys, G. Dantelle, A. Revaux, V. Kubytsky, D. Paget, H. Benisty, T. Gacoin, *Advanced Optical Materials* 2 (2014) 81-88

40. How to prepare the brightest luminescent coatings?

G. Dantelle, B. Fleury, J.P. Boilot, T. Gacoin, *ACS Applied Materials and Interfaces* 5(21) (2013) 11315-11320

39. The local environment of the activator ions in the solid state lighting Y_{3-x}Ce_xAl₅O₁₂

N. George, A.J. Pell, G. Dantelle, K. Page, A. Llobet, M. Balasubramanian, G. Pintacuda, B. F. Chmelka, R. Seshadri *Chemistry of Materials* 25(20) (2013) 3979-3995

38. Spin relaxometry of single nitrogen-vacancy defects in diamond nanocrystals for magnetic noise sensing

J.-P. Tetienne, T. Hingant, L. Rondin, A. Cavailles, L. Mayer, G. Dantelle, T. Gacoin, J. Wrachtrup J.-F. Roch, V. Jacques, *Physical Review B* 87 (2013) 235436

37. Single KTP nanocrystals as second-harmonic emission biolabels in cortical neurons

L. Mayer, A. Slablab, G. Dantelle, V. Jacques, A.M. Lepagnol-Bestel, S. Perruchas, P. Spinicelli, A. Thomas, D. Chauvat, M. Simonneau, T. Gacoin, J.F. Roch, *Nanoscale* 5 (2013) 8466-8471

36. Protected Annealing Process (PAP) for the production of high quality colloidal oxide nanoparticles with optimized properties

I. Maurin, G. Dantelle, J.P. Boilot, T. Gacoin, *Journal of Materials Chemistry C* 1 (2013) 13-22

- 35. Influence of the internalization pathway on the efficacy of siRNAs delivery by cationic fluorescent nanodiamonds in Ewing sarcoma model cells**
A. Alhaddad, C. Durieu, G. Dantelle, E. Le Cam, C. Malvy, F. Treussart, J.R. Bertrand *PLOS ONE* 7(12) (2012) e52207
- 34. Is the quantum nature of single plasmons altered by propagation along a plain gold film?**
O. Mollet, S. Huant, G. Dantelle, T. Gacoin, A. Drezet, *Physical Review B* 86 (2012) 045401
- 33. Fluorescence of Ce³⁺ ions in YAG crystals and nanocrystals: mechanism of excitation below the zero-phonon line energy**
S.P. Feofilov, A.B. Kulinkin, T. Gacoin, G. Mialon, G. Dantelle, R. S. Meltzer, C. Dujardin, *Journal of Luminescence* 132(11) (2012) 3082-3088
- 32. Transparent coatings made from spray deposited colloidal suspensions**
B. Fleury, G. Dantelle, S. Darbe, J.P. Boilot, T. Gacoin, *Langmuir* 28(20) (2012) 7639-7645
- 31. Nanoscale magnetic field mapping with a single spin scanning probe magnetometer**
L. Rondin, J.-P. Tetienne, P. Spinicelli, C. Dal Savio, K. Karrai, G. Dantelle, A. Thiaville, S. Rohart, J.-F. Roch, V. Jacques, *Applied Physics Letters* 100 (2012) 153118
- 30. Thermochromic luminescent organic polymeric materials incorporating copper iodide clusters**
I. Roppolo, E. Celasco, A. Fargues, A. Garcia, A. Revaux, G. Dantelle, F. Maroun, T. Gacoin, J.-P. Boilot, M. Sangermano, S. Perruchas, *Journal of Materials Chemistry* 21(47) (2011) 19103-19110
- 29. Nanodiamond as a vector for siRNA delivery to Ewing sarcoma cells**
A. Alhaddad, M-P. Adam, J. Bostoa, G. Dantelle, S. Perruchas, T. Gacoin, C. Mansuy, S. Laveille, C. Malvy, F. Treussart, J-R. Bertrand, *Small* 7(21) (2011) 3087-3095
- 28. Photonic crystal patterning of luminescent sol-gel films for light extraction**
A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, A.M. Haghiri-Gosnet, C. Weisbuch, T. Gacoin, J.P. Boilot, H. Benisty *Nanotechnology* 22 (2011) 365701
- 27. Improvement of luminescent properties and photostability of YAG nanoparticle-based films**
A. Revaux, G. Dantelle, N. George, R. Seshadri, T. Gacoin, J.P. Boilot, *Nanoscale* 3 (2011) 2015-2022
- 26. Electro-optical Pockels scattering from a single nanocrystal**
B. Hajj, S. Perruchas, J. Lautru, G. Dantelle, T. Gacoin, J. Zyss, D. Chauvat, *Optics Express* 19(10) (2011) 9000-9007
- 25. Synthesis of YAG:Ce/TiO₂ nanocomposite films**
A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, A.M. Haghiri-Gosnet, T. Gacoin, J.P. Boilot, *Optical Materials* 33 (2011) 1124-1127
- 24. High upconversion efficiency of YVO₄:Yb,Er nanoparticles in water down to the single-particle level**
G. Mialon, S. Türkcan, G. Dantelle, D. Collins, M. Hadjipanayi, R.A. Taylor, T. Gacoin, A. Alexandrou, J.P. Boilot *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 22449-22454
- 23. Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds**
L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Grosshans, F. Treussart, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, M. Chaigneau, H.-C. Chang, V. Jacques, J-F. Roch, *Physical Review B* 82 (2010) 115449
- 22. Plasmon induced modification of fluorescent thin film emission nearby gold nanoparticle monolayers**
J. Kim, G. Dantelle, A. Revaux, M. Bérard, A. Huignard, T. Gacoin, J.P. Boilot, *Langmuir* 26(11) (2010) 8842-8849

21. Formation of NV centres in nanodiamonds using high energy electron irradiation

G. Dantelle, L. Rondin, A. Slablab, F. Lainé, F. Carrel, Ph. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, F. Treussart, J-F. Roch *Journal of Luminescence* 130 (2010) 1655-1658

20. Endohedral metallofullerenes in self-assembled monolayers

M. del Carmen Gimenez-Lopez, J. Gardener, A. Q. Shaw, A. Iwasiewicz-Wabnig, K. Porfyrakis, C. Balmer, G. Dantelle, M. Hadjipanayi, A. Crossley, N.R. Champness, M. Castell, G.A.D Briggs, A. N. Khlobystov, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 123

19. Comparative study of the optical properties of Er³⁺ in fullerenes and in β -PbF₂ single-crystals

G. Dantelle, A. Tiwari, R. Rahman, S. Plant, K. Porfyrakis, M. Mortier, R.A. Taylor, G.A.D. Briggs, *Optical Materials* 32 (2009) 251

18. Acuminated fluorescence of Er³⁺ centres in endohedral fullerenes by inclusion of a carbide cluster

S.R. Plant, G. Dantelle, Y. Ito, T.C. Ng, A. Ardavan, H. Shinohara, G.A.D. Briggs, K. Porfyrakis, *Chemical Physics Letters* 476 (2009) 41

17. Towards ultra-stable bimetallic endohedral fullerenes in high purity and yield for opto-electronic exploitation

S.R. Plant, T.C. Ng, J.H. Warner, G. Dantelle, A. Ardavan, K. Porfyrakis, G.A.D. Briggs, *Chemical Communications* (2009) 4082

16. Magnetic properties of ErSc₂N@C₈₀, Er₂ScN@C₈₀ and Er₃N@C₈₀ fullerenes

A. Tiwari, G. Dantelle, K. Porfyrakis, A.A.R. Watt, A. Ardavan, K. Porfyrakis, G.A.D. Briggs, *Chemical Physics Letters* 466 (2008) 155

15. Temperature-dependent photoluminescence study of ErSc₂N@C₈₀ and Er₂ScN@C₈₀ fullerenes

A. Tiwari, G. Dantelle, K. Porfyrakis, A. Ardavan, G.A.D. Briggs, *Physica Status Solidi (b)* 245(10) (2008) 1998

14. Local order of rare-earth ions during the devitrification of oxyfluoride glasses

M.A.P. Silva, G. Dantelle, M. Mortier, A. Monteil, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, V. Briois, M. Poulain, *Journal of Chemical Physics* 128 (2008) 244516

13. Switchable ErSc₂N rotor within a fullerene C₈₀ cage

J.J.L. Morton, A. Tiwari, G. Dantelle, K. Porfyrakis, A. Ardavan, G.A.D. Briggs, *Physical Review Letters* 101 (2008) 013002

12. Configuration-selective spectroscopic studies of Er³⁺ centres in ErSc₂N@C₈₀ and Er₂ScN@C₈₀ fullerenes

A. Tiwari, G. Dantelle, K. Porfyrakis, R.A. Taylor, A.A.R. Watt, A. Ardavan, G.A.D. Briggs, *Journal of Chemical Physics* 127 (2007) 194504

11. Molecular dynamic simulation study of erbium induced devitrification in vitreous PbF₂

G. Dantelle, M. Mortier, A. Monteil, S. Chaussedent, M.A.P. Silva, *Journal of Chemical Physics* 127 (2007) 094509

10. EPR and optical studies of erbium-doped β -PbF₂ single-crystals and nanocrystals in transparent glass-ceramics

G. Dantelle, M. Mortier, D. Vivien, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9(41) (2007) 5591-5598

9. Luminescence properties of PbF₂:Yb-Er nanoparticles synthesized by two different original routes

J. Labeguerie, G. Dantelle, P. Gredin, M. Mortier, *Journal of Alloys and Compounds* 451(1-2) (2008) 563

8. Rare-earth doped oxyfluoride glass-ceramics and fluoride ceramics: synthesis and optical properties

M. Mortier, A. Bensalah, G. Dantelle, D. Vivien, G. Patriarche, *Optical Materials* 29 (2007) 1263-1270.

7. Orange avalanche upconversion for high-resolution laser spectroscopy

Ph. Goldner, O. Guillot-Noel, G. Dantelle, M. Mortier, F. Bretenaker, *European Physical Journal - Appl. Phys.* 37 (2007) 161

6. EPR and optical study of Yb³⁺-doped β-PbF₂ single-crystals and nanocrystals of glass-ceramics

G. Dantelle, M. Mortier, Ph. Goldner, D. Vivien, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006) 7905-7922.

5. Er³⁺-doped PbF₂: comparison between nanocrystals in glass-ceramics and bulk single-crystals

G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche, D. Vivien, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 1995-2003.

4. Infra-red emission enhancement in Yb/Er/Ce-codoped glass-ceramics

G. Dantelle, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche, *Physics and Chemistry of Glasses – European Journal of Glass Science and Technology* 47(2) (2006) 150

3. Influence of Ce³⁺ doping on the structure and luminescence of Er³⁺-doped transparent glass-ceramics

G. Dantelle, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche, *Optical Materials* 28 (2006) 638-642.

2. Effect of CeF₃ addition on the nucleation and up-conversion luminescence in transparent oxyfluoride glass-ceramics

G. Dantelle, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 2216-2222.

1. Nucleation efficiency of erbium and ytterbium fluorides in transparent oxyfluoride glass-ceramics

G. Dantelle, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche, *Journal of Materials Research* 20 (2) (2005) 472-481.

B. PROCEEDINGS dans des journaux internationaux avec ou sans comité de lecture

7. Micro- and nano-particle trapping using fibered optical nanotweezers

J.B. Decombe, G. Dantelle, T. Gacoin, F.J. Valdivia-Valero, G. Colas des Francs, S. Huant, J. Fick, *SPIE Proceeding*, 9164, 916430 (2014)

6. Luminescence of titanate compound under europium ion implantation

O. Plantevin, E. Oliviero, G. Dantelle, L. Mayer, *Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res. B* 326 (2014) 106

5. Characterization of the “guided light/photonic crystal” coupling by absorbance

L. Devys, G. Dantelle, V. Kubysky, H. Benisty, T. Gacoin, *SPIE Proceeding*, 8818, 88180N-1 (2013)

4. Fluorescent diamond nanoparticle as a probe of intracellular traffic in primary neurons in culture

L. Le Xuan, A.M. Lepagnol-Bestel, M.P. Adam, A. Thomas, G. Dantelle, C.C. Chang, N. Mohan, H.C. Chang, F. Treussart, M. Simmoneau, *SPIE Proceeding* 8232, 823203 (2012)

3. Fluorescent nanodiamonds as cargo for siRNA delivery to Ewing sarcoma cells

A. AlHaddad, M.P. Adam, J. Botsoa, G. Dantelle, S. Perruchas, T. Gacoin, C. Mansuy, S. Lavielle, C. Malvy, F. Treussart, J.R. Bertrand, *European Biophysics Journal with Biophysics letters*, 40 (2011) 233

2. YAG:Ce nanoparticle based converter layer for white LEDs

A. Revaux, G. Dantelle, S. Brinkley, E. Matioli, C. Weisbuch, J.P. Boilot, T. Gacoin, *SPIE Proceeding* 8102, 81020R (2011)

1. Surface patterning for light extraction in luminescent sol-gel films

A. Revaux, G. Dantelle, L. Devys, H. Benisty, T. Gacoin, J.P. Boilot, *SPIE Proceeding* 8094, 80940B (2011)

C. Participation à la rédaction D'OUVRAGES

1. Functionalised Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterisations & Properties of Nanostructured Solids, Ed. Wiley-Blackwell (2010)

Chapitre "Oxyfluorinated glass-ceramics"

M. Mortier, G. Dantelle

D. COMMUNICATIONS ORALES

La personne dont le nom est souligné est celle qui a donné la présentation

D. 1. Conférences invitées

4. Colloque « De la recherche à l'enseignement », Paris, Septembre 2015

"Nanoparticules luminescentes dopées par des ions lanthanides pour les LEDs blanches"

G. Dantelle

3. 219th ElectroChemical Society Meeting, Symp. E4, Montréal, Canada, Mai 2011

"YAG:Ce nanoparticles embedded into TiO₂ thin films for white LEDs elaboration"

G. Dantelle, A. Revaux, D. Decanini, A.M. Haghiri-Gosnet, T. Gacoin, J.P. Boilot

2. 2nd Workshop: Spico, Spintra and Spincurrent, Palerme, Italie, Décembre 2008

"Luminescent endohedral fullerenes: candidates for spin readout?"

G. Dantelle, G.A.D. Briggs

1. Quantum Information Processing (QIP) Annual Workshop, Oxford, Royaume-Uni, Juillet 2008

"Er³⁺-doped fullerenes: from the understanding of their electronic properties to their applications in QIP"

G. Dantelle, G.A.D. Briggs

D. 2. Présentations orales dans des conférences internationales

34. International Conference on Luminescence (ICL'14), Wroclaw, Pologne, Juillet 2014

"Optimization of the emission properties of cerium-doped nanophosphors"

L. Devys, G. Dantelle, T. Gacoin

33. European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting, Lille, France, Mai 2014

"Optimization of the emission properties of cerium-doped nanophosphors"

L. Devys, G. Dantelle, J.P. Boilot, T. Gacoin

32. 2nd International Symposium on Inorganic and Environmental Materials (ISIEM'13), Rennes, Octobre 2013

"Transparent and luminescent films: elaboration, optical properties and light propagation study"

G. Dantelle, B. Fleury, J.P. Boilot, T. Gacoin

31. Euromat 2013, Séville, Espagne, Septembre 2013

"Transparent luminescent films based on spray-deposition of colloidal nanoparticles"

G. Dantelle, B. Fleury, J.P. Boilot, T. Gacoin

30. SPIE Optics and Photonics, San Diego, USA, Août 2013

"Optimization of a 2D-photonic crystal structure for light extraction in luminescent TiO₂ thin films"

L. Devys, G. Dantelle, A. Revaux, V. Kubytzkyi, H. Benisty, T. Gacoin

- 29. 6th edition of the MPA meeting**, Alvor, Portugal, Juillet 2012
"Spray deposition of colloidal solutions"
B. Fleury, G. Dantelle, T. Gacoin, J.P. Boilot
- 28. VII Franco-Spanish workshop on Solid State Chemistry**, Paris, Juin 2012
"Optimisation of the emission properties of YAG:Ce nanoparticles"
L. Devys, G. Dantelle, A. Revaux, D. Aureau, J.P. Boilot, T. Gacoin
- 27. 243rd ACS National Meeting**, San Diego, Etats-Unis, Mars 2012
"Soft chemistry routes to nanoparticulate coatings for optical applications"
T. Gacoin, I. Maurin, G. Dantelle, S. Perruchas, J.P. Boilot
- 26. SPIE Optics and Photonics**, San Diego, Etats-Unis, Août 2011
"Photonic crystal patterning of luminescent sol-gel films for light extraction"
A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, F. Guillemot, A.M. Haghiri-Gosnet, C. Weisbuch, J.P. Boilot, T. Gacoin, H. Benisty
- 25. SPIE Optics and Photonics**, San Diego, Etats-Unis, Août 2011
"Synthesis of surface patterned YAG:Ce/TiO₂ nanocomposite films as converter layer for white LEDs"
A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, A.M. Haghiri-Gosnet, C. Weisbuch, J.-P. Boilot, T. Gacoin
- 24. XXth International Materials Research Congress**, Cancun, Mexique, Août 2011
"Photonic crystal patterning of luminescent sol-gel films for light extraction"
A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, F. Guillemot, A.M. Haghiri-Gosnet, C. Weisbuch, J.P. Boilot, T. Gacoin, H. Benisty
- 23. 16th International Conference on Luminescence ICL'11**, Ann Arbor, Etats-Unis, Juin 2011
"YAG:Ce nanoparticles embedded into TiO₂ thin films for white LEDs elaboration"
G. Dantelle, A. Revaux, D. Decanini, A.M. Haghiri-Gosnet, T. Gacoin, J.P. Boilot
- 22. Materials Research Society (MRS) Spring Meeting**, Symp. NN, San Francisco, USA, Avril 2011
"Nanostructured Coatings for Optical Applications Involving Light Conversion"
T. Gacoin, G. Dantelle, A. Revaux, J. Corde, S. Perruchas and J.P. Boilot
- 21. Materials Research Society (MRS) Spring Meeting**, Symp.V, San Francisco, USA, Avril 2011
"Toward Light Conversion Phosphors with Optimized Microstructure for GaN White LEDs"
T. Gacoin, A. Revaux, G. Dantelle and J.-P. Boilot
- 20. 16th Diamond Workshop**, Hasselt, Belgique, Février 2011
"Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds"
L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Grosshans, F. Treussart, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, M. Chaigneau, H.-C. Chang, V. Jacques, J.-F. Roch
- 19. 1st International Conference on Luminescence of Lanthanides**, Odessa, Ukraine, Septembre 2010
"Synthesis of YAG:Ce/TiO₂ nanocomposite films"
A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, A.M. Haghiri-Gosnet, T. Gacoin, J.P. Boilot
- 18. European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting**, Strasbourg, France, Juin 2010
"Nanoparticle-based converter layer for white LEDs"
A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, A.M. Haghiri-Gosnet, T. Gacoin, J.P. Boilot

- 17. European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting**, Strasbourg, France, Juin 2010
“Defect free rare-earth doped oxide nanoparticles with exceptional emission properties”
T. Gacoin, G. Mialon, G. Dantelle, J.P. Boilot
- 16. European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting**, Strasbourg, France, Juin 2010
“Selective production of NV⁻ in electron-irradiated nanodiamonds”
G. Dantelle, V. Jacques, L. Rondin, A. Slablab, F. Laine, F. Carrel, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, F. Treussart, J-F Roch
- 15. 15th Diamond Workshop**, Hasselt, Belgique, Février 2010
“Towards nanoscale scanning-probe magnetometry using single NV defect in diamond”
A. Slablab, L. Rondin, G. Dantelle, N. D. Lai, F. Treussart, F. Carrel, F. Laine, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, V. Jacques, J-F Roch
- 14. 10th International Meeting on Hole Burning, Single Molecule, and Related Spectroscopies: Science Applications (HBSM)**, Palm Cove, Australie, Juin 2009
“Controlled rotation of the ErSc₂N cluster in a C₈₀ fullerene cage: Optical investigations and ESR study”
G. Dantelle, A. Tiwari, J.J.L. Morton, K. Porfyrakis, A. Ardavan, G.A.D. Briggs
- 13. 41st annual international meeting of the ESR spectroscopy group**, Londres, Royaume-Uni, Avril 2008
“EPR investigation of the ErSc₂N@C₈₀ fullerene”
G. Dantelle, J.J.L. Morton, K.P. Dinse, A. Tiwari, K. Porfyrakis, A. Ardavan, G.A.D. Briggs
- 12. XXIInd Winterschool of Electronic Properties of Novel Materials**, Kirchberg, Autriche, Mars 2008
“Switchable ErSc₂N inside a C₈₀ fullerene cage”
J.J.L. Morton, A. Tiwari, G. Dantelle, K. Porfyrakis, A. Ardavan, G.A.D. Briggs
- 11. Quantum Information Processing (QIP) Annual Workshop**, Oxford, Royaume-Uni, Juin 2007
“Principle of the optical detection of the magnetic resonance of Er³⁺-doped fullerenes”
G. Dantelle, A. Ardavan, G.A.D. Briggs
- 10. European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting**, Strasbourg, France, Mai 2007
“Rare-earth doped glass-ceramics and ceramics: new classes of materials for photonic applications”
M. Mortier, G. Dantelle, P. Aubry, A. Bensalah-Ledoux, P. Gredin, D. Vivien
- 9. European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting**, Strasbourg, France, Mai 2007
“Towards the optical read-out of carbon-based qubits for solid state quantum computing”
G. Dantelle, A. Tiwari, A.A.R. Watt, J.J.L. Morton, K. Porfyrakis, A. Ardavan, G.A.D. Briggs
- 8. 2nd Workshop on quantum information in rare-earth doped solids**, Paris, France, Avril 2007
“Er-doped endohedral metallofullerenes for quantum information”
G. Dantelle, G.A.D. Briggs
- 7. XI International Conference on Physics of Non-Crystalline Solids**, Rhodes, Grèce, Novembre 2006
“Molecular dynamics study of rare-earth induced devitrification in vitreous PbF₂”
S. Chaussedent, A. Monteil, G. Dantelle, M. Mortier
- 6. XI International Conference on Physics of Non-Crystalline Solids**, Rhodes, Grèce, Novembre 2006
“Comprehensive study of rare-earth induced nucleation in oxyfluoride glass-ceramics: case of PbF₂-PbO-GeO₂ system”
M. Mortier, G. Dantelle, G. Patriarche, A. Monteil, D. Vivien

5. 11th International Ceramics Congress, CIMTEC, Acireale, Italie, Juin 2006

“Rare-earth doped oxyfluoride glass-ceramics: nano-scale materials for optical amplification”

G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche, D. Vivien

4. IV Franco-Spanish workshop on Solid State Chemistry, Bilbao, Espagne, Avril 2006

“Rare-earth doped oxyfluoride glass-ceramics: nano-composite materials for optical amplification at 1.5 μm ”

G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche, D. Vivien

3. European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting, Warsaw, Pologne, Septembre 2005

“Glass-ceramics and ceramics: new opportunities for laser materials”

M. Mortier, A. Bensalah, G. Dantelle, D. Vivien, G. Patriarche.

2. European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting, Strasbourg, France, Juin 2005

“Influence of Yb^{3+} and Ce^{3+} doping on the structure and luminescence of Er^{3+} -doped transparent glass-ceramics”

G. Dantelle, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche

1. Glass & Optical Materials Division, Fall Meeting, Floride, Etats-Unis, Novembre 2004

“Codoped ytterbium/erbium glass-ceramics: structural and optical study”

G. Dantelle, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche

D. 3. Présentations orales dans des conférences nationales

10. Colloque du Groupe Français des Luminophores, Clermont-Ferrand, Octobre 2015

“ $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$: une alternative au $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Ce pour les diodes blanches”

G. Dantelle, L. Devys, C. Dujardin, R. Seshadri, T. Gacoin

9. Matériaux 2014, Montpellier, Novembre 2014

“Extraction de lumière dans des matériaux nanostructurés”

G. Dantelle, L. Devys, B. Fleury, H. Benisty, T. Gacoin

8. Journées CR1 de l’Institut de Chimie du CNRS, Paris, Juin 2014

“Strategies to make luminescent rare-earth doped films brighter”

G. Dantelle, T. Gacoin

7. Journées Nationales des Cristaux pour l’Optique (JNCO), Cherbourg, Juin 2013

“Procédé de recuit protégé pour l’optimisation des propriétés de nanoparticules luminescentes”

T. Gacoin, G. Dantelle, J.-P. Boilot, L. Devys, G. Mialon, A. Revaux

6. Matériaux 2010, Nantes, France, Octobre 2010

“Nanocristaux luminescents”

G. Dantelle, G. Mialon, A. Revaux, S. Türkcan, A. Alexandrou, T. Gacoin, J.P. Boilot

5. Ecole thématique 3N-Nanolum, Porquerolles, France, Juin 2010

“Effect of the microstructure on light emission of luminescent nanoparticle-based films: application to light conversion for the development of white LEDs”

A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, A.M. Haghiri-Gosnet, T. Gacoin, J.P. Boilot

4. Ecole thématique 3N-Nanolum, Porquerolles, France, Juin 2010

“Remarkable up-conversion properties of YVO_4 :Yb,Er nanoparticles”

G. Dantelle, G. Mialon, S. Türkcan, A. Alexandrou, T. Gacoin, J.P. Boilot

3. Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique, Grenoble, France, Juillet 2007

"Cristaux dopés Praseodyme pour émission laser dans le domaine visible"

P. Camy, J.L.Doualan, S. Cheffah, M. Velazquez, A. Benayad, R. Moncorgé, P. Goldner, O. Guillot-Noel, G. Dantelle, M. Mortier, T.H. My, F. Bretenaker

2. Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique, Lyon, France, Décembre 2005

"Etude spectroscopique de nanocristaux $Pb_{1-x}Yb_xF_{2+x}$ "

G. Dantelle, M. Mortier, Ph. Goldner, D. Vivien

1. Groupe d'Etude des Matériaux Inorganiques Luminescents, Paris, France, Septembre 2004

"Caractérisation et propriétés optiques de vitrocéramiques dopées par ErF_3 , YbF_3 et CeF_3 "

G. Dantelle, M. Mortier, D. Vivien, G. Patriarche

E. COMMUNICATIONS PAR POSTER

La personne dont le nom est souligné est celle qui a présenté le poster

12. Nano-MRI, Tremblay, France, Juillet 2010

"Charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in single digit nanodiamonds."

L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, N.D. Lai, F. Treussart, Ph. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, H.-C. Chang, V. Jacques, J-F. Roch

11. 2009 MRS Fall Meeting, Boston, USA, Décembre 2009

"Effect of microstructure on light emission of luminescent nanoparticle-based films: Application to light conversion in white LEDs."

A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, A.M. Haghiri, R. Seshadri, T. Gacoin, J-P. Boilot

10. 2009 MRS Fall Meeting, Boston, USA, Décembre 2009

"Towards nanoscale scanning-probe magnetometry using single NV defect in diamond"

V. Jacques, G. Dantelle, A. Slablab, N.D. Lai, F. Treussart, F. Carrel, F. Lainé, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, J-F. Roch

9. 10th International Meeting on Hole Burning, Single Molecule (HBSM), Palm Cove, Australie, Juin 2009

"Optimisation of NV^- color centre formation in nanodiamonds using electron irradiation"

G. Dantelle, A. Slablab, N.D. Lai, F. Treussart, F. Carrel, F. Lainé, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, J-F. Roch

8. 15th International Conference on Luminescence (ICL'08), Lyon, France, Juillet 2008

"Light and microwave manipulation of the $ErSc_2N@C_{80}$ fullerene"

G. Dantelle, A. Tiwari, J.J.L. Morton, K. Porfyrakis, A. Ardavan, G.A.D. Briggs

7. XXIInd Winterschool of Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Autriche, Mars 2008

"Optical and magnetic properties of Er-doped fullerene"

A. Tiwari, G. Dantelle, J.J.L. Morton, K. Porfyrakis, A. Ardavan, G.A.D. Briggs

6. XXIInd Winterschool of Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Autriche, Mars 2008

"Comparative photoluminescence of Er-doped trimetallic nitride templates fullerenes"

R. Rahman, G. Dantelle, A. Tiwari, K. Porfyrakis, A. Ardavan, G.A.D. Briggs

5. Quantum Information Processing (QIP) Annual Conference, Oxford, Royaume-Uni, Juin 2007

"Principle of the optical detection of the magnetic resonance of Er^{3+} -doped fullerenes"

G. Dantelle, A.A.R. Watt, J.J.L. Morton, K. Porfyrakis, A. Ardavan, G.A.D. Briggs

4. 40th Annual International Meeting of the Electron Spin Resonance Group, Oxford, Royaume-Uni, Mars 2007
“EPR and optical study of Ln³⁺-doped β -PbF₂ single-crystals (Ln³⁺=Er³⁺, Yb³⁺)”

G. Dantelle, M. Mortier, D. Vivien

3. XXIst Winterschool of Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Autriche, Mars 2007
“Magnetic and optical properties of erbium-doped endohedral fullerenes”

G. Dantelle, A. Tiwari, A.A.R. Watt, J.J.L. Morton, K. Porfyrakis, A. Ardavan, G.A.D. Briggs

2. 6th International Conference on f-elements, Wroclaw, Pologne, Septembre 2006

“Luminescence properties of PbF₂:Yb-Er nanoparticles synthesized by two different original routes”

J. Labeguerie, G. Dantelle, P. Gredin, M. Mortier

1. 6th International Conference on f-elements, Wroclaw, Pologne, Septembre 2006

“Rare-earth doped oxyfluoride glass-ceramics: nanoscale materials for photonic applications”

G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche, D. Vivien

F. CONTRATS auxquels j'ai participé

10/2013-10/2016 : C'Nano IdF, contrat SPOON « SPectroscopie de nanO-Objets uNiques, du visible au proche infrarouge, de la milliseconde à la picoseconde »

Projet porté par Sébastien Bidault de l'Institut Langevin

Consortium : Institut Langevin / Laboratoire de Physique de la Matière Condensée

Subvention totale : 180 k€ dont 40 k€ pour PMC

Mes tâches : Synthétiser des nanoparticules luminescentes présentant des transitions dipolaires magnétiques prédominantes par rapport aux transitions dipolaires électriques, de type LaPO₄:Eu

10/2012 - 10/2016 : ANR FiPlaNT « NanoPince Plasmonique Fibrée »

Projet porté par Jochen Fick de l'Institut Néel

Consortium : Institut Néel / Laboratoire de Physique de la Matière Condensée / Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

Projet général : Piégeage optique de nanoparticules luminescentes dans un piège plasmonique

Subvention totale : 600 k€

Mes tâches :

- Elaboration de nanoparticules luminescentes adaptées au piégeage en termes de taille, photostabilité et propriétés spectroscopiques
- Co-direction de la thèse de Jean-Baptiste Decombe (2012-2015)

02/2011-07/2011 : Contrat industriel avec Saint-Gobain Recherche

Sujet : Elaboration de couches minces haut indice transparentes pour les dispositifs OLEDs

Subvention PMC: 5 k€ + financement du stage de M2 de Sunita Darbe

02/2011-06/2011 : Contrat industriel avec la société Newstep

Projet : Dépôt de matériaux luminescents pour de la cathodoluminescence

Consortium : Laboratoire de Physique de la Matière Condensée / Institut Lumière Matière (Lyon) / Newstep

Subvention PMC: 5 k€

G. CO-ENCADREMENTS d'étudiants

G.1. THESES

- 2012 – 2015 : Jean-Baptiste Decombe** (actuellement en post-doctorat à Bâton Rouge, USA)
Thèse de l'Institut Néel, en cotutelle avec l'Ecole Polytechnique
« Développement et application d'une pince optique à fibres nanostructurées »
Co-encadrement (20%) avec Jochen Fick
- 2011 – 2015 : Sébastien Maron** (ingénieur de recherche au CNRS)
Thèse de l'Ecole Polytechnique
« Détection de faibles quantités de terres rares dans une matrice inorganique par une méthode RMN »
Co-encadrement (50%) avec François Devreux
- 2011 – 2014 : Lucie Devys** (ingénieur-chercheur chez Saint-Gobain Recherche)
Thèse de l'Ecole Polytechnique
« Effets de microstructure dans des nanoparticules et couches minces luminescents »
Co-encadrement (80%) avec Thierry Gacoin
- 2010 – 2013 : Ludovic Mayer** (actuellement en post-doctorat chez Thalès)
Thèse de l'Ecole Polytechnique
« Etude de nanocristaux de KTP émettant en SHG pour l'élaboration de sondes »
Co-encadrement (30%) avec Thierry Gacoin et Jean-François Roch
- 2009 – 2013 : Blaise Fleury** (actuellement en post-doctorat à Philadelphie, USA)
Thèse de l'Ecole Polytechnique
« Nanoparticules luminescentes d'YVO₄ dopées Ln³⁺ : mécanisme de formation et application en couches minces »
Co-encadrement (50%) avec Thierry Gacoin
- 2009 – 2011 : Amélie Revaux** (ingénieur-chercheur au CEA Grenoble)
Thèse de l'Ecole Polytechnique
« Gestion de la lumière dans des couches luminescentes nanostructurées : application aux diodes blanches »
Co-encadrement (70%) avec Thierry Gacoin
- 2006 – 2008 : Archana Tiwari** (assistant professor à l'Université de Sikkim, Inde)
Thèse de l'Université d'Oxford
« Magnetic and optical characterization of Er³⁺-doped endohedral fullerenes »
Co-encadrement (80%) avec Andrew Briggs

G.2. STAGES de M2

- 02/2011-06/2011 : Stage de Lucie Devys**
Développement de la technique de nano-impression
Co-encadrement à 50% avec A. Revaux et T. Gacoin (PMC, Ecole Polytechnique)
- 02/2011-06/2011 : Stage de Sunita Darbe**
Développement de couches épaisses de haut indice de réfraction
Encadrement à 90%, avec T. Gacoin (PMC, Ecole Polytechnique) et J. Teisseire (Saint-Gobain Recherche)

02/2010-06/2010 : Stage de Ludovic Mayer

Synthèse de nanoparticules de KTiOPO_4

Co-encadrement à 50% avec S. Perruchas (PMC, Ecole Polytechnique)

G.3. STAGES de M1

03/2013-08/2013 (5 mois) : Tatyana Grayfer

« Nanoparticules hybrides à propriétés d'up-conversion »

05/2010-08/2010 (4 mois): Loic Deyra

« Etude de la propagation de la lumière dans des couches minces sol-gel »

05/2010-07/2008 (3 mois): Claire Balmer

« Optical spectroscopy of endohedral fullerenes »

G.4. AUTRES

09/2012 – 12/2012 (4 mois): Rocio CALDERON, Doctorante à l'Université de Madrid

« Elaboration de couches à up-conversion transparentes »

11/2012 (1 mois) : Nathan GEORGE, doctorant à l'University of California, Santa Barbara

« Synthèse de nanoparticules de LuAY:Ce »

H. Actions de vulgarisation

3. Colloque « De la recherche à l'enseignement », Paris, Septembre 2015

"Nanoparticules luminescentes dopées par des ions lanthanides pour les LEDs blanches"

G. Dantelle

2. Interview sur les LEDs, Mai 2015

Disponible à l'adresse <http://pulse.edf.com/fr/les-led-nont-pas-fini-de-nous-etonner-et-de-nous-eclairer>

1. Participation à un film du CNRS Images intitulé « Les LEDs, le nouvel éclairage électroniques », Septembre 2013

Réalisateur : MORA CHEVAIS Marie

Vidéo disponible sur le site : <http://videotheque.cnrs.fr/doc=4200>