



Luminescence dans les nano-objets

Gilles Ledoux

► To cite this version:

Gilles Ledoux. Luminescence dans les nano-objets. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2008. tel-00442674

HAL Id: tel-00442674

<https://theses.hal.science/tel-00442674>

Submitted on 22 Dec 2009

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.



Laboratoire de Physico Chimie des Matériaux Luminescents
UMR CNRS 5620
Université Claude Bernard Lyon I
10 rue A. M. Ampère
69622 Villeurbanne



Habilitation à Diriger des Recherches :

Luminescence dans les nano-objets

Présentée par

Gilles Ledoux

devant

l'université Claude Bernard - Lyon I
43, Bd du 11 novembre 1918
69622 Villeurbanne

4 juillet 2008

Jury :

Rapporteurs :

Prof. Del Fatti Natalia	LASIM - UCB Lyon 1
Dr. Delerue Christophe	ISEN - Université de Lille
Dr. Gacoin Thierry	LPMC - Ecole Polytechnique

Examineurs :

Prof. Dujardin Christophe	LPCML - UCB Lyon 1
Prof. Huisken Friedrich	MPI für Astronomie & Jena University
Dr. Joubert Marie-France	LPCML - UCB Lyon 1
Dr. Reynaud Cécile	IRAMIS/SPAM-LFP CEA Saclay

A Amina et Malik

أَمِينَةُ وَ مَالِك

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières	3
1 Introduction générale	5
2 Le silicium nanocristallin	7
2.1 Introduction	7
2.2 Propriétés fondamentales	8
2.2.1 Synthèse par pyrolyse laser	9
2.2.2 Caractérisation des nanocristaux	11
2.2.3 Propriétés de luminescence	15
2.3 Applications	25
2.3.1 Nanocristaux en cavité	25
2.3.2 Application à l'astrophysique	29
3 Nanoparticules de sesquioxydes dopés	33
3.1 Introduction et stratégie de recherche	33
3.2 Propriétés fondamentales	36
3.2.1 Caractérisation structurale	36
3.2.2 Emission des états de surface	38
3.2.3 Confinement quantique sur les électrons	40
3.2.4 Interaction électrons-phonons	47
3.2.5 Comportement sous excitation à haute énergie	51
3.2.6 Effets de structure	53
3.3 Applications	54
3.3.1 Interactions des nanocristaux avec leur environnement	54
3.3.2 Ingénierie du gap	57
3.3.3 Suivi spectroscopique de synthèse	59
3.3.4 Rayon d'action de l'indice optique	60

4 Perspectives	63
4.1 Microscopie confocale étendue jusqu'e dans l'UV profond . . .	63
4.2 Ablation laser en liquide (PLAL)	68
4.3 Conclusion	76
Appendices	77
A Curriculum vitae	79
A.1 CV court	79
A.2 Liste de publications	81
A.3 Prix	93
A.4 Valorisation	93
A.5 Encadrement	95
A.6 Enseignement	97
A.7 Responsabilités administratives	97
Bibliographie	99

CHAPITRE 1

Introduction générale

C E siècle s'ouvre avec la promesse que les nanotechnologies vont révolutionner notre société, en bien pour certains, en mal pour d'autres. Pour le chercheur, c'est avant tout un nouveau terrain d'expérimentation où l'on peut explorer de nouvelles idées et confirmer d'anciens concepts.

Cette petite révolution a été rendue possible grâce aux techniques d'élaboration et de contrôle qui se sont sans cesse affinées ; mais les idées sous-jacentes étaient déjà présentes depuis de très nombreuses années. On s'accorde généralement à dire que la pierre fondatrice des nanotechnologies est le discours de Richard Feynman le 29 janvier 1959 au meeting annuel de l'American Physical Society intitulé "There's plenty of room at the bottom". Toutefois, comme pour Mr. Jourdain qui faisait de la prose sans le savoir dans le Bourgeois Gentilhomme, cela fait bien longtemps que l'humanité utilise les nanotechnologies sans le savoir.

Pour ma part, j'ai été amené à m'intéresser aux nano-objets par hasard au cours de ma thèse. Le but de mon travail de thèse était de tenter de déterminer l'origine d'une émission circum- et inter-stellaire observée en divers points de notre galaxie appelée Emission Rouge Etendue (ERE). Cette émission large et très intense était connue depuis le début des années 1980 mais son origine était et reste controversée. Il existe un consensus pour dire qu'il ne peut s'agir que d'un phénomène de photoluminescence (PL) mais le matériau responsable de cette PL est inconnu.

En cherchant les différents matériaux susceptibles d'être présents dans le milieu interstellaire et susceptible de répondre à tous les critères imposés par les observations astrophysiques, nous nous sommes rendu compte que l'aspect nanométrique de la poussière interstellaire était une donnée fondamentale et qu'il pouvait être à l'origine de certains phénomènes observés.

Ceci nous a amené à proposer les nanocristaux de silicium (nc-Si) comme porteurs de cette émission. En effet, avec les nc-Si, il est possible d'interpréter toutes les observations astrophysiques de l'ERE.

Mon travail de recherche s'est ensuite concentré sur l'étude des effets de taille sur les propriétés optiques des matériaux. Ces effets se manifestent essentiellement à des tailles inférieures à la centaine de nanomètres. Une des difficultés pour ce type d'étude est la synthèse reproductible et bien caractérisée des nanoparticules. Aussi ce travail n'a pu se faire qu'en étroite collaboration avec les personnes qui synthétisent ou en synthétisant moi-même les matériaux. D'autre part, comme chaque technique de synthèse a ses avantages et ses inconvénients, il est souvent utile d'avoir un large panel de méthodes de synthèse pour s'affranchir des spécificités des différentes méthodes.

Après ma thèse, lors de mon séjour post-doctoral à Göttingen en Allemagne, je me suis intéressé plus spécifiquement aux propriétés de luminescence des nc-Si que j'ai synthétisés par pyrolyse laser, en essayant de relier les propriétés optiques avec la taille, la structure et l'état de surface.

Par la suite, au cours de mon séjour post doctoral au Laboratoire Francis Perrin à Saclay, je me suis intéressé à la modification des propriétés optiques de molécules piégées dans des matériaux nanostructurés en présence de polluants atmosphériques.

Enfin, depuis mon arrivée au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, en tant que chargé de recherche, j'étudie principalement les propriétés de luminescence de nanomatériaux isolants dopés.

Dans la suite de ce document, je présenterai mes travaux de post-doctorats en Allemagne ainsi que les travaux de recherche que je mène au LPCML depuis mon embauche en tant que chargé de recherche avant de présenter les orientations que je voudrai donner à ma recherche future.

Toutefois, avant de présenter ces travaux, je voudrai dire qu'au cours de mon travail de recherche j'ai aussi été amené à travailler sur d'autres thématiques que je vais juste citer dans cette introduction :

- la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de SiC (1)
- la synthèse de nanotubes de carbone par pyrolyse laser (2; 3)
- l'identification de raies d'émission interstellaire par des matériaux carbonés (4; 5; 6)
- le développement d'un capteur de polluants atmosphériques (7)
- la luminescence de transfert de charge dans des composés dopés à l'Ytterbium (8; 9)
- la synthèse de particules de ZnO pour leurs propriétés photocatalytiques (10)
- l'étude des propriétés de transport électrique dans les nanocristaux de silicium (11)

CHAPITRE 2

Le silicium nanocristallin

2.1 Introduction

L'ESSENTIEL de mon travail de thèse et de post doctorat s'est concentré sur l'étude des propriétés optiques fondamentales de nanocristaux de silicium :

1. Comprendre l'évolution des spectres de photoluminescence en fonction de la taille des nanocristaux et vérifier dans quelle mesure celle-ci suit le confinement quantique attendu dans ce matériau. Ce point est d'importance car depuis la découverte de la luminescence du silicium poreux un vaste débat a parcouru la communauté scientifique (12) pour savoir si cette luminescence venait d'un phénomène de confinement quantique dans les nanocristaux ou s'il s'agissait de centres émetteurs à la surface des nanocristaux. Mon travail a permis de montrer que dans le cas de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser c'était un phénomène de confinement quantique qui dominait jusqu'à des tailles de 2.5 nm. A plus petite taille, des niveaux liés à des états de surface prennent le pas.
2. Etudier les effets de densité d'excitation sur l'évolution de la luminescence : les rendements et les intensités de luminescence sont fortement modifiés par l'utilisation de haute puissance. Nous avons ainsi pu déterminer des seuils de dommage à ne pas dépasser pour garder les propriétés intrinsèques du matériau. Ce travail correspond au travail de DEA de David Amans que j'ai été amené à encadrer.
3. Comprendre comment la passivation de surface peut modifier les propriétés de luminescence. Ce travail a constitué en partie le cadre du stage de Diploma de Jiong Gong que j'ai co-encadré.
4. Mesurer les indices optiques des nanocristaux

5. Comprendre la dynamique des processus de luminescence et les interactions entre particules afin d'établir si l'aspect non exponentiel des déclins de luminescence est lié à des phénomènes d'interactions entre particules ou s'il s'agit d'une propriété intrinsèque aux nanocristaux.

Ce travail fondamental a permis de développer deux applications de ces nanocristaux qui sont décrites par la suite : l'application de ce matériau à la compréhension d'un problème astrophysique, l'Emission Rouge Etendue. L'inclusion de ces nanocristaux dans une microcavité ce qui a constitué le sujet de thèse de David Amans dont j'ai participé à l'encadrement.

2.2 Propriétés fondamentales

Le silicium à l'état massif est un très mauvais émetteur de lumière car il a un gap indirect. Le maximum de la bande de valence se situe au point Γ de la première zone de Brillouin alors que le minimum de la bande de conduction se situe près du point X comme on peut le voir sur la figure 2.1. Une transition radiative entre un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence nécessite alors l'intervention d'un phonon du matériau pour pouvoir répondre à la conservation du moment cinétique. La transition devient alors assez peu probable avec des temps de décroissance de l'ordre de quelques *ms*. Dans ce cas, d'autres phénomènes entrent en compétition : en particulier, comme la paire électron-trou a une forte mobilité dans le silicium (l'exciton dans le silicium a une vitesse de $10m/s$ à 11K (13)), il va explorer une zone importante du cristal avant de se recombiner. Même avec un cristal de très grande pureté, la probabilité de trouver un défaut non-radiatif est extrêmement élevée. Il en résulte que les rendements de luminescence sont directement proportionnels à la pureté du matériau (pureté s'entend ici comme absence d'atomes étrangers à la matrice et absence de défauts type dislocation, joints de grains et surtout liaison pendante qui sont d'excellents "quencheurs" de luminescence) (14). Les rendements de luminescence typique pour un silicium utilisé en microélectronique sont de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-7} et ils peuvent monter à 10^{-3} dans le cas de silicium purifié obtenu par la méthode de la zone flottante (15).

Le silicium étant l'élément principal utilisé en microélectronique, ses très mauvaises caractéristiques en émission de lumière sont un grave handicap pour le développement de systèmes intégrés peu chers et émetteurs de lumière. C'est pourquoi la découverte de l'intense luminescence du silicium poreux en 1991 conjointement par Canham (16) et par Lehman et Gösele (17) a poussé un grand nombre d'équipes de recherche à s'intéresser à ce phénomène. La spécificité de mon travail a été d'utiliser une méthode de synthèse qui permet d'obtenir des nanocristaux d'une grande pureté avec des distributions de tailles parfaitement déterminées. Ceci permet d'étudier quantitativement les effets de taille et de déceler des phénomènes fins.

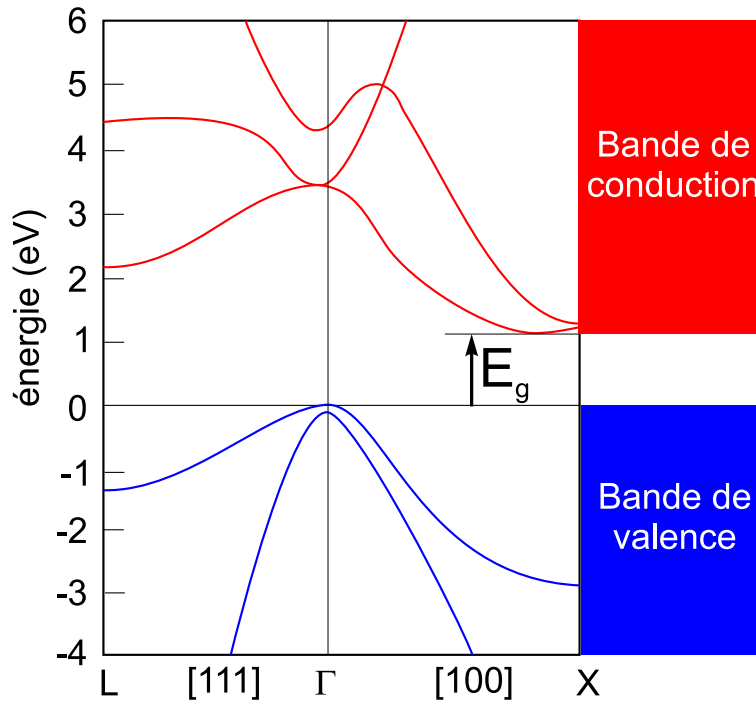


Fig. 2.1: Diagramme de bande du silicium massif cristallin. Le minimum de la bande de conduction n'est pas en face du maximum de la bande de valence !

2.2.1 Synthèse par pyrolyse laser

La méthode de synthèse est la pyrolyse laser couplée à une détente supersonique et un tri en taille des particules. L'expérience avait été conçue bien avant mon arrivée à Göttingen et une description complète peut être trouvée dans les 3 articles suivants : (18; 19; 20). La figure 2.2 en décrit schématiquement le principe. Un gaz de silane (SiH_4) est amené au centre du réacteur de pyrolyse de telle sorte qu'il forme un flux laminaire entouré d'un flux, lui aussi laminaire, d'Helium. Un laser CO_2 pulsé et focalisé ($\Delta t = 100$ ns, $I = 30-40$ mJ/pulse) vient décomposer le silane. On a alors un mélange d'atomes de silicium et d'hydrogène. Les atomes d'hydrogène vont se recombiner en hydrogène moléculaire et les atomes de silicium vont commencer à s'agglomérer pour former des particules de silicium. Comme une buse est placée près de la zone de réaction, les particules qui ont commencé à se condenser vont être extraites et vont subir une détente supersonique qui agit comme une trempe ultra-rapide (de l'ordre de 10^9 K.s $^{-1}$). Les particules sont ensuite entraînées par l'hélium majoritaire.

Le laser CO_2 étant un laser pulsé, la création des particules se fait par bouffées de quelques centaines de ns. Lorsqu'elles vont se propager dans le jet moléculaire les particules vont subir des collisions avec le gaz porteur

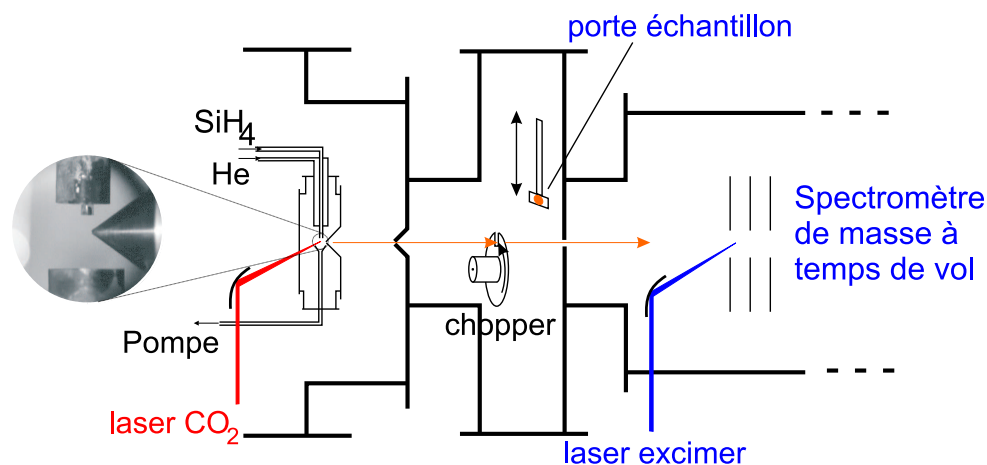


Fig. 2.2: Expérience de synthèse de nanocristaux de silicium triés en taille à Göttingen. Sur la gauche on reconnaît un réacteur de pyrolyse laser où les gaz précurseurs sont dissociés. Une buse (photo à gauche) permet d'extraire les particules juste après formation. Les particules se propagent ensuite dans une première enceinte de dépôt puis vers le spectromètre de masse à temps de vol à droite sur l'image.

(He) qui vont entraîner une dispersion des tailles des particules dans chaque bouffée avec les plus petites particules, plus rapides, à l'avant de la bouffée et les plus lentes à l'arrière.

Grâce à un chopper synchronisé à l'impulsion laser, il est possible de sélectionner une tranche de taille de particules dont la distribution est mesurée *in situ* par spectrométrie de masse à temps de vol (TOFMS). En plaçant un substrat derrière le chopper on peut déposer les nanocristaux pour une étude ultérieure ou *in situ*. L'énergie cinétique des agrégats est assez faible (moins de 0.4 eV par atome pour des particules de 4 nm, ce qui correspond à peu près à 10% de l'énergie de liaison). On se trouve donc dans les conditions de la LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition) où l'impact au dépôt n'altère pas les propriétés des agrégats en phase gazeuse (21).

Du fait de la géométrie du système, on va trouver sur le substrat l'ensemble de la distribution de taille du faisceau mais avec les différentes tailles séparées géométriquement à la surface du substrat. Ce phénomène est illustré sur la figure 2.3 Cette caractéristique permet d'étudier les effets de taille de façon fine en s'assurant que toutes les tailles subissent le même historique d'exposition à l'air en particulier. Ce point est réellement fondamental comme on le verra par la suite car la surface des nanocristaux est fortement réactive.

Juste après synthèse les nanocristaux, sous vide, ne sont constitués que de silicium et possèdent donc un grand nombre de liaisons pendantes en surface. Ces liaisons pendantes, comme on l'a dit précédemment, sont très

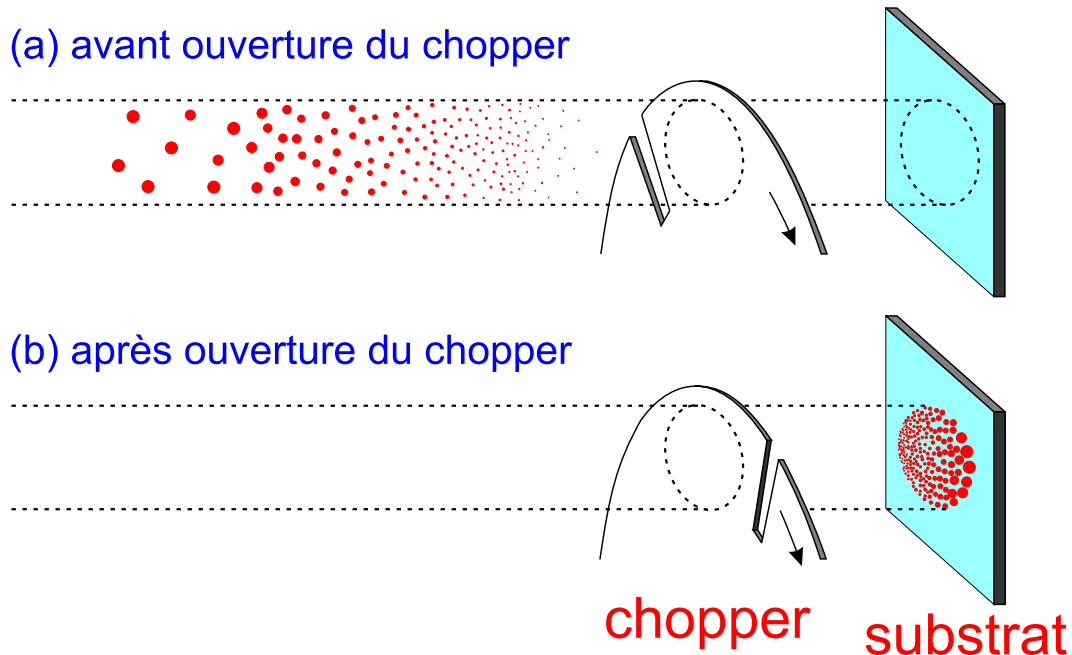


Fig. 2.3: Méthode utilisée pour obtenir les échantillons de nanocristaux de silicium avec des tailles dispersées sur un substrat.

efficaces pour "tuer" la luminescence dans le silicium. De ce fait, aucune luminescence n'est observée juste après synthèse.

2.2.2 Caractérisation des nanocristaux

Les nanocristaux sont tout d'abord analysés par spectrométrie de masse à temps de vol *in situ*. Ceci permet de connaître la distribution de taille qui est déposée au centre du substrat. En faisant varier les paramètres de la synthèse : pression, débit, puissance du laser et délai entre l'impulsion du laser CO₂ et l'ouverture du chopper, on peut faire varier la distribution de taille déposée au centre du substrat. Par exemple, la figure 2.4 montre différentes distributions de tailles obtenues. On voit sur cette figure qu'il est possible d'obtenir des particules entre 2 et 7 nm au centre du dépôt. Avec la dispersion de taille sur le substrat, on obtient des particules entre 2 et 10 nm sur l'ensemble du spot. Comme les agrégats ont une énergie assez faible dans le jet (moins de 0.4 eV par atome), on peut les déposer sur n'importe quel substrat sans que les particules soient déformées lors de l'impact, ce qui permet de faire des caractérisations *ex situ* assez fines. Ils sont d'abord analysés, lorsqu'ils ont été déposés sur des substrats clivés de Mica, par microscopie à Force Atomique. Ceci a permis de montrer que la distribution de taille déduite des mesures TOFMS est identique à celle mesurée en AFM,

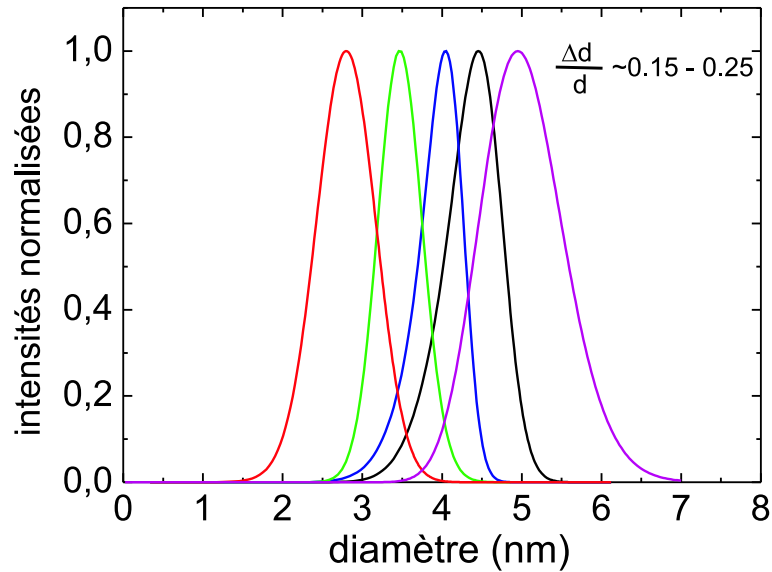


Fig. 2.4: Exemples de distribution de tailles de nanocristaux de silicium obtenues en modifiant les paramètres de synthèse. Δd représente ici la largeur à mi hauteur

à l'exception de la présence d'un petit nombre (moins d'1/100^{ème}) de grosses particules (plus de 10nm). Toutefois, en ajoutant un deuxième hacheur, il a été possible de diminuer sensiblement la quantité de ces grosses particules comme on peut le voir sur la figure 2.5.

Dans le même temps, j'ai été amené à monter une expérience de photoluminescence (PL) permettant une mesure du rendement absolu de luminescence des couches de nanocristaux ainsi que les spectres de luminescence. Pour cela, on utilise la quatrième harmonique d'un laser Nd :YAG (266nm) comme source d'excitation. Une lame séparatrice permet de réfléchir une partie constante du faisceau qui est envoyé sur une diode de contrôle qui mesure les fluctuations du laser pulse à pulse. L'autre faisceau est focalisé sur l'échantillon qui est placé sous vide (10^{-6} mbar). La PL est détectée grâce à une simple lentille placée en configuration $2f/2f$, un monochromateur et un photomultiplicateur. Les fentes du monochromateur sont ouvertes de telle sorte que l'image de la partie illuminée de l'échantillon entre complètement dans le monochromateur.

Une mesure de l'absorption de l'échantillon à 266nm est faite systématiquement en le plaçant devant la photodiode.

La sensibilité absolue du dispositif a été déterminée en utilisant une lampe tungstène étalon avec un ruban de 4mm de large couvrant toute la surface de la fente d'entrée. Cette calibration en intensité et en longueur d'onde a été confirmée en mesurant la PL d'une solution de Rhodamine 6G

avec

chopper supplémentaire

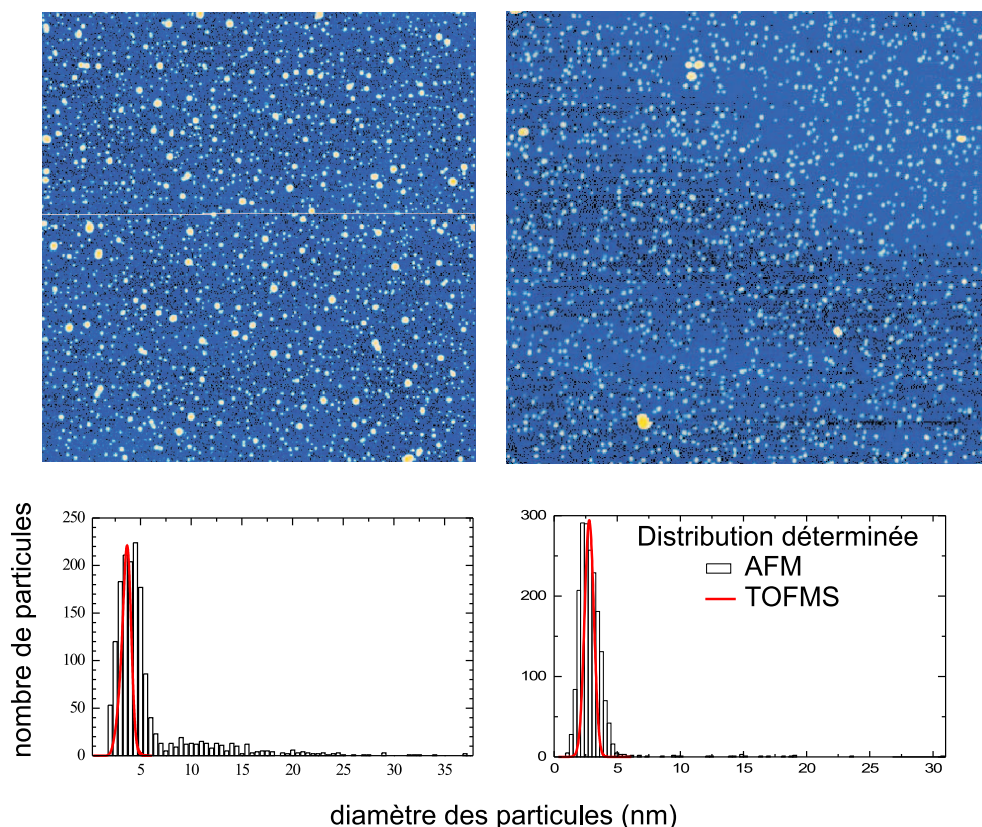


Fig. 2.5: Image AFM de deux dépôts de nc-Si sans et avec chopper supplémentaire. En dessous sont reportées les distributions de taille mesurées par TOFMS et déterminées à partir des images AFM.

diluée dans l'éthanol dont le rendement est connu et vaut 95% (22; 23). D'autres échantillons (comme par exemple du silicium poreux (24)) dont le rendement absolu a été mesuré par ailleurs ont aussi été mesurés afin d'avoir une comparaison supplémentaire.

Afin d'éviter tout effet non linéaire (25; 26; 27; 28), toutes les mesures de PL ont été effectuées à des fluences inférieures à $1\mu\text{J}/\text{cm}^2$. On verra par la suite que nous avons pu démontrer qu'en deça de cette fluence les phénomènes de saturation ou d'endommagement sont évités. Malheureusement, en utilisant des fluences si faibles sur des films très minces, le niveau de signal est faible.

Par ailleurs, les échantillons ont été intensivement étudiés par Microscopie Electronique à Transmission à Haute résolution en collaboration avec le Prof. Hofmeister de l'Université de Halle en Allemagne. Cette étude a

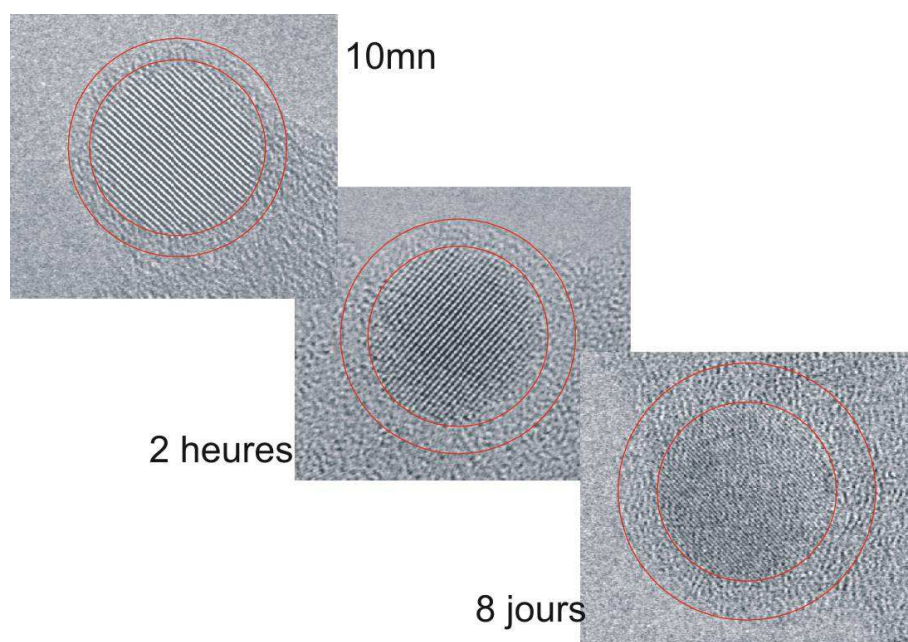


Fig. 2.6: Evolution de la couche d'oxydation avec le temps, pour des nanocristaux de silicium de taille comparable, observée sous HRTEM. Celle ci représente 8% de la taille de la particule après 10 minutes, 11% après 2 heures et près de 15% après 8 jours

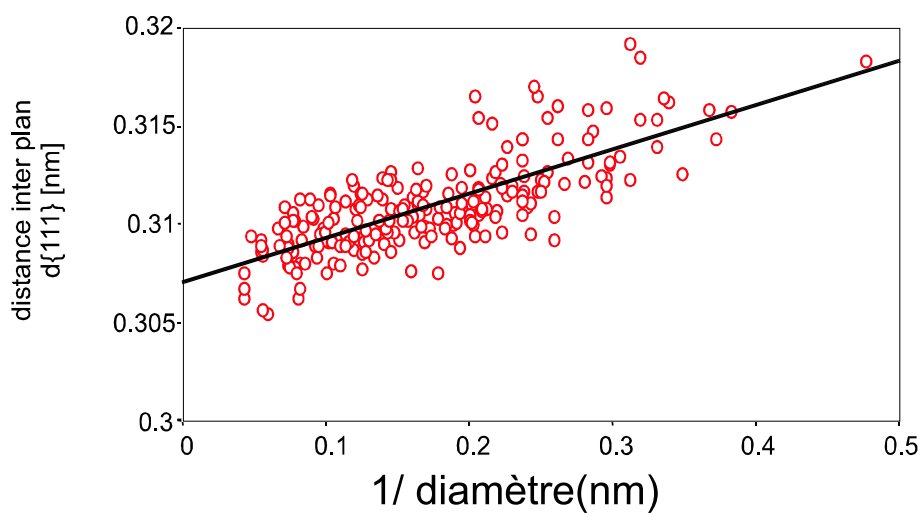


Fig. 2.7: Mesure du paramètre de maille pour différents nanocristaux de silicium complètement oxydés. L'erreur sur la mesure est de l'ordre de la taille des points, la dispersion observée pour une taille donnée est donc réelle.

permis de montrer un certain nombre de particularités sur la structure des nanocristaux. Tout d'abord les nanocristaux sont pour leur très grande majorité ($\geq 99\%$) cristallisés et sur une assemblée d'un millier de particules il n'a été observé un défaut de structure (en l'occurrence une dislocation) que dans un seul cas. Le cœur cristallin est systématiquement entouré d'une zone amorphe et les analyses locales, par pertes d'énergie d'électrons, ou globales, par transmission infrarouge, indiquent qu'il s'agit d'une silice légèrement sous stoechiométrique.

D'autre part, nous avons pu montrer que cette couche de silice progressait avec le temps d'exposition à l'air comme le montre les images de microscopie électronique à transmission sur la figure 2.6 en tendant vers une épaisseur finale qui représente en moyenne $\sim 10\%$ de la taille du cœur cristallin. Cette couche d'oxyde induit des contraintes sur le cœur cristallin, soit en compression, soit en tension et de façon inhomogène. Ce phénomène est montré sur la figure 2.7.

Toutes ces particularités structurales ont bien sûr une influence sur les propriétés de luminescence des nanocristaux comme je vais le montrer par la suite.

2.2.3 Propriétés de luminescence

Articles liés : (29; 30)

Grâce à l'utilisation du hacheur synchronisé au laser de pyrolyse il nous a été possible de déposer des nanoparticules dispersées en fonction de leurs tailles sur un substrat comme illustré sur la figure 2.8. En haut et à gauche de cette figure on voit la photo d'un tel dépôt lorsqu'il est exposé à un rayonnement ultraviolet. La luminescence du dépôt est, sur la gauche, orange et correspond à des particules de 3nm de diamètre alors qu'elle est infrarouge à droite pour des particules d'une dizaine de nm de diamètre. L'analyse fine des propriétés de luminescence sur l'ensemble de la couche permet de remonter à la variation de la luminescence avec la taille. Celle-ci est comparée, sur la partie droite de la figure 2.8, avec des calculs effectués par Delerue et collaborateurs en 1993 (31) en considérant que la luminescence n'est due qu'à un effet de confinement quantique des excitons dans le cœur cristallin de silicium. En dessous de 2.5 nm on commence à observer une légère divergence avec la courbe théorique. Il s'avère que pour des tailles inférieures à 2.5nm il y a des niveaux d'énergie correspondant à des états d'interface entre le silicium et la silice qui se retrouvent à l'intérieur du gap du silicium et qui deviennent alors prédominants comme l'ont montré Wolkin et collaborateurs (32).

La loi d'évolution de l'énergie du maximum du pic de luminescence en fonction de la taille mesuré sur ces échantillons m'a permis de proposer un modèle simple de la luminescence d'une assemblée de nanocristaux de distribution de taille connue. Si l'on suppose que l'on a une densité de défauts

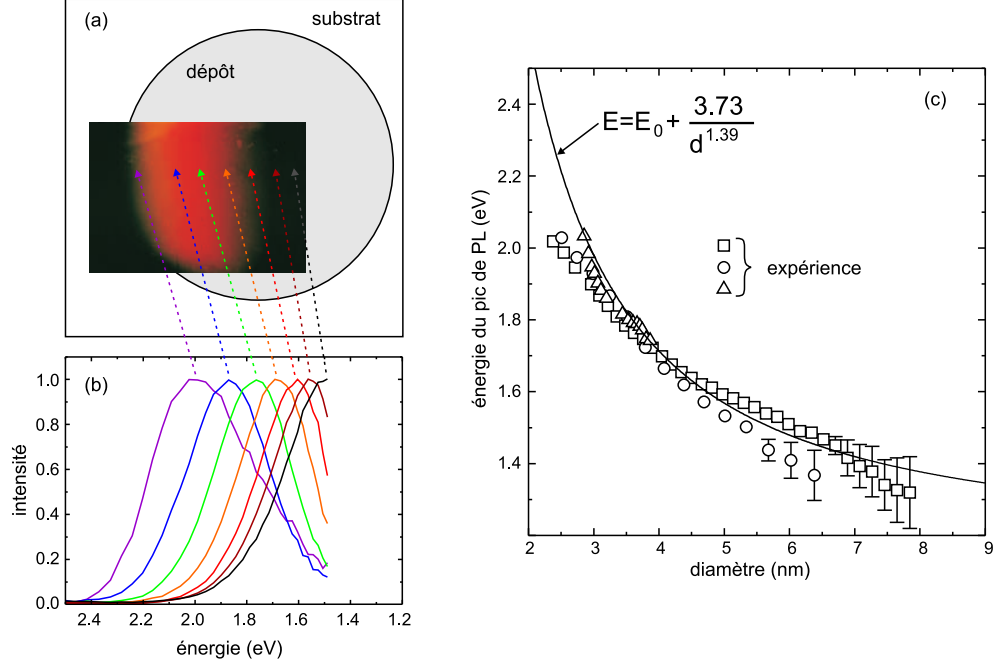


Fig. 2.8: Luminescence d'un dépôt trié en taille de nanocristaux de silicium. (a) photographie de la luminescence sous excitation UV. (b) spectre de luminescence en différents points du dépôt. (c) évolution de la position de la luminescence en fonction de la taille comparée avec les calculs théoriques de Delerue et collaborateurs (31).

non radiatifs moyenne constante pour toutes les tailles N_d , la loi donnant le rendement η en fonction de la taille est donné par :

$$\eta(d) = e^{-\frac{4}{3}\pi(\frac{d}{2})^3 N_d} \quad (2.1)$$

Si un ensemble de particules de taille donnée a une PL décrite par une gaussienne de largeur intrinsèque donnée, à partir de l'équation 2.1 et de la loi calculée par Delerue et collaborateurs (31) que j'appelle $E_{PL}(d)$, on peut calculer un spectre théorique de photoluminescence pour une distribution de particules. Pour une taille d donnée le spectre de PL $f_d(E)$ sera :

$$f_d(E) = \frac{\eta(d)}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(E-E_{PL}(d))^2}{w^2}} \quad (2.2)$$

Avec $0.849 \times w$ la largeur à mi hauteur inhomogène de la PL des particules d'une taille donnée. Si maintenant $\rho(d)$ est la distribution de taille, la photoluminescence de l'assemblée de particules sera :

$$I(E) = \int_0^\infty \rho(d) d^3 f_d(E) dd \quad (2.3)$$

On suppose ici qu'il n'y a pas de forte variation du coefficient d'absorption avec la taille à la longueur d'onde d'excitation (ici 266nm). D'autre part, pour que l'aire sous la courbe corresponde à un rendement interne, il faut la condition supplémentaire $\int_0^\infty \rho(d)d^3dd = 1$.

A partir de cette équation il a été possible de modéliser correctement la luminescence de dépôts par pyrolyse laser pour lesquels la distribution de taille est mesurée par spectromètre de masse à temps de vol.

Les deux seuls paramètres qui sont utilisés dans ce modèle sont la densité de défauts et la largeur inhomogène de luminescence pour une taille donnée. En prenant une densité de défauts de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} on reproduit assez bien les rendements mesurés (33). Cette valeur est raisonnable car elle correspond à la quantité d'atomes étrangers dans le gaz de silane, précurseur de la réaction de synthèse. La largeur inhomogène qu'il faut introduire est par contre très importante puisqu'elle est de 0.24 eV et ce pour tous les échantillons.

Nous avons émis l'hypothèse que l'origine de cet élargissement inhomogène était la dispersion de paramètre de maille observée pour une taille donnée. En effet, sur la figure 2.7, on a vu que pour une taille donnée il y avait une dispersion de paramètre de maille de $\pm 1\%$. Des études sur le silicium poreux ont montré que la PL se décale linéairement avec la pression, avec un facteur de $4 \times 10^{-2} \text{ eV/GPa}$ (34).

Le coefficient de compressibilité du silicium étant de 0.01 GPa^{-1} (35) la variation du paramètre de maille de $\pm 1\%$ va entraîner une variation de la luminescence de $\pm 0.12 \text{ eV}$ qui correspond bien à la largeur inhomogène qu'il faut introduire dans le modèle.

La dispersion du paramètre de maille est due essentiellement aux contraintes provoquées par la couche d'oxydation à la surface des nanocristaux. C'est pourquoi nous avons eu une idée d'expérience pour vérifier cette hypothèse en essayant de faire varier ces contraintes en jouant sur la passivation de la surface des nanocristaux. Les résultats en sont décrits dans la partie suivante.

Effets de passivation

Articles liés : (36; 37)

Dans un premier temps, j'ai étudié l'effet de l'oxydation naturelle à l'air ambiant. Il est apparu qu'avec le temps la couche d'oxyde augmente et tend vers une limite. Du point de vue de la photoluminescence, ceci se traduit par trois phénomènes concomitants : l'intensité de PL augmente rapidement puis sature, la PL se déplace vers le bleu, là aussi en tendant vers une limite, et enfin la largeur des spectres augmente.

Les deux premiers aspects se comprennent assez facilement dans le cadre d'un modèle basé sur le confinement quantique. Ainsi, l'augmentation de la PL s'explique par l'amélioration de la passivation des nanocristaux avec

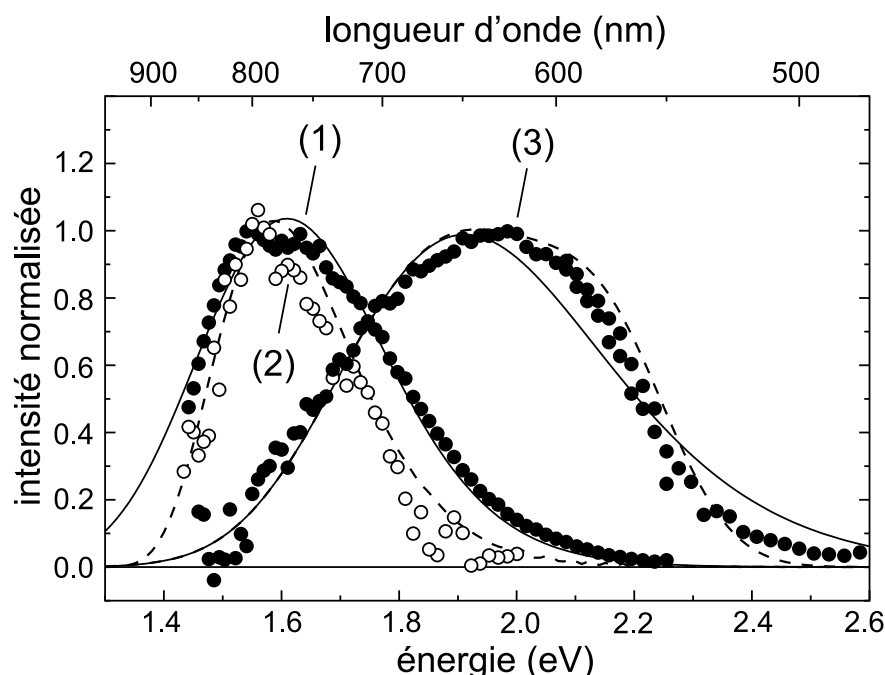


Fig. 2.9: Spectre de PL d'un échantillon de nanocristaux de silicium non sélectionné en taille après différents traitements successifs . (1) après une oxydation à l'air de 2 mois (cercles pleins), (2) après une exposition à une vapeur de HF pendant 40 minutes (cercles vides) (3) après une nouvelle exposition à l'air de 2 heures (cercles pleins). les différentes courbes sont les résultats de la modélisation.

l'augmentation de la couche d'oxyde. De même le déplacement vers le bleu traduit la diminution de la taille du cœur cristallin : une partie du silicium initial étant consommé pour la formation de l'oxyde de surface.

Le troisième effet est directement lié à la discussion de la fin de la partie précédente. En effet, juste après production, les nanocristaux ne sont pas recouverts d'oxyde et donc ne subissent pas de contraintes externes. Il n'y a, par conséquent, pas d'élargissement inhomogène. Par contre, au fur et à mesure de l'oxydation, de plus en plus de contraintes apparaissent dans la nanoparticule, la dispersion de paramètre de maille d'une particule à une autre se fait jour et conduit à l'élargissement de la luminescence.

J'ai ensuite commencé à étudier l'effet de l'hydrogénation de la surface. Dans un premier temps, j'ai essayé de passiver la surface des nanocristaux en exposant ceux-ci juste après préparation à un flux d'hydrogène atomique. Malheureusement, le flux d'hydrogène ne semble pas suffisant ou alors l'efficacité du processus d'hydrogénation est trop faible. Une deuxième méthode a alors été envisagée. Au lieu de former une couche d'hydrogène après production, on peut attaquer l'oxyde en le remplaçant par de l'hydrogène. C'est ce qui a été fait en exposant un échantillon oxydé à un flux de HF. On ob-

serve alors un rétrécissement significatif de la largeur de PL sans changement de la position du pic. Si on laisse par la suite l'échantillon s'oxyder, la PL va se déplacer vers le bleu et s'élargir de nouveau traduisant la diminution du cœur cristallin et la dispersion du paramètre de maille engendré par l'oxydation (36; 37).

En partant du spectre initial des particules oxydées et en le modélisant par l'équation 2.3 avec une largeur inhomogène de 0.24 eV, on trouve la courbe pleine étiquetée (1) de la figure 2.9. La même distribution de taille avec une largeur inhomogène infiniment fine donne la courbe en pointillés étiquetée (2) qui reproduit bien le spectre des particules exposées au HF. Enfin, après réoxydation en supposant qu'on transforme 10% du cœur cristallin en oxyde et en reprenant une largeur inhomogène de 0.24 eV, on trouve la courbe continue étiquetée (3) sur la figure 2.9 qui reproduit assez bien le spectre après la seconde oxydation. On remarque toutefois un désaccord du côté bleu du spectre. Si dans le modèle précédent on prend en compte l'apparition des niveaux d'énergie correspondant à des états d'interface entre le silicium et la silice prédits par Wolkin et collaborateurs, (32) on reproduit alors beaucoup mieux le spectre (courbe en pointillés étiquetée (3)).

Tous ces résultats montrent que notre hypothèse sur l'origine de l'élargissement inhomogène de 0.24 eV est probablement vraie.

effets de puissance d'excitation

articles liés : (38)

étudiant concerné : stage de DEA de David Amans

Il est assez vite apparu que la luminescence des nanocristaux est très sensible à la puissance et à la longueur d'onde d'excitation indépendamment des effets d'absorption relative. C'est pourquoi il nous est apparu fondamental de mener une étude systématique de ces effets afin de s'affranchir d'éventuels effets non linéaires lors des études spectroscopiques.

On a pu ainsi mettre en évidence que lorsque les particules absorbent, sur un temps inférieur à leur temps de vie de luminescence, plus d'un photon, il n'y a qu'un seul des deux photons qui est efficace pour la luminescence. L'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la puissance est montrée sur la figure 2.10. Pour expliquer ces observations nous avons émis comme hypothèse qu'il y avait un phénomène Auger dès qu'il y a plus de 2 paires électrons-trous au sein d'une même nanoparticule. On perd ainsi l'une des deux paires et donc une grande partie de l'excitation. Ce phénomène s'accompagne, lorsque l'on excite à plus haute énergie, d'une perte de luminescence irréversible qui est attribuée à la création de liaisons pendantes à la surface des particules. Une modélisation simple de ces phénomènes a permis de reproduire les observations.

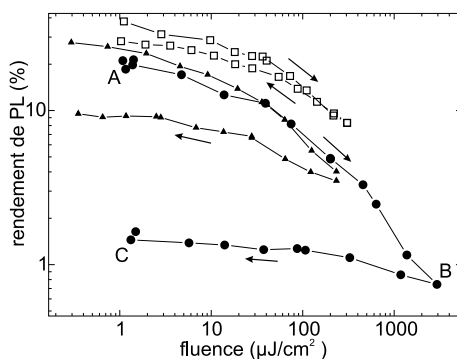


Fig. 2.10: Evolution de l'intensité de luminescence de nanocristaux de silicium en fonction de la longueur d'onde et de la puissance d'excitation utilisée. $\square$ pour une longueur d'onde d'excitation de 355nm. $\blacktriangle$ et $\bullet$ pour une excitation à 266nm. La figure met en évidence les phénomènes irréversibles. Si l'on part d'une puissance A pour aller vers une puissance B, lorsque l'on revient à une puissance C équivalente à A l'intensité de luminescence est fortement diminuée. Le phénomène est d'autant plus efficace que la longueur d'onde d'excitation est faible.

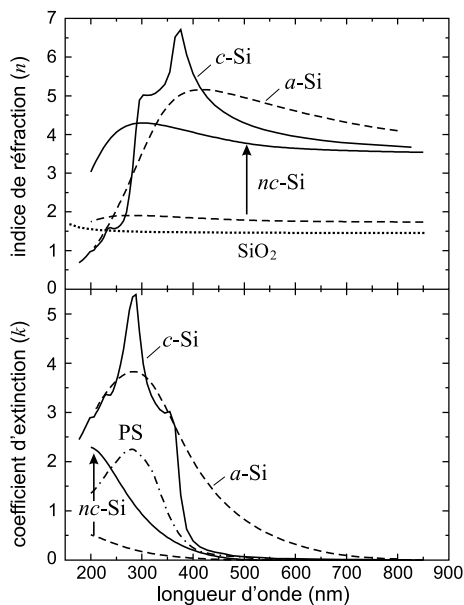


Fig. 2.11: Indice de réfraction (en haut) et coefficient d'extinction (en bas) pour différents matériaux à base de silicium (silicium cristallin (c-Si), amorphe (a-Si), silice (SiO_2) et silicium poreux 79% (PS)) comparés avec des nanocristaux de silicium (nc-Si). En pointillé fin, l'indice d'une couche de nanocristaux de silicium et en trait plein la même couche si la porosité était nulle.

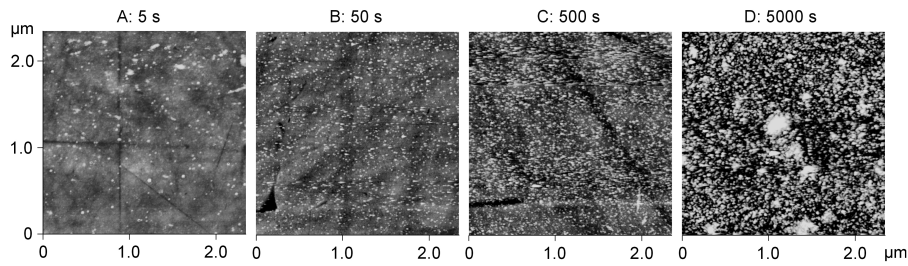


Fig. 2.12: *Topographie par microscopie à force atomique de quatre couches, A, B, C et D de nanocristaux de silicium déposés pendant respectivement 5, 50, 500 et 5000 s. La variation en altitude des images est de ± 15 nm*

Indices optiques

Articles liés : (39)

Etudiant concerné : thèse de David Amans

Dans le cadre de la thèse de David Amans, nous nous sommes attachés à mesurer les indices optiques des nanocristaux de silicium par des mesures de spectroscopie d'ellipsométrie sur des couches épaisses de nanocristaux. Afin de prendre en compte les effets de porosité dans les couches il nous a fallu mesurer la masse de matière déposée et l'épaisseur des couches. La masse a été mesurée au cours des dépôts en insérant une balance à quartz dans le flux de particules, régulièrement, au cours du dépôt. Pour mesurer l'épaisseur, nous avons placé un masque sur une partie du substrat et, après dépôt, nous avons mesuré par AFM la marche créée par le masque à la surface.

Grâce à ces trois informations, nous avons pu en déduire les indices propres des nanocristaux. Ces indices sont présentés sur la figure 2.11 et comparés aux mesures faites sur du silicium cristallin amorphe ou poreux. A partir de ces mesures il nous a ensuite été possible de concevoir des cavités à miroir de Bragg utilisant les nanocristaux comme émetteurs de lumière et d'étudier l'effet de ces structures confinantes sur la luminescence des nanocristaux (voir partie 2.3.1).

Interactions entre nanocristaux

Articles liés : (40; 41)

Un point fondamental de la photoluminescence des nanocristaux reste mal compris : l'origine de la non exponentialité de la dynamique de la luminescence. Plusieurs hypothèses ont été proposées dans la littérature et en particulier d'éventuelles interactions entre les différentes particules.

En collaboration avec Friedrich Huisken de l'université de Jena et de l'équipe de Cécile Reynaud au LFP (URA 2453 CNRS-CEA), et afin de vérifier ou d'infirmer cette hypothèse, nous avons effectué des dépôts de

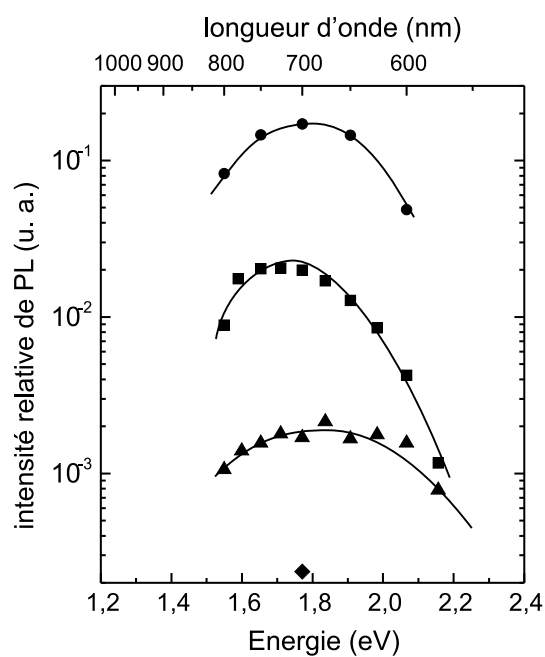


Fig. 2.13: Intensité de luminescence à différentes longueurs d'ondes pour quatre couches de nanocristaux de silicium de densités différentes (couches présentées sur la figure 2.12) : $\blacklozenge$ 5s, $\blacktriangle$ 50s, $\blacksquare$ 500s et $\bullet$ 5000s de dépôts

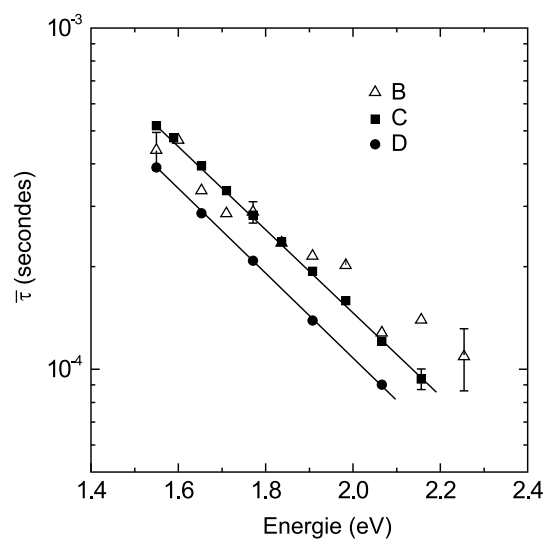


Fig. 2.14: Temps de vie moyen mesurés pour les différents échantillons, A, B, C, D de la figure 2.12 à différentes énergies d'émission

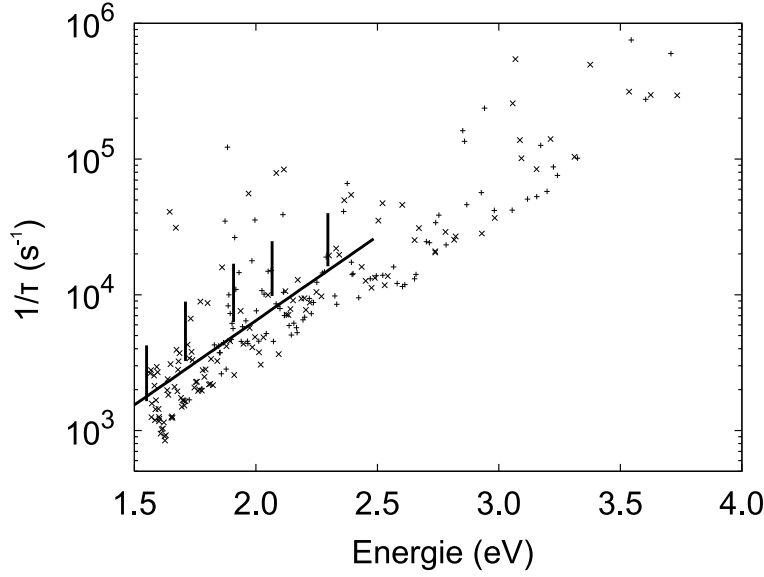


Fig. 2.15: Taux de recombinaison radiative de nanocristaux de silicium sphériques (+) ou ellipsoïdaux (x) calculés en fonction de l'énergie d'émission. Ces taux incluent la somme sur tous les processus assistés par phonons à température ambiante. Les barres verticales indiquent la dispersion autour d'une valeur médiane sur les mesures expérimentales de la figure 2.14. La droite représente un ajustement des valeurs théoriques.

nanocristaux de silicium de dilutions différentes : depuis des dépôts denses en nanocristaux jusqu'à des couches où il y a moins d'un nanocristal par $100 \times 100 \text{ nm}^2$. Autrement dit, dans le deuxième cas, les nanocristaux sont fortement séparés (voir figure 2.12). En effectuant la spectroscopie de ces couches, on trouve que les intensités sont directement proportionnelles à la quantité de matière (voir figure 2.13), ce qui montre déjà qu'il y a peu d'interactions entre les particules. De plus, lorsque l'on mesure les durées de vie de luminescence pour ces différentes couches, comme reporté sur la figure 2.14, on voit aussi qu'il n'y a pas de modifications notables avec la densité de particules en surface.

Cela suggère que l'aspect non-exponentiel des déclins est vraiment une caractéristique intrinsèque des particules. Ces résultats ont particulièrement intéressé une équipe (C. Delerue et G. Allan) de l'institut d'électronique et de microélectronique du Nord (UMR 8520 du CNRS) avec qui nous avons entamé une collaboration. Nous avons essayé de montrer qu'il s'agit en fait d'un mécanisme intrinsèque dû à la nature indirecte du gap du silicium. Pour cela, les collègues de Lille ont effectué des calculs de temps de vie de recombinaison radiative en y incluant les processus assistés par phonons qui sont les processus dominants dans les matériaux à gap indirect. Ces résultats sont

reportés sur la figure 2.15. Les croix représentent les calculs pour différentes énergies de phonons et pour différentes énergies d'émission. Les barres verticales représentent la dispersion sur les mesures expérimentales.

On voit que l'évolution générale et les ordres de grandeur sont tout à fait compatibles. De surcroît, en comparant la distribution des temps de vie calculée à une énergie donnée, avec les distributions de temps de vie expérimentales déduites de la forme non exponentielle des déclins, on retrouve des profils similaires (41).

2.3 Applications

2.3.1 Nanocristaux en cavité

Articles liés : ([42](#); [43](#); [44](#))

Etudiant concerné : thèse de David Amans

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS

VOLUME 95, NUMBER 9

1 MAY 2004

Spectral and spatial narrowing of the emission of silicon nanocrystals in a microcavity

D. Amans,^{a)} S. Callard, A. Gagnaire, and J. Joseph

Ecole Centrale de Lyon, LEOM UMR CNRS 5512, 36 Avenue Guy de Collongues, F-69131 Ecully, France

F. Huisken^{b)} and G. Ledoux^{c)}

Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Bunsenstrasse 10, D-37073 Göttingen, Germany

Received 10 July 2003; accepted 22 January 2004

We report on the fabrication and optical characterization of different silicon nanocrystal layers embedded in various structures: deposited on a fused quartz plate, on top of a half cavity, and embedded in a full cavity. The half and full cavity are, respectively, a mirror and a Fabry–Pérot resonator, both being composed of dielectric distributed Bragg reflectors. Spectral and angular dependencies of the photoluminescence PL behavior have been measured. It is shown that the fabrication process does not affect the PL properties of the nanocrystals. Efficient spectral and angular narrowing is observed for the full cavity, leading to a spectral width of 13 nm and an aperture cone of 15°. Moreover, the cavity enhances the intensity of the vertically emitted light by a factor of approximately 20. © 2004 American Institute of Physics. DOI: 10.1063/1.1669073

I. INTRODUCTION

Since silicon is the most important semiconductor for the microelectronics industry one would like to use this material also for a photon source. For many years, this was thought impossible, due to the indirect band gap character of bulk silicon. However, the discovery of the strong visible photoluminescence PL of porous silicon in the early 1990s by Canham¹ and by Lehmann and Gösele² has renewed the interest in silicon for optoelectronic applications. The challenge is now to produce a light source, based on silicon nanocrystals with narrow size distribution and presenting improved performance in terms of directivity and monochromaticity. For many years, we have studied the photoluminescence properties of silicon nanocrystals (nc-Si) produced by laser pyrolysis of silane.^{3–5} These nanocrystals have PL quantum efficiencies close to one in the 550–900 nm wavelength range.⁶ Their PL properties have also been studied as a function of size from 3 to 7.5 nm.^{4,6} With increasing size, the photoluminescence shifts to larger wavelengths. This behavior is ascribed to the quantum confinement effect.

Because of their excellent luminescence properties, silicon nanocrystals produced by laser pyrolysis seem to be the best candidate for a light-emitting device. However, this material has two drawbacks. First, its emission is, as we will show in this article, isotropic rather than directed. Second, the spectral width of the PL emission band is fairly large

0.25 eV even if the nanocrystals are very uniform in size.⁷ One way to overcome these drawbacks is to insert the

nanocrystals into a microcavity. Like a filter, the microcavity reduces the spectral width of the PL spectrum of the active layer to the bandwidth of its resonant mode. Furthermore, with a proper design, the structure has an enhanced emission in the forward direction along the axis of the cavity. We report the realization of a $\lambda/2$ cavity filled with silicon nanocrystals showing enhanced performance as far as both spectral and spatial resolution are concerned. The microcavity was realized following the procedures developed in former works by Masenelli *et al.*^{8,9} which allow an accurate control of the optical path in the structure. Other microcavities have been developed using nanoscale crystalline silicon as emitter. F. Iacona *et al.*¹⁰ have elaborated a Si/SiO₂ optical microcavity using Si nanocrystals obtained by thermal annealing of “oxygen-deficient” SiO_x, which can be doped by Er³⁺ or not. F. Pellegrini *et al.*¹¹ have reported optical properties of a microcavity based on porous silicon. In our case, since the multilayers are dielectrics, we can use UV light to excite the PL more efficiently.

II. EXPERIMENT

The synthesis of silicon nanocrystals has been described in greater detail in previous papers.^{3,12} Here it is sufficient to mention that they are produced via pulsed CO₂-laser-induced dissociation of silane in a dedicated gas flow reactor. The particles are extracted by a conical nozzle into a high-vacuum chamber and transferred into a well-collimated molecular beam of noninteracting species. Using a fast-spinning chopper, the particles can be selected according to their size before they are deposited at low energy onto various substrates. When the substrate holder is moved out of the beam, the size distribution of the silicon nanoparticles can be determined *in situ* with a time-of-flight mass spectrometer TOFMS. In the present experiment, we used as substrates fused quartz windows for carrying out ellipsometric and photoluminescence measurements and a self-made Bragg

^{a)} Present address: Université libre de Bruxelles, Av. F. D. Roosevelt 50, Bruxelles, Belgium.

^{b)} Present address: Max-Planck-Institut für Astronomie, Königstuhl 17, 69117 Heidelberg, Germany.

^{c)} Author to whom all correspondence should be addressed; present address: CNRS UMR 5620, Université Claude Bernard Lyon I, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne, France; electronic mail: ledoux@pcml.univ-lyon1.fr

TABLE I. List of investigated samples. The size distributions of the *nc*-Si deposits were deduced from time-of-flight mass spectrometry measurements. They are characterized by their mean size diameter and their full width at half maximum FWHM.

Sample No.	Substrate	Mean size nm	FWHM nm
1	Fused silica	3.34	1.31
2	Fused silica	3.42	0.81
3a	Half cavity	3.4	0.9
3b	Full cavity	3.4	0.9

mirror for the preparation of the microcavity. The respective size distributions of the Si nanocrystals as determined with the TOFMS are listed in Table I.

The dielectric layers constituting the distributed Bragg reflectors DBR, silicon dioxide (SiO_2) and titanium dioxide (TiO_2), were elaborated by plasma-enhanced chemical vapor deposition. The cold plasma, which contains only low-energy species, prevents the substrate and the deposits, even fragile ones, from being damaged during the preparation of the multilayer structure. The precursor gases used for the synthesis of the SiO_2 and TiO_2 layers were tetraethoxysilan, and titanium tetraisopropoxide, respectively. The optical thickness of each layer was controlled by means of an *in situ* ellipsometer.¹³ For this purpose, the measured ellipsometric parameters were compared in real time with theoretical predictions. The optical indices of *nc*-Si, which must be known for a proper layout of the filling layers, have been determined in a separate experiment.¹⁴

Photoluminescence spectra were recorded with a home-made setup. It consists of a mercury arc lamp, the light of which is coupled into an optical fiber. A set of filters selects a narrow wavelength range so that 65% of the transmitted intensity is in the range between 360 and 370 nm. The beam is then focused on the sample, illuminating an area of 1.5 mm^2 . The excitation angle is 35° . The emitted light is collected by a lens and transmitted by a fiber. The angle at which the light is detected can be varied from 0° to 70° . Finally, the photons are detected using a monochromator and a charge-coupled device camera. All spectra were corrected for the wavelength dependence of the detection system.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 presents a schematic view of the complete microcavity. The substrate used was a commercial silver mirror coated with a thin Al_2O_3 film for protection. On top of this substrate we deposited a TiO_2 layer, in order to obtain a null phase reflection at 700 nm. This three-layer system is denoted by back stack. On this stack a distributed Bragg reflector consisting of four bilayers of SiO_2 and TiO_2 was deposited. All layers are quarter wave films for 700 nm. After covering the DBR with a thin SiO_2 film, a 15-nm-thick layer of silicon nanocrystals was deposited on top of it in the cluster beam apparatus. This system is referred to as half cavity and constitutes sample 3a.

After having fully characterized sample 3a, we deposited another SiO_2 layer so that the silicon nanocrystals were embedded between two SiO_2 layers. Finally, to obtain sample

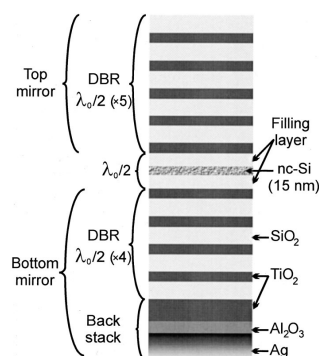


FIG. 1. Schematic view of the full cavity sample 3b being composed of two plane mirrors sandwiching a *nc*-Si layer. The half cavity sample 3a corresponds to the bottom part including the *nc*-Si layer.

3b, a second DBR was added on top of the last SiO_2 layer. This DBR has the same characteristics as the first one, except that it is constituted of five bilayers. Although the two mirrors are resonant for 700 nm, the cavity was designed to have its resonant mode at a slightly lower wavelength, i.e., at 674 nm. This value was chosen because our calculations revealed that, at 700 nm, the reflectivity dropped strongly for incident angles larger than 35° . In contrast, at 674 nm, the reflectivity remained high irrespective of the incident angle.

Figure 2 presents a reflectivity spectrum of the full cavity in comparison with the photoluminescence spectra obtained from samples 2, 3a, and 3b. The PL spectrum of silicon nanocrystals on quartz sample 2 is very broad and centered around 720 nm. If the Si nanocrystals are deposited on the Bragg reflector half cavity, sample 3a the spectrum becomes somewhat narrower and is slightly blueshifted to 680 nm. Finally, for the full cavity, the complete PL spec-

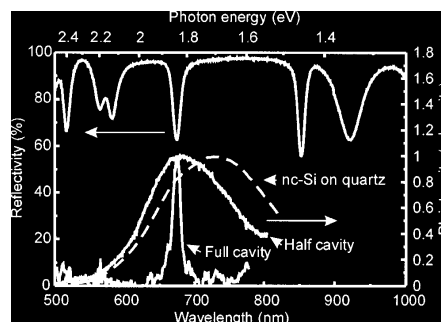


FIG. 2. The top curve shows the reflectivity of the full cavity sample 3b. The bottom curves represent the PL spectra obtained from sample 2 (dashed curve), from the half cavity 3a, and from the full cavity 3b at room temperature. The PL spectra were normalized to equal height of their maxima.

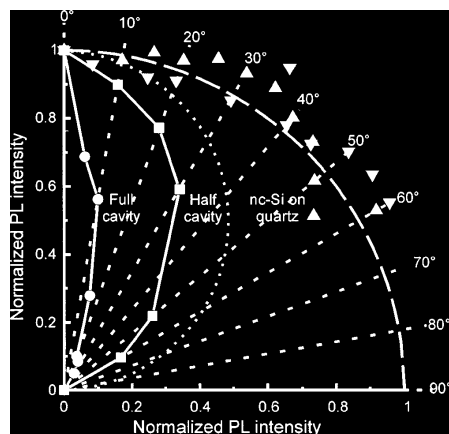


FIG. 3. Polar plot of the emission intensities as a function of the angle with respect to the surface normal axis of the microcavity. For sample 1 (down triangles) and sample 2 (up triangles), the intensities were integrated over the measured wavelength range. In contrast, the intensities for the half cavity (squares) and full cavity (circles) were taken at 674 nm. While the solid lines are just guides for the eyes, the dashed circle corresponds to the intensity profile of an isotropic light emission and the dotted circle to a cos-distribution.

trum is strongly peaked at 674 nm with a full width at half maximum (FWHM) of 13 nm. This band position coincides exactly with the transmission of the cavity (see reflectivity curve).

The directivity of the PL emission is also drastically changed when the Si nanocrystals are placed into the microcavity. In Fig. 3, we have plotted the emission intensities as a function of the angle of detection. For Si nanocrystals supported by a quartz plate (samples 1 and 2), the emission is completely isotropic. For sample 3a, when the emitters are placed on top of the Bragg reflector, the emission is no longer isotropic but clearly forward-peaked. Finally, for the full cavity (sample 3b), a further enhanced directivity is observed. The cone of emission, defined as the cone into which half of the integrated intensity emitted upward is emitted at the maximum wavelength, is 15°. With the same definition, the cones of emission are 35° for sample 3a and 60° for samples 1 and 2, respectively.

Figure 4 presents the angular distributions of the full cavity emission measured at four different wavelengths. This set of diagrams illustrates nicely the different modes of the cavity. For instance, at 661 nm, the emitted light is concentrated in a narrow cone around 20°.

In the following, we define the vertically collimated intensity of a device as the intensity emitted into a 15° cone normal to the device. One can then compare the behavior of the total intensity and the vertically collimated intensity emitted by the three devices. For weak excitation energy, the PL response is a linear function of the excitation intensity. Therefore, we can easily normalize the emitted intensity to

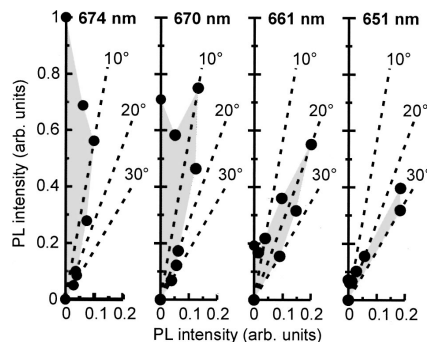


FIG. 4. Angular diagrams of the emission of sample 3b at four different wavelengths. The intensities are readily comparable from one diagram to the other.

the fluence of the exciting UV radiation reaching the silicon nanocrystals. Let us first compare the full and half cavities. The full cavity structure only differs from the half cavity by the addition of the top Bragg mirror. For our excitation wavelength range, we can assume that the difference in the exciting field intensity is only due to the 1 transmission of the top mirror. This transmission has been measured to amount to 33%. In other words, only one third of the original UV light reaches the *nc*-Si layer buried under the top Bragg mirror. The ratio between the total emitted light of sample 3b and sample 3a, integrated over the full angular range, is 0.4. If one corrects for the transmittance of the top mirror this ratio becomes 1.2/0.15. This is slightly higher than the expected value of 1, which is certainly due to the experimental uncertainties. Nevertheless, this high value clearly indicates that the losses in the full cavity structure are very low. Moreover, the vertically collimated intensity emitted by sample 3b is 5.4/0.5 times higher than the one emitted by sample 3a. All photons are concentrated in a sharp emission cone and a narrow wavelength range.

Unfortunately, it is difficult to compare sample 1 or 2 with samples 3a and 3b in the same way since the *nc*-Si layers are not equally thick. However, sample 3a can be considered as a *nc*-Si layer located at a distance of $\lambda/4$ from a perfect mirror for 674 nm. Thus, in the normal direction, the intensity of the emission of sample 3a at 674 nm can be enhanced at most by a factor of 4 compared to the emission of the equivalent layer without back mirror. Therefore, compared to a *nc*-Si layer supported by a simple quartz plate, the vertically collimated intensity emitted by the microcavity is enhanced by a factor of approximately 20.

IV. CONCLUSION

In conclusion, we have developed a light-emitting microcavity based on silicon nanocrystals. This device has a much better directivity (aperture cone of 15°) and monochromaticity than a traditional film of Si nanocrystals. At the same time, there are only very few losses as far as the total

emitted energy is concerned. Besides, the aperture obtained is compatible with the aperture of a multimode optical fiber. Thus, our cavity could be directly coupled without lens to such fiber for efficient light transmission. At the moment, we are exploring the possibility to achieve stimulated emission and laser action in this microcavity.

ACKNOWLEDGMENTS

D. A. thanks La Région Rhône-Alpes for financial support. G. L. is grateful to the Alexander von Humboldt Stiftung for a fellowship.

¹L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).

²V. Lehmann and U. Gösele, Appl. Phys. Lett. **58**, 856 (1991).

³M. Ehbrecht and F. Huisken, Phys. Rev. B **59**, 2975 (1999).

⁴G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, and V. Paillard, Phys. Rev. B **62**, 15 942 (2000).

⁵M. A. Laguna, V. Paillard, B. Kohn, M. Ehbrecht, F. Huisken, G. Ledoux, R. Papoulet, and H. Hofmeister, J. Lumin. **80**, 223 (1999).

⁶G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, and C. Reynaud, Appl. Phys. Lett. **80**, 4834 (2002).

⁷G. Ledoux, D. Amans, J. Gong, F. Huisken, F. Cichos, and J. Martin, Mater. Sci. Eng., C **19**, 215 (2002).

⁸B. Masenelli, A. Gagnaire, L. Berthelot, J. Tardy, and J. Joseph, J. Appl. Phys. **85**, 3032 (1999).

⁹B. Masenelli, S. Callard, A. Gagnaire, and J. Joseph, Thin Solid Films **364**, 264 (2000).

¹⁰F. Iacona, G. Franzò, E. C. Moreira, and F. Priolo, J. Appl. Phys. **89**, 8354 (2001).

¹¹V. Pellegrini, A. Tredicucci, C. Mazzoleni, and L. Pavesi, Phys. Rev. B **52**, 14328 (1995).

¹²M. Ehbrecht, B. Kohn, F. Huisken, M. A. Laguna, and V. Paillard, Phys. Rev. B **56**, 6958 (1997).

¹³R. M. A. Azzam and N. M. Basharra, *Ellipsometry and Polarized Light* (North Holland, 1977).

¹⁴D. Amans, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, G. Ledoux, and F. Huisken, J. Appl. Phys. **93**, 4173 (2003).

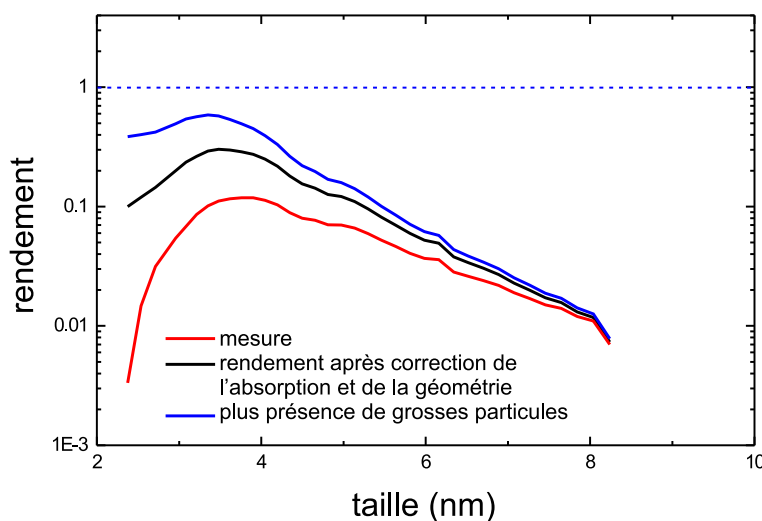


Fig. 2.16: Mesure du rendement de photoluminescence en fonction de la taille : en rouge les mesures brutes (rendement externe), en noir les mesures corrigées de l'absorption relatives mesurée des différentes tailles de nanoparticules et en corrigeant de la géométrie d'excitation en fonction de la taille. En bleu en corrigeant en plus de la présence de gros nanocristaux (plus de 15nm) qui ne contribuent pas à la luminescence dans la gamme de longueur d'onde de mesure (rendement interne).

2.3.2 Application à l'astrophysique

Articles liés : (45; 46; 47; 48)

Dans le cadre de ma thèse, je m'étais intéressé aux propriétés de luminescence des nanocristaux de silicium dans le but de déterminer l'origine d'une bande d'émission interstellaire appelée l'Emission Rouge Etendue (ERE). Cette bande est observée dans un grand nombre de nébuleuses circumstellaires. Même si le processus d'émission de la bande n'est pas complètement élucidé, la solution la plus probable, compte tenu des bilans énergétiques, serait qu'il s'agit d'un phénomène de photoluminescence d'une composante des nébuleuses. A l'époque de ma thèse il y avait un débat qui depuis les années 1980 divisait la communauté des astrophysiciens : une partie de la communauté considérait que cette bande était d'origine moléculaire (des hydrocarbures polycycliques aromatiques PAH's) et l'autre qu'elle provenait de la luminescence de solides (petits grains de poussière carbonnée). Dans les deux cas les atomes constituants principaux étaient le carbone et l'hydrogène.

Toutefois il a été publié à cette époque des données chiffrées (49) sur les conditions d'irradiation et les rendements du porteur qui ont rendu obsolètes ces hypothèses. Je me suis donc attaché à trouver un autre matériau susceptible d'expliquer ce phénomène.

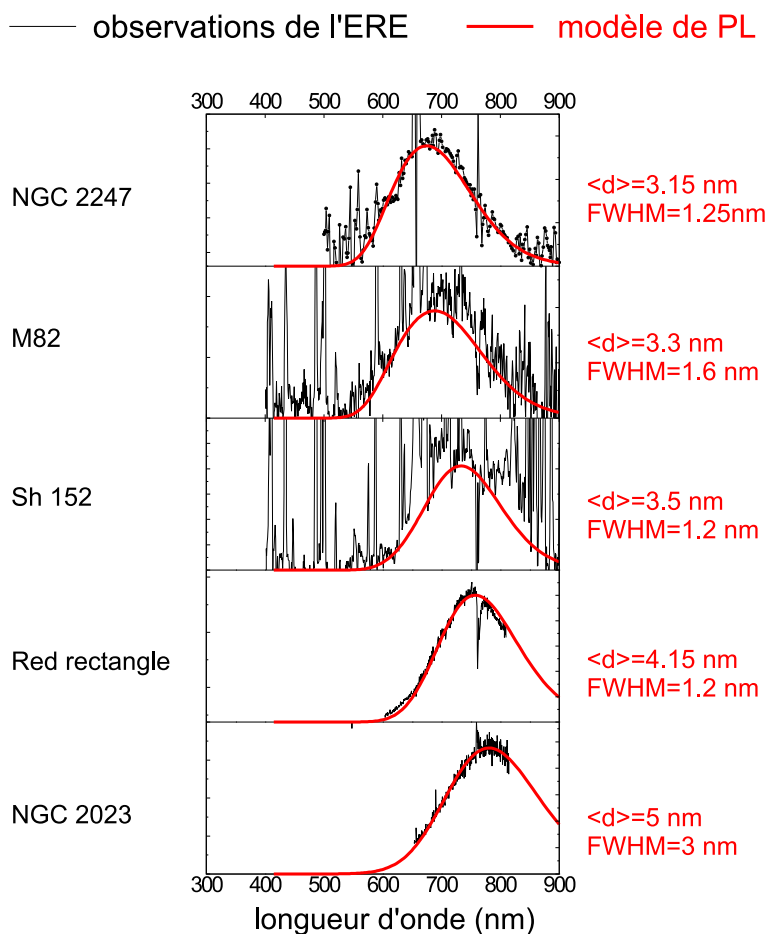


Fig. 2.17: Modélisation de différents spectres d'Emission Rouge Etendue, observés dans différentes nébuleuses, par des distributions de tailles de nanocristaux de silicium.

L'Emission Rouge Etendue est une bande d'émission observée depuis plus de 30 ans dans de nombreux objets astronomiques différents (nébuleuse planétaire, par réflexion, régions HII, halos de galaxies) qui se traduit par un excès d'émission par dessus un continuum de diffusion. Elle se caractérise par une grande variabilité quand à sa position (600-900 nm) et sa largeur (120-200 nm). Compte tenu de l'intensité de cette bande il ne peut raisonnablement s'agir que d'un phénomène de photoluminescence mais le porteur de cette bande est inconnu. Au début de ma thèse aucune des hypothèses qui avaient été formulées jusqu'alors n'avait été capable de reproduire correctement les observations. Il s'agissait donc de passer en revue tous les matériaux susceptibles d'être porteur de cette bande, d'en mesurer la photoluminescence de façon absolue et de comparer les résultats avec les observations.

Au cours de ma thèse, une nouvelle observation cruciale a été publiée montrant que cette bande pouvait être encore plus intense que l'on ne l'imaginait. Dans le milieu interstellaire diffus, le nombre de photons émis dans cette bande correspond à 10% du nombre de photons absorbés par le milieu interstellaire aux énergies supérieures à l'ERE. En d'autres termes, le porteur de l'ERE a un rendement de photoluminescence supérieur à 10% et il est très abondant. Il en résulte que le matériau responsable de l'ERE ne peut être constitué que d'éléments très abondants : hydrogène, oxygène, carbone et silicium. J'ai donc étudié différentes familles de matériaux à base de ces éléments et dont la PL est susceptible de varier sur la gamme 600-900 nm.

Les nanocristaux de silicium et le Si poreux se sont révélés être très intéressants dans ce contexte, leurs spectres se situent exactement dans la zone intéressante (600-900 nm), la largeur des spectres peut être très faible (entre 80 et 200 nm), ils absorbent très efficacement aux bonnes longueurs d'ondes (en dessous de 280nm) et enfin les rendements externes sont très élevés (jusqu'à 18%).

En voulant mesurer les rendements absolus de luminescence sur les nanocristaux produits par pyrolyse laser, je me suis rendu compte par une analyse par microscopie à force atomique (AFM), que les dépôts étaient constitués en partie de particules plus grosses que celles sélectionnées. Ces grosses particules représentent en nombre jusqu'à 10% du dépôt mais du fait de leur taille (10 à 30 nm) elles absorbent jusqu'à 90% de l'excitation lors des mesures de PL. La conséquence de ce résultat est que le rendement intrinsèque des petites particules est en fait sans doute bien plus important. En ajoutant un masque lors d'un dépôt il a été possible de diminuer la proportion de ces grosses particules (voir figure 2.5). La PL est restée la même alors que l'absorption a diminué drastiquement, confirmant ainsi le résultat précédent. Les rendements corrigés de cet effet sont alors proches de 100% comme on peut le voir sur la figure 2.16.

Dans un modèle de PL par confinement on s'attend effectivement à trouver des rendements proches de 100% pour les nanocristaux. Il m'a été possible alors de modéliser assez simplement les résultats de photoluminescence obtenus sur tous les échantillons de nanocristaux de silicium. Inversement, grâce à ce même modèle, (2.3) j'ai pu proposer une distribution de taille de nanocristaux de silicium responsable de l'ERE dans tous les objets où celle-ci avait été observée jusqu'alors (quelques exemples sont montrés sur la figure 2.17). C'était et cela reste jusqu'à ce jour la première fois qu'un matériau permet d'expliquer toutes les variations de cette bande.

Ce modèle reste encore très controversé et, depuis, de nombreuses autres hypothèses ont été proposées : des nanodiamants (50), nanoparticules de Fosterite (51), du quartz (52)... Pour toutes ces propositions des spectres de luminescence ont été capables de reproduire certains cas d'observation de l'ERE, mais dans aucun des cas il n'a été possible de reproduire toutes les

observations et surtout il n'y a eu aucune évaluation des rendements de PL et des quantités de matière nécessaires pour modéliser l'ERE.

CHAPITRE 3

Nanoparticules de sesquioxydes dopés

3.1 Introduction et stratégie de recherche

CET travail est la mise en œuvre de mon projet de recherche au moment de mon embauche en tant que Chargé de Recherche au CNRS au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents. Il s'est fait en équipe avec Christophe Dujardin, Professeur au laboratoire avec lequel j'ai co-encadré la thèse de Bruno Mercier, soutenue le 8 juillet 2005. Le but était de prolonger les travaux que j'avais pu mener sur les effets de taille dans le silicium vers une autre famille de matériaux complètement différents : les sesquioxydes de terres rares qui sont des matériaux fortement ioniques.

Ces matériaux, à l'état massif, sont bien connus lorsqu'ils sont dopés par des ions activateurs pour être des luminophores très efficaces (53). Il était donc intéressant de voir dans quelle mesure leurs propriétés de luminescence pouvaient être modifiées lorsque leur taille est réduite à quelques nanomètres. Un certain nombre d'études en ce sens avaient démarré dans la fin des années 1990 (54; 55; 56; 57; 58; 59; 60; 61) mais elles ont été très controversées avec des résultats très variables et parfois très surprenants. Par exemple, en 1996, Bhargava (54) pensait avoir mis en évidence une augmentation importante du rendement de luminescence et une diminution des durées de vie de plusieurs ordres de grandeur dans le cas des nanoparticules par rapport au massif. Ce résultat a créé un véritable appel d'air et a poussé de très nombreuses équipes à étudier ce genre de matériaux comme l'atteste le nombre de communications scientifiques sur ce sujet au cours des dernières années (voir Fig. 3.1). Toutefois, il est à noter que la grande majorité de ces

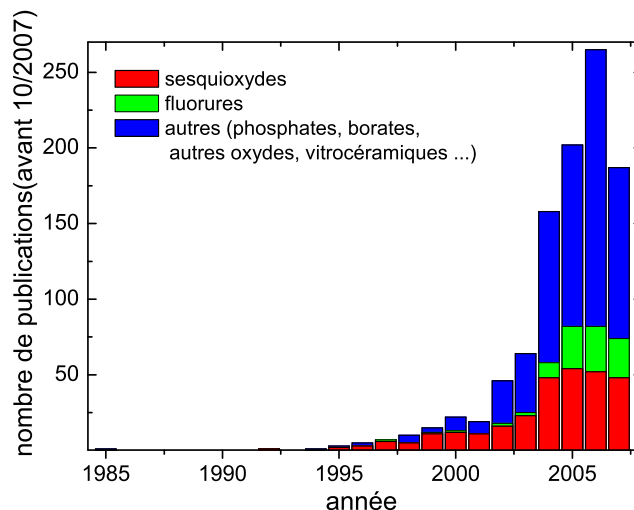


Fig. 3.1: Evolution du nombre de publications sur les nanomatériaux luminescents dopés par des terres rares

travaux a porté sur la synthèse de ces matériaux et assez peu sur l'étude et la compréhension des modifications des propriétés optiques dues à la taille.

Si, au départ, les résultats de Bhargava ont poussé la recherche vers le développement de nouveaux matériaux luminescents, on s'est rapidement rendu compte que ces matériaux n'avaient pas les propriétés extraordinaires annoncées. Par contre, la géométrie et la taille nanométrique permettent d'envisager d'autres applications. Par exemple, les nanoparticules luminescentes sont très intéressantes comme marqueurs luminescents dans des systèmes complexes (biologie et lutte contre la contrefaçon essentiellement).

Les dispositifs actuels utilisent soit des molécules de colorants soit des nanoparticules semi-conductrices. Toutefois, ces deux types de matériaux présentent 2 inconvénients : d'une part, ils subissent un fort vieillissement sous irradiation qui ne permet de les utiliser que sur de courtes périodes (quelques minutes), et d'autre part, ils donnent lieu à des phénomènes de clignotement qui perturbent les mesures. Avec des matériaux du type isolants dopés, ces phénomènes sont fortement réduits car ce sont des matériaux très résistants aux irradiations.

Reste que, pour pouvoir utiliser ce genre de matériaux, il faut être capable d'en disposer sous forme de nanoparticules et qu'ils puissent garder leurs propriétés intéressantes à l'échelle nanométrique.

Mon travail de recherche dans ce domaine obéit à un double objectif :

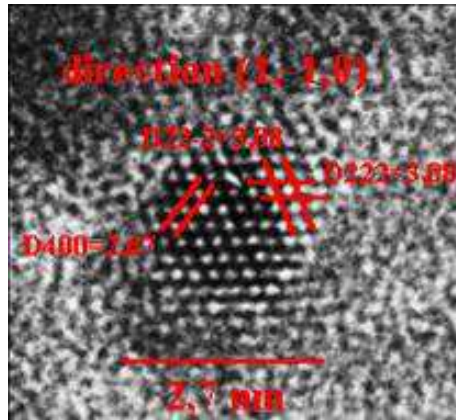


Fig. 3.2: Image d'une nanoparticule cubique de $Gd_2O_3 :Eu^{3+}$ de 2.7 nm de diamètre obtenue par dépôts d'agrégats et pour laquelle on observe différents plans de diffraction.

il s'agit d'abord de mesurer et de comprendre les propriétés spécifiques de ces matériaux aux très petites tailles, puis de voir comment leurs propriétés vont se modifier dans des systèmes plus complexes.

Dans tous les nano-matériaux, et comme on a bien pu le voir dans le cas du silicium, les propriétés physiques observées sont, en général, extrêmement dépendantes de la méthode de synthèse. En effet, comme le rapport surface sur volume devient important, les impuretés de surface ou les interactions avec le milieu ambiant prennent une place prépondérante.

C'est pourquoi, pour pouvoir séparer les différentes contributions (surface, volume, impuretés ou interactions), il est important d'étudier les matériaux sous différentes formes et placés dans différents environnements.

Au sein du laboratoire, l'équipe FENNEC (Formation et Elaboration de NanoMatériaux Et Cristaux) a développé trois protocoles de synthèse par chimie douce de nanoparticules d'oxyde de terres rares dopés :

- protocole par sol-lyophilisation (thèse de C. Louis) : obtention de poudres nanométriques monodisperses de 7 à 100 nm de diamètre agglomérées à partir d'hydroxydes (62; 63)
- protocole polyol nitrates (thèse de M. Flores-Gonzalez) : obtention de poudres nanométriques monodisperses de 7 à 100 nm de diamètre agglomérées (64; 65)
- protocole polyol chlorures (thèse de R. Bazzi) : obtention de suspension colloïdales de diamètre 3-5 nm en solution de diéthylène glycol (66; 67)

A ces trois protocoles de synthèse il m'a semblé intéressant d'ajouter deux méthodes plus "physiques" qui permettent de faire des études complémentaires. Pour cela, j'ai pu établir des collaborations avec deux équipes :

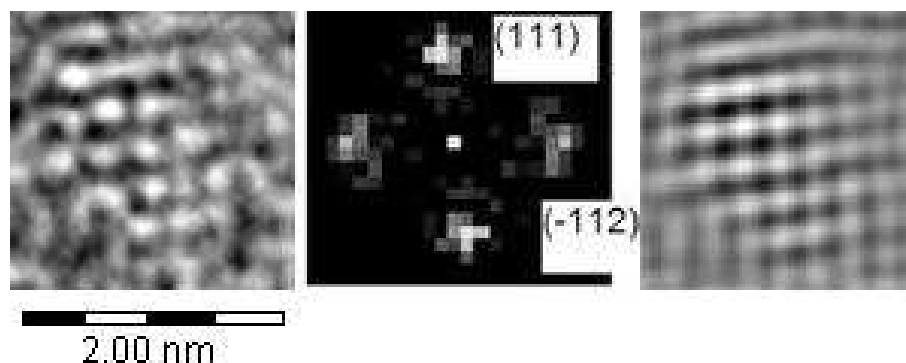


Fig. 3.3: *A gauche : image par microscopie électronique à transmission d'une particule de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ monoclinique de 1.5 nm de diamètre. au centre, spectre de diffraction associé et, à droite, l'image filtrée de la particule.*

d'une part avec l'équipe "agrégats" du LPMCN à Lyon et plus particulièrement P. Mélinon (DR CNRS) et B. Masenelli (MdC) avec lesquels nous avons pu synthétiser des couches minces d'agrégats de 3-4 nm de diamètre sous vide ou ultra-vide. Des traitements thermiques à posteriori ont permis de faire grossir ces particules jusqu'à 25 nm (68).

D'autre part avec l'équipe "édifices nanométriques" du Laboratoire Francis Perrin, avec laquelle nous avons réussi à synthétiser des nanocristaux d'oxydes de terres rares dopés par pyrolyse laser sous forme de poudres agglomérées polydisperses avec des diamètres de 4 à 20 nm (69).

Dans un premier temps, pour mener ces études, nous nous sommes concentrés sur un matériau spécifique : l'oxyde de gadolinium dopé à l'euporium. Le choix s'est porté sur ce matériau modèle car il est bien connu à l'état massif, et le dopant (Eu^{3+}) perturbe peu le réseau cristallin. Il donne lieu à une luminescence très intense dans le rouge caractéristique de l'euporium avec une série de raies qui nous renseigne sur la structure locale autour du dopant.

L'étude de cinq types d'échantillons en parallèle nous a permis de distinguer les effets de surface, de structure, de dispersion en taille et de confinement sur ce matériau comme cela est détaillé dans les parties suivantes.

3.2 Propriétés fondamentales

3.2.1 Caractérisation structurale

Etudiant concerné : thèse de David Nicolas (LPMCN)

Le travail de caractérisation structurale pour les différents nanocristaux que j'ai étudiés a, pour l'essentiel, été effectué par les collègues qui ont synthétisé les matériaux.

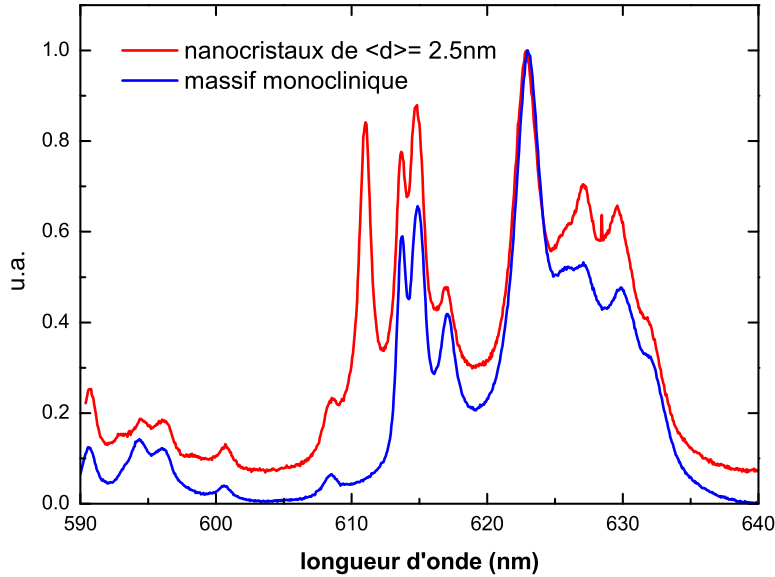


Fig. 3.4: Spectre de cathodoluminescence d'une assemblée d'agrégats de taille moyenne 2.5 nm et d'un monocristal massif monoclinique de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$.

Il ressort de ces analyses que pour toutes les techniques de synthèse utilisées, les particules de sesquioxydes ont une structure parfaitement cristalline et se présentent sous la phase cubique comme attesté par les mesures en diffraction de rayons X et/ou en microscopie électronique à transmission (voir par exemple la figure 3.2).

Toutefois, dans le cas des agrégats déposés, lorsque les conditions de dépôts sont réglées pour synthétiser les particules les plus petites possibles, on voit apparaître des particules à structure monoclinique. Ces particules sont extrêmement difficiles à imager par microscopie électronique à cause de leur petite taille et de leur propension à se poser selon des faces préférentielles qui ne permettent pas l'observation des plans de diffraction. Toutefois il a été possible d'en observer une qui est présentée sur la figure 3.3. Par contre, leur présence est clairement visible dans les spectres de cathodoluminescence qui ont été faits sur ces dépôts, sous vide, comme on peut le voir sur la figure 3.4.

Par l'analyse des intensités relatives d'émission de la phase monoclinique et de la phase cubique, il a été possible de déterminer une taille moyenne de 2.8 nm pour laquelle apparaît une transition entre les deux phases cristallographiques. Le détail de ce travail peut être trouvé dans la thèse de Da-

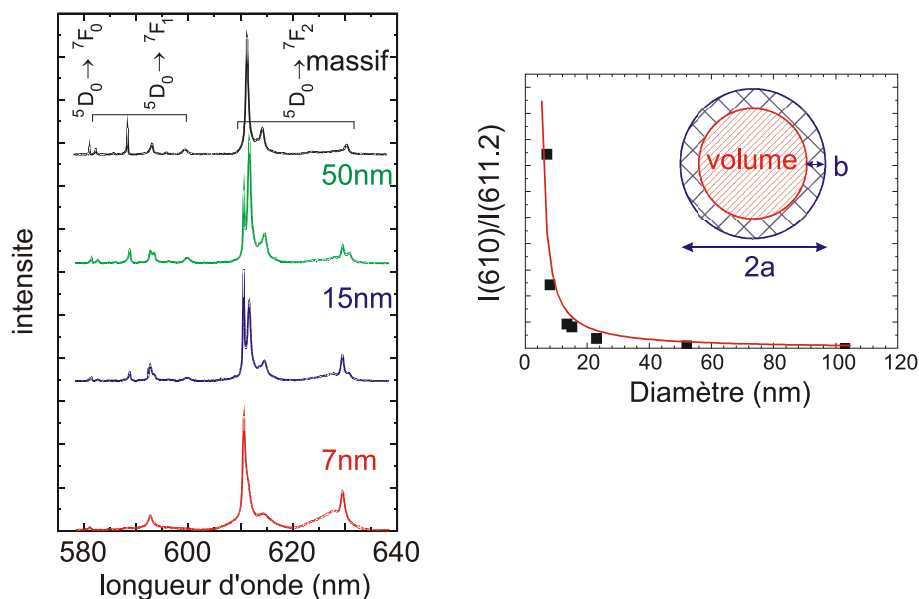


Fig. 3.5: A gauche, spectre de luminescence sous excitation UV ($\lambda_{exc}=260$ nm) de nanocristaux de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ de différents diamètres $2a$. A droite le ratio de l'intensité du pic à 610 nm sur l'intensité du pic à 611.2 nm mesuré expérimentalement (■) et modélisé (trait rouge) en supposant que la luminescence à 610 nm provient des Eu^{3+} situés dans une peau d'épaisseur $b=0.9$ nm (zone hachurée bleu).

vid Nicolas (<http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00170447/fr/>) au LPMCN ou dans l'article (75).

En outre la surface des nanocristaux, lorsqu'ils sont à l'air, est rapidement polluée par des hydroxydes sur une faible épaisseur (de l'ordre de la monocouche), comme l'attestent les mesures XPS et les résultats de la spectroscopie qui sont détaillés par la suite.

3.2.2 Emission des états de surface

Article lié : (76)

Etudiant concerné : thèse de Bruno Mercier

L'étude sous excitation UV de l'émission des particules en fonction de leur taille nous a, dans un premier temps, permis de mettre en évidence des transitions supplémentaires qui deviennent prépondérantes pour les plus petites tailles. Cet effet est illustré sur la figure 3.5. On voit apparaître trois raies supplémentaires à 592.2, 610 et 629 nm. L'évolution de l'intensité de ces raies par rapport à celles propres au massif montre qu'elles varient comme l'inverse de la taille. Plus exactement, pour reproduire cette variation, on doit considérer qu'il s'agit d'espèces situées au voisinage de la surface sur une épaisseur de l'ordre d'un paramètre de maille comme on le voit sur la

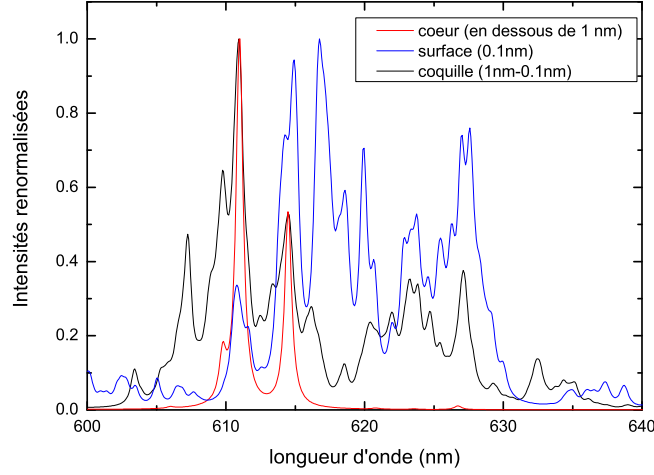


Fig. 3.6: Calcul du spectre d'émission pour une particule de 4 nm de diamètre de Gd_2O_3 dopé Eu^{3+} en considérant les émetteurs du cœur de la particule (en rouge), les émetteurs en surface (en bleu) et les émetteurs situés sur une coquille de 1 nm (en noir).

modélisation à droite de la figure 3.5.

Des modélisations récentes faites en utilisant un modèle de charges ponctuelles permettent de comprendre mieux ce phénomène. Sur la figure 3.6 on peut voir le résultat d'un calcul sur une particule de 4 nm. En rouge est reportée l'émission des ions europium présents au cœur de la particule (tous les atomes situés à une distance supérieure à 1 nm de la surface). Pour ces ions europium, on retrouve l'émission caractéristique d'un échantillon macroscopique. En bleu est reportée l'émission des ions europium directement à la surface de la particule. La luminescence est ici complètement différente et ressemble plus à celle de la phase monoclinique. Enfin, en noir, est calculée la luminescence des atomes d'europium restants, c'est-à-dire ceux qui forment une coquille de 1 nm en dessous de la surface. Là, le spectre fait apparaître à gauche de la raie principale, à 611 nm, des raies autour de 607-610 nm qui ressemblent à celle observée expérimentalement à 610 nm. Quelle que soit la taille de particules calculées, on retrouve ce phénomène avec des décalages plus ou moins importants des pics entre 607-610 nm. La variation de la position s'explique sans doute par le fait que pour ces calculs nous n'avons pas tenu compte de la relaxation de structure des agrégats.

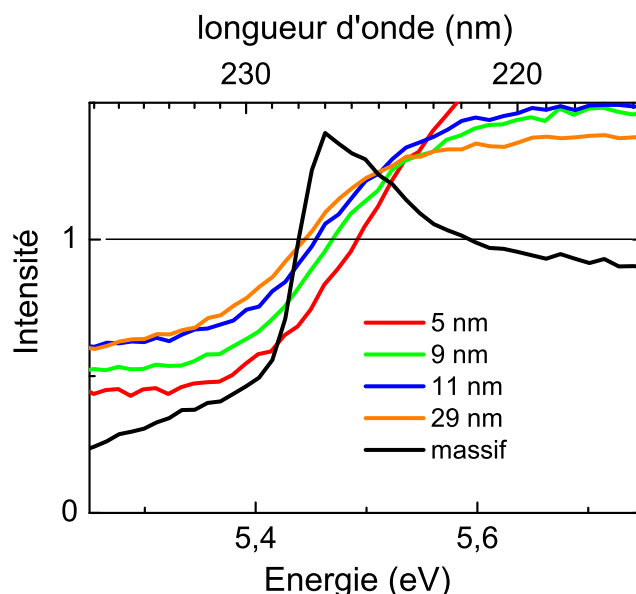


Fig. 3.7: Spectres d'excitation de nanoparticules de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ effectués sur la raie d'émission à 611.2 nm pour différentes tailles de particules. Les spectres ont été renormalisés au point d'inflexion.

3.2.3 Confinement quantique sur les électrons

Articles liés : (73; 77)

Etudiant concerné : thèse de Bruno Mercier

Dans un deuxième temps, nous avons souhaité voir si les effets de confinement quantique observés dans les matériaux semi-conducteurs étaient aussi observables sur ce type de matériau. La difficulté réside dans le fait que le gap des isolants se situe dans l'UV voire le VUV et que ces matériaux sont en général fortement ioniques. Par conséquent les effets de confinement sont difficiles à mesurer et, s'ils existent, sont sans doute extrêmement faibles.

Nous avons tout d'abord essayé de mesurer des évolutions de gap à partir de l'absorption des matériaux, mais l'imprécision de la mesure est telle qu'il n'est pas possible d'en déduire un quelconque effet. Dans un deuxième temps, nous avons utilisé la luminescence de l'euporium pour sonder l'absorption de la matrice Gd_2O_3 via des spectres d'excitation effectués grâce au rayonnement synchrotron à DESY en Allemagne.

On a vu précédemment qu'il apparaît pour les petites tailles des raies supplémentaires dues à des ions euporium proches de la surface. Comme l'on souhaite sonder les propriétés de volume, les spectres d'excitation (voir figure 3.7) ont été effectués en analysant exclusivement la raie de volume à 611.2 nm

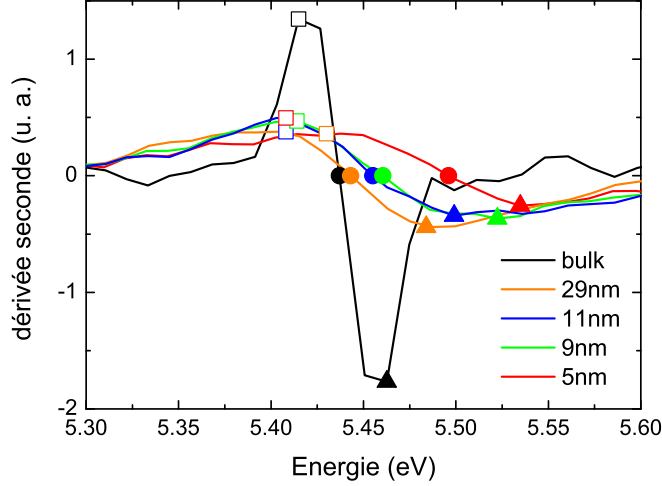


Fig. 3.8: Dérivée seconde des spectres d'excitation de la figure 3.7 dans la région du gap. Les ronds marquent le point d'inflexion des courbes d'excitation tandis que les carrés creux et les triangles marquent respectivement le début et la fin du seuil dû au gap

et à basse température pour qu'il y ait le moins de recouvrement possible avec les autres raies. Sur ces spectres d'excitation on observe, autour de 5.4 eV, une remontée brutale qui correspond aux transitions bandes à bandes dans le matériau. Lorsque la taille des particules diminue, cette transition se décale légèrement vers les hautes énergies, ce qui pourrait être la signature du confinement quantique.

Cette évolution est plus nette sur les spectres dérivés deux fois présentés sur la figure 3.8, pour lesquels on voit apparaître plus clairement les changements de pente et les points d'inflexion. Il est d'ailleurs intéressant de noter que le début de la pente, le point d'inflexion et la fin de la pente se décalent tous les trois vers les hautes énergies. Pour notre propos, il nous a semblé plus judicieux de prendre le point d'inflexion comme référence du gap car c'est ce qui va le mieux représenter la diversité de la distribution de taille alors que le début de la pente va être surtout sensible aux plus grosses particules de la distribution et la fin aux plus petites.

Si on reporte l'évolution du point d'inflexion et qu'on la compare avec l'évolution du gap par confinement quantique pour différents matériaux comme cela est présenté sur la figure 3.9, on voit que, pour tous les matériaux, la pente de l'évolution avec la taille est similaire, ce qui traduit une évolution du gap avec la taille selon une loi en $\frac{\alpha}{d^{1.4}}$. Pour Gd_2O_3 la même évolution

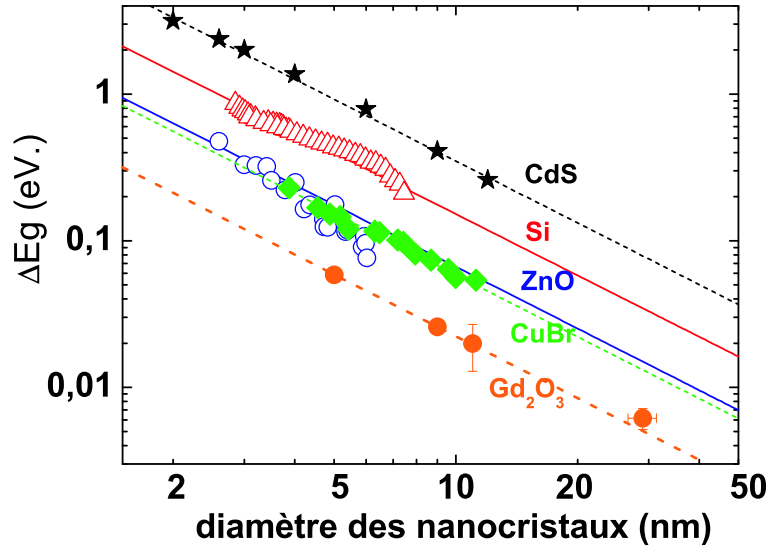


Fig. 3.9: Evolution de la largeur de bande interdite en fonction de la taille. Valeurs mesurées expérimentalement (CdS ★ (70) , Si (30) △, ZnO(71) ○, CuBr (72) ◆ et Gd_2O_3 (73) ●) et courbes théoriques (Si(31) (ligne rouge) et ZnO(71) (ligne bleue)). Les autres traits (en pointillés) sont juste des guides.

est observée, ce qui, à mon sens, prouve qu'il s'agit bien, là aussi, de l'effet du confinement quantique.

Les matériaux fortement ioniques sont des intermédiaires entre les matériaux purement covalents comme le silicium et les matériaux type van der Waals comme les solides de gaz rares. Dans ce deuxième cas il est assez facile de décrire la phase condensée comme une somme d'espèces en phase gaz. Dans les matériaux covalents, à l'inverse, la forte interaction entre les atomes impose de décrire l'interaction entre chacun des atomes pour comprendre les propriétés du solide. Ceci explique la très grande sensibilité à la taille des matériaux covalents.

matériaux	α	ε_0	$E_g(\text{eV})$	$\frac{m_{e-h}^*}{m_e}$	ionicté
Si	3.73(31)	11.6(31)	1.17(31)	0.138 (31)	0
ZnO	1.67(78)	8(78)	3.7(78)	0.227 (78)	0.616 (79)
CdS	8.78	5(70)	2.5(70)	0.085(70)	0.685 (79)
CuBr	1.47	7.9(72)	3.07(72)	0.201(72)	0.735 (79)
Gd_2O_3	0.56	16(80)	5.44	0.25	0.9

Tab. 3.1: α coefficient de l'équation (3.2), constante diélectrique statique (ε_0), gap du matériau massif (E_g), masse effective réduite ($\frac{m_{e-h}^*}{m_e}$) et ionicté dans l'échelle de Phillips pour Si, ZnO, CdS, CuBr et Gd_2O_3 .

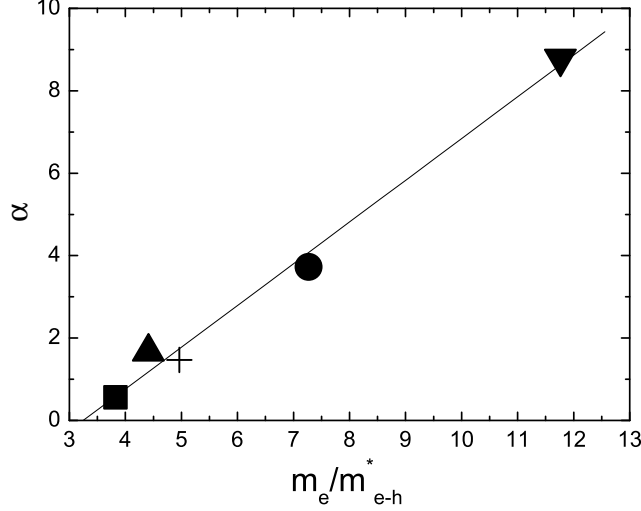


Fig. 3.10: Variation de α (voir le texte) en fonction du ratio $\frac{m_e}{m_{e-h}^*}$ pour quatre matériaux (● Si, ▼ CdS, + ZnO et ▲ CuBr) ainsi que la valeur déduite du modèle (ligne) pour ■ Gd_2O_3

Pour les matériaux ioniques, comme l'ont fait remarquer Madden et Wilson (81) : "les ions eux-mêmes sont fortement influencés par leur environnement (...) l'interaction d'un ion avec un autre ne peut pas s'exprimer sans prendre en compte l'environnement individuel de chacun des ions." On s'attend donc à voir aussi un effet de taille apparaître.

Même si l'évolution du gap avec la taille que l'on observe semble similaire à celle de matériaux beaucoup plus covalents, on ne peut pas écarter tout de suite d'autres effets. En particulier comme les particules étudiées sont très petites, elles sont très sensibles aux contraintes qui peuvent modifier le paramètre de maille et par conséquent le gap, c'est ce que l'on a pu voir avec le silicium dans le chapitre précédent. Cet effet peut être estimé. En effet, par des mesures de rayons X, nous avons pu mesurer la position moyenne des pics de diffraction. Ceux-ci bougent de moins de 1/10 de degré. Ceci implique une variation du paramètre de maille de moins de 0.1%. Xu et collaborateurs (74) ont calculé la variation du gap de Y_2O_3 en fonction de la variation du volume d'une maille. Même s'il ne s'agit pas du même matériau, la variation doit être du même ordre de grandeur car ces matériaux sont très proches structuellement. En utilisant ces valeurs, la variation de gap induite par le changement de paramètre de maille pour les plus petites particules devrait être de l'ordre de 6 meV. Comme on peut le voir sur la figure 3.9 la variation

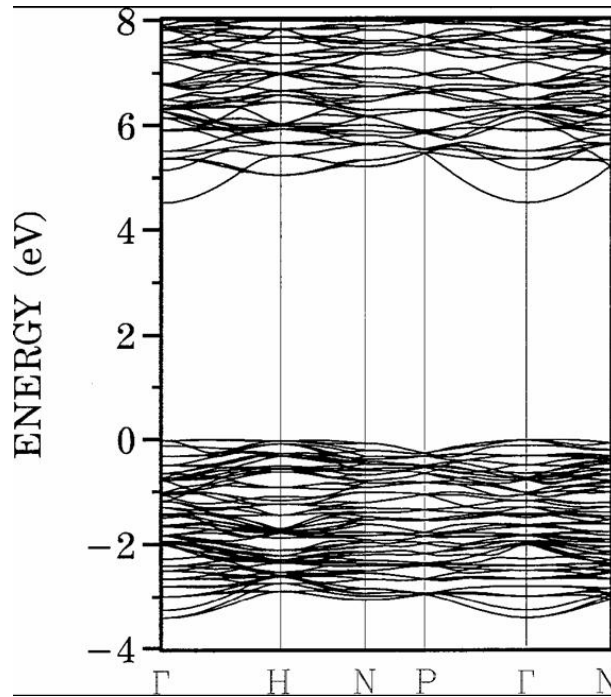


Fig. 3.11: Diagramme de bande d' Y_2O_3 calculé par Xu et collaborateurs (74) par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation de la densité locale.

mesurée est de 50 meV, soit presque un ordre de grandeur plus importante. Il semble donc raisonnable de chercher l'origine de cette variation ailleurs.

Konrad et collaborateurs (82) ont observé l'évolution du spectre de réflexion diffuse d'échantillons d' Y_2O_3 faits par dépôt chimique en phase vapeur. De l'analyse de leurs résultats il ressort une forte variation du gap avec la taille. Toutefois, la détermination du gap dans leur cas est assez délicate puisqu'elle résulte de l'analyse des spectres de réflexion qui incluent par construction l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du matériau. Comme l'indice de réfraction change lui aussi fortement autour du seuil d'extinction, la position réelle du gap est souvent masquée par cette méthode. Ils ont aussi utilisé des spectres d'excitation de l'exciton intrinsèque d' Y_2O_3 puis ajusté le seuil par une gaussienne. Ceci donne généralement la position de l'absorption de l'exciton pour un matériau massif. Mais, comme il s'agit ici d'un mélange de nano particules de distribution de taille inconnue, cette méthode va favoriser les plus petites particules et donc maximiser le décalage du gap.

Pour certains des matériaux qui sont présentés dans la figure 3.9, des calculs théoriques ont été faits dans le cadre de l'approximation des masses effectives, pour un système à 2 dimensions ou pour un système à trois dimen-

sions à symétrie sphérique. Les évolutions de la distance bande de valence à bande de conduction en fonction de la taille peuvent être décrites par l'équation

$$\Delta E_{exc} = \frac{2\hbar^2\pi^2}{d^2} \frac{1}{m_{e-h}^*} - \frac{3.572e^2}{\epsilon_0 d} \quad (3.1)$$

où d est le diamètre de la particule, m_{e-h}^* la masse effective réduite de l'exciton et ϵ_0 la constante diélectrique statique du matériau. Dans l'équation 3.1 le premier terme correspond à l'énergie d'une particule confinée dans un puits de potentiel et le second terme à l'interaction Coulombienne.

Dans le cas réel d'une particule à trois dimensions sans symétrie sphérique il n'y a pas de solution analytique au problème. Pour estimer la variation du gap avec la taille, il faut calculer pour différents agrégats d'atomes la structure de bande, en déduire le gap puis ajuster les résultats par une loi empirique. C'est ce qui a été fait dans le cas du Silicium (31) et de l'oxyde de Zinc (71) et qui est présenté sur la figure 3.9.

Comme on peut le voir dans ces deux cas, la théorie reproduit assez bien les résultats expérimentaux. Il ressort aussi de cette comparaison que, pour tous les matériaux, la variation suit une loi quasi identique qui prend la forme $\Delta E_{gap} = \frac{\alpha}{d^\gamma}$ avec l'exposant γ identique pour tous les matériaux ($\gamma \sim 1.4$). Or dans l'équation 3.1 l'exposant est indépendant du matériau. L'équivalent du α de notre équation dans le cas de l'équation 3.1 dépend de la masse effective et de $\frac{1}{\epsilon_0}$.

Dans le cas de Si, ZnO, CdS et CuBr, on peut trouver dans la littérature des valeurs pour la masse effective et ϵ_0 (31; 78; 70; 72). Celles-ci sont reportées dans le tableau 3.1. A partir des pentes des courbes de la figure 3.9 on peut aussi déduire la valeur de α pour tous ces matériaux.

Si on trace maintenant α en fonction de la masse effective, comme présenté sur la figure 3.10, on peut voir une évolution linéaire entre les 4 matériaux de la littérature qui peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha = 1.02 \times \frac{m_e}{m_{e-h}^*} - 3.4 \quad (3.2)$$

Dans cette équation m_e est la masse de l'électron. Dans le cas de Gd_2O_3 puisque l'évolution du gap suit une loi similaire on peut extraire une valeur pour α de 0.56 ce qui se traduit par une masse réduite effective de l'exciton $m_{e-h}^* = 0.25 \times m_e$.

Revenons maintenant aux courbes de la figure 3.8 et en particulier aux points marquants le début et la fin du seuil provenant du gap du matériau (carré creux et triangle respectivement). Comme je l'ai fait remarquer précédemment, eux aussi sont sensibles au changement de taille. Plus exactement le début de la pente bouge faiblement avec la taille alors que la fin est extrêmement sensible. Juste après synthèse, et avant tout recuit, les particules ont une dispersion en taille de l'ordre de $3.5 \text{ nm} \pm 15\%$. Après recuit,

la dispersion est fortement augmentée. Par exemple, pour les particules de 4.5nm de diamètre, des études en TEM montrent qu'il y a présence de particules dont la taille varie entre 3.5 nm et 10 nm. De ce fait, il est logique que cette dispersion se traduise elle aussi dans le seuil du gap par un étalement du seuil. Par exemple pour les particules de 5nm présentées sur la figure 3.8, si l'on considère le début et la fin de la pente comme la signature de l'étendue de la dispersion en taille, on trouve une dispersion en taille variant entre 4 et 12 nm, ce qui semble assez raisonnable quand on le compare avec les résultats de la microscopie électronique. Pour les particules de 29 nm, le même calcul nous amène à des tailles variant entre 11 et 50 nm ce qui, la aussi, semble assez raisonnable.

L'oxyde de gadolinium est un matériau fortement ionique. D'après les travaux de Phillips (79), on peut évaluer cette ionicité à ~ 0.9 . Pour des matériaux avec une telle ionicité l'exciton n'est plus un exciton de Mott-Wannier mais un exciton de Frenkel (83; 84). Dans le cas d'un exciton de Frenkel, on ne s'attend pas, à priori, à observer le même type de variation du gap avec la taille que dans le cas des semi-conducteurs, mais plutôt à un comportement comme celui observé pour les agrégats de gaz rare (85). Toutefois, l'effet de confinement que nous avons observé est plus proche de celui des semiconducteurs. Dans le cadre d'un modèle dans l'approximation de la masse effective, la courbure des bandes de valence et de conduction va fortement influencer l'amplitude de la variation du gap avec la taille et, même dans le cas des matériaux fortement ioniques, il y a du recouvrement d'orbitales qui va créer de la courbure dans le diagramme de bande. Donc, même s'il n'y a pas d'exciton de Mott-Wannier, le confinement va se manifester dans les bandes de valence et de conduction. A partir de là, si on observe une variation du gap, on peut définir une distance à partir de laquelle ce confinement commence à se faire sentir. Dans le cadre de l'approximation de la masse effective, cette distance est donné par $R = a_0 \frac{m}{m_{e-h}^*}$ avec a_0 le rayon de Bohr de l'hydrogène ($a_0 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} = 0.051 \text{nm}$). Dans le cas de Gd_2O_3 cette distance, d'après nos résultats, vaut 3.12nm.

La variation que nous observons est, à notre sens, la traduction de l'effet de confinement sur la partie covalente des liaisons atomiques. C'est pourquoi, dans le cas de Gd_2O_3 , qui est fortement ionique, cet effet est très faible. Ceci est apparent dans le diagramme de bande des matériaux. Par exemple dans la figure 3.11 j'ai reporté le diagramme de bande d' Y_2O_3 calculé par Xu et collaborateurs (74). On remarque que la bande de valence est presque plate et que la bande de conduction a une courbure assez faible et donc une discrétisation de ces bandes ne va produire qu'un petit changement de gap du matériau.

3.2.4 Interaction électrons-phonons

Article lié : (86)

Etudiant concerné : thèse de Bruno Mercier

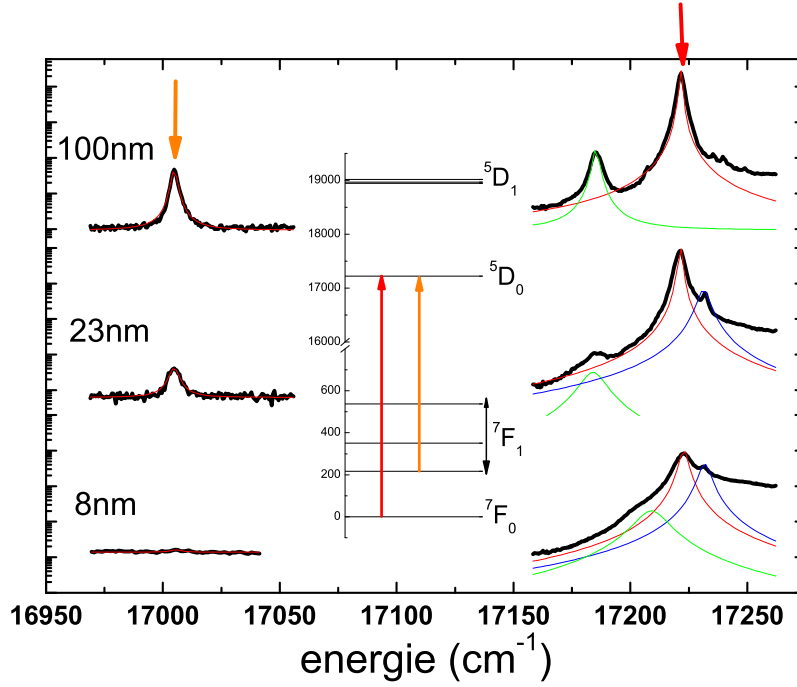


Fig. 3.12: Spectres d'excitation de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ pour différentes tailles de particules à 35K

Dans le cas de particules nanométriques, la taille va aussi avoir une influence sur les propriétés des phonons. Comme les processus de luminescence dépendent souvent beaucoup des processus d'interactions électrons-phonons, la taille va avoir un deuxième effet, indirect cette fois, sur les propriétés de luminescence.

Nous avons mis en évidence, toujours dans le cas de $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$, mais synthétisé par sol-lyophilisation, un effet de la taille sur les activations thermiques d'états excités.

Pour cela, nous avons effectué des spectres d'excitation de la fameuse transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ du site de symétrie C_{2v} à 16361 cm^{-1} avec une résolution de 10 cm^{-1} en émission afin de bien séparer cette transition des autres (pic de surface et site de symétrie S_6 en particulier). Dans le cadre au centre de la figure 3.12 sont reportés les différentes énergies des niveaux 7F_0 , 7F_1 , 5D_0 et 5D_1 du site C_{2v} de l'euprium trivalent dans l'oxyde de

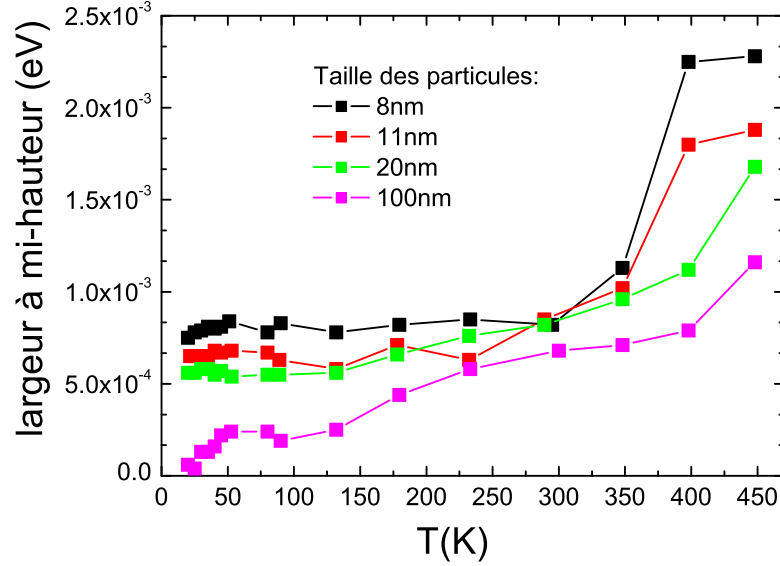


Fig. 3.13: Largeur à mi-hauteur de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ pour différentes tailles de particules et différentes températures.

gadolinium cubique mesuré par Buijs et collaborateurs (87). Pour la suite de la discussion, on va se focaliser sur les transitions entre le niveau fondamental 7F_0 et le niveau 5D_0 et entre le premier niveau du multiplet 7F_1 à 217 cm^{-1} (que j'appellerai par la suite ${}^7F_{1a}$) et le niveau 5D_0 .

La figure 3.12 montre les spectres d'excitation mesurés à 35K pour différents échantillons présentant des tailles moyennes entre 8 et 100 nm. On observe 4 bandes principalement :

- à 17231 cm^{-1} une transition due au pic de surface qui n'apparaît clairement que pour les petites tailles et probablement due à la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$
- à 17221 cm^{-1} la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ du site C_{2v}
- à 17188 cm^{-1} la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ du site S_6
- à 17013 cm^{-1} la transition ${}^7F_{1a} \rightarrow {}^5D_0$ du site C_{2v}

Ce qui nous intéresse ici c'est l'évolution du peuplement des niveaux 7F_i avec la température. C'est pourquoi on ne va regarder que l'évolution des niveaux à 17221 et 17013 cm^{-1} qui correspondent au même site cristallographique.

La première remarque que l'on peut faire est que les deux transitions s'élargissent lorsque la taille des particules diminue. Cet effet est encore plus clair sur la figure 3.13 où la largeur à mi hauteur de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$

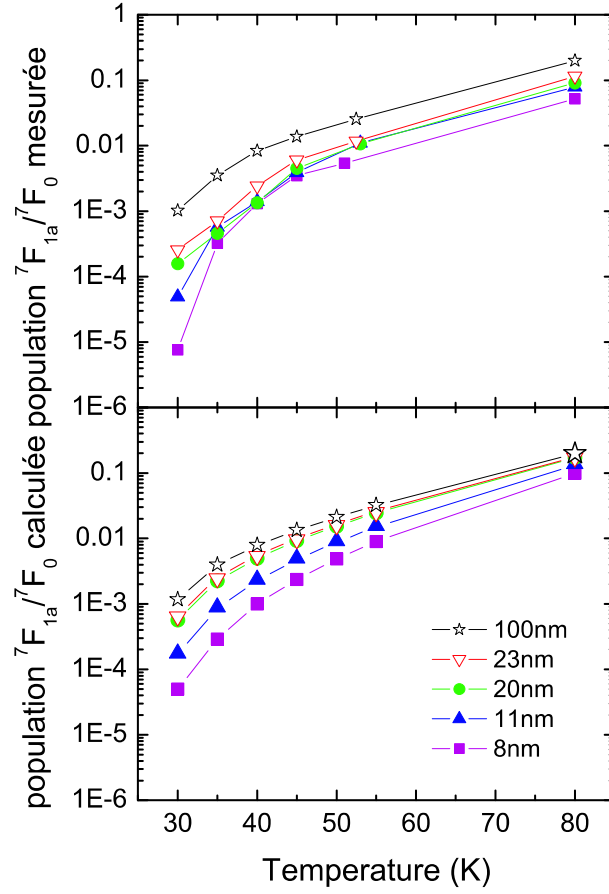


Fig. 3.14: *Ratio des intensités des deux premiers niveaux de l'euprécium trivalent dans l'oxyde de gadolinium en fonction de la température et de la taille des particules : valeurs mesurées (haut) et calculées (bas) par le modèle décrit dans le texte.*

a été tracée en fonction de la taille des particules et de la température. Le pic s'élargit pour toutes les tailles avec la température et ceci traduit l'élargissement vibrationnel. Mais alors que pour les plus grosses particules la largeur devient très faible aux basses températures, pour les autres tailles de particules, en dessous de 200K, la largeur reste presque constante. Ce résultat traduit l'élargissement inhomogène dû à la taille.

Pour évaluer l'intensité relative des transitions provenant des niveaux 7F_0 et ${}^7F_{1a}$, les deux pics ont été ajustés par des Lorentziennes dont la largeur varie avec la taille et la température mais pas la position. L'aire donnée par l'ajustement est utilisée comme indicateur de la population relative d'électrons entre les deux niveaux.

La partie haute de la figure 3.14 présente l'évolution du ratio d'intensités entre ces deux transitions en fonction de la température et de la taille

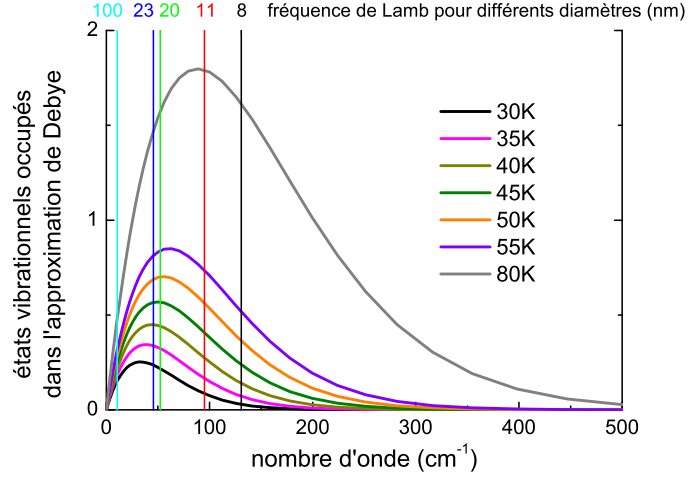


Fig. 3.15: Occupation des états vibrationnels pour différentes températures dans le cadre de l'approximation de Debye. les traits verticaux indiquent les fréquences de Lamb pour différentes tailles de particules de Gd_2O_3 .

des particules. Pour les particules de 100 nm on observe une évolution qui, lorsque la température décroît, favorise le niveau fondamental et qui traduit le fait qu'il y a une forte diminution de la population de l'état 7F_1a par suite d'interactions électrons-phonons. Ce comportement est fortement accentué dans le cas des plus petites particules.

On sait depuis très longtemps, qu'une sphère de diamètre d ne peut pas avoir de mode de vibration à des fréquences inférieures à la fréquence de Lamb (88), soit $\frac{2v_t}{d}$ où v_t est la vitesse transverse du son pour le matériau constituant la sphère. Ceci traduit le fait qu'une vibration propre dans une sphère ne peut pas avoir une longueur d'onde supérieure à la taille de la sphère !

La vitesse transverse du son dans Gd_2O_3 est de l'ordre de $5 \times 10^5 \text{ cm.s}^{-1}$ ce qui conduit à une fréquence de Lamb de 131 cm^{-1} pour des particules de 8 nm de diamètre. Cette fréquence se décale à 95, 52, 45 et 10 cm^{-1} pour des particules ayant des tailles de 11, 20, 23 et 100 nm respectivement.

Essayons d'évaluer l'effet de cette limite en fréquence sur la population des différents niveaux. Supposons que l'on ait à faire avec un cristal parfait auquel on peut appliquer l'approximation de Debye. On peut alors calculer pour chaque température la densité d'état de phonons $D(E)$ (figure 3.15). Pour chaque taille de particule, on ne va considérer que la densité de phonons au delà de la coupure de Lamb $D_{Lamb(d)}(E)$. Pour chaque température et pour chaque taille on calcule alors :

$$\frac{\int D_{Lamb(d)}(E)dE}{\int D_E dE} \times \left(\frac{{}^7F_0}{{}^7F_{1a}}\right)_{bulk}(T) \quad (3.3)$$

où $\left(\frac{{}^7F_0}{{}^7F_{1a}}\right)_{bulk}(T)$ est le rapport de population entre les niveaux 7F_0 et ${}^7F_{1a}$ pour le massif à la température T. Le résultat de ce calcul est reporté dans le bas de la figure 3.14. Bien sûr, le modèle est on ne peut plus simpliste. Toutefois, on peut observer que le comportement général décrit par le modèle est très similaire à l'expérience.

Pour améliorer le modèle il faudrait prendre une description du cristal plus réaliste que celle du solide de Debye qui, pour cette gamme de température, est une très mauvaise approximation. D'autre part, la densité d'états vibrationnels n'est pas seulement, pour les nanoparticules, celle du massif à laquelle on retire les niveaux en dessous de la fréquence de Lamb mais plutôt une série de bandes discrétisées comme ce qui a été calculé par Liu et collaborateurs pour Y_2O_3S (89). De plus, les interactions électrons-phonons ne sont pas prises correctement en compte dans ce modèle simple. Enfin, on suppose ici que les particules sont monodisperses alors que l'on sait qu'elles présentent une dispersion de l'ordre de 10%.

Malgré toutes ces approximations, le modèle montre bien que la taille des particules modifie sensiblement la population des niveaux d'énergie. Dans le futur nous espérons pouvoir faire le même type d'expérience sur des dopants où la différence d'énergie entre les niveaux est plus faible afin d'être beaucoup plus sensible à la fréquence de Lamb.

3.2.5 Comportement sous excitation à haute énergie

Articles liés : (76)

Le groupe que j'ai intégré à mon arrivée au laboratoire a une grande expérience dans les processus de scintillation, c'est-à-dire les processus de luminescence sous excitation par des rayonnements de haute énergie (UV, rayons X, γ , α , β ...). Il nous a donc semblé intéressant d'étudier l'effet de ce type de rayonnements sur la luminescence de nanoparticules et ceci d'autant plus que, dans ce cas, les longueurs de mobilité des charges créées est de l'ordre de quelques nanomètres.

La figure 3.16 présente des spectres d'émission obtenus pour différentes longueurs d'onde d'excitation sur des particules de 20 nm de diamètre moyen obtenues par sol-lyophilisation. Le spectre du bas, sous excitation X, est fait à une résolution moindre que les autres spectres. Dans ce cas, les largeurs de pic observées sont limitées par la résolution et c'est pour cela que ces pics paraissent beaucoup plus larges. Sur la portion du spectre présentée on observe trois pics qui ont été ajustés par des Lorentziennes sur une échelle en énergie. Le pic à 610 nm est l'un des pics de surface dont il a été question dans la partie 3.2.2. Les deux autres correspondent à des transitions du multiplet

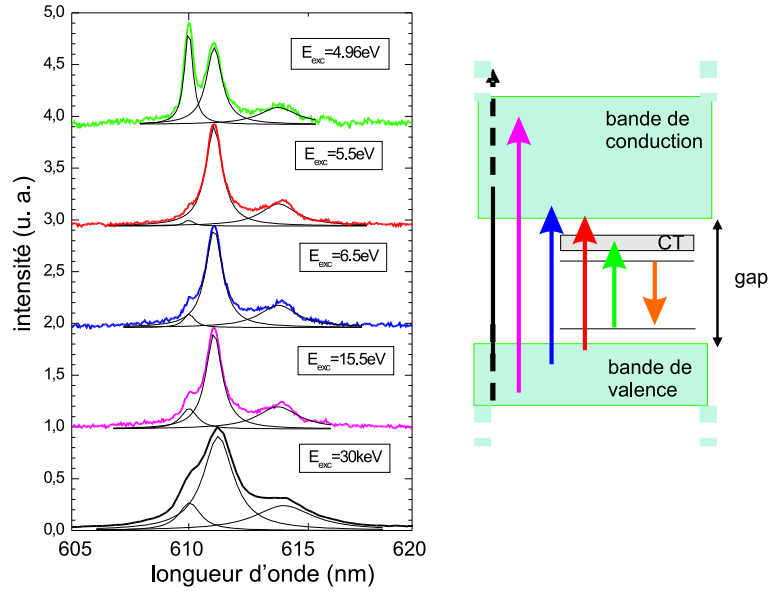


Fig. 3.16: Gauche : spectres d'émission de nanoparticules de Gd_2O_3 dopés Eu^{3+} de 20 nm de diamètre obtenues par sol-lyophilisation pour différentes longueurs d'onde d'excitation. Droite : Schéma des différents types d'excitation sondés dans les spectre de gauche. En vert excitation vers la bande de transfert de charge. En rouge, bleu et rose excitation bande de valence $\rightarrow$ bande de conduction de plus en plus profondément. En noir excitation depuis des niveaux profonds.

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ du site C_{2v} de l'euporium en site cubique. Logiquement, le ratio d'intensité entre ces deux pics n'évolue pas avec l'énergie d'excitation. Par contre, l'intensité relative du pic de surface change drastiquement avec le changement d'excitation. Elle est maximum pour la plus faible énergie d'excitation à 4.96 eV, puis décroît fortement à 5.5 eV et finalement augmente peu à peu avec l'énergie d'excitation.

Les premières mesures effectuées à haute énergie d'excitation (similaire aux phénomènes de scintillation) montrent que plus la particule est petite plus le rendement de fluorescence est faible, alors que le rendement reste stable sous excitation directe des états excités du dopant (voir figure 3.17). Ces effets ont deux origines. D'une part, l'étude des processus de scintillation a montré que les excitations hautes énergies créent des porteurs de charges dont les longueurs de migration peuvent atteindre plusieurs dizaines de nm. Il est clair que dans le cas des nano-matériaux, ces longueurs deviennent supérieures à la taille des matériaux. Dans ce cas, il est probable qu'une par-

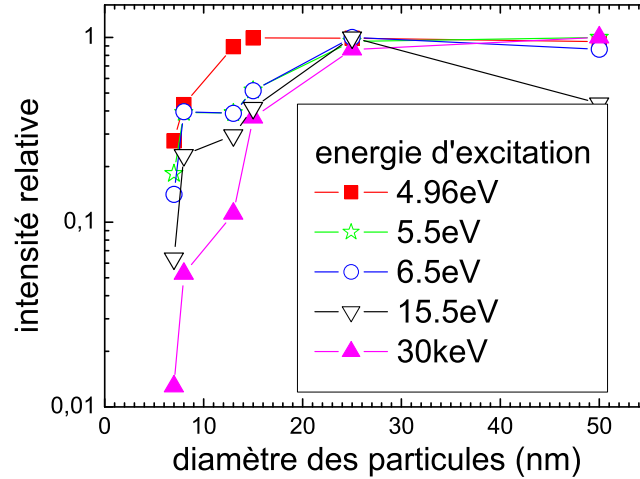


Fig. 3.17: *Intensité de luminescence pour différentes énergies d'excitation en fonction de la taille des particules*

tie de ces excitations va atteindre les états de surfaces qui peuvent être propices à des phénomènes d'extinction. D'autre part, pour CeF_3 par exemple, il a été montré que la proximité trop grande d'excitations électroniques dans un matériau menait à des phénomènes d'extinction(90). Les nanoparticules, en fonction de leur taille, induisent un confinement spatial plus ou moins important de ces excitations. Ce deuxième effet peut donc également être proposé pour interpréter les faibles rendements de scintillation des petites particules.

3.2.6 Effets de structure

Article lié : (91)

Etudiant concerné : thèse de Marco Flores-Gonzalez

Une autre particularité de la luminescence de ces matériaux, propre à leur taille, est la modification de l'optimum de concentration. Ceci est illustré dans le cas de $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Tb}^{3+}$ sur la figure 3.18. On observe que l'optimum de concentration pour une taille donnée se décale vers les hautes concentrations pour les petites tailles. Dans un matériau massif type sesquioxide dopé, au delà d'une certaine concentration en dopant, les phénomènes d'extinction deviennent prépondérants parce que l'excitation peut se propager d'un ion dopant à un autre sur de grandes distances. Lorsque la taille du matériau diminue, chaque ion dopant va avoir localement une symétrie qui lui sera propre. Les niveaux d'énergie d'un ion à un autre vont être légèrement différents et

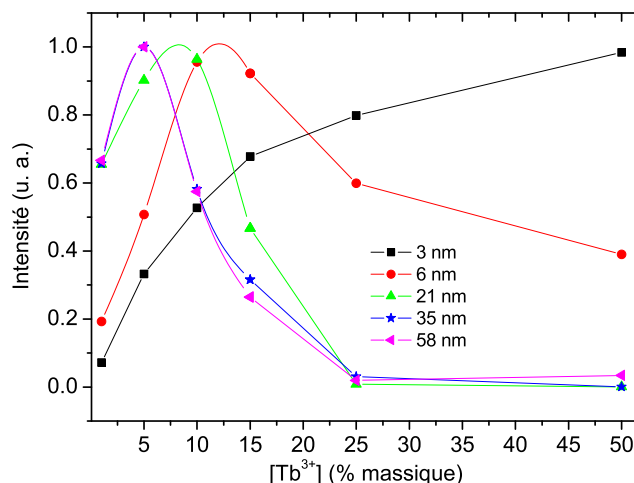


Fig. 3.18: *Intensité normalisée de luminescence en fonction de la concentration en dopants et de la taille des particules pour Y_2O_3 dopé Tb^{3+}*

les transferts entre ions ne seront pas aussi résonnants que dans le massif. La propagation de l'excitation vers des centres d'extinction de luminescence sera ainsi limitée. Ceci permet d'avoir une quantité de dopants bien plus importante que dans le massif tout en gardant des propriétés de luminescence intéressante.

3.3 Applications

3.3.1 Interactions des nanocristaux avec leur environnement

Articles liés : (92; 93; 94; 95; 96)

Etudiant concerné : thèse de Cédric Louis, thèse de Meigui Ou

Du point de vue des applications, comme il a été dit dans l'introduction, ces matériaux sont particulièrement intéressants dans le cadre du marquage. Il est alors important d'étudier ces matériaux dans un environnement plus "réaliste" et aussi de voir quelles peuvent être leurs interactions avec d'autres molécules, particules, matrices...

C'est ainsi, qu'en collaboration avec F. Goubard du LPPI de l'université de Cergy Pontoise et l'équipe FENNEC du laboratoire, nous avons commencé une étude sur l'incorporation des nanocristaux luminescents dans des matériaux polymères transparents. F. Goubard a réussi à inclure les parti-

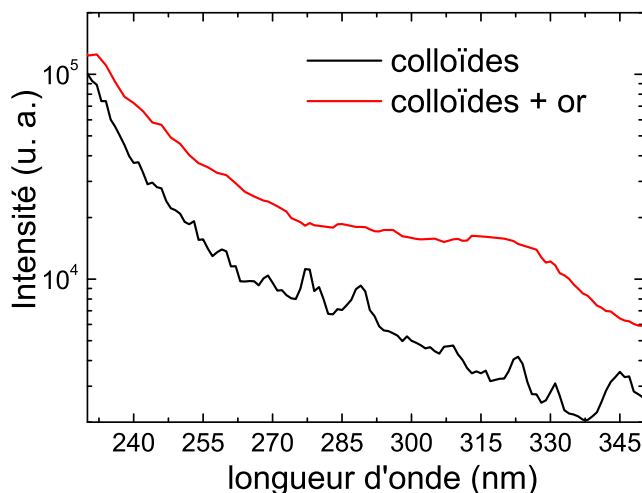


Fig. 3.19: Spectres d'excitation du Tb^{3+} dans des nanoparticules de Gd_2O_3 en colloïdes (trait noir) ou en colloïdes greffés sur des particules d'or (trait rouge) dans une solution de DEG. ($\lambda_{em}=545nm$)

cules dans ses polymères tout en conservant les propriétés de transparence ; de notre côté, nous avons pu vérifier par spectroscopie la présence des particules et cela nous a aussi permis de faire des études à basse température sur les particules qui sont en suspension colloïdales. Une autre étude a porté sur les interactions entre les nanoparticules et des particules d'or. En effet, dans le cadre de sa thèse au laboratoire, Cédric Louis a pu synthétiser des particules de $Gd_2O_3 : Tb^{3+}$ de 3 nm de diamètre, collées sur des particules d'or de 20 nm, le tout sous forme de suspensions colloïdales. L'étude spectroscopique nous a permis de montrer qu'il y avait, sous certaines conditions d'excitation, un fort transfert d'excitation entre l'or et les particules de sesquioxyde. Ceci est illustré sur la figure 3.19 qui montre un spectre d'excitation pour une solution de nanoparticules de $Gd_2O_3 : Tb^{3+}$ seule et en contact avec de l'or. On voit qu'en présence d'or, l'intensité autour de 320 nm est près de 5 fois plus forte. Cette zone correspond à une zone de forte absorption de l'or. C'est pourquoi nous interprétons ce résultat comme un effet de transfert énergétique de l'or vers la particule de Gd_2O_3 (92).

Toujours dans le cadre des interactions entre métaux et nanoparticules luminescentes, je travaille en collaboration avec P. Perriat du GEMPPM à l'INSA de Lyon, B. Cheng de l'institut de physique de Pékin et C. Marquette du Laboratoire de Génie Enzymatique et Biomoléculaire (LGEB UMR 5013 du CNRS). Le but de cette étude est de trouver de nouvelles méthodes

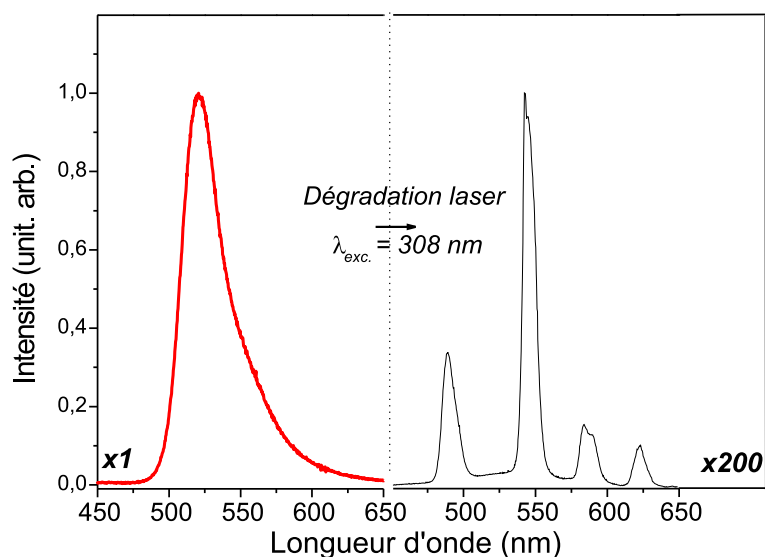


Fig. 3.20: Luminescence double de particules de sesquioxydes ($Gd_2O_3 : Tb^{3+}$) recouvertes d'une couche de polysiloxane dopée par des luminophores organiques (fluoresceine). Avant irradiation c'est la fluoresceine qui domine le spectre de luminescence (courbe de gauche) puis après une irradiation prolongée sous UV ($\lambda_{exc}=308nm$) on n'observe plus que la luminescence des sesquioxydes dopés.

de détection d'accrochage spécifique pour la biologie. Sur des couches corrugées d'or sont déposés des peptides. Sur ces peptides on peut venir accrocher spécifiquement des nanoparticules luminescentes. Ceci permet de détecter si les peptides se sont effectivement accrochés à l'or. De plus, lorsque les nanoparticules s'accrochent, on observe une modification de la position du plasmon de l'or (94; 95; 96).

Nous travaillons également sur des systèmes à multiples codages luminescents, soit en incluant différents dopants à l'intérieur d'une même nanoparticule, soit en accrochant aux nanoparticules d'autres objets luminescents. Un exemple est montré sur la figure 3.20. Autour d'une particule de Gd_2O_3 dopée Tb^{3+} a été greffée une couche de silice qui emprisonne une centaine de molécules de fluoresceine. Au départ, la solution donne essentiellement une forte luminescence due au grand nombre de particules de fluoresceine. Au cours du temps, sous illumination UV ($\lambda_{exc} = 308nm$, fluence $8mJ/cm^2$), la fluoresceine se dégrade rapidement (quelques minutes) et on ne voit plus que la luminescence des nanocristaux qui, elle, résiste à l'irradiation. Par ailleurs, comme les temps de vie des deux espèces sont complètement différents, on peut les détecter indépendamment, même avant la dégradation de la fluoresceine (93).

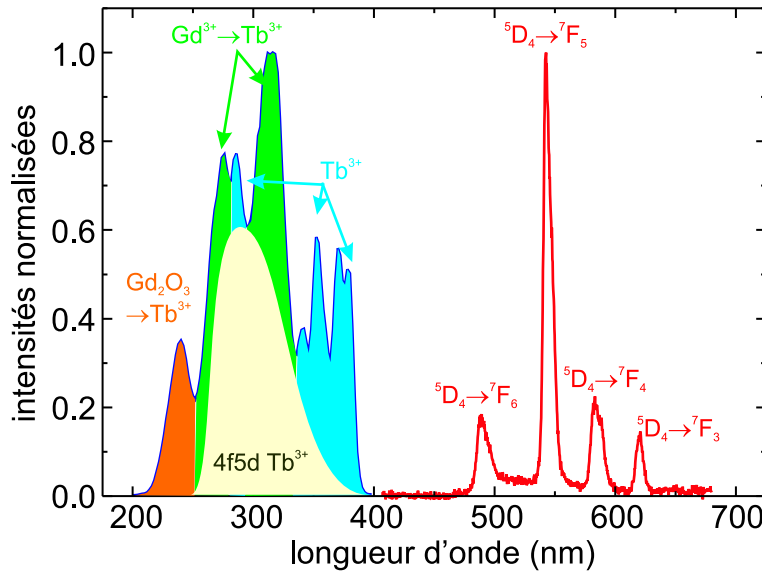


Fig. 3.21: Spectres d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de la luminescence de particules de Gd_2O_3 dopées Tb^{3+} non corrigés. Sur le spectre d'excitation on observe trois séries de raies ou de bandes. En orange dans l'UV assez lointain on a la signature de l'absorption bande de valence $\rightarrow$ bande de conduction dans la matrice d'oxyde de gadolinium. En vert les signatures d'absorption du Gd^{3+} en bleu clair les absorptions du Tb^{3+} . En jaune la bande d'absorption $4f n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ du Tb^{3+} en matrice de Gd_2O_3

3.3.2 Ingénierie du gap

Article lié : (97)

Etudiant concerné : thèse de Bruno Mercier

Puisque nous avons observé une modification du gap du matériau avec la taille nous avons cherché des matériaux pour lesquels les interactions entre niveaux de dopants et bandes de la matrice sont très fortes ; c'est particulièrement le cas dans les matériaux dopés avec l'ion cérium. Ce dopant est intéressant car il possède des bandes 5d à relativement basse énergie qui vont pouvoir être fortement influencées par les changements de champ cristallin dans les nanoparticules liés, par exemple, aux contraintes. De ce fait, les positions relatives de la bande de conduction et du niveau émetteur 5d peuvent être profondément modifiées. Dans ce cas, des changements importants dans les processus d'autoionisation sont attendus. Ainsi, nous avons observé une luminescence intense et très rapide (de l'ordre de 3 ns) dans le bleu, dans des nanoparticules de $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Ce}^{3+}$ alors que ce même matériau à l'état massif ne donne lieu à aucune fluorescence à cause justement de phénomènes d'autoionisation. Ces matériaux deviennent de ce fait une nouvelle classe de matériaux luminescents.

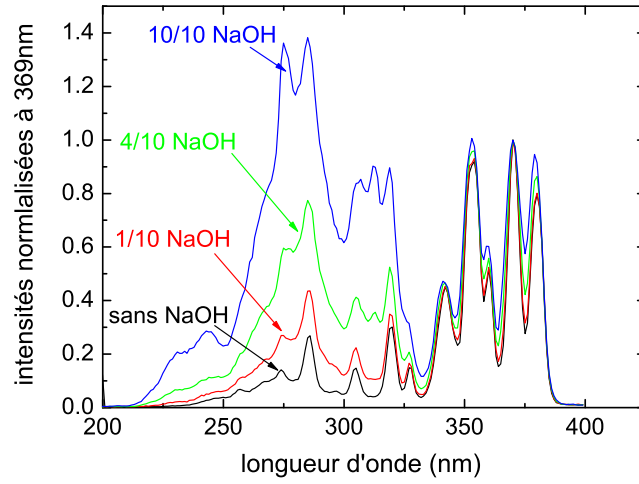


Fig. 3.22: Spectres d'excitation au fur et à mesure de l'ajout de soude à température ambiante en regardant l'émission de la $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ du Tb^{3+} .

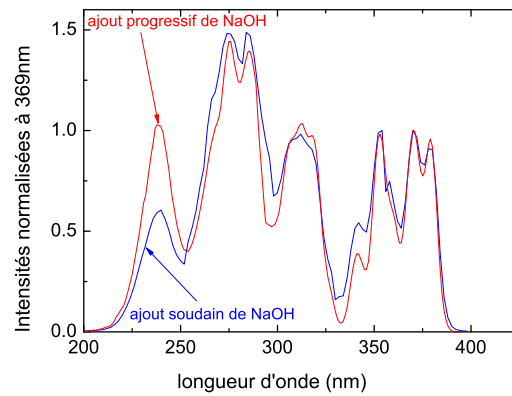


Fig. 3.23: Comparaison du spectre d'excitation d'une solution de $Gd_2O_3:Tb^{3+}$ selon la façon d'ajouter la soude.

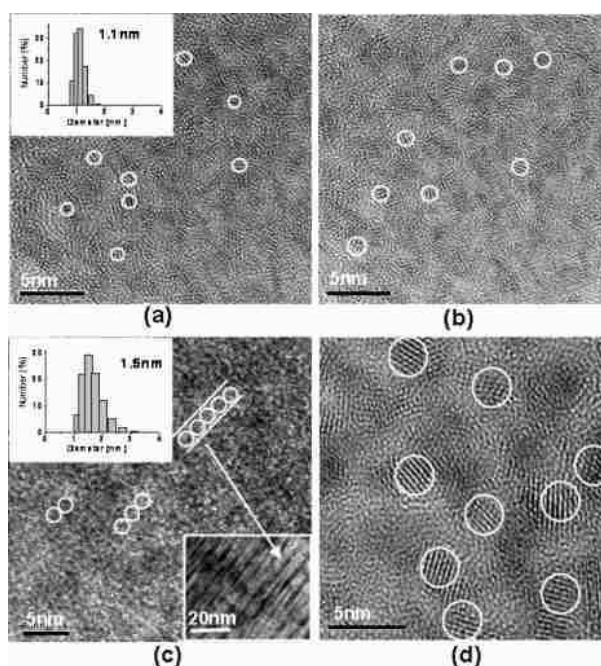


Fig. 3.24: Image TEM de particules de $Gd_2O_3:Tb^{3+}$ obtenues en ajoutant de la soude d'un coup (a) avant ou (b) après traitement thermique ou en l'ajoutant progressivement (c) avant ou (d) après traitement thermique

3.3.3 Suivi spectroscopique de synthèse

Etudiants concernés : stage d'Aurélien Coillet et d'Eric Krummel

Dans le cas des techniques de synthèse par chimie douce il est assez facile de suivre la synthèse des nanoparticules par spectroscopie puisque la réaction a lieu dans un milieu transparent. J'ai donc proposé aux collègues chimistes du laboratoire de mettre en place un suivi spectroscopique de la synthèse en étudiant *in situ* la luminescence des produits. Sur la figure 3.21 sont reportés un spectre d'émission et un spectre d'excitation de nanoparticules de $Gd_2O_3:Tb^{3+}$. Le spectre d'excitation a été effectué en regardant l'émission du Tb^{3+} à 545 nm. Sur ce spectre, on observe les différentes façons d'exciter le Tb^{3+} : soit directement (pic bleu clair), soit par l'excitation des transitions f/f du Gd^{3+} qui transfère ensuite vers le Tb^{3+} , soit par l'excitation de la matrice de Gd_2O_3 qui transfère ensuite au dopant, soit par l'excitation vers les niveaux $4f^{n-1}5d$ du terbium qui sont ramenés dans la gamme visible lorsque le terbium est soumis au champ cristallin de Gd_2O_3 .

On voit ici la richesse des spectres d'excitation qui vont nous permettre de savoir dans quel environnement se situent les ions Tb^{3+} .

Avant que l'on effectue des suivis de synthèse, le protocole de synthèse

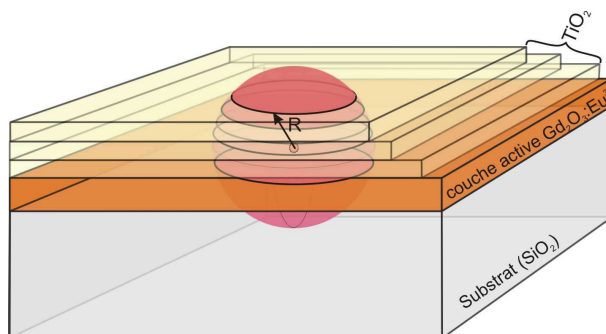


Fig. 3.25: Schéma de l'échantillon utilisé pour tester la distance d'action de l'indice de réfraction. Une couche active de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ est déposée sur un substrat de silice puis des couches successives de TiO_2 sont déposées par dessus la couche active.

optimisé était le suivant : des sels de chlorure de terres rares étaient dissous dans du diéthylène glycol (DEG) ; Cette solution était portée à une température de $170^\circ C$ tout en mélangeant et de la soude était alors ajoutée à 30% molaire de la quantité de chlorure. Ce protocole avait été mis en place en suivant les résultats de travaux antérieurs sur d'autres synthèses de type polyol(98; 99).

Sur la figure 3.22 sont présentés les spectres d'excitation obtenus au cours de l'ajout de soude à température ambiante dans la synthèse jusqu'à 100% molaire. Sur cette figure, on observe que même à température ambiante on a déjà formation de particules, puisque l'on observe l'apparition de la bande d'absorption bande de valence $\rightarrow$ bande de conduction du Gd_2O_3 , ainsi que l'absorption $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ du terbium. Il apparaît malgré tout nécessaire de faire un traitement thermique pour stabiliser ces nanoparticules probablement pour éliminer l'eau encore présente dans le DEG. Par un ajout progressif de soude à température ambiante avant le recuit, on parvient aussi à synthétiser des particules plus grosses. Ceci s'observe sur la figure 3.23 où l'on voit que la bande associée à la transition bande de valence $\rightarrow$ bande de conduction est plus intense lors d'un ajout progressif de soude, ce qui dénote une meilleure cristallisation des nanoparticules.

Ce résultat est confirmé par microscopie électronique, comme on peut le voir sur la figure 3.24. On y voit un certain nombre de particules obtenues en faisant varier les paramètres de synthèse. Ainsi, on voit que lorsqu'on ajoute progressivement la soude, la taille moyenne des particules est augmentée et si on le fait avant le recuit, on obtient une organisation en chapelets des particules.

3.3.4 Rayon d'action de l'indice optique

Etudiant concerné : thèse de Vincent Le Bihan

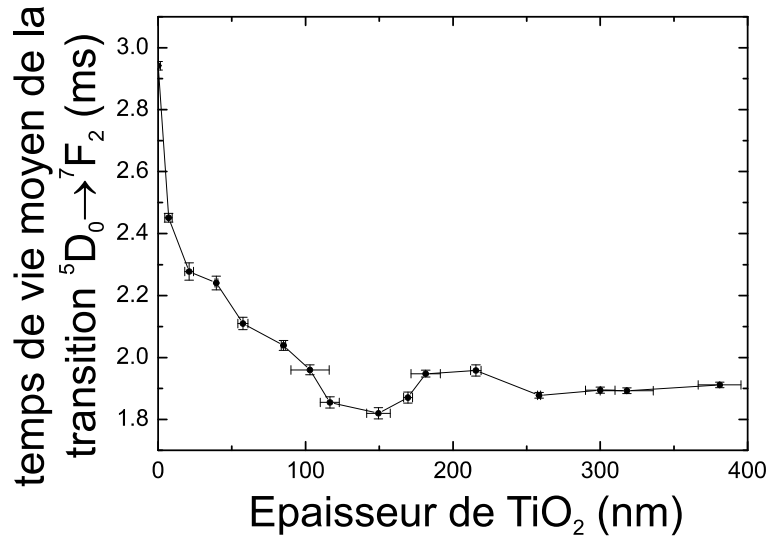


Fig. 3.26: Evolution de la durée de vie de luminescence de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de Eu^{3+} dans Gd_2O_3 en fonction de l'épaisseur de TiO_2 déposée.

Ce travail constitue une partie du travail de thèse de Vincent Le Bihan que je contribue à encadrer. Il s'agit dans ce travail d'estimer la distance d'action de l'indice optique d'un matériau.

La règle d'or de Fermi nous dit que le taux d'émission est décrit par l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique. La probabilité d'émission et le temps de vie radiatif d'un dipole émetteur sont alors contrôlés par le champ électrique au niveau du centre émetteur. Ainsi, de nombreuses études (100; 101; 102; 103) ont montré la modification du temps de vie radiatif de différents émetteurs placés près d'un métal ou d'une cavité ...

Il ressort notamment de la règle d'or de Fermi que le temps de vie radiatif est fonction de l'indice de réfraction du milieu qui entoure l'émetteur. Ainsi, en mesurant les temps de vie de molécules (104), de plot quantiques (105) ou de nanoparticules dopées (106) dans différents liquides ou polymères d'indices de réfraction différents, cette dépendance a été clairement mise en évidence.

Inversement, la variation de durée de vie pour un émetteur donné nous donne des indications sur le champ local autour de cet émetteur. Nous utilisons donc cette modification de temps de vie radiatif pour explorer la distance d'action de l'indice de réfraction.

La figure 3.25 présente le principe de l'expérience : une couche mince d'oxyde de Gadolinium dopée à l'Europium est déposée sur une lame de verre d'indice connu (1.47). Puis, sur cette couche, sont déposées successivement, par deep-coating, des couches de TiO_2 , matériau qui possède un fort indice

de réfraction (2.02). A chaque nouveau dépôt de couche de TiO_2 , le temps de vie de l'émission de l'Europium est mesuré ainsi que l'épaisseur de TiO_2 déposée. La méthode de dépôt permet d'avoir un contrôle très fin sur la couche déposée.

J'ai reporté sur la figure 3.26 le résultat de ces mesures ; on observe une décroissance de type exponentielle à laquelle se superposent des oscillations. Ces dernières sont probablement dues aux réflexions sur les surfaces des différentes couches. La décroissance, elle, traduit l'influence de l'indice des matériaux autour des émetteurs. On estime par cette mesure que la distance d'action est de l'ordre de 150nm. Des modélisations sont en cours pour déterminer quelle loi décrit le mieux cette variation.

CHAPITRE 4

Perspectives

ON est encore loin d'avoir fait le tour des propriétés particulières liées à l'échelle nanométrique. En particulier, dans le cas des matériaux à grand gap ou des matériaux ioniques, il n'y a, pour l'heure, que peu d'études fondamentales sur leurs propriétés optiques.

Ceci est dû, en particulier, au fait que ces études nécessitent des longueurs d'ondes très courtes, qui ne sont pas toujours faciles à mettre en œuvre dans des expériences d'optique complexes. Par ailleurs, un grand nombre de matériaux à composition complexe n'est pas encore disponible à l'échelle nanométrique. C'est pourquoi les perspectives que j'envisage pour ma recherche future passe par le développement d'une méthode optique adaptée à l'étude de ces matériaux : la microscopie confocale étendue jusqu'à l'UV profond ; et le développement d'une méthode de synthèse de phases complexes à l'échelle nanométrique : l'ablation laser en liquide.

4.1 Microscopie confocale étendue jusqu'à l'UV profond

Etudiant concerné : stage de M2 et thèse de Cédric Mancini

Les nanocristaux d'isolants dopés bien que très intéressants du point de vue de leurs propriétés optiques présentent un gros défaut : leur section efficace d'absorption dans le visible ou le proche UV est très faible. En effet, dans ces gammes de longueur d'onde, les absorptions existantes sont celles des transitions intra-configurationnelles $f - f$ qui ont des coefficients d'absorption de quelques cm^{-1} à quelques dizaines de cm^{-1} . Si l'on veut être capable de détecter une particule unique, il faut alors envoyer une densité de puissance laser considérable sur la particule, ce qui pose des problèmes d'endommagement des échantillons ou des optiques. Par contre, dans l'UV

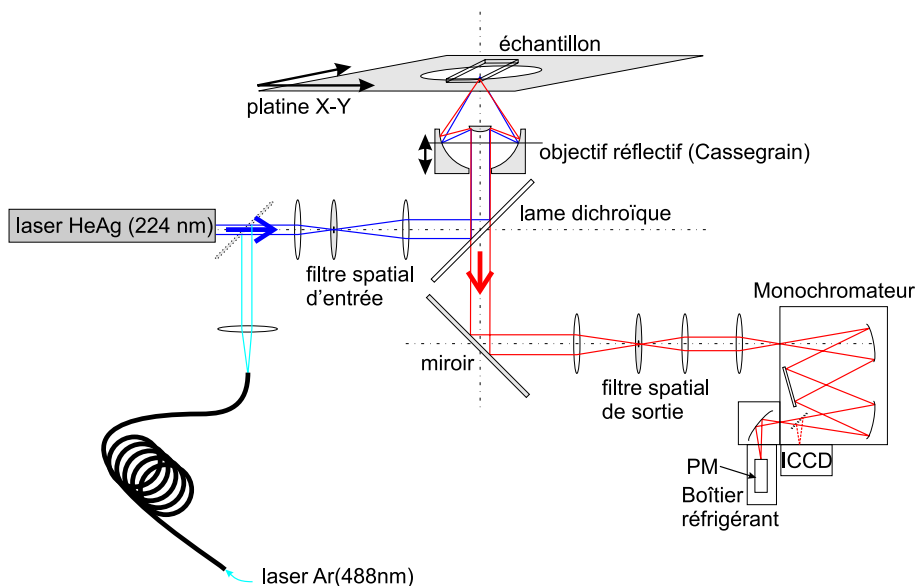


Fig. 4.1: Schéma du microscope confocal. Deux sources laser peuvent être utilisées, soit le laser HeAg sur la table du confocal soit un laser Argon déporté dont le faisceau est ramené sur la table du confocal par une fibre optique. Les lignes bleues correspondent au trajet du faisceau excitateur alors que les lignes rouges représentent le trajet de la luminescence de l'échantillon qui est récoltée par l'objectif.

et surtout dans le VUV, les coefficients d'absorption peuvent être beaucoup plus élevés; soit parce qu'il existe des transitions inter-configurationnelles $f - d$ soit parce que la matrice elle-même peut absorber *via* des transitions bande de valence $\rightarrow$ bande de conduction. Dans ce dernier cas, les coefficients d'absorption peuvent atteindre quelques 10^6 cm^{-1} . Il devient alors très facile d'exciter ces matériaux à ces longueurs d'onde. C'est pourquoi, nous avons débuté, depuis un an, en collaboration avec David Amans et Christophe Dujardin, dans le cadre du stage de M2 puis la thèse de Cédric Mancini, le développement d'un microscope confocal qui puisse travailler jusqu'à des longueurs d'onde d'excitation dans l'UV profond ($\sim 200\text{-}230 \text{ nm}$). Notre but est d'arriver à effectuer la spectroscopie de luminescence de particules uniques.

La difficulté principale à réaliser un tel système vient du fait que les optiques réfractives classiques ne sont plus du tout achromatiques pour ces gammes de longueurs d'onde. Nous avons donc opté pour la configuration qui est présentée sur la figure 4.1. La ligne d'excitation est en optique réfractive puisque le laser d'excitation est à une longueur d'onde fixée. Une lame dichroïque renvoie le faisceau d'excitation après filtrage vers un objectif réfectif de type Cassegrain qui est, lui, achromatique. La luminescence est récoltée par le même objectif, traverse le miroir dichroïque puis est renvoyé

4.1. MICROSCOPIE CONFOCALE ÉTENDUE JUSQUE DANS L'UV PROFOND65

vers une ligne de détection en optiques réfractives classiques.

La ligne d'excitation est constituée de deux lentilles aux points focaux desquelles est placé un diaphragme (filtre spatial d'entrée). De la même façon, sur la ligne de détection on retrouve deux lentilles et un deuxième diaphragme (filtre spatial de sortie). Ces deux filtres spatiaux permettent de définir une zone d'excitation et une zone de détection la plus petite possible. Ce sont les tailles de ces deux zones qui vont nous définir un volume d'excitation et de détection le plus petit possible sur l'échantillon : la boîte focale de notre microscope.

Le filtre spatial d'entrée a ici un deuxième rôle, il sert à nettoyer notre faisceau laser. En effet, la première lentille, en focalisant le laser sur le plan du pin-hole, projette la transformée de Fourier du profil d'intensité du laser sur celui-ci. Au travers du diaphragme on ne va faire passer que les faibles fréquences spatiales du laser et en adaptant la taille de ce diaphragme on peut se rapprocher d'un faisceau gaussien idéal.

Au niveau de la ligne de détection, les lentilles sont des achromats dont la focale varie très faiblement entre 300 et 800 nm, ce qui nous permet de pouvoir faire de la spectroscopie sur toute la gamme visible et une partie de l'UV.

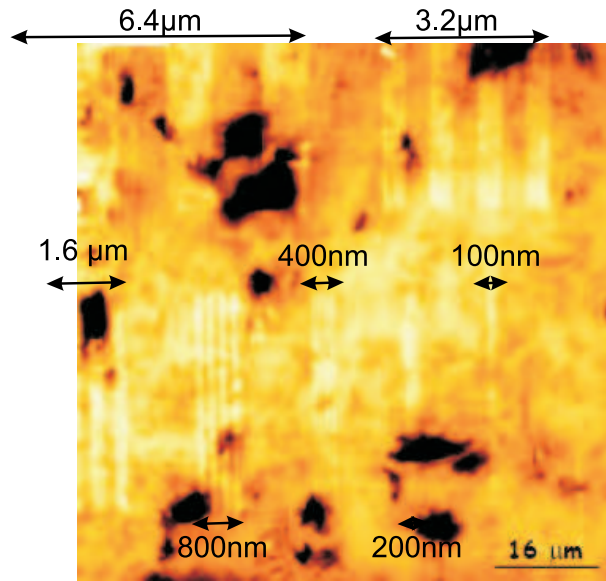


Fig. 4.2: Image de la mire en microscopie à force atomique. Les taches noires sont des défauts de polissage, les traits blancs surélevés correspondent aux dépôts d'aluminium. Le motif se répète respectivement tous les 12.8, 6.4, 3.2, 1.6, 0.8, 0.4 et 0.2 µm de gauche à droite puis de haut en bas. (Image et Mire réalisées par Grégory Barbillon).

La source de lumière actuelle est un laser Hélium-Argent émettant à

224 nm des impulsions de quelques dizaines de μs et de quelques μJ à une fréquence de 1 à 20 Hz. Nous pouvons aussi utiliser un laser Argon SABRE à 488nm du centre commun NANOPTec qui arrive dans la salle d'expérience grâce à une fibre optique. Ceci nous permet de comparer nos performances avec celles de microscopes confocaux standards.

Pour tester la résolution de notre système nous avons fait fabriquer une mire lumineuse : des traits d'épaisseur et de séparation variable en aluminium ont été déposés sur un monocristal de YAG :Ce. Celui-ci a l'avantage d'être un très bon émetteur sous excitation à 210-230 nm et sous excitation à 488 nm.

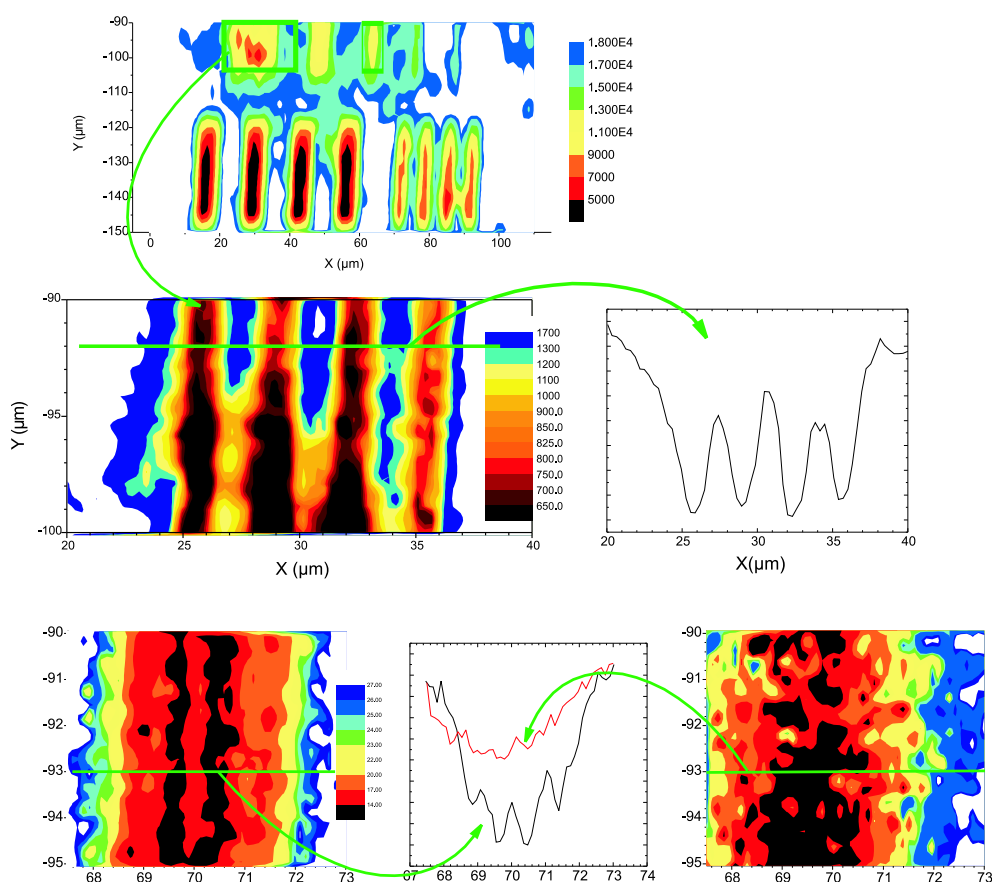


Fig. 4.3: Image de la mire en luminescence avec le microscope confocal. En haut image générale de la mire. Au centre zoom sur la série des $1.6 \mu\text{m}$ et à droite coupe au niveau du trait vert de l'intensité de luminescence. En bas deux images de la série 400 nm vue avec (gauche) et sans (droite) le filtre spatial d'entrée. Entre les deux images une coupe au niveau du trait vert pour les deux images.

La figure 4.2 présente une image par microscopie à force atomique de la mire. Les zones noires correspondent à des défauts de polissage. La figure

4.1. MICROSCOPIE CONFOCALE ÉTENDUE JUSQUE DANS L'UV PROFOND67

4.3 montre une image grossière de la mire obtenue sur le confocal en excitant avec le laser HeAg puis des zooms sur différentes séries de raies. On voit que l'on est capable de séparer les traits à $1.6\mu\text{m}$; par contre, pour les traits à 400nm , le contraste est assez médiocre mais bien meilleur avec pin-hole que sans. La limitation ici n'est pas seulement optique : pour faire ces images nous utilisons une platine porte échantillons dont le pas est de 200 nm , ce qui limite la qualité des images. Prochainement, une platine piézoélectrique avec un pas de 0.2 nm devrait être acquise et devrait nous permettre de pallier à ce défaut. Par ailleurs, le laser lui-même nous limite car il a un M^2 ¹ de 20. Le pin-hole d'entrée nous permet d'améliorer sa qualité. De toutes les façons, on ne peut pas descendre en dessous d'un M^2 de 3 sinon la quantité de lumière devient insuffisante

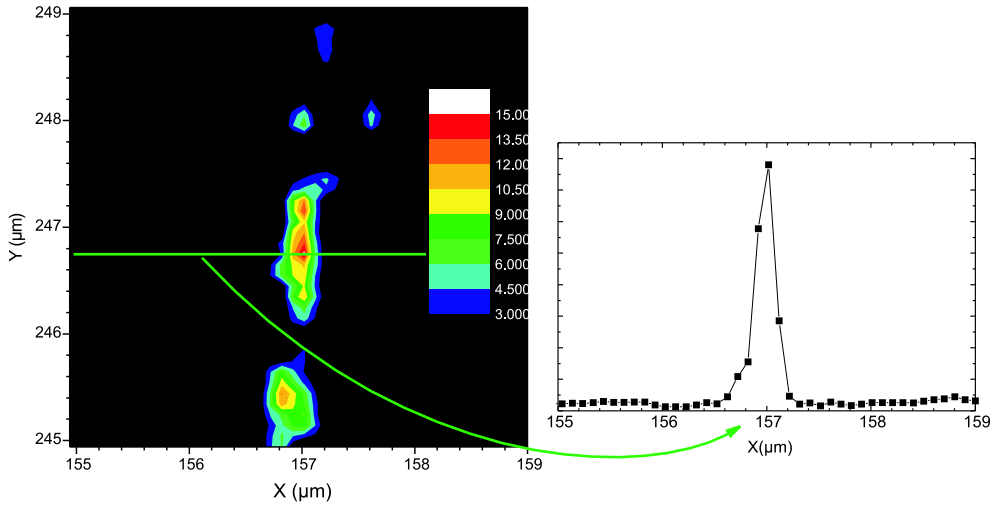


Fig. 4.4: Images de particules de Gd_2O_3 dopées Eu^{3+} de 400 nm de taille moyenne déposées par *spin-coating* sur un substrat de suprasil avec le filtre spatial d'entrée.

Toutefois, malgré ces limites, nous avons été capables de voir des particules de 400 nm avec un assez bon contraste. Ainsi, sur la figure 4.4, on observe des particules de Gd_2O_3 dopées Eu^{3+} de 400 nm de diamètre déposées sur un substrat de suprasil par *spin coating*. Ces particules étaient dispersées dans de l'eau, c'est pourquoi, à cause de la forte tension superficielle de l'eau, elles ont une tendance à s'aligner lors du spin-coating. La largeur à mi-hauteur observée pour les particules est de l'ordre de 400 nm , ce qui est cohérent avec, d'une part la taille des particules et, d'autre part la résolution atteinte. Nous avons pu faire la spectroscopie de ces particules ce qui a confirmé la composition. Sur ces images on a sur la particule 540 pho-

¹le M^2 d'un LASER donne son "écart au faisceau gaussien idéal". Le waist ω_0 d'un tel LASER est : $\omega_0 = \frac{2}{\pi} \frac{f\lambda}{D} \times M^2$ pour un faisceau parallèle de diamètre D et de longueur d'onde λ focalisé par une lentille de focale f

tons par seconde. Le laser a un M^2 de 20 et donc, avec les lentilles utilisées en entrée, son point focal est de $100\ \mu\text{m}$. Le filtre spatial d'entrée a été choisi à $10\ \mu\text{m}$, ce qui représente un bon compromis entre l'énergie perdue et la résolution atteinte. Dans cette configuration la perte en énergie est d'un facteur 100 lors de la traversée du filtre spatial. Il existe dans le commerce des lasers Titane-Saphir quadruplés qui, à $220\ \text{nm}$, ont une puissance de $25\ \mu\text{J}$ par impulsion, avec une cadence de $5\ \text{kHz}$ et un M^2 proche de 1. Ceci nous permettrait de gagner un facteur 400000 sur la luminosité du système. Ce changement de luminosité devrait nous permettre d'observer avec les mêmes conditions de comptage des particules de $5\ \text{nm}$ de diamètre.

Une autre solution possible serait l'utilisation d'un laser Titane-Saphir femtoseconde quadruplé avec une cadence de quelques $80\ \text{MHz}$ qui permettrait d'avoir une accordabilité sur le gamme $210\text{-}250\ \text{nm}$.

Les possibilités scientifiques offertes par un tel instrument sont nombreuses puisqu'il sera alors possible d'observer toute une gamme de matériaux luminescents depuis les colorants jusqu'aux isolants en passant par les *quantum dots* sur un seul et même appareil et en étant capable de les différencier spectralement et/ou temporellement. On peut alors observer les interactions entre ces différents systèmes, observer le fonctionnement de systèmes microfluidiques ou biologiques sur des temps très longs en profitant de la forte résistance aux rayonnements des isolants dopés. D'un point de vue fondamental, on pourra observer l'évolution de la spectroscopie des ions de terres rares ou de métaux de transition dans des nanoparticules individuelles et différencier les effets d'élargissement dus à la taille des effets d'élargissement inhomogènes.

L'appareil sous sa forme actuelle présente déjà un grand nombre d'intérêts pour l'étude de matériaux massifs. Il nous a permis par exemple, en collaboration avec des collègues du laboratoire, d'étudier la répartition des dopants dans un cristal laser ou dans des céramiques transparentes pour une grande variété de dopants (Nd, Yb, Ce, Tb, Eu...).

4.2 Ablation laser en liquide (PLAL)

Etudiante concernée : stage de L3 d'Anne Claire Chenus

Depuis quelques années une nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules par voie physique a été développée : l'ablation laser de cibles en solution. Cette méthode présente un grand nombre d'avantages. Tout comme l'ablation laser classique elle permet d'avoir accès à des compositions très variées, uniquement limitées à la disponibilité des cibles. Les particules formées se retrouvent directement en solution ce qui permet d'utiliser la panoplie d'outils développés pour l'étude des solutions colloïdales. Enfin, les conditions de synthèse, avec un liquide qui entoure un plasma, permettent d'atteindre des conditions thermodynamiques extrêmes qui peuvent

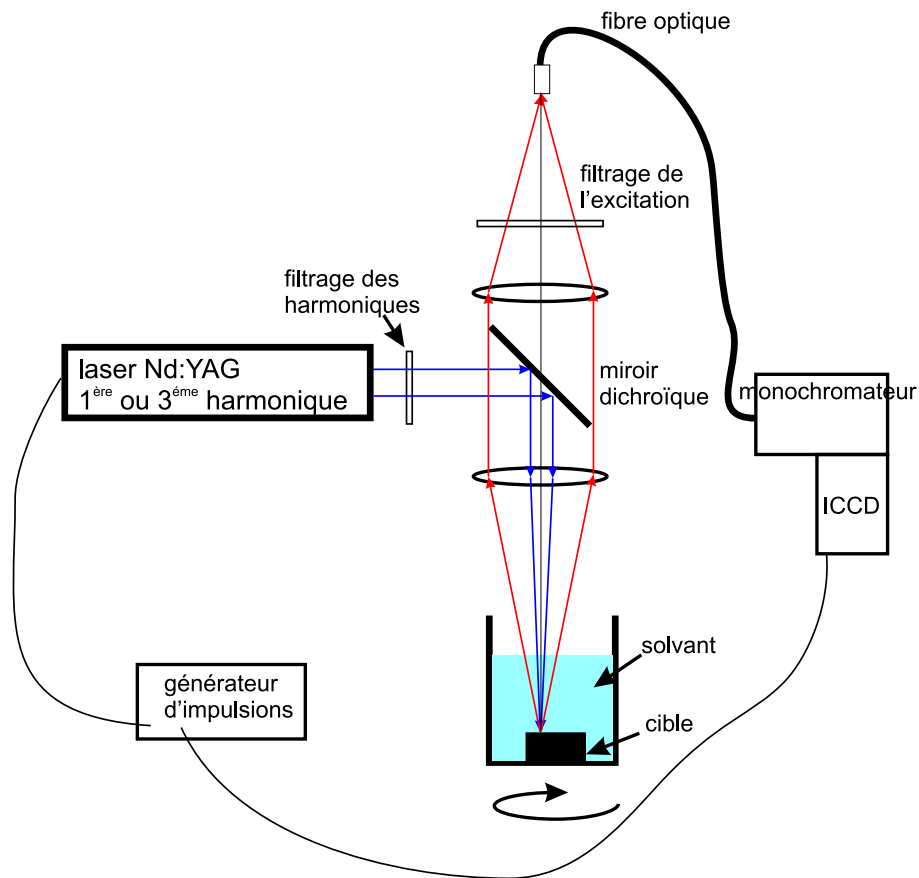


Fig. 4.5: Schéma de la première expérience d'ablation laser en solution pour la synthèse de nanodiamants. La cible est un morceau de graphite. Le laser est déclenché par le générateur d'impulsions qui déclenche également la caméra CCD intensifiée (ICCD).

conduire à la synthèse des matériaux stables uniquement à haute pression comme le diamant, C_3N_4 ...

Cette méthode a été utilisée pour la synthèse d'un grand nombre de matériaux à composition simple mais pas du tout pour les isolants dopés. Pourtant, la possibilité de faire des matériaux à stœchiométrie complexe à l'échelle nanométrique ouvre la voie, en particulier, à l'étude de matériaux aux propriétés optiques exotiques. Voici par exemple deux cas d'utilisation possible :

- Les matériaux photostimulables qui stockent de l'énergie et qui, lorsqu'ils sont interrogés par une lumière, par exemple IR, vont réémettre de la lumière à des longueurs d'onde plus courtes. C'est le cas par exemple des compositions suivantes : $YTaO_4 : Pr^{3+}$, or $Ba_3(PO_4)_2 : Eu^{2+}$, La^{3+} , $Y_2SiO_5 : Ce, Sm$ (107; 108; 109). Ce type de matériau a des ap-

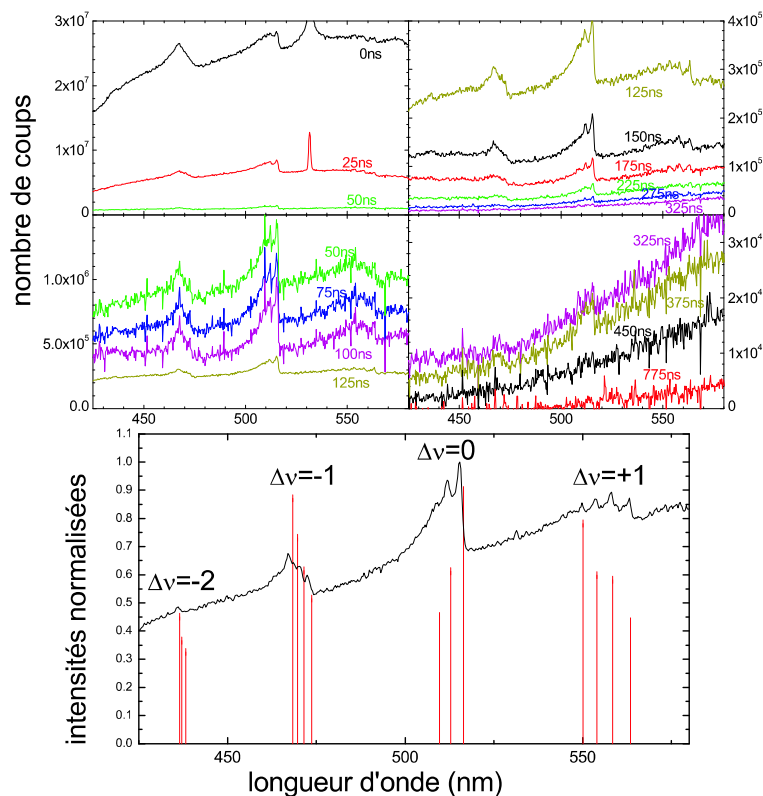


Fig. 4.6: Spectre du plasma obtenu pour différents délais après l'impulsion laser. Au delà de 125 ns, le gain de la caméra ICCD a été augmenté, d'où le changement de rapport signal sur bruit. Aux temps courts on remarque à 532 nm un reste de deuxième harmonique du laser qui permet d'avoir une référence temporelle. En dessous est présenté le spectre à 125 ns, comparé avec les positions théoriques des raies de Swan du C_2 .

plications potentielles en biologie, très intéressantes. En effet, on peut disposer, à l'intérieur d'un tissu, d'une source lumineuse dans l'UV ou le bleu, que l'on peut déclencher à volonté grâce à un photon IR pouvant traverser facilement les tissus. De façon plus générale, on peut, avec ce type de matériau, se retrouver dans des conditions de détection similaires au cas de l'up-conversion (c'est-à-dire une plus grande facilité de filtrer l'excitation et d'éliminer la luminescence d'éléments extérieurs) mais avec des efficacités semblables à celle de la photoluminescence classique.

- Les matériaux scintillateurs : parmi les matériaux les plus intéressants dans ce domaine nombre d'entre eux n'ont pas pu être synthétisés sous forme de nanocristaux ($Ce^{3+} : Lu_2SiO_5$, Y_2SiO_5 , $LaBr_3$ or $LaCl_3$ (110; 111)). Ces matériaux sont potentiellement très intéressants car il

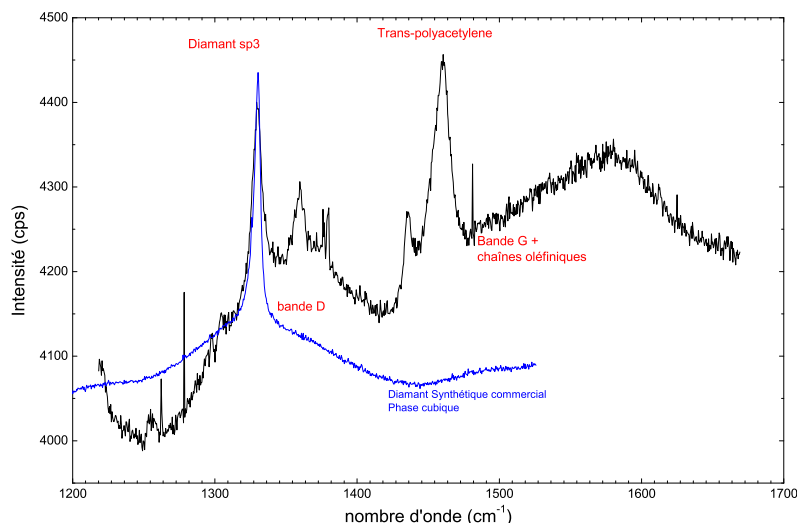


Fig. 4.7: Spectre Raman d'une solution obtenue par PLAL, évaporée sur un substrat de silicium, comparé au spectre d'une poudre commerciale de diamant cubique. On retrouve dans les deux cas la raie caractéristique du diamant à 1336cm^{-1} . Dans le cas des poudres PLAL apparaissent aussi les bandes large D et G du graphite autour de 1350 et 1550cm^{-1} ainsi que des raies fines associées à des molécules comme le polyacétylène.

existe une forte demande pour des scintillateurs liquides en métrologie, pour la mesure des très faibles activités dans l'environnement ou pour fabriquer des standards d'aérosols.

Pour toutes ces raisons je souhaite développer cette méthode de synthèse dans les années à venir.

Des premiers essais ont été effectués dans le cadre du stage de L3 d'Anne-Claire Chénus où nous avons essayé de synthétiser des nano diamants par PLAL. Le diamant a été choisi car il y a une littérature relativement importante sur la synthèse de nanodiamants par PLAL et parce que ce matériau est intéressant comme émetteur de lumière excitée dans l'UV profond.

Le montage optique choisi est détaillé sur la figure 4.5. Dans ce montage nous avons décidé de suivre l'évolution temporelle du plasma provoquée par l'ablation de la cible afin de déterminer les conditions de synthèse. La figure 4.6 montre les premiers résultats obtenus sur la spectroscopie du plasma en fonction du temps. On observe un fort continuum d'émission sur lequel se superpose un certain nombre de raies en émission. Le continuum d'émission est dû aux recombinaisons ions-électrons et au rayonnement de freinage pour

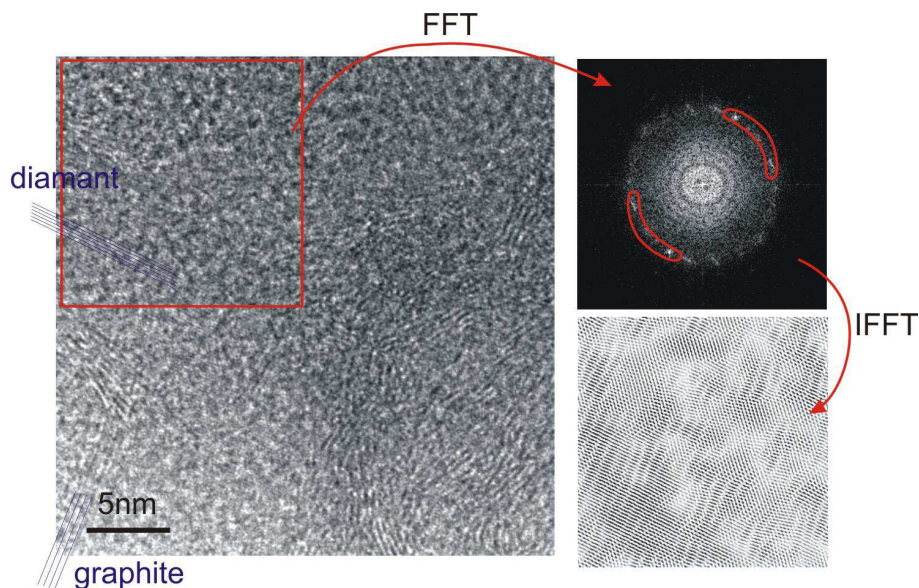


Fig. 4.8: Image haute résolution en microscopie électronique à transmission de poudres obtenues par PLAL à partir d'une cible de carbone. On observe 2 séries de plans différents, ceux avec l'interfrange la plus grande correspondent aux distances inter plans de feuillets de graphite avec une distance de 0.336nm. Sur l'image de diffraction en haut à droite on distingue bien une autre famille de plan pour une distance de 0.206nm qui correspondrait bien à la distance pour les plans (111) du diamant.

les temps courts, puis à une émission de type corps noir pour les temps plus longs (au delà de 200ns). On observe d'ailleurs ce corps noir se refroidir au delà de 200ns puisque la pente aux grandes longueurs d'onde augmente avec le temps.

Les raies observées sont celles des transitions vibrationnelles des molécules de C_2 appelées communément bandes de Swan. Dans le bas de la figure 4.6 on voit d'ailleurs la comparaison entre notre expérience et les positions théoriques des bandes de Swan.

Lors de ces mesures nous manquons de résolution ce qui ne nous a pas permis d'observer les structures rotationnelles pour les différentes transitions et qui nous empêche donc de modéliser correctement les observations pour en déduire des températures de vibration et/ou de rotation.

Toutefois l'observation de ces raies nous indique que l'on a bien formation d'un plasma de carbone à l'impact du laser, plasma qui perdure pendant près de 0.5 μs .

Par la suite les solutions obtenues ont été analysées par absorption infra rouge, spectroscopie Raman, microscopie électronique à transmission et granulométrie. Ces résultats préliminaires montrent que l'on a bien obtenu

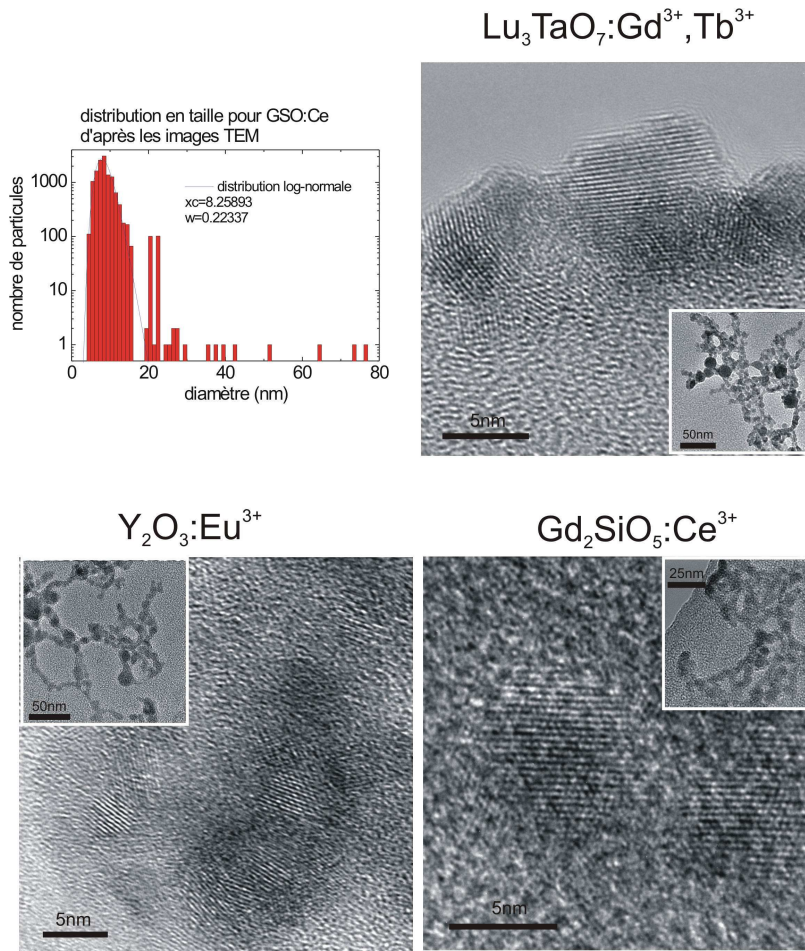


Fig. 4.9: Image en microscopie électronique à transmission de poudres obtenues par PLAL pour différentes cibles. Les particules s'organisent en chapelets de particules cristallines comme le montrent les plans cristallins sur les images haute résolution. en haut à gauche une distribution de taille typique déduite de l'analyse des images TEM.

la phase diamant mais pas pure. Par exemple, le spectre Raman présenté sur la figure 4.7 montre l'apparition de la bande typique du diamant mais accompagnée de bandes dues au carbone amorphe et à diverses molécules carbonées.

La figure 4.8 présente une image de microscopie électronique à transmission sur un échantillon obtenu par PLAL d'une cible de carbone. Sur cette image, on observe des plans graphitiques alignés assez aléatoirement et en certaines zones des plans bien alignés dont la distance inter plan est de l'ordre de 0.206 nm, ce qui correspond à la distance inter plan pour les plans (111) du diamant. Ces plans se voient mieux sur l'image en diffraction

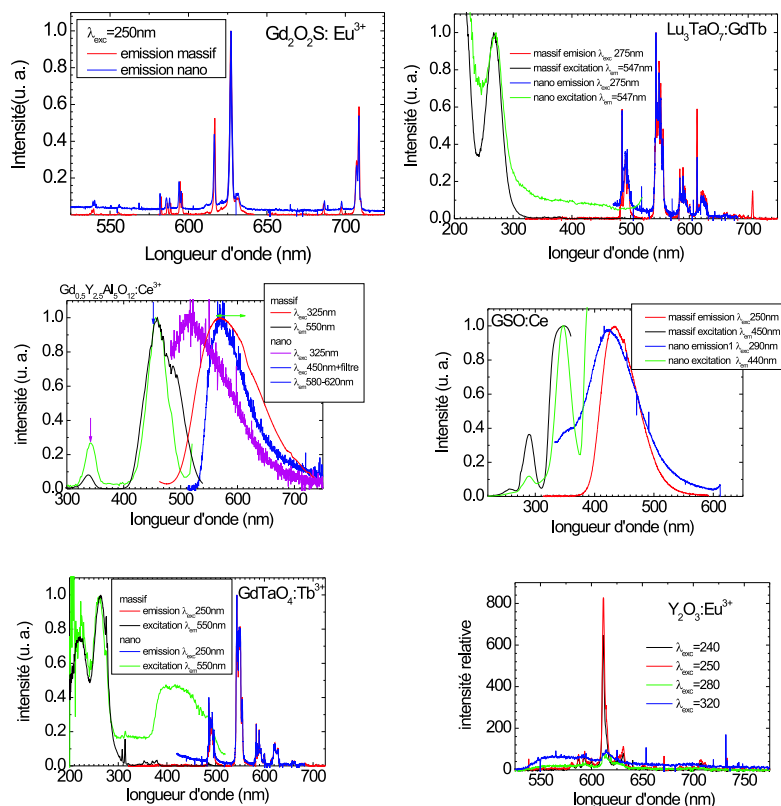


Fig. 4.10: spectroscopie d'émission et/ou d'excitation pour les différents échantillon de nanocristaux synthétisés par PLAL

d'électrons. Sur l'image filtrée, on voit bien en bas à gauche une série de plans. Des plans de graphite semblent entourer cette zone. Il est probable qu'une couche de carbone type graphite se mette autour des particules diamantées. D'après cette image TEM, la taille des particules de diamant bien que difficile à extraire est de l'ordre de quelques dizaines de nm, ce qui est confirmé par les mesures de granulométrie qui donnent une taille moyenne de 50 nm.

Nous avons aussi essayé d'appliquer la méthode de synthèse à d'autres matériaux type oxydes dopés. Le figure 4.9 montre quelques exemples de particules obtenues. On observe bien que les particules sont cristallines puisqu'à haute résolution on distingue les plans cristallins qui diffractent. Des analyses EDX effectuées sur les particules nous donnent la bonne stoechiométrie dans la limite des incertitudes de la méthode. L'analyse statistique des tailles des particules observées en TEM nous montre que l'on a une distribution log-normale avec des tailles moyennes de l'ordre de 8-10nm. Ce type de dis-

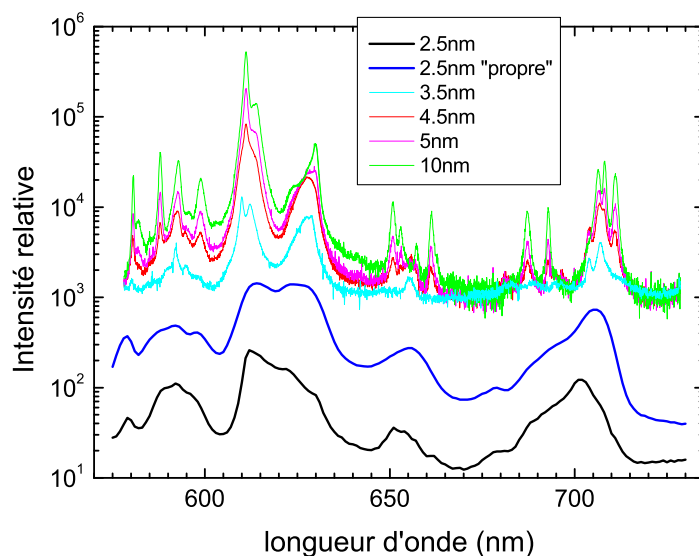


Fig. 4.11: Spectre de luminescence pour une couche d'agrégat recuit à différentes températures et observée dans des conditions similaires d'excitation et de détection. Pour des recuits à basse température $\leq 300^\circ\text{C}$ on se contente de nettoyer la surface des hydroxydes, au delà on fait grossir les particules.

tribution de taille est typique des phénomènes de nucléation ce qui semble en accord avec le processus de synthèse attendu.

D'autre part, la spectroscopie qui a été effectuée sur les poudres récupérées par lyophilisation et qui est montrée sur la figure 4.10 montre que l'on retrouve la spectroscopie des phases de départ avec quelques modifications probablement liées à la taille. Ainsi dans le cas des matériaux dopés Cérium, la luminescence est fortement élargie ce qui s'explique bien par le fait que les transitions qui donnent lieu à la luminescence dans le cas du Cérium sont des transitions inter-configurationnelles $4f \rightarrow 5d$ très sensibles au champ cristallin. Dans le cas des ions dopants type Terbium ou Europium les variations sont plus subtiles. On a un très léger élargissement des bandes qui sera sans doute plus flagrant à basse température. dans le cas d' Y_2O_3 dopé Europium, lorsque l'on excite à 320 nm, on observe une luminescence plus large typique des petites particules. On avait d'ailleurs déjà observé ce phénomène dans le cas des nanoparticules synthétisées par pyrolyse laser(69).

La méthode ouvre la voie à la synthèse d'un grand nombre de matériaux aux tailles nanométriques ce qui permet d'étudier des phénomènes connus comme la photostimulation ou la scintillation à des échelles nanométriques.

4.3 Conclusion

Les études que j'ai menées ces dernières années sur les nanoparticules d'isolants dopés montrent que les tailles les plus intéressantes se situent entre 5 et 50nm. En effet, en dessous de 5nm, les rendements de luminescence diminuent fortement comme le montre la figure 4.11. Inversement, au dessus de 50nm, d'autres problèmes se posent : les particules sont bien moins stables colloïdalement et elles deviennent dangereuses dans le cas d'une utilisation médicale.

On voit par les résultats préliminaires en PLAL et en confocal le potentiel de la combinaison de ces deux expériences. Le PLAL nous permet d'envisager la synthèse de matériaux complexes et originaux aux tailles particulièrement intéressantes dans le cas des oxydes dopés (5-50nm).

Les particules étant obtenues sous forme de solutions colloïdales on pourra, en collaboration avec nos collègues chimistes et biochimistes, envisager de les hybrider avec d'autres systèmes (couches de silice dopées, particules d'or, brins d'ADN ...). Enfin, grâce au microscope confocal, il sera possible d'étudier ces systèmes optiquement ou d'utiliser ces systèmes comme marqueurs luminescents.

Annexes

ANNEXE A

Curriculum vitae

A.1 CV court

Gilles LEDOUX

né le 30 mars 1972 à Concepción (Chili)

marié, 1 enfant.

nationalité : française

Adresse personnelle :

12 rue de la Convention,
69100 Villeurbanne,
Tél : 04 37 24 38 77

Adresse professionnelle :

LPCML UMR 5620 du CNRS, Université
Claude Bernard Lyon I,
10 rue A. M. Ampère,
69622 Villeurbanne,
Tél : 04 72 44 83 38

e-mail : ledoux@pcml.univ-lyon1.fr

Fonction actuelle : Chargé de Recherche 1^{ère} classe au CNRS, section 4

07/1995

Ingénieur de l'Ecole Centrale de Lyon, option matériaux

09/1995

Diplôme d'Etudes Approfondies (Sciences des Matériaux et des Surfaces), Université Lyon 1, mention assez bien

<i>10/1995-10/1996</i>	Service militaire comme scientifique du contingent au CEA-DAM Bruyères le Châtel
<i>10/1999</i>	Diplôme de doctorat de l'Ecole Centrale de Lyon, effectué au CEA Saclay, Mention très honorable avec les félicitations (Etude de la photoluminescence du silicium nanocristallin : application astrophysique à l'Emission Rouge Etendue)
<i>12/1999-12/2001</i>	Stage post-doctoral au Max Planck Institut für Strömungsforschung (Göttingen, Allemagne)
<i>01/2002-09/2002</i>	CDD au Laboratoire Francis Perrin du CEA Saclay.
<i>10/2002</i>	Chargé de recherche stagiaire au LPCML
<i>10/2003</i>	Chargé de recherche titulaire au LPCML

A.2 Liste de publications

Thèse

G. Ledoux : *Etude de la photoluminescence du silicium nanocristallin : Application astrophysique à l'Emission Rouge Etendue*

Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, spécialité : Physique de la matière condensée et surfaces

Articles de commande (Article de revue/contributions dans des livres)

1. L. Colangeli, T. Henning, O. Biham, J. R. Brucato, D. Clement, D. Fabian, O. Guillois, F. Huiken, C. Jager, H. Jessberger, A. Jones, G. Ledoux, G. Manico, V. Menella, F. J. Molster, H. Mutschke, C. Reynaud, J. Roser, V. Pironello, G. Vidali, and L. Waters : The role of laboratory experiments in the characterisation of silicon-based cosmic material, *Astronomy and Astrophysics review* **11**, 97 (2003).
<http://dx.doi.org/10.1007/s00159-002-0017-x>
2. F. Huiken, G. Ledoux, O. Guillois, and C. Reynaud : Light-emitting silicon nanocrystals from laser pyrolysis, *Advanced Materials* **1861**, 14 (2002).
<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200290021>
3. G. Ledoux, R. Lobo, F. Huiken, O. Guillois, C. Reynaud : photoluminescence properties of silicon nanocrystals synthesised by laser pyrolysis, *Chapitre 6 de Trends in nanotechnology research*, Editor Eugene V. Dirote (2004) pp 133-144 ISBN 1-59454-091-8 Nova Science publishers, Inc.

Articles dans des revues internationales avec comité de lecture

1. G. Ledoux, M. Ehbrecht, O. Guillois, F. Huiken, B. Kohn, M. A. Laguna, I. Nenner, V. Paillard, R. Papoulet, D. Porterat, and C. Reynaud : Silicon as a candidate carrier for ERE, *Astronomy and Astrophysics* **333**, L39 (1998).
<http://aa.springer.de/bibs/8333002/2300139/small.htm>
2. F. Huiken, B. Kohn, R. Alexandrescu, S. Cocojaru, A. Crunteanu, G. Ledoux, and C. Reynaud : Silicon carbide nanoparticles produced by CO₂ laser pyrolysis of SiH₄/C₂H₂ gas mixtures in a flow reactor, *Journal of Nanoparticles Research* **1**, 293 (1999).
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1010081206959>
3. O. Guillois, G. Ledoux, and C. Reynaud : Diamond infrared emission bands in circumstellar media, *The Astrophysical Journal Letters* **521**, L133 (1999).
<http://dx.doi.org/10.1086/312199>
4. G. Ledoux, F. Huiken, B. Kohn, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, and V. Paillard : Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size, *Physical Review B* **62**, 15942 (2000).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.15942>
5. G. Ledoux, O. Guillois, F. Huiken, B. Kohn, D. Porterat, and C. Reynaud : Crystalline silicon nanoparticles as carriers for the extended red emission, *Astronomy and Astrophysics* **377**, 707 (2001).
<http://dx.doi.org/10.1051/0004-6361:20011136>

6. G. Ledoux, J. Gong, and F. Huysken : The effect of passivation and aging on the photoluminescence of silicon nanocrystals, *Applied Physics Letters* **79**, 4028 (2001).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1426273>
7. D. Amans, O. Guillois, G. Ledoux, D. Porterat, and C. Reynaud : Influence of light intensity on the photoluminescence of silicon nanostructures, *Journal of Applied Physics*. **91**, 5334 (2002).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1461064>
8. F. Rhomund, R. Alexandrescu, F. Huysken, G. Ledoux, and R.-E. Morjan : Carbon nanotube films grown by laser-assisted chemical vapor deposition, *Journal of Vacuum Science and Technology* **20**, 802 (2002).
<http://dx.doi.org/10.1116/1.1469013>
9. R. Alexandrescu, A. Crunteanu, R. Morjan, I. Morjan, F. Rhomund, L. K. L. Falk, G. Ledoux, and F. Huysken : Synthesis of carbon nanotubes by CO₂-laser-assisted thermal chemical vapour deposition, *Infrared Physics and Technology* **44**, 43 (2003).
[http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4495\(02\)00158-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4495(02)00158-5)
10. G. Ledoux, J. Gong, F. Huysken, O. Guillois, and C. Reynaud : Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals : confirmation of quantum confinement, *Applied Physics Letters* **80**, 4834 (2002).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1485302>
11. D. Amans, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, G. Ledoux, and F. Huysken : Ellipsometric study of silicon nanocrystals optical constants, *Journal of Applied Physics* **93**, 4174 (2003).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1538344>
12. F. Huysken, D. Amans, G. Ledoux, H. Hofmeister, F. Cichos, and J. Martin : Nanostructuration with visible light-emitting silicon nanocrystals, *New Journal of Physics* **5**, 10.1 (2003).
<http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/5/1/310>
13. R. Bazzi, M. A. Flores, C. Louis, K. Lebbou, W. Zhang, C. Dujardin, S. Roux, B. Mercier, G. Ledoux, E. Bernstein, P. Perriat, and O. Tillement : Synthesis and properties of europium-based phosphors on the nanometer scale : Eu₂O₃, Gd₂O₃ :Eu, and Y₂O₃ :Eu, *Journal of Colloids and Interface Sciences* **273**, 191 (2003).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.031>
14. A. Colder, F. Huysken, E. Trave, G. Ledoux, O. Guillois, C. Reynaud, H. Hofmeister, and E. Pippel : Strong visible photoluminescence from hollow silica nanoparticles, *Nanotechnology* **15**, L1 (2004).
<http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/15/3/L01>
15. O. Guillois, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, G. Ledoux, and F. Huysken : Photoluminescence decay dynamics of noninteracting silicon nanocrystals, *Journal of Applied Physics* **95**, 3677 (2004).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1652245>
16. D. Amans, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, F. Huysken, and G. Ledoux : Spectral and spatial narrowing of the emission of silicon nanocrystals in a microcavity, *Journal of Applied Physics* **95**, 5010 (2004).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1669073>
17. B. Mercier, C. Dujardin, G. Ledoux, C. Louis, and O. Tillement : Observation of the gap blue-shift on Gd₂O₃ :Eu³⁺ nanoparticles, *Journal of Applied Physics* **96**, 650 (2004).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1756690>

18. S. M. Chabane-Sari, P.-J. Deboutière, R. Lamartine, F. Vocanson, C. Dujardin, G. Ledoux, S. Roux, O. Tillement, and P. Perriat : Grafting of colloidal stable gold particles with lissamine rhodamine b : an original procedure for counting the number of dyes attached to the particles, *Journal of Material Chemistry* **14**, 402 (2004).
<http://dx.doi.org/10.1039/b311497j>
19. C. Louis, S. Roux, G. Ledoux, L. Lemelle, P. Gillet, O. Tillement, and P. Perriat : Gold nano-antennas for increasing luminescence, *Advanced Materials* **16**, 2163 (2004).
<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400299>
20. M.A. Flores, G. Ledoux, S. Roux, K. Lebbou, P. Perriat, O. Tillement :Preparing nanometer scaled Tb-doped Y_2O_3 luminescent powders by the polyol method. *Journal of Solid State Chemistry* **178**, 989 (2005).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2004.10.029>
21. M.A. Flores, C. Louis, R. Bazzi, G. Ledoux, K. Lebbou, P. Perriat, O. Tillement : Elaboration of nano-structured Eu^{3+} doped Gd_2O_3 phosphor fine spherical powders using polyol mediated synthesis *Applied Physics A* **81**, 1385 (2005).
<http://dx.doi.org/10.1007/s00339-005-3215-3>
22. C. Louis, R. Bazzi, C. A. Marquette, J.-L. Bridot, S. Roux, G. Ledoux, B. Mercier, L. Blum, P. Perriat, O. Tillement : Nanosized hybrid particles with double luminescence for biological labeling *Chemistry of Materials* **17**, 1673 (2005).
<http://dx.doi.org/10.1021/cm0480162>
23. I. Kamenskikh, C. Dujardin, N. Garnier, N. Guerassimova, G. Ledoux, V. Mihailin, C. Pedrini, A. Petrosyan, A. Vasil'ev : Temperature dependence of the charge transfer and f-f luminescence of Yb^{3+} in garnets and YAP, *Journal of Physics Condensed Matter* **17**, 5587 (2005).
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/17/36/014>
24. G. Lu, B. Cheng , H. Shen, Z. Chen, G. Yang, C. A. Marquette, L. J. Blum, O. Tillement, S. Roux, G. Ledoux, A. Descamps, P. Perriat : Influence of the nanoscale structure of gold thin films upon peroxidase-induced chemiluminescence. *Applied Physics Letters* **88**, 023903 (2006).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2162701>
25. C. Delerue, G. Allan, C. Reynaud, O. Guillois, G. Ledoux, F. Huisken, : On the origin of the multi-exponential photoluminescence decay of indirect gap semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B* **73**, 235318 (2006).
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235318>
26. B. Mercier, G. Ledoux, C. Dujardin, D. Nicolas, B. Masenelli, P. Mélinon : Quantum confinement effects on Gd_2O_3 clusters. *Journal of Chemical Physics* **126**, 044507 (2007)
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2431366>
27. T.-T. Truong, G. Ledoux, V. Brenner, T.-H. Tran-Thi : Exciplexe or ground state complexes of (dibenzoylmethanato)boron fluoride and benzene derivatives ? A study of their optical properties revisited via liquid state investigations and structure calculations. *Photochemical and photobiological sciences* **5** 686 (2006).
<http://dx.doi.org/10.1039/b600710b>
28. S. Daniele, M. N. Ghazzal, L. G. Hubert-Pfalzgraf, C. Duchamp, C. Guillard, G. Ledoux : Preparations of nano-particles, nano-composites and fibers of ZnO from an amide precursor : Photocatalytic decomposition of $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ in a continuous flow reactor. *Materials Research Bulletin* **41** 2210 (2006).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.04.041>

29. C. Louis, S. Roux, G. Ledoux, C. Dujardin, O. Tillement, B. L. Cheng, P. Perriat : Luminescence enhancements by energy transfers in core shell structure *Chemical Physics Letters* **429** 157 (2006).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2006.06.085>
30. G. Lu, H. Shen, B. Cheng, Z. Chen, C. A. Marquette, L. J. Blum, O. Tillement, S. Roux, G. Ledoux, O. Meigui, P. Perriat : How surface-enhanced chemiluminescence depends on the distance from a corrugated metal film. *Applied Physics Letters* **89** 223128 (2006)
<http://dx.doi.org/10.1016/10.1063/1.2399934>
31. D. Nicolas, B. Masenelli, P. Mélinon, E. Bernstein, G. Ledoux, C. Dujardin, C. Esnouf : Ionic bond in nanoparticles : structural transition in rare earth oxide clusters *Journal of Chemical Physics* **125** 171104 (2006)
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2390693>
32. M. Ou, G. Lu, H. Shen, A. Descamps, C. A. Marquette, L. J. Blum, G. Ledoux, S. Roux, O. Tillement, B. Cheng, P. Perriat : Catalytic performance of nano-conjugated gold and silver for surface-enhanced chemiluminescence. *Advanced Functional Materials* **17** 1903 (2007)
<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200601174>
33. H. Shen, G. Lu, M. Ou, C. A. Marquette, G. Ledoux, S. Roux, O. Tillement, B. Cheng, Z. Chen : How the morphology of biochips roughness increases surface-enhanced chemiluminescence. *Chemical Physics Letters* **439** 105 (2007)
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2007.03.049>

9 des articles ont été sélectionné dans le virtual journal of nanoscale science & technology : 4, 6, 7, 8, 10, 11, 24, 26 et 30.

Actes de conférences internationales publiés dans des revues avec comité de lecture

les  dénotent des présentations orales alors que les  correspondent aux présentations de poster. Le nom souligné indique la personne qui a procédé à la présentation sur place.



M. A. Laguna, V. Paillard, B. Kohn, M. Ehbrecht, F. Huisken, G. Ledoux, R. Papoular, and H. Hofmeister : Optical properties of nanocrystalline silicon thin films produced by size-selected cluster beam deposition, *Journal of Luminescence* **80**, 223 (1999).
E-MRS Spring meeting 1998, Strasbourg France.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313\(98\)00102-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(98)00102-1)



G. Ledoux, O. Guillois, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn, and V. Paillard : Photoluminescence of silicon nanocrystallites : an astrophysical application, *Material Science and Engineering B* **69-70**, 350 (2000).
E-MRS Spring meeting 1999, Strasbourg France.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00235-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00235-4)

- 3  O. Guillois, G. Ledoux, I. Nenner, R. Papoular, and C. Reynaud : Present situation of the coal model for interstellar carbon dust, in *Solid Interstellar Matter : the ISO revolution*, edited by L. d'Hendecourt, C. Joblin, and A. Jones (1999), Les Houches workshop february 2-6, 1998, p. 103.
- 4  O. Guillois, G. Ledoux, I. Nenner, R. Papoular, and C. Reynaud : Excitation processes for the emission of the unidentified IR bands, in *Chemistry and Physics of Molecules and Grains in Space*, edited by the Faraday division of the Royal Society of Chemistry (1998), volume 109 of *Disc. Faraday Soc.*, p. 335.
<http://dx.doi.org/10.1039/a800068i>
- 5  G. Ledoux, D. Amans, J. Gong, F. Huisken, F. Cichos, and J. Martin : Nanostructured films composed of silicon nanocrystals, *Material Science and Engineering C* **19**, 215 (2002).
E-MRS Spring meeting 2001, Strasbourg France.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0928-4931\(01\)00466-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0928-4931(01)00466-0)
- 6  D. Amans, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, G. Ledoux, and F. Huisken : Silicon nanocrystals based microcavity, *proceedings of SPIE* **4808**, 45 (2002).
7-11 juillet 2002 Seattle, USA.
<http://dx.doi.org/10.1117/12.452318>
- 7  D. Amans, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, G. Ledoux, and F. Huisken : Optical properties of a microcavity containing silicon nanocrystals, *Material Science and Engineering B* **101**, 305 (2003).
E-MRS Spring meeting 2002, Strasbourg France.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00643-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00643-8)
- 8  I. A. Kamenskikh, N. Guerassimova, C. Dujardin, N. Garnier, G. Ledoux, C. Pedrini, M. Kirm, A. Petrosyan, and D. Spassky : Charge transfer luminescence and $f - f$ luminescence in ytterbium compounds, *Optical Materials* **24**, 267 (2003).
Congrès Franco-Israélien, Lyon, France.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467\(03\)00133-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00133-2)
- 9  G. Ledoux, B. Mercier, C. Louis, C. Dujardin, O. Tillement, and P. Perriat : Synthesis and optical characterization of $\text{gd}_2\text{o}_3 : \text{eu}^{3+}$ nanocrystals : surface states and vuv excitation, *Radiation Measurements* **38**, 763 (2004).
LUMDETR 2003, Prague, République Tchèque.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2004.03.011>
- 10  B. Masenelli, P. Mélinon, D. Nicolas, E. Bernstein, B. Prével, J. Kapsa, O. Boisson, A. Perez, G. Ledoux, B. Mercier, C. Dujardin, M. Pellarin, M. Broyer, Rare earth-based cluster for nanoscale light source, *European Physical Journal D* **34**, 139 (2005).
XIIth ISSPIC 6-10 septembre 2004, Nanjing, Chine.

- 11  C. Reynaud, O. Guillois, N. Herlin-Boime, G. Ledoux and F. Huisken
Origin of the multiexponential decay dynamics in light-emitting silicon
nanocrystals, in *Group-IV Semiconductor Nanostructures*, edited by *Leonid Tsybeskov, David J. Lockwood, Christophe Delerue, and Masakazu Ichikawa* Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 832, Warrendale, PA, (2005),
F6.2
MRS fall meeting, 29 novembre - 3 décembre 2004, Boston, USA
- 12  B. Mercier, C. Dujardin, G. Ledoux, D. Nicolas, B. Masenelli, P.
Mélinon : Effect of the quantum confinement on the luminescent prop-
erties of sesquioxides, *Journal of Luminescence* **122-123** 756 (2007).
ICL'05, 25-29 juillet 2005, Pékin, Chine.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.280>
- 13  B. Mercier, C. Dujardin, G. Ledoux C. Louis, O. Tillement, P. Perriat :
Quantum confinement in sesquioxides, *Journal of Luminescence* **119-
120** 224 (2006).
DPC'05, 1-5 août 2005, Shangai, Chine.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.034>
- 14  A. Pillonnet, J. Mugnier, V. LeBihan, C. Leluyer, G. Ledoux,
C. Dujardin, B. Masenelli, D. Nicolas, P. Mélinon : Rare-earth based
nano-clusters embedded in a sol-gel waveguiding thin films, *Journal of
Luminescence* **119-120** 560 (2006).
DPC'05, 1-5 août 2005, Shangai, Chine.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.054>
- 15  M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, F. Voigt, R. Brüggemann, G.H.
Bauer, F. Huisken , G. Ledoux : Transport properties and defects in si-
licon nanoparticles and effect of embedding in amorphous silicon layers,
Journal of Non-Crystalline Solids **352**, 1101 (2006).
21st International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Se-
miconductors - Science and Technology, 4-9 Septembre 2005, Lisbonne,
Portugal
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.096>
- 16  G. Ledoux, Y. Leconte, D. Amans, C. Dujardin, L. Combemale, N.
Herlin-Boime, C. Reynaud : Host size effects on optical properties of
Y₂O₃ :Eu³⁺ and Gd₂O₃ :Eu³⁺ nanoparticles synthesized by laser py-
rolysis, *Solid State Phenomena* **128**, 157 (2007).
European Materials Research Society, Fall Meeting, 4-8 Septembre 2006,
Warsaw University of Technology , Pologne
<http://www.scientific.net/3-908451-38-8/157/>

Congrès nationaux publiés dans des revues avec comité de lecture

- 1  F. Huisken, G. Ledoux, O. Guillois, and C. Reynaud : Investigation of the
influence of oxidation and HF attack on the photoluminescence of silicon
nanoparticles, in *Silicon Chemistry : From Small Molecules to Extended
Systems*, edited by P. Jutzi and U. Schubert (Wiley-VCH, Weinheim,
2002).



F. Huisken, G. Ledoux, O. Guillois, and C. Reynaud : Light-emitting properties of size-selected silicon nanoparticles, in *Organosilicon Chemistry V : From Molecules to Materials*, edited by N. Auner and J. Weis (Wiley-VCH, Weinheim, 2002).

Conférences invitées



B. Masenelli, P. Mélinon, D. Nicolas, E. Bernstein, B. Prével, J. Kapsa, O. Boisson, A. Perez, G. Ledoux, B. Mercier, C. Dujardin, M. Pellarin, M. Broyer, Rare earth-based cluster for nanoscale light source,
XIIth ISSPIC 6-10 septembre 2004, Nanjing, Chine.



C. Reynaud, O. Guillois, N. Herlin-Boime, G. Ledoux and F. Huisken Origin of the multiexponential decay dynamics in light-emitting silicon nanocrystals,
MRS fall meeting, 29 novembre - 3 décembre 2004, Boston, USA



C. Dujardin, G. Ledoux, B. Mercier, C. Pedrini : Nanoparticles as new scintillators ?
LUMDETR06, 19-23 juin 2006, Lviv, Ukraine



C. Dujardin, G. Ledoux : Confinement effects in insulating nano-crystals
EURODIM 2006, 10-14 juillet 2006, Milano, Italie



G. Ledoux, C. Dujardin, D. Amans, O. Tillement, B. Mercier : Nanoscale effects in the luminescence of lanthanide doped sesquioxides
ICfE 2006, 4-9 septembre 2006, Wroclaw, Pologne



G. Ledoux, C. Dujardin, C. Pédrini : Rare earth doped nanoparticles under high energy photons excitation
XIII Feofilov, 9-13 juillet 2007, Irkutsk, Russie

Congrès internationaux sans actes ou avec actes à diffusion restreinte



O. Guillois, G. Ledoux, C. Reynaud, *Photoluminescence of Small Silicon Crystallites as a Model of the Extended Red Emission (ERE)*,
IAU Symposium 197, August 23-27, 1999, Corée.



O. Guillois, G. Ledoux, C. Reynaud, *Coal Model and ISO Observations : the Solid-State Nature of the UIR Bands*, IAU Symposium 197, August 23-27, 1999, Corée.



G. Ledoux, F. Huysken, O. Guillois, C. Reynaud, *Photoluminescence of Si nanocrystals and astrophysical consequences*, XII symposium on atomic and surface physics and related topics (SASP 2000), January 30-February 5, 2000, Folgaria, Italie.



G. Ledoux, F. Huysken, *Photoluminescence of Si nanocrystals*, Current trends in Nano-Optics, 231 WE-Heraeus-Seminar, May 15-18, 2000, Bad Honnef, Allemagne.



F. Huysken, G. Ledoux, *Photoluminescence studies of silicon nanoparticles obtained from size-selected molecular beams*, XIX International Conference on Molecular Beams, 3-8 juin 2001, Rome, Italie.



F. Huysken, G. Ledoux, *Light-emitting properties of size-selected silicon nanoparticles*, 1st European Silicon days, 6-7 septembre 2001, Munich, Allemagne.



T.-T. Truong, G. Ledoux, T.-H. Tran-Thi, D. Grosso and C. Sanchez, *Benzene chemical sensors based on porous sol-gel materials doped with fluorescent probes*, XIXth IUPAC symposium on photochemistry, 14-19 july 2002, Budapest, Hongrie.



T.-T. Truong, G. Ledoux, T.-H. Tran-Thi, D. Grosso, C. Sanchez, *Benzene chemical sensors based on porous sol-gel materials*, Eurosenors 2002, Prague, République Tchèque.



F. Huysken, G. Ledoux, O. Guillois, C. Reynaud, *The photoluminescence properties of silicon nanocrystals and their relevance for the Extended Red Emission*, Astrophysics of dust 2003, 26-30 mai 2003, Estes Park, Colorado, USA.



F. Huysken, G. Ledoux, O. Guillois, C. Reynaud, *The photoluminescence of Si nanoparticles and its relevance for astrophysics*, XIV symposium on atomic, cluster and surface physics (SASP 2004), February 1-6, 2004, La Thuile, Italie.



M. A. Flores Gonzalez, P. Perriat, G. Ledoux, O. Tillement, *Luminescent properties of nanostructured Tb-doped Y₂O₃*, 7th international conference on nanostructured materials, June 20-24, 2004, Wiesbaden, Allemagne.

- 12  J. Kapsa, B. Masenelli, E. Bernstein, L. Bardotti, B. Prevel, P. Melinon, A. Perez, M. Pellarin, M. Broyer, B. Mercier, G. Ledoux, C. Dujardin, *Rare-earth based clusters for nanoscale light sources*, 7th international conference on nanostructured materials, June 20-24, 2004, Wiesbaden, Allemagne.
- 13  O. Guillois, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, G. Ledoux, F. Huisken, *Photoluminescence decay dynamics of non-interacting silicon nanocrystals*, E-MRS Spring meeting 2004, Strasbourg, France
- 14  G. Ledoux, B. Mercier, C. Dujardin, B. Masenelli, J. Kapsa, D. Nicolas, P. Mélinon, E. Bernstein, B. Prével, O. Boisson, A. Pérez, M. Pellarin, M. Broyer, *Cluster synthesis and characterization of lanthanide doped rare-earth oxide to probe size effects in insulators*, Fourth international conference on Inorganic Materials, 19-21 septembre, 2004, Anvers, Belgique.
- 15  B. Mercier, C. Dujardin, G. Ledoux, C. Louis, O. Tillement, P. Perriat, *Spectroscopic study on $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles : size and surface effects, quantum confinement, observation of the gap blue shift*, Fourth international conference on Inorganic Materials, 19-21 septembre, 2004, Anvers, Belgique.
- 16  BL. Cheng, H. Shen, G.W. Lu, O. Tillement, C. Marquette, G. Ledoux, S. Roux, P. Perriat, *Elaboration of nano-hybrids and nanocomposite thin films for biological detection*, Sino-France Symposium on Nanomaterials, 3-5 novembre 2004, Xi'an, Chine.
- 17  F. Goubard, F. Vidal, R. Bazzi, G. Ledoux, O. Tillement, C. Chevrot, D. Teyssié, *Synthesis and luminescent properties of polymer/lanthanide oxides nano hybrid films.*, 1st international symposium on nanostructured and functional polymer-based materials and composites, 24-27 avril 2005, Dresden, Allemagne.
- 18  F. Goubard, F. Vidal, R. Bazzi, G. Ledoux, O. Tillement, C. Chevrot, D. Teyssié, *Luminescent nanoparticle dispersion in poly(ethylene oxide) network. Synthesis and characterization*, Europolymer conference 2005, 29 mai - 3 juin 2005, Gargnagno, Italie.
- 19  G. Ledoux, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud, *Silicon nanocrystals synthesized by laser pyrolysis*, International conference on luminescence ICL'05, 25-29 juillet 2005, Pékin, Chine.

- 20  C. Dujardin, G. Ledoux, B. Mercier, C. Pedrini, *Nanoparticles for Scintillation : advantages and drawbacks*, International conference on inorganic scintillators and their industrial application SCINT2005, 19-23 septembre 2005, Alushta, Ukraine.
- 21  G. Ledoux, B. Mercier C. Dujardin, D. Amans, *Modification of autoionization processes by size effects*, European workshop Nanolum IV, 15-16 mai 2006, Tuebingen, Allemagne.
- 22  L. Combemale, N. Herlin-Boime, Y. Leconte, C. Reynaud, D. Amans, C. Dujardin, G. Ledoux, B. Mercier, *luminescent properties of activated nanoparticles prepared by laser pyrolysis*, European workshop Nanolum VI, 16-17 avril 2007, Lyon, France.
- 23  C.Dujardin, P.Anfré, D.Amans, G.Ledoux, C.Leluyer, C.Pedrini, *One- Two- and nano-dimensional scintillators*, SCINT 2007, 4-8 juin 2007, Winston Salem, USA.
- 24  C. Mancini, G. Ledoux, C. Dujardin, D. Amans, *setting up a UV confocal microscope*, European workshop Nanolum VII, 5-6 novembre 2007, Jena, Allemagne.

Congrès nationaux sans actes ou avec actes à diffusion restreinte

- 1  G. Ledoux, O. Guillois, I. Nenner, R. Papoular, D. Porterat, C. Reynaud, *Photoluminescence de matériaux modèles de la poussière interstellaire*, Colloque Général du Programme National de Physique et Chimie du Milieu Interstellaire, 16-18 Septembre 1998, Toulouse, France.
- 2  O. Guillois, N. Herlin-Boime, G. Ledoux, C. Reynaud, *Le problème des bandes IR non identifiées (UIBs) : Progrès et questions posées dans le cadre d'une interprétation en terme de grains solides*, Colloque Général du Programme National de Physique et Chimie du Milieu Interstellaire, 5-7 Juillet 2000, Orsay, France.
- 3  G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, B. Kohn, F. Huisken, *Photoluminescence de nanoparticules de silicium et modélisation de l'Emission Rouge Etendue*, Colloque Général du Programme National de Physique et Chimie du Milieu Interstellaire, 5-7 Juillet 2000, Orsay, France.
- 4  G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, *Effect of passivation on the photoluminescence of silicon nanoparticles*, Berichtskolloquium der Forschungsschwerpunkte "Silicium-Chemie" der DFG und des FWF, 27-30 Septembre 2000, Werfenweg, Autriche.

- 5  O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, G. Ledoux, F. Huysken, *Etude par photoluminescence du confinement quantique dans des nanocristaux de silicium*,
Congrès de la société française de physique, 9-13 Juillet 2001, Strasbourg, France
- 6  T.-T. Truong, G. Ledoux, T.-H. Tran-Thi, D. Grosso, C. Sanchez, *Capteurs chimiques de benzène à base de matériaux à nano-porosité structur e*,
Journée interdisciplinaire Qualité de l'air, 23 mai 2002, Lille.
- 7  F. Voigt, R. Brüggemann, T. Unold, J.P. Kleider, G. Ledoux, F. Huysken, G. H. Bauer, *Ladungstransport in dünnen Schichten aus Silizium-Nanokristallen*,
Congrès de la Deutsche Physikalische Gesellschaft, 11-15 mars 2002, Regensburg, Allemagne.
- 8  F. Huysken, J. Gong, G. Ledoux, O. Guillois, C. Reynaud, *Photolumineszenz von gr  enseparierten Silizium-Nanoteilchen : Bestätigung des Quanten-Confinements*,
Congrès de la Deutsche Physikalische Gesellschaft, 11-15 mars 2002, Regensburg, Allemagne.
- 9  B. Mercier, G. Ledoux, C. Dujardin, C. Louis, M. Flores-Gonzalez, R. Bazzi, K. Lebbou, O. Tillement, C. Pedrini, *Propriétés optiques des nanoparticules de Gd₂O₃ dopées Eu³⁺*,
1^{ère} réunion du GEMIL, 3 avril 2003, Angers, France.
- 10  G. Ledoux, B. Mercier, C. Dujardin, C. Louis, R. Bazzi, O. Tillement, S. Roux, P. Perriat, *Luminescence de nanoparticules d'oxydes de terres rares*,
journées du groupe français de photochimie, 6-7 novembre 2003, ENS Cachan, Cachan, France.
- 11  B. Mercier, C. Dujardin, G. Ledoux, *Propriétés optiques de nanocristaux de sesquioxides dopés : Effets de taille sur la luminescence et confinement quantique*,
2^{ me} réunion du GEMIL, 29 octobre 2004, Paris.
- 12  R. Bazzi, G. Ledoux, A. Brenier, S. Roux, P. Perriat, O. Tillement, *Nanoparticules d'oxydes de terres rares - Synthèse colloïdale et luminescence des ions lanthanides*, 2^{ me} réunion du GEMIL, 29 octobre 2004, Paris.
- 13  Frédéric Vidal, Fabrice Goubard, Rana Bazzi, Gilles Ledoux, Olivier Tillement, Claude Chevrot, Dominique Teyssié, *Matériaux hybrides luminescents : Nanoparticules luminescentes / poly(oxyde d'éthylène)*, 35^{ème} colloque annuel du GFP, 21-24 novembre 2005, Paris.
- 14  V. Le Bihan, A. Pillonnet, J. Mugnier, C. Dujardin, C. Leluyer, G. Ledoux, B. Masenelli, D. Nicola, P. Mélinon, *Spectroscopie de luminescence de nanoparticules de Gd₂O₃ :Eu³⁺ incluses dans des guides d'ondes sol-gel de TiO₂.*, Journées NANOSCIENCES NANOTECHNOLOGIES en Rhône-Alpes, 24-25 novembre 2005, Lyon.



15

D. Nicolas, B. Masenelli, P. Mélinon, G. Ledoux, B. Mercier, C. Dujardin, *Propriétés structurales et optique d'agrégats de Gd_2O_3 dopé Eu^{3+}* , Journées NANOSCIENCES NANOTECHNOLOGIES en Rhône-Alpes, 24-25 novembre 2005, Lyon.



16

C. Dujardin, G. Ledoux *Propriétés de fluorescence inhabituelles de nanosolants dopés*. GDR nanohybrides, 5-9 juin 2006, Porquerolles



17

V. Le Bihan, A. Pillonnet, Ch. Dujardin, C. Leluyer, G. Ledoux, B. Masenelli, D. Nicolas, P. Mélinon *Etude de l'influence de l'environnement sur la luminescence de nanoparticules de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ incluses dans des guides d'ondes sol-gel de TiO_2 et de Gd_2O_3* . 3ème journée du GEMIL, 16 juin 2006, Bordeaux.



18

C. Marquette, L. Blum, G. Catanante, C. Farre, M. Lansalot, C. Chaix, R. Bazzi, G. Ledoux, S. Roux, N. Charvet, C. Louis *CAPTCODE Diagnostic sans marquage sur carte microfluidique : utilisation de nanoparticules hybrides luminescentes fonctionnalisées* Journées nationales en nanosciences et nanotechnologies à Paris, 25-27 septembre 2007, Paris.



19

C. Marquette, L. Blum, G. Catanante, C. Farre, M. Lansalot, C. Chaix, R. Bazzi, G. Ledoux, S. Roux, N. Charvet, C. Louis *CAPTCODE Diagnostic sans marquage sur carte microfluidique : utilisation de nanoparticules hybrides luminescentes fonctionnalisées* Journées collaboratives Lyon biopôle, 12 octobre 2007, Lyon.

Articles de vulgarisation

- O. Guillois, G. Ledoux, C. Reynaud, *Des nanocristaux de silicium dans l'espace*, Phases magazine n°23, mars 2000.
http://www-drecam.cea.fr/ComScience/Phases/phases_23/p23article2.html
- T.-T. Truong, G. Ledoux, T.-H. Tran-Thi, *Capteurs chimiques de benzène*, Air Pur, 63, 12 (2002).
<http://www.appanpc-asso.org/Ressources/Airpur/AirPur63.asp>

Séminaires

- 12 mars 1998, *Le silicium un matériau du passé... et d'avenir*, CEA-SPAM, Saclay.
- 24 mars 1998, *La photoluminescence des nanocristaux de silicium*, Ecole Centrale de Lyon, Ecully.
- 4 décembre 2000, *Photoluminescence et structuration de nanocristaux de silicium*, Centre Interdisciplinaire de Recherche ions-laser (CIRIL), Caen.
- 30 mars 2001, *Photoluminescence et structuration de nanocristaux de silicium produits par pyrolyse laser de silane*, Département de physique des matériaux, Université Claude Bernard, Lyon I, Villeurbanne.
- 23 octobre 2003, *Propriétés de luminescence de nanocristaux de silicium*, Laboratoire de Physique des Matériaux (LPM), INSA de Lyon.

A.3 Prix

Co-lauréats du concours d'idée 2002 du CEA pour la création de produits ou de services innovants : *développement d'un multicapteur chimique pour les mesures de traces d'hydrocarbures aromatiques monocycliques dans l'air ambiant.*

A.4 Valorisation

Brevets

- P. Perriat, C. Louis, C. Marquette, R. Bazzi, S. Roux, O. Tillement, G. Ledoux, *Nanoparticules hybrides organo-minérales à cœur d'oxyde de terre rare et fonctionnalisés par des molécules sondes pour la biologie*, déposé le 2 mars 2004

Création d'entreprise

Participation à la création de l'entreprise *Nano-H*, lauréate du concours 2004 d'aide à la création d'entreprise

Contrats de recherche

BQR de l'Université Claude Bernard Lyon 1

Titre : Spectroscopies de nano particules d'oxydes dopés produites et étudiées en ultra vide

Responsable Scientifique : C. Dujardin

Durée : 1 an (2005)

Montant : 6000 € HT

implication personnelle : ce projet associe notre équipe avec l'équipe "agrégats" du LPMCN et du LASIM. Il s'agit de développer des méthodes de caractérisation spectroscopique *in-situ* autour des sources d'agrégats indispensables pour un grand nombre de mes études.

Contrat de collaboration de recherche avec la société MESSIER BUGATTI

Titre : Evaluation des potentialités de Luminescence du Métaphosphate d'aluminium après dépôt du di-hydrogène phosphate d'aluminium sur un disque de carbone

Responsable Scientifique : C. Dujardin

Durée : 8 Mois (2005)

Montant : 18.000 € HT

implication personnelle : dans ce projet industriel nous faisons des études

spectroscopiques sur les matériaux de la société Messier-Bugatti afin de proposer des diagnostics et des méthodes de protection contre la contrefaçon. Ce projet est mené à trois personnes au laboratoire et nous implique chacun de façon identique.

Convention de recherche avec la société Trixell

Titre : Etude des propriétés de scintillation de l'Iodure de Césium fibré dopé Thallium

Responsable scientifique : C. Dujardin

Durée : 3 ans (accompagnement d'une thèse Ciffre 2005-2007)

Montant : 135.000 € HT

implication personnelle : ce travail correspond à la thèse de Guillaume Burato que je co-encadre avec Christophe Dujardin.

ANR P'nano

Titre : Nano-Gado

Responsable Scientifique : P. Perriat (INSA Lyon)

Durée : 3 ans (2006-2008)

Montant : 125 000€ HT

implication personnelle : Ce projet a pour but de montrer que des nanoparticules d'oxyde de gadolinium sont de bon agent de contraste en IRM qui combine aussi des propriétés de luminescence intéressante pour l'imagerie. Mon travail consiste à tester les propriétés de luminescence des matériaux synthétisés dans cette coopération et de proposer des systèmes de détection ou d'imagerie.

ANR P'nano

Titre : Capt-code

Responsable Scientifique : L Blum

Durée : 3 ans (2006-2008)

Montant : 100 000€ HT

implication personnelle : Le projet concerne la conception d'un outil pour le test diagnostique, de type "Labo sur puce" utilisant une mesure spectroscopique. J'interviens dans ce projet dans la conception du système spectroscopique de détection.

INTAS

Titre : Novel Yb-doped materials : mechanisms and applications of charge transfer luminescence

Responsable Scientifique : C. Pedrini

Durée : 2 ans (2006-2008)

Montant : 6 000€ HT

implication personnelle : J'interviens dans ce projet dans l'étude des propriétés de luminescence de nanoparticules dopées Yb.

Convention de Recherche avec le CEA (DMAT)

Titre : Mesure de rendement de scintillation de matériaux semi-conducteurs et de matériaux organiques

Responsable scientifique : G. Ledoux

Durée : 8 Mois (2005)+ 12 Mois (2006)

Montant : 2*10.000 € HT

implication personnelle : Ce travail se déroule en collaboration avec C. Dujardin et nous y avons une implication identique.

A.5 Encadrement

Thèse

encadrement direct

- **David Amans**

Microsource à base de nanocristaux de silicium

David Amans a effectué sa thèse au LEOM à Lyon sous la direction de Jacques Joseph. Grâce au programme Eurodoc de la région Rhône-Alpes il a passé 6 mois de sa thèse à Göttingen dans le laboratoire de Friedrich Huisken afin d'élaborer les couches de nanocristaux de silicium nécessaires pour développer ses microsources. Lors de ces 6 mois c'est moi qui était chargé de son encadrement au quotidien.

- **Bruno Mercier**

propriétés optiques de nanocristaux de sesquioxides dopés élaborés par différentes méthodes

Depuis mon arrivée au LPCML en octobre 2002 j'ai co-encadré la thèse de Bruno Mercier avec Christophe Dujardin (professeur au LPCML), cette thèse a été soutenue le 8 juillet 2005

- **Guillaume Burato**

Propriétés structurales et de scintillation du CsI :Tl fibré

Dans le cadre d'une thèse CIFRE entre la société TRIXELL et le laboratoire je co-encadre avec Christophe Dujardin la thèse de Guillaume Burato, qui a débutée en janvier 2006 et qui porte sur la caractérisation et l'optimisation de films fibrés de CsI :Tl, utilisé pour la détection des rayons X.

- **Cédric Mancini**

Spectroscopie de particules uniques d'oxydes dopées par microscopie confocale UV

Depuis septembre 2007 je co-encadre la thèse de Cédric Mancini qui porte sur la mise au point d'un microscope confocal dans l'UV lointain.

participation à l'encadrement

- **thèse de Rana Bazzi**

Nanoparticules luminescentes d'oxydes de terres rares : synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxides d'Yttrium et de Gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd)

J'ai participé dans une moindre mesure à l'encadrement de la thèse de Rana Bazzi essentiellement pour les aspects d'études spectroscopiques de ses matériaux.

Sa thèse a été soutenue le 17 décembre 2004.

- **thèse de Cédric Louis**

Synthèse et caractérisation de nanoparticules hybrides à cœur d'oxyde de gadolinium

J'ai participé dans une moindre mesure à l'encadrement de la thèse de Cédric Louis essentiellement pour les aspects d'études spectroscopiques de ses matériaux.

Sa thèse a été soutenue le 20 décembre 2004.

- **thèse de Marco Flores-Gonzalez**

Poudres luminescentes nanostructurées : élaboration et caractérisation de sesquioxides sub-microniques Y_2O_3 , Gd_2O_3 purs et dopés Eu, Tb par précipitation en milieu poly-alcoolique.

J'ai participé dans une moindre mesure à l'encadrement de la thèse de Marco Flores-Gonzalez essentiellement pour les aspects d'études spectroscopiques de ses matériaux

sa thèse a été soutenue le 23 mai 2005.

- **thèse de Vincent le Bihan**

Elaboration de nanoparticule d'oxyde de gadolinium déposées par aggrégats et incluses dans des guides d'ondes sol gel.

Je participe à l'encadrement de la thèse de Vincent le Bihan en particulier pour la modélisation de la dynamique de luminescence de ses matériaux. Cette thèse a débuté en septembre 2005

DEA ou équivalent

- David Amans (avril-septembre 1999) *Photoluminescence de nanostructure à base de silicium et application astrophysique à l'Emission Rouge Etendue.*

- Jiong Gong (Diploma allemand janvier-décembre 2000) *silicon nano-crystals*.
- Jérôme Arbarétaz (avril-juillet 2002) *Méetrologie des polluants atmosphériques d'origine automobile*.
- Vincent le Bihan (avril-aout 2005) *Elaboration de nanoparticule d'oxyde de gadolinium déposées par agregats et incluses dans des guides d'ondes sol gel*.
- Cédric Mancini (avril-aout 2007) *Mise au point d'un microscope confocal sous excitation UV dur*.

licence ou maîtrise

- **stage de L3 d'Aurélien Coillet**
Optimisation par suivi spectroscopique d'une synthèse de nanoparticules de $Gd_2O_3 : Tb^{3+}$.
 J'ai encadré le stage d'Aurélien Coillet, élève en première année à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon au cours des mois de juin-juillet 2005.
- **stage de PFE d'Eric Krummel**
Optimisation de la synthèse de nanoparticules de terres rares.
 J'ai co-encadré avec le Pr. Pascal Perriat du GEMPPM le stage de projet de fin d'Etude d'Eric Krummel élève de troisième année à l'INSA de Lyon de septembre 2005 à mars 2006.
- **stage de L3 d'Anne Claire Chenus**
Nano-diamants pour l'optique, élaboration et caractérisation.
 J'ai encadré en collaboration avec David Amans (maître de conférences au laboratoire) le stage d'Anne-Claire Chenus, élève en première année à l'Ecole Normale Supérieure de Lyon au cours des mois de juin-juillet 2007.

A.6 Enseignement

Depuis septembre 2007 j'encadre des TP longs "projet expérimental" (36h) pour des élèves de physique en M1 de l'ENS de Lyon.

A.7 Responsabilités administratives

- membre nommé de la commission de spécialistes en 30^{ème} section (depuis novembre 2004)
- responsable de l'organisation des séminaires au LPCML (depuis janvier 2003)
- co-responsable de la gestion du site web du LPCML (depuis mai 2004) : <http://pcml.univ-lyon1.fr/>

- responsable de la gestion du site web du GDRE Nanolum :
<http://nanolum.univ-lyon1.fr/>
- membre du comité local d'organisation d'ICL'08 :
<http://icl08.univ-lyon1.fr/>
- membre du comité local d'organisation du workshop NANOLUM 2008 :
<http://nanolum.univ-lyon1.fr/spip.php?rubrique39>

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Huisken, B. Kohn, R. Alexandrescu, S. Cocojaru, A. Crunteanu, G. Ledoux, and C. Reynaud. Silicon carbide nanoparticles produced by CO₂ laser pyrolysis of SiH₄/C₂H₂ gas mixtures in a flow reactor. *Journal of Nanoparticles Research*, 1 :293, 1999. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1023/A:1010081206959>. 6
- [2] F. Rhomund, R. Alexandrescu, F. Huisken, G. Ledoux, and R.-E. Morjan. Carbon nanotube films grown by laser-assisted chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 20 :802, 2002. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1116/1.1469013>. 6
- [3] R. Alexandrescu, A. Crunteanu, R. Morjan, I. Morjan, F. Rohmund, L. K. L. Falk, G. Ledoux, and F. Huisken. Synthesis of carbon nanotubes by CO₂-laser-assisted thermal chemical vapour deposition. *Infrared Physics and Technology*, 44 :43, 2003. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4495\(02\)00158-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1350-4495(02)00158-5). 6
- [4] O. Guillois, G. Ledoux, I. Nenner, R. Papoular, and C. Reynaud. Excitation processes for the emission of the unidentified IR bands. In The Faraday division of the Royal Society of Chemistry, editor, *Chemistry and Physics of Molecules and Grains in Space*, volume 109 of *Disc. Faraday Soc.*, page 335, 1998. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1039/a800068i>. 6
- [5] O. Guillois, G. Ledoux, and C. Reynaud. Diamond infrared emission bands in circumstellar media. *Astrophysical Journal Letters*, 521 :L133, 1999. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1086/312199>. 6
- [6] O. Guillois, G. Ledoux, I. Nenner, R. Papoular, and C. Reynaud. Present situation of the coal model for interstellar carbon dust. In

- L. d'Hendecourt, C. Joblin, and A. Jones, editors, Solid Interstellar Matter : the ISO revolution, Les Houches workshop february 2-6, 1998, page 103, 1999. 6
- [7] T. T. Truong, V. Brenner, G. Ledoux, and T. H. Tran-Thi. Exciplexes or ground state complexes of (dibenzoylmethanato) boron difluoride and benzene derivatives? A study of their optical properties revisited via liquid state investigations and structure calculations. Photochemical & Photobiological Sciences, 5(7) :686–697, 2006. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1039/b600710b>. 6
- [8] I. A. Kamenskikh, N. Guerassimova, C. Dujardin, N. Garnier, G. Ledoux, C. Pedrini, M. Kirm, A. Petrosyan, and D. Spassky. Charge transfer luminescence and $f - f$ luminescence in Ytterbium compounds. Optical Materials, 24 :267, 2003. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467\(03\)00133-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00133-2). 6
- [9] I. Kamenskikh, C. Dujardin, N. Garnier, N. Guerassimova, G. Ledoux, V. Mihailin, C. Pedrini, A. Petrosyan, and A. Vasil'ev. Temperature dependence of the charge transfer and f-f luminescence of Yb³⁺ in garnets and YAP. Journal of Physics Condensed Matter, 17 :5587, 2005. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/17/36/014>. 6
- [10] S. Daniele, M. N. Ghazzal, L. G. Hubert-Pfalzgraf, C. Duchamp, C. Guillard, and G. Ledoux. Preparations of nano-particles, nanocomposites and fibers of ZnO from an amide precursor : Photocatalytic decomposition of (CH₃)₂S₂ in a continuous flow reactor. Materials Research Bulletin, 41(12) :2210–2218, December 2006. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.04.041>. 6
- [11] M.E. Gueunier-Farret, J.P. Kleider, F. Voigt, R. Brüggemann, G.H. Bauer, F. Huisken, and G. Ledoux. Transport properties and defects in silicon nanoparticles and effect of embedding in amorphous silicon layers. Journal of Non-Crystalline Solids, 325 :1101, 2006. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.096>. 6
- [12] L. T. Canham. Luminescence Bands and their Proposed Origins In Highly Porous Silicon. Physica Status Solidi (b), 190 :9, 1995. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2221900102>. 7
- [13] M. A. Tamor and J. P. Wolfe. Drift and diffusion of free excitons in Si. Physical Review Letters, 44 :1703, 1980. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.44.1703>. 8

- [14] I. Broussell, J. A. H. Stotz, and M. L. W. Thewalt. Method for shallow impurity characterization in ultrapure silicon using photoluminescence. *Journal of Applied Physics*, 92 :5913, 2002. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1515375>. 8
- [15] D. J. Lockwood. *Light Emission in Silicon : From Physics to Devices*. Academic Press, 1998. 8
- [16] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57 :1046, 1990. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.103561>. 8
- [17] V. Lehmann and U. Gösele. Porous silicon formation : A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 58 :856, 1991. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.104512>. 8
- [18] M. Ehbrecht and F. Huiken. Gas-phase characterization of silicon nanoclusters produced by laser pyrolysis of silane. *Physical Review B*, 59 :2975, 1999. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.2975>. 9
- [19] M. Ehbrecht, H. Ferkel, V. V. Smirnov, O. M. Stelmakh, W. Zhang, and F. Huiken. Laser-driven flow reactor as a cluster beam source. *Review of Scientific Instruments*, 66 :3833, 1995. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1145445>. 9
- [20] F. Huiken, H. Hofmeister, B. Kohn, M. A. Laguna, and V. Paillard. Laser production and deposition of light-emitting silicon nanoparticles. *Applied Surface Science*, 154–155 :305, 2000. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00476-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00476-6). 9
- [21] P. Mélinon, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, P. Jensen, A. Hoareau, J. P. Perez, J. Tuaillon, M. Broyer, J. L. Vialle, M. Pellarin, B. Bague-nard, and J. Lerme. From free clusters to cluster-assembled materials. *International Journal of Modern Physics B*, 9 :339, 1995. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1142/S021797929500015X>. 10
- [22] R. F. Kubin and A. N. Fletcher. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. *Journal of Luminescence*, 27 :455, 1982. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313\(82\)90045-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313(82)90045-X). 13
- [23] J. Georges, N. Arnaud, and L. Parise. Limitations Arising from Optical Saturation in Fluorescence and Thermal Lens Spectrometries Using Pulsed Laser Excitation : Application to the Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Rhodamine 6G. *Appl. Spectrosc.*, 50 :1505, 1996. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1366/0003702963904511>. 13

- [24] J.-C. Vial, R. Herino, S. Billat, A. Bsiesy, F. Gaspard, M. Ligeon, I. Mihalcescu, F. Muller, and R. Romestain. Visible light emission from silicon : a quantum effect in highly porous materials. IEEE transactions on nuclear science, 39 :563, 1992. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1109/23.159666>. 13
- [25] Y. H. Xie, I. N. Germanenko, V. F. Voronin, and S. V. Gaponenko. Photodegradation of the luminescence of porous silicon during pulsed excitation. Semiconductors, 29 :350, 1995. 13
- [26] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis, and J. C. Tsang. Luminescence degradation in porous silicon. Applied Physics Letters, 60 :639, 1992. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.106578>. 13
- [27] M. E. Kompan and I. Y. Shabanov. Investigation of fatigue relaxation of luminescence in porous silicon by time-resolved spectroscopy. Physics of the Solid State, 39 :1030, 1997. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1134/1.1130024>. 13
- [28] I. M. Chang, S. C. Pan, and Y. F. Chen. Light-induced degradation on porous silicon. Physical Review B, 48 :8747, 1993. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.48.8747>. 13
- [29] G. Ledoux, O. Guillois, C. Reynaud, F. Huysken, B. Kohn, and V. Paillard. Photoluminescence of silicon nanocrystallites : an astrophysical application. Material Science and Engineering B, 69-70 :350, 2000. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00235-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00235-4). 15
- [30] G. Ledoux, J. Gong, F. Huysken, O. Guillois, and C. Reynaud. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals : confirmation of quantum confinement. Applied Physics Letters, 80 :4834, 2002. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1485302>. 15, 42
- [31] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. Physical Review B, 48 :11024, 1993. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.48.11024>. 15, 16, 42, 45
- [32] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots : The Role of Oxygen. Physical Review Letters, 82 :197, 1999. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.197>. 15, 19
- [33] G. Ledoux. Etude de la photoluminescence du silicium nanocristallin : Application astrophysique a l'Emission Rouge Etendue. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, Ecully, France, 1999. Disponible sur : http://pcml.univ-lyon1.fr/texte-theses_pdf/these_gilles.pdf. 17

- [34] A. K. Sood, K. Jayaram, and D. V. Muthu. Raman and high-pressure photoluminescence studies on porous silicon. Journal of Applied Physics, 72 :4963, 1992. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.352066>. 17
- [35] G. W. C. Kaye and T. H. Laby. Tables of Physical and Chemical Constants. Longmans, London, 1993. 17
- [36] G. Ledoux, J. Gong, and F. Huisken. The effect of passivation and aging on the photoluminescence of silicon nanocrystals. Applied Physics Letters, 79 :4028, 2001. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1426273>. 17, 19
- [37] F. Huisken, G. Ledoux, O. Guillois, and C. Reynaud. Investigation of the influence of oxidation and HF attack on the photoluminescence of silicon nanoparticles. In P. Jutzi and U. Schubert, editors, Silicon Chemistry : From Small Molecules to Extended Systems. Wiley-VCH, Weinheim, 2002. 17, 19
- [38] D. Amans, O. Guillois, G. Ledoux, D. Porterat, and C. Reynaud. Influence of light intensity on the photoluminescence of silicon nanostructures. Journal of Applied Physics, 91 :5334, 2002. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1461064>. 19
- [39] D. Amans, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, G. Ledoux, and F. Huisken. Ellipsometric study of silicon nanocrystal optical constants. Journal of Applied Physics, 93 :4174, 2003. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1538344>. 21
- [40] O. Guillois, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, G. Ledoux, and F. Huisken. Photoluminescence decay dynamics of noninteracting silicon nanocrystals. Journal of Applied Physics, 95 :3677, 2004. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1652245>. 21
- [41] C. Delerue, G. Allan, C. Reynaud, O. Guillois, G. Ledoux, and F. Huisken. Multiexponential photoluminescence decay in indirect-gap semiconductor nanocrystals. Physical Review B, 73(23) :235318, June 2006. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235318>. 21, 24
- [42] D. Amans, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, G. Ledoux, and F. Huisken. Silicon nanocrytals based microcavity. proceedings of SPIE, 4808 :45, 2002. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1117/12.452318>. 25
- [43] D. Amans, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, G. Ledoux, and F. Huisken. Optical properties of a microcavity containing silicon nanocrys-

tals. *Materials Science and Engineering B*, 101 :305, 2003. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00643-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00643-8). 25

- [44] D. Amans, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, F. Huiskens, and G. Ledoux. Spectral and Spatial narrowing of the emission of silicon nanocrystals in a microcavity. *Journal of Applied Physics*, 95 :5010, 2004. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1669073>. 25
- [45] G. Ledoux, M. Ehbrecht, O. Guillois, F. Huiskens, B. Kohn, M. A. Laguna, I. Nemmer, V. Paillard, R. Papoulet, D. Porterat, and C. Reynaud. Silicon as candidate carrier for ERE. *Astronomy and Astrophysics*, 333 :L39, 1998. Disponible sur : <http://aa.springer.de/bibs/8333002/2300139/small.htm>. 29
- [46] G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huiskens, B. Kohn, and V. Paillard. Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size. *Physical Review B*, 62 :15942, 2000. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.15942>. 29
- [47] G. Ledoux, O. Guillois, F. Huiskens, B. Kohn, D. Porterat, and C. Reynaud. Crystalline silicon nanoparticles as carriers for the Extended Red Emission. *Astronomy and Astrophysics*, 377 :707, 2001. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1051/0004-6361:20011136>. 29
- [48] L. Colangeli, T. Henning, O. Biham, J. R. Brucato, D. Clement, D. Fabian, O. Guillois, F. Huiskens, C. Jager, H. Jessberger, A. Jones, G. Ledoux, G. Manico, V. Menella, F. J. Molster, H. Mutschke, C. Reynaud, J. Roser, V. Pironello, G. Vidali, and L.B.F.M. Waters. The role of laboratory experiments in the characterisation of silicon-based cosmic material. *Astronomy and Astrophysics review*, 11 :97, 2003. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1007/s00159-002-0017-x>. 29
- [49] K. G. Gordon, A. N. Witt, and B. C. Friedmann. Detection of Extended Red Emission in the Diffuse Interstellar Medium. *Astrophys. J.*, 498 :522, 1998. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1086/305571>. 29
- [50] H. C. Chang, K. Chen, and S. Kwok. Nanodiamond as a possible carrier of extended red emission. *The Astrophysical Journal letters*, 639 :L63, 2006. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1086/502677>. 31
- [51] K. Koike, H. Chihara, C. Koike, M. Nakagawa, M. Okada, M. Matsumura, and J. Takada. Photo-luminescence and possible forsterite nanoparticles model of extended red emission. *ArXiv Astrophysics e-prints*, page 0403540, 2004. 31

- [52] C. Koike, H. Chihara, K. Koike, M. Nakagawa, M. Okada, A. Tsuchiyama, M. Aok, T. Awata, and K. Atobe K. Thermoluminescence of forsterite and fused quartz as a candidate for the extended red emission. *Meteoritics and Planetary Science*, 37 :1591, 2002. 31
- [53] G. Blasse and B. C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer, Berlin,, 1994. 33
- [54] R. N. Bhargava. Doped nanocrystalline materials - Physics and application. *Journal of luminescence*, 70 :85, 1996. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313\(96\)00046-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313(96)00046-4). 33
- [55] H. Eilers and B. M. Tissue. Laser spectroscopy of nanocrystalline Eu_2O_3 and $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. *Chemical Physics Letters*, 251 :74, 1996. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00061-9](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(96)00061-9). 33
- [56] S. P. Feofilov, A. A. Kaplyanskii, R. I. Zakharchenya, Y. Sun, K. W. Jang, and R. S. Meltzer. Spectral hole burning in Eu^{3+} -doped highly porous aluminium oxide. *Physical Review B*, 54 :R3690, 1996. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.R3690>. 33
- [57] Q. Li, L. Gao, and D. Yan. effects of grain size on wavelength of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ emission spectra. *Nanostructured materials*, 8 :825, 1997. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/S0965-9773\(98\)00006-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0965-9773(98)00006-3). 33
- [58] R. S. Meltzer, K. W. Jang, K. S. Hong, Y. Sun, and S. P. Feofilov. Optical dephasing of rare earth ions in mixed crystalline and size-restricted. *Journal of Alloys and Compounds*, 250 :279, 1997. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02523-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02523-6). 33
- [59] K. S. Hong, R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, R. I. Zakharchenya, W. Jia, H. Liu, B. M. Tissue, and H. B. Yuan. Comparison of dynamics of Eu^{3+} in different Y_2O_3 nanostructured materials and with sol-gel produced SiO_2 glass. *Journal of luminescence*, 83-84 :393, 1999. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00132-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00132-5). 33
- [60] G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson, and J. L. Hutchison. Synthesis and properties of sub-50nm europium oxide nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, 215 :179, 1999. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.1999.6225>. 33
- [61] M. D. Barnes, A. Mehta, T. Thundat, R. N. Bhargava, V. Chhabra, and B. Kulkarni. On-Off blinking and multiple bright states of single europium ions in $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanocrystals. *Journal of*

- Physical Chemistry B, 104 :6099, 2000. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1021/jp001288h>. 33
- [62] C. Louis, R. Bazzi, M. A. Flores, W. Zheng, K. Lebbou, O. Tillement, B. Mercier, C. Dujardin, and P. Perriat. Synthesis and characterization of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor nanoparticles by a sol-lyophilization technique. *Journal of Solid State Chemistry*, 173 :335, 2003. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00107-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00107-5). 35
- [63] C. Louis. *Synthèse et caractérisation de nanoparticules hybrides à coeur d'oxyde de gadolinium*. PhD thesis, UCBL, Lyon I, 2004. Disponible sur : http://pcml.univ-lyon1.fr/texte-theses_pdf/these_louis.pdf. 35
- [64] M. Flores. *Élaboration et caractérisation de sesquioxides sub-microniques Y_2O_3 , Gd_2O_3 purs et dopés Eu, Tb par précipitation en milieu poly alcoolique*. PhD thesis, UCBL, Lyon I, 2004. 35
- [65] M. A. Flores-Gonzalez, C. Louis, R. Bazzi, G. Ledoux, K. Lebbou, S. Roux, P. Perriat, and O. Tillement. Elaboration of nanostructured Eu^{3+} -doped Gd_2O_3 phosphor fine spherical powders using polyol-mediated synthesis. *Applied physics A - Materials & Processing*, 81(7) :1385–1391, November 2005. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-005-3215-3>. 35
- [66] R. Bazzi, M. A. Flores, C. Louis, K. Lebbou, W. Zhang, C. Dujardin, S. Roux, B. Mercier, G. Ledoux, E. Bernstein, P. Perriat, and O. Tillement. Synthesis and properties of europium-based phosphors on the manometer scale : Eu_2O_3 , $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$. *Journal of colloid and interface science*, 273(1) :191–197, May 2004. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.031>. 35
- [67] R. Bazzi. *Nanoparticules Luminescentes d'Oxydes de Terres Rares : Synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxides d'Yttrium et de Gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd)*. PhD thesis, UCBL, Lyon I, 2004. Disponible sur : http://pcml.univ-lyon1.fr/texte-theses_pdf/these_bazzi.pdf. 35
- [68] B. Masenelli, P. Mélinon, D. Nicolas, E. Bernstein, B. Prével, J. Kapsa, O. Boisson, A. Perez, G. Ledoux, B. Mercier, C. Dujardin, M. Pellarin, and M. Broyer. Rare earth-based cluster for nanoscale light source. *European Physical Journal D*, 34 :139, 2005. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2005-00104-y>. 36
- [69] G. Ledoux, Y. Leconte, D. Amans, C. Dujardin, L. Combemale, N. Herlin-Boime, and C. Reynaud. Host Size Effects on Optical Properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanoparticles Synthesized by

- Laser Pyrolysis. Solid State Phenomena, 128 :157, 2007. Disponible sur : <http://www.scientific.net/3-908451-38-8/157/>. 36, 75
- [70] M. V. Rama Krishna and R. A. Friesner. Quantum confinement effects in semiconductor clusters. Journal of Chemical Physics, 95 :8309, 1991. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.461258>. 42, 45
- [71] R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, P. V. Satyam, B. N. Dev, and D. D. Sarma. Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals. Journal of Materials Chemistry, 14 :661–668, 2004. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1039/b310404d>. 42, 45
- [72] K. K. Nanda, F. E. Kruis, H. Fissan, and S. N. Behera. Effective mass approximation for two extreme semiconductors : Band gap of PbS and CuBr nanoparticles. Journal of Applied Physics, 95 :5035, 2004. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1691184>. 42, 45
- [73] B. Mercier, G. Ledoux, C. Dujardin, D. Nicolas, B. Masenelli, and P. Mélinon. Quantum confinement effects on Gd₂O₃ clusters. Journal of Chemical Physics, 126(4) :044507, JAN 2007. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.2431366>. 40, 42
- [74] Yong-Niam Xu, Zhong quan Gu, and W. Y. Ching. Electronic, structural, and optical properties of crystalline yttria. Physical Review B, 56 :14993, 1997. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.14993>. 43, 44, 46
- [75] D. Nicolas, B. Masenelli, P. Melinon, E. Bernstein, C. Dujardin, G. Ledoux, and C. Esnouf. Structural transition in rare earth oxide clusters. Journal of Chemical Physics, 125(17) :171104, November 2006. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.2390693>. 38
- [76] G. Ledoux, B. Mercier, C. Louis, C. Dujardin, O. Tillement, and P. Perriat. Synthesis and optical characterization of Gd₂O₃ :Eu³⁺ nanocrystals : surface states and VUV excitation. Radiation Measurements, 38 :763, 2004. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2004.03.011>. 38, 51
- [77] B. Mercier, C. Dujardin, G. Ledoux, C. Louis, and O. Tillement. Observation of the gap blue-shift on Gd₂O₃ :Eu³⁺ nanoparticles. Journal of Applied Physics, 96 :650, 2004. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1756690>. 40
- [78] T. Makino, N. T. Tuan, H. D. Sun, C. H. Chia, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, T. Suemoto, H. Akiyama, M. Baba, S. Saito, T. Tomita, and H. Koinuma. Temperature dependence of

near ultraviolet photoluminescence in ZnO/(Mg, Zn)O multiple quantum wells. Applied Physics Letters, 78 :1979, 2001. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1357451>. 42, 45

- [79] J. C. Phillips. Ionicity of the chemical bond in crystals. Review of Modern Physics, 42 :317, 1970. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.42.317>. 42, 46
- [80] Landheer, J. A. Gupta, G. I. Sproule, J. P. McCaffrey, M. J. Graham, K.-C. Yang, Z.-H. Lu, and W. N. Lennard. Characterization of Gd₂O₃ Films Deposited on Si(100) by Electron-Beam Evaporation. Journal of the Electrochemical Society, 148 :G29–G35, 2001. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1149/1.1337607>. 42
- [81] P. A. Madden and M. Wilson. 'covalent' effects in 'ionic' systems. Chemical Society Reviews, 25 :339, 1996. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1039/CS9962500339>. 43
- [82] A. Konrad, U. Herr, R. Tidecks, F. Kummer, and K. Samwer. Luminescence of bulk and nanocrystalline cubic yttria. Journal of Applied Physics, 90 :3516, 2001. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1388022>. 44
- [83] Charles Kittel. Introduction to Solid State Physics. John Wiley and Sons, 1986. 46
- [84] M. Fox. Optical properties of solids. Oxford University Press, 2001. 46
- [85] T. Laarmann, K. von Haeften, A. Kanaev, H. Wabnitz, and T Möller. Character of tightly bound excitons in small argon clusters : Insights from size-dependent energy shifts. Physical Review B, 66 :205407, 2002. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.205407>. 46
- [86] B. Mercier, C. Dujardin, G. Ledoux, C. Louis, O. Tillement, and P. Perriat. Confinement effects in sesquioxides. Journal of luminescence, 119-120 :224, 2006. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.034>. 47
- [87] M. Buijs, A. Meijerink, and G. Blasse. Energy transfer between Eu³⁺ ions in a lattice with two different crystallographic sites : Y₂O₃ :Eu³⁺, Gd₂O₃ :Eu³⁺ and Eu₂O₃. Journal of luminescence, 37 :9, 1987. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313\(87\)90177-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-2313(87)90177-3). 48
- [88] H. Lamb. Proceedings of London Mathematical Society, 13 :187, 1882. 50

- [89] G. K. Liu, X. Y. Chen, H. Z. Zhuang, S. Li, and R. S. Niedbala. Confinement of electron-phonon interaction on luminescence dynamics in nanophosphors of $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 171 :123, 2003. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(02\)00195-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00195-0). 51
- [90] C. Pedrini, B. Moine, D. Bouttet, A. N. Belsky, V. V. Mikhailin, A. N. Vasil'ev, and E. I. Zinin. Time resolved luminescence of CeF_3 crystals excited by X-ray synchrotron radiation. *Chemical Physics Letters*, 206 :470, 1993. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)80170-T](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(93)80170-T). 53
- [91] M. A. Flores-Gonzalez, G. Ledoux, S. Roux, K. Lebbou, P. Perriat, and O. Tillement. Preparing nanometer scaled Tb-doped Y_2O_3 luminescent powders by the polyol method. *Journal of Solid State Chemistry*, 178 :989, 2005. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2004.10.029>. 53
- [92] C. Louis, S. Roux, G. Ledoux, L. Lemelle, P. Gillet, O. Tillement, and P. Perriat. Gold nano-antennas for increasing luminescence. *Advanced Materials*, 17 :1673, 2004. accepted. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400299>. 54, 55
- [93] C. Louis, R. Bazzi, C. A. Marquette, J.-L. Bridot, S. Roux, G. Ledoux, B. Mercier, L. Blum, P. Perriat, and O. Tillement. Nanosized hybrid particles with double luminescence for biological labeling. *Chemistry of Materials*, 17 :1673, 2005. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1021/cm0480162>. 54, 56
- [94] G. Lu, B. Cheng, H. Shen, Z. Chen, G. Yang, C. A. Marquette, L. J. Blum, O. Tillement, S. Roux, G. Ledoux, A. Descamps, and P. Perriat. Influence of the nanoscale structure of gold thin films upon peroxidase-induced chemiluminescence. *Applied Physics Letters*, 88 :023903, 2006. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.2162701>. 54, 56
- [95] G. W. Lu, H. Shen, B. L. Cheng, Z. H. Chen, C. A. Marquette, L. J. Blum, O. Tillement, S. Roux, G. Ledoux, M. G. Ou, and P. Perriat. How surface-enhanced chemiluminescence depends on the distance from a corrugated metal film. *Applied Physics Letters*, 89(22) :223128, November 2006. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1063/1.2399934>. 54, 56
- [96] H Shen, G. Lu, M. Ou, C.A. Marquette, G Ledoux, S. Roux, O. Tillement, P. Perriat, B. Cheng, and Z. Chen. How the morphology of biochips roughness increases surface-enhanced chemiluminescence. *Chemical Physics Letters*, 439(1-3) :105, 2007. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2007.03.049>. 54, 56

- [97] B. Mercier, C. Dujardin, G. Ledoux, D. Nicolas, B. Masenelli, and P. Mélinon. Effect of the quantum confinement on the luminescent properties of sesquioxides. *Journal of luminescence*, 122 :756, 2007. accepted. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.280>. 57
- [98] C. Feldmann. polyol mediated synthesis of oxide particle suspensions and their application. *Scripta materialia*, 44 :2193, 2001. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00902-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00902-2). 60
- [99] C. Feldmann and C. Metzmacher. polyol mediated synthesis of nanoscale MS particles (M=Zn, Cd, Hg). *Journal of Materials Chemistry*, 11 :2603, 2001. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1039/b103167h>. 60
- [100] K.E.Kunz and W.Lukosz. Changes in fluorescence lifetimes induced by variable optical environments. *Physical Review B*, 21 :4814, 1980. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.21.4814>. 61
- [101] E. Snoeks, A. Lagendijk, and A. Polman. Measuring and modifying the spontaneous emission rate of erbium near an interface. *Physical Review Letters*, 74 :2459, 1995. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.2459>. 61
- [102] X.Brokmann, L.Coolen, M.Dahan, and J.P.Hermier. Measurement of the Radiative and Nonradiative Decay Rates of Single CdSe Nanocrystals through a Controlled Modification of their Spontaneous Emission. *Physical Review Letters*, 93 :107403, 2004. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.107403>. 61
- [103] G. S. Solomon, M. Pelton, and Y. Yamamoto. Single mode spontaneous emission from a single quantum dot in a three dimensional microcavity. *Physical Review Letters*, 86 :3903, 2001. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3903>. 61
- [104] G. Lamouche, P. Lavallard, and T. Gacoin. Optical properties of dye molecules as function of the surrounding dielectric medium. *Physical Review A*, 59 :4668, 1999. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.59.4668>. 61
- [105] S. F. Wuister, C. D. Donega, and A. Meijerink. Efficient energy transfer between nanocrystalline YAG : Ce and TRITC. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6(8) :1633–1636, April 2004. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1039/b401299b>. 61
- [106] R. S. Meltzer, W. M. Yen, H. Zheng, S. P. Feofilov, M. J. Dejneka, B. M. Tissue, and H. B. Yuan. Evidence for long range in-

- teractions between rare-earth impurity ions in nanocrystals embedded in amorphous matrices with the two level systems of the matrix. Physical Review B, 64 :100201, 2001. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.100201>. 61
- [107] W. J. Schipper, M. F. Hoogendorp, and G. Blasse. The luminescence and X-Ray storage properties of Pr^{3+} and Ce^{3+} in YNbO_4 and $\text{M}'\text{-YTaO}_4$. Journal of alloys and compounds, 202(1-2) :283, 1993. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/26/9/023>. 69
- [108] W. J. Schipper, J. J. Hamelink, E. M. Langeveld, and G. Blasse. Trapping of electrons by H^+ in the X-ray storage phosphor $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{La}^{3+}$. Journal of Physics D : Applied Physics, 26 :1487, 1993. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/26/9/023>. 69
- [109] A. Meijerink, W. J. Schipper, and G. Blasse. Photostimulated luminescence and thermally stimulated luminescence of $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$, Sm . Journal of Physics D : Applied Physics, 24 :997, 1991. Disponible sur : <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/24/6/028>. 69
- [110] N. Tsuchida, M. Ikeda, and T. Kamae and M. Kokubun. Temperature dependence of gamma ray excited scintillation time profile and light yield of GSO, YSO, YAP and BGO. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 385 :290, 1997. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002\(97\)84721-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002(97)84721-3). 70
- [111] E. V. D. van Loef, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, K. W. Krämer, and H. U. Güdel. Scintillation properties of $\text{LaBr}_3 : \text{Ce}^{3+}$ crystals : fast, efficient and high-energy-resolution scintillators. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 486 :254, 2002. Disponible sur : [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00712-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00712-X). 70