



**HAL**  
open science

# Propriétés d'émission de luminophores incorporés au sein de cristaux photoniques colloïdaux d'architecture contrôlée

Jean-François Dechézelles

► **To cite this version:**

Jean-François Dechézelles. Propriétés d'émission de luminophores incorporés au sein de cristaux photoniques colloïdaux d'architecture contrôlée. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. NNT: 2009BOR13960 . tel-00555684

**HAL Id: tel-00555684**

**<https://theses.hal.science/tel-00555684>**

Submitted on 18 Jan 2011

**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.

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'Université BORDEAUX 1**

École Doctorale des Sciences Chimiques

Par **Jean-François DECHEZELLES**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

\*\*\*\*\*

**Propriétés d'émission de luminophores incorporés au sein de  
cristaux photoniques colloïdaux d'architecture contrôlée**

\*\*\*\*\*

Soutenue le : Lundi 14 décembre 2009

Devant la commission d'examen formée de :

M. RICHETTI, Philippe	Directeur de Recherche - CRPP Bordeaux	<b>Président</b>
M. GRASSET, Fabien M. VIGNERON, Jean-Pol	Maître de Conférences - Université de Rennes 1 Professeur Ordinaire - FUNDP Namur	<b>Rapporteurs</b>
M. GALLANI, Jean-Louis M. CRAMAIL, Henri M. RAVAINÉ, Serge	Directeur de Recherche - IPCMS Strasbourg Professeur - Université de Bordeaux 1 Professeur - Université de Bordeaux 1	<b>Examineurs</b>



*A ma grand-mère Jacqueline*



*Cette thèse s'est déroulée au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) sous la direction de Serge Ravaine et en collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) sous la co-direction de Henri Cramail.*

*En premier lieu, je remercie les membres du jury qui ont jugé mon travail. Tout d'abord Jean-Pol Vigneron et Fabien Grasset qui ont eu la tâche de rapporter ce manuscrit. Je remercie aussi Jean-Louis Gallani d'avoir apporté sa contribution en tant qu'examineur et Philippe Richetti, directeur du CRPP, pour avoir présidé mon jury de thèse.*

*Mes remerciements vont également à Henri Cramail pour avoir co-dirigé cette thèse. Tu as toujours été présent durant ces trois années pour m'écouter et discuter de mon travail. Merci Henri.*

*Je remercie Serge Ravaine du fond du cœur pour ces années plus qu'enrichissantes, d'un point de vue scientifique mais pas seulement. J'ai beaucoup appris à tes côtés depuis l'époque où j'étais stagiaire de licence. Comme toute bonne chose a une fin, paraît-il, je m'en vais vers d'autres horizons. Encore un grand merci, Serge.*

*Je ne puis finir sans remercier les nombreuses personnes qui ont participé de près ou de loin à ces travaux. Tout d'abord, bien évidemment l'ensemble du personnel du CRPP et du LCPO qui m'ont permis de travailler dans de bonnes conditions et avec qui, il est agréable de le faire.*

*Je remercie plus particulièrement Béatrice Agricole, la pro de la Langmuir-Blodgett, dont l'aide m'a été plus que précieuse. J'ai passé d'agréables moments avec toi pendant le travail mais également durant les nombreuses conversations que nous avons eues.*

*Un grand merci à Renaud Vallée qui, dès son arrivée au CRPP, m'a permis d'appréhender les cristaux photoniques d'une vision un peu plus physique. J'ai bien évidemment partagé de très bons moments à discuter avec toi autour d'un café, d'un verre ou d'un repas, à propos de la science et d'autres sujets.*

*Je n'oublierai pas l'aide précieuse du groupe d'Agnès Maitre de l'INSP et plus particulièrement Carlos Barthou. J'en profite pour remercier les équipes de Thierry Gacoin et de Fabien Grasset qui m'ont fourni les matériaux luminescents. Je remercie Olivier Roubeau pour son aide.*

*Bien évidemment, je tiens à remercier Elisabeth Sellier et Michel Martineau du CREMEM pour les nombreuses séances de microscopie électroniques et les tout aussi nombreuses discussions.*

*Un grand merci à Stéphane, Will, M'Bolo de la cellule chimie, Ahmed, Philippe, aux membres des différents services du CRPP qui m'ont aidé pour une manip, du matériel, une mission, un problème informatique...*

*Je remercie également les anciens de l'équipe qui m'ont transmis leurs savoirs : Adeline Perro, Stéphane Reculosa et Pascal Massé. Bon courage à ceux qui suivent : Gaëtan, Mélanie, Tatiana, Hai Tanh, Preeti.*

*J'adresse un grand merci pour leur sympathie, leur aide, leur amitié, leur humour, leur présence aux stagiaires, thésards, postdocs et chercheurs que j'ai pu rencontrer et côtoyer : Doudou, Dada, Célia, Véro, Carlos, Manu, Damien, Brandon, Gaétane, Andie, Simona, Rénal, Stéphanie, Christophe... Que ceux que j'oublie ne m'en veulent pas trop !!!*

*Je n'oublie bien évidemment pas Monsieur Courjean et sa petite famille (Check Lapin Salomé !!), ainsi que mes complices de thèse, et pas seulement : Mathieu et Dr Séb. Nous avons partagé de si bons et si nombreux moments au laboratoire et en dehors, que ces trois années de thèse ont été merveilleuses.*

*Je ne serais sans doute pas arrivé jusqu'à la fin de cette thèse sans l'aide précieuse de ma famille. Je remercie mes parents qui m'ont soutenu durant toutes mes études et durant la thèse : MERCI.*

*Je remercie également ma sœur qui m'a devancé et m'a montré ainsi le chemin de la réussite.*

*J'adresse ici une pensée à ma grand-mère Jacqueline, partie avant que je ne termine mon doctorat. Je ne serais sans doute pas non plus ici sans elle.*

*Je remercie également Isabelle qui m'a soutenu, encouragé, conseillé et qui, par sa présence à mes côtés, m'a permis de tenir bon malgré les moments difficiles.*

*Enfin, merci à tous ceux pour qui ce travail a de l'importance.*



# Sommaire

## Liste des abréviations

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## Chapitre 1 : Notions, concepts et état de l'art

1. Cristaux photoniques .....	7
1.1 Définition .....	7
1.2 Méthodes d'élaboration .....	13
1.2.1 Méthodes "top-down" .....	13
1.2.2 Méthodes "bottom-up" .....	15
1.2.2.1 Les colloïdes .....	15
1.2.2.2 Elaboration des cristaux photoniques colloïdaux (CPCs) .....	18
1.2.3 Modifications de la structure des cristaux photoniques colloïdaux .....	21
1.2.4 Cristaux photoniques colloïdaux élaborés à partir de particules anisotropes...	24
1.2.5 Insertion de défauts .....	25
1.2.5.1 Défauts ponctuels .....	25
1.2.5.2 Défauts linéaires .....	26
1.2.5.3 Défauts planaires .....	26
2. Cristaux photoniques aux propriétés optiques réversibles .....	28

2.1	Modification par ajout de solvant.....	28
2.2	Modification thermostimulée .....	30
2.3	Modification par déformation mécanique .....	32
2.4	Modification par stimulus électrique.....	33
2.5	Modification par stimulus magnétique.....	35
3.	Insertion de sources lumineuses dans les cristaux photoniques .....	36
3.1	Notions, définitions .....	36
3.2	Articles séminaux et concept.....	41
3.3	Sources de lumière dans les cristaux photoniques .....	41
4.	Conclusion.....	45

## **Chapitre 2 : Synthèse, assemblage et caractérisation des précurseurs minéraux**

1.	Synthèse des particules de silice.....	53
1.1	Procédé sol-gel .....	53
1.2	Silice colloïdale .....	54
1.3	Méthode de "Stöber" .....	56
1.4	Procédé "ensemencé" .....	58
1.5	Particules de silice luminescentes .....	61
1.5.1	Particules d'organosilice .....	61
1.5.2	Particules de silice dopées avec de la fluorescéine .....	62
1.5.3	Particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}@SiO_2$ .....	64

1.5.4	Particules de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$ .....	67
2.	Elaboration de cristaux photoniques colloïdaux grâce à la technique de Langmuir-Blodgett.....	68
2.1	Présentation de la technique .....	68
2.2	Film particulaire à l'interface air-liquide .....	69
2.2.1	Fonctionnalisation des particules de silice .....	70
2.2.2	Epanchage des particules à l'interface .....	71
2.2.3	Elaboration des cristaux colloïdaux .....	71
2.2.4	Observation des matériaux .....	72
2.3	Propriétés optiques des matériaux .....	74
2.3.1	Généralités.....	74
2.3.2	Insertion contrôlée de défauts planaires .....	76
3.	Conclusion.....	78

## **Chapitre 3 : Insertion de sources de lumière dans les cristaux photoniques colloïdaux**

1.	Etude de CPCs élaborés à partir de particules d'organosilice.....	84
2.	Etude de CPCs composés de particules de FITC@ $\text{SiO}_2$ .....	87
2.1	Luminescence des particules colloïdales en suspension .....	87
2.2	Etude d'un cristal présentant une bande stoppante .....	89
2.3	Etude de cristaux présentant une bande passante.....	91

3.	Etude de CPCs composés de particules d'YVO <sub>4</sub> :Eu@SiO <sub>2</sub> .....	96
3.1	Etude d'un CPC présentant une bande stoppante.....	96
3.2	Etude d'un CPC présentant une bande passante .....	99
4.	Etude de CPCs composés de particules de Cs <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Br <sub>14</sub> @SiO <sub>2</sub> .....	101
4.1	Luminescence des particules colloïdales en suspension .....	101
4.2	Etude d'un CPC présentant une bande stoppante.....	102
4.3	Etude d'un CPC présentant une bande passante .....	106
4.4	Etude d'un CPC contenant plusieurs couches de défauts .....	110
4.5	Analyse des durées de vie de luminescence.....	112
5.	Conclusion.....	115

## **Chapitre 4 : Elaboration de cristaux photoniques colloïdaux aux propriétés optiques modulables**

1.	CPCs aux propriétés optiques modifiables par un changement de température.....	119
1.1	Synthèse du gel de Ptol .....	120
1.2	Propriétés optiques du gel de Ptol .....	121
1.3	Incorporation d'un gel de Ptol dans des CPCs de particules de FITC@SiO <sub>2</sub> .....	122
2.	CPCs aux propriétés optiques modifiables via l'application d'un champ électrique.....	128

2.1	Elaboration de CPCs à partir de particules de PEDOT .....	128
2.1.1	Synthèse des particules de PEDOT .....	129
2.1.2	Elaboration des CPCs.....	130
2.2	Elaboration de CPCs à partir de bleu de Prusse .....	132
2.2.1	Electrodéposition du bleu de Prusse.....	132
2.2.2	Elaboration des CPCs.....	134
2.2.3	Propriétés photoluminescentes .....	137
2.2.3.1	Etude d'un CPC présentant une bande stoppante.....	137
2.2.3.2	Etude d'un CPC présentant une bande passante .....	138
3.	Conclusion.....	139
	<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>143</b>
	<b>Annexes.....</b>	<b>151</b>



# Liste des abréviations

**(235)<sub>10</sub>** : Cristal colloïdal composé de 10 couches de particules de 235 nm de diamètre

**(295)<sub>5</sub> / (440)<sub>1</sub> / (295)<sub>5</sub>** : Cristal colloïdal composé d'une monocouche de particules de 440 nm de diamètre insérée en défaut entre deux cristaux colloïdaux de particules de 295 nm de diamètre

**1D** : Une dimension

**2D** : Deux dimensions

**3D** : Trois dimensions

**ADN** : Acide désoxyribonucléique

**AFM** : "Atomic Force Microscopy" – Microscope à force atomique

**ALD** : "Atomic Layer Deposition" – Dépôt par couche atomique

**APTES** : Aminopropyl triéthoxysilane

**APTES-FITC** : Molécule issue du greffage entre l'APTES et la FITC

**Au@SiO<sub>2</sub>** : Particule d'or recouverte d'une écorce de silice

**BIP** : Bande interdite photonique

**BP** : Bleu de Prusse

**CP** : Cristal photonique

**CPC** : Cristal photonique colloïdal

**CPCs** : Cristaux Photoniques colloïdaux

**CPS** : Cristaux photoniques colloïdaux

**CRPP** : Centre de Recherche Paul Pascal

**Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>@SiO<sub>2</sub>** : Clusters Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub> de encapsulés dans une particule de silice

**CVD** : "Chemical Vapor Deposition" – Dépôt chimique en phase vapeur

**ECS** : Electrode au calomel saturé

**EDOT** : 3,4-éthylènedioxythiophène

**FDTD** : "Finite-Difference Time-Domain"- Méthode des différences finies dans le domaine temporel

**FITC** : Fluorescéine isothiocyanate

**FITC@SiO<sub>2</sub>** : Particule de silice contenant des molécules de FITC

**HAADF-STEM** : "High-Angle Annular Dark Field – Scanning transmission electronic". MET en mode balayage avec un détecteur annulaire champ sombre à grand angle

**INSP** : Institut des Nanosciences de Paris

**IR** : Infrarouge

**ITO** : "Indium Tin Oxyde" – Oxyde d'indium-étain

**IUPAC** : "International Union of Pure and Applied Chemistry" - Union internationale de chimie pure et appliquée

**LB** : Technique de Langmuir-Blodgett

**LCPO** : Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques

**LCST** : "Lower Critical Solution Temperature" – Température critique basse de solution

**LED** : "Light-Emitting Diode" – Diode électroluminescente

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**MET** : Microscopie électronique à transmission

**MOVPE** : "Metalorganic Vapour Phase Epitaxy" - Dépôt chimique en phase vapeur

**NIR** : "Near Infra-Red" – Proche infrarouge

**PAA** : Poly(acide acrylique)

**PDI** : " PolyDispersity Index". Indice de polydispersité

**PDMS** : Poly(diméthylsiloxane)

**PEDOT** : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

**PEO** : Poly(éthylène oxyde)

**pFS** : Polyferrocenylsilane

**pHEMA** : Poly(2-hydroxyethylmethacrylate)

**PMMA** : Poly(méthylméthacrylate)

**pNIPAM** : Poly(N-isopropylacrylamide)

**PS** : Polystyrène

**Ptol** :  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_{18}\text{Trz})_3](\text{Ptol})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**TEOS** : Tétrahéoxysilane

**THF** : Tétrahydrofurane

**Trz** : Triazole

**UV** : Ultraviolet

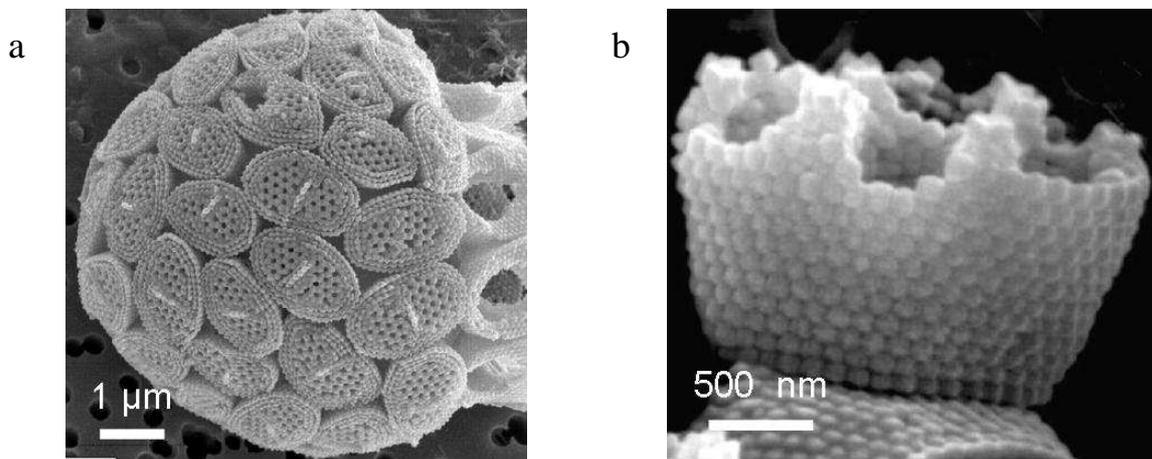
**UV-Vis** : Ultraviolet-Visible

**YVO<sub>4</sub>:Eu@SiO<sub>2</sub>** : Nanoparticule d'YVO<sub>4</sub>:Eu encapsulée dans une particule de silice

# **Introduction générale**



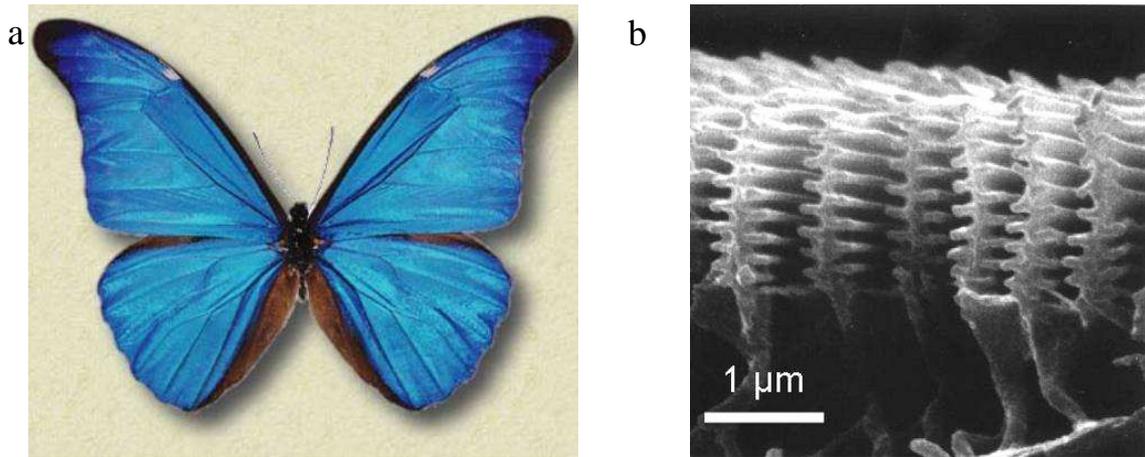
La nature offre une grande diversité de couleurs et de formes. Certains animaux ou végétaux ont su élaborer diverses stratégies comme le camouflage, pour se protéger des prédateurs. Au contraire, certaines espèces arborent des teintes vives pour attirer les partenaires pour la reproduction (chez les animaux) ou les insectes pour la pollinisation (chez les fleurs). Les couleurs ou les structures des corps de certaines espèces leur permettent de se protéger contre certains rayonnements ou au contraire, de capter la lumière ou la chaleur. Citons en guise d'exemple des algues unicellulaires, les holococcolithophores, qui se protègent des rayonnements ultraviolets grâce à l'architecture périodique de leur exosquelette fait de carbonate de calcium (figures 1a et b).



**Figure 1.** (a) et (b) Clichés de microscopie électronique à balayage d'holococcolithophores [1].

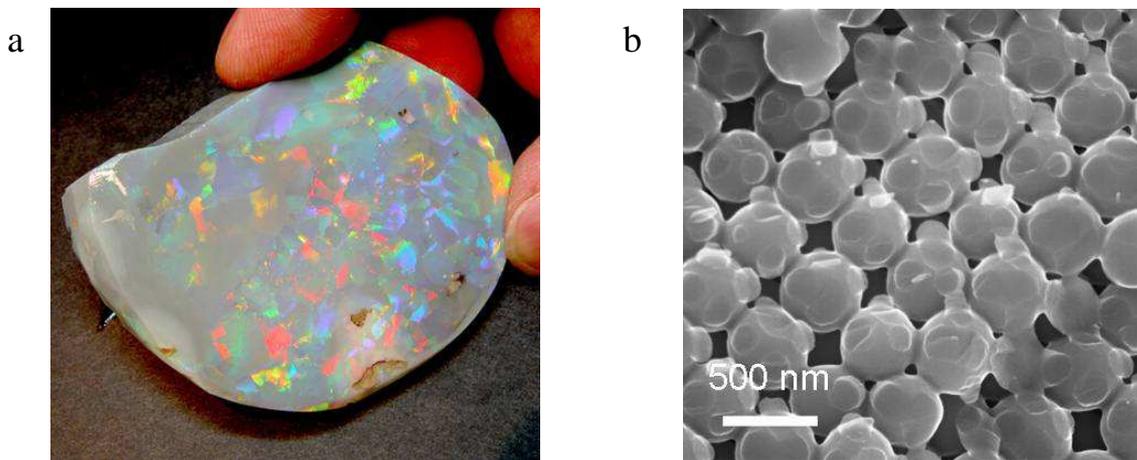
Pour la plupart des espèces, les pigments sont à l'origine des couleurs. Ainsi, la chlorophylle, présente chez de nombreux végétaux leur donne une couleur verte. Néanmoins, des phénomènes physiques comme la diffusion ou la diffraction de lumière peuvent également être à l'origine de certaines teintes.

Les ailes des papillons *Morpho* mâles (figure 2a) présentent une couleur bleue "métallique" qui n'est pas due à la présence d'un pigment bleu mais à la microstructure des écailles composant les ailes. Pour s'en convaincre, la figure 2b représente un cliché de microscopie électronique à balayage d'un réseau de stries d'une écaille. L'irisation bleue provient de la réflexion de la lumière sur le réseau dont la périodicité est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière visible.



**Figure 2.** (a) Photographie d'un papillon *Morpho* mâle [2]. (b) Vue de dessus en microscopie électronique à balayage d'une écaille composant les ailes [3].

On retrouve ce phénomène de génération de couleur liée à une structuration de la matière dans le monde minéral. Citons l'exemple de l'opale (figure 3a). Cette pierre semi-précieuse est constituée d'un arrangement régulier de sphères de silice hydratée dont la taille est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière visible (figure 3b). Les couleurs irisées sont dues à la diffraction de la lumière par la structure périodique de la pierre.



**Figure 3.** (a) Photographie [4] et (b) cliché de microscopie électronique à balayage d'une opale naturelle [5].

Les trois exemples que nous venons de présenter sont des cristaux photoniques naturels. Ces matériaux sont largement étudiés depuis les articles séminaux de Yablonovitch et John [6, 7]. Les cristaux photoniques sont des matériaux diélectriques ou métallo-

diélectriques présentant une variation périodique de l'indice de réfraction à l'échelle de la longueur d'onde de la lumière. Cette périodicité provoque une interdiction de la propagation de la lumière dans une certaine gamme de fréquence, appelée bande interdite photonique. Les cristaux photoniques permettent ainsi de filtrer, confiner ou guider la lumière pour des applications comme les télécommunications ou l'informatique. Les cristaux photoniques peuvent être élaborés selon deux méthodes. La première, dite "top-down" consiste à graver des matériaux massifs. La seconde, appelée "bottom-up", consiste en l'assemblage de colloïdes en réseau organisé et périodique. On parle alors de cristaux photoniques colloïdaux.

L'étude des cristaux photoniques colloïdaux au Centre de Recherche Paul Pascal a débuté lors de la thèse de Stéphane Reculosa par l'élaboration de ces matériaux via la technique de Langmuir-Blodgett [8]. Par la suite, Pascal Massé a développé l'élaboration et la caractérisation de matériaux de plus en plus complexes en insérant une ou plusieurs couches de défauts au sein de leur structure [9]. Leurs travaux ont permis une bonne compréhension de l'élaboration de cristaux photoniques colloïdaux et l'étude de leurs propriétés optiques en fonction de leur épaisseur, ainsi que du nombre et de la nature chimique des défauts qu'ils contenaient. Cependant, le caractère "passif" de ces matériaux (une seule gamme de longueurs d'onde stoppées pour un cristal) et l'intérêt grandissant de filtrer et confiner la lumière a conduit tout naturellement à la réalisation des travaux qui vont être présentés dans ce manuscrit.

L'objectif de cette thèse est d'élaborer des cristaux photoniques colloïdaux "passifs" et "actifs" d'architecture parfaitement contrôlée à partir de particules contenant des sources lumineuses et d'étudier leur influence sur l'émission de ces dernières.

Après une présentation des notions et concepts relatifs aux cristaux photoniques, le chapitre 1 sera consacré à un état de l'art des recherches sur l'élaboration de cristaux photoniques modulables, ainsi que sur l'insertion de sources lumineuses dans les cristaux photoniques.

Dans le chapitre 2, nous présenterons les différentes voies de synthèse des précurseurs minéraux que nous avons utilisés, ainsi que les techniques employées pour l'élaboration et la caractérisation des propriétés optiques des cristaux photoniques colloïdaux.

La réalisation, la caractérisation structurale et l'étude de l'influence des cristaux photoniques colloïdaux "passifs" et "actifs" sur l'émission de différentes sources de lumière

incorporées au sein des sphères qui les constituent seront abordées dans les chapitres 3 et 4, respectivement.

Enfin nous concluons et terminerons ce manuscrit en évoquant quelques perspectives à notre travail qui pourraient être initiées à plus ou moins long terme.

## Références

1. [http://www.nhm.ac.uk/hosted\\_sites/ina/CODENET/GuideImages/index.html](http://www.nhm.ac.uk/hosted_sites/ina/CODENET/GuideImages/index.html)
2. <http://robmarkcole.googlepages.com/home>
3. Kinoshita, S., Yoshioka, S., Kawagoe, K., *Mechanisms of structural colour in the Morpho butterfly: Cooperation of regularity and irregularity in an iridescent scale.* Proc. R. Soc. Lond. B, 2002, **269**, 1417.
4. <http://www.opalandgem.com.au/whatsnew/opalnew5.jpg>
5. [http://minerals.caltech.edu/Silica\\_Polymorphs/index.html](http://minerals.caltech.edu/Silica_Polymorphs/index.html)
6. John, S., *Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices.* Phys. Rev. Lett., 1987, **58**, 2486.
7. Yablonovitch, E., *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics.* Phys. Rev. Lett., 1987, **58**, 2059.
8. Reculosa, S., *Thèse de l'Université Bordeaux I.* 2004.
9. Massé, P., *Thèse de l'Université Bordeaux I.* 2007.



# **Chapitre 1**

## **Notions, concepts et état de l'art**



Dans ce chapitre, nous allons présenter le concept des cristaux photoniques ainsi que les notions nécessaires à la compréhension des travaux réalisés durant cette thèse. Différentes techniques d'élaboration des cristaux photoniques et en particulier, des cristaux photoniques colloïdaux seront présentées. Enfin, après un état de l'art non exhaustif des études existantes sur les cristaux photoniques aux propriétés réversibles, nous développerons les notions de luminescence et de photoluminescence et nous ferons une revue des études portant sur l'insertion de sources lumineuses dans les cristaux photoniques.

## 1. Cristaux photoniques

### 1.1 Définition

Un réseau cristallin résulte d'une répétition dans l'espace d'atomes ou de molécules. Ce réseau provoque l'apparition d'une bande interdite dans la structure de bandes dans laquelle les électrons ne peuvent pas se propager à une certaine énergie et dans une direction donnée.

Un cristal photonique (CP) est une analogie optique. C'est une structure artificielle faite d'un matériau diélectrique ou métal-diélectrique dans laquelle l'indice de réfraction varie périodiquement. Cette variation périodique, à l'échelle des longueurs d'onde allant des ultraviolets aux micro-ondes, provoque l'apparition de bandes interdites photoniques (BIP) dont le concept a été proposé par Yablonovitch et John en 1987 [1, 2]. La notion de BIP est analogue à celle de bande interdite électronique. Lorsqu'un potentiel périodique est présent dans un semi-conducteur, des bandes interdites apparaissent entre les bandes permises. Aucun électron ne peut se propager dans le milieu dès que son énergie est de l'ordre de grandeur de ces bandes interdites alors que dans les bandes permises, les électrons sont autorisés. De façon similaire, un milieu diélectrique périodique (tel un CP) présente des gammes d'énergie dans lesquelles aucun photon ne peut se propager. Ces gammes d'énergies sont appelées bandes interdites photoniques.

Il existe toutefois une différence essentielle entre les photons et les électrons : les photons sont des ondes vectorielles et les électrons, des ondes scalaires. Cela implique que l'on doit tenir compte de la polarisation. Il y a ainsi plus de conditions de restriction à

l'apparition de BIP que de bandes interdites électroniques. En revanche, l'équation d'onde d'un photon est extensible quelque soit l'énergie. Cela veut dire que si la périodicité d'un CP possédant une BIP à une certaine énergie est modifiée, cette bande interdite aura la même structure mais à une énergie différente. Par exemple, si la périodicité est réduite de moitié, l'énergie de la BIP est doublée.

Plusieurs paramètres caractérisent un cristal photonique :

- La dimensionnalité

Un cristal photonique peut être périodique à une, deux ou trois dimensions comme le montrent les exemples de la figure 1. Un CP à une dimension (1D) est un empilement alterné et périodique de couches de matériaux d'indices de réfraction différents. Un CP à deux dimensions (2D) est un réseau périodique de trous (ou de cylindres) dans une matrice. Un CP à trois dimensions (3D) peut être un empilement de tiges parallèles dans un même plan et perpendiculaires à celles des plans l'entourant. Bien sûr les CP présentés ici ne sont que des exemples car il existe une multitude de CP répondant à cette définition de dimensionnalité.

- La symétrie

La symétrie d'un CP est déterminée par la position des briques élémentaires le constituant. Des particules sphériques peuvent être assemblées selon différentes symétries (cubique, hexagonale compacte...)

- La topologie

L'architecture et le taux de compacité d'un CP font partie de la topologie. Pour un système donné, les briques élémentaires peuvent être en contact, interpénétrées ou isolées.

- Le paramètre de réseau

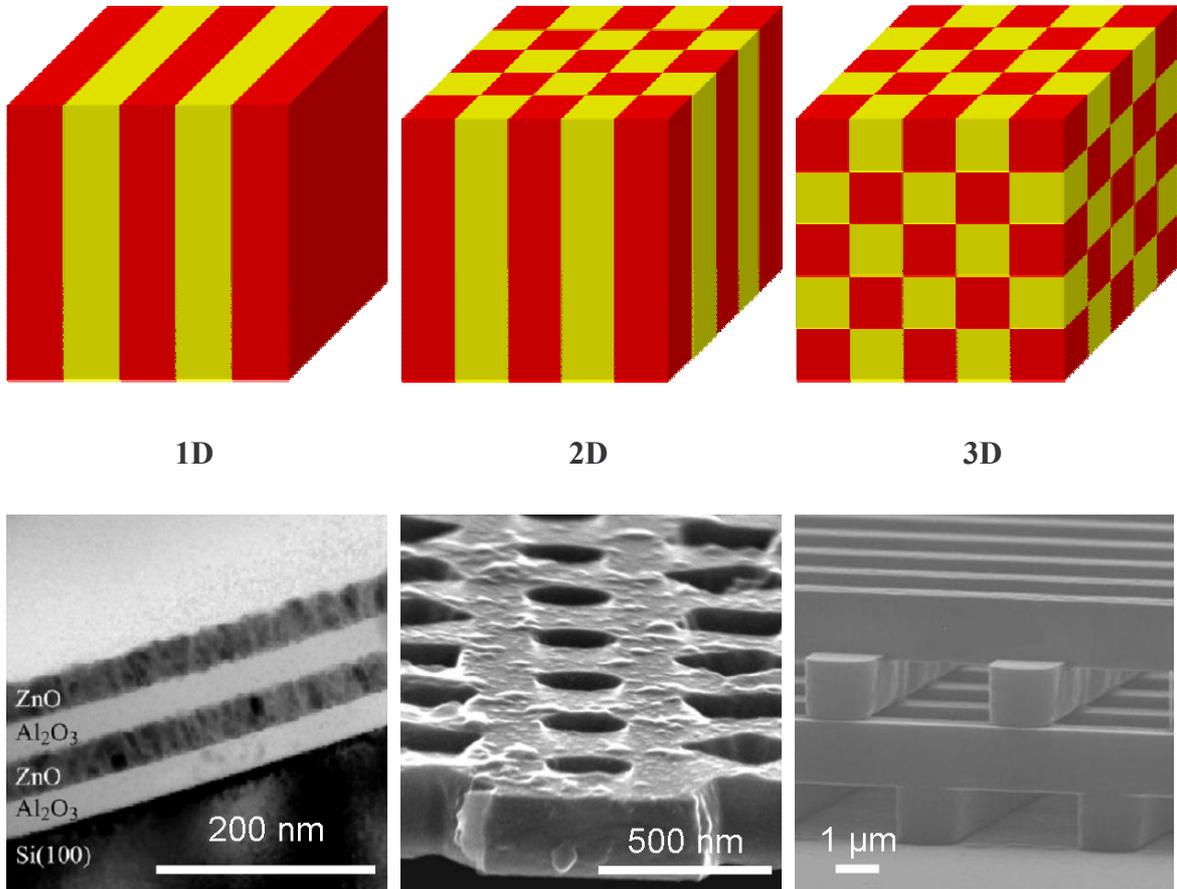
C'est la distance qui sépare deux briques élémentaires d'un CP. Cette distance agit sur la position de la gamme spectrale où se situe la BIP.

- L'indice de réfraction effectif

L'indice de réfraction effectif d'un cristal est fonction des indices de réfraction des deux matériaux ( $n_1$  et  $n_2$ ) qui le composent :  $n_{\text{eff}} = \sqrt{\varphi n_1^2 + (1-\varphi)n_2^2}$  où  $\varphi$  est la fraction volumique du matériau d'indice  $n_1$ .

- Le contraste d'indice de réfraction

Il s'agit du rapport des indices de réfraction des matériaux composant le cristal. Plus le contraste est grand, plus la BIP est importante.

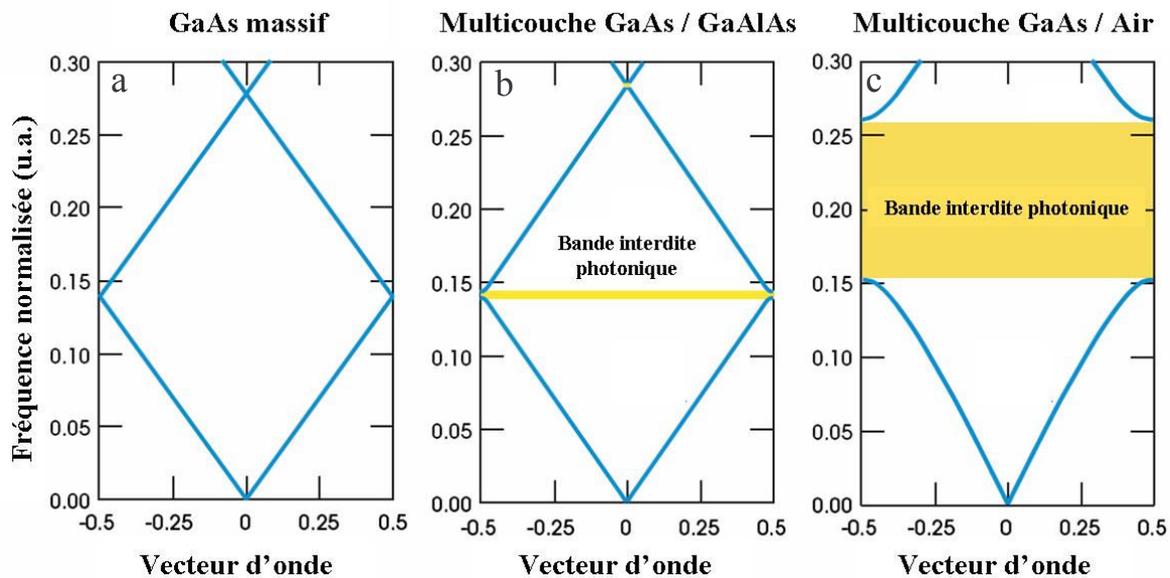


**Figure 1.** Représentations schématiques de cristaux photoniques 1D, 2D et 3D et clichés de microscopie à balayage (MEB) d'exemples respectifs. [3-5]

Les figures 2 a, b, c représentent les diagrammes de bandes de trois matériaux différents : de l'arséniure de gallium massif (semi-conducteur), un CP 1D composé de couches alternées d'arséniure de gallium et d'arséniure de gallium-aluminium et un CP 1D composé de couches d'arséniure de gallium séparées par de l'air. Le matériau massif (a) se présente comme un milieu diélectrique homogène, ne possédant pas de BIP, les photons sont libres de se propager. Le CP (b) est composé de deux matériaux d'indices de réfraction voisins ( $n_{\text{GaAs}} = 13$  et  $n_{\text{GaAlAs}} = 12$ ). La bande interdite photonique est présente car il y a un contraste d'indice mais elle est étroite car ce contraste est faible. Au contraire, dans le CP (c), le contraste est élevé ( $n_{\text{air}} = 1$ ) donc la BIP est large.

D'après les diagrammes des figures 2b et 2c, les photons d'une énergie inférieure et supérieure à la bande interdite sont autorisés à propager dans le milieu. Dans les régions colorées en jaune (les BIPs), les photons correspondant à ces gammes de fréquences ne sont pas autorisés à se propager. Ils sont diffusés de manière cohérente aux interfaces entre les régions d'indices de réfraction différents du CP. Ce phénomène est appelé diffraction de Bragg.

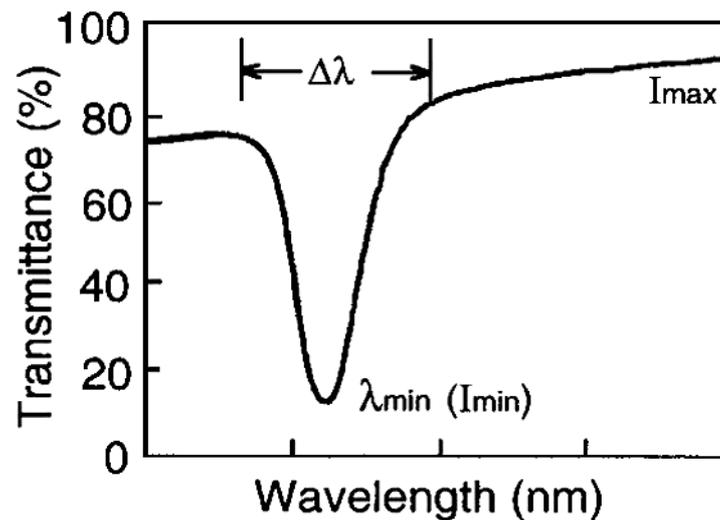
Expérimentalement, une bande interdite est mise en évidence en mesurant la réponse optique du matériau soumis à un faisceau lumineux, en transmission (ou en réflexion). Cette réponse est caractérisée par l'apparition d'un minimum de la transmission (maximum de la réflexion).



**Figure 2.** Diagrammes de bande (a) d'arséniure de gallium et de cristaux photoniques 1D composés de multicouches alternées (b) d'arséniure de gallium / arséniure de gallium-aluminium et (c) d'arséniure de gallium / air. [6]

Dans le cas des CPs à trois dimensions, les diagrammes de bandes deviennent plus complexes. Une bande interdite est dite complète si elle existe dans les trois dimensions. Alors que pour un CP à une dimension, il existe un nombre important de BIP complètes dès lors que le contraste d'indice est suffisamment grand, pour les CPs 3D, une BIP complète dépend fortement de la structure et du contraste d'indices du cristal photonique [7]. Lorsqu'une BIP existe dans au moins une direction de l'espace, il apparaît un minimum

d'intensité dans le spectre de transmission comme le montre la figure 3. On appelle alors cette BIP "bande stoppante".



**Figure 3.** Spectre de transmission d'un CP présentant une bande stoppante. Cette bande est caractérisée par trois paramètres : sa position ( $\lambda_{min}$ ), sa largeur ( $\Delta\lambda$ ) et son atténuation

$$\text{maximum} \left( 10 \cdot \log \frac{I_{max}}{I_{min}} \right). [7]$$

Pour améliorer ou faire apparaître certaines propriétés dans un cristal, il est possible d'insérer volontairement et de manière contrôlée des défauts, d'une façon analogue à l'insertion de défauts dans les semi-conducteurs. Ces défauts volontaires appelés défauts extrinsèques sont différents des défauts intrinsèques du cristal comme des imperfections dans la structure. L'insertion de défauts entraîne une rupture de la symétrie du milieu, entraînant une modification du diagramme de bandes. Les défauts extrinsèques peuvent être ponctuels, linéaires ou planaires (cf paragraphe 1.2.5).

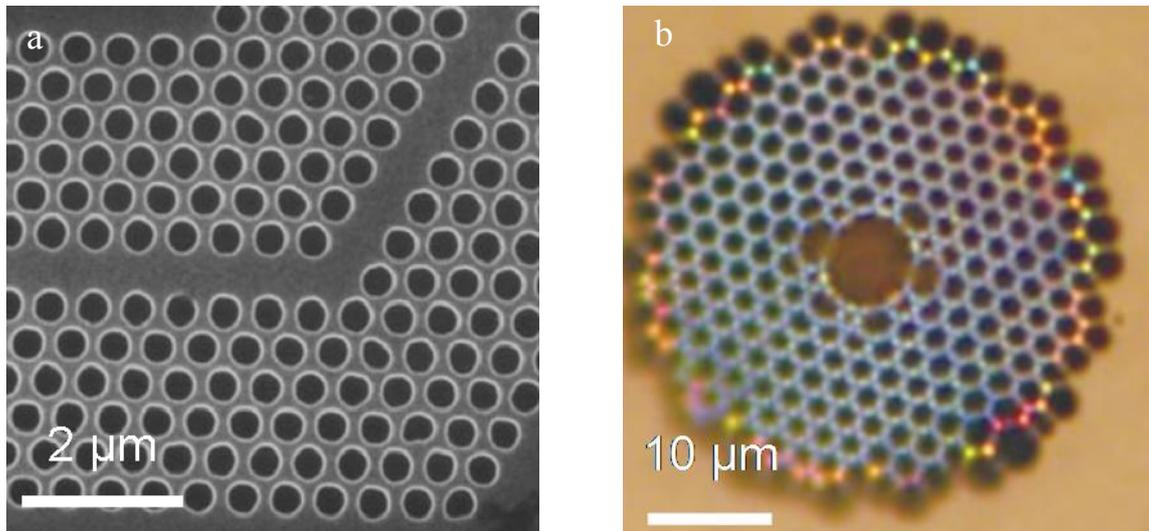
L'apparition de défauts dans le cristal entraîne la création de modes de défauts au sein des niveaux d'énergie. Ces modes (accepteur ou donneur) provoquent l'apparition de gammes d'énergie dans lesquelles les photons sont autorisés. Un mode donneur (accepteur) existe dans le cas où la symétrie d'un CP est brisée par l'insertion d'une brique élémentaire de taille plus importante (petite) ou d'indice de réfraction plus élevé (faible).

Les cristaux photoniques ont ouvert de nombreuses perspectives concernant des applications potentielles. Leur capacité à contrôler et à confiner la lumière est utilisable dans le domaine des télécommunications et de l'informatique. Dans les circuits intégrés, présents

dans la plupart des appareils électroniques, les électrons circulent pour transmettre les informations nécessaires au bon fonctionnement. Il est imaginable d'utiliser les photons comme porteurs de l'information. La vitesse des photons est plus rapide que celle des électrons et les photons ont moins d'interaction avec les matériaux diélectriques, ce qui réduit les pertes d'énergie.

Les défauts linéaires ou planaires introduits dans un CP 2D ou 3D peuvent être employés comme guide d'onde pour confiner et faire circuler les photons dont la propagation est interdite dans le reste du matériau (figure 4a). La fibre optique utilisant la réflexion interne totale, très largement utilisée, ne permet pas le guidage de la lumière selon des angles de courbure importants. Une fibre optique basée sur un cristal photonique comportant un guide d'onde, permet au contraire ces angles importants tout en limitant la perte de transmission. La lumière est ainsi confinée dans le cœur de la fibre de la figure 4b car sa propagation hors du cœur ne lui est pas permise.

Les CP ont été proposés dès les travaux de Yablonovitch et John [1, 2] pour contrôler l'émission spontanée de la lumière. Nous allons détailler cette utilisation dans la dernière partie de ce chapitre.



**Figure 4.** (a) Cliché MEB d'un guide d'onde dans un CP 2D. (b) Cliché de microscopie optique d'une fibre optique photonique. [8, 9]

## 1.2 Méthodes d'élaboration

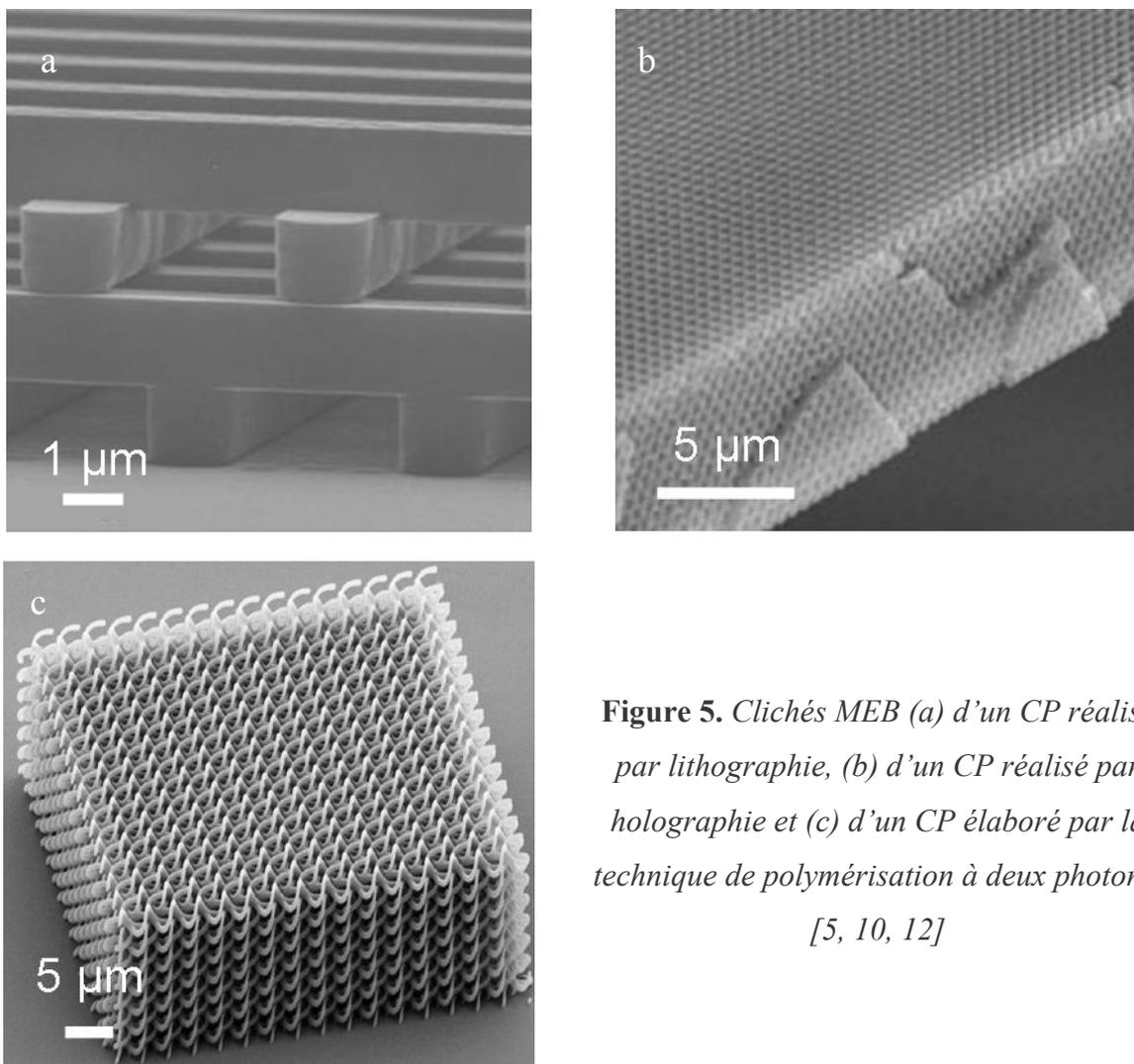
Il existe de nombreuses méthodes dans la littérature pour élaborer les cristaux photoniques. On peut distinguer deux grandes catégories : les méthodes "top-down" basées sur la gravure de structures périodiques à deux ou trois dimensions dans un matériau monolithique et les méthodes "bottom-up" qui reposent sur l'assemblage de particules colloïdales pour construire un matériau périodiquement structuré.

### 1.2.1 Méthodes "top-down"

Ces méthodes d'approche physique consistent à graver dans un matériau brut une structure préalablement définie. Très répandue dans le domaine de la microélectronique, la lithographie permet d'obtenir une structure périodique à deux dimensions. Cette technique se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, un faisceau lumineux irradie un réseau bidimensionnel dans une résine photosensible qui recouvre un substrat (semi-conducteur). Après l'élimination des zones non traitées de la résine à l'aide d'un solvant, un faisceau d'ions grave le substrat à travers le masque de résine. Afin de réaliser une structure à trois dimensions, différentes couches gravées sont empilées les unes sur les autres. Pour illustrer cette technique, la figure 5a montre un exemple de cristal élaboré en structure "tas de bois" [5]. Il s'agit d'un empilement de séries de bâtonnets parallèles orientées perpendiculairement par rapport aux couches voisines. Cette technique nécessite un grand nombre d'étapes pour obtenir des CP 3D et elle est particulièrement onéreuse.

Dans le but de limiter le nombre d'étapes dans l'élaboration de structures complexes, les méthodes d'holographie permettent de réaliser des matériaux dont la périodicité est sub-micrométrique. Plus particulièrement, la lithographie par interférence holographique est répandue. Le principe de cette méthode est d'utiliser l'interférence créée par 4 faisceaux lumineux non coplanaires pour graver la structure périodique 3D dans un bloc de résine photosensible. Grâce à l'utilisation de lasers, cette technique permet de contrôler de façon précise la périodicité et la symétrie de la structure. La figure 5b montre un exemple de CP réalisée par cette technique de lithographie holographique [10].

Il est également possible d'élaborer des CP par une technique ne nécessitant qu'une seule source lumineuse. Il s'agit de l'écriture laser à 3 dimensions qui est basée sur la photopolymérisation à 2 photons d'une résine photosensible [11]. En excitant à une longueur d'onde qui est le double de la longueur d'onde d'excitation, on n'affecte qu'un volume très restreint dans le matériau. La source de lumière est intense (laser) pour compenser l'efficacité faible à 2 photons, brève pour éviter tout phénomène de chauffe et focalisée grâce à un microscope optique. La position du point focal est réglée de façon précise par un système de positionnement nanométrique. Cette technique permet de réaliser des CP présentant une structure périodique relativement complexe comme celui illustré par la figure 5c [12].



**Figure 5.** Clichés MEB (a) d'un CP réalisé par lithographie, (b) d'un CP réalisé par holographie et (c) d'un CP élaboré par la technique de polymérisation à deux photons. [5, 10, 12]

## 1.2.2 Méthodes "bottom-up"

### 1.2.2.1 Les colloïdes

Les colloïdes tiennent leur nom d'un chimiste britannique Thomas Graham qui observa, au 19<sup>ème</sup> siècle, une substance collante (de la fécule de pomme de terre) retenue par une membrane semi-perméable.

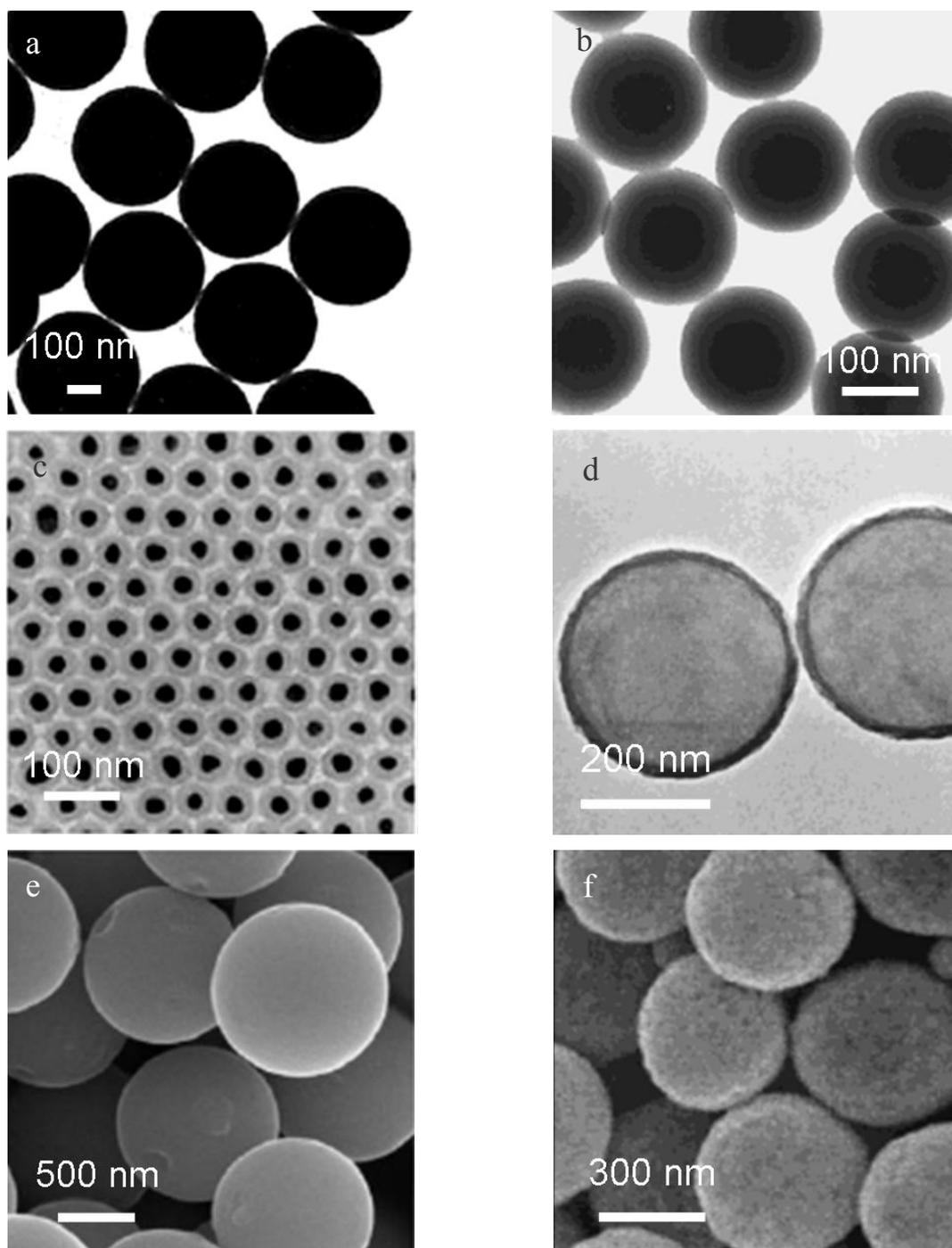
Un colloïde est une particule composée d'un nombre important d'atomes (de nature identique ou non) dont au moins une de ses dimensions est comprise entre quelques nanomètres et quelques micromètres.

Les propriétés des colloïdes (souvent différentes du matériau brut) sont dépendantes de plusieurs paramètres comme la taille, la morphologie, la composition chimique et l'état de surface. De plus, les particules colloïdales sont soumises au mouvement Brownien. De par la minimisation de l'énergie de surface, les particules colloïdales vont tendre à développer des morphologies sphériques.

Tous ces paramètres font des colloïdes une thématique de recherche très importante depuis des décennies. La capacité à produire des colloïdes aux propriétés intrinsèques (diamètre, composition chimique, cristallinité et fonctionnalité de surface) contrôlées a joué un rôle important dans la compréhension de nombreux phénomènes électroniques, optiques, biologiques ou magnétiques.

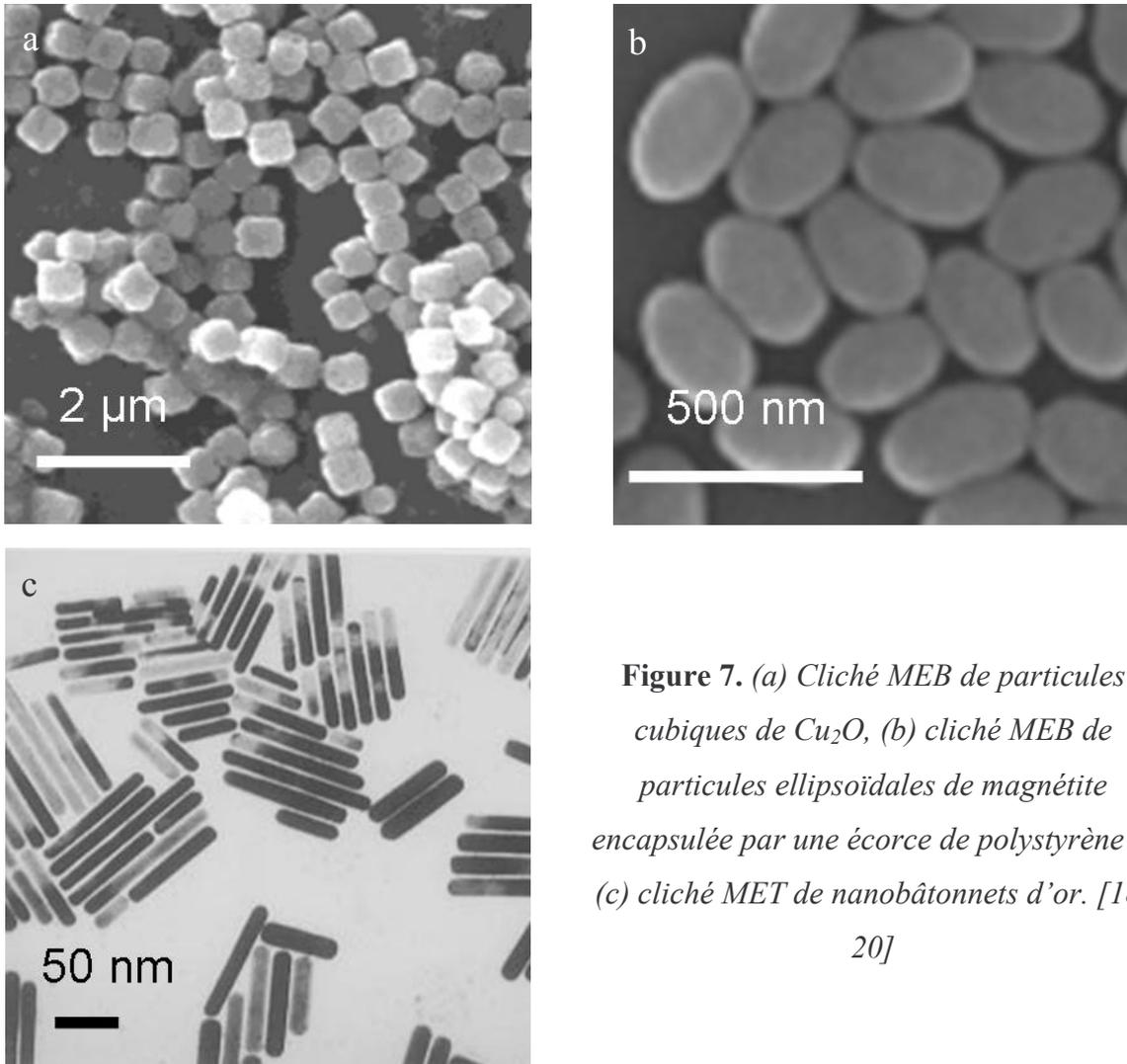
De nombreuses approches chimiques ont été développées pour la production de particules de nature variée et de taille maîtrisée. Parmi les nombreux exemples de la littérature, nous nous limitons qu'à quelques exemples bien connus d'entités colloïdales (voir figure 6). Bien que n'offrant pas un indice de réfraction élevé et donc ne donnant pas lieu à l'apparition d'une BIP complète lorsqu'elle est organisée sous la forme de cristaux mais à la création d'une bande stoppante, la silice colloïdale ( $\text{SiO}_2$ ) a été abondamment étudiée depuis les travaux de Stöber [13] car sa synthèse, simple à mettre en œuvre, permet d'obtenir des objets sphériques, monodisperses et de taille contrôlée comprise entre quelques nanomètres et quelques microns. Nous pouvons également citer les particules organiques tels que les latex de polystyrène (PS) [14]. La recherche de matériaux possédant un indice de réfraction élevé a conduit au développement de synthèse de particules d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [15]. Afin d'obtenir des matériaux possédant des propriétés toujours plus remarquables, des particules

complexes de type cœur@écorce ont été proposées : Au@SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>@Au, PS@TiO<sub>2</sub>... [15-17]



**Figure 6.** Clichés de microscopie électronique à transmission (MET) de (a) particules de silice, (b) de particules de polystyrène, (c) de particules cœur-écorce Au@SiO<sub>2</sub>, (d) de particules creuses de TiO<sub>2</sub> et clichés de MEB (e) de particules de TiO<sub>2</sub> et (f) de particules cœur-écorce SiO<sub>2</sub>@Au. [7, 14-17]

Tous les exemples de la figure 6 sont des particules de forme sphérique. De nombreux types de colloïdes non sphériques ont également pu être synthétisés durant les dix dernières années [18-20]. Quelques exemples sont présentés sur la figure 7.



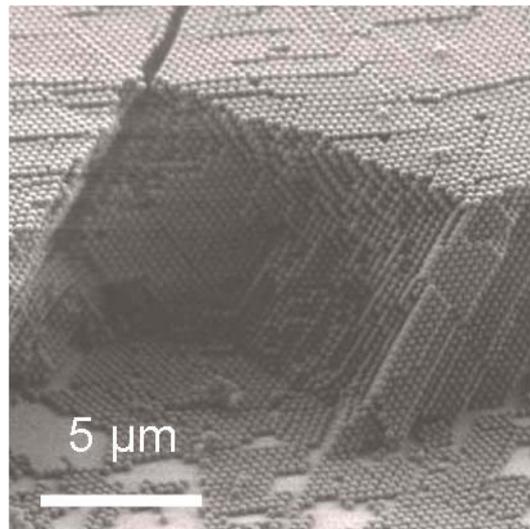
**Figure 7.** (a) Cliché MEB de particules cubiques de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , (b) cliché MEB de particules ellipsoïdales de magnétite encapsulée par une écorce de polystyrène et (c) cliché MET de nanobâtonnets d'or. [18-20]

Pour élaborer des matériaux de bonne qualité, rapidement et de taille convenant à leur étude via l'organisation de particules colloïdales, diverses techniques d'élaboration de cristaux colloïdaux (appelés aussi opales) ont été proposées dans la littérature. Nous allons en présenter quelques-unes.

## 1.2.2.2 Elaboration des cristaux photoniques colloïdaux (CPCs)

La technique la plus simple et la plus naturelle à mettre en œuvre est la sédimentation d'une suspension de colloïdes. La masse de ces derniers doit être suffisamment grande pour sédimenter du fait de la gravité et en suivant la loi de Stokes comme l'ont montré Mayoral *et al* [21].

Expérimentalement, des particules en suspension diluée (environ à 1 % massique) dans un solvant (typiquement de l'eau) sont laissées au repos. De façon spontanée, les objets vont sédimenter et s'empiler, par épitaxie, en réseau cubique face centrée (cfc), structure thermodynamiquement la plus stable (cf figure 8).



**Figure 8.** CPC élaboré par sédimentation de particules de polystyrène. [22]

Si cette méthode est simple, elle est lente. Il faut quelques jours à quelques semaines pour obtenir un matériau. Cette durée est dépendante de la taille et de la densité des particules. Pour des objets trop denses, la vitesse de sédimentation est bien supérieure à la vitesse de cristallisation. Enfin, l'épaisseur finale et l'état de surface du cristal sont difficilement contrôlables.

Une autre méthode relativement simple pour élaborer des CPCs est la méthode par évaporation de solvant. Cette technique de déposition horizontale proposée par Müller *et al.* [23, 24] et développée par Yan *et al.* [25] met en jeu les forces capillaires entre les particules et le solvant s'évaporant. Elle consiste à déposer un petit volume (quelques centaines de

microlitres) d'une suspension de particules sur un substrat (typiquement une lame de microscope en verre), l'épandre soigneusement pour recouvrir la totalité du substrat et laisser évaporer le solvant. La vitesse d'évaporation du solvant doit être inférieure à la vitesse de cristallisation. L'éthanol ou un mélange hydroalcoolique sont de bons candidats pour cette technique. Enfin, en ajustant la concentration de la suspension et le volume en fonction de la surface du substrat, il est possible de contrôler l'épaisseur finale du cristal colloïdal, connaissant la taille et la compacité d'arrangement des particules colloïdales.

Si les deux techniques précédentes utilisent le phénomène de déposition horizontale, la méthode dite "de déposition verticale" est très largement répandue pour réaliser des matériaux de bonne qualité cristalline sur de grands domaines. Cette voie d'élaboration mise au point par Jiang *et al.* [26], consiste à plonger verticalement un substrat dans un récipient contenant une solution colloïdale. Du fait du mouillage du substrat par le solvant, les particules affluent de façon continue vers le ménisque lors de l'évaporation du liquide et s'organisent en réseau hexagonal compact sur le substrat. Le volume de solvant diminuant, le ménisque descend le long du substrat et des billes se déposent de haut en bas sous la forme d'un cristal d'épaisseur relativement homogène (déviations de l'épaisseur d'environ 10 % due à l'augmentation de la concentration au cours du temps).

Comme pour les méthodes précédentes, la vitesse de cristallisation est un paramètre crucial. Par conséquent, la formation de cristaux avec des billes d'un diamètre supérieur à 500 nm (qui sédimentent trop rapidement) est difficile. Pour pallier à ce problème et réduire le temps d'élaboration, certaines équipes ont proposé d'appliquer un gradient de température ou de chauffer la solution colloïdale d'une manière homogène. Ainsi, Vlasov *et al.* [27] ont appliqué un gradient de température (de 80°C en bas à 65°C en haut de la solution) pour favoriser le mouvement de particules de grand diamètre (jusqu'à 850 nm) par convection. En utilisant ce même phénomène, Wong *et al.* ont chauffé uniformément une suspension colloïdale de particules de silice à une température proche du point d'ébullition du solvant [28]. Ils ont ainsi obtenu des matériaux de très bonne qualité cristalline et d'épaisseur homogène.

Mise au point par Jiang *et al.* [29], la réalisation de cristaux colloïdaux par spin-coating est rapide et permet d'obtenir des matériaux d'excellente cristallinité sur une large surface. De plus, l'orientation des cristaux est contrôlable. C'est la seule technique qui offre la possibilité de réaliser des CPCs de structure autre que cfc dont les plans (111) sont parallèles

au substrat. Par exemple, Mihi *et al.* [30] ont observé des cristaux présentant des plans (100) parallèles au substrat.

Les particules sont dispersées dans un mélange de solvants. La tension de vapeur du mélange est abaissée pour qu'il s'évapore de façon suffisamment lente pour laisser les particules s'organiser par cisaillement mais suffisamment rapide pour qu'au bout de quelques minutes, il soit complètement évaporé. En général, les particules sont dispersées dans un mélange eau – éthylène glycol – éthanol. Après dépôt de la goutte sur un substrat hydrophile, celui-ci est mis en rotation pour obtenir le cristal. En jouant sur les différents paramètres possibles (concentration colloïdale, composition du mélange de solvant, vitesse, accélération et durée de rotation), l'épaisseur du cristal est contrôlée. Cependant, cette dernière n'est pas homogène sur toute la surface du substrat.

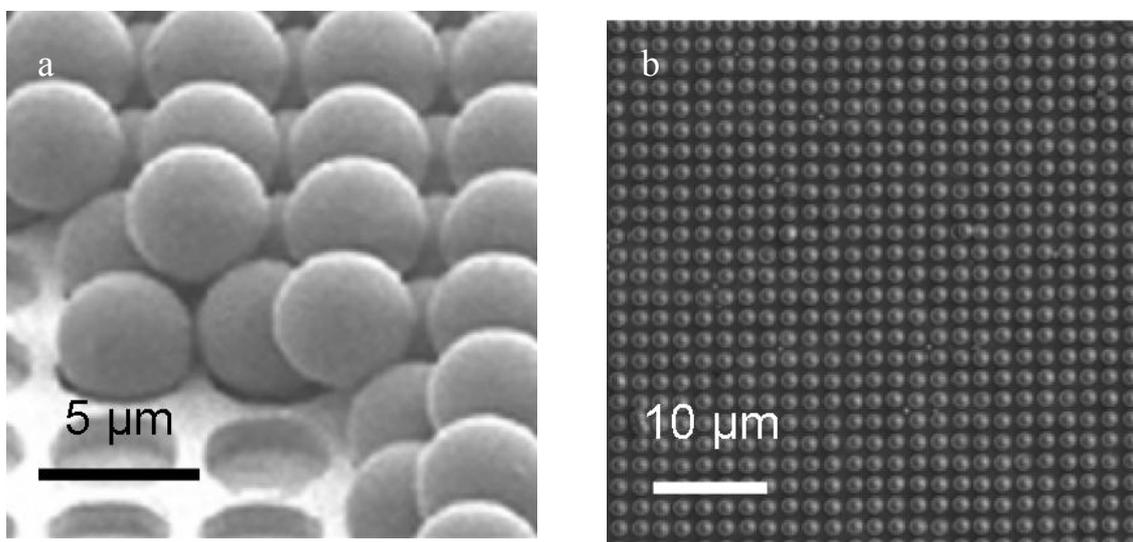
Chacune de ces techniques détaillées ci-dessus présente des avantages et des inconvénients. Une autre méthode de réalisation de matériaux dans des temps raisonnables, de bonne qualité et en utilisant un minimum de suspension de particules dans une gamme importante de diamètre est la technique de Langmuir-Blodgett (LB). Originellement employée pour l'obtention de monocouches de molécules amphiphiles, Tieke *et al.* [31], van Duffel *et al.* [32] et Szekeres *et al.* [33] l'ont détournée pour organiser à l'interface air-eau des particules de silice ou de polymères en film compact à deux dimensions. En répétant l'opération de transfert plusieurs fois, il est possible d'obtenir un cristal photonique colloïdal à 3 dimensions. La technique LB sera détaillée dans le chapitre 2 car la plupart des matériaux étudiés dans cette thèse ont été réalisés par cette voie.

Nous venons d'aborder les techniques d'élaboration de cristaux colloïdaux les plus utilisées. Il en existe de nombreuses autres, comme l'électrophorèse [34], le confinement dans une microcellule [35, 36], la cristallisation par répulsion électrostatique [37]... Toutes ces méthodes permettent d'obtenir des CPCs de particules sphériques monodisperses arrangées en réseau hexagonal. Avec de telles structures, il est difficile d'obtenir des matériaux présentant une bande interdite photonique complète. En effet, ceci n'est possible que pour un contraste d'indice supérieur ou égal à 2,8, condition très difficilement réalisable compte tenu des connaissances actuelles en matière de synthèse de particules colloïdales [38]. Une étude menée par Xia *et al.* [38] a montré qu'une bande interdite peut être élargie ou devenir complète si la structure cristalline du matériau est modifiée, ou si le contraste d'indice des matériaux constitutifs est augmenté, ou si la forme des briques élémentaires est anisotrope.

Dans la prochaine partie, nous allons décrire différents procédés qui ont été développés pour réaliser des cristaux colloïdaux présentant des propriétés optiques améliorées. Nous nous intéresserons à l'élaboration de matériaux présentant une structure cristalline différente de l'arrangement cfc, à l'élaboration de matériaux à partir de particules de forme anisotrope, à l'élaboration de cristaux présentant un contraste d'indice élevé et enfin à l'insertion de défauts dans les cristaux colloïdaux.

### 1.2.3 Modifications de la structure des cristaux photoniques colloïdaux

Pour modifier la structure des CPCs (orientation et symétrie), certaines équipes ont utilisé des substrats préalablement structurés par lithographie. Des réseaux de trous ont été gravés pour forcer les sphères à s'organiser selon des directions et des arrangements qu'elles n'adoptent pas spontanément. Ils ont couplé l'utilisation de substrats structurés avec des techniques d'assemblage comme la sédimentation (figure 9a) [39], la technique Langmuir-Blodgett (figure 9b) [40] ou l'électrophorèse [41], pour obtenir par exemple des réseaux cubique centré (cc) [41, 42].

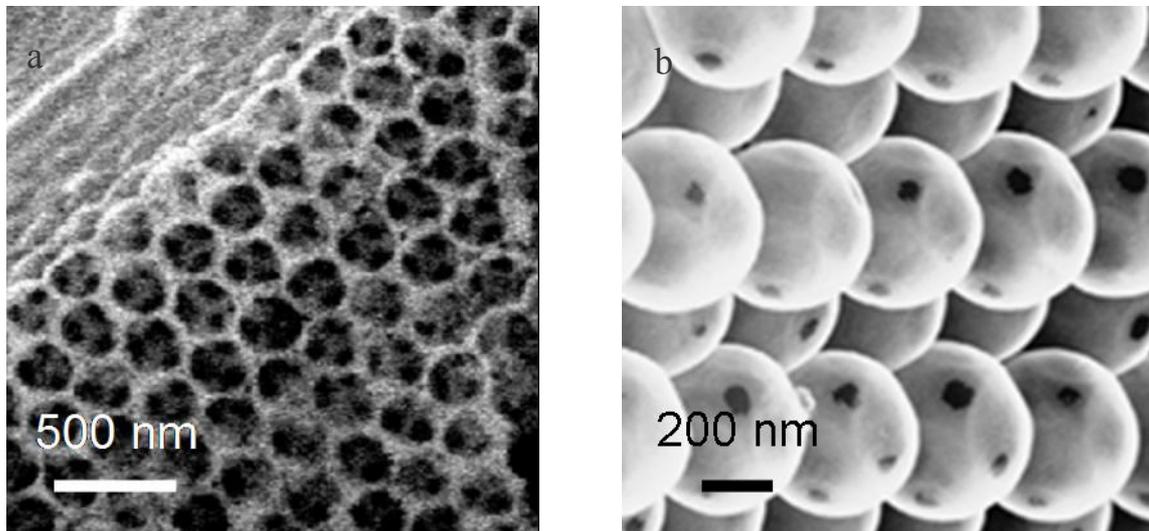


**Figure 9.** CPCs assemblés par (a) sédimentation et (b) la technique de Langmuir-Blodgett sur un substrat structuré. [40, 42]

Les CPCs les plus étudiés sont généralement des matériaux élaborés à partir de particules monodisperses de silice ou de polymère, celles-ci étant obtenues par des voies de

synthèse simples. Pourtant leur indice de réfraction est faible ( $n_{\text{silice}} = 1,43$ ). Pour augmenter le contraste d'indice de réfraction d'un cristal colloïdal, ne pouvant pas modifier celui de l'air ( $n_{\text{air}} = 1$ ), certaines équipes ont organisé des particules sphériques de différents semi-conducteurs :  $\text{TiO}_2$  [14], Si [43]. Ces matériaux d'indice élevé (respectivement 2,6 et 3,5) ouvrent la voie à l'élaboration d'opales présentant une bande interdite plus large.

Le contraste d'indice étant pondéré par le taux de remplissage des billes (environ 74 % pour un cristal organisé en réseau hexagonal compact), une alternative simple pour l'augmenter est d'inverser les matériaux. Il s'agit de réaliser l'empreinte négative du cristal. On obtient une structure appelée opale inverse, constituée de sphères d'air organisées au sein d'un matériau "hôte". Nous pouvons voir ce type de structure sur la figure 10.



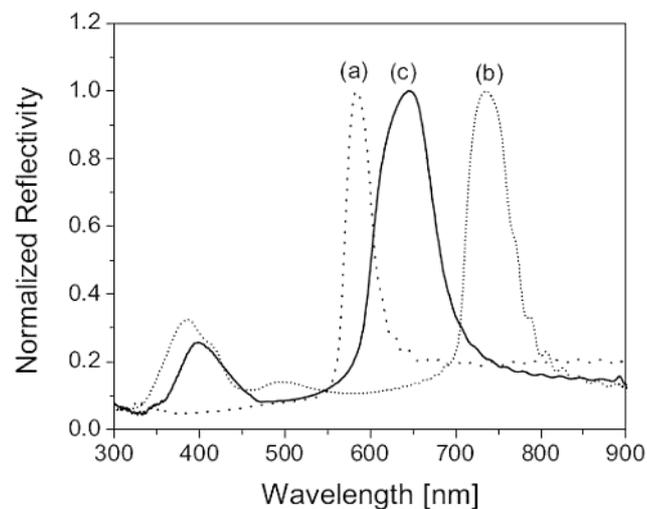
**Figure 10.** Opales inverses de (a)  $\text{SnS}_2$  et (b)  $\text{TiO}_2$ . [24, 44]

Il existe de nombreuses méthodes pour réaliser des opales inverses mais le principe reste le même : utiliser le squelette d'un cristal colloïdal pour obtenir un matériau poreux dont les pores ont une taille voisine à celle des particules utilisées. La plupart des équipes de recherche utilisent l'infiltration de l'opale par un précurseur liquide de type monomère ou oxyde métallique en solution qui est ensuite polymérisé ou condensé. Mentionnons à titre d'exemple les travaux de deux équipes qui ont utilisé des précurseurs sous forme gazeuse. Müller *et al.* ont ainsi réalisé une opale inverse de sulfure d'étain ( $\text{SnS}_2$ ) qui est un semi-conducteur possédant un indice élevé ( $n_{\text{SnS}_2} = 3,2$ ) [24]. Une opale de particules colloïdales de poly(méthylméthacrylate) (PMMA) a tout d'abord été assemblée par sédimentation. Les auteurs l'ont ensuite exposée à des vapeurs de  $\text{SnCl}_4$  et  $\text{H}_2\text{S}$  pour infiltrer l'ensemble du CPC.

Ces deux composés réagissent entre eux pour former le sulfure d'étain qui remplit la totalité des vides du cristal. Un lavage au THF est effectué pour éliminer les sphères de PMMA. La structure ainsi obtenue est présentée figure 10a.

Summers *et al.* ont quant à eux utilisé la technique de dépôt par couche atomique (ALD) pour former une opale inverse de  $\text{TiO}_2$  [44]. Généralement, l'ALD est utilisée en microélectronique pour le dépôt de nitrures ou de métaux pour réaliser certaines pièces dans les microsystèmes (comme des électrodes ou des connections). Le principe de l'ALD est de pulvériser de façon brève (de l'ordre de la seconde) différents précurseurs qui vont réagir chimiquement entre eux. Le principal avantage de l'ALD est le contrôle de l'épaisseur du matériau formé à 0,5 Å près mais c'est une méthode lente. Summers *et al.* ont vaporisé alternativement du tétrachlorure de titane et de l'eau pour faire croître cycle par cycle l'oxyde de titane au sein d'une opale constituée de particules de silice. Celles-ci sont ensuite éliminées par traitement à l'acide fluorhydrique (HF). On peut voir sur la figure 10b la couche mince d'oxyde de titane qui a été déposée. Du fait de cette faible épaisseur de  $\text{TiO}_2$ , le CPC peut être considéré comme un assemblage de sphères creuses de  $\text{TiO}_2$ .

Comme on peut le voir sur la figure 11, l'augmentation du contraste d'indice engendrée par l'infiltration de  $\text{TiO}_2$  induit un décalage de la bande stoppante vers les grandes longueurs d'onde.

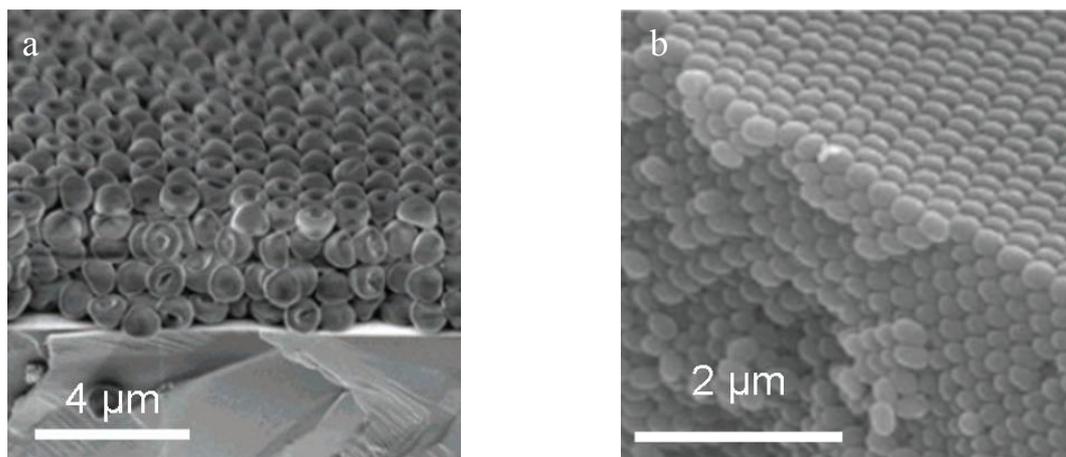


**Figure 11.** Spectres normalisés de réflectance d'une opale (a) de  $\text{SiO}_2$ , (b) de  $\text{SiO}_2$  infiltrée par du  $\text{TiO}_2$  et (c) d'une opale inverse de  $\text{TiO}_2$  [44]

#### 1.2.4 Cristaux photoniques colloïdaux élaborés à partir de particules anisotropes

Peu de travaux traitant de la réalisation de cristaux colloïdaux à partir de particules non sphériques existent, du fait de leur tendance à former des structures désordonnées. Hosein *et al.* [45] ont montré que des particules en forme de chapeaux de champignon (sphères invaginées) pouvaient s'auto-assembler par convection (figure 12a). Ils expliquent que l'arrangement obtenu résulte d'une action de confinement au sein du ménisque, qui favorise une orientation des particules parallèle au substrat. On peut tout de même remarquer l'arrangement aléatoire des têtes de particules qui, d'après les auteurs, n'affecte pas l'arrangement général du cristal.

Pour obtenir un matériau complètement périodique et homogène, Ding *et al.* [19] ont appliqué une force extérieure pour orienter des particules anisotropes. Ils ont construit un CPC de particules ellipsoïdales d'oxyde de fer ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) encapsulées par une écorce de silice en utilisant la technique de déposition verticale couplée à l'application d'un champ magnétique pour imposer l'orientation des ellipses. Les cristaux obtenus (visibles sur la figure 12b) présentent une structure hexagonale compacte.



**Figure 12.** Opale de particules anisotropes en forme (a) de chapeau de champignon et (b) d'ellipsoïdes. [19, 45]

Velikov *et al.* [46] ont quant à eux réalisé un cristal colloïdal d'ellipsoïdes de même structure que celui de Ding *et al.* via l'irradiation d'un arrangement de sphères de silice à l'aide d'un faisceau d'ions.

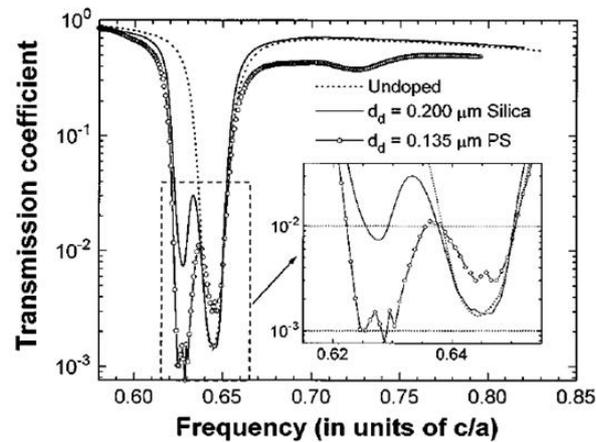
D'autres équipes ont également obtenu des CPCs de particules anisotropes en appliquant une contrainte mécanique sur des CPCs de sphères de polymères préalablement assemblées, à une température supérieure à leur température de transition vitreuse [47, 48].

### 1.2.5 Insertion de défauts

Pour de nombreuses applications, l'incorporation de défauts extrinsèques au sein de la structure d'un CP est requise. Ainsi, de la même façon que l'on dope les semi-conducteurs, l'introduction de défauts mène à la création d'états permis, qui se traduit par l'apparition d'une bande passante au sein de la bande interdite photonique. Du fait de la multitude d'applications de ces CP modifiés (guide d'onde, filtre optique, laser à bas seuil...), de nombreuses méthodes d'incorporation de défauts ont été mises au point. Nous allons citer quelques exemples de travaux dédiés à l'incorporation de défauts ponctuels, linéaires et planaires au sein de CPs.

#### 1.2.5.1 Défauts ponctuels

Pradhan *et al.* [49] ont mené une étude portant sur le placement aléatoire de défauts ponctuels dans un cristal. Les auteurs ont dopé une suspension de particules colloïdales de polystyrène avec des particules de taille et de nature chimique différente. Un mode de défaut au sein de la bande interdite est créé (cf figure 13), dont la position et l'intensité dépendent du volume et de l'indice de réfraction des impuretés.



**Figure 13.** Spectres proche infrarouge d'un CPC élaboré à partir de particules de polystyrène (courbe en pointillés) et d'un CPC similaire dopé avec des particules de silice de taille supérieure (courbe continue) ou avec des particules de polystyrène de taille inférieure (cercles). [49]

#### 1.2.5.2 Défauts linéaires

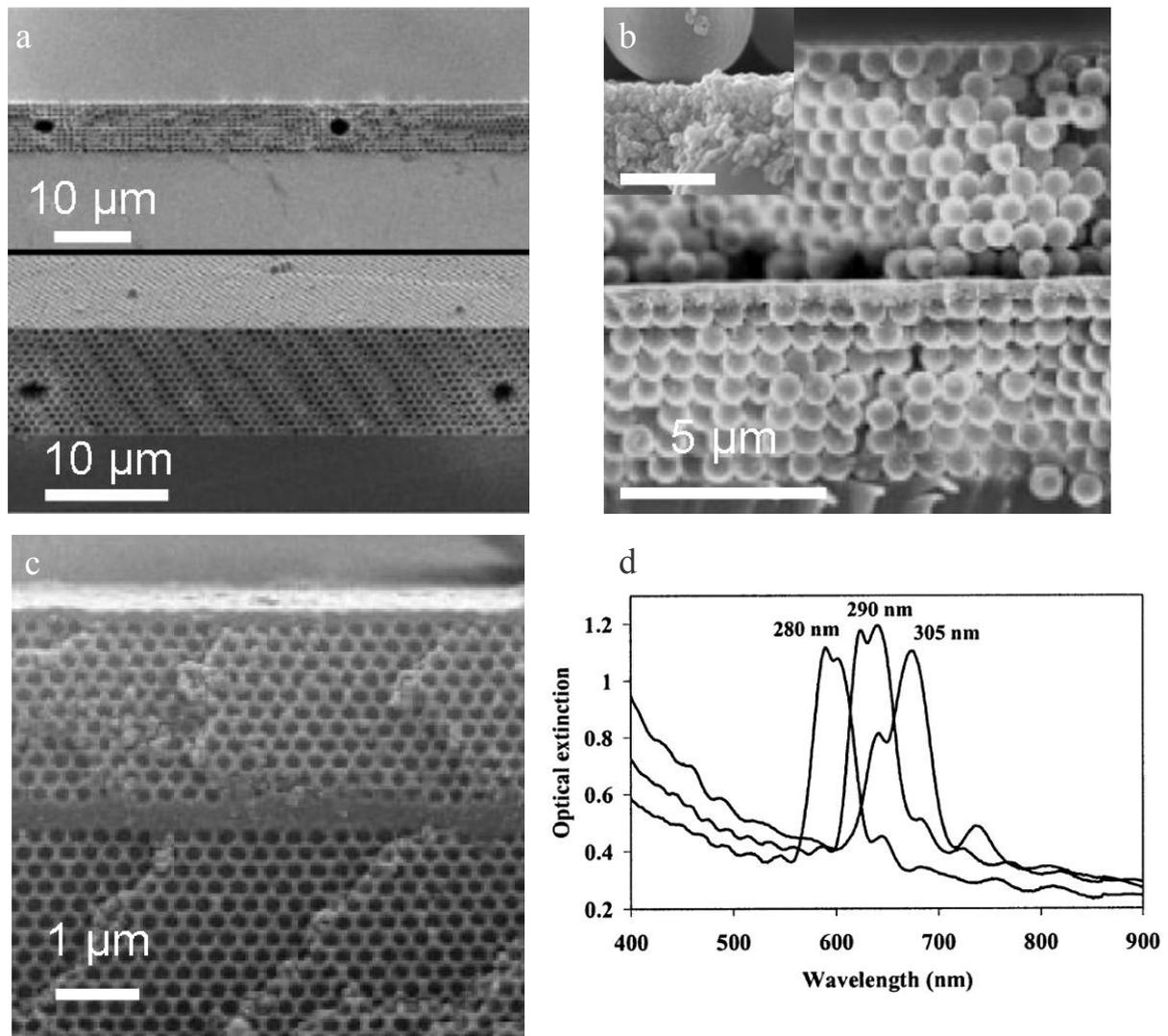
Norris *et al.* ont réalisé des travaux sur l'insertion de défauts linéaires en utilisant la technique de polymérisation à deux photons [50]. Ils ont polymérisé localement une résine photosensible préalablement infiltrée au sein d'une opale. Après élimination de la matière non polymérisée, l'opale est infiltrée de silicium par déposition chimique en phase vapeur (CVD) et le squelette initial est évacué par traitement chimique. Ils ont obtenu une opale inverse de silicium présentant des lignes de défauts parfaitement contrôlées (figure 14a).

#### 1.2.5.3 Défauts planaires

Le "spin-coating" est une technique permettant l'incorporation de défauts planaires dans une opale. Pozas *et al.* ont ainsi déposé par cette technique une dispersion de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  à la surface d'un CPC de silice et recouvert le tout d'un autre CPC de silice (figure 14b) [51]. La taille des nanoparticules utilisées comme défauts doit être adaptée pour éviter toute pénétration dans les interstices du cristal "hôte".

De nombreux groupes de recherche ont utilisé le procédé CVD pour insérer un défaut planaire au sein d'une opale inverse. A titre d'exemple, citons les travaux de Tetreault *et al.*,

qui ont infiltré de la silice par CVD dans une opale de sphères de polystyrène préalablement assemblée par évaporation verticale [52]. Une couche plane de silice est créée, puis une seconde opale est déposée et est, à son tour, infiltrée de silice, toujours par CVD. Enfin, le réseau de polymère est éliminé par dissolution dans un solvant pour donner le matériau représenté sur la figure 14c.



**Figure 14.** Clichés MEB (a) d'une opale inverse comprenant des défauts linéaires (b) d'une couche de défaut planaire entre deux CPCs (encart : détail de la couche de défaut, barre d'échelle : 100 nm) et (c) d'une couche de défaut planaire entre deux opales inverses. d) Spectres d'extinction de CPCs réalisés à partir de sphère de silice de 280, 290, et 305 nm de diamètre et contenant une couche de défaut constituée de particules de silice de 415 nm de diamètre. [50-53]

L'équipe du professeur Clays a déposé, grâce à la technique Langmuir-Blodgett, une monocouche de particules sphériques entre deux cristaux colloïdaux composés de particules de diamètre plus petit élaborés par évaporation contrôlée [53]. Les spectres d'extinction des matériaux obtenus présentent une bande passante au sein de la bande stoppante. En modifiant la taille des billes de la structure "hôte", les auteurs ont montré que la position du mode de défaut au sein de la bande stoppante pouvait être ajustée (voir figure 14d). Nous reviendrons sur ce résultat plus en détails dans le chapitre 2.

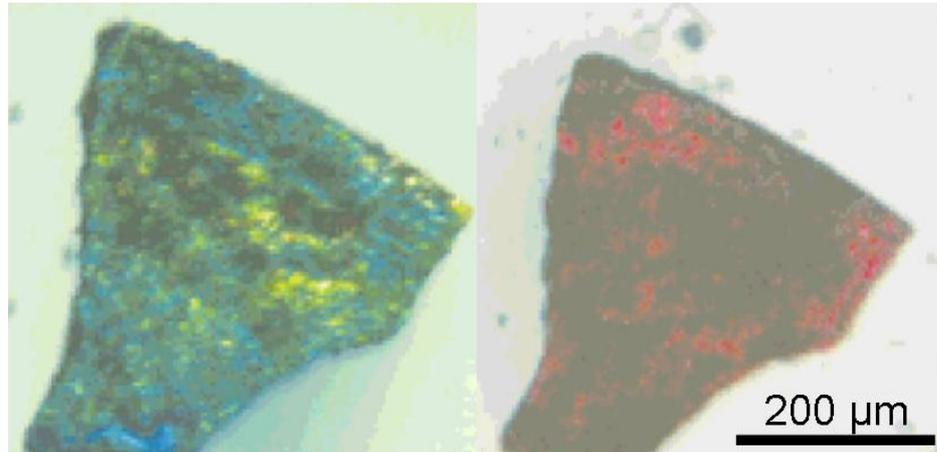
## 2. Cristaux photoniques aux propriétés optiques réversibles

De nombreuses approches de réalisation de CPs aux propriétés optiques réversibles ont été proposées. Des modulations de la bande stoppante d'un CP (position, intensité, largeur) sont possibles si certains paramètres sont modifiés : le contraste d'indice de réfraction, la périodicité ou la forme des briques, par exemple. Nous allons maintenant détailler quelques travaux dans lesquels les auteurs font varier ces paramètres pour obtenir des CPs présentant des propriétés optiques réversibles.

### 2.1 Modification par ajout de solvant

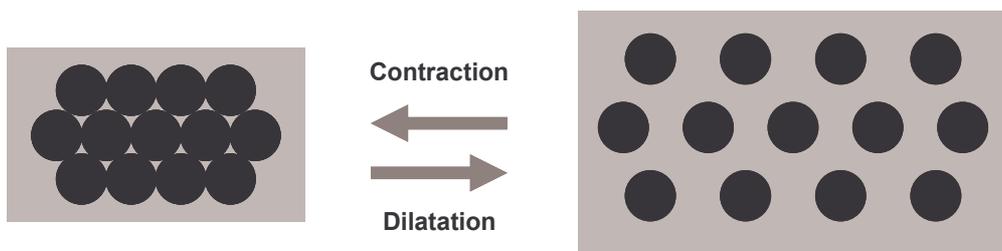
Une approche simple pour modifier les propriétés optiques d'un cristal photonique est de l'infiltrer de solvant dont l'indice de réfraction diffère de celui de l'air. Bogomolov *et al.* [54] ont ainsi étudié les changements de couleurs d'une opale de silice induits par l'infiltration de différents solvants. L'équipe du professeur Stein a étudié ces mêmes effets sur des opales inverses de silice. Une fois le solvant infiltré, un changement de couleur a lieu comme on peut le voir sur la figure 15. Celui-ci est dû à la modification du contraste d'indice du cristal. La position de la bande stoppante est déplacée vers les grandes longueurs d'onde lorsque la valeur de l'indice des solvants ( $n_{\text{solvant}}$ ) augmente. En effet la longueur d'onde du maximum de la bande stoppante est fonction de l'indice de réfraction effectif ( $n_{\text{eff}}$ ) d'après la loi de Bragg-Snell :  $\lambda = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot D \cdot \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\alpha}$

où  $n_{\text{eff}} = \sqrt{\phi n_{\text{solvant}}^2 + (1-\phi)n_{\text{opale inverse}}^2}$ ,  $D$  est le diamètre des briques élémentaires,  $\alpha$  est l'angle de mesure,  $n_{\text{opale inverse}}$  est l'indice de réfraction du matériau constitutif de l'opale inverse et  $\phi$  est la fraction volumique de pores. Stein *et al.* [55] ont ainsi observé une forte corrélation linéaire entre  $\lambda$  et  $n_{\text{solvant}}$ .



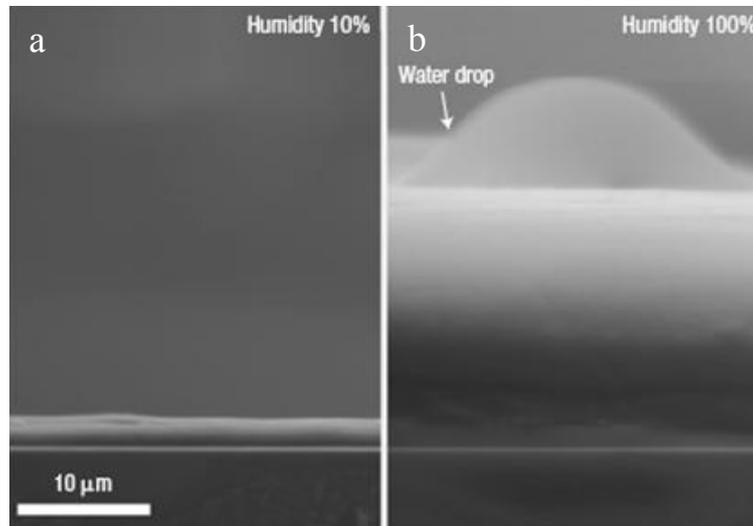
**Figure 15.** Clichés de microscopie optique d'une opale inverse de silice avant et après infiltration d'eau. [55]

Fudouzi *et al.* ont pour leur part étudié l'influence de l'ajout d'un solvant sur des opales de polystyrène imprégnées d'une matrice de poly(diméthylsiloxane) (PDMS) [56]. Lorsque le PDMS est gonflé par un solvant, il se dilate. Inversement, lors de l'évaporation du solvant, le PDMS se contracte. Ainsi à l'état sec, les billes sont en contact avec leurs voisines mais en présence de solvant, la distance les séparant augmente et elles se trouvent isolées (figure 16). Dans ce cas, même si un changement d'indice a lieu, c'est principalement la modification du paramètre de maille du réseau qui provoque le déplacement de la bande stoppante, induisant le changement de couleur du matériau.



**Figure 16.** Schéma expliquant le phénomène de dilatation d'une opale imprégnée de PDMS gonflé par un solvant. [56]

Dans les deux cas précédents, le déplacement de la bande stoppante observé ne correspond qu'à moins de 50 % de la valeur de sa longueur d'onde initiale. Kang *et al.* [57] ont quant à eux réalisé un cristal photonique 1D dont la bande stoppante subit un déplacement de plus de 500 %. Ils ont élaboré un cristal par alternance de couches de polymère non gonflable et d'un gel de polyélectrolytes gonflable par un solvant. En mettant en contact le CP avec un solvant aqueux, l'espacement entre les feuillets non gonflables augmente. Ce gonflement est observable sur le cliché de MEB environnemental de la figure 17. L'épaisseur du film augmente sensiblement pour des taux d'humidité supérieur à 70 % (de 3 à 19  $\mu\text{m}$  environ). Du fait de l'accroissement de la périodicité du cristal, la position du maximum de la bande stoppante passe de 360 à 1600 nm.

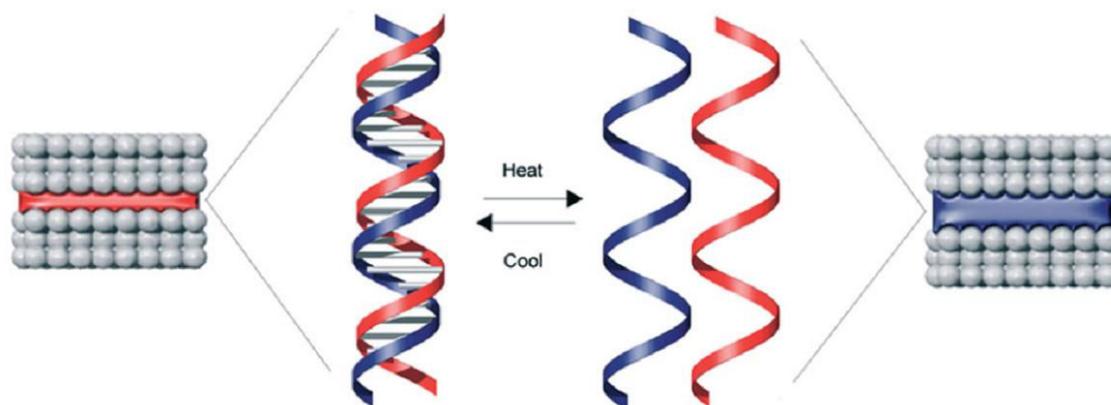


**Figure 17.** Cliché MEB d'un CP 1D composé de couches de polymère et de gel de polyélectrolytes à l'état sec (a) et à l'état hydraté (b). [57]

## 2.2 Modification thermostimulée

Fleischhaker *et al.* ont réalisé une opale dont la bande passante est modifiable réversiblement [58], en incorporant une fine couche de polymère qui s'isomérisse sous l'effet de la température (ou d'irradiation UV) au sein d'une opale de silice. Plus le temps d'exposition au stimulus est grand et plus la position du minimum de la bande passante se déplace vers les grandes énergies, traduisant la diminution de l'épaisseur de la couche de défaut et la diminution de la valeur de l'indice de réfraction effectif de l'opale lors de

l'isomérisation. Fleischhaker *et al.* [59] ont également inséré au sein d'un cristal de silice une couche de défaut constituée d'un mélange de polymère isomérisable et d'ADN, qui peut changer de conformation en fonction de la température. Au-delà de 80°C, l'ADN se dénature, c'est-à-dire que les deux brins le constituant se séparent, provoquant une dilatation de la couche de défaut (figure 18).

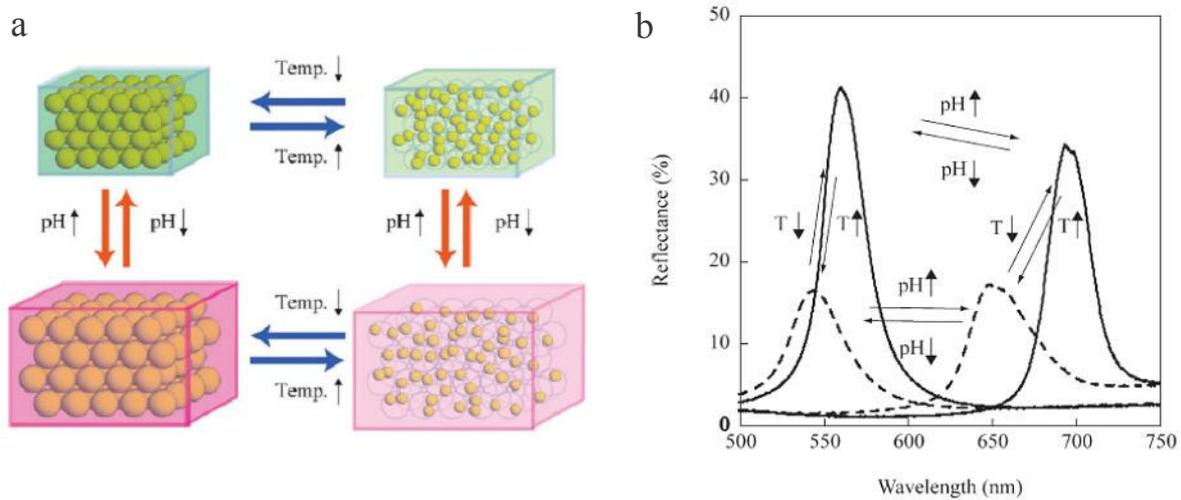


**Figure 18.** Schéma présentant l'effet de la dénaturation de l'ADN causée par une élévation de température, provoquant la dilatation du défaut planaire. [59]

Un hydrogel à base de poly(N-isopropylacrylamide) (pNIPAM) est un matériau dont l'état de gonflement est modifiable avec la température. En milieu aqueux, à température ambiante, l'hydrogel est gonflé d'eau (hydraté) mais dès que la température dépasse 32°C (température critique basse de solution, LCST) du pNIPAM, il se déshydrate et se contracte. Asher *et al.* [37] ont imprégné une opale de particules de polystyrène avec un hydrogel de ce type et ont observé la transition entre états gonflé et déshydraté en faisant varier la température. Lors du passage de l'état hydraté à l'état sec, la bande stoppante se déplace vers les petites longueurs d'onde, traduisant la diminution de la périodicité du CP.

Certains hydrogels sont également connus pour leur sensibilité au pH. Lee et Braun [60] ont fabriqué une opale inverse d'hydrogel de poly(2-hydroxyethylmethacrylate) (pHEMA) et de poly(acide acrylique) (pAA). En augmentant le pH, le gel se gonfle et l'espacement entre les cavités remplies de solvant croît. En combinant des hydrogels sensibles au pH et à la température, Honda *et al.* ont élaboré un matériau doublement stimuable [61]. Les auteurs ont infiltré une opale de silice avec un hydrogel sensible au pH (pHEMA, pAA). Ils ont éliminé la silice puis infiltré l'opale inverse de pNIPAM. Le matériau obtenu est donc un arrangement de sphères de pNIPAM (sensibles à la température) enrobées par une matrice de p(HEMA) / p(AA) (sensible au pH). Quand le milieu est chauffé, les particules de

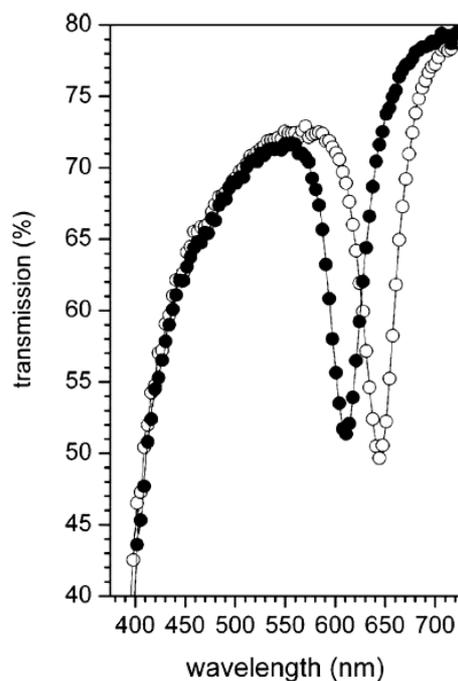
pNIPAM se dilatent et quand le pH augmente, l'hydrogel se gonfle. Ce matériau complexe possède donc quatre états différents (figure 19a) qui sont caractérisés chacun par une bande stoppante différente (figure 19b).



**Figure 19.** Schéma (a) et spectres de réflectance (b) d'une opale de particules de pNIPAM enrobées par une matrice de p(HEMA) / p(AA). [61]

### 2.3 Modification par déformation mécanique

Foulger *et al.* ont étudié les modifications des propriétés optiques de cristaux de particules de polystyrène enrobées par un hydrogel de poly(éthylène glycol) possédant des fonctions méthacrylate sous l'action d'une force mécanique [62]. En comprimant un échantillon, réduisant son épaisseur de 5,3 %, ils ont mesuré un déplacement de la bande stoppante de 34 nm vers les grandes énergies dû, comme nous l'avons déjà expliqué, à une diminution de l'espacement entre les billes (figure 20). En supprimant la contrainte, le matériau reprend sa forme initiale et on observe un retour à la position initiale de la bande stoppante.



**Figure 20.** Spectres de transmission d'un CPC de particules de polystyrène enrobées par un hydrogel de poly(éthylène glycol) avant (cercles blancs) et après (cercles noirs) compression.

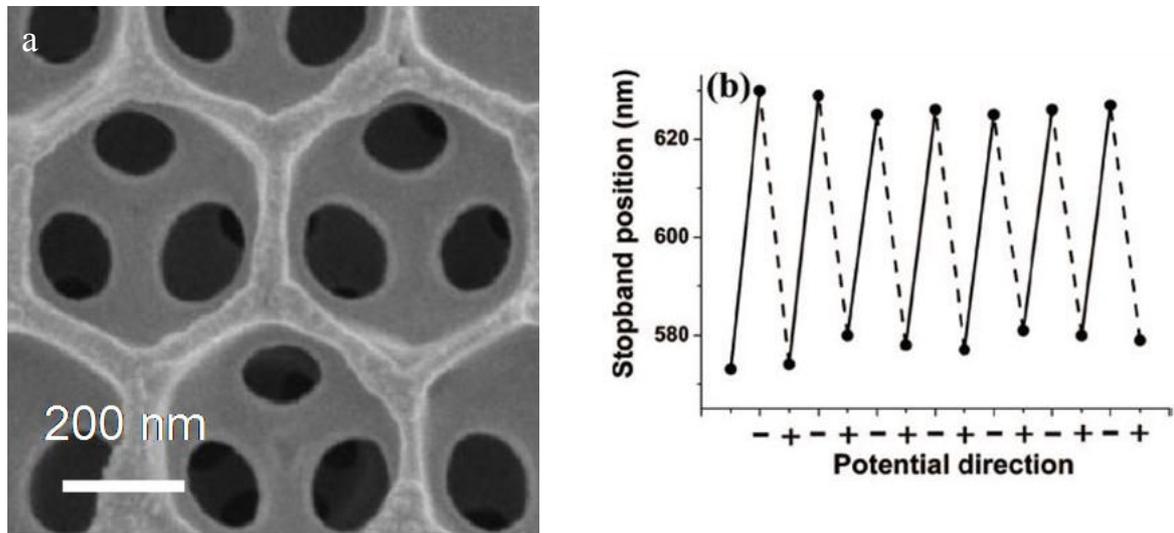
[62]

## 2.4 Modification par stimulus électrique

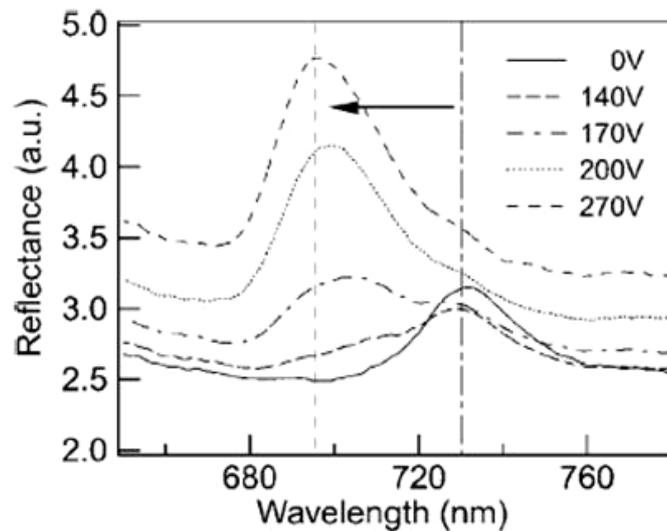
Arsenault *et al.* [63] ont élaboré une opale de silice qu'ils ont infiltrée d'une matrice de polymère électrosensible : le polyferrocenylsilane (pFS). Il est connu que l'état d'oxydation de ce polymère peut être réversiblement modifié par voie électrochimique en solution. De plus, un gel de polyélectrolytes est ajouté pour compenser les pertes électroniques. Lorsqu'un potentiel oxydatif est appliqué au CPC, les électrons du pFS sont expulsés et les anions du gel se propagent dans le polymère pour neutraliser les charges. Cet afflux d'anions provoque le gonflement de l'opale et donc le déplacement de la bande stoppante vers les grandes longueurs d'onde.

Xu *et al.* [64] ont quant à eux employé le polypyrrole (polymère électrosensible) pour former une opale inverse (figure 21a). Le polypyrrole a été électrodéposé au sein d'une opale de particules de polymère qui a été éliminée par exposition au THF. La position de la bande stoppante de l'opale inverse se situe à 626 nm lorsque le polypyrrole est dans son état neutre et se déplace à 576 nm quand le polymère est à l'état oxydé. Ce déplacement est dû à un accroissement du volume et de l'indice de réfraction du polypyrrole lors de son oxydation, lié

à l'insertion d'ions  $\text{Li}^+$  provenant de la solution électrolytique. Le matériau présente une stabilité sur une dizaine de cycles d'oxydation / réduction (figure 21b).



**Figure 21.** (a) Cliché de MEB d'une opale inverse de polypyrrole et (b) variation de la position de la bande stoppante de l'opale inverse en fonction du signe du potentiel appliqué. [64]



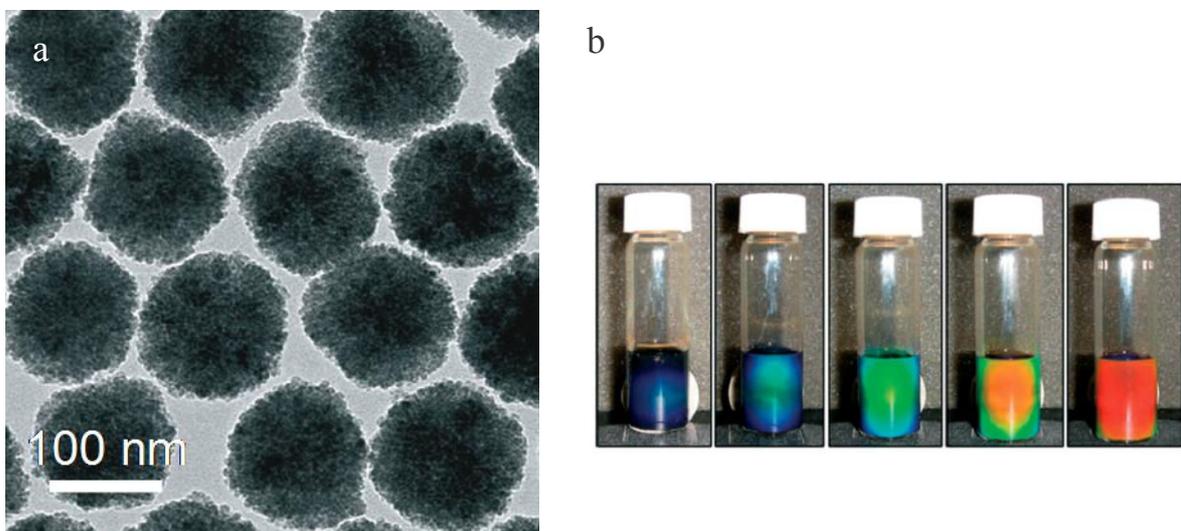
**Figure 22.** Spectres de réflectance d'une opale inverse infiltrée de 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl pour différentes valeurs de potentiel électrique appliqué. [65]

Certains cristaux liquides thermotropes ont la propriété de s'aligner sous l'effet d'une élévation de température ou l'application d'un champ électrique. Ozaki *et al.* [65] ont infiltré une opale inverse de polymère avec des molécules d'un cristal liquide nématique, le 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl. A l'état initial, sans stimulus, l'indice de réfraction est moyenné macroscopiquement compte tenu du fait que les molécules de cristal liquide sont dans un état

isotrope. Lorsqu'un potentiel électrique est appliqué, les molécules de cristal liquide commencent à s'aligner, entraînant une diminution de l'indice de réfraction effectif du matériau. Quand le potentiel électrique augmente, l'indice diminue et la position de la bande stoppante se décale vers les petites longueurs d'onde comme nous pouvons le voir sur la figure 22.

## 2.5 Modification par stimulus magnétique

Certaines équipes ont pour leur part élaboré des CPCs à partir de matériaux sensibles à un champ magnétique. Ge *et al.* [66] ont ainsi synthétisé des particules de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), représentées sur la figure 23a, pour élaborer des cristaux colloïdaux en solution. En approchant de façon contrôlée un aimant, les auteurs ont observé un changement progressif de la réponse optique du CP (figure 23b). Plus l'aimant est proche des particules, plus la position de la bande stoppante se déplace vers les grandes énergies. En éloignant le champ, la bande stoppante reprend sa position initiale.



**Figure 23.** (a) Cliché MET de particules de magnétite et (b) photographies du CPC élaboré à partir de ces particules, soumis au champ magnétique d'un aimant placé à différentes distances. [66]

Les cristaux photoniques ont donc la propriété de filtrer la lumière, ceci grâce à la présence d'une bande interdite photonique. L'existence, la position et l'intensité de cette dernière sont déterminées par les caractéristiques des CPs (dimensionnalité, contraste d'indice, forme des briques élémentaires...). En employant des matériaux stimulables lors de l'élaboration des cristaux, nous venons de voir qu'il est possible de moduler réversiblement les propriétés optiques des CPs.

Dans la partie qui va suivre, nous allons nous attacher à montrer que les cristaux photoniques peuvent permettre de confiner et de contrôler l'émission spontanée de sources de lumière incorporées au sein même de leur structure, en détaillant quelques exemples extraits de la littérature.

### **3. Insertion de sources lumineuses dans les cristaux photoniques**

#### **3.1 Notions, définitions**

La luminescence est définie comme étant l'émission de photons dans l'ultraviolet, le visible ou l'infrarouge provenant d'états excités électroniquement. Le terme luminescence vient du latin *lumen* (= lumière) et a été introduit pour la première fois par le physicien E. Wiedemann en 1888. Il décrit les phénomènes de lumière qui ne sont pas dus à une augmentation de la température. La luminescence est ainsi mise en opposition à l'incandescence.

Il existe différentes sortes de composés luminescents. Ils peuvent être regroupés en trois familles. D'une part, les composés organiques, comme les molécules présentant des cycles aromatiques (naphtalène, pyrène...), les fluorescéines, les rhodamines, les coumarines et les aminoacides (tryptophanes, phénylalanine...). D'autre part, les composés inorganiques avec les ions de la famille des terres rares ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ...), les verres dopés aux atomes métalliques (Nd, Mn, Cu, Ag...) et les nanocristaux (ZnS, CdSe, GaS...). Et, enfin, les composés organométalliques avec les complexes de ruthénium ( $\text{Ru}(\text{biPy})_3$ ), les complexes d'ions terres rares...

La luminescence est un terme général qualifiant l'émission de lumière qui regroupe différents phénomènes générés par des excitations différentes. Le tableau ci-dessous dresse une liste des types de luminescence que l'on peut rencontrer.

Type de luminescence	Excitation	Exemples
Photoluminescence	Absorption de lumière (photons)	<i>Calcite</i>
Radioluminescence	Radiation ionisante (rayons X, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )	<i>Radium</i>
Cathodoluminescence	Faisceau d'électrons	<i>Ecran cathodique</i>
Electroluminescence	Champ électrique	<i>Diode électroluminescentes (LED)</i>
Thermoluminescence	Echauffement	<i>Quartz</i>
Chimiluminescence	Réaction chimique	<i>Oxydo-réduction du luminol par l'eau oxygénée</i>
Bioluminescence	Processus biochimique	<i>Vers luisants</i>
Triboluminescence	Forces mécaniques et électrostatiques	<i>Diamants</i>
Sonoluminescence	Ultrasons	<i>Bulles d'air dans un liquide</i>

La photoluminescence est l'émission spontanée d'un photon due à une excitation électronique. Cette excitation est provoquée par l'absorption d'un photon  $h\nu$ . Pour comprendre clairement le processus d'absorption et d'émission de lumière, Jablonski proposa une illustration simplifiée sous forme d'un diagramme qui porte désormais son nom [67].

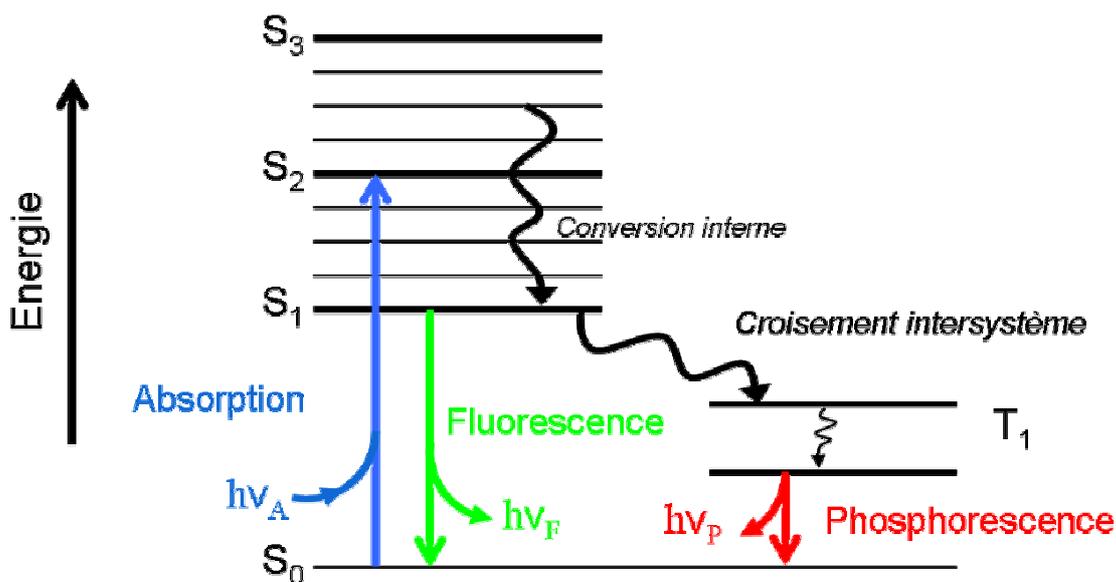
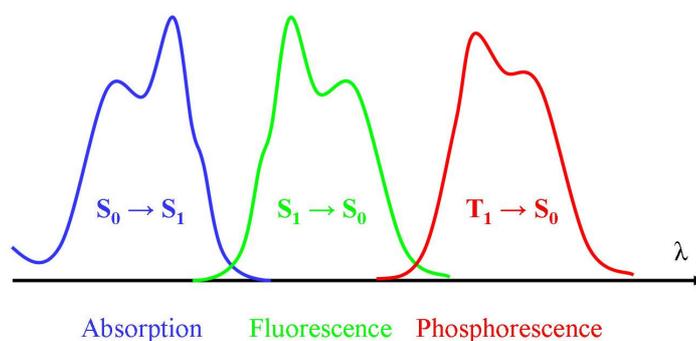


Diagramme de Jablonski

L'état fondamental et les premier, second et troisième états électroniques sont illustrés sur le diagramme ( $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  respectivement). Pour chaque niveau d'énergie, existent des niveaux d'énergie vibrationnels (seuls ceux des états  $S_1$  et  $S_2$  sont montrés). Les transitions entre les niveaux sont représentées par des flèches verticales car l'absorption de lumière est considérée comme instantanée ( $\sim 10^{-15}$  sec). Ce temps court correspond au principe de Franck-Condon qui stipule "qu'une transition électronique est plus susceptible de se produire sans modifications des positions des noyaux dans l'entité moléculaire et son environnement. L'état résultant est appelé état Franck Condon, et la transition prise en compte, une transition verticale" (IUPAC). En d'autres termes, cette transition entre deux niveaux est si courte qu'elle n'influence pas la position du noyau, plus lourd qu'un électron.

Après l'absorption de lumière, correspondant au passage d'un électron d'un état stable à un état excité singulet, plusieurs processus peuvent avoir lieu. En général, les électrons tombent au plus bas niveau  $S_1$  par conversion interne ( $\sim 10^{-12}$  sec). C'est un processus non radiatif. Les électrons des états excités et ceux de l'état fondamental sont de spins différents. La transition de l'état énergétique élevé vers l'état fondamental est une transition autorisée menant à la fluorescence. La durée de vie de fluorescence étant en général d'environ  $10^{-8}$  sec, la conversion interne est complètement réalisée avant l'émission.

Les électrons dans l'état  $S_1$  peuvent également subir un croisement intersystème, passant d'un état excité singulet  $S_1$  à un état excité triplet  $T_1$ . C'est une transition non radiative. Le passage du niveau  $T_1$  au niveau  $S_0$  provoque une émission qui est appelée phosphorescence. C'est un processus plus long que la fluorescence, de l'ordre de la milliseconde ou de la seconde.



#### *Position relative de l'absorption, de la fluorescence et de la phosphorescence*

Pour déterminer les longueurs d'onde d'excitation et d'émission, il est nécessaire de mesurer les spectres d'absorption et d'émission. De façon générale, la position du spectre de fluorescence est décalée vers les plus faibles énergies (plus grandes longueurs d'onde). Ce décalage, dit de Stokes, est provoqué par la perte d'énergie des électrons lors des conversions internes. La position du spectre de phosphorescence est décalée vers des énergies encore plus faibles à cause du niveau d'énergie  $T_1$  plus bas que le niveau  $S_1$ .

De façon générale, le spectre d'émission d'un fluorophore reste indépendant de la longueur d'onde d'excitation. Pour des énergies plus grandes, l'excès d'énergie est dissipé à travers les niveaux d'énergie vibrationnelle. De plus, on peut remarquer que le spectre de fluorescence est le symétrique du spectre d'absorption. Ceci est simplement dû au fait que les transitions entre les niveaux  $S_0$  et  $S_1$  sont les mêmes, dans un sens comme dans l'autre.

Pour quantifier les phénomènes de fluorescence, il existe trois grandeurs caractéristiques : le coefficient d'absorption molaire, la durée de vie et le rendement quantique. En utilisant la loi de Beer-Lambert, on peut déterminer le coefficient d'absorption molaire qui est fonction de l'absorbance  $A(\lambda)$  ou de la transmittance  $T(\lambda)$ .

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

où  $I_0$  est l'intensité de lumière à l'entrée du milieu absorbant et  $I$  l'intensité de lumière à la sortie. L'espèce chimique fluorescente peut absorber à la longueur d'onde  $\lambda$  une quantité de lumière qui est fonction de son coefficient d'absorption molaire,  $\varepsilon(\lambda)$  :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C$$

où  $\varepsilon$  est exprimé en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $l$  est la longueur traversée par le faisceau de lumière (cm) et  $C$  est la concentration de l'espèce chimique ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Lorsque l'espèce chimique se trouve dans un état excité, la transition radiative vers l'état fondamental est caractérisée par la durée de vie. A l'état  $S_1$ , il y a trois processus possibles auxquels on associe des constantes de vitesse :

- Fluorescence :  $k_F$
- Conversion interne :  $k_{CI}$
- Croisement intersystème :  $k_{CIS}$

On regroupe ces constantes en deux groupes : les constantes radiative  $k_R = k_F$  et non radiatives  $k_{NR} = k_{CI} + k_{CIS}$ . Ces constantes correspondent à l'inverse des temps de vie :

$$\tau_R = \frac{1}{k_R} \quad \tau_{NR} = \frac{1}{k_{NR}}$$

De façon classique, l'évolution dans le temps de la concentration de l'espèce chimique  $X^*$  est déterminée par l'équation différentielle suivante :

$$-\frac{d[X^*]}{dt} = (k_R + k_{NR}) \cdot [X^*]$$

En intégrant, on obtient :

$$[X^*] = [X^*]_0 \cdot \exp(t \cdot (k_R + k_{NR})) = [X^*]_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_S}\right)$$

où  $\tau_S$  est la durée de vie de l'état excité :  $\tau_S = \frac{1}{k_R + k_{NR}}$

Le rendement quantique de fluorescence est la quantité d'espèces excitées qui retournent à l'état fondamental. Autrement dit, il s'agit du rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés.

$$\phi_F = \frac{k_R}{k_R + k_{NR}} = k_R \cdot \tau_S = \frac{\tau_S}{\tau_R}$$

### 3.2 Articles séminaux et concept

Yablonovitch et John [1, 2] ont suggéré l'idée que l'émission spontanée, source de nuisance à la performance des lasers à semi-conducteur, des cellules solaires et des transistors pourrait être inhibée par des matériaux semi-conducteurs présentant des bandes interdites. Pour les lasers, leur idée n'est pas le confinement total de l'émission mais la limitation à certains modes ou gammes d'énergie. En revanche, pour certaines pièces de transistor, il est nécessaire d'interdire toute source d'émission. Les auteurs proposent d'élaborer des matériaux ayant une structure périodique dans les trois dimensions qui présenteraient une bande interdite quelque soit la direction de propagation du rayonnement électromagnétique.

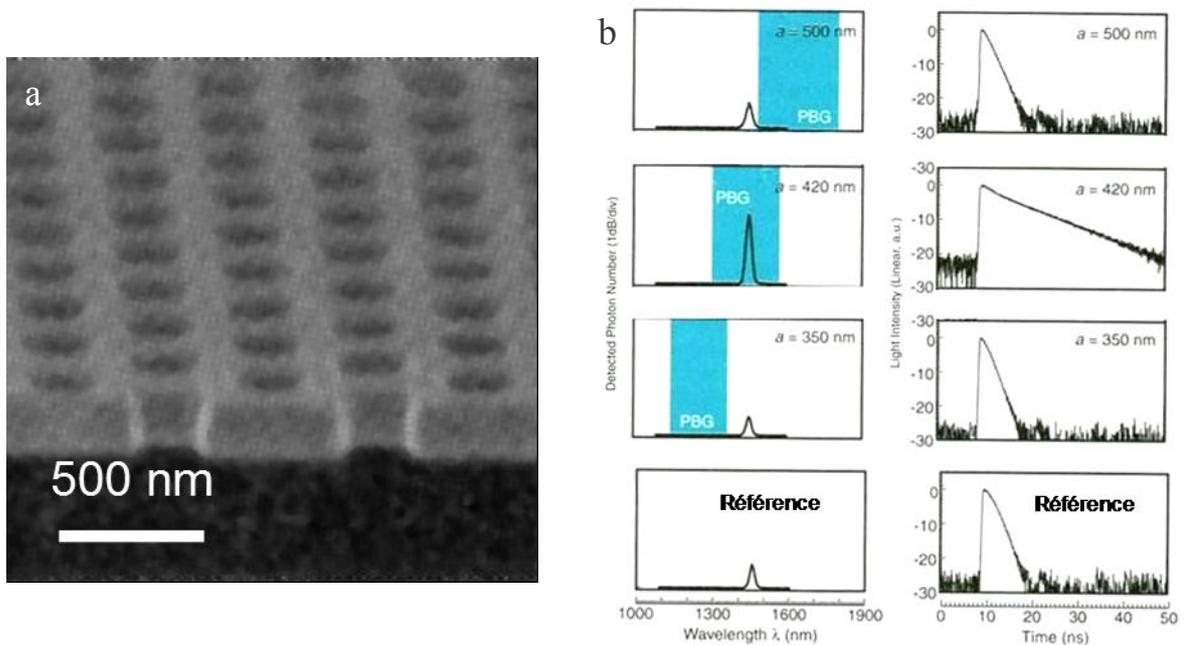
Leur idée est d'utiliser cette BIP pour confiner tridimensionnellement l'émission spontanée qui parasite l'émission stimulée d'un laser. A l'intérieur de la bande interdite, le mécanisme d'inhibition est dû à la réduction de la densité d'états photoniques mais il est accompagné par une augmentation de celle-ci sur les bords de la BIP.

Depuis ces articles pionniers, de nombreux travaux ont été publiés sur le contrôle et le confinement de l'émission spontanée par les CP. Nous allons présenter certaines études qui utilisent ce concept de BIP pour l'inhibition de lumière.

### 3.3 Sources de lumière dans les cristaux photoniques

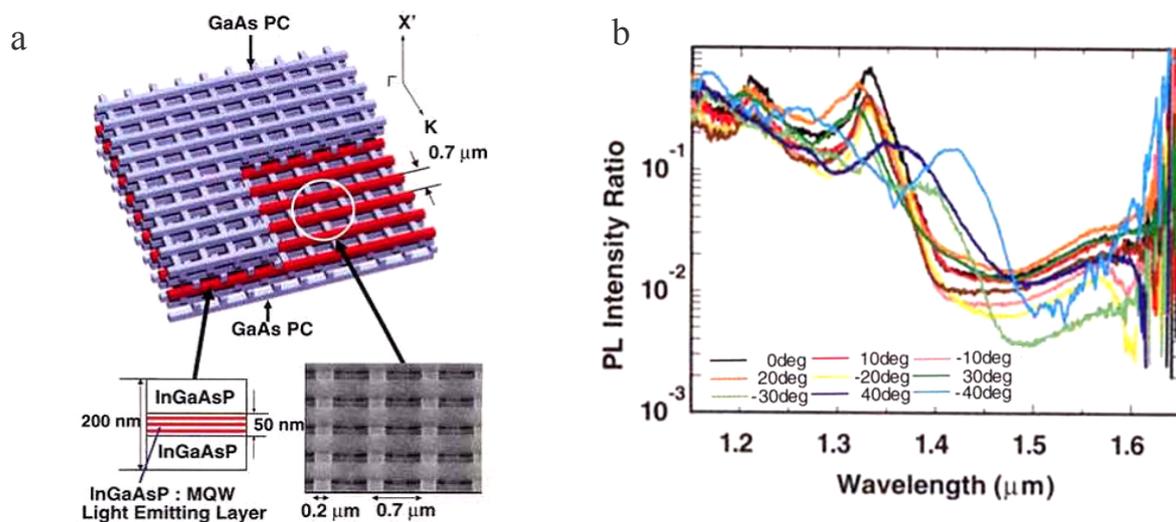
Bien que n'offrant un confinement que dans deux dimensions, les cristaux photoniques 2D ont été très largement étudiés à cause de leur simplicité d'élaboration à l'aide de méthodes utilisées depuis longtemps en microélectronique. L'équipe de S. Noda [68] a ainsi étudié l'inhibition d'émission spontanée de lumière dans un CP 2D constitué d'un réseau hexagonal de trous dans un substrat de semi-conducteur (GaInAsP). La source de lumière est un puits quantique, constitué de couches fines de semi-conducteurs de natures différentes alternativement empilées. Cette structure engendre l'existence d'une bande interdite électronique profonde et fine qui favorise l'émission radiative d'un exciton. Le puits quantique est déposé en couche intermédiaire dans le substrat durant son élaboration par dépôt chimique en phase vapeur (MOVPE).

La position de la bande interdite photonique varie selon la taille du réseau. Noda *et al.* ont mesuré l'émission dans la direction normale au CP. Ils ont travaillé avec des cristaux ayant chacun un paramètre de maille ( $a$ ) différent pour observer le déplacement de la bande stoppante à travers le spectre, comme illustré figure 24. Le confinement de la lumière dans les deux directions du plan du cristal provoque sa redistribution dans la troisième (orthogonale). Les cristaux pour lesquels  $a = 560$  et  $330$  nm présentent une BIP située respectivement à des longueurs d'onde plus grandes et plus faibles que celle du pic d'émission. Pour ces échantillons, on n'observe pas de modification sensible de l'intensité et de la durée de vie de l'émission par rapport à l'échantillon de référence. Lorsque la position de la bande interdite du CP coïncide avec celle du pic d'émission ( $a = 420$  nm), on observe une exaltation de celui-ci d'un facteur 15. Cette exaltation dans le mode vertical est synonyme d'inhibition dans les deux directions du plan du substrat à cause de la redistribution de l'énergie. En effet, les auteurs ont relevé une baisse de l'émission dans le plan de 15 fois sa valeur initiale. On note également que la durée de vie de l'émission est sensiblement allongée.



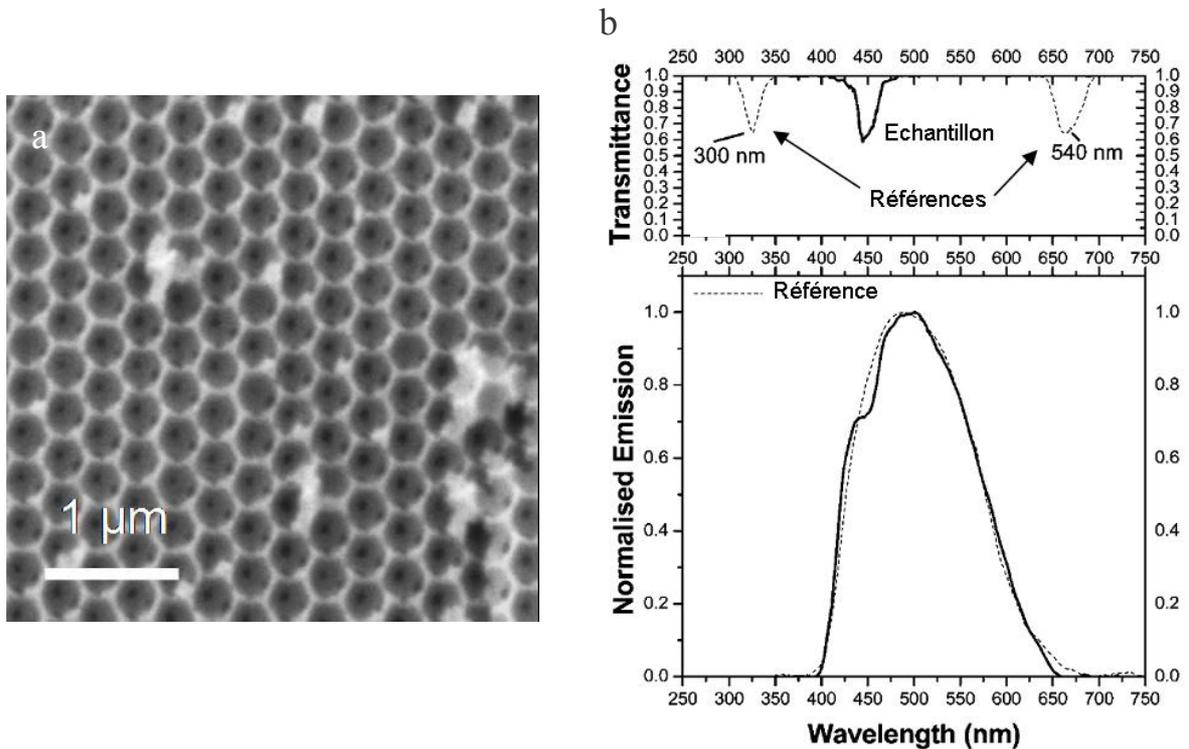
**Figure 24.** (a) Cliché MEB d'un CP 2D constitué d'un réseau hexagonal de trous dans un substrat de GaInAsP et contenant un puits quantique; (b) spectres de photoluminescence et spectres présentant les durées de vie d'émission de CPs ayant différents paramètres de maille  $a$ . [68]

Partant de ce résultat pour un cristal à 2D, l'équipe de Noda a étudié l'effet d'une bande interdite photonique sur l'émission d'une source lumineuse dans un cristal 3D [69]. Ils ont élaboré une structure en tas de bois en utilisant le même matériau semi-conducteur (GaInAsP) [70]. La source de lumière, un puits quantique, est incorporée de façon planaire au cœur du CP (figure 25a). Les auteurs ont mesuré l'émission à différents angles et ont normalisé ces spectres par le spectre d'émission d'un puits quantique de même nature mais non incorporé dans un CP. Les courbes reproduites sur la figure 25b permettent de visualiser l'effet de la BIP du cristal. Pour les angles compris entre  $-30$  et  $30$  °, l'émission est inhibée dans une gamme de longueurs d'onde comprise entre  $1,45$  et  $1,6$   $\mu\text{m}$ , qui correspond à la largeur de la BIP. Pour les autres angles, l'inhibition est décalée vers les faibles longueurs d'onde du fait du déplacement de la bande interdite lié à l'augmentation de l'angle de mesure (loi de Bragg-Snell).



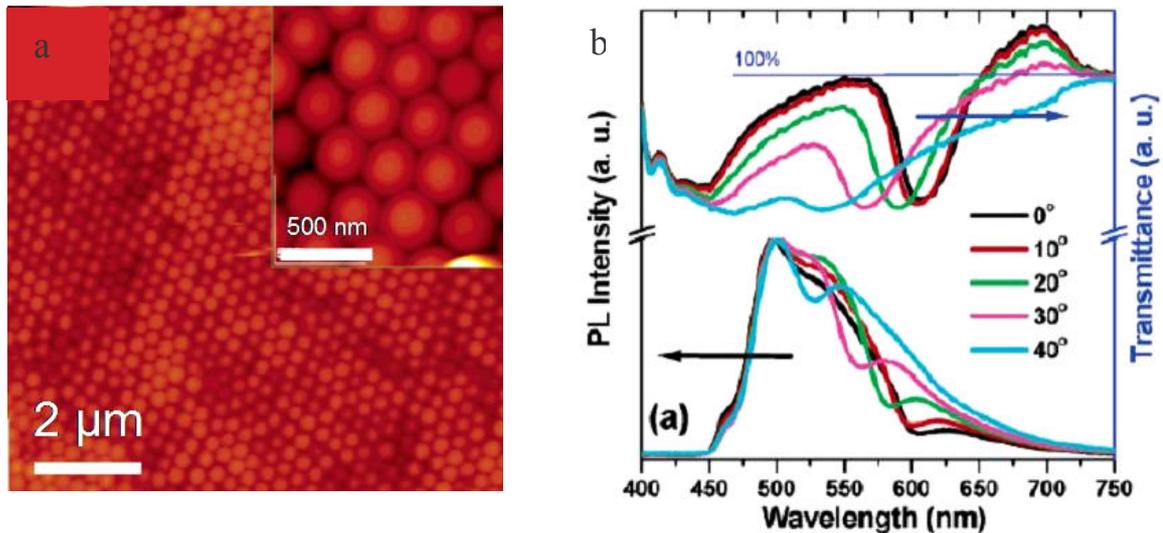
**Figure 25.** (a) Schéma du CP en tas de bois (b) Spectre d'émission normalisé de la source d'émission spontanée mesuré à différents angles. [69]

Bovero *et al.* ont quant à eux étudié le confinement de la lumière dans une opale inverse de silice infiltrée par des cations  $\text{Eu}^{2+}$  [71]. Un cliché MEB de cette opale inverse est présenté sur la figure 26a. Les auteurs ont observé une baisse de l'émission spontanée des cations  $\text{Eu}^{2+}$  dans la région de la bande stoppante du CPC (figure 26b) par rapport au spectre d'émission d'un cristal de référence présentant une bande stoppante décalée vers les petites ou les grandes longueurs d'onde.



**Figure 26.** (a) Cliché MEB d'un opale inverse de silice (b) Spectres de transmission (en haut) et d'émission de l'opale inverse de silice infiltrée par des cations  $\text{Eu}^{2+}$ . [71]

Infiltrer une opale à l'aide d'une solution d'émetteurs comme l'ont fait Bovero *et al.* ne permet pas d'obtenir une répartition homogène de ceux-ci à l'intérieur du matériau. De plus, la structure de l'opale peut être endommagée durant l'étape d'infiltration. Pour éviter ces problèmes, Rogach *et al.* ont proposé d'insérer les émetteurs dans les particules colloïdales ou de les placer à leur surface [72]. Partant de cette idée, l'équipe de Schanze [73] ont fonctionnalisé la surface de particules de silice avec un polymère luminescent présentant un maximum d'émission vers 500 nm. Ils ont utilisé ces particules pour élaborer un cristal colloïdal par évaporation contrôlée et ils ont caractérisé ce dernier par microscopie à force atomique (AFM) (figure 27a). Les auteurs ont mesuré l'effet de la bande stoppante sur l'émission en fonction de l'angle (figure 27b). La bande d'émission du polymère étant plus large que la bande stoppante du cristal, ils ont pu observer une diminution locale de l'émission, qui se déplace vers les faibles longueurs d'onde au fur et à mesure que l'angle de mesure augmente.



**Figure 27.** (a) Cliché AFM d'une opale constituée de particules de silice fonctionnalisées en surface par un polymère fluorescent, (b) Spectres de transmittance et d'émission de l'opale mesurés à différents angles. [73]

## 4. Conclusion

En résumé, les cristaux photoniques sont des matériaux très étudiés car ils offrent la possibilité de manipuler (confiner, guider ou contrôler) la lumière. L'élaboration par auto-assemblage de particules colloïdales est une méthode simple et peu onéreuse qui permet en outre, en modifiant la nature chimique ou la forme des colloïdes, de contrôler les propriétés optiques du cristal. Une méthode consiste à augmenter le contraste d'indice de réfraction d'une opale en remplissant les vides interparticulaires puis en éliminant les colloïdes qui la constituent. Les matériaux ainsi obtenus sont appelés opales inverses. En combinant cette méthode et l'utilisation de matériau à fort indice de réfraction, il est possible d'obtenir des matériaux présentant des bandes interdites photoniques complètes. Il a également été montré que l'insertion intentionnelle de défauts au sein des cristaux provoque l'ouverture d'une bande passante à l'intérieur de la bande interdite. L'utilisation de matériaux aux propriétés optiques ajustables permet de plus de modifier réversiblement les caractéristiques (position, largeur, amplitude...) de la bande interdite d'un cristal photonique. Enfin, les cristaux photoniques ont été utilisés afin de moduler l'émission de sources lumineuses incorporées au sein de leur structure.

---

**Références**

1. John, S., *Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices*. *Phy. Rev. Lett.*, 1987, **58**, 2486.
2. Yablonovitch, E., *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics*. *Phy. Rev. Lett.*, 1987, **58**, 2059.
3. Elam, J.W., Sechrist, Z.A., George, S.M., *ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminates fabricated by atomic layer deposition: Growth and surface roughness measurements*. *Thin Solid Films*, 2002, **414**, 43.
4. Yang, J., Heo, J., Zhu, T., Xu, J., Topolancik, J., Vollmer, F., Ilic, R., Bhattacharya, P., *Enhanced photoluminescence from embedded PbSe colloidal quantum dots in silicon-based random photonic crystal microcavities*. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 261110.
5. Lin, S.Y., Fleming, J.G., Hetherington, D.L., Smith, B.K., Biswas, R., Ho, K.M., Sigalas, M.M., Zubrzycki, W., Kurtz, S.R., Bur, J., *A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths*. *Nature*, 1998, **394**, 251.
6. Joannopoulos, J.D., Johnson, S.G., Winn, J.N., Meade, R.D., *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light. 2nd edition*. Princeton NJ: Princeton University Press ed, 2008.
7. Xia, Y., Gates, B., Yin, Y., Lu, Y., *Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications*. *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 693.
8. Lončar, M., Nedeljković, D., Doll, T., Vučković, J., Scherer, A., Pearsall, T.P., *Waveguiding in planar photonic crystals*. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**, 1937.
9. Knight, J.C., *Photonic crystal fibres*. *Nature*, 2003, **424**, 847.
10. Campbell, M., Sharp, D.N., Harrison, M.T., Denning, R.G., Turberfield, A.J., *Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography*. *Nature*, 2000, **404**, 53.
11. Kawata, S., Sun, H.-B., Tanaka, T., Takada, K., *Finer features for functional microdevices*. *Nature*, 2001, **412**, 697.
12. Thiel, M., Rill, M.S., von Freymann, G., Wegener, M., *Three-dimensional bi-chiral photonic crystals*. 2009, DOI: 10.1002/adma.200901601.
13. Stöber, W., Fink, A., Bohn, E., *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. *J. Coll. Interface Sci.*, 1968, **26**, 62.

14. Imhof, A., *Preparation and characterization of titania-coated polystyrene spheres and hollow titania shells*. Langmuir, 2002, **17**, 3579.
15. Chen, D., Huang, F., Cheng, Y.-B., Caruso, R.A., *Mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> beads with high surface areas and controllable pore sizes: A superior candidate for high-performance dye-sensitized solar cells*. Adv. Mater. 2009, **21**, 2206.
16. Graf, C., Van Blaaderen, A., *Metallo-dielectric colloidal core-shell particles for photonic applications*. Langmuir, 2002, **18**, 524.
17. Liz-Marzán, L.M., Giersig, M., Mulvaney, P., *Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles*. Langmuir, 1996, **12**, 4329.
18. Gou, L., Murphy, C.J., *Solution-phase synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocubes*. Nano Lett., 2003, **3**, 231.
19. Ding, T., Song, K., Clays, K., Tung, C.-H., *Fabrication of 3D photonic crystals of ellipsoids: Convective self-assembly in magnetic field*. Adv. Mater., 2009, **21**, 1936.
20. Yu, Y.Y., Chang, S.S., Lee, C.L., Wang, C.R.C., *Gold nanorods: electrochemical synthesis and optical properties*. J. Phys. Chem. B, 1997, **101**, 6661.
21. Mayoral, R., Requena, J., Moya, J.S., López, C., Cintas, A., Míguez, H., Meseguer, F., Vázquez, L., Holgado, M., Blanco, Á., *3D long-range ordering in an SiO<sub>2</sub> submicrometer-sphere sintered superstructure*. Adv. Mater., 1997, **9**, 257.
22. Lange, B., Fleischhaker, F., Zentel, R., *Chemical approach to functional artificial opals*. Macromol. Rapid Commun., 2007, **28**, 1291.
23. Müller, M., Zentel, R., Maka, T., Romanov, S.G., Sotomayor Torres, C.M., *Dye-containing polymer beads as photonic crystals*. Chem. Mater., 2000, **12**, 2508.
24. Müller, M., Zentel, R., Maka, T., Romanov, S.G., Torres, C.M.S., *Photonic Crystal Films with High Refractive Index Contrast*. Adv. Mater., 2000, **12**, 1499.
25. Yan, Q., Zhou, Z., Zhao, X.S., *Inward-growing self-assembly of colloidal crystal films on horizontal substrates*. Langmuir, 2005, **21**, 3158.
26. Jiang, P., Bertone, J.F., Hwang, K.S., Colvin, V.L., *Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness*. Chem. Mater., 1999, **11**, 2132.
27. Vlasov, Y.A., Bo, X.-Z., Sturm, J.C., Norris, D.J., *On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals*. Nature, 2001, **414**, 289.
28. Wong, S., Kitaev, V., Ozin, G.A., *Colloidal crystal films: Advances in universality and perfection*. J. Am. Chem. Soc., 2003, **125**, 15589.

29. Jiang, P., McFarland, M.J., *Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating*. J. Am. Chem. Soc., 2004, **126**, 13778.
30. Mihi, A., Ocaña, M., Míguez, H., *Oriented colloidal-crystal thin films by spin-coating microspheres dispersed in volatile media*. Adv. Mater., 2006, **18**, 2244.
31. Fulda, K.-U., Tieke, B., *Monolayers of mono- and bidisperse spherical polymer particles at the air/water interface and Langmuir-Blodgett layers on solid substrates*. Supramol. Science, 1997, **4**, 265.
32. Van Duffel, B., Ras, R.H.A., De Schryver, F.C., Schoonheydt, R.A., *Langmuir-Blodgett deposition and optical diffraction of two-dimensional opal*. J. Mater. Chem., 2001, **11**, 3333.
33. Szekeres, M., Kamalin, O., Schoonheydt, R.A., Wostyn, K., Clays, K., Persoons, A., Dékány, I., *Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir-Blodgett method*. J. Mater. Chem., 2002, **12**, 3268.
34. Holgado, M., García-Santamaría, F., Blanco, A., Ibisate, M., Cintas, A., Míguez, H., Serna, C.J., Molpeceres, C., Requena, J., Mifsud, A., Meseguer, F., López, C., *Electrophoretic deposition to control artificial opal growth*. Langmuir, 1999, **15**, 4701.
35. Park, S.H., Qin, D., Xia, Y., *Crystallization of mesoscale particles over large areas*. Adv. Mater., 1998, **10**, 1028.
36. Park, S.H., Xia, Y., *Assembly of mesoscale particles over large areas and its application in fabricating tunable optical filters*. Langmuir, 1999, **15**, 266.
37. Asher, S.A., Holtz, J., Liu, L., Wu, Z., *Self-assembly motif for creating submicron periodic materials. Polymerized crystalline colloidal arrays*. J. Am. Chem. Soc., 1994, **116**, 4997.
38. Xia, Y., Gates, B., Li, Z.Y., *Self-assembly approaches to three-dimensional photonic crystals*. Adv. Mater., 2001, **13**, 409.
39. Van Blaaderen, A., Ruel, R., Wiltzius, P., *Template-directed colloidal crystallization*. Nature, 1997, **385**, 321.
40. Hur, J., Won, Y.Y., *Fabrication of high-quality non-close-packed 2D colloid crystals by template-guided Langmuir-Blodgett particle deposition*. Soft Matter, 2008, **4**, 1261.
41. Dziomkina, N.V., Hempenius, M.A., Vancso, G.J., *Symmetry control of polymer colloidal monolayers and crystals by electrophoretic deposition onto patterned surfaces*. Adv. Mater., 2005, **17**, 237.

42. Grego, S., Jarvis, T.W., Stoner, B.R., Lewis, J.S., *Template-directed assembly on an ordered microsphere array*. Langmuir, 2005, **21**, 4971.
43. Ibisate, M., Golmayo, D., López, C., *Silicon direct opals*. Adv. Mater., 2009, **21**, 2899.
44. King, J.S., Graugnard, E., Summers, C.J., *TiO<sub>2</sub> inverse opals fabricated using low-temperature atomic layer deposition*. Adv. Mater., 2005, **17**, 1010.
45. Hosein, I.D., Liddell, C.M., *Convectively assembled nonspherical mushroom cap-based colloidal crystals*. Langmuir, 2007, **23**, 8810.
46. Velikov, K.P., Van Dillen, T., Polman, A., Van Blaaderen, A., *Photonic crystals of shape-anisotropic colloidal particles*. Appl. Phys. Lett., 2002, **81**, 838.
47. Lu, Y., Yin, Y., Li, Z.-Y., Xia, Y., *Colloidal crystals made of polystyrene spheroids: Fabrication and structural/optical characterization*. Langmuir, 2002, **18**, 7722.
48. Sun, Z.Q., Chen, X., Zhang, J.H., Chen, Z.M., Zhang, K., Yan, X., Wang, Y.F., Yu, W.Z., Yang, B., *Nonspherical colloidal crystals fabricated by the thermal pressing of colloidal crystal chips*. Langmuir, 2005, **21**, 8987.
49. Pradhan, R.D., Tarhan, I.I., Watson, G.H., *Impurity modes in the optical stop bands of doped colloidal crystals*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., 1996, **54**, 13721.
50. Jun, Y., Leatherdale, C.A., Norris, D.J., *Tailoring air defects in self-assembled photonic bandgap crystals*. Adv. Mater., 2005, **17**, 1908.
51. Pozas, R., Mihi, A., Ocaña, M., Míguez, H., *Building nanocrystalline planar defects within self-assembled photonic crystals by spin-coating*. Adv. Mater., 2006, **18**, 1183.
52. Tétreault, N., Mihi, A., Míguez, H., Rodríguez, I., Ozin, G.A., Meseguer, F., Kitaev, V., *Dielectric planar defects in colloidal photonic crystal films*. Adv. Mater., 2004, **16**, 346.
53. Wostyn, K., Zhao, Y., De Schaetzen, G., Hellemans, L., Matsuda, N., Clays, K., Persoons, A., *Insertion of a two-dimensional cavity into a self-assembled colloidal crystal*. Langmuir, 2003, **19**, 4465.
54. Bogomolov, V.N., Gaponenko, S.V., Kapitonov, A.M., Prokofiev, A.V., Ponyavina, A.N., Silvanovich, N.I., Samoilovich, S.M., *Photonic band gap in the visible range in a three-dimensional solid state lattice*. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 1997, **63**, 613.

55. Blanford, C.F., Schroden, R.C., Al-Daous, M., Stein, A., *Tuning solvent-dependent color changes of three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) materials through compositional and geometric modifications*. *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 26.
56. Fudouzi, H., Xia, Y., *Colloidal crystals with tunable colors and their use as photonic papers*. *Langmuir*, 2003, **19**, 9653.
57. Kang, Y., Walish, J.J., Gorishnyy, T., Thomas, E.L., *Broad-wavelength-range chemically tunable block-copolymer photonic gels*. *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 957.
58. Fleischhaker, F., Arsenault, A.C., Kitaev, V., Peiris, F.C., Von Freymann, G., Manners, I., Zentel, R., Ozin, G.A., *Photochemically and thermally tunable planar defects in colloidal photonic crystals*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9318.
59. Fleischhaker, F., Arsenault, A.C., Peiris, F.C., Kitaev, V., Manners, I., Zentel, R., Ozin, G.A., *DNA designer defects in photonic crystals: Optically monitored biochemistry*. *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 2387.
60. Lee, Y.J., Braun, P.V., *Tunable inverse opal hydrogel pH sensors*. *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 563.
61. Takeoka, Y., Honda, M., Seki, T., *Dual tuning of the photonic band-gap structure in soft photonic crystals*. *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1801.
62. Lawrence, J.R., Ying, Y., Jiang, P., Foulger, S.H., *Dynamic tuning of organic lasers with colloidal crystals*. *Adv. Mater.* 2006, **18**, 300.
63. Arsenault, A.C., Puzzo, D.P., Manners, I., Ozin, G.A., *Photonic-crystal full-colour displays*. *Nat. Photonics*, 2007, **1**, 468.
64. Xu, L., Wang, J., Song, Y., Jiang, L., *Electrically tunable polypyrrole inverse opals with switchable stopband, conductivity, and wettability*. *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 3554.
65. Ozaki, M., Shimoda, Y., Kasano, M., Yoshino, K., *Electric field tuning of the stop band in a liquid-crystal-infiltrated polymer inverse opal*. *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 514.
66. Ge, J., Hu, Y., Yin, Y., *Highly tunable superparamagnetic colloidal photonic crystals*. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 7428.
67. Jabłoński, A., *Efficiency of anti-stokes fluorescence in dyes*. *Nature*, 1933, **131**, 839.
68. Fujita, M., Takahashi, S., Tanaka, Y., Asano, T., Noda, S., *Simultaneous inhibition and redistribution of spontaneous light emission in photonic crystals*. *Science*, 2005, **308**, 1296.
69. Ogawa, S., Imada, M., Yoshimoto, S., Okano, M., Noda, S., *Control of light emission by 3D photonic crystals*. *Science*, 2004, **305**, 227.

70. Noda, S., Tomoda, K., Yamamoto, N., Chutinan, A., *Full three-dimensional photonic bandgap crystals at near-infrared wavelengths*. Science, 2000, **289**, 604.
71. Bovero, E., Van Veggel, F.C.J.M., *Wavelength redistribution and color purification action of a photonic crystal*. J. Am. Chem. Soc., 2008, **130**, 15374.
72. Rogach, A., Susa, A., Caruso, F., Sukhorukov, G., Kornowski, A., Kershaw, S., Möhwald, H., Eychmüller, A., Weller, H., *Nano- and microengineering: Three-dimensional colloidal photonic crystals prepared from submicrometer-sized polystyrene latex spheres pre-coated with luminescent polyelectrolyte/nanocrystal shells*. Adv. Mater., 2000, **12**, 333.
73. Kim, K., Webster, S., Levi, N., Carroll, D.L., Pinto, M.R., Schanze, K.S., *Luminescent core-shell photonic crystals from poly(phenylene ethynylene) coated silica spheres*. Langmuir, 2005, **21**, 5207.



## **Chapitre 2**

# **Synthèse, assemblage et caractérisation des précurseurs minéraux**



Dans ce chapitre, nous allons décrire les synthèses des différents précurseurs que nous avons développés, ainsi que les méthodes employées pour élaborer et caractériser des cristaux colloïdaux.

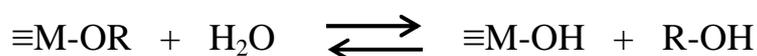
## 1. Synthèse des particules de silice

### 1.1 Procédé sol-gel

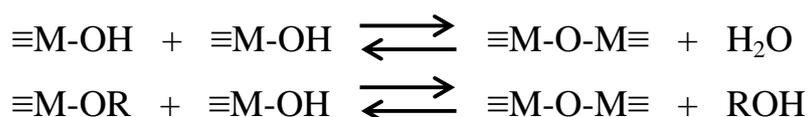
Le procédé sol-gel peut être considéré comme une polymérisation de matériaux inorganiques, processus analogue à la polymérisation organique. Les précurseurs, sous forme moléculaire, sont liés entre eux pour former un réseau d'oxydes inorganiques. Cette réaction se fait à température ambiante et sous pression atmosphérique.

Les précurseurs utilisés sont généralement des alkoxydes métalliques de la forme  $M(OR)_4$  où M est un atome métallique (Si, Ti, Zr, Al...) et R, un groupement alkyle de la forme  $C_2H_{2n+1}$ . La conversion des précurseurs en réseau macromoléculaire se réalise en 2 étapes : l'hydrolyse et la polycondensation. L'hydrolyse de l'alkoxyde MOR peut être partielle ou totale. Elle donne des intermédiaires formant des oligomères puis des macrochaînes. Ces réactions peuvent être représentées de la façon suivante :

- Hydrolyse :



- Condensation



Au départ du processus, les oligomères (de taille inférieure à 10 nm) se comportent comme des objets individuels ayant leur propre mode de croissance. En suspension dans le

milieu liquide, ils forment un système dénommé "gel". Ensuite, durant leur croissance, ces objets atteignent une taille critique pour laquelle ils sont quasiment au contact de leurs plus proches voisins. Ce phénomène est appelé "point de gel". Au-delà, la polycondensation peut se réaliser entre deux objets initialement distincts. Ce phénomène simultané et isotrope conduit à la formation d'un matériau tridimensionnel gonflé par le solvant et les réactifs restants. Il s'agit du "gel".

C'est donc la compétition entre l'hydrolyse et la condensation qui va contrôler la morphologie et la cinétique de croissance des matériaux ainsi formés. D'autres paramètres doivent être pris en compte tels que les caractéristiques physico-chimiques des précurseurs (électrophilie de l'atome métallique, longueur de chaîne alkyle), le pH, la force ionique et la nature du catalyseur.

Nous allons maintenant nous intéresser au cas de la silice colloïdale. Il s'agit d'un système très intéressant puisqu'il est possible d'obtenir des particules globalement sphériques dont la taille peut être contrôlée.

## 1.2 Silice colloïdale

En 1956, Gerhard Kolbe [1] observe la formation de particules sphériques de silice en hydrolysant un tétralkoxysilane en présence d'une solution d'ammoniaque. Ce n'est qu'en 1968 que Stöber, Fink et Bohn [2] décrivent un procédé pour synthétiser des particules colloïdales monodisperses de silice. Cette méthode, qui prendra, par la suite, le nom de méthode de "Stöber", permet d'obtenir des objets dont le diamètre moyen varie de 50 nanomètres à 2 microns. Cette méthode consiste en l'hydrolyse-condensation d'un précurseur de type alcoxysilane, le plus généralement, le tétraéthoxysilane (TEOS), dans une solution hydroalcoolique, catalysée par l'ajout d'une solution d'ammoniaque.

La réalisation de particules colloïdales de silice se fait à pH basique. En effet, en milieu acide, un gel est obtenu. On peut expliquer la formation de particules individuelles par la stabilité du sol assurée par les répulsions électrostatiques entre les objets. Le point isoélectrique de la silice est à  $\text{pH} = 2$ . Pour des valeurs de pH supérieures, les particules sont chargées négativement à leur surface du fait de la présence de groupements silanols déprotonés et peuvent ainsi repousser leurs plus proches voisines.

Il existe plusieurs modèles de formation des particules de silice. Nous pouvons en citer trois. Le premier proposé par Matsoukas *et al.* [3, 4] suggère que dans les premiers instants de la réaction, se forment des nuclei à la surface desquels viennent se condenser les "monomères" (molécules de TEOS hydrolysées). C'est le modèle "particule-monomère". L'autre modèle proposé par Bogush et Zukoski Iv [5] est le modèle "particule-cluster". Les nuclei (quelques nanomètres de diamètre) se forment durant l'hydrolyse et la condensation du TEOS. Ils sont instables et coagulent pour former des particules plus grandes. A partir d'une certaine taille, ils deviennent stables et la croissance est assurée par l'agrégation des clusters "primaires". H. Giesche [6] a confirmé ce dernier modèle en expliquant que c'est la stabilité et le taux d'agrégation des nuclei qui détermine leur nombre et donc, la taille finale. A partir du moment où les particules sont suffisamment stables, c'est la condensation des monomères qui permet la croissance des objets.

Quelque soit le mécanisme réel de formation, il est à noter que certains paramètres ont une influence sur la taille des objets : nature du solvant (alcool à longueur de chaîne variable), nature du précurseur (longueur de la chaîne variable), température de la réaction et concentrations en eau, ammoniacque et précurseurs. A ce propos, H. Giesche [6] a étudié l'influence des concentrations sur la taille et la distribution en taille des particules. Il a montré en particulier que plus la concentration en ammoniacque est grande, plus le diamètre des billes de silice est important. La concentration en eau semble également influencer la distribution en taille (plus fine à des concentrations plus élevées) et la sphéricité des objets (meilleure à plus haute concentration). Tan *et al.* [7] ont quant à eux étudié l'influence de la température de réaction sur la taille finale et ont montré que plus la température est élevée, plus le diamètre des billes est faible. De façon générale, les synthèses de type "Stöber" mènent à des particules globalement sphériques dont le diamètre final varie de 50 à 1000 nm.

Pour obtenir des particules de tailles plus importantes, il est possible d'utiliser un procédé appelé "procédé ensemencé" ou procédé Kang [8]. Cette technique permet de faire croître de façon contrôlée les particules par ajout continu de TEOS. Des particules de silice préalablement synthétisées sont utilisées comme germes sur lesquels le précurseur va s'hydrolyser et se condenser. En ajustant la concentration de germes et la vitesse d'addition du TEOS [9], il est possible de synthétiser des billes de taille bien définie. Comme nous le verrons au paragraphe 1.4, il est important de bien ajuster la concentration en germes lors de l'ajout car si celle-ci est trop faible, il y a formation d'une nouvelle population d'objets et si, au contraire, elle est trop importante, la distance entre les billes étant faible, on observe la formation d'agrégats (dimères, trimères...).

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes donnés pour objectif la synthèse de particules monodisperses dont la taille est comprise entre 200 et 500 nm. Nous avons donc utilisé la méthode "Stöber" et pour ajuster la taille des objets obtenus aux valeurs souhaitées, nous avons utilisé le procédé "ensemencé" par addition continue de TEOS. Les diamètres des objets ont été déterminés par analyse statistique de clichés de MET à chaque étape de la synthèse.

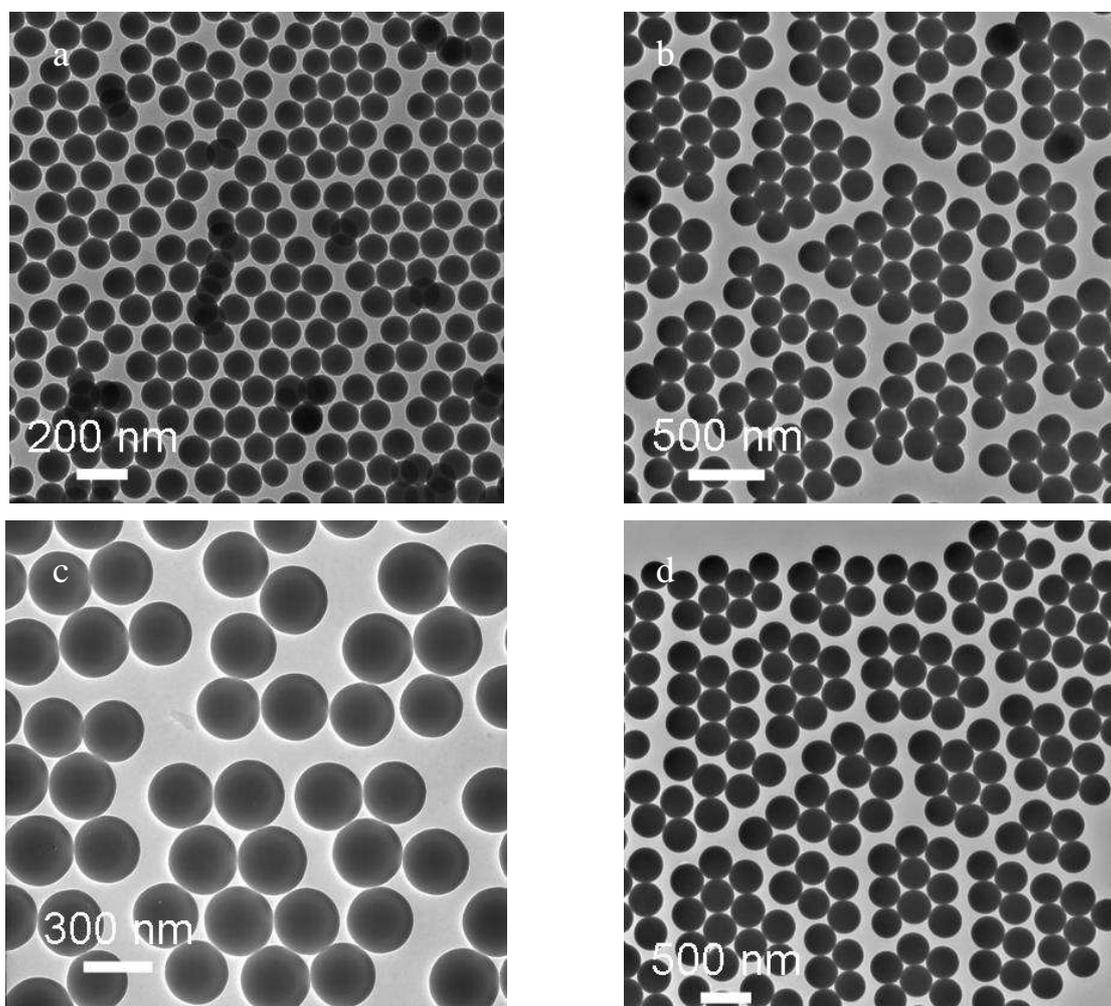
### 1.3 Méthode de "Stöber"

Nous avons utilisé un protocole standard de type "Stöber" pour synthétiser des particules dont le diamètre est inférieur à 400 nm. Comme mentionné dans le tableau 1, en ajustant les quantités des réactifs ou la température, il est possible d'accéder à une gamme de taille relativement grande. Pour toutes les synthèses, nous avons utilisé de l'éthanol absolu, de l'ammoniaque en solution aqueuse dont le pourcentage massique est compris entre 28 et 30% et de l'eau déionisée.

<b>Lot</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>Diamètre des particules (nm)</b>	<b>125</b>	<b>230</b>	<b>290</b>	<b>340</b>
<b>Ethanol (M)</b>	13,46	13,25	13,46	12,41
<b>NH<sub>4</sub>OH (M)</b>	1,12	0,93	1,12	2,48
<b>Eau (M)</b>	6,4	8,03	6,4	8,03
<b>TEOS (M)</b>	0,29	0,25	0,29	0,2
<b>Température (°C)</b>	75	50	40	35

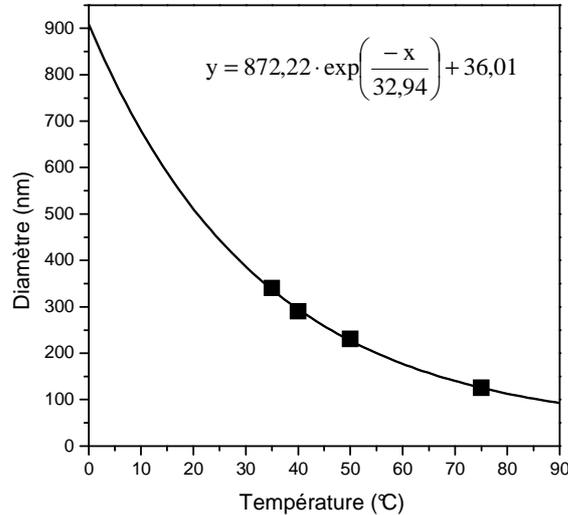
**Tableau 1.** Conditions expérimentales employées lors de la synthèse de billes de silice dont le diamètre varie de 125 à 340 nm.

Quelque soit la taille désirée, le protocole expérimental est identique. On introduit les quantités d'éthanol, d'ammoniaque et d'eau dans un ballon de taille appropriée, équipé d'un réfrigérant. Le milieu réactionnel est chauffé à la température souhaitée et agité vigoureusement (environ  $400 \text{ tours.min}^{-1}$ ) pour assurer une bonne homogénéisation. Une fois la température de consigne atteinte, le volume de TEOS est ajouté rapidement en une seule fois et au centre du ballon pour éviter toute nucléation secondaire. Après une dizaine de minutes, la solution initialement incolore commence à s'opacifier, traduisant ainsi la présence de particules de silice diffusant la lumière. Bien que la conversion du TEOS soit rapide, nous laissons l'agitation durant une douzaine d'heures pour assurer la consommation totale du précurseur. Au final, nous obtenons une solution blanche et parfaitement opaque pour les suspensions de particules dont le diamètre est supérieur à 150 nm.



**Figure 1.** Clichés de MET de particules de silice de a) 125 nm (lot A), b) 230 nm (lot B), c) 290 nm (lot C) et d) 340 nm (lot D) de diamètre, synthétisées suivant la méthode "Stöber" à  $75^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$  et  $35^{\circ}\text{C}$ , respectivement.

La figure 1 montre des clichés de MET de particules de silice synthétisées à différentes températures. On peut voir nettement l'influence de la température sur la taille finale des objets, qui comme prévu [7, 10, 11] suit la loi d'Arrhenius (voir figure 2).



**Figure 2.** Evolution de la taille des particules en fonction de la température, après 12 heures de réaction.

En ajustant la température et les paramètres, il est donc possible d'obtenir une gamme large de taille. Pour accéder à des sphères de silice de diamètre plus important, plutôt que de procéder à une nouvelle synthèse, il est plus judicieux de faire croître des particules par le procédé "ensemencé".

#### 1.4 Procédé "ensemencé"

Ce procédé consiste à faire croître des particules préalablement synthétisées (considérées comme germes) par hydrolyse-condensation du TEOS à leur surface. Il est possible de contrôler la taille finale de la particule en connaissant le nombre de germes ainsi que leur diamètre. La variation totale de volume correspondant à la croissance d'un nombre  $n_{germes}$  de particules est donnée par :

$$\Delta V_{SiO_2} = n_{germes} \times (V_f - V_0) = n_{germes} \times \left( \frac{4}{3} \times \pi \times (r_f^3 - r_0^3) \right)$$

où  $V_f$ ,  $r_f$ ,  $V_0$  et  $r_0$  sont respectivement les valeurs finales et initiales des volumes et rayons des particules. Si nous considérons que la cinétique de conversion du TEOS en silice est rapide et

que la réaction est totale, nous pouvons écrire la relation suivante entre le volume de TEOS et le volume de silice formé :

$$\Delta V_{SiO_2} = \left( \frac{M_{SiO_2}}{M_{TEOS}} \right) \times \left( \frac{\rho_{TEOS}}{\rho_{SiO_2}} \right) \times V_{TEOS} = 0,122 \times V_{TEOS}$$

où M et  $\rho$  désignent les masses molaires et volumiques des produits dont les valeurs sont égales à :

$$M_{SiO_2} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho_{SiO_2} = 2,2.10^6 \text{ g.m}^{-3}$$

$$M_{TEOS} = 208,3 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho_{TEOS} = 0,83.10^6 \text{ g.m}^{-3}$$

Par simple combinaison de ces deux relations, on peut déterminer le volume de TEOS à ajouter pour obtenir la taille de particules souhaitée :

$$V_{TEOS} = \frac{4 \times \pi}{3 \times 0,122} \times n_{germes} \times (r_{germes}^3 - r_0^3)$$

Il en découle que les paramètres essentiels de la croissance sont le volume de TEOS à injecter, le nombre de germes et leur diamètre. Il est important de prendre en considération le nombre de germes car si celui-ci est trop faible lors de l'introduction du précurseur, une nucléation secondaire peut se produire, entraînant ainsi une bipopulation dans la solution. Afin de privilégier la croissance de particules existantes et d'éviter toute nucléation secondaire, il faut tenir compte de la surface développée par les particules pour un volume donné de solution. Si le nombre de germes est trop faible, la surface développée l'est également. Ainsi la probabilité de rencontre de deux monomères hydrolysés est plus grande que la probabilité de condensation de ces derniers à la surface des particules préexistantes. Dans la continuité de ce raisonnement, il faut considérer la vitesse d'addition du TEOS. Avec une injection trop rapide, la rencontre entre deux monomères est favorisée et on observe donc une nucléation parasite et ce, parallèlement à la croissance des particules. Pour limiter ce phénomène, il est préférable de réitérer cette étape de croissance jusqu'à l'obtention de particules de la taille souhaitée.

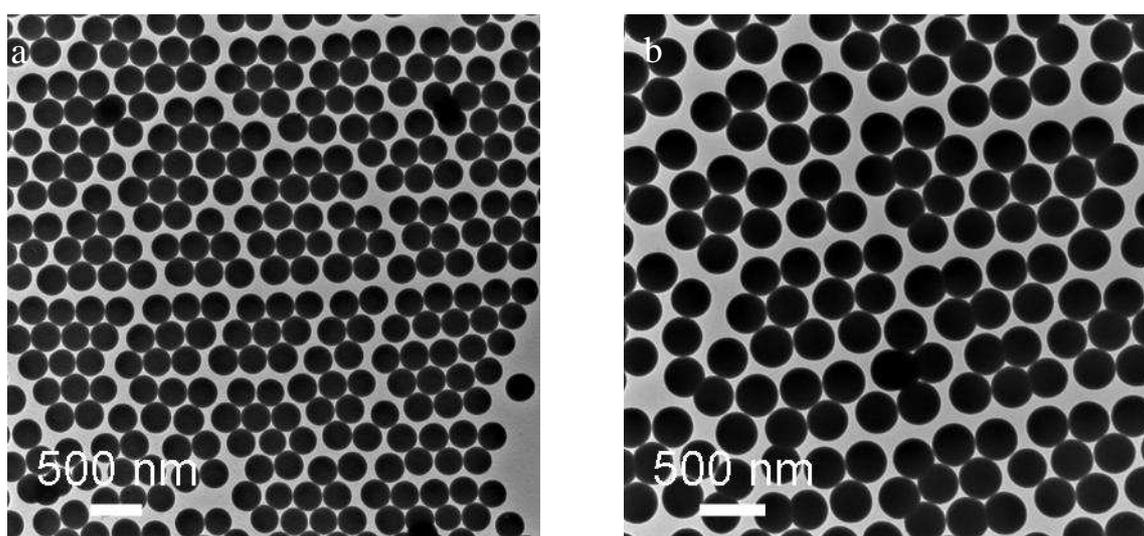
Pour éviter toute nucléation secondaire, nous avons travaillé avec suffisamment de germes pour obtenir une surface développée moyenne supérieure à  $500 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ . Le TEOS a été injecté lentement dans le ballon contenant le milieu réactionnel à une vitesse d'addition  $\alpha_{TEOS} = 0,033 \text{ mL.min}^{-1}$ , suffisamment faible pour éviter tout phénomène parasite décrit précédemment.

Dans le tableau 2 ci-dessous, nous présentons les quantités de réactifs utilisés pour faire croître des billes de 270 nm de diamètre jusqu'à 310 nm.

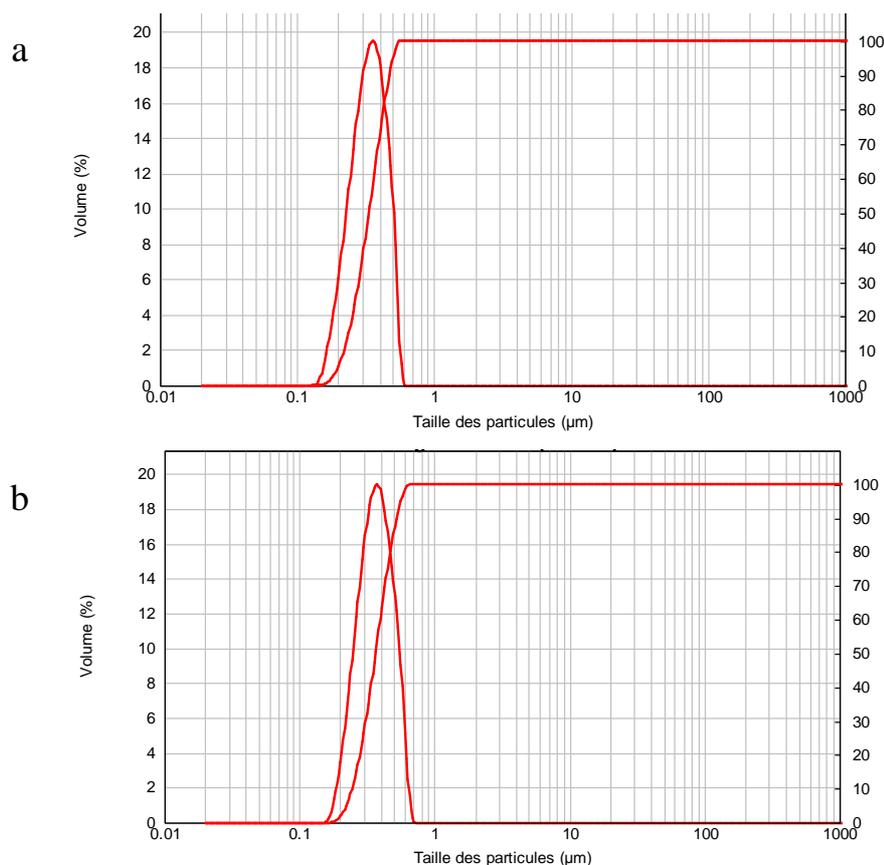
Ballon				Seringue		
Volume total (mL)				Volume total (mL)		
200				29,6		
Volume solution (mL)	Ethanol (mL)	$n_{\text{germes}}$	Surface développée (cm <sup>2</sup> )	TEOS (mL)	Ethanol (mL)	$\alpha_{\text{TEOS}}$ (mL.min <sup>-1</sup> )
100	100	$8,29 \cdot 10^{13}$	1900	4,6	25	0,033

**Tableau 2.** Conditions expérimentales de synthèse pour la croissance de particules de silice d'un diamètre initial de 270 nm jusqu'à un diamètre final de 310 nm.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 3b, il n'y a pas eu apparition de population secondaire de billes lors de l'étape de croissance. La distribution en taille des 2 lots de particules a été déterminée par diffusion statique de la lumière. Nous avons utilisé un appareil commercial (Mastersizer 2000 – Malvern) pour effectuer ces mesures. Les granulogrammes représentés sur la figure 4 confirment qu'il y a eu croissance des particules et que celles-ci sont isodisperses en taille.



**Figure 3.** Clichés de MET de particules de silice de (a) 270 nm de diamètre et (b) 310 nm de diamètre, obtenues à partir de particules de 270 nm.

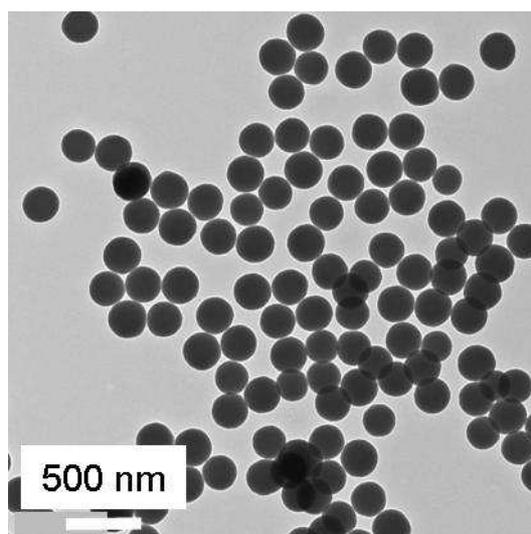


**Figure 4.** Granulogrammes des lots de particules de silice de 270 nm (a) et 310 nm (b) de diamètre.

## 1.5 Particules de silice luminescentes

### 1.5.1 Particules d'organosilice

Nous nous sommes inspirés des travaux d'A. van Blaaderen *et al.* [12] et de L. Wang *et al.* [13] pour synthétiser des particules d'organosilice qui présentent des propriétés de luminescence sans contenir de fluorophore. Il s'agit de co-condenser le TEOS avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), dans un mélange hydroalcoolique en présence d'ammoniaque. En jouant sur la température et la quantité d'APTES ajoutée (de 3 à 50 %), il est possible de moduler la taille finale des particules (de 150 à 350 nm).



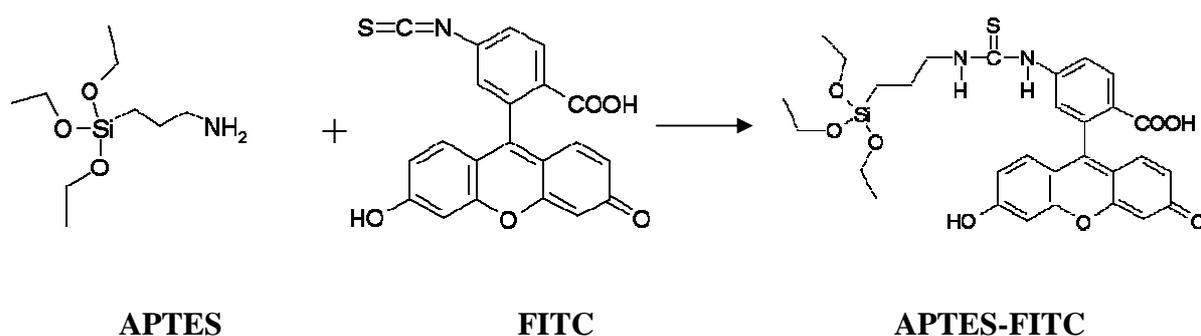
**Figure 5.** Clichés de MET de particules d'organosilice de 250 nm de diamètre. PDI = 1,017.

Comme nous pouvons le voir sur le cliché de MET de la figure 5, les particules obtenues présentent une polydispersité en forme et en taille plus importante que des billes de silice synthétisées en l'absence d'APTES. L'analyse statistique des clichés de MET permet de déterminer l'indice de polydispersité en taille (PDI) des particules synthétisées. (Annexe 1)

Pour observer le caractère luminescent des objets, il est nécessaire de les calciner à haute température. Pour cela, le milieu réactionnel est évaporé. Les particules sont ensuite placées dans un four à une température comprise entre 400 et 700°C. La température de calcination affecte la luminescence des particules. Comme l'a démontré L. Wang, lorsque les particules d'organosilice sont exposées à 600°C, on observe un maximum d'intensité de photoluminescence. L'origine de la photoluminescence de ces objets sera exposée dans le chapitre 3.

### 1.5.2 Particules de silice dopées avec de la fluorescéine

La fluorescéine isothiocyanate (FITC) est d'abord greffée à l'APTES par une réaction d'addition du groupe amine sur le groupement thioisocyanate (figure 6) en suivant le protocole décrit par A. van Blaaderen *et al.* [14].



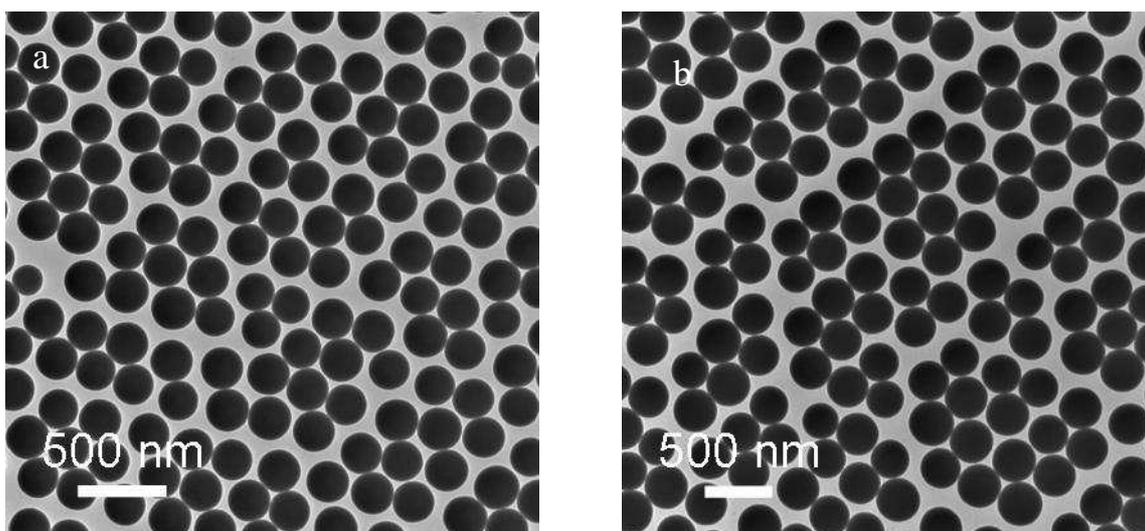
**Figure 6.** Réaction d'addition de l'APTES sur la FITC

Sont introduits dans un ballon 100 mg de FITC et 25 mL d'éthanol absolu. Après homogénéisation du milieu, 66  $\mu$ L d'APTES sont ajoutés. Le mélange est agité doucement sous azote pendant 24 heures. Après réaction, la totalité de l'éthanol est évaporée grâce à un évaporateur rotatif.

L'organosilane obtenu est ensuite co-condensé avec le TEOS pour former les particules fluorescentes de silice selon la méthode "Stöber". Dans un mélange hydroalcoolique à pH basique, nous avons injecté un certain volume de TEOS (cf tableau 3). Pour éviter une perturbation lors de la formation des nuclei, nous n'avons ajouté l'APTES-FITC (0,01 % mol / TEOS) qu'au bout de 2 minutes. Après hydrolyse totale du TEOS, nous avons obtenu des particules sphériques et monodisperses en taille comme on peut le voir sur la figure 7.

Lot	E	F
<b>Diamètre des particules (nm)</b>	<b>230</b>	<b>330</b>
Ethanol (M)	13,76	13,76
NH <sub>4</sub> OH (M)	1	1
Eau (M)	5,71	5,71
TEOS (M)	0,26	0,26
Température (°C)	40	30

**Tableau 3.** Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de particules fluorescentes



**Figure 7.** Clichés de MET de particules fluorescentes de 230 nm (a) et 330nm (b) de diamètre.

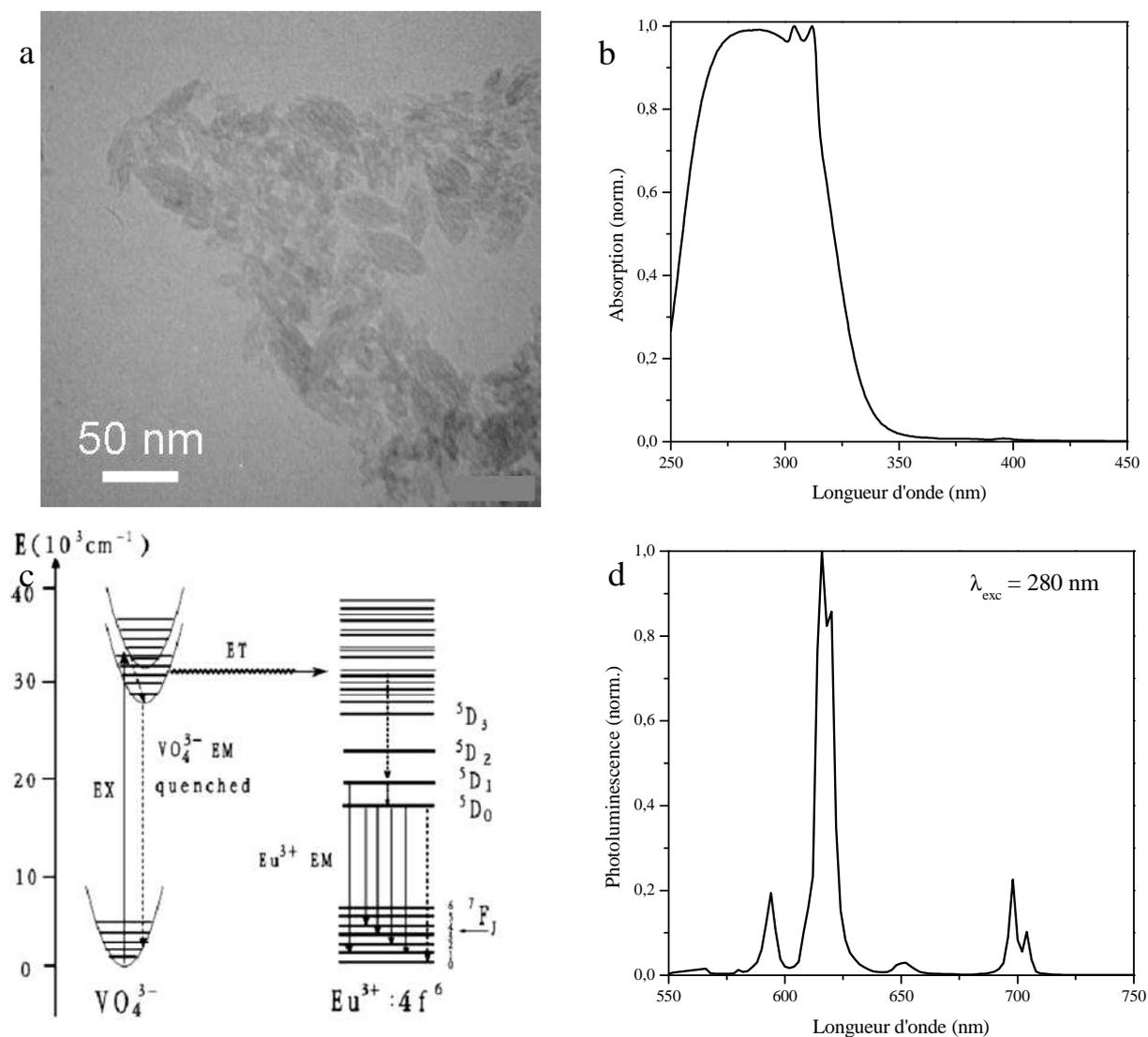
Nous avons fait croître une couche de silice autour des particules fluorescentes pour limiter la présence de molécule de FITC en surface, en suivant le protocole décrit dans le paragraphe 1.4.

### 1.5.3 Particules d'YVO<sub>4</sub>:Eu@SiO<sub>2</sub>

L'équipe du professeur T. Gacoin du Laboratoire de la Matière Condensée à l'école Polytechnique de Palaiseau a mis au point la synthèse [15] de nanoparticules d'orthovanadate d'yttrium dopées à l'euprium (YVO<sub>4</sub>:Eu). Cette réaction par précipitation conduit à des objets en solution aqueuse dont la taille est d'environ 30 nm (cf figure 8a). Ils sont stables dans une large gamme de pH (de 4 à 12).

Nous avons tout d'abord mesuré les propriétés de photoluminescence de ces nanoparticules avant leur incorporation dans les sphères de silice. Le spectre d'excitation de la figure 8b est caractérisé par une bande dont l'intensité maximale se situe à 280 nm. Le diagramme d'énergie de la figure 8c nous permet d'expliquer le phénomène. La bande d'absorption est attribuée aux ions VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, qui sous excitation UV, subissent une transition électronique entre l'état fondamental et un état excité. Ensuite, un transfert d'énergie non radiatif a lieu entre les groupements vanadates et les cations Eu<sup>3+</sup> [16, 17]. Les électrons excités passent des niveaux d'énergie supérieurs au niveau d'énergie <sup>5</sup>D<sub>0</sub> par conversion interne.

L'excitation des ions  $\text{Eu}^{3+}$  conduit au spectre d'émission de la figure 8d. Il présente un pic très intense à 615 nm, caractéristique de la transition  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  [18]. Trois pics secondaires sont également présents à 590, 650 et 700 nm. Ils correspondent respectivement aux transitions  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_1$ ,  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_3$  et  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_4$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figure 8.** Cliché de MET (a), spectre d'excitation (b), diagramme de Jablonski (c) et spectre d'émission (d) des nanoparticules d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  [17].

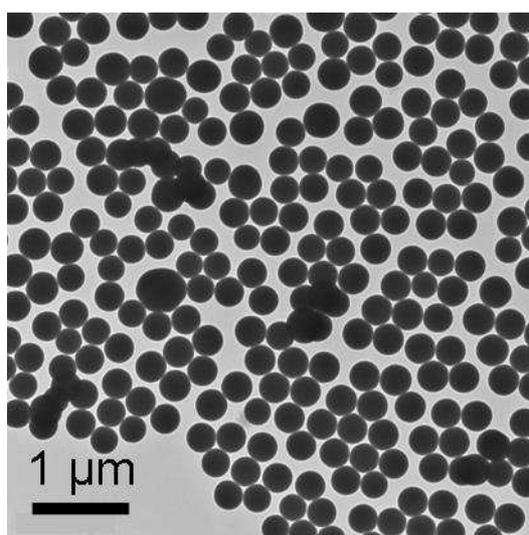
Nous avons synthétisé des particules de silice contenant des nanoparticules d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ , via la méthode "Stöber". 2,8 mg de nanoparticules d' $\text{YVO}_4\text{:Eu}$  sont dispersées dans un mélange de 195 mL d'éthanol absolu, 11 mL de solution aqueuse d'ammoniaque et 29 mL d'eau. Le tout est agité vigoureusement. 16,5 mL de TEOS y sont ajoutés en une seule

fois. Le cliché de MET (figure 9) des particules de silice obtenues met en évidence leur légère polydispersité en taille. La taille des particules de silice contenant les nanoparticules d' $YVO_4:Eu$  peut être modulée en ajustant la température de synthèse (cf tableau 4).

Afin d'obtenir des particules de taille plus importante, nous avons fait croître une écorce de silice autour des particules en utilisant le procédé "ensemencé" (paragraphe 1.4 de ce chapitre).

Lot	G	H
<b>Diamètre des particules (nm)</b>	<b>310</b>	<b>180</b>
Ethanol (M)	13,05	13,05
$NH_4OH$ (M)	1,13	1,13
Eau (M)	5,78	5,78
TEOS (M)	0,29	0,29
Température (°C)	30	60

**Tableau 4.** Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de particules d' $YVO_4:Eu@SiO_2$



**Figure 9.** Cliché de MET de particules d' $YVO_4:Eu@SiO_2$  de  $340\text{ nm} \pm 30\text{ nm}$ .  $PDI = 1,084$ .

#### 1.5.4 Particules de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$

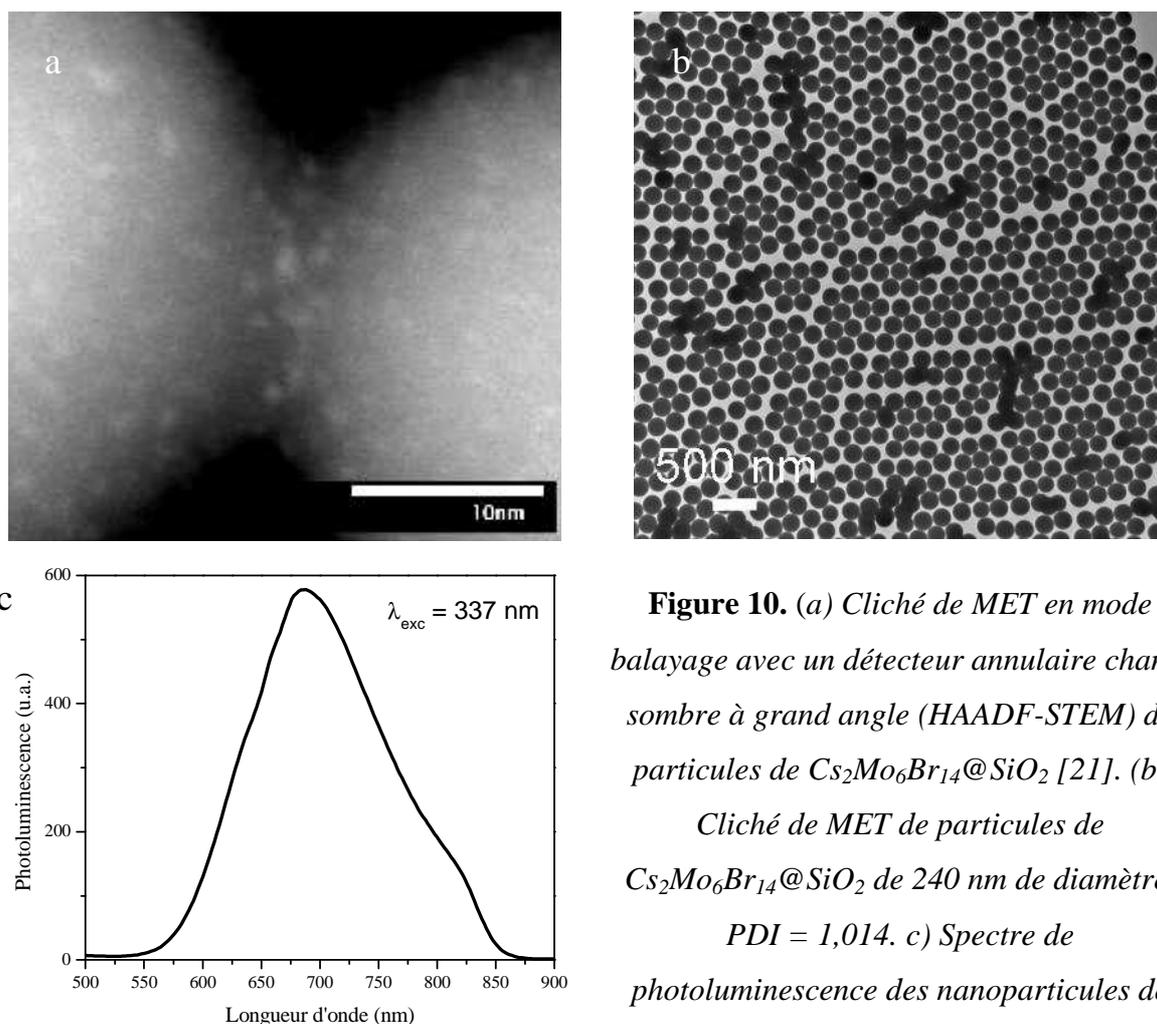
Nous avons également utilisé un autre type de particules luminescentes : des clusters de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ , dont la synthèse a été effectuée par l'équipe de Fabien Grasset et Stéphane Cordier à l'Université de Rennes 1 [19, 20].

Nous avons préparé des particules luminescentes de silice par la méthode "Stöber" à l'aide de ces clusters. Ceux-ci sont tout d'abord dispersés dans un mélange eau / éthanol (1 :1) stabilisé à pH = 4 puis mélangés au système éthanol / ammoniacal / eau dans lequel est ajouté le TEOS après que la température de consigne soit atteinte. En jouant sur la température, il est possible de moduler la taille des particules de silice synthétisées (cf tableau 5). Le cliché de microscopie électronique de la figure 10a permet de remarquer qu'un grand nombre de clusters sont incorporés de manière homogène au sein des particules de silice. Celles-ci sont isodisperses en forme et en taille, comme le montre la figure 10b. Pour obtenir des particules de diamètre supérieur, nous avons fait croître de la silice autour de celles-ci en utilisant le procédé "ensemencé".

Le spectre d'émission des particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  présente une large bande entre 580 et 900 nm avec un maximum à 700 nm (cf figure 10c). L'origine de cette photoluminescence provient de la transition électronique entre l'état excité phosphorescent et l'état fondamental des atomes de Molybdène des groupements anioniques  $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}^{2-}$ . [21]

<b>Lot</b>	<b>I</b>	<b>J</b>	<b>K</b>
<b>Diamètres des particules (nm)</b>	<b>220</b>	<b>240</b>	<b>350</b>
Ethanol (M)	13,05	13,05	13,05
$\text{NH}_4\text{OH}$ (M)	1,13	1,13	1,13
Eau (M)	5,78	5,78	5,78
TEOS (M)	0,29	0,29	0,29
Température (°C)	70	60	40

**Tableau 5.** Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$



**Figure 10.** (a) Cliché de MET en mode balayage avec un détecteur annulaire champ sombre à grand angle (HAADF-STEM) de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  [21]. (b) Cliché de MET de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  de 240 nm de diamètre. PDI = 1,014. c) Spectre de photoluminescence des nanoparticules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  en solution dans l'éthanol.

## 2. Elaboration de cristaux photoniques colloïdaux grâce à la technique de Langmuir-Blodgett

### 2.1 Présentation de la technique

La technique de Langmuir-Blodgett (LB) tient son nom de Irving Langmuir (physicien et chimiste américain, prix Nobel en 1932) et de Katherine Burr Blodgett. Le premier s'intéressa à l'étude des forces interfaciales à la surface des liquides [22]. La seconde, qui

collabora avec Langmuir, étudia le transfert de molécules amphiphiles formant un film monomoléculaire sur des substrats en verre [23].

Un film de Langmuir est une monocouche de molécules amphiphiles formée à l'interface gaz-liquide. En général, le gaz est l'air et la sous-phase de l'eau. Les molécules amphiphiles sont constituées d'une partie hydrophobe (une chaîne aliphatique) et d'une tête hydrophile (des groupements amines, acides carboxyliques ou alcools).

L'obtention d'un film de Langmuir se fait en deux étapes : l'épandage et la compression. Une solution de molécules amphiphiles diluées dans un solvant approprié est dans un premier temps épandue à l'interface air-eau. Après évaporation du solvant, les molécules se positionnent de telle sorte que leur tête polaire soit orientée vers la sous-phase et leur partie hydrophobe vers l'air. Dans une seconde étape, la surface disponible pour les molécules est diminuée à l'aide d'une barrière mobile jusqu'à obtenir une monocouche organisée.

Au cours de cette étape de compression, le film moléculaire évolue d'une phase semblable à un "gaz" (les molécules sont éloignées les unes des autres et interagissent peu) à une "phase solide" (les molécules forment une monocouche compacte avec des interactions moléculaires fortes). Entre ces deux phases, il existe une phase "liquide" durant laquelle les molécules commencent à s'orienter et des interactions apparaissent. Ces phases peuvent être observées grâce à l'enregistrement d'une isotherme de compression. Il s'agit de tracer l'évolution de la pression de surface en fonction de l'aire allouée aux molécules à température constante. Grâce à cette isotherme, on peut éviter une compression trop importante menant à une rupture du film.

Le transfert du film moléculaire sur un substrat est réalisé via l'immersion et l'émersion de ce dernier dans (hors de) la sous-phase. La pression de surface est généralement ajustée pour se trouver dans la phase solide sans dépasser le point de rupture du film. Cette pression est nommée "pression de transfert". Tout au long des cycles de dépôt, la pression est maintenue constante. Le film moléculaire est transféré lors de la descente du substrat et / ou la remontée, ceci dépendant de la nature du substrat et de la vitesse d'immersion et d'émersion.

## 2.2 Film particulaire à l'interface air-liquide

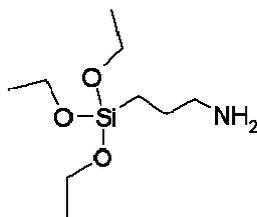
Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, il existe différentes méthodes pour organiser des particules colloïdales sphériques en structure cristalline. Nous avons fait le

choix d'élaborer des cristaux colloïdaux par la technique LB. Nous allons discuter de la problématique des particules à l'interface air-liquide puis nous décrirons les différentes étapes de l'élaboration des cristaux colloïdaux.

### 2.2.1 Fonctionnalisation des particules de silice

La nature des particules de silice est profondément différente de celle des molécules amphiphiles. En effet, les particules de silice sont hydrophiles du fait de la présence de groupements silanol déprotonés ou non à leur surface. Déposées à l'interface air-eau, elles ne forment pas un film de Langmuir mais "plongent" dans la sous-phase. Il est donc nécessaire d'accroître leur hydrophobie en greffant à leur surface un agent fonctionnel.

En s'inspirant des travaux de Wescott [24], Stéphane Reculusa [25] a montré, lors de sa thèse, la possibilité d'obtenir des films de particules de silice fonctionnalisées à l'aide d'un organosilane : l'aminopropyltriéthoxysilane.



#### Aminopropyltriéthoxysilane

Cette molécule possède une chaîne alkyl à trois carbones qui confère aux particules un caractère hydrophobe. Grâce au groupement amine au bout de la chaîne, les particules sont également chargées en surface pour des valeurs de  $\text{pH} < \text{pK}_A$  ( $\sim 10,5$ ), et se repoussent donc à courte distance.

L'étape de fonctionnalisation correspond à une hydrolyse partielle ou totale des groupes alkoxy en groupes hydroxyles. Ces derniers sont susceptibles de se condenser à la surface des particules de silice de sorte que le groupement fonctionnel soit accessible. Nous avons ajouté l'organosilane en excès de manière à saturer la surface des billes avec le groupement fonctionnel. La quantité ajoutée correspond à un recouvrement de 15 molécules par  $\text{nm}^2$ , taux bien supérieur à la quantité nécessaire ( $\approx 2$  molécules par  $\text{nm}^2$  [26]) pour recouvrir d'une monocouche la surface des billes de silice.

Expérimentalement, nous avons ajouté directement au milieu de synthèse des particules de silice le volume requis d'organosilane fonctionnel. Le mélange est agité à

température ambiante pendant une heure, puis est porté à 80°C pendant une heure pour promouvoir l'ancrage covalent (formation de ponts siloxane) du trialkoxysilane à la surface des billes de silice.

### 2.2.2 Epanchage des particules à l'interface

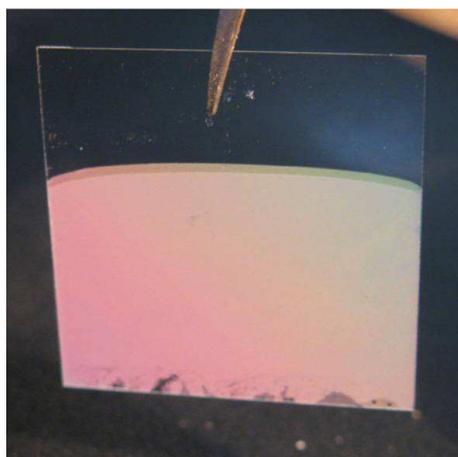
Pour épancher les particules, il est nécessaire d'utiliser un solvant présentant des caractéristiques importantes : être un bon dispersant pour les particules, être non miscible avec l'eau, avoir un point d'ébullition bas pour une évaporation rapide et s'étaler facilement à la surface de l'eau. Nous avons travaillé avec un mélange éthanol / chloroforme (20/80 v/v).

L'épanchage est réalisé en déposant goutte à goutte la suspension de particules à l'aide d'une pipette. Après cette étape, il est important d'attendre l'évaporation complète du solvant (une dizaine de minutes). Les particules sont comprimées à vitesse constante (1 cm.min<sup>-1</sup>) jusqu'à la pression de transfert.

### 2.2.3 Elaboration des cristaux colloïdaux

De façon à contrôler les vitesses d'immersion et d'émersion, nous utilisons un bras motorisé sur lequel est fixé le substrat (lamelle de verre). Ce dernier doit traverser rapidement l'interface et remonter lentement pour que le film particulaire se transfère lors de la remontée. De plus, si la vitesse de plongée est trop faible, les particules ont tendance à se redéposer à l'interface. La vitesse d'immersion est réglée à 10 cm.min<sup>-1</sup> et celle de remontée est ajustée à 0,1 cm.min<sup>-1</sup>. Durant la remontée, le film est séché par un courant d'azote.

Pour élaborer des cristaux colloïdaux multicouches tridimensionnels, il suffit de répéter l'opération autant de fois qu'il est nécessaire.



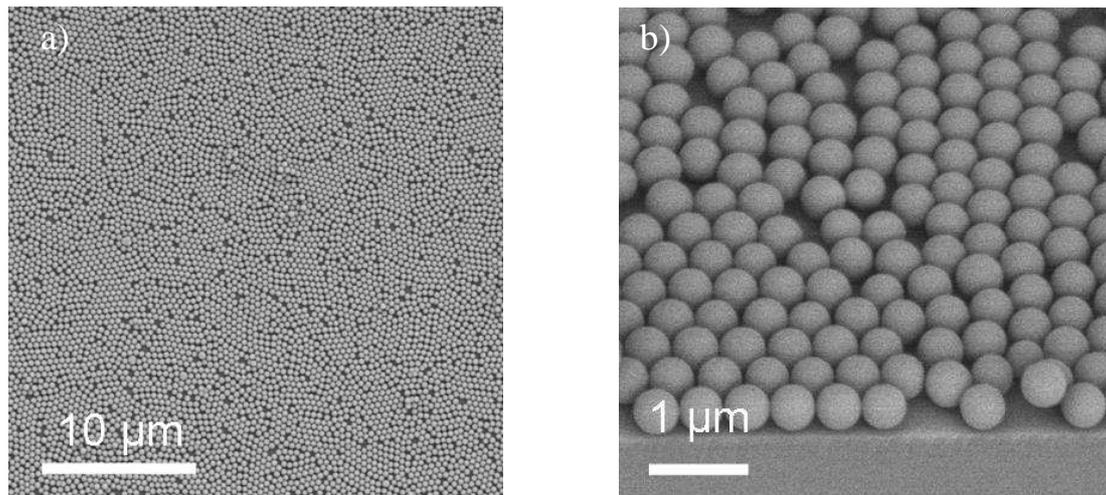
**Figure 11.** Photographie d'une monocouche de particules de silice de 400 nm de diamètre.

#### 2.2.4 Observation des matériaux

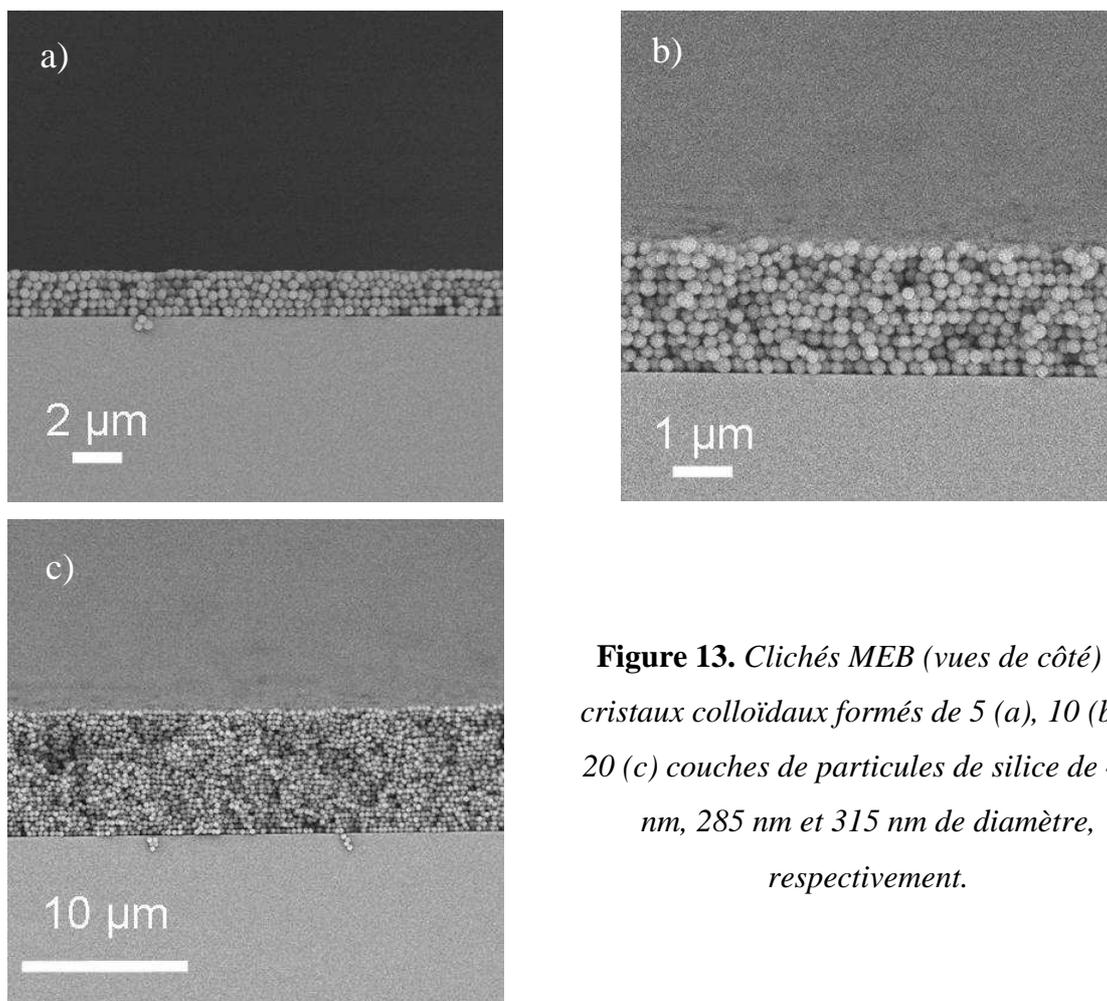
La figure 11 est une photographie d'une monocouche de particules de silice de 400 nm de diamètre transférée sur une lamelle de verre. On peut voir que le dépôt est homogène sur toute la surface qui a été immergée. L'iridescence de l'échantillon est due à la réflexion de la lumière incidente par l'arrangement périodique des particules. Cette interférence constructive induit l'apparition macroscopique de couleur.

Les clichés MEB de la figure 12 montrent l'organisation des particules en réseau bidimensionnel hexagonal. On peut observer des domaines cristallins de plusieurs dizaines de micromètres carrés ainsi que la présence de défauts comme des lacunes ou des dislocations.

Le principal avantage de la technique LB est le contrôle de l'épaisseur des cristaux à la couche près. Ainsi, nous avons pu réaliser des matériaux avec des nombres de couches différents et avec des billes de tailles différentes en répétant le cycle de transfert. Comme nous pouvons le voir sur la figure 13, l'épaisseur des cristaux obtenus est homogène sur une grande distance. On peut également observer quelques défauts d'empilement, probablement dus au fait que les matériaux sont cassés avant d'être observés, ce qui peut induire une perturbation de l'organisation.



**Figure 12.** a) Cliché MEB (vue de dessus) d'une monocouche de particules de silice de 380nm. b) Cliché MEB (vue de côté) d'une monocouche de particules de silice de 500 nm de diamètre.



**Figure 13.** Clichés MEB (vues de côté) de cristaux colloïdaux formés de 5 (a), 10 (b) et 20 (c) couches de particules de silice de 400 nm, 285 nm et 315 nm de diamètre, respectivement.

Concernant l'architecture des cristaux, il s'agit d'une combinaison aléatoire de structures cubique à faces centrées (cfc) et hexagonale compacte. Romanov *et al.* [27] ont qualifié les matériaux réalisés par la technique LB de structures (2+1)D, en ce sens qu'ils résultent de l'empilement de films bidimensionnels parfaitement organisés.

## 2.3 Propriétés optiques des matériaux

Nous avons étudié les propriétés optiques des matériaux par spectroscopies proche infra-rouge (NIR) et ultraviolet-visible (UV-Vis). L'appareil utilisé pour les mesures de NIR en transmission est un spectromètre Nicolet Magna-IR 750 (résolution : 4nm). Celui pour les mesures d'UV-Vis en transmission est un spectromètre Unicam UV4 (vitesse de balayage : 240 nm / min et résolution : 1,5 nm). Le montage expérimental pour les mesures d'UV-Vis en réflexion spéculaire a été réalisé par l'équipe d'A. Maitre (INSP, Paris) [28]. L'échantillon à analyser est illuminé à l'aide d'une fibre optique couplée à une source halogène placée sur un support dont l'angle d'incidence est réglable entre 20 et 90°. La lumière réfléchie est collectée par une seconde fibre symétrique à la première, qui est couplée à un spectrophotomètre de résolution égale à 1,5 nm. Les mesures ne sont effectuées qu'à partir de 20° en raison de l'encombrement des supports. L'échantillon est placé à environ 7 cm des fibres et le faisceau projeté sur l'échantillon a un diamètre d'environ 1 mm.

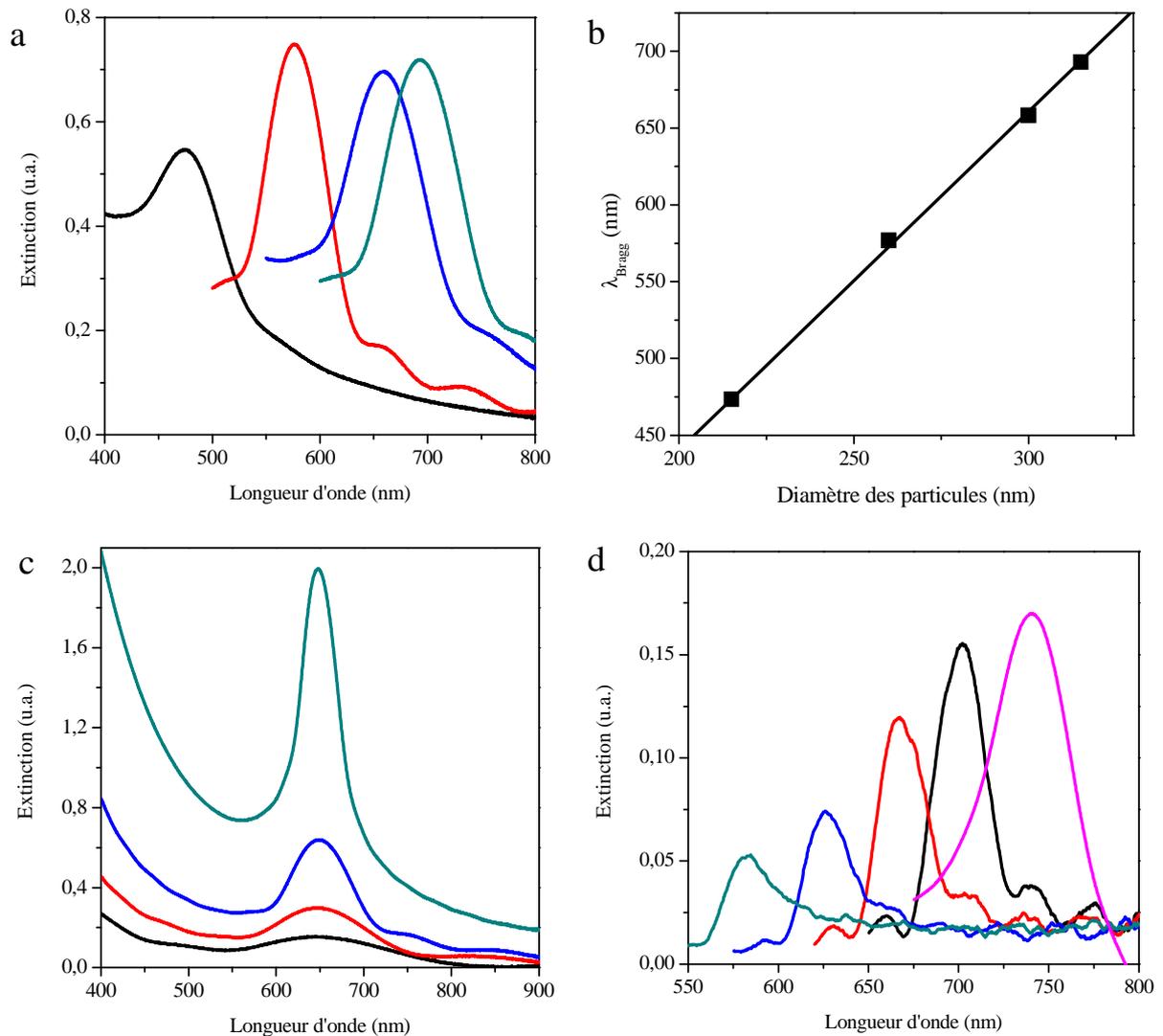
### 2.3.1 Généralités

La figure 14a présente les spectres UV-Vis de cristaux constitués de 10 couches de particules de diamètres différents. Le pic principal (appelée pic de Bragg) voit sa position varier avec le diamètre des sphères. Ce pic de Bragg peut être assimilé à une bande interdite ou bande stoppante. C'est la diffraction de la lumière incidente par l'organisation périodique des particules qui est à l'origine de ce pic. Ce phénomène est décrit par la loi de Bragg :

$$\lambda = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot D \cdot \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \alpha}$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du pic de Bragg,  $D$  est le diamètre des particules et  $\alpha$  l'angle d'incidence de la lumière par rapport à la normale au plan.  $n_{\text{eff}} = \sqrt{\phi n_{\text{silice}}^2 + (1 - \phi)n_{\text{air}}^2}$  est

l'indice effectif du cristal colloïdal, où  $\varphi$  est la fraction volumique en particules ( $\varphi = 0,74$  est la valeur maximal pour un réseau cfc),  $n_{\text{air}}$  est l'indice de réfraction de l'air ( $n_{\text{air}} = 1$ ) et  $n_{\text{silice}}$  est l'indice de réfraction de la silice ( $n_{\text{silice}} = 1,43$ ) [29].



**Figure 14.** a) Spectres d'extinction de cristaux colloïdaux composés de 10 couches de particules de silice de différents diamètres  $D$ . De gauche à droite,  $D = 215, 260, 300, 315$  nm. b) Evolution de la position du pic de Bragg en fonction du diamètre des particules de silice. c) Spectres d'extinction de cristaux colloïdaux constitués d'un nombre croissant de couches (3, 5, 9, 25 couches, de bas en haut) de particules de silice de 295 nm de diamètre. d) Spectres d'extinction d'un cristal colloïdal constitué de 10 couches de billes de 335 nm de diamètre obtenus à  $0^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ$  et  $50^\circ$  (de droite à gauche).

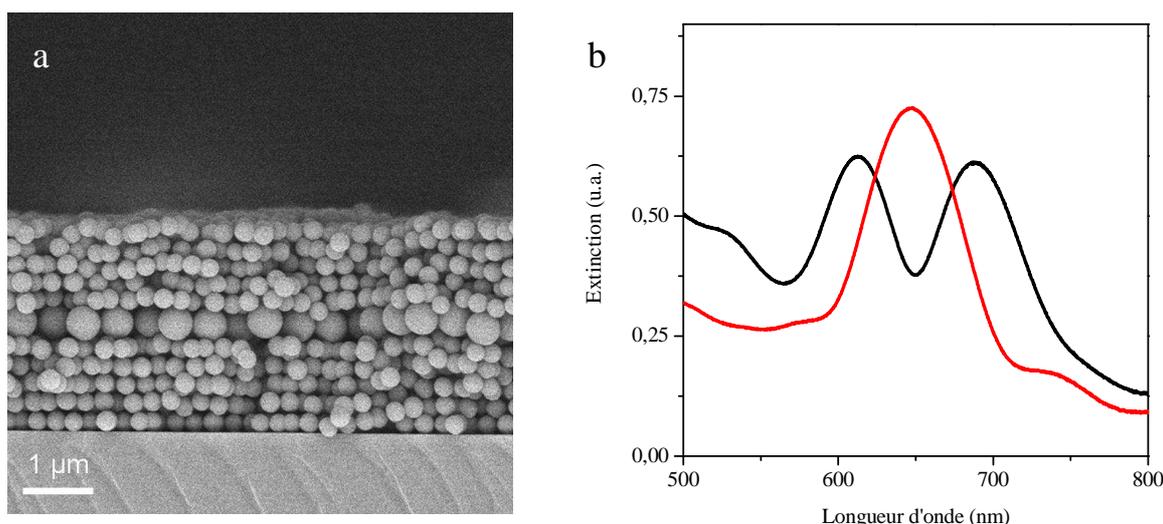
La figure 14b met en évidence que la position de la bande stoppante varie linéairement en fonction du diamètre des particules. L'indice effectif des cristaux est évalué à partir de la pente de la droite :  $n_{\text{eff}} = 1,35$ , ce qui correspond à  $n_{\text{silice}} = 1,45$  si l'on considère  $\varphi = 0,74$ .

Comme nous l'avons déjà dit, le technique LB permet de contrôler l'épaisseur des matériaux à la couche près. La figure 14c nous permet de voir que plus le nombre de couches croît, plus l'intensité du pic de Bragg est grande et plus sa largeur à mi-hauteur diminue [30]. Ce comportement est identique à celui observé pour des opales élaborées par évaporation contrôlée [30]. Pour des longueurs d'onde plus petites que celle du pic de Bragg, l'absorbance due à la diffusion incohérente de la lumière incidente par les défauts au sein de la structure augmente continûment avec le nombre de couches.

Nous pouvons noter sur la figure 14d que lorsque l'angle d'incidence augmente, la position du pic de Bragg se déplace vers les faibles longueurs d'onde, en accord avec la loi de Bragg. De plus, l'intensité du pic diminue, ce qui peut s'expliquer par une moins bonne cohésion entre les couches suivant une direction autre que la normale par rapport au substrat.

### 2.3.2 Insertion contrôlée de défauts planaires

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 1, l'insertion d'un défaut planaire au sein d'un cristal colloïdal photonique induit l'apparition d'états photoniques localisés à l'intérieur de la bande interdite. La position des modes de défaut varie périodiquement au sein de la bande interdite en fonction de la valeur du rapport entre l'épaisseur de la couche de défaut et le diamètre des particules "hôtes" [31, 32]. Le défaut doit être placé au milieu de deux cristaux colloïdaux de même épaisseur pour que l'on puisse observer une bande passante d'amplitude maximale et localisée au milieu de la bande stoppante [33].



**Figure 15.** a) Cliché MEB (vue de côté) d'un cristal colloïdal constitué d'une couche de particules de silice de 440 nm insérée entre deux empilements de 5 couches de particules de 295 nm (structure  $(295)_5 / (440)_1 / (295)_5$ ). Spectres d'extinction d'un cristal colloïdal composé de 10 couches de particules de 295 nm de diamètre (courbe rouge) et d'un cristal colloïdal de structure  $(295)_5 / (440)_1 / (295)_5$  (courbe noire).

Grâce à la technique Langmuir-Blodgett, il nous est par exemple possible d'insérer une monocouche de particules de silice ayant un diamètre plus grand que celui des particules du cristal hôte. Le CPC, dont le cliché MEB est présenté sur la figure 15a, est constitué d'une monocouche de particules de silice de 440 nm de diamètre insérée en défaut entre deux CPC composés chacun de 5 couches de particules de 295 nm de diamètre. Par la suite, nous décrirons la structure des cristaux en listant le diamètre des sphères (de bas en haut dans le cas des cristaux multicouches) et en indiquant en indice le nombre de couches correspondant. Par exemple, l'échantillon de la figure 15a est référencé  $(295)_5 / (440)_1 / (295)_5$ . Le spectre d'extinction de ce matériau (courbe noire) et celui du cristal de référence (courbe rouge) qui est composé de 10 couches de particules de 295 nm, sont montrés sur la figure 15b. La position du pic de Bragg du cristal sans défaut coïncide avec celle du maximum de la bande passante du cristal avec défaut ( $\lambda = 650\text{nm}$ ). Ceci est en accord avec les résultats d'études théoriques étant donné que le rapport entre l'épaisseur de la couche de défaut et le diamètre des particules hôtes est égal à 1,5. [26, 33]

Le spectre du cristal avec défaut présente également un élargissement sensible de la bande interdite, ainsi qu'une augmentation de l'absorbance pour des longueurs d'onde inférieures à 550 nm. Ceci est dû à l'altération de la qualité cristalline du cristal "supérieur",

due à la présence du défaut planaire. Cette altération est d'ailleurs visible sur le cliché MEB représenté sur la figure 15a.

### 3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les voies de synthèses des différents matériaux que nous avons utilisés au cours de ce travail de thèse. Nous avons ainsi obtenu des particules de silice monodisperses, de diamètres variables et au sein desquelles nous avons pu incorporer soit un fluorophore organique, soit des nanoparticules luminescentes. Nous avons pu élaborer des cristaux colloïdaux photoniques de grande qualité grâce à la technique de Langmuir-Blodgett. Cette méthode permet d'obtenir des CP d'épaisseur et d'architecture contrôlées, à partir de particules préalablement fonctionnalisées en surface. Les propriétés optiques des matériaux ont été analysées par spectroscopies proche-IR et UV-Vis. Nous avons ainsi mis en évidence l'influence de la taille des particules, de l'épaisseur des cristaux et de l'angle d'incidence sur la position et l'intensité du pic de Bragg. De plus, nous avons montré l'intérêt d'insérer une couche de défaut dans un cristal colloïdal pour ouvrir une bande passante au sein de la bande stoppante.

Nous allons nous appuyer sur l'ensemble de ces résultats pour décrire l'élaboration de matériaux plus complexes et étudier leurs propriétés optiques au cours des deux prochains chapitres.

## Références

1. Kolbe, G., *Das komplexchemische Verhalten der Kieselsäure*. 1956.
2. Stöber, W., Fink, A., Bohn, E., *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. J. Coll. Interface Sci., 1968, **26**, 62.
3. Matsoukas, T., Gulari, E., *Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate*. J. Coll. Interface Sci., 1988, **124**, 252.
4. Matsoukas, T., Gulari, E., *Monomer-addition growth with a slow initiation step: A growth model for silica particles from alkoxides*. J. Coll. Interface Sci., 1989, **132**, 13.
5. Bogush, G.H., Zukoski Iv, C.F., *Uniform silica particle precipitation: An aggregative growth model*. J. Coll. Interface Sci., 1991, **142**, 19.
6. Giesche, H., *Synthesis of monodispersed silica powders I. Particle properties and reaction kinetics*. J. Eur. Ceram. Soci., 1994, **14**, 189.
7. Tan, C.G., Bowen, B.D., Epstein, N., *Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature*. J. Coll. Interface Sci., 1987, **118**, 290.
8. Kang, S., Hong, S.I., Choe, C.R., Park, M., Rim, S., Kim, J., *Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process*. Polymer, 2001, **42**, 879.
9. Nozawa, K., Gailhanou, H., Raison, L., Panizza, P., Ushiki, H., Sellier, E., Delville, J.P., Delville, M.H., *Smart control of monodisperse Stöber silica particles: Effect of reactant addition rate on growth process*. Langmuir, 2005, **21**, 1516.
10. Park, S.K., Kim, K.D., Kim, H.T., *Preparation of silica nanoparticles: Determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles*. Colloids Surf. A, 2002, **197**, 7.
11. Perro, A., *Thèse de l'Université Bordeaux I*. 2006.
12. Van Blaaderen, A., Van Geest, J., Vrij, A., *Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: Particle formation and growth mechanism*. J. Coll. Interface Sci., 1992, **154**, 481.
13. Wang, L., Estévez, M.C., O'Donoghue, M., Tan, W., *Fluorophore-free luminescent organosilica nanoparticles*. Langmuir, 2008, **24**, 1635.
14. Van Blaaderen, A., Vrij, A., *Synthesis and characterization of colloidal dispersions of fluorescent, monodisperse silica spheres*. Langmuir, 1992, **8**, 2921.

15. Huignard, A., Gacoin, T., Boilot, J.P., *Synthesis and luminescence properties of colloidal YVO<sub>4</sub>:Eu phosphors*. Chem. Mater., 2000, **12**, 1090.
16. Huignard, A., Buissette, V., Laurent, G., Gacoin, T., Boilot, J.-P., *Synthesis and characterizations of YVO<sub>4</sub>: Eu colloids*. Chem. Mater., 2002, **14** 2264.
17. Yu, M., Lin, J., Fang, J., *Silica spheres coated with YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> layers via sol-gel process: A simple method to obtain spherical core-shell phosphors*. Chem. Mater., 2005. **17**, 1783.
18. Brecher, C., Samelson, H., Lempicki, A., Riley, R., Peters, T., *Polarized spectra and crystal-field parameters of Eu<sup>3+</sup> in YVO<sub>4</sub>*. Phys. Rev., 1967, **155**, 178.
19. Cordier, S., Dorson, F., Grasset, F., Molard, Y., Fabre, B., Haneda, H., Sasaki, T., Mortier, M., Ababou-Girard, S., Perrin, C., *Novel nanomaterials based on inorganic molybdenum octahedral clusters*. J. Cluster Sci., 2009, **20**, 9.
20. Kirakci, K., Cordier, S., Perrin, C., *Synthesis and characterization of Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>X<sub>14</sub> (X = Br or I) hexamolybdenum cluster halides: Efficient Mo<sub>6</sub> cluster precursors for solution chemistry syntheses*. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2005, **631**, 411.
21. Grasset, F., Dorson, F., Cordier, S., Molard, Y., Perrin, C., Marie, A., Sasaki, T., Haneda, H., Bando, Y., Mortier, M., *Water-in-oil microemulsion preparation and characterization of Cs<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>14</sub>]@SiO<sub>2</sub> phosphor nanoparticles based on transition metal clusters (X = Cl, Br, and I)*. Adv. Mater., 2008, **20**, 143.
22. Langmuir, I., *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids*. J. Am. Chem. Soc., 1917, **39**, 1848.
23. Blodgett, K.B., *Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface*. J. Am. Chem. Soc., 1935, **57**, 1007.
24. Westcott, S.L., Oldenburg, S.J., Lee, T.R., Halas, N.J., *Formation and adsorption of clusters of gold nanoparticles onto functionalized silica nanoparticle surfaces*. Langmuir, 1998, **14**, 5396.
25. Reculosa, S., *Thèse de l'Université Bordeaux I*. 2004.
26. Waddell, T.G., Leyden, D.E., DeBello, M.T., *The nature of organosilane to silica-surface bonding*. J. Am. Chem. Soc., 1981, **103**, 5303.
27. Romanov, S.G., Bardosova, M., Pemble, M., Sotomayor Torres, C.M., *(2+1)-dimensional photonic crystals from Langmuir-Blodgett colloidal multilayers*. Appl. Phys. Lett., 2006, **89**, 043105.

28. Gruzintsev, A.N., Emelchenko, G.A., Masalov, V.M., Yakimov, E.E., Barthou, C., Maitre, A., *Luminescence of CdSe/ZnS quantum dots infiltrated into an opal matrix*. Semiconductors, 2009, **43**, 197.
29. García-Santamaría, F., Míguez, H., Ibisate, M., Meseguer, F., López, C., *Refractive index properties of calcined silica submicrometer spheres*. Langmuir, 2002, **18**, 1942.
30. Bertone, J.F., Jiang, P., Hwang, K.S, Mittleman, D.M., Colvin, V.L., *Thickness dependence of the optical properties of ordered silica-air and air-polymer photonic crystals*. Phys. Rev. Lett., 1999, **83**, 300.
31. Massé, P., *Thèse de l'Université Bordeaux I*. 2007.
32. Wostyn, K., Zhao, Y., De Schaezen, G., Hellemans, L., Matsuda, N., Clays, K., Persoons, A., *Insertion of a two-dimensional cavity into a self-assembled colloidal crystal*. Langmuir, 2003, **19**, 4465.
33. Palacios-Lidón, E., Galisteo-López, J.F., Juárez, B.H., López, C., *Engineered planar defects embedded in opals*. Adv. Mater., 2004, **16**, 341.

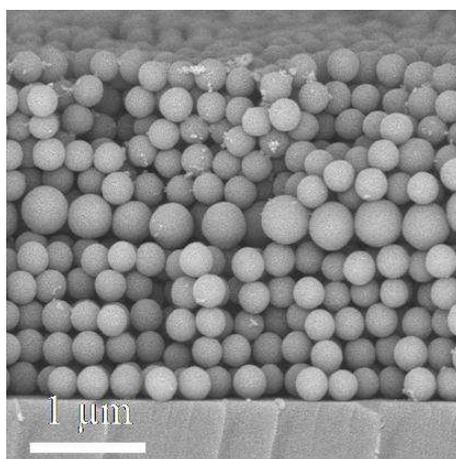


# **Chapitre 3**

## **Insertion de sources de lumière dans les cristaux photoniques colloïdaux**



L'émission spontanée de sondes optiques incorporées à l'intérieur d'un cristal photonique peut être modifiée par la structure de bande de ce dernier, comme nous l'avons vu dans la partie 3 du chapitre 1. Ce concept a engendré un grand nombre d'études depuis qu'il a été proposé par Yablonovitch et John en 1987 [1, 2]. Plus particulièrement, de par leur simplicité d'élaboration, les CPCs sont des matériaux très largement utilisés pour ces investigations. La plupart des équipes travaillant avec ce type de CP privilégie leur infiltration par des émetteurs (molécules ou particules inorganiques) en solution [3-6]. Cette méthode présente certains désavantages pouvant nuire à l'étude. D'une part, l'étape d'infiltration peut induire une dégradation de la structure cristalline du matériau. D'autre part, les émetteurs ne sont pas distribués de façon homogène à l'intérieur du CPC. En effet, les émetteurs sont principalement localisés au voisinage de la surface du cristal en contact avec la solution infiltrante. Pour illustrer ce phénomène, la figure 1 montre un cliché MEB d'une vue de côté d'un CPC de structure  $(295)_5 / (440)_1 / (295)_5$ , élaboré à partir de particules de silice. L'opale a été infiltrée par une suspension aqueuse de particules d' $YVO_4:Eu$ . Nous pouvons voir que les émetteurs sont principalement localisés à la surface et n'ont que faiblement diffusé à l'intérieur du cristal.



**Figure 1.** Cliché MEB (vue de côté) d'un cristal colloïdal infiltré par une solution de nanoparticules de  $YVO_4:Eu$ . Le cristal est constitué d'une couche de particules de silice de 440 nm insérée entre deux empilements de 5 couches de particules de 295 nm (structure  $(295)_5 / (440)_1 / (295)_5$ ).

Durant cette thèse, nous avons choisi d'incorporer les émetteurs au sein même des particules de silice avant l'élaboration des cristaux colloïdaux afin de s'affranchir de l'étape

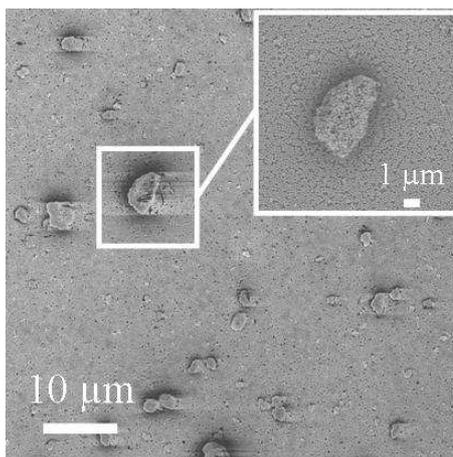
d'infiltration et d'optimiser l'homogénéité de leur distribution au sein du CPC. Nous avons travaillé avec quatre types de colloïdes luminescents. Nous avons synthétisé des particules de silice dopées avec des molécules organiques (APTES et fluorescéine) d'une part et des nanoparticules inorganiques (nanoparticules de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  et clusters de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ ) d'autre part. Les tailles des particules ont été ajustées pour que les CPCs élaborés à partir de celles-ci présentent une BIP dont la position coïncide avec celle du maximum d'émission des luminophores utilisés.

## 1. Etude de CPCs élaborés à partir de particules d'organosilice

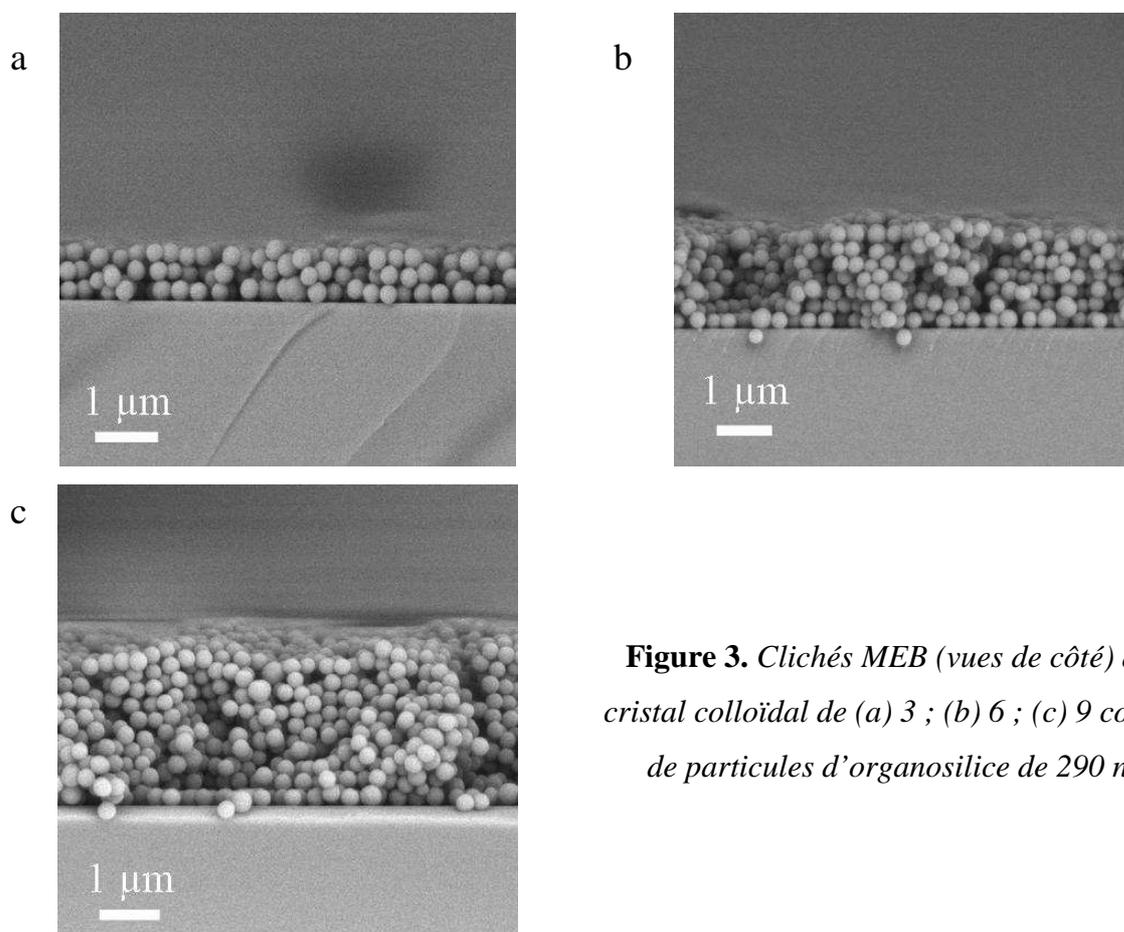
Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à des particules d'organosilice synthétisées selon la méthode Stöber en ajoutant au milieu réactionnel un organosilane, l'aminopropyl triéthoxysilane (APTES). Après calcination, les particules obtenues présentent une luminescence attribuée à la présence "d'impuretés" comme des atomes de carbone, d'oxygène ou d'azote (liée à l'ajout de l'APTES) dans le réseau de silice [7]. La température lors du traitement thermique est un paramètre essentiel qui conditionne l'observation de la luminescence des sphères. En effet, Wang *et al.* ont montré qu'au-delà de  $600^\circ\text{C}$ , les particules n'émettent pratiquement plus [7].

Notre étude a porté sur l'effet de la structure d'un CPC élaboré à partir de ces particules d'organosilane sur l'émission des particules qui le composent. En suivant le protocole décrit dans le paragraphe 1.5 du chapitre 2, nous avons obtenu des agrégats de sphères très polydisperses en taille (cf figure 2), non exploitables pour élaborer des cristaux colloïdaux par la technique LB. Nous avons donc décidé de suivre un autre mode opératoire, en réalisant le traitement thermique ( $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $t = 2$  heures) après l'élaboration des CPCs.

Trois cristaux colloïdaux constitués de 3, 6 et 9 couches ont été élaborés à partir de particules de 290 nm de diamètre. Les clichés MEB de ces matériaux sont reportés sur la figure 3. On peut voir que l'organisation des sphères de silice n'est pas optimale, ceci étant dû essentiellement à leur polydispersité en taille, déjà mentionnée précédemment (cf. figure 5 du chapitre 2).



**Figure 2.** Cliché MEB de particules d'organosilice de 200 nm de diamètre. Agrandissement : détail d'une zone présentant un agrégat de particules causé par le traitement thermique.



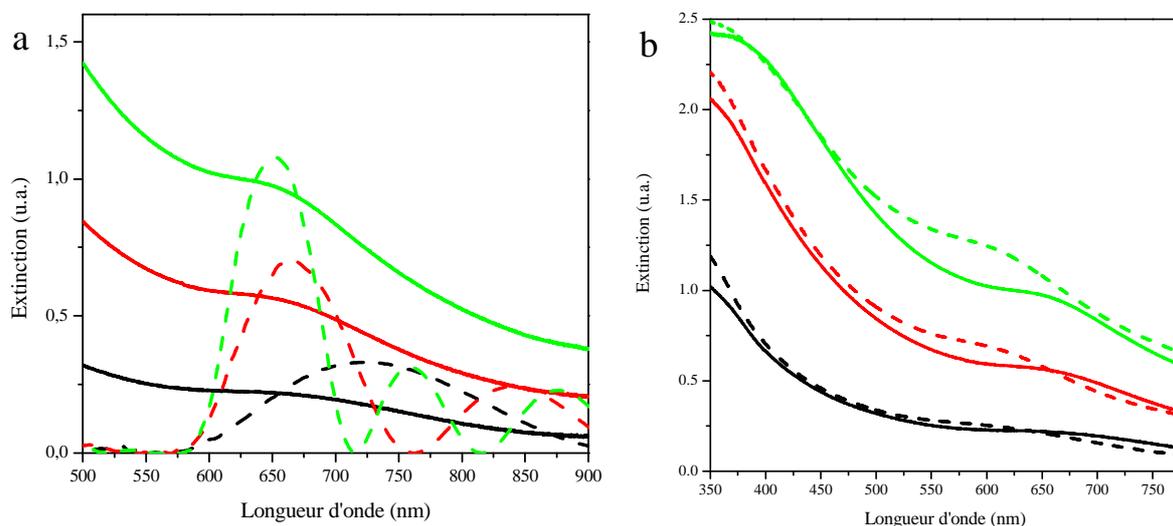
**Figure 3.** Clichés MEB (vues de côté) d'un cristal colloïdal de (a) 3 ; (b) 6 ; (c) 9 couches de particules d'organosilice de 290 nm.

La faible qualité cristalline des CPCs réalisés a également pu être mise en évidence par l'enregistrement de leur spectre d'extinction et de la comparaison de ces derniers avec les courbes théoriques obtenues par la méthode FDTD (cf. annexe 2). Les spectres expérimentaux

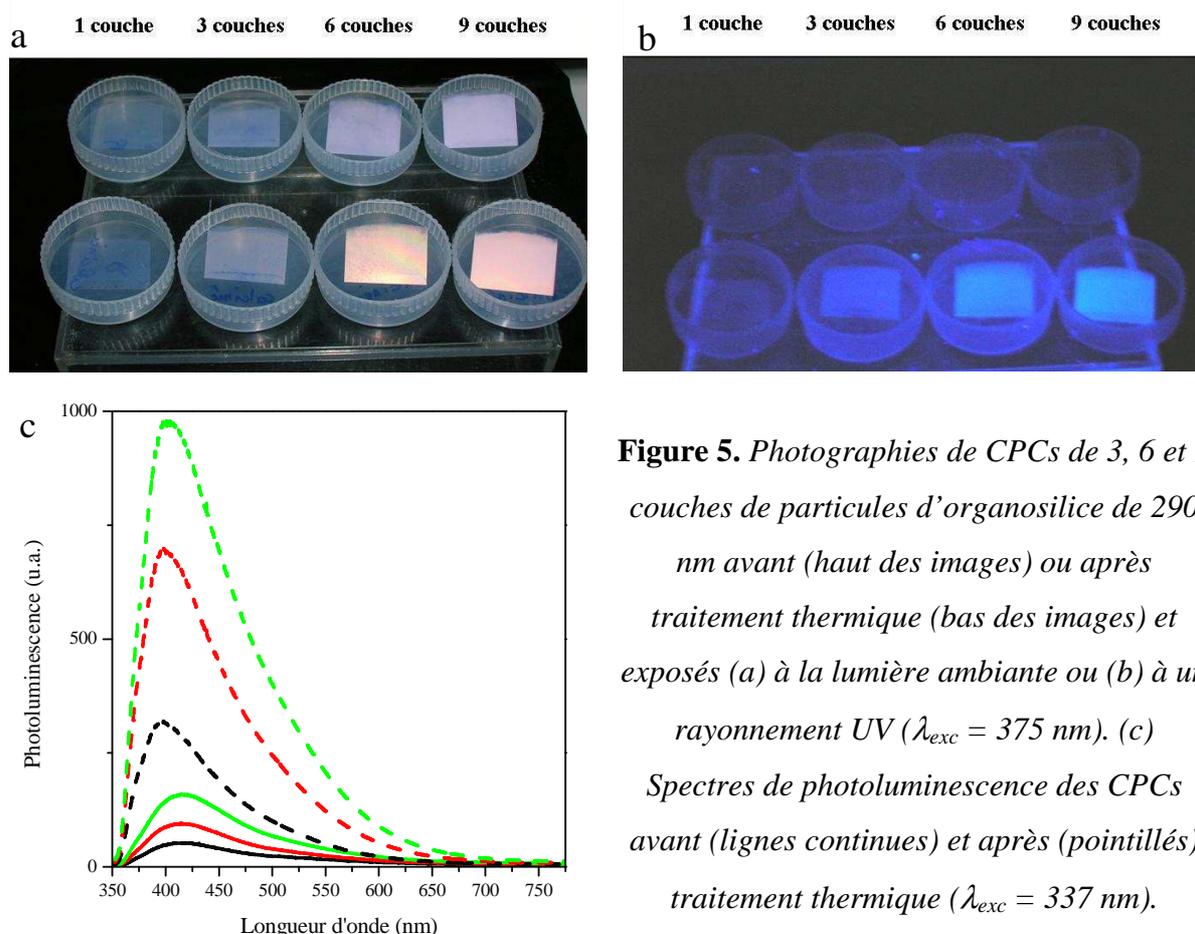
de la figure 4a présentent en effet un pic de Bragg moins intense et plus large que leurs homologues simulés, ainsi qu'une diffusion importante aux faibles longueurs d'onde. Nous avons également reporté les spectres d'extinction des opales après le traitement thermique. Un déplacement du pic de diffraction de 660 à 625 nm est observé sur la figure 4b, traduisant une diminution du paramètre de maille des échantillons induit par le frittage des billes [8].

Les photographies de la figure 5 représentant les CPCs avant et après traitement thermique, exposés ou non à une excitation UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$ ), nous permettent d'observer qu'avant le traitement thermique les CPCs n'émettent pas. De plus, l'intensité de la lumière émise après traitement thermique augmente avec l'épaisseur du cristal.

Les spectres de photoluminescence des CPCs élaborés à partir des particules d'organosilice ont été obtenus en excitant ces derniers avec un laser impulsionnel à colorant à un angle de  $50^\circ$  environ (cf. annexe 3). La figure 5c montre les spectres de photoluminescence des différents CPCs avant et après traitement thermique. Dans les deux cas, l'intensité de lumière émise est proportionnelle au nombre de couches superposées. Avant calcination, les courbes enregistrées sont peu intenses et présentent un maximum à 415 nm. Le traitement thermique induit un décalage de maximum de 15 nm vers le bleu et une multiplication de l'intensité de luminescence par un facteur 7, en accord avec les résultats publiés par Wang *et al.* [7].



**Figure 4.** (a) Spectres d'extinction expérimentaux (lignes continues) et simulés (pointillés) de CPCs composés de 3 (courbes noires), 6 (courbes rouges) et 9 couches (courbes vertes) de particules d'organosilice de 290 nm. (b) Spectres d'extinction expérimentaux avant (lignes continues) et après (pointillés) traitement thermique à  $400^\circ\text{C}$  pendant 2 heures.



**Figure 5.** Photographies de CPCs de 3, 6 et 9 couches de particules d'organosilice de 290 nm avant (haut des images) ou après traitement thermique (bas des images) et exposés (a) à la lumière ambiante ou (b) à un rayonnement UV ( $\lambda_{exc} = 375 \text{ nm}$ ). (c) Spectres de photoluminescence des CPCs avant (lignes continues) et après (pointillés) traitement thermique ( $\lambda_{exc} = 337 \text{ nm}$ ).

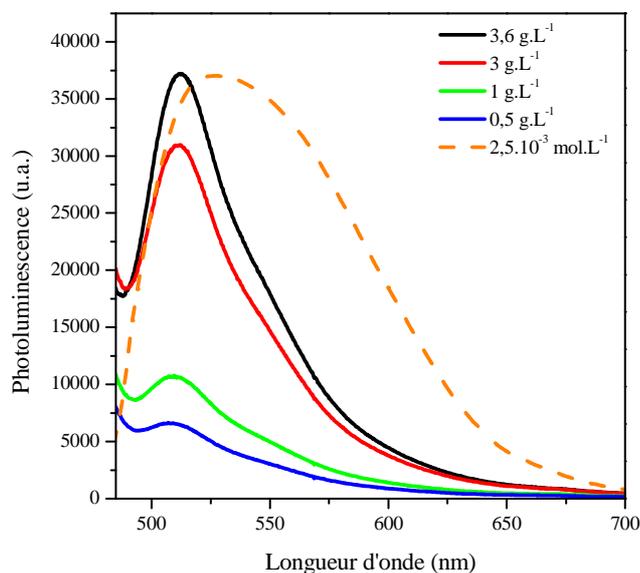
Nous n'avons pas poursuivi cette étude car nous n'avons pas pu obtenir de CPCs de qualité suffisante pour permettre une étude de l'influence de leur bande interdite photonique sur les propriétés de luminescence des sphères d'organosilice.

## 2. Etude de CPCs composés de particules de FITC@SiO<sub>2</sub>

### 2.1 Luminescence des particules colloïdales en suspension

La fluorescéine est l'un des fluorophores les plus connus. Elle a été découverte par A. von Baeyer en 1871. Elle est très largement utilisée comme marqueur en chimie ou en biologie. Parmi les dérivés de la fluorescéine qui existent, nous avons choisi de travailler avec la fluorescéine isothiocyanate (FITC) que nous avons greffée de manière covalente à l'APTES afin d'obtenir un organosilane porteur d'une fonction fluorescente. Ce dérivé a été

co-condensé avec le TEOS, ce qui nous a permis de synthétiser des particules de silice fluorescentes de taille contrôlée (cf partie 1.5.2 du chapitre 2).



**Figure 6.** Spectres de photoluminescence d'une solution de FITC dans l'éthanol (pointillés orange) et de suspensions de particules de FITC@SiO<sub>2</sub> de 235 nm dans l'éthanol à différentes concentrations. Longueur d'onde d'excitation : 337 nm.

La figure 6 représente les spectres de photoluminescence d'une solution de FITC ( $C = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans l'éthanol et de suspensions de particules FITC@SiO<sub>2</sub> de 235 nm de diamètre à différentes concentrations. Soulignons que nous avons choisi de travailler à une longueur d'onde d'excitation de 337 nm car à la longueur d'onde habituellement utilisée (490 nm), la silice présente une forte luminescence, appelée auto-luminescence et attribuée à la présence de défauts dans le squelette minéral. En travaillant à 337 nm, nous avons obtenu un bon compromis entre une forte émission des particules de FITC@SiO<sub>2</sub> et une faible auto-luminescence de la silice. On remarque que le maximum des spectres des suspensions ( $\lambda = 510 \text{ nm}$ ) est déplacé de 15 nm par rapport à celui de la FITC en solution. Ce déplacement peut être attribué à la différence d'environnement local des molécules de fluorophore qui sont dans un cas à l'état libre et incorporées dans la silice dans l'autre cas [9].

Nous avons élaboré grâce à la technique LB trois CPCs de structure différente à partir des particules de FITC@SiO<sub>2</sub>. Le premier est composé de 25 couches de particules de 235 nm. Le deuxième et le troisième sont des opales de structures (235)<sub>5</sub> / (340)<sub>1</sub> / (235)<sub>5</sub> et (235)<sub>10</sub> / (340)<sub>1</sub> / (235)<sub>10</sub>, respectivement.

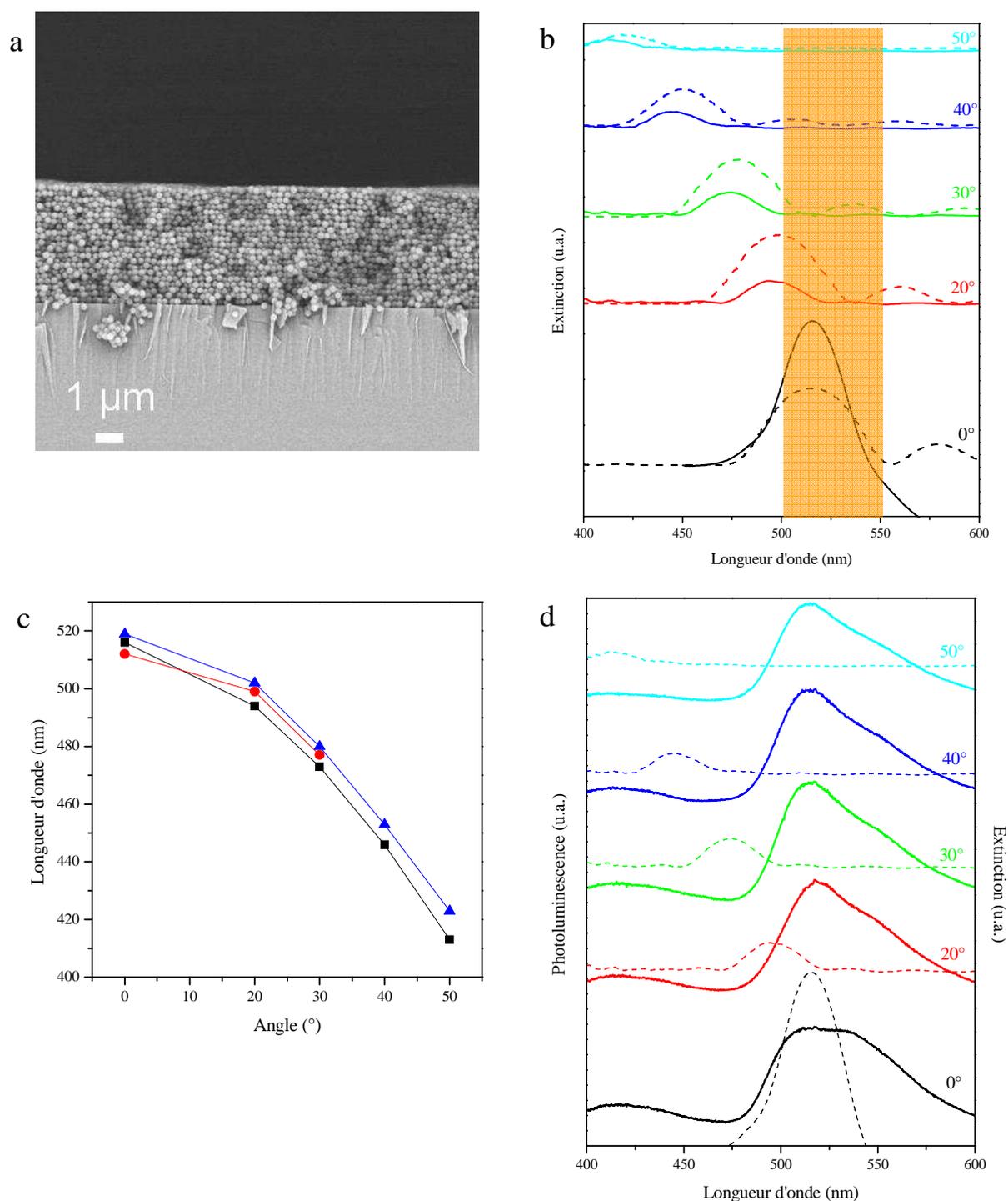
## 2.2 Etude d'un cristal présentant une bande stoppante

La figure 7a montre le cliché MEB du cristal constitué de 25 couches de particules de 235 nm de diamètre. La bonne qualité cristalline et l'épaisseur homogène de l'échantillon sont clairement visibles. Les spectres d'extinction de l'opale ont été enregistrés à différents angles d'incidence ( $\alpha$ ). Le spectre enregistré en transmission ( $\alpha = 0^\circ$ ) présente une bande stoppante centrée à 510 nm, en accord avec la relation de Bragg<sup>1</sup>. Lorsque l'angle augmente, on enregistre un déplacement de la bande interdite vers les faibles longueurs d'onde, toujours en accord avec la loi de Bragg (cf. figure 7b). La figure 7c montre en effet que les positions du pic de Bragg extraites des spectres expérimentaux coïncident avec celles calculées à partir de cette loi en prenant  $n_{\text{eff}} = 1,35$ . Quelle que soit la valeur de l'angle d'incidence, un bon accord entre spectres expérimentaux et simulés par la méthode FDTD est obtenu.

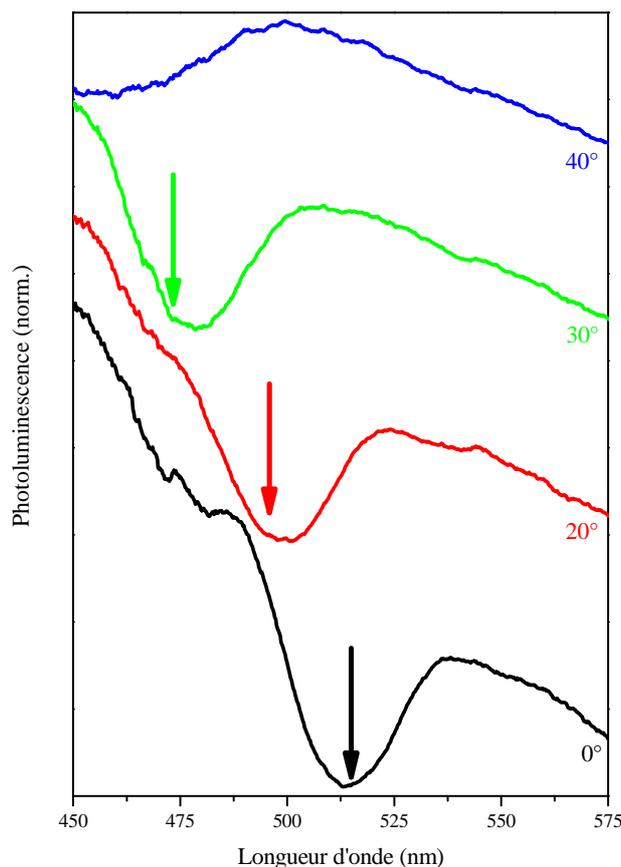
La figure 7d permet de mettre en évidence l'effet de la bande stoppante du CPC sur l'émission du fluorophore incorporé dans les billes de silice qui le constituent. Pour  $\alpha = 0^\circ$ , la position de la bande interdite coïncide avec celle du maximum de luminescence des sphères de FITC@SiO<sub>2</sub>. Cela a pour conséquence directe un "étêtement" du spectre de luminescence du CPC entre 500 et 540 nm. Pour  $\alpha = 20^\circ$ , la bande stoppante se déplace à 500 nm, ce qui induit une inhibition du bord gauche du pic de luminescence. Pour les angles d'incidence supérieurs à  $20^\circ$ , le pic de Bragg n'altère plus le pic d'émission du fluorophore. Ainsi, pour  $\alpha = 50^\circ$ , la bande interdite est très largement décalée vers le bleu par rapport au pic d'émission de la FITC et n'a pas d'incidence sur ce dernier. Le spectre de photoluminescence du CPC enregistré à cette valeur d'angle a donc été choisi comme spectre de référence. Nous avons divisé les spectres de photoluminescence enregistrés aux différents angles d'incidence par ce dernier afin de mieux visualiser les effets de la bande stoppante. Les spectres normalisés obtenus sont représentés sur la figure 8. Ils permettent de mettre en évidence la présence de la bande stoppante induisant une inhibition locale de l'intensité de photoluminescence d'environ 20 %. On remarque également que le déplacement en longueur d'onde suit parfaitement celui de la bande stoppante (cf. figure 7c).

---

<sup>1</sup>  $\lambda = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \cdot 235 \times 1,33 = 510\text{nm}$



**Figure 7.** (a) Cliché MEB (vue de côté) d'un CPC composé de 25 couches de particules de FITC@SiO<sub>2</sub> de 235 nm de diamètre. (b) Spectres d'extinction expérimentaux (lignes continues) et calculés (pointillés) du CPC en fonction de l'angle d'incidence. La zone orange correspond à la zone d'émission des particules de FITC@SiO<sub>2</sub>. (c) Evolution angulaire des positions de la bande stoppante du CPC (expérimental : noir et théorique : bleu) et du maximum de l'inhibition d'émission (rouge). (d) Spectres d'extinction (pointillés) et de photoluminescence (ligne continue) du CPC en fonction de l'angle d'incidence. λ<sub>exc</sub> : 337 nm.



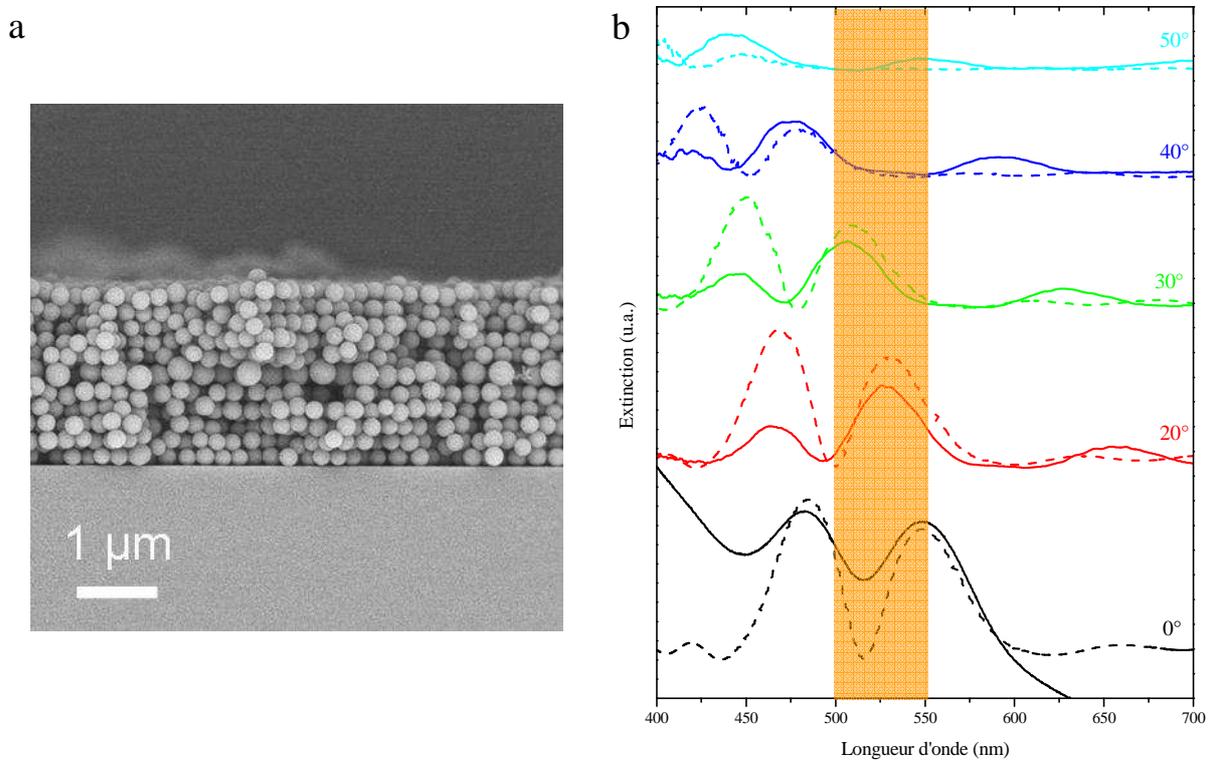
**Figure 8.** Spectres normalisés de photoluminescence du CPC composé de 25 couches de particules de FITC@SiO<sub>2</sub> de 235 nm pour différents angles d'incidence. Longueur d'onde d'excitation : 337 nm. Les flèches indiquent la position de la bande stoppante.

### 2.3 Etude de cristaux présentant une bande passante

Nous avons dans un second temps tiré profit de notre capacité à élaborer des opales contenant un défaut planaire pour étudier l'effet d'une bande passante sur le spectre d'émission des particules fluorescentes.

Nous avons ainsi désigné un CPC composé d'une monocouche de sphères de FITC@SiO<sub>2</sub> de 340 nm insérée entre deux empilements de 5 couches de particules de FITC@SiO<sub>2</sub> de 235 nm de diamètre. Le cliché MEB de cette hétérostructure est présenté sur la figure 9a. La précision de la localisation de la couche de défaut et la bonne qualité cristalline de l'édifice sont visibles. Comme on peut le voir sur le spectre d'extinction

reproduit sur la figure 9b, l'insertion du défaut planaire dans l'opale conduit à l'apparition d'une bande passante à 520 nm ( $\alpha = 0^\circ$ ), qui est la signature d'un mode de défaut de type donneur. La comparaison du spectre expérimental enregistré à  $\alpha = 0^\circ$  avec celui obtenu par simulation permet de mettre en évidence que ce dernier présente une forte augmentation de l'absorbance à des longueurs d'onde inférieures à 450 nm. Ceci est dû à la présence de défauts non intentionnels dans le CPC, qui altèrent légèrement sa qualité cristalline. Un examen plus approfondi du cliché MEB de la figure 9a permet d'ailleurs de noter que l'arrangement des sphères colloïdales de l'empilement situé au dessus de la couche de défauts est quelque peu perturbé par la présence de cette dernière.



**Figure 9.** (a) Cliché MEB (vue de côté) d'un CPC de structure  $(235)_5 / (340)_1 / (235)_5$   
 (b) Spectres angulaires d'extinction calculés (pointillés) et expérimentaux (ligne continue) du CPC de structure  $(235)_5 / (340)_1 / (235)_5$ . La zone orange correspond à la zone d'émission des particules de FITC@SiO<sub>2</sub>.

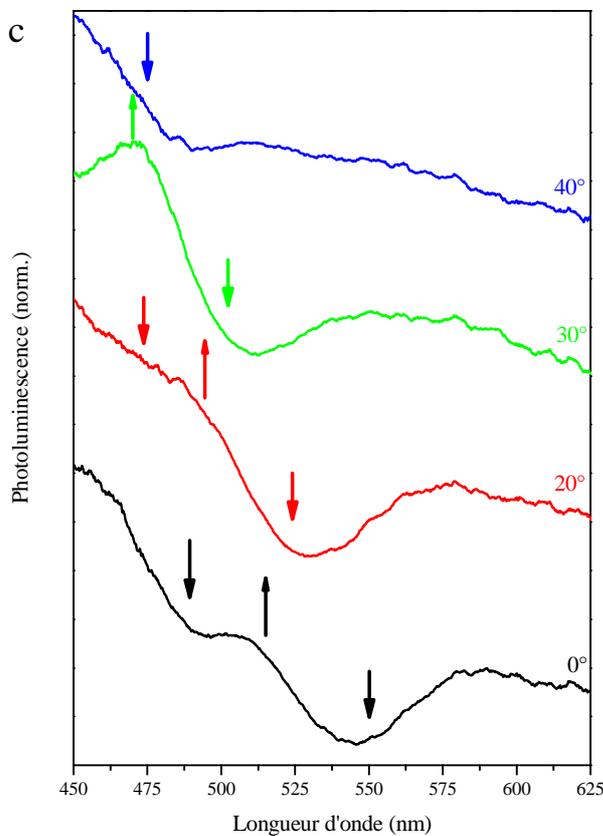
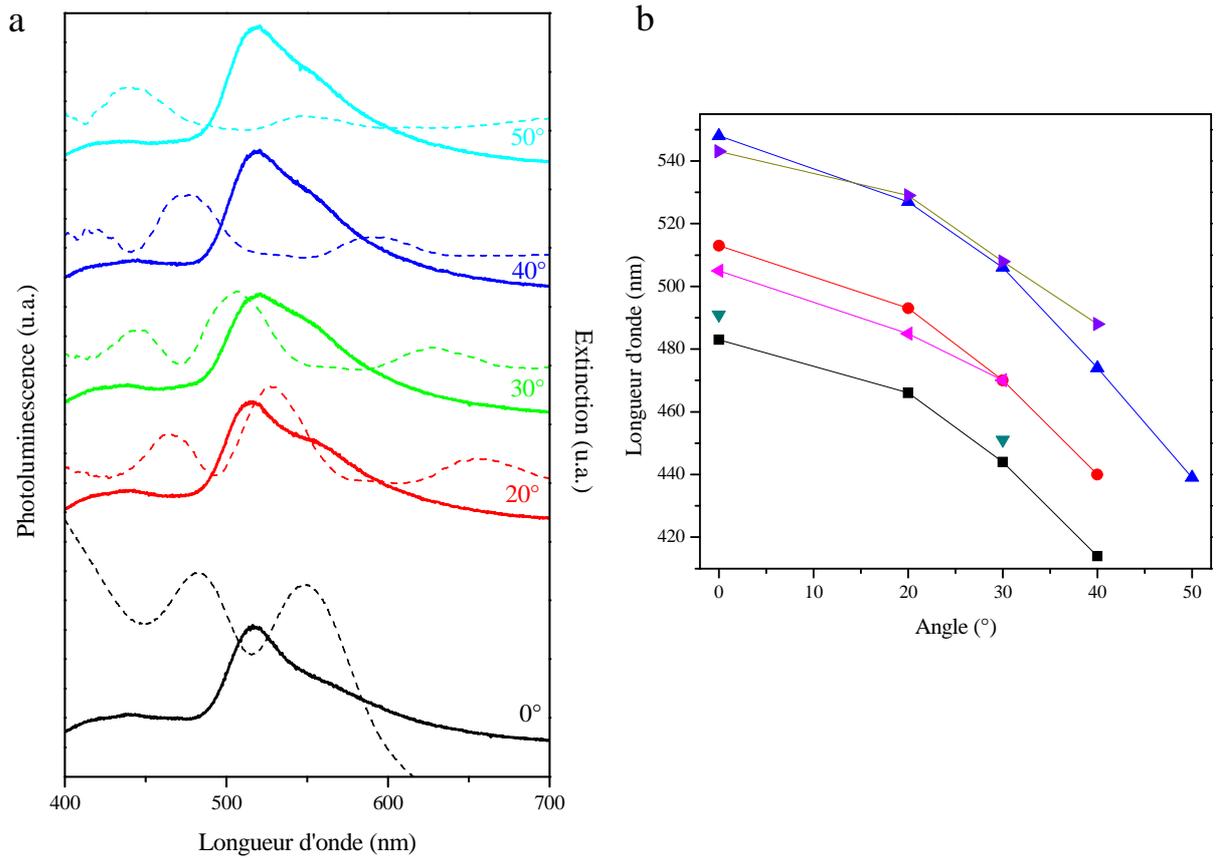
La position de la bande passante coïncidant avec celle du maximum d'émission des sphères de FITC@SiO<sub>2</sub> pour  $\alpha = 0^\circ$ , on peut s'attendre à ce que leur spectre de photoluminescence soit fortement modifié dans la gamme spectrale correspondant à la position du mode de défaut. Ceci est bel et bien le cas, comme en témoignent les spectres de

photoluminescence enregistrés à différents angles d'incidence (figure 10a). Pour  $\alpha = 0^\circ$ , le spectre de photoluminescence est affiné à son sommet, du fait d'une atténuation à 480 et à 550 nm causée par la présence des bandes de conduction et de valence du CPC. Cet effet de "filtre" se déplace vers les faibles longueurs d'onde au fur et à mesure que  $\alpha$  augmente, comme le montre la figure 10b.

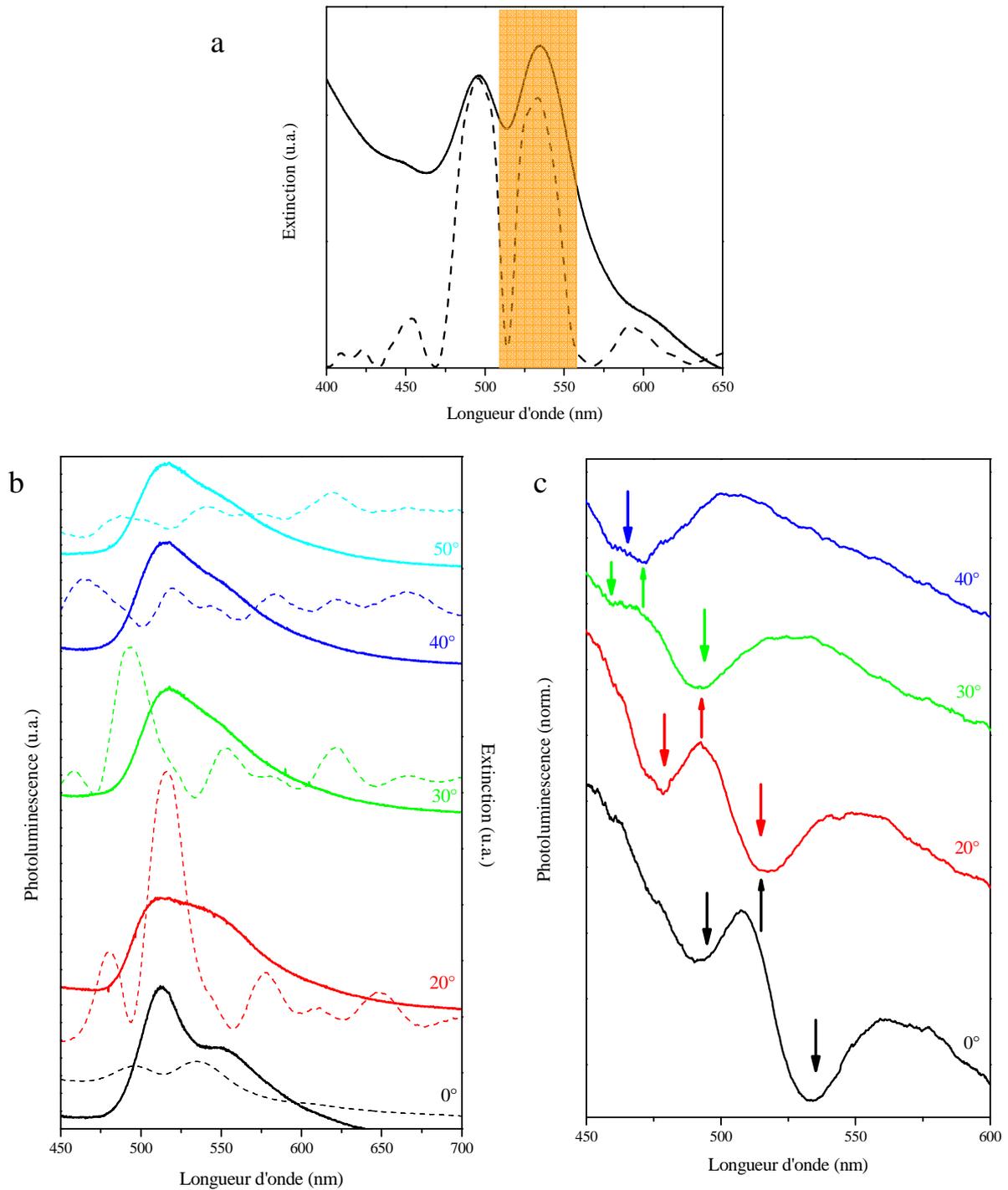
Comme précédemment, nous avons normalisé les spectres de photoluminescence par celui enregistré à  $50^\circ$ . A cet angle, la bande interdite du CPC se situe "à l'extérieur" du pic d'émission, qui n'est donc plus perturbé. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 10c. On peut voir que l'inhibition locale de la luminescence due à la bande de valence est d'environ 20 % et que celle imputable à la bande de conduction est d'environ 10 %. Il est par ailleurs difficile de conclure quant à l'existence d'un phénomène d'exaltation de la photoluminescence lié à la bande passante. En effet, seul le spectre normalisé à  $\alpha = 0^\circ$  présente une augmentation locale de l'intensité d'émission dans la gamme spectrale correspondant à cette dernière (i.e. 496 – 520 nm).

Nous avons complété notre étude en analysant l'influence d'un CPC de structure  $(235)_{10} / (340)_1 / (235)_{10}$ , présentant une bande interdite plus intense et de largeur à mi-hauteur moins importante que le cristal de structure  $(235)_5 / (340)_1 / (235)_5$  (cf. figure 11a). Nous pouvons remarquer que l'intensité de la bande de valence est plus faible que celle de la bande de conduction. Cette différence est due au fait que la bande passante n'est pas localisée parfaitement au centre de la bande stoppante mais est légèrement décalée vers les faibles longueurs d'onde. On peut en déduire que la valeur du rapport de l'épaisseur de la couche de défauts divisée par le diamètre des particules hôtes est légèrement inférieure à 1,5, valeur requise pour l'obtention d'un mode de défaut situé au milieu de la bande stoppante [10].

L'enregistrement du spectre de photoluminescence à  $\alpha = 0^\circ$  permet d'observer un effet de "filtre" analogue à celui décrit au paragraphe précédent (cf. figure 11b). Le pic d'émission est "aminci" du fait de la position des bandes de conduction et de valence. Cet effet d'inhibition de la photoluminescence d'environ 10 % à 490 nm et 20 % à 530 nm (pour  $\alpha = 0^\circ$ ) est également bien visible sur les spectres normalisés obtenus comme précédemment par division des spectres angulaires par celui enregistré à  $\alpha = 50^\circ$  (voir figure 11c). On remarque également une augmentation de l'émission dans la zone spectrale de la bande passante d'environ 7 %.



**Figure 10.** (a) Spectres angulaires d'extinction (pointillés) et de photoluminescence (lignes continues) du CPC de structure  $(235)_5 / (340)_1 / (235)_5$ . (b) Evolution des positions de la bande de valence (bleu,) de la bande de conduction (noir) et de la bande passante (rouge), des extrema d'inhibition (violet et vert) et d'exaltation d'émission (rose). (c) Spectres normalisés de photoluminescence du CPC pour différents angles d'incidence. Les flèches indiquent les positions de la bande passante ( $\uparrow$ ) et des bandes de valence et de conduction ( $\downarrow$ ). Longueur d'onde d'excitation : 337 nm.



**Figure 11.** (a) Spectres d'extinction calculé (pointillés) et expérimental (ligne continue) du CPC de structure  $(235)_{10}/(340)_1/(235)_{10}$  ( $\alpha = 0^\circ$ ). La zone orange correspond à la zone d'émission des particules de FITC@SiO<sub>2</sub>. (c) Spectres d'extinction expérimentaux (pointillés) et spectres de photoluminescence (ligne continue) du CPC en fonction de l'angle d'incidence. (d) Spectres normalisés de photoluminescence du CPC à différents angles d'incidence. Les flèches indiquent les positions de la bande passante (↑) et des bandes de valence et de conduction (↓). Longueur d'onde d'excitation : 337 nm.

La mesure des temps de vie de fluorescence des particules de FITC@SiO<sub>2</sub> organisées en CPC n'a malheureusement pas pu être effectuée. En effet, le détecteur que nous avons utilisé ne permet pas d'atteindre des valeurs à l'échelle de quelques nanosecondes (rappelons que le temps de vie de la fluorescéine est d'environ 5 ns) [11].

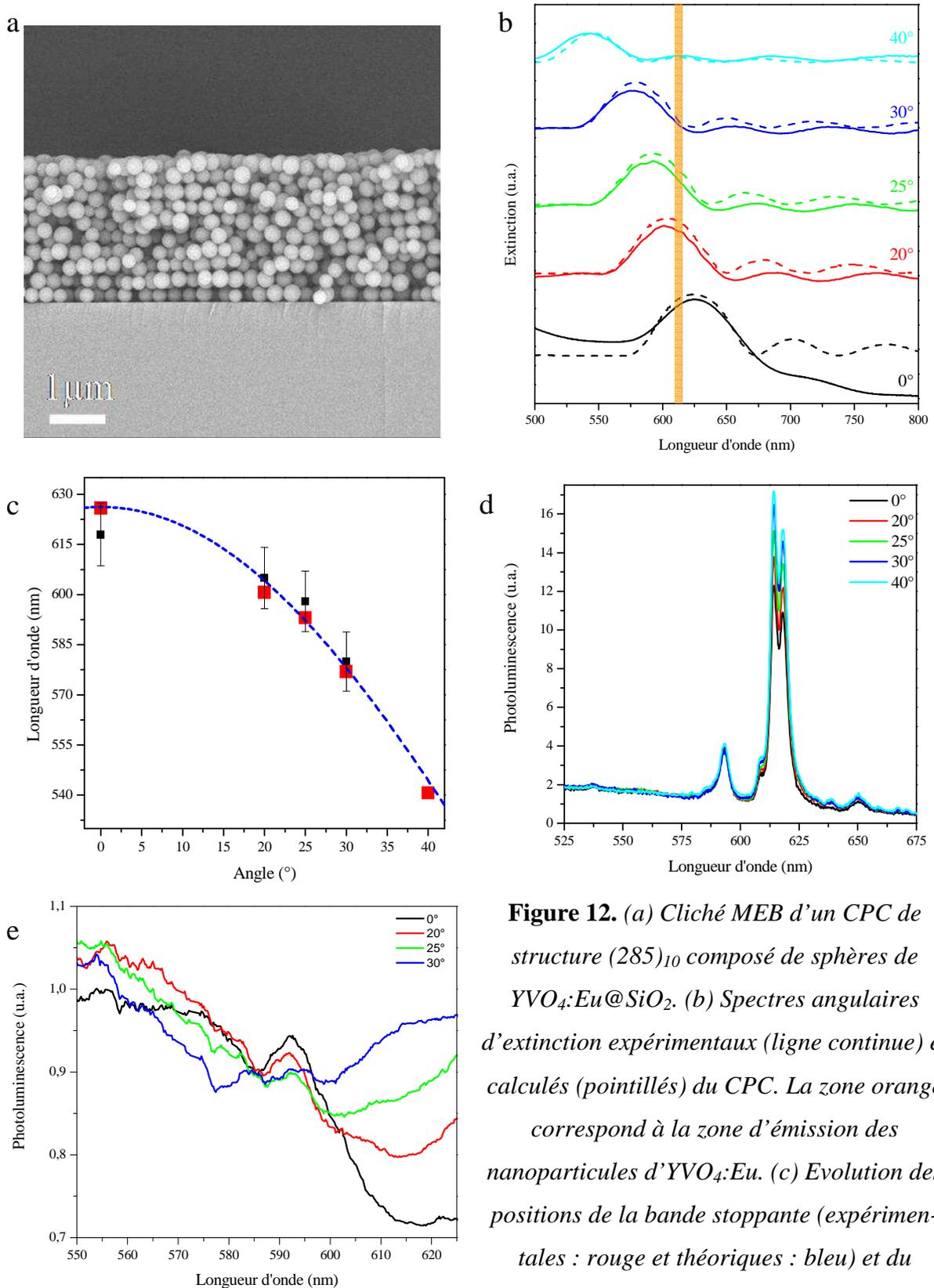
### **3. Etude de CPCs composés de particules d'YVO<sub>4</sub>:Eu@SiO<sub>2</sub>**

Nous avons utilisé des nanoparticules d'YVO<sub>4</sub>:Eu (cf. figure 8 du chapitre 2) qui nous ont été fournies par l'équipe du professeur T. Gacoin du Laboratoire de la Matière Condensée à l'école Polytechnique de Palaiseau [12]. Nous les avons incorporées au sein de billes de silice synthétisées par la méthode Stöber et dont la taille a été ajustée par un procédé ensemencé (cf. chapitre 2).

#### **3.1 Etude d'un CPC présentant une bande stoppante**

Dans le but d'étudier l'effet d'une bande stoppante sur le spectre de photoluminescence des précurseurs colloïdaux utilisés, nous avons réalisé un cristal colloïdal composé de 10 couches de particules de YVO<sub>4</sub>:Eu@SiO<sub>2</sub> de 285 nm de diamètre. La figure 12a montre une vue de côté de MEB de l'échantillon, qui permet de visualiser sa bonne qualité cristalline. Le pic de Bragg positionné à 625 nm (pour  $\alpha = 0^\circ$ ) recouvre la totalité de la bande d'émission centrée à 615 nm (figure 12b). Nous nous trouvons dans une situation assez peu décrite dans la littérature pour laquelle la bande stoppante du CPC a une largeur spectrale plus importante que le pic d'émission des sources de lumières incorporées au sein du cristal.

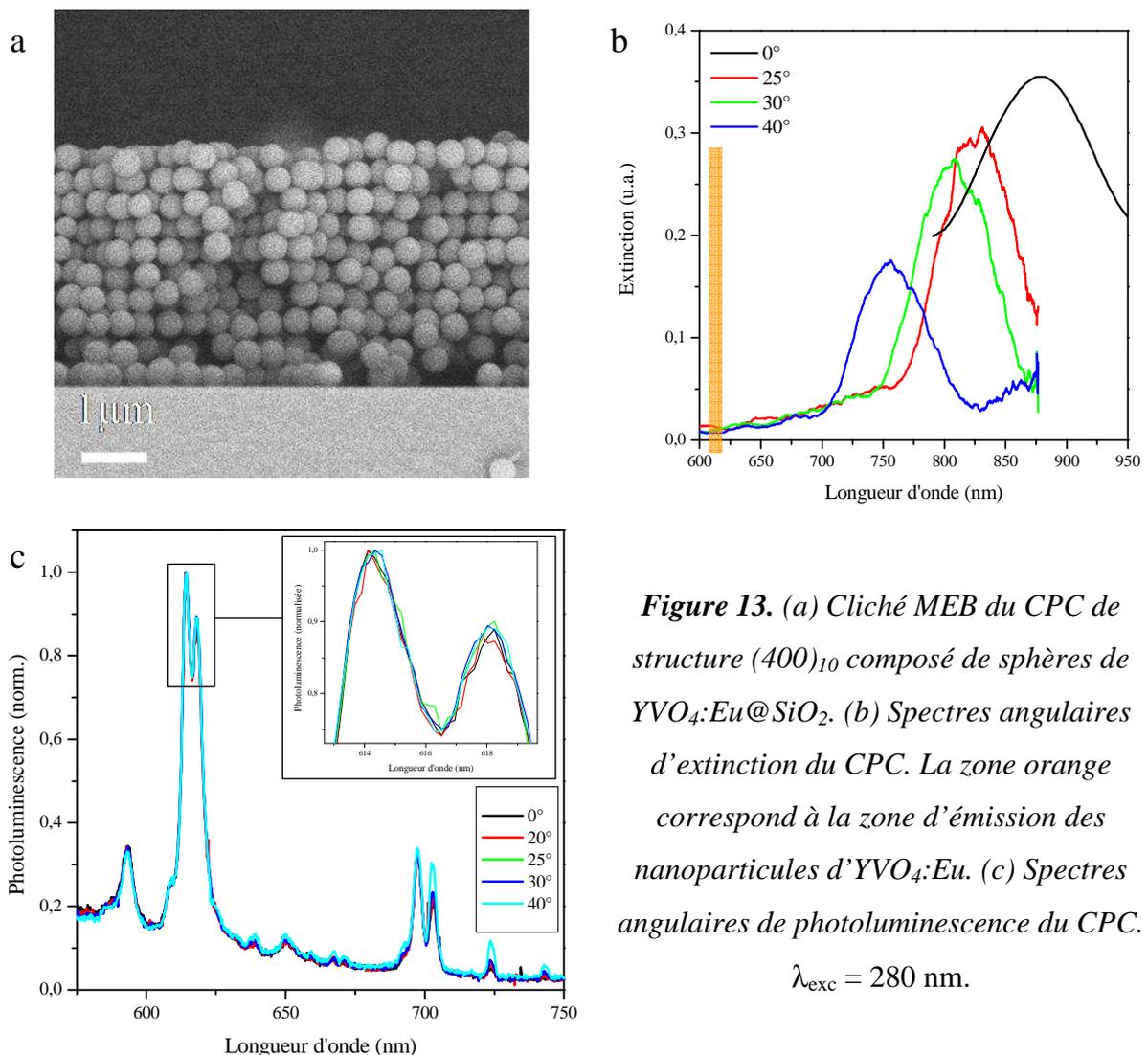
Nous avons étudié la dépendance angulaire des spectres d'extinction du CPC. Les spectres expérimentaux et les spectres théoriques sont présentés figure 12b. Un bon accord entre simulation et expérience est obtenu. Lorsque l'angle d'incidence augmente, la position de la bande stoppante se déplace vers les petites longueurs d'onde, en accord avec la loi de Bragg (voir figure 12c). La taille des sphères d'YVO<sub>4</sub>:Eu@SiO<sub>2</sub> a pu être ajustée de façon à ce que la longueur d'onde du maximum de la bande stoppante du CPC coïncide le plus possible (pour  $\alpha = 0^\circ$ ) avec celle du pic d'émission le plus intense (vers 615 nm).



**Figure 12.** (a) Cliché MEB d'un CPC de structure  $(285)_{10}$  composé de sphères de YVO<sub>4</sub>:Eu@SiO<sub>2</sub>. (b) Spectres angulaires d'extinction expérimentaux (ligne continue) et calculés (pointillés) du CPC. La zone orange correspond à la zone d'émission des nanoparticules d'YVO<sub>4</sub>:Eu. (c) Evolution des positions de la bande stoppante (expérimentales : rouge et théoriques : bleu) et du maximum d'inhibition de l'émission (noir). (d) Spectres angulaires de photoluminescence du CPC. (e) Spectres normalisés de photoluminescence.  $\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$ .

L'analyse des spectres angulaires d'émission (cf. figure 12d) met donc naturellement en évidence que l'inhibition de l'émission à 615 nm par la bande stoppante est maximale pour  $\alpha = 0^\circ$ . Au fur et à mesure que  $\alpha$  augmente, le pic de Bragg se décale vers les grandes énergies et l'atténuation de l'intensité du pic d'émission décroît.

Dans le but de faire une analyse quantitative de l'effet de la bande stoppante sur l'émission, nous avons divisé les spectres de photoluminescence par celui enregistré à  $\alpha = 40^\circ$ . En effet, à cet angle, la position de la bande stoppante est centrée à 540 nm et est donc très décalée vers les faibles longueurs d'onde par rapport au pic d'émission de la transition  $^5D_0-^7F_2$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Les spectres de photoluminescence normalisés du CPC ainsi obtenus sont reproduits sur la figure 12e. Pour  $\alpha = 0^\circ$ , on observe une inhibition de l'émission d'environ 30 % entre 590 et 630 nm, due à la bande stoppante du CPC. Cet effet se décale, comme prévu par la loi de Bragg, vers les faibles longueurs d'onde quand  $\alpha$  augmente, "accompagnant" le déplacement de la bande stoppante.



**Figure 13.** (a) Cliché MEB du CPC de structure  $(400)_{10}$  composé de sphères de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}@\text{SiO}_2$ . (b) Spectres angulaires d'extinction du CPC. La zone orange correspond à la zone d'émission des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ . (c) Spectres angulaires de photoluminescence du CPC.

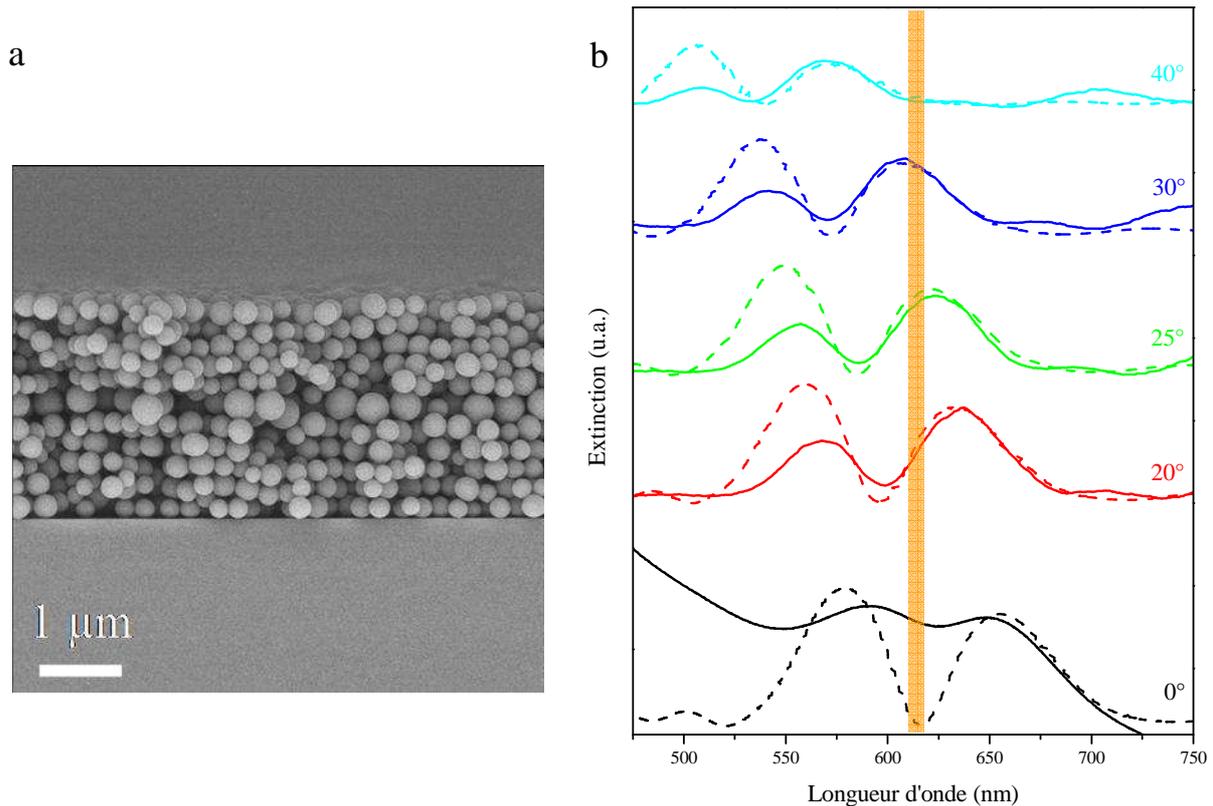
$$\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm.}$$

L'étude d'un cristal "de référence" constitué de 10 couches de sphères d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}@\text{SiO}_2$  de 400 nm de diamètre nous a permis d'écarter une atténuation de la lumière émise provoquée par l'augmentation de l'angle d'incidence. Ce cristal, dont un cliché MEB est reporté figure 13a, présente une bande stoppante centrée à 880 nm (pour  $\alpha = 0^\circ$ ) (figure 13b). Les spectres de photoluminescence présentés figure 13c permettent de confirmer l'absence d'effet de ce CPC sur l'émission des sphères de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}@\text{SiO}_2$  et ce quel que soit l'angle d'incidence.

### 3.2 Etude d'un CPC présentant une bande passante

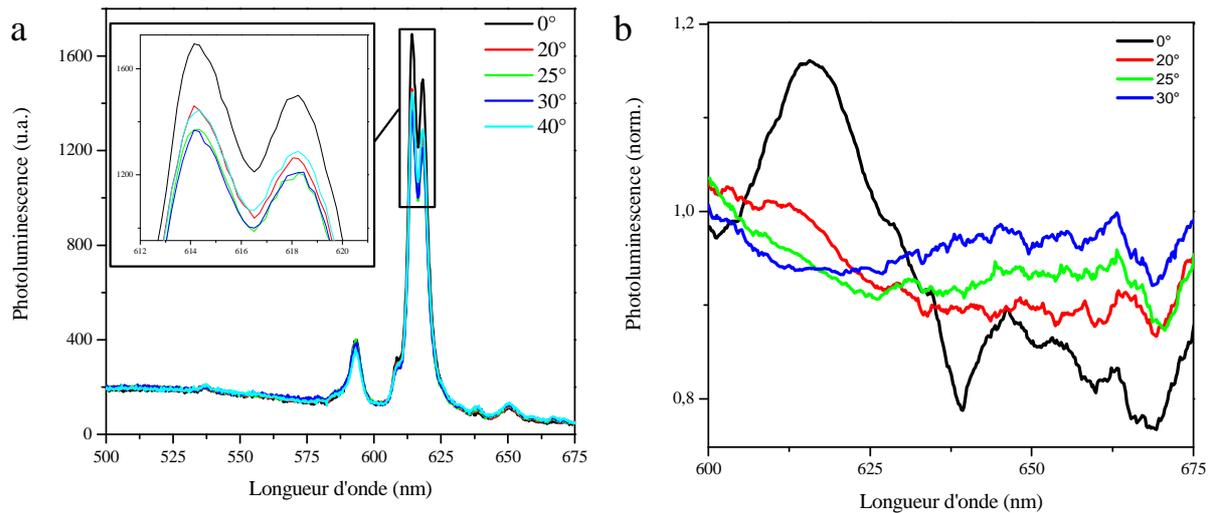
Dans le but d'étudier l'effet d'une bande passante photonique sur l'émission des billes de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}@\text{SiO}_2$ , nous avons élaboré une hétérostructure constituée d'une couche de particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}@\text{SiO}_2$  de 430 nm de diamètre insérée au milieu de deux cristaux de même épaisseur (5 couches chacun) de sphères de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}@\text{SiO}_2$  de 285 nm de diamètre. La précision de la localisation de la couche de défaut et la bonne qualité cristalline du matériau sont visibles sur le cliché de MEB de la figure 14a. La taille des particules ainsi que l'architecture de cette structure ont été établies de telle sorte que le CPC présente une bande passante dont la position coïncide avec celle du pic d'émission à 615 nm (pour  $\alpha = 0^\circ$ ) (figure 14b).

Comme précédemment, la comparaison du spectre d'extinction expérimental avec celui obtenu par simulation met en évidence que l'amplitude de la bande passante est moins importante sur le spectre expérimental. Ceci témoigne de la présence de défauts non intentionnels dans l'hétérostructure.



**Figure 14.** (a) Cliché MEB du CPC de structure  $(285)_5 / (430)_1 / (285)_5$  composé de particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}@\text{SiO}_2$ . (b) Spectres d'extinction expérimentaux (lignes continues) et calculés (pointillés) du CPC. La zone orange correspond à la zone d'émission des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ .

Les spectres angulaires de photoluminescence de l'hétérostructure de la figure 15a montrent une diminution de l'intensité du pic d'émission centré à 615 nm dès que  $\alpha > 0^\circ$ . Cet effet peut en partie être imputé au décalage de la bande interdite du CPC vers les faibles longueurs d'onde lorsque  $\alpha$  augmente, ce qui a pour conséquence que la bande de valence recouvre partiellement (pour  $\alpha = 20^\circ$  et  $25^\circ$ ) ou totalement ( $\alpha = 30^\circ$ ) le pic d'émission. Néanmoins, cet argument n'est plus valable pour expliquer la diminution de l'intensité du pic d'émission observée à  $\alpha = 40^\circ$  par rapport à  $\alpha = 0^\circ$ . En effet, la position de la BIP est dans ce cas décalée vers les faibles longueurs d'onde par rapport au pic d'émission et ne l'affecte donc plus. On peut donc penser que le fait que la position du centre de la bande passante du CPC coïncide avec celle du pic d'émission quand  $\alpha = 0^\circ$  favorise un effet d'exaltation de celui-ci. Pour valider cette hypothèse, nous avons analysé les spectres de photoluminescence normalisés par rapport à celui enregistré à  $\alpha = 40^\circ$  (cf. figure 15b).



**Figure 15.** (a) Spectres angulaires de photoluminescence du CPC  $(285)_5 / (430)_1 / (285)_5$ .  
 (b) Spectres normalisés de photoluminescence du CPC.  $\lambda_{\text{exc}} = 280$  nm.

L'exaltation de l'émission entre 600 et 625 nm est clairement visible pour  $\alpha = 0^\circ$ . A son maximum, l'émission est augmentée de 18 % par rapport au spectre de référence. On observe également une inhibition de l'émission entre 630 et 670 nm provoquée par la bande de valence du CPC. Nous pouvons ainsi conclure que l'émission des sphères d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}@\text{SiO}_2$  au sein de l'hétérostructure est exaltée dans la zone spectrale correspondant au mode de défaut.

Les durées de vie de luminescence des particules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}@\text{SiO}_2$  constitutives des CPCs n'ont malheureusement pas pu être mesurées car la longueur d'onde d'excitation requise pour la mesure n'était pas accessible avec la source laser que nous avons utilisée.

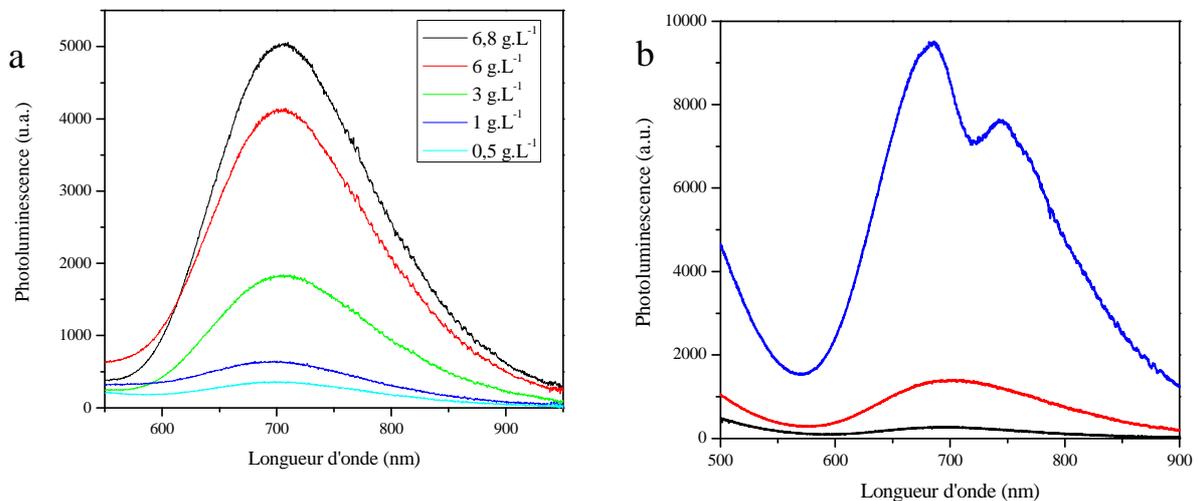
## 4. Etude de CPCs composés de particules de $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$

### 4.1 Luminescence des particules colloïdales en suspension

Nous avons également travaillé avec des clusters de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ , synthétisés par l'équipe de Fabien Grasset et Stéphane Cordier à l'Université de Rennes 1 [13]. Grâce à la

méthode de Stöber, nous avons synthétisé des particules de silice sphériques, monodisperses, de taille contrôlée et contenant les clusters de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  (cf. paragraphe 1.5.4 et figure 10 du chapitre 2).

Les propriétés de luminescence de ces particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  en suspension dans l'eau ont été dans un premier temps analysées. Les spectres de photoluminescence de suspensions de concentration variable (cf. figure 16a) présentent une large bande dont le maximum se situe à  $\lambda = 700$  nm. Ceci est similaire à ce qui a été observé sur le spectre des clusters de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  en suspension (voir figure 10c du chapitre 2). L'encapsulation de ces derniers dans la silice ne modifie donc pas leur luminescence de manière sensible.

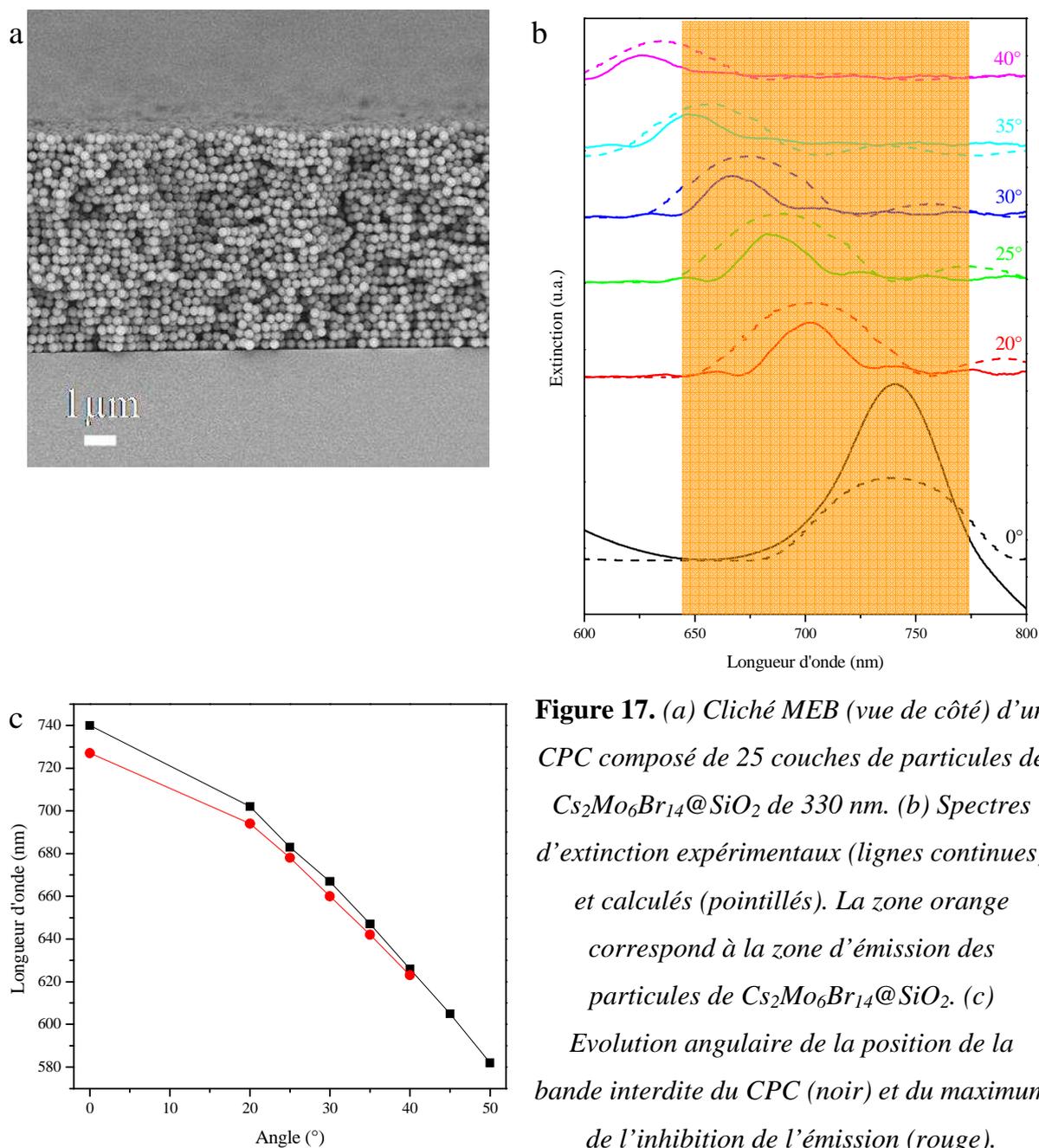


**Figure 16.** (a) Spectre de photoluminescence d'une suspension aqueuse de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  à différentes concentrations. (b) Spectre de photoluminescence de CPCs composés de 1, 5 et 25 couches de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  de 330 nm (de bas en haut).  $\lambda_{\text{exc}} = 337$  nm.

## 4.2 Etude d'un CPC présentant une bande stoppante

Grâce à la technique LB, nous avons élaboré des CPCs d'épaisseur contrôlée à partir de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  de 330 nm de diamètre. Nous avons tout d'abord étudié l'effet du nombre de couches constitutives des cristaux sur leurs spectres d'émission. La

figure 16b prouve que l'intensité de lumière émise est proportionnelle au nombre de couches, ce qui témoigne de l'homogénéité de la distribution des émetteurs au sein des CPCs.



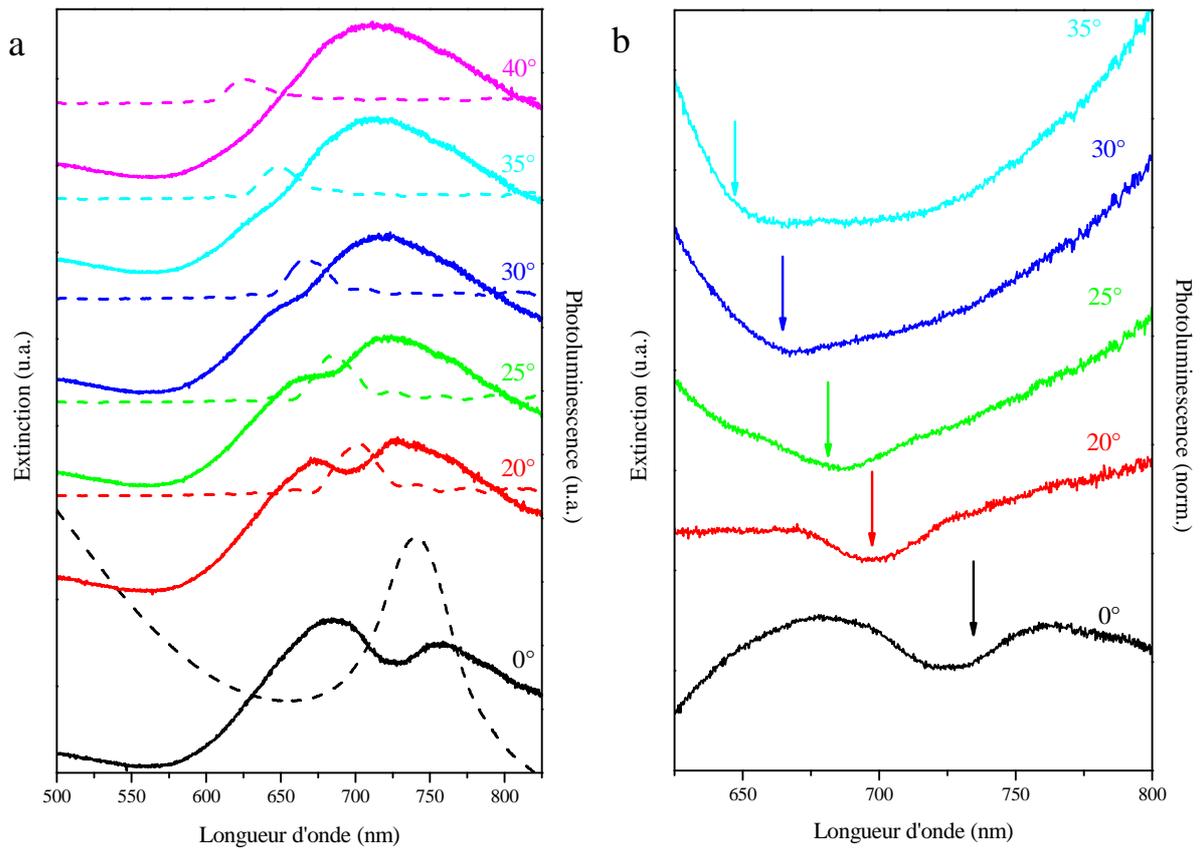
**Figure 17.** (a) Cliché MEB (vue de côté) d'un CPC composé de 25 couches de particules de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$  de 330 nm. (b) Spectres d'extinction expérimentaux (lignes continues) et calculés (pointillés). La zone orange correspond à la zone d'émission des particules de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$ . (c) Evolution angulaire de la position de la bande interdite du CPC (noir) et du maximum de l'inhibition de l'émission (rouge).

Le spectre de photoluminescence enregistré à  $\alpha = 0^\circ$  de l'échantillon composé de 25 couches présente une diminution de l'émission à 720 nm. Ceci est dû à la présence d'une bande stoppante créée par l'arrangement organisé des sphères de 330 nm. Il est intéressant de souligner que le spectre de photoluminescence de l'opale composée de 5 couches ne présente

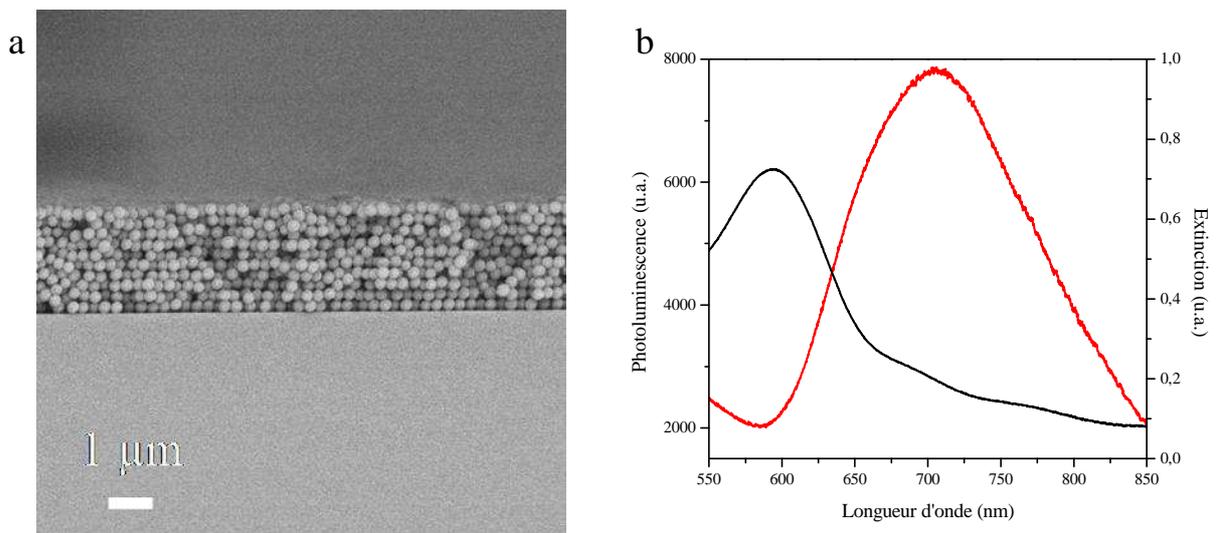
pas cette inhibition locale, qui pour être observée, nécessite donc l'existence d'une bande stoppante plus intense et donc de travailler avec un CPC suffisamment épais.

Lorsque l'angle d'incidence augmente, les spectres d'extinction du CPC de structure  $(330)_{25}$  (dont la qualité cristalline est visible sur la figure 17a) se déplacent vers les faibles longueurs d'onde, en accord avec les spectres calculés par la méthode FDTD (figure 17b). Au fur et à mesure que  $\alpha$  croît, la bande stoppante dont la largeur à mi-hauteur est plus faible que celle du pic d'émission des sphères de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@SiO_2$ , "traverse" ce dernier. Cela se traduit par une inhibition locale de l'émission (voir figure 18a), dont la position coïncide avec celle de la bande interdite (cf. figure 17c). Les spectres de photoluminescence obtenus à  $\alpha = 0^\circ$  et  $20^\circ$  présentent en outre une largeur à mi-hauteur plus importante, qui laisse supposer qu'une redistribution spectrale de l'émission a lieu, résultant de phénomènes de réfraction interne ou de propagation diffusive dans le CPC [4].

Dans le but de normaliser les spectres de photoluminescence du CPC, nous avons élaboré un cristal composé de 10 couches de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@SiO_2$  de 270 nm de diamètre (figure 19a). Cette opale de référence présente un pic de diffraction de Bragg dont la position, à 595 nm, est "en dehors" de la bande d'émission des particules constitutives (figure 19b). Nous avons donc divisé les spectres angulaires de photoluminescence du cristal de structure  $(330)_{25}$  par celui de l'opale de référence enregistré à  $0^\circ$ . Les spectres normalisés obtenus sont reproduits figure 18b. On peut voir que pour  $\alpha = 0^\circ$ , la bande stoppante induit une inhibition du pic d'émission à 720 nm d'environ 35 % par rapport au spectre de référence. Cette valeur chute à 20 % pour le spectre enregistré à  $20^\circ$  et elle est difficile à quantifier pour les valeurs d'angle supérieures. Cette diminution de l'effet est due à la baisse d'intensité de la bande stoppante quand  $\alpha$  augmente.



**Figure 18.** (a) Spectres angulaires d'extinction (pointillés) et de photoluminescence (lignes continues) du CPC de structure  $(330)_{25}$ . (b) Spectres normalisés de photoluminescence du CPC (les flèches indiquent la position de la bande stoppante).  $\lambda_{exc} = 337$  nm.

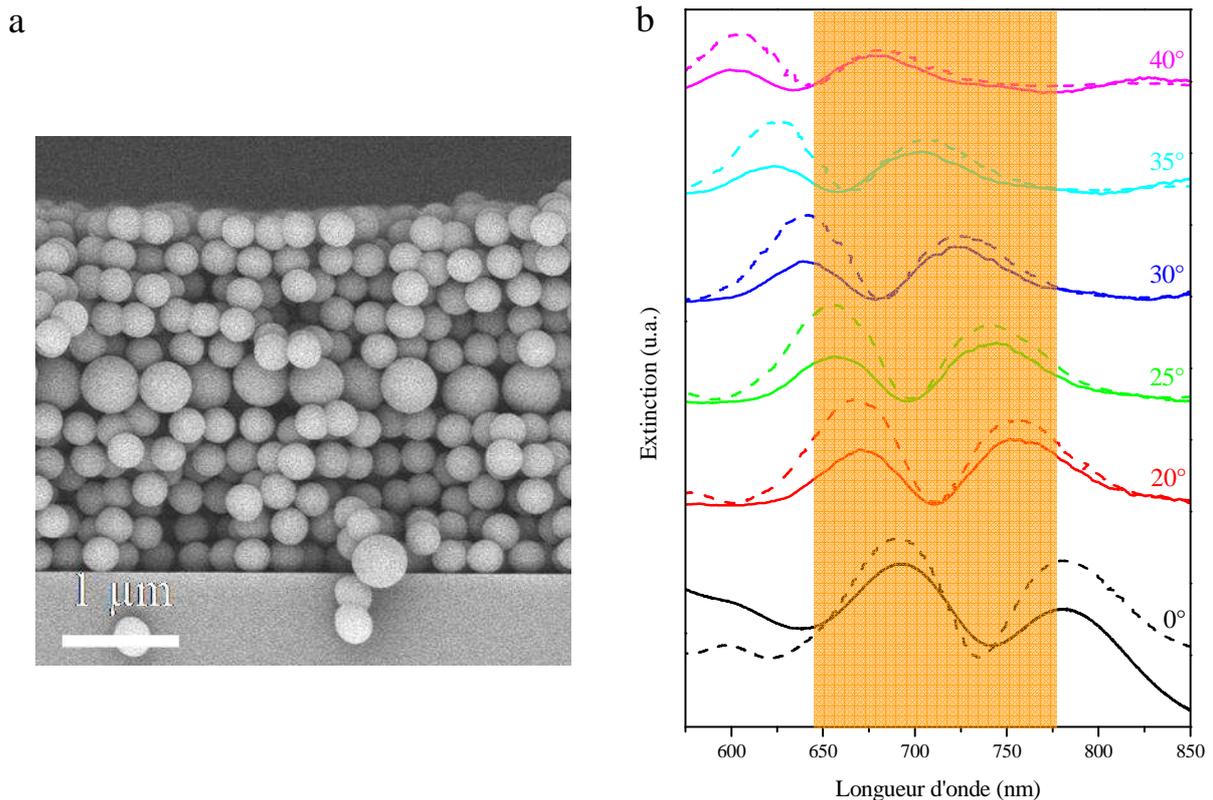


**Figure 19.** (a) Cliché MEB d'un CPC composé de 10 couches de particules de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$  de 270 nm de diamètre. (b) Spectre d'extinction (noir) et de photoluminescence (rouge) du CPC.  $\lambda_{exc} = 337$  nm.

### 4.3 Etude d'un CPC présentant une bande passante

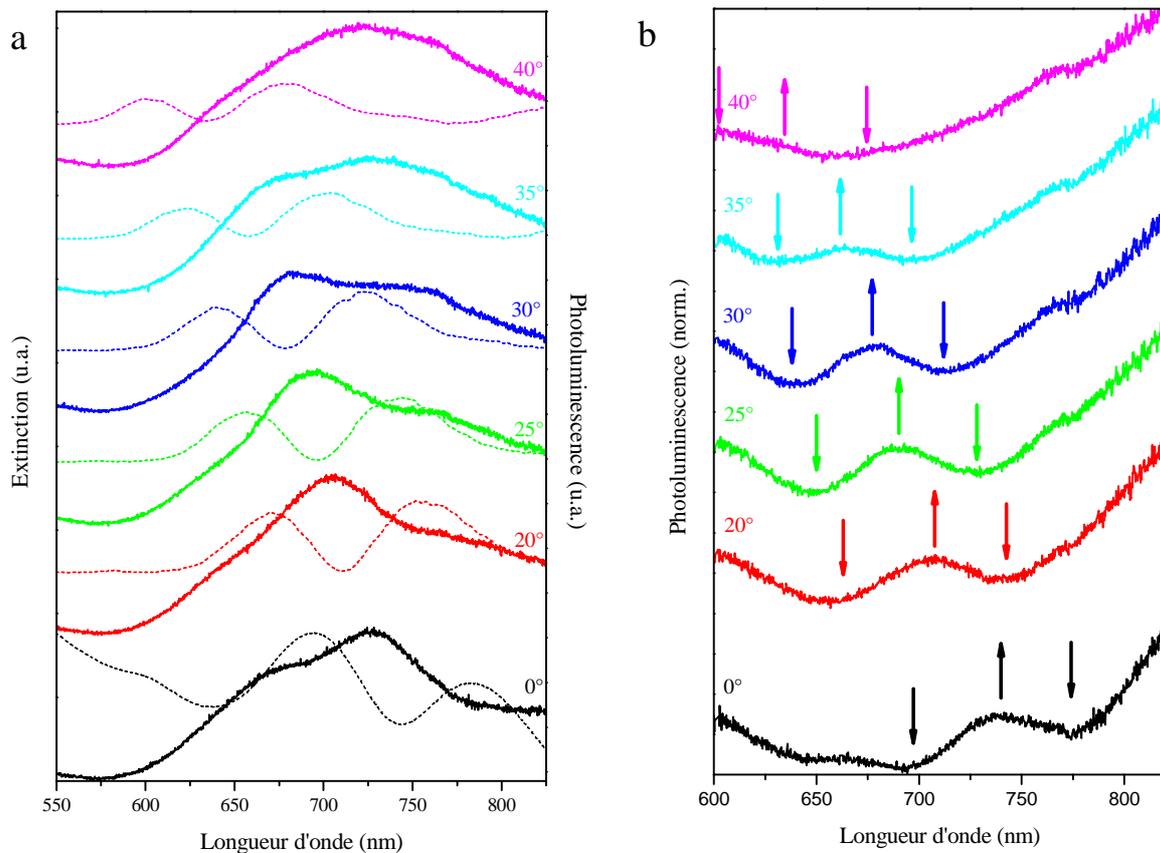
Nous avons réalisé un CPC composé d'une monocouche de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  de 460 nm de diamètre insérée entre deux empilements constitués chacun de 5 couches de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  de 330 nm de diamètre. La figure 20a représente une vue de côté par MEB de cette hétérostructure, qui a été conçue de telle sorte qu'un mode de défaut existe au sein de la bande interdite, comme on peut le voir sur la figure 20b. La bande passante "traverse" tout le spectre de photoluminescence des particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$ , en se décalant vers les grandes énergies lorsque l'angle d'incidence augmente.

Les spectres angulaires de photoluminescence du CPC sont représentés sur la figure 21a. Nous pouvons voir que les bandes de conduction et de valence induisent des inhibitions locales de l'émission, visibles à 685 et 775 nm pour  $\alpha = 0^\circ$ , qui se décalent vers les faibles longueurs d'onde quand  $\alpha$  augmente.



**Figure 20.** (a) Cliché MEB d'un CPC de structure  $(330)_5 / (460)_1 / (330)_5$  composé de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$ . (b) Spectres d'extinction expérimentaux (lignes continues) et calculés (pointillés) du CPC. La zone orange correspond à la zone d'émission des particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$ .

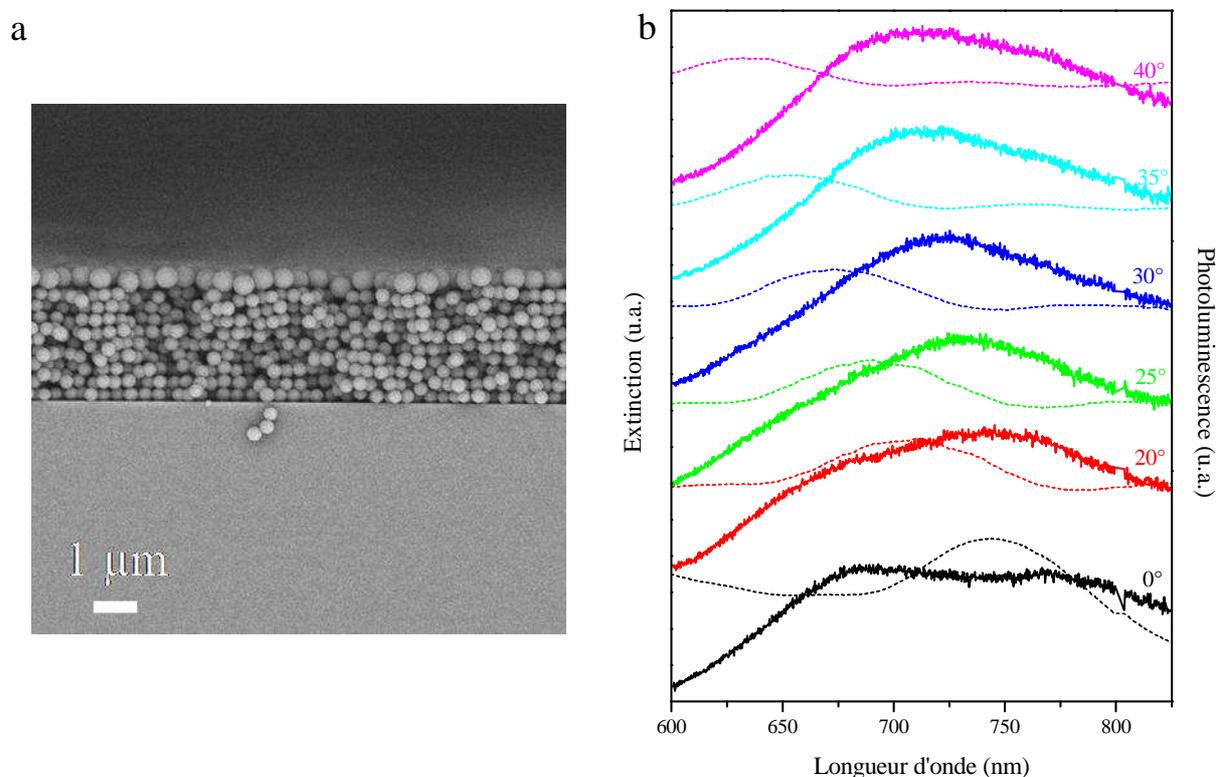
Afin de mieux quantifier cet effet, nous avons tracé les spectres de photoluminescence normalisés par celui de l'opale de référence enregistré à  $0^\circ$  (figure 21b). Pour  $\alpha = 0^\circ$ , l'émission de lumière est inhibée d'environ 10 % et 15 % à 685 et 775 nm, respectivement. Ces valeurs sont inchangées jusqu'à ce que  $\alpha = 35^\circ$ , où elles chutent à 5 % et 10 %. De plus, une augmentation de l'intensité émise dans la zone spectrale correspondant à la bande passante est nettement visible. Cet effet d'exaltation est d'environ 8 % à 740 nm pour  $\alpha = 0^\circ$  et diminue progressivement quand  $\alpha$  augmente.



**Figure 21.** (a) Spectres angulaires d'extinction (pointillés) et de photoluminescence (lignes continues) du CPC de structure  $(330)_5 / (460)_1 / (330)_5$ . (b) Spectres normalisés de photoluminescence du CPC en fonction de l'angle d'incidence. Les flèches indiquent les positions de la bande passante (↑) et des bandes de valence et de conduction (↓).

Il est intéressant de souligner que la création d'une bande passante au sein de la bande interdite est comme attendu, conditionnée par le fait que la couche de défauts soit positionnée au sein de l'opale hôte. Ainsi, les spectres angulaires d'extinction du CPC de structure  $(330)_{10} / (460)_1$  visible sur la figure 22a ne présentent pas de mode de défaut au sein de la bande stoppante (cf. figure 22b). Au fur et à mesure que l'angle d'incidence augmente, la position de

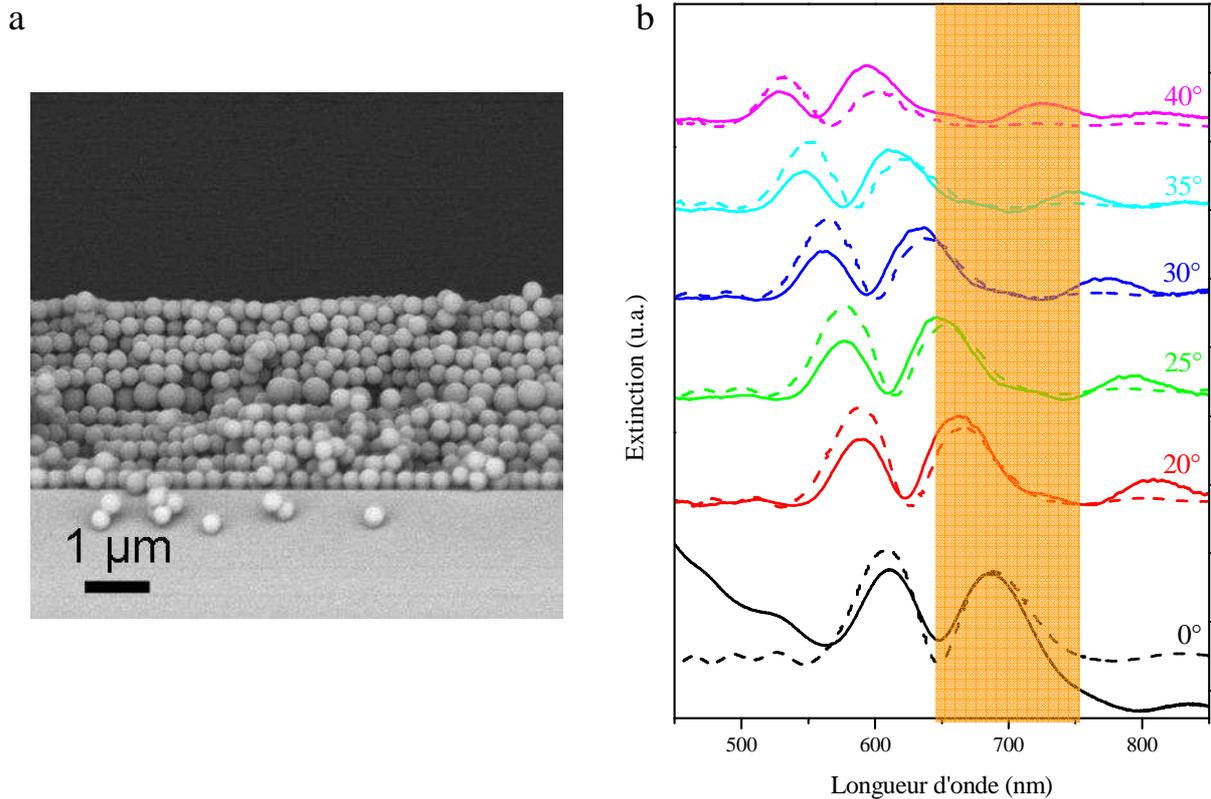
cette dernière se décale vers les faibles longueurs d'onde, induisant de manière classique une inhibition locale de l'émission, comme le montre la figure 22b.



**Figure 22.** (a) Cliché MEB (vue de côté) du CPC de structure  $(330)_{10} / (460)_1$ . (b) Spectres angulaires d'extinction (pointillés) et de photoluminescence (ligne continue) du CPC.

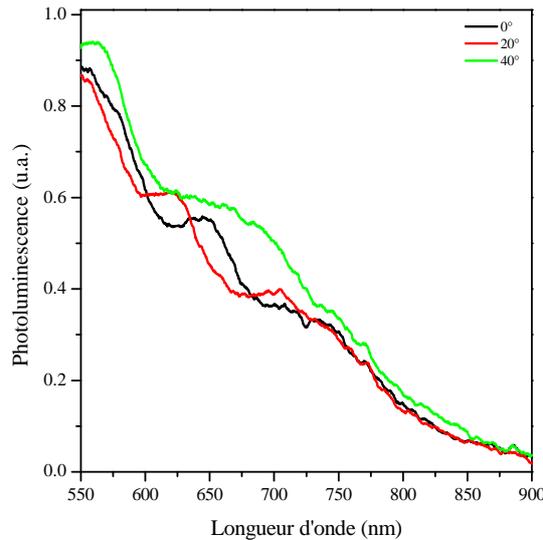
Nous avons d'autre part souhaité mettre en exergue l'intérêt d'encapsuler les sources de lumière dans les particules colloïdales constitutives du cristal. Pour cela nous avons analysé les propriétés optiques d'un CPC élaboré à partir de particules de silice de structure  $(295)_5 / (440)_1 / (295)_5$  (figure 23a) après l'avoir immergé dans une suspension de clusters de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  dans l'éthanol pendant 24 heures. La présence de la couche de défauts au sein du CPC induit la création d'une bande passante au milieu de la bande interdite ( $R \approx 1,50$ )<sup>2</sup>, dont la position suit la relation de Bragg (cf. figure 23 b)

<sup>2</sup>  $R = (\text{épaisseur de la couche de défaut} / (\text{diamètre des particules hôtes}))$



**Figure 23.** (a) Cliché MEB (vue de côté) d'un CPC de structure  $(295)_5 / (440)_1 / (295)_5$  composé de particules de silice. (b) Spectres expérimentaux (lignes continues) et calculés (pointillés) d'extinction du CPC. La zone orange correspond à la zone d'émission des particules de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$ .

Les spectres angulaires de photoluminescence du cristal colloïdal infiltré sont représentés sur la figure 24. L'intensité de lumière émise augmente progressivement quand on se déplace vers les faibles longueurs d'onde. Ceci est dû à l'auto-luminescence de la silice, dont l'intensité est bien supérieure à celle de la luminescence des clusters. Cette observation nous laisse supposer que les nanoparticules de  $Cs_2Mo_6Br_{14}$  ne sont pas distribuées de façon homogène dans le CPC, comme nous l'avons déjà mentionné (cf. figure 1). L'analyse de l'effet de la structure du CPC sur la lumière émise par les clusters de  $Cs_2Mo_6Br_{14}$  est de ce fait bien plus hasardeuse que dans le cas de figure où les émetteurs sont directement incorporés au sein des sphères de silice.



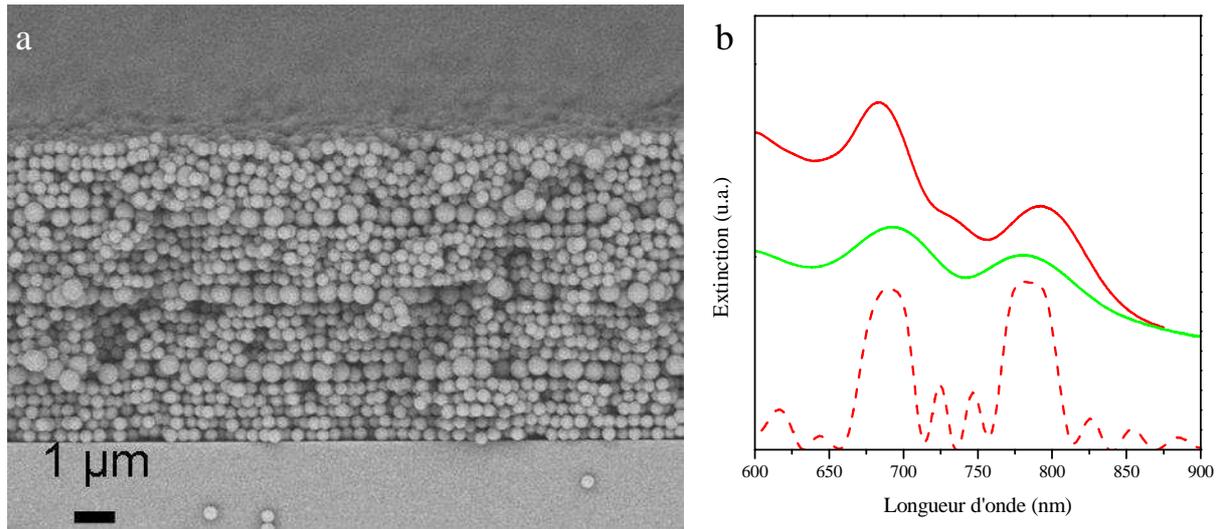
**Figure 24.** Spectres angulaires de photoluminescence du CPC de structure  $(295)_5 / (440)_1 / (295)_5$ .

#### 4.4 Etude d'un CPC contenant plusieurs couches de défauts

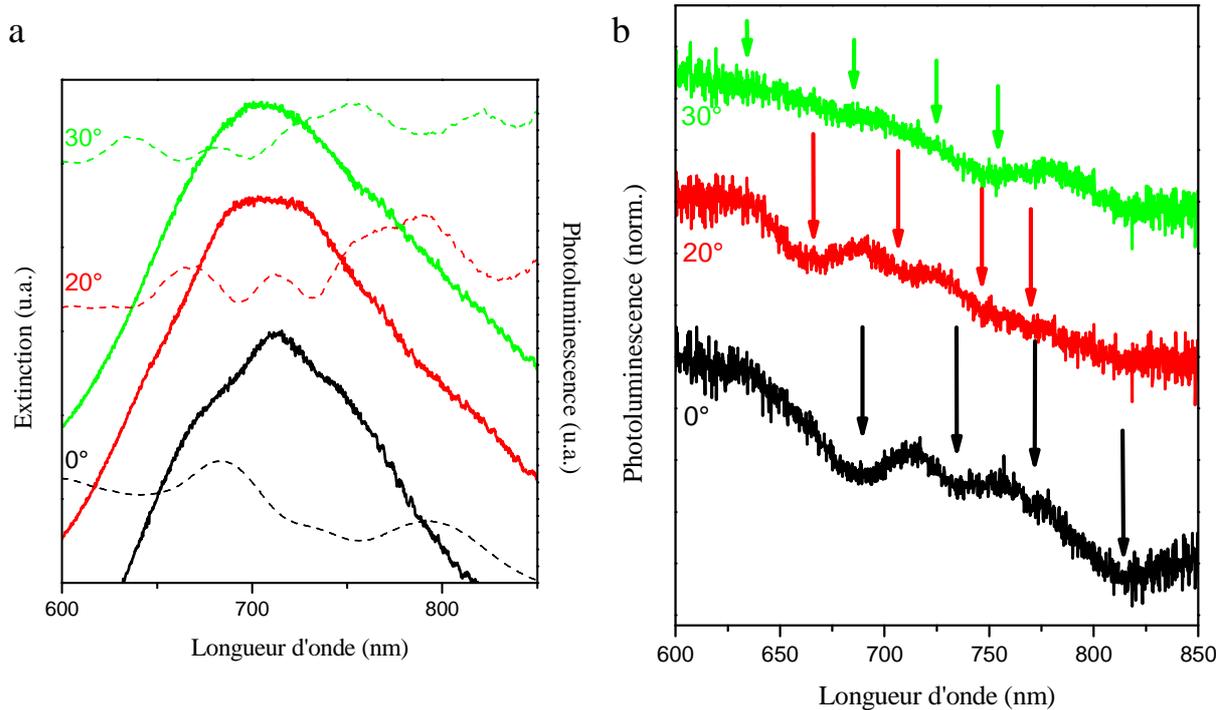
Durant sa thèse, Pascal Massé a élaboré grâce à la technique LB des CPCs contenant plusieurs couches de défauts distribuées de façon périodique [14, 15]. L'insertion de  $n$  couches de défauts entraîne l'apparition de  $(n-1)$  mini-bandes au sein de la bande passante, qui peuvent résulter du couplage entre les modes de défauts engendrés par chacune des couches de billes de taille différente insérée dans le cristal [16, 17].

Outre l'apparition de mini-bandes au sein de la bande passante, l'insertion périodique de plusieurs couches de défauts entraîne une augmentation de l'amplitude de la bande passante par rapport à un CPC ne contenant qu'une couche de défaut [14]. De fait, un CPC contenant plusieurs couches de défauts devraient permettre une exaltation plus marquée de l'émission des sources de lumière incorporées au sein de sa structure.

Nous avons ainsi réalisé un CPC de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  de structure  $(330)_5 / ((460)_1 / (330)_5)_3$ . La figure 25a montre un cliché de MEB de cette structure sur lequel on peut voir que l'épaisseur totale du matériau est uniforme malgré la présence des couches de défaut. Le spectre d'extinction de l'hétérostructure enregistré en incidence normale (qui est en bon accord avec le spectre simulé) présente une bande interdite plus large et, comme attendu, une bande passante au sein de la bande stoppante d'amplitude et de largeur à mi-hauteur plus importantes que celles relatives à un CPC élaboré à partir des mêmes particules et ne contenant qu'une couche de défauts (cf. figure 25b).



**Figure 25.** (a) Cliché MEB (vue de côté) du CPC de structure  $(330)_5 / ((460)_1 / (330)_5)_3$ . (b) Spectres d'extinction expérimental (courbe rouge) et calculé (pointillés rouges) du CPC de structure  $(330)_5 / ((460)_1 / (330)_5)_3$  ( $\alpha = 0^\circ$ ). Spectre d'extinction du CPC de structure  $(330)_5 / (460)_1 / (330)_5$  (courbe verte) ( $\alpha = 0^\circ$ ).



**Figure 26.** (a) Spectres angulaires d'extinction et de photoluminescence du CPC de structure  $(330)_5 / ((460)_1 / (330)_5)_3$ . (b) Spectres normalisés de photoluminescence du CPC (les flèches indiquent la position des bandes stoppantes et des mini-bandes).

Les spectres angulaires de photoluminescence de l'hétérostructure de la figure 26a mettent en évidence les effets d'atténuation de l'émission induits par la présence des bandes de conduction et de valence, ainsi que par celle des mini-bandes au sein de la bande passante.

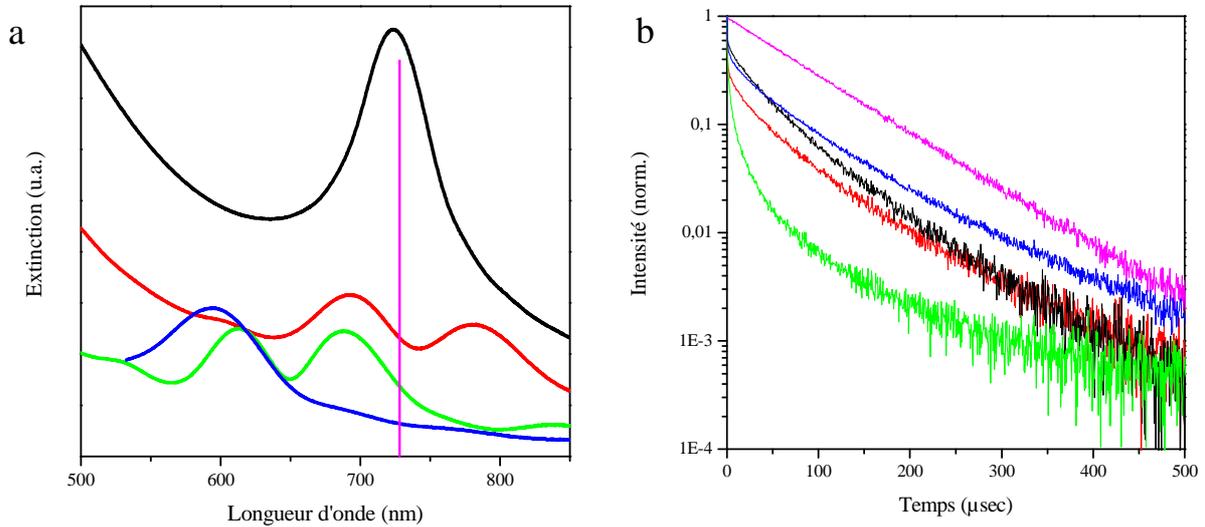
La normalisation des spectres par rapport à celui enregistré pour  $\alpha = 70^\circ$  (figure 26b) permet de mieux visualiser ces effets (pointés par des flèches sur les différentes courbes) ainsi qu'une exaltation de l'intensité (d'environ 10 %) dans la zone spectrale correspondant à la position de la bande passante.

Nous pouvons donc conclure que l'insertion périodique de plusieurs couches de défauts au sein d'un cristal "hôte" permet de moduler finement l'émission de sources de lumière qui y sont incorporées. Il est en particulier possible d'accroître l'intensité de lumière émise de manière significative via la création d'une bande passante de forte amplitude.

#### 4.5 Analyse des durées de vie de luminescence

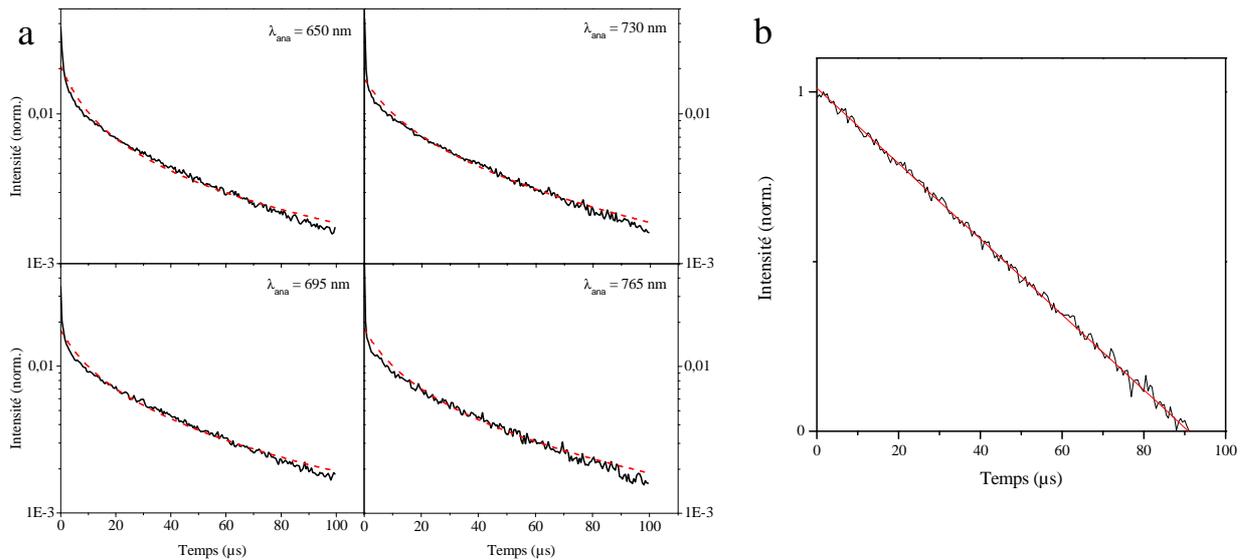
Nous avons complété cette étude en analysant les durées de vie de luminescence des émetteurs incorporés au sein des différents CPCs à  $\lambda = 730$  nm (voir figure 27a). Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 27b. Seules les données enregistrées pour des temps supérieurs à 5 ns ont été prises en compte car la première partie des courbes correspond au déclin de luminescence de la silice. Les modélisations des courbes de durée de vie des émetteurs incorporés au sein des particules constitutives du CPC de structure  $(330)_5 / (460)_1 / (330)_5$  et en suspension aqueuse sont présentées figures 28a (courbe en haut à droite) et 28b respectivement. Grâce à ces modélisations, nous avons pu calculer les distributions de taux d'émission des luminophores (cf. figure 29). Nous pouvons voir que cette distribution est un pic de Dirac pour les clusters en suspension. Ceci indique que dans ces conditions, leur durée de vie présente un comportement mono-exponentiel, caractéristique d'un milieu homogène [18]. A l'inverse, la distribution du taux d'émission des émetteurs incorporés au sein du CPC a une allure gaussienne, ce qui témoigne que leur durée de vie suit une décroissance multi-exponentielle. Un résultat similaire a été obtenu pour les autres CPCs élaborés à partir de particules de silice contenant les clusters de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  (cf. figure 27b). Par contre, le caractère multi-exponentiel du déclin de luminescence des émetteurs infiltrés au sein du cristal de structure  $(295)_5 / (440)_1 / (295)_5$  est nettement plus important. Ces comportements

non mono-exponentiels peuvent être dus aux changements d'environnement autour des émetteurs, qui favorisent l'existence de relaxations non radiatives [19].

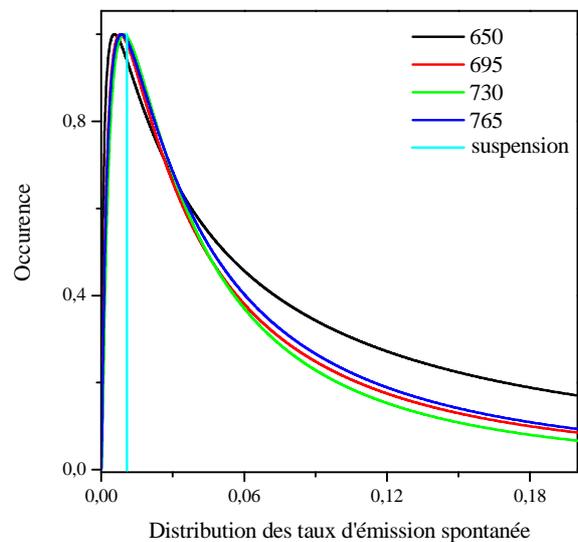


**Figure 27.** (a) Positionnement de la longueur d'onde à laquelle ont été mesurées les durées de vie (ligne violette) par rapport aux spectres d'extinction : d'un CPC composé de 25 couches des particules de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$  de 330 nm (noir) ; d'un CPC de structure  $(330)_5 / (460)_1 / (330)_5$  élaboré à partir de particules de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$  (rouge) ; d'un CPC de structure  $(295)_5 / (440)_1 / (295)_5$  élaboré à partir de particules de silice et infiltré par une suspension d'émetteurs (vert) ; d'un CPC composé de 10 couches de particules de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$  de 270 nm (bleu). (b) Durées de vie des CPCs correspondants. En rose : durée de vie d'une suspension aqueuse de  $Cs_2Mo_6Br_{14}$ .  $\lambda = 730$  nm.

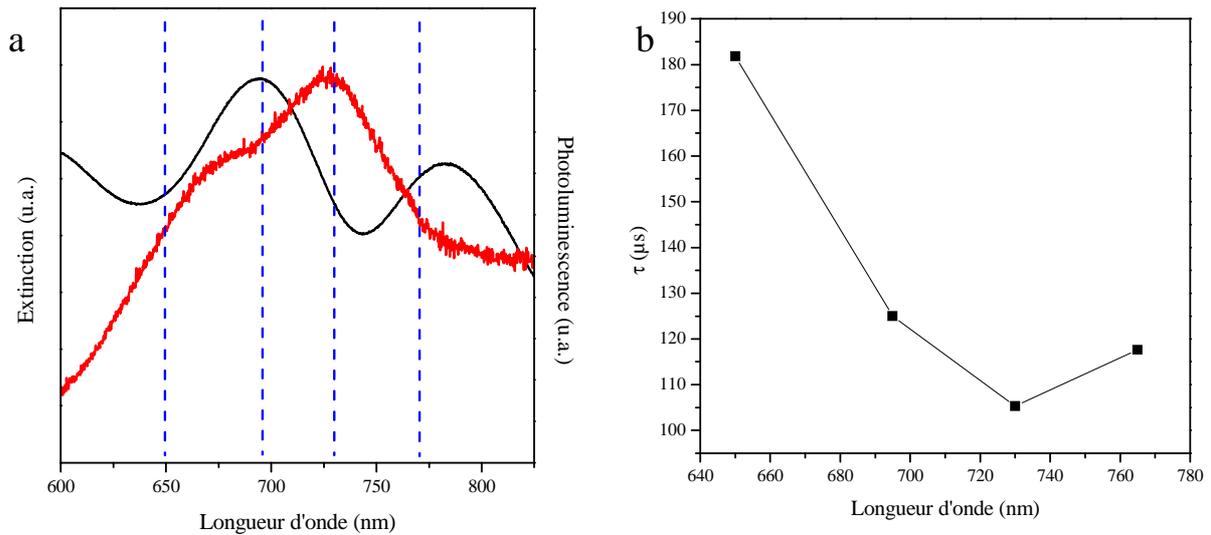
Nous avons également étudié les durées de vie de photoluminescence des clusters incorporés dans le CPC de structure  $(330)_5 / (460)_1 / (330)_5$  à trois autres longueurs d'onde, correspondant aux maxima des bandes de conduction et de valence et à une zone spectrale "en dehors" de la bande interdite du cristal (cf. figure 30a). Les résultats obtenus sont reportés sur les figures 28a, 29 et 30b. On peut voir que la valeur de la durée de vie est minimale pour la longueur d'onde correspondant au centre du mode de défaut. Ce résultat semble confirmer les effets d'exaltation de la bande passante et d'inhibition des bandes de conduction et de valence sur le taux d'émission des clusters de  $Cs_2Mo_6Br_{14}$ .



**Figure 28.** (a) Durées de vie mesurées (courbes noires) et modélisées (pointillés rouges) des émetteurs incorporés dans un CPC de structure  $(330)_5 / (460)_1 / (330)_5$  à 4 longueurs d'onde. (b) Durées de vie mesurée (courbe noire) et modélisée (pointillés rouges) des émetteurs en suspension aqueuse à  $\lambda = 730 \text{ nm}$ .



**Figure 29.** Distribution des taux d'émission des clusters de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  en suspension aqueuse à  $\lambda = 730 \text{ nm}$  et incorporés dans un CPC de structure  $(330)_5 / (460)_1 / (330)_5$  à 4 longueurs d'onde.



**Figure 30.** (a) Positionnement des longueurs d'onde d'analyse des durées de vie au sein d'un CPC de structure  $(330)_5 / (460)_1 / (330)_5$  élaboré à partir de sphères de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$ . (b) Evolution des durées de vie en fonction des longueurs d'onde d'analyse.

## 5. Conclusion

Grâce à la technique LB, nous avons pu désigner des CPCs présentant une BIP dont la position coïncide avec celle du pic d'émission des différents émetteurs incorporés au sein de leurs sphères constitutives. Une inhibition de l'intensité émise engendrée par la présence de cette BIP est alors observée. Cet effet d'atténuation n'est que partiel, ce qui peut s'expliquer par le fait que les CPCs élaborés ne présentent pas une BIP complète et qu'en conséquence la densité locale d'états photoniques n'est pas nulle dans la gamme spectrale correspondante [20].

L'incorporation d'une ou plusieurs couches de défauts au sein du cristal "hôte" nous a permis en outre de générer une bande passante au sein de la BIP et d'observer un effet d'exaltation locale de l'émission dans la zone spectrale correspondante. Cet effet semble être confirmé par l'analyse de la durée de vie des émetteurs, qui atteint une valeur minimale pour une longueur d'onde comprise dans cette zone.

## Références

1. John, S., *Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices*. Phys. Rev. Lett., 1987, **58**, 2486.
2. Yablonovitch, E., *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics*. Phys. Rev. Lett., 1987, **58**, 2059.
3. Baert, K., Song, K., Vallée, R.A.L., Van Der Auweraer, M., Clays, K., *Spectral narrowing of emission in self-assembled colloidal photonic superlattices*. J. Appl. Phys., 2006, **100**, 123112.
4. Bechger, L., Lodahl, P., Vos, W.L., *Directional fluorescence spectra of laser dye in opal and inverse opal photonic crystals*. J. Phys. Chem. B, 2005, **109**, 9980.
5. Bogomolov, V.N., Gaponenko, S.V., Germanenko, I.N., Kapitonov, A.M., Petrov, E.P., Gaponenko, N.V., Prokofiev, A.V., Ponyavina, A.N., Silvanovich, N.I., Samoilovich, S.M., *Photonic band gap phenomenon and optical properties of artificial opals*. Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys., 1996, **55**, 7619.
6. López, C., Blanco, A., Míguez, H., Meseguer, F., *Photonic crystals for laser action*. Opt. Mater., 1999, **13**, 187.
7. Wang, L., Estévez, M.-C., O'Donoghue, M., Tan, W., *Fluorophore-free luminescent organosilica nanoparticles*. Langmuir, 2008, **24**, 1635.
8. García-Santamaría, F., Míguez, H., Ibasate, M., Meseguer, F., López, C., *Refractive index properties of calcined silica submicrometer spheres*. Langmuir, 2002, **18**, 1942.
9. Del Monte, F. Levy, D., *Formation of fluorescent rhodamine B J-dimers in sol-gel glasses induced by the adsorption geometry on the silica surface*. J. Phys. Chem. B, 1998, **102**, 8036.
10. Wostyn, K., Zhao, Y., De Schaezen, G., Hellemans, L., Matsuda, N., Clays, K., Persoons, A., *Insertion of a two-dimensional cavity into a self-assembled colloidal crystal*. Langmuir, 2003, **19**, 4465.
11. Dawson, W.R. Windsor, M.W, *Fluorescence yields of aromatic compounds*. J. Phys. Chem., 1968, **72**, 3251.
12. Huignard, A., Buissette, V., Laurent, G., Gacoin, T., Boilot, J.-P., *Synthesis and characterizations of YVO<sub>4</sub>: Eu colloids*. Chem. Mater., 2002, **14**, 2264.
13. Grasset, F., Dorson, F., Cordier, S., Molard, Y., Perrin, C., Marie, A.-., Sasaki, T., Haneda, H., Bando, Y., Mortier, M., *Water-in-oil microemulsion preparation and*

- characterization of Cs<sub>2</sub>[Mo<sub>6</sub>X<sub>14</sub>]@SiO<sub>2</sub> phosphor nanoparticles based on transition metal clusters (X = Cl, Br, and I). Adv. Mater., 2008, **20**, 143.*
14. Massé, P., Pouclet, G., Ravaine, S., *Periodic distribution of planar defects in colloidal photonic crystals.* Adv. Mater., 2008, **20**, 584.
  15. Massé, P., *Thèse de l'Université Bordeaux I.* 2007.
  16. Bayindir, M., Temelkuran, B., Ozbay, E., *Tight-binding description of the coupled defect modes in three-dimensional photonic crystals.* Phys. Rev. Lett., 2000, **84**, 2140.
  17. Istrate, E. Sargent, E.H., *Photonic crystal heterostructures - Resonant tunnelling, waveguides and filters.* J. Opt. A: Pure Appl. Opt., 2002, **4**, S242.
  18. Lodahl, P., Van Driel, A.F., Nikolaev, I.S., Irman, A., Overgaag, K., Vanmaekelbergh, D., Vos, W.L., *Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals.* Nature, 2004, **430**, 654.
  19. Megens, M., Wijnhoven, J.E.G.J., Lagendijk, A., Vos, W.L., *Light sources inside photonic crystals.* J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys., 1999, **16**, 1403.
  20. Fisher, B.R., Eisler, H.-J., Stott, N.E., Bawendi, M.G., *Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence Lifetimes.* J. Phys. Chem. B, 2003, **108**, 143.



# **Chapitre 4**

## **Elaboration de cristaux photoniques colloïdaux aux propriétés optiques modulables**



Une fois élaborés, la plupart des CPs sont "passifs", en ce sens que leurs propriétés optiques ne sont pas modifiables. Des CPs présentant des propriétés optiques modulables sous l'action d'un stimulus externe ont récemment été fabriqués et ont été testés en tant que capteurs chimiques [1, 2]. Deux principales approches ont été développées : (i) modifier la structure cristalline du CPC via l'application d'une force mécanique ou d'un champ magnétique ou électrique ; (ii) modifier l'indice de réfraction effectif du CPC en utilisant des particules constitutives sensibles à un stimulus (chimique, photochimique, électrique...).

Foulger *et al.* ont ainsi pu moduler réversiblement l'émission spontanée d'un fluorophore incorporé au sein d'un CP "actif" [3]. Sous l'action d'une compression mécanique, la périodicité du CPC est modifiée, engendrant un décalage de la position de la bande stoppante qui recouvre alors le pic d'émission du fluorophore et atténue son amplitude.

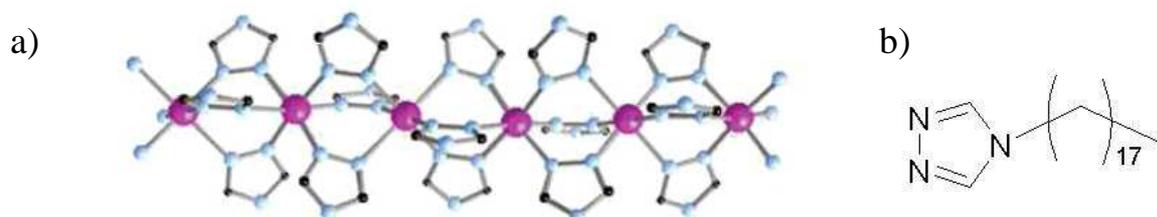
En résumé, la réalisation de CPC aux propriétés optiques modulables permet d'envisager la fabrication de composants pouvant confiner, guider, filtrer la lumière de manière active et pouvant être assemblés pour donner lieu à des circuits intégrés "tout optique".

## **1. CPCs aux propriétés optiques modifiables par un changement de température**

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'incorporation d'un gel thermostimulable de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_{18}\text{Trz})_3](\text{Ptol})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Trz = triazole) (noté Ptol par la suite) au sein d'un CPC constitué de particules de silice contenant des émetteurs. Le Ptol est un polymère de coordination dont les propriétés thermochromiques sont liées aux transitions de spin des atomes de fer. Le Ptol est rose quand les atomes de fer sont dans leur état bas spin ( $S = 0$ ) à basse température ( $T^\circ \leq 40^\circ\text{C}$ ) et blanc quand ils sont dans leur état haut spin ( $S = 2$ ) ( $T^\circ > 60^\circ\text{C}$ ).

## 1.1 Synthèse du gel de Ptol

Le Ptol est une structure linéaire au sein de laquelle les atomes de fer (II) sont entourés par des groupements Trz (figure 1a). Nous avons reproduit la synthèse du Ptol décrite par O. Roubeau *et al.* basée sur la complexation des atomes de fer du composé  $[\text{Fe}(\text{ptol})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  par le 4-octadécyl-1,2,4-triazole (cf figure 1b)[4].



**Figure 1.** (a) Représentation schématique de la structure polymère des chaînes de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_{18}\text{Trz})_3]_n^{2n+}$ . Pour plus de clarté, les groupements  $\text{C}_{18}$  ont été enlevés. En rose, sont représentés les atomes de fer, en bleu, ceux d'azote et en noir, ceux de carbone [5].

(b) Molécule du 4-octadécyl-1,2,4-triazole ( $\text{C}_{18}\text{trz}$ ).

Le composé  $\text{C}_{18}\text{trz}$  est obtenu suivant la synthèse de Bayer [6]. Un équivalent d'hydrazine monohydrate est ajouté à un équivalent d'éthylformate dans 200 mL d'éthanol absolu puis le mélange est mis à reflux pendant 2 heures. Après évaporation de l'éthanol, le produit formé (monoformylhydrazine) est dissout dans 250 mL de méthanol sec avant ajout d'1,5 équivalent de triéthylorthoformate. Le tout est chauffé à reflux pendant 3 à 5 heures. Après un retour à température ambiante, 0,8 équivalent d'octadécylamine est ajouté puis le mélange est à nouveau chauffé à reflux durant 2 heures. On évapore le méthanol puis on effectue un lavage sur filtre avec un mélange éther diéthylique / éthanol.

Le sel  $[\text{Fe}(\text{ptol})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est préparé en chauffant 0,05 mol de limaille de fer dans 30 g d'acide paratoluène sulfonique monohydrate, auxquels on a préalablement ajouté une pointe de spatule d'acide ascorbique. Le mélange est chauffé à  $80^\circ\text{C}$  et agité jusqu'à oxydation du fer.

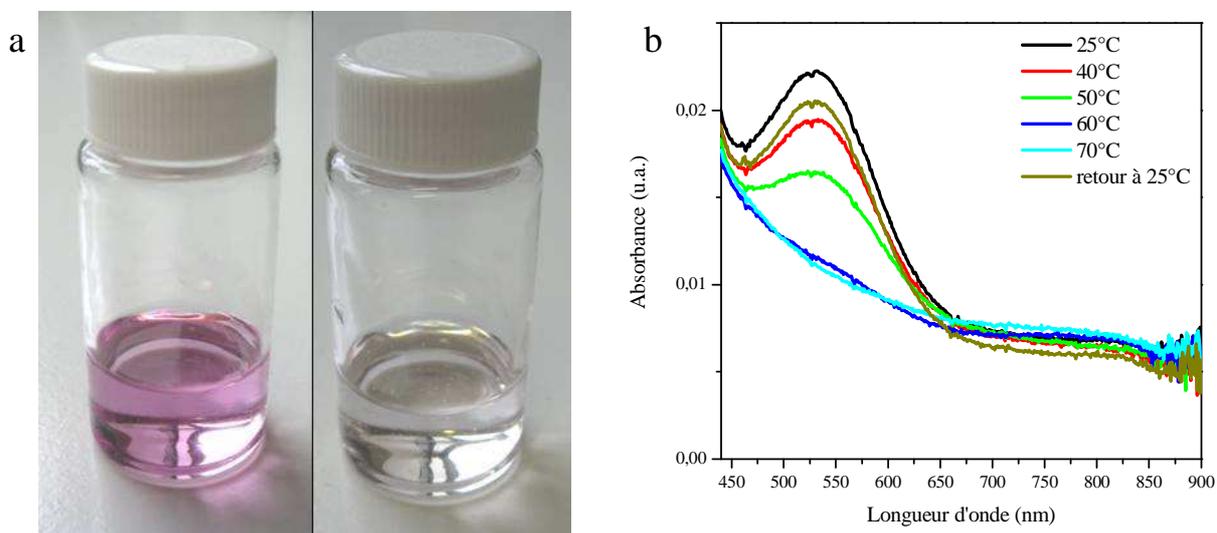
La synthèse du composé  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_{18}\text{Trz})_3]-(\text{Ptol})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est réalisée à  $50^\circ\text{C}$ , en ajoutant lentement une solution alcoolique de triazole (3,5 mmol, 10 mL) à une solution aqueuse de  $[\text{Fe}(\text{ptol})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol, 10 mL). Une pointe de spatule d'acide ascorbique est ajoutée pour

éviter l'oxydation du fer (II) en fer (III) durant la réaction. Un précipité se forme dès la première goutte de solution introduite. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant une heure avant filtration et lavage à l'éthanol absolu. La poudre obtenue de couleur rose est séchée sous vide pendant 24 heures.

Le Ptol possède des propriétés gélifiantes. En nous inspirant des résultats obtenus par P. Grondin durant sa thèse [7], nous avons formé des gels de ce composé en dissolvant 50 mg de Ptol dans un mélange chloroforme / décane (35 % / 65 % v/v). Le polymère se dissolvant mal dans le décane à température ambiante, il est impératif dans un premier temps de réaliser la dissolution dans le chloroforme puis ajouter le décane.

## 1.2 Propriétés optiques du gel de Ptol

Les photographies de la figure 2a représentent un gel de Ptol à température ambiante et à une température supérieure à 60°C. Les propriétés thermochromiques du gel sont clairement visibles



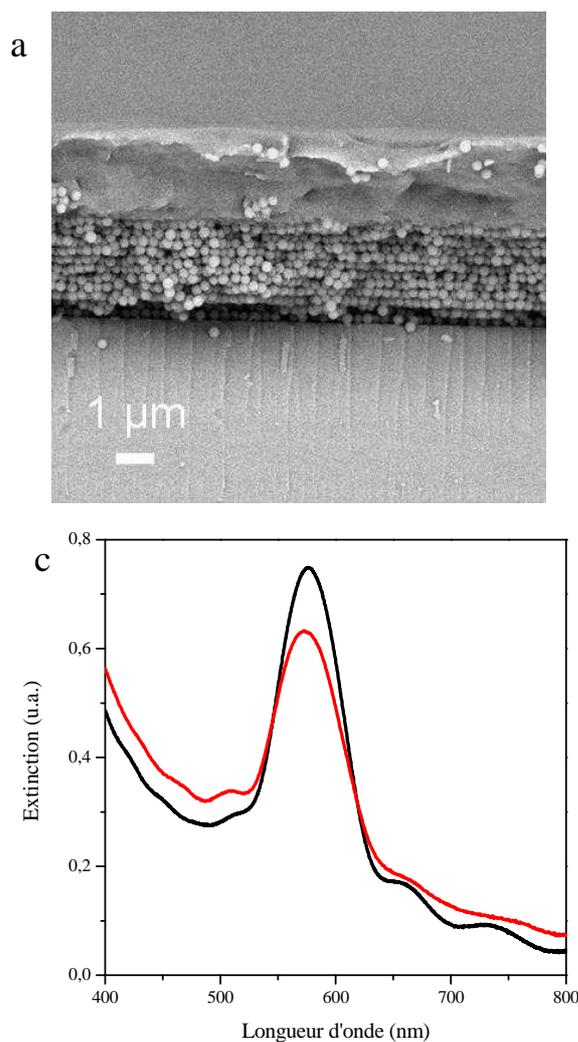
**Figure 2.** (a) Photographies du gel de Ptol à température ambiante (gauche) et à une température supérieure à 60°C (droite). (b) Spectres d'absorbance du gel de Ptol déposé et séché sur une lame de quartz, en fonction de la température.

Nous avons déposé 500  $\mu\text{L}$  de gel de Ptol sur une lame de quartz puis nous l'avons fait sécher dans une étuve à une température de 80°C. Une fois le solvant évaporé, nous avons enregistré le spectre d'absorbance de l'échantillon en fonction de la température (figure 2b). Le pic d'absorbance centré à 525 nm, caractéristique de l'état "bas spin", décroît avec l'augmentation de la température et disparaît à partir de 60°C. Ceci est en accord avec les résultats observés par Roubeau *et al.* pour le gel de Ptol gonflé de solvant [4]. Lorsque la température est ramenée à 25°C, le pic à 525 nm réapparaît, témoignant du caractère réversible du thermochromisme du Ptol.

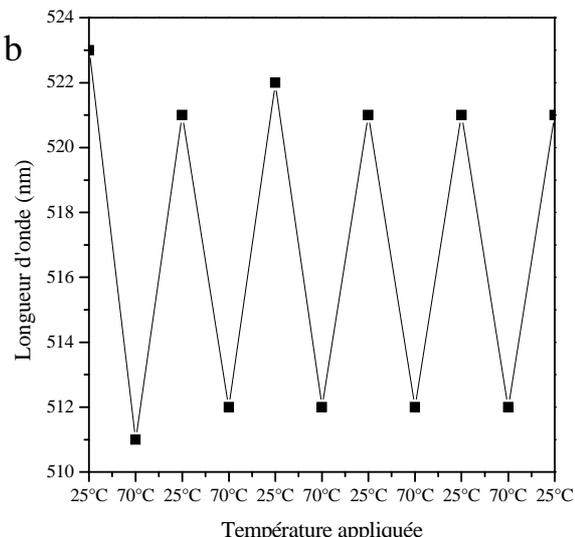
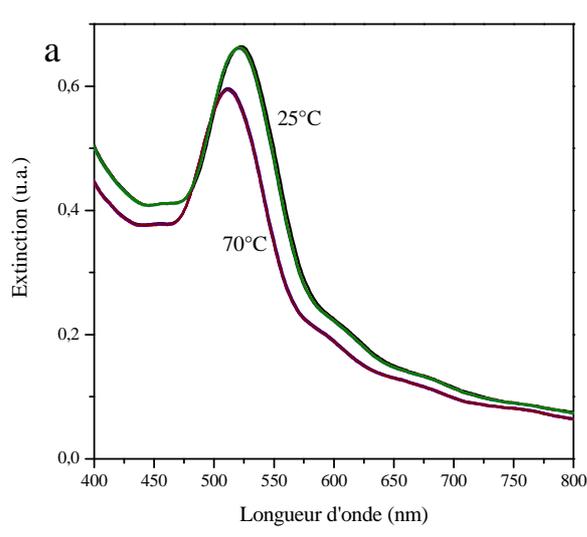
### 1.3 Incorporation d'un gel de Ptol dans des CPCs de particules de FITC@SiO<sub>2</sub>

Nous avons déposé à l'aide d'une micropipette 500  $\mu\text{L}$  de gel de Ptol à la surface d'un CPC de 10 couches de particules de FITC@SiO<sub>2</sub> de 235 nm de diamètre. Le cristal a ensuite été placé à l'étuve à 80°C pour faciliter l'évaporation du solvant. Les clichés MEB des figures 3a et 3b nous permettent de remarquer que le gel ne pénètre que très faiblement à l'intérieur de l'opale. Ce résultat est confirmé par l'analyse du spectre d'extinction du cristal "infiltré", qui n'est que très peu modifié par la présence du gel de Ptol (cf. figure 3c). L'amplitude du pic de Bragg centré à 575 nm est légèrement plus faible qu'avant l'étape d'imprégnation et sa position n'est décalée que de 5 nm vers les faibles longueurs d'onde, alors qu'une infiltration complète du cristal par le gel de Ptol devrait induire une augmentation de l'indice de réfraction effectif du matériau et donc se traduire par un décalage bathochrome.

Nous avons enregistré les spectres d'extinction du CPC infiltré par le gel de Ptol en fonction de la température (figure 4a). Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type Cary 100 de Varian équipé d'un support contrôlé thermiquement par un Peltier. L'échantillon a été alternativement chauffé à 70°C et refroidi à 25°C. A chaud, la position de la bande stoppante se déplace de 10 nm vers les faibles longueurs d'onde et son intensité diminue d'environ 10%. La réalisation de cycles de chauffage / refroidissement permet de mettre en évidence le caractère réversible des propriétés optiques du système (figure 4b).

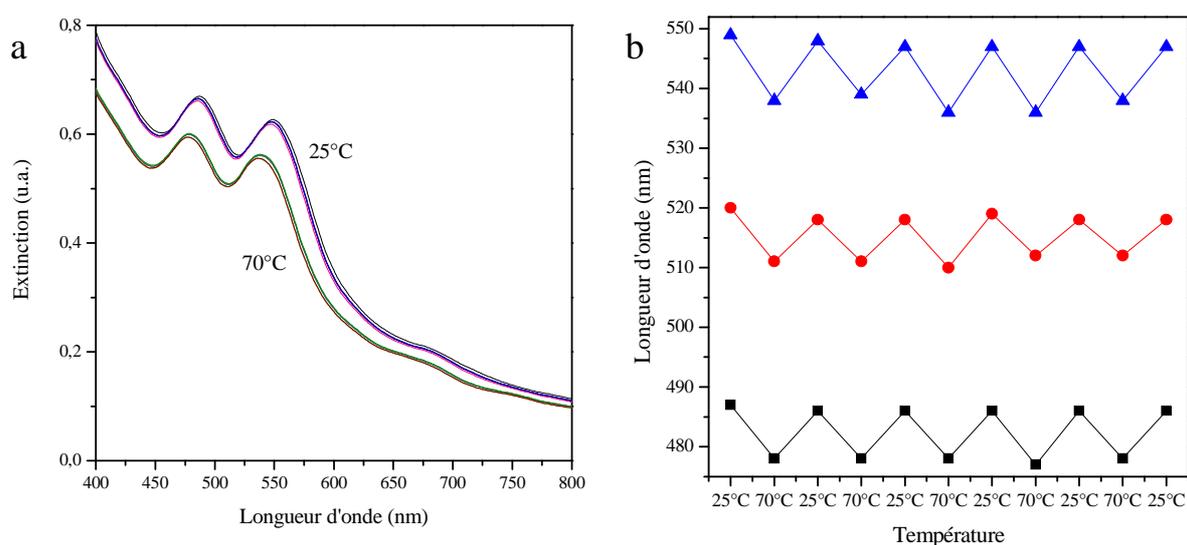


**Figure 3.** (a) et (b) Clichés MEB d'un CPC composé de 10 couches de particules de FITC@SiO<sub>2</sub> de 235 nm infiltré par le gel de Ptol; (c) Spectre d'extinction du CPC avant (noir) et après (rouge) infiltration par le gel de Ptol (T = 25°C).



**Figure 4.** (a) Spectres d'extinction enregistrés à 25 et 70°C d'un CPC composé de 10 couches de particules de FITC@SiO<sub>2</sub> de 235 nm et infiltré par le gel de Ptol; (b) Dépendance de la position de la bande stoppante durant les cycles de chauffage / refroidissement.

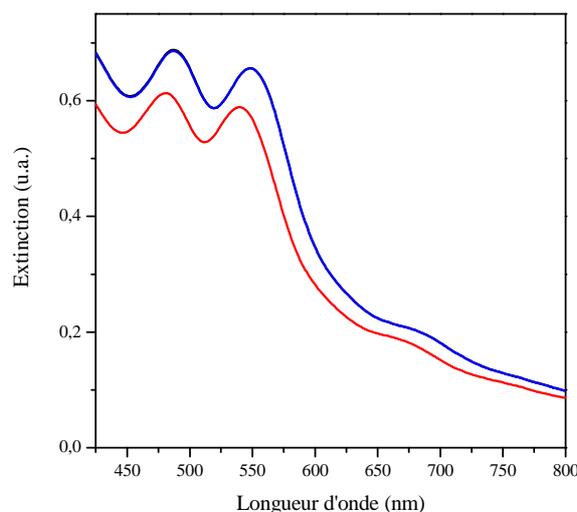
Nous avons également étudié la dépendance en température du spectre d'extinction en fonction de la température d'un CPC constitué d'une couche de particules de FITC@SiO<sub>2</sub> de 340 nm insérée en défaut entre deux empilements de 5 couches de sphères de FITC@SiO<sub>2</sub> de 235 nm de diamètre (figure 5a). Un déplacement similaire et également réversible (figure 5b) de la position des bandes passante, de conduction et de valence est visible.



**Figure 5.** (a) Spectres d'extinction enregistrés à 25 et 70°C d'un CPC de structure (235)<sub>5</sub> / (340)<sub>1</sub> / (235)<sub>5</sub> élaboré à partir de sphères de FITC@SiO<sub>2</sub> et infiltré par le gel de Ptol; (b) Dépendance des positions des bandes de valence (noir), de conduction (bleu) et passante (rouge) durant les cycles de chauffage / refroidissement.

Afin de nous assurer que le caractère thermiquement réversible des propriétés des CPCs élaborés est attribuable à la présence du gel de Ptol, nous avons enregistré les spectres d'extinction d'un CPC de structure (235)<sub>5</sub> / (340)<sub>1</sub> / (235)<sub>5</sub> non infiltré par ce dernier (cf. figure 6). Un déplacement de la BIP similaire au précédent est observé. Ce n'est donc pas le Ptol qui induit cette modification réversible du spectre. En nous basant sur les résultats publiés par Fleischhaker *et al.*, nous pouvons alors émettre l'hypothèse que ce comportement est imputable à un effet de déshydratation / réhydratation des particules de silice lors de l'élévation / la diminution de la température [8]. Ces auteurs ont en effet montré que la déshydratation d'une couche de défaut incorporée au sein d'un CPC induite par une augmentation de la température se traduisait par une diminution de l'indice de réfraction effectif du système et un déplacement de la position de la BIP.

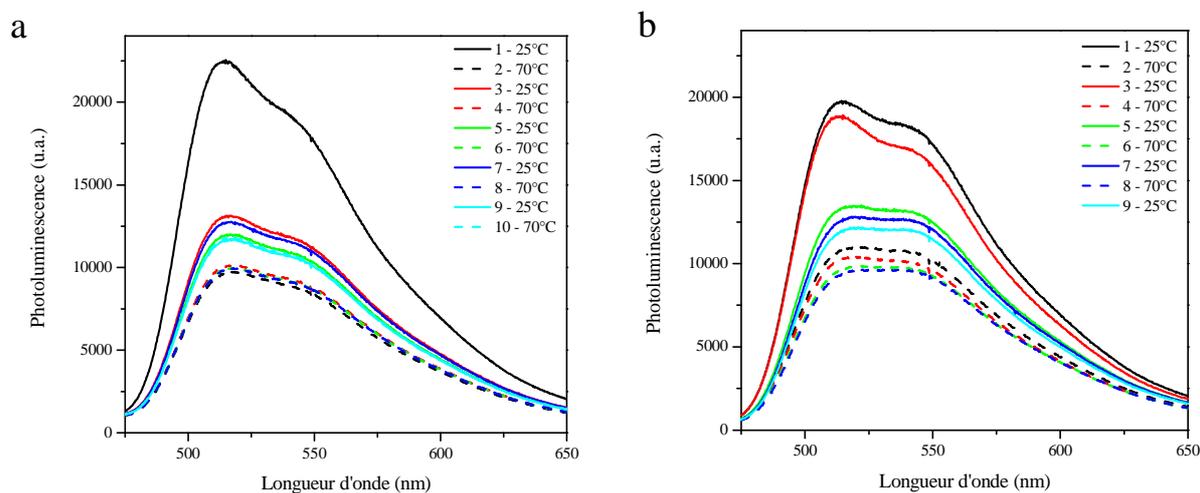
Il est connu que les particules de silice synthétisées par la méthode Stöber présentent une microporosité avec des tailles de pores de 0,9 nm les rendant très hygroscopiques [9]. Les molécules d'eau, fortement liées aux groupements silanol de surface par l'intermédiaire des liaisons hydrogène à l'intérieur des micropores, peuvent être désorbées via une élévation de la température. Une détermination de la perte de masse entre 25°C et 150°C par analyse thermogravimétrique différentielle nous a permis de quantifier ce phénomène de désorption. Les résultats obtenus en considérant les particules de silice sphériques et denses correspondent à une densité surfacique de 48 molécules d'eau par nm<sup>2</sup>. Cette valeur, 10 fois supérieure au nombre de groupements hydroxyle présents à la surface de billes de silice [10], semble donc bien indiquer que les molécules d'eau sont également localisées à l'intérieur de micropores distribués dans la masse des sphères minérales. Lors d'un refroidissement, les molécules d'eau présentes dans le milieu environnant peuvent se condenser à la surface des micropores de manière réversible, induisant un retour de la BIP du cristal à sa position initiale.



**Figure 6.** Spectres d'extinction enregistrés à 25 (bleu) et 70°C (rouge) d'un CPC de structure (235)<sub>5</sub> / (340)<sub>1</sub> / (235)<sub>5</sub> élaboré à partir de sphères de FITC@SiO<sub>2</sub> et non infiltré par le gel de Ptol.

Nous avons enregistré les spectres de photoluminescence d'un CPC de structure (235)<sub>5</sub> / (340)<sub>1</sub> / (235)<sub>5</sub> élaboré à partir de particules de FITC@SiO<sub>2</sub> et infiltré par le gel de Ptol (figure 7a). On note une diminution de l'intensité d'émission lors du premier échauffement. Celle-ci recroît sans toutefois revenir à sa valeur initiale lorsque la température est ramenée à 25°C. Un comportement bistable lors des cycles d'échauffement / refroidissement ultérieurs

est également visible. Toutes ces caractéristiques étant observables sur les spectres de photoluminescence d'un CPC de structure identique et non infiltré par le gel de Ptol (cf. figure 7b), nous pouvons en conclure que ces résultats ne sont pas imputables au thermochromisme du Ptol.

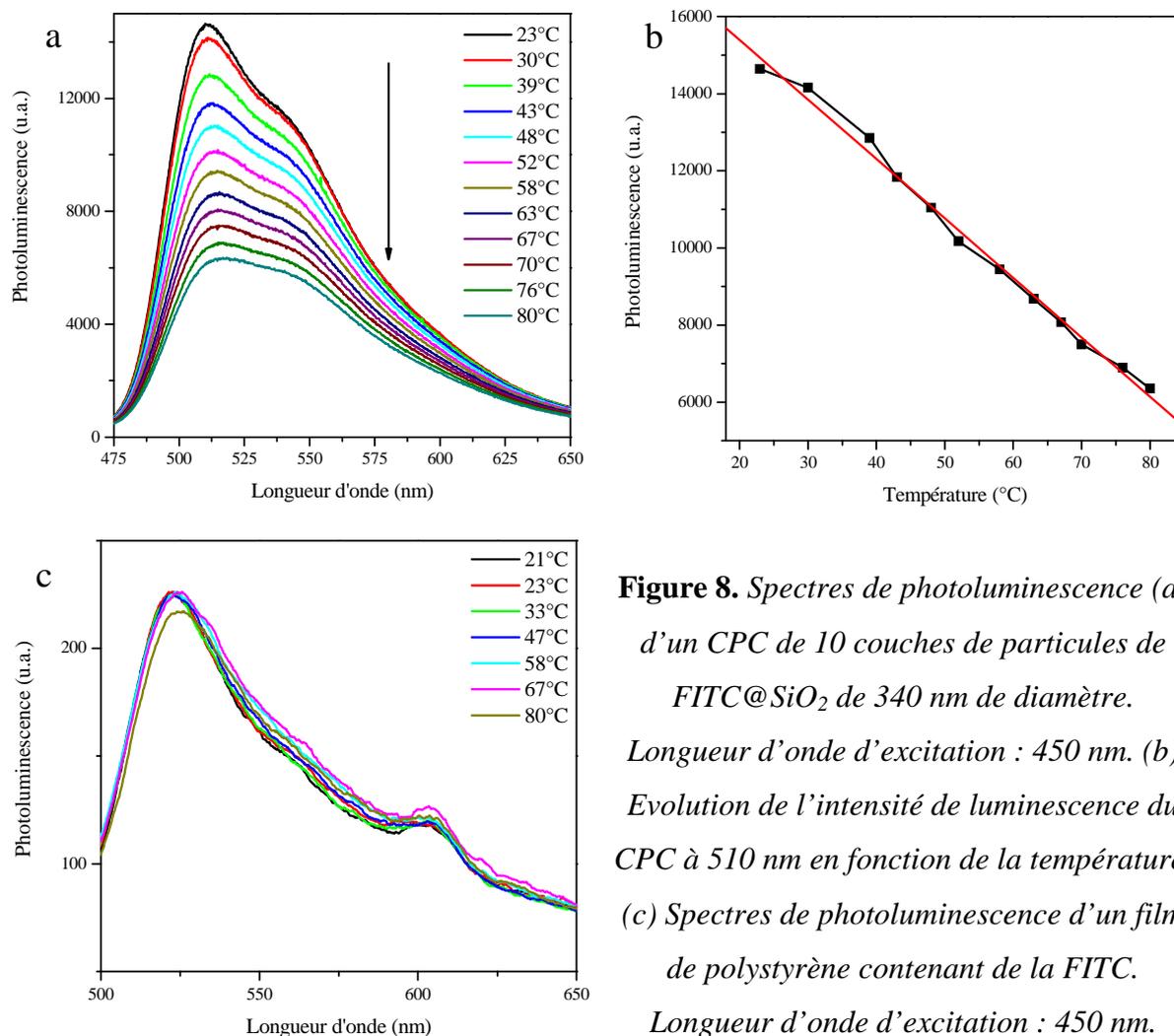


**Figure 7.** Spectres de photoluminescence enregistrés sous vide à 25 et 70°C d'un CPC de structure  $(235)_5 / (340)_1 / (235)_5$  élaboré à partir de sphères de FITC@SiO<sub>2</sub> et (a) infiltré ou (b) non infiltré par le gel de Ptol. Longueur d'onde d'excitation : 450 nm.

Nous avons réalisé une étude plus approfondie de l'influence de la température sur l'intensité de luminescence d'un CPC composé de 10 couches de sphères de FITC@SiO<sub>2</sub> de 340 nm de diamètre et présentant une bande stoppante décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport au pic d'émission de la fluorescéine. La figure 8a montre le spectre obtenu. On peut clairement voir que l'intensité du pic d'émission diminue régulièrement lorsque la température augmente. Plus précisément, le tracé de l'évolution du maximum de ce pic à 510 nm en fonction de la température (cf. figure 8b) met en évidence une décroissance linéaire, en accord avec les résultats obtenus par Dibbern-Brunelli *et al.* [11]. Cette diminution de l'intensité ne peut pas être imputée à une collision entre les molécules de fluorophores, celles-ci étant liées de manière covalente au réseau de silice par l'intermédiaire de l'APTES.

Il faut noter par ailleurs qu'aucune variation significative n'a été observée lors de l'enregistrement des spectres de photoluminescence d'un film de polystyrène contenant de la FITC (élaboré par spin-coating) à différentes températures (figure 8c). On peut donc conclure que la diminution de l'intensité de luminescence des CPCs de sphères de FITC@SiO<sub>2</sub> est liée à la déshydratation de ces dernières lors d'une élévation de température. La désorption des

molécules d'eau présentes au sein des micropores des particules de silice provoque une modification de l'environnement local des molécules de fluorophore, qui se traduit par une diminution de leur émission.



**Figure 8.** Spectres de photoluminescence (a) d'un CPC de 10 couches de particules de FITC@SiO<sub>2</sub> de 340 nm de diamètre. Longueur d'onde d'excitation : 450 nm. (b) Evolution de l'intensité de luminescence du CPC à 510 nm en fonction de la température. (c) Spectres de photoluminescence d'un film de polystyrène contenant de la FITC. Longueur d'onde d'excitation : 450 nm.

En conclusion, l'infiltration de CPC par un gel de Ptol, qui présente un thermochromisme réversible ne nous a pas permis d'obtenir des matériaux ayant des propriétés optiques thermiquement modulables. Il est clair qu'une amélioration de l'infiltration du gel à l'intérieur des cristaux est requise afin d'atteindre cet objectif.

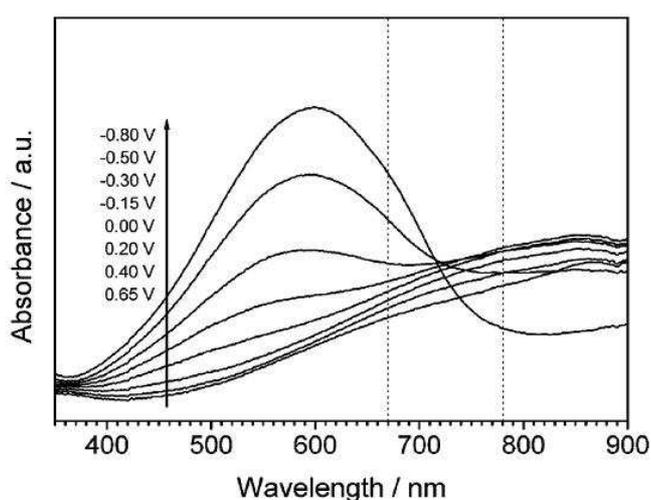
Cette étude nous a néanmoins permis de mettre en évidence que l'émission des CPCs de particules de FITC@SiO<sub>2</sub> pouvait être modulée thermiquement, du fait de la déshydratation réversible des sphères minérales mise en évidence lors des cycles en température.

## 2. CPCs aux propriétés optiques modifiables via l'application d'un champ électrique

Nous nous sommes dans un deuxième temps intéressés à la réalisation de CPCs actifs via l'utilisation de matériaux dont les propriétés optiques peuvent être modulées en appliquant un champ électrique d'intensité variable.

### 2.1 Elaboration de CPCs à partir de particules de PEDOT

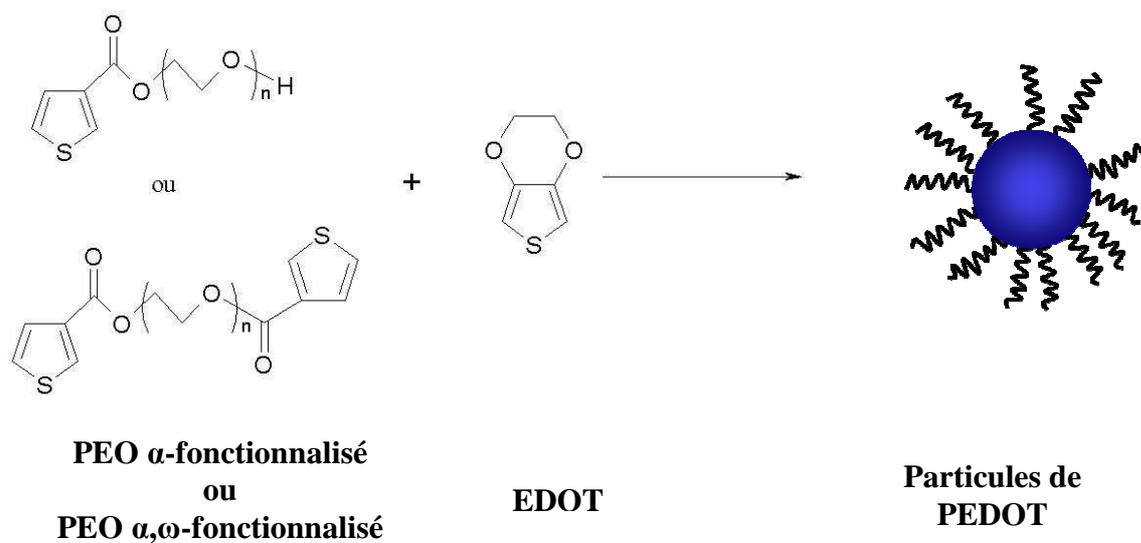
Les polymères organiques conducteurs présentent pour la plupart des propriétés électrochromiques qui en font des candidats de choix pour atteindre l'objectif que nous nous sommes fixé. Parmi les nombreux polymères existants, nous nous sommes intéressés au poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) sous la forme de particules colloïdales, dont la synthèse a été développée au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) par M. Mumtaz lors de sa thèse [12]. Les propriétés du PEDOT (sous la forme de film) ont été largement étudiées depuis une vingtaine d'années. Le PEDOT passe d'un état transparent à un état bleu lorsqu'un potentiel électrique négatif est appliqué. Le spectre d'absorbance du polymère est modulable en changeant la valeur du potentiel électrique, comme on peut le voir sur la figure 9 [13].



**Figure 9.** Spectres d'absorbance d'un film de PEDOT sur une lame d'ITO pour différentes valeurs de potentiel électrique appliquées [12].

## 2.1.1 Synthèse des particules de PEDOT

Lors de sa thèse, M. Mumtaz a développé un protocole expérimental pour synthétiser des particules de PEDOT par polymérisation en dispersion, en utilisant des stabilisants stériques et réactifs en milieu hydro-alcoolique [14]. Le principe de la synthèse est schématisé sur la figure 10.



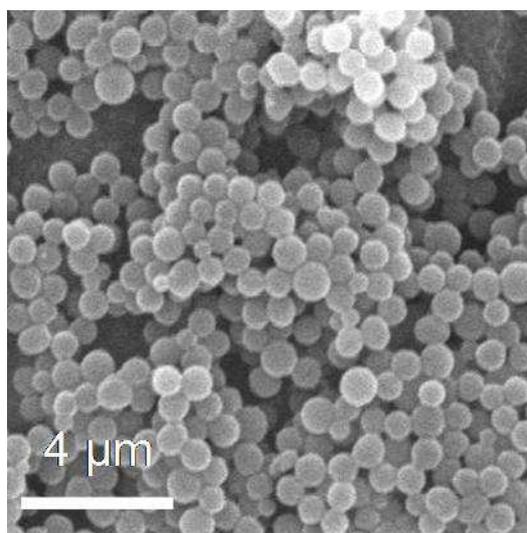
**Figure 10.** Synthèse des latex de PEDOT par polymérisation en dispersion.

La polymérisation en dispersion est un procédé permettant d'obtenir des polymères de haute masse molaire, avec des cinétiques de polymérisation plus rapides que les procédés en solution. Elle met initialement en jeu un système (monomère, amorceur et stabilisant) soluble dans la phase dispersante. Le polymère en croissance qui précipite est obtenu sous la forme de particules stabilisées stériquement. On obtient des particules micrométriques dont la taille finale varie de 200 nm à 20  $\mu$ m.

Pour synthétiser les particules de PEDOT, il est tout d'abord nécessaire de préparer les stabilisants par estérification de polyéthylène oxyde (PEO) avec un dérivé du thiophène présentant un groupement acide carboxylique. Cette réaction se fait dans le dichlorométhane, en présence de diisopropylcarbodiimide, sous atmosphère d'azote, à température ambiante pendant 60 heures.

On introduit 1 g de 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) dans un ballon tricol de taille appropriée équipé d'un agitateur magnétique, contenant une solution de stabilisateurs réactifs

( $\alpha$  ou  $\alpha,\omega$ -EDOT-PEO) dans un mélange d'eau et de méthanol (3/2, v/v). Une solution aqueuse de persulfate d'ammonium (l'amorçeur) est ajoutée en une seule fois. Le mélange est agité à température ambiante pendant 72 heures. La dispersion bleue obtenue est ensuite centrifugée à 10000 tours par minute à 5°C pendant 30 minutes. Le surnageant contenant les particules de PEDOT est précautionneusement décanté et les particules sont redispersées dans un mélange eau / méthanol. Ce cycle de centrifugation / redispersion est répété 3 fois. Les particules obtenues ont un diamètre moyen compris entre 100 et 250 nm, comme le montre la figure 11.



**Figure 11.** Cliché de MET de latex de PEDOT synthétisés par polymérisation en dispersion.  
*PDI = 1,1031.*

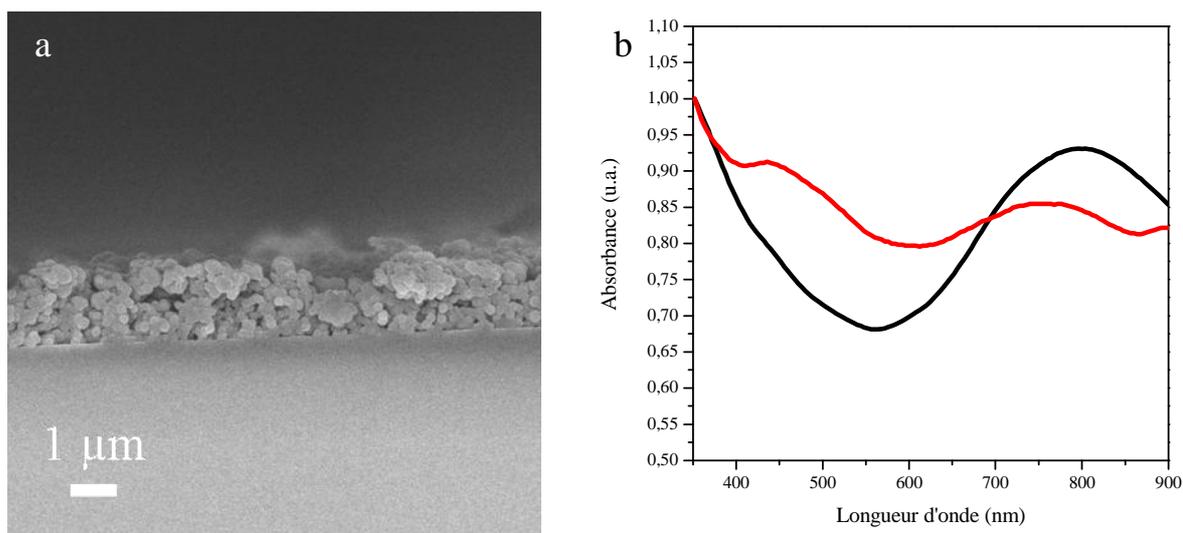
### 2.1.2 Elaboration des CPCs

Comme nous l'avons déjà indiqué, l'élaboration de CPCs par la technique LB à partir de billes colloïdales nécessite l'emploi d'un solvant non miscible à l'eau et très volatil pour l'épandage. L'utilisation du chloroforme est à proscrire étant donné que les particules de PEDOT se dissolvent dans ce solvant. Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas pu trouver un mélange de solvants permettant la réalisation d'un film de Langmuir de particules de PEDOT de bonne qualité.

Nous avons donc réalisé des opales par la méthode de déposition verticale. Une lamelle de microscope préalablement nettoyée à l'acide sulfochromique est plongée verticalement

dans une suspension de particules de PEDOT (fraction volumique : 1%) dans un mélange eau / méthanol / éthanol (4 / 6 / 90, v/v/v). L'ensemble est placé pendant une nuit dans une étuve dont la température (80°C) est contrôlée à  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Le cliché MEB de la figure 12a montre que les échantillons obtenus ne présentent pas une épaisseur homogène et sont peu compacts, ce qui peut être dû à une trop grande polydispersité en taille des particules de PEDOT.



**Figure 12.** (a) Cliché MEB d'un CPC élaboré à partir de latex de PEDOT; (b) Spectre d'absorbance d'une suspension de particules de PEDOT (noir) et spectre d'extinction du CPC (rouge).

Le spectre d'extinction du CPC (figure 12b) présente deux bandes centrées à 750 et 440 nm. La première, qui est légèrement décalée vers les faibles longueurs d'onde par rapport au spectre d'absorbance de la suspension de latex, peut être attribuée à la présence de polarons et bipolarons causée par un dopage partiel durant la polymérisation [15]. La seconde correspond à la bande stoppante du CPC dont l'intensité est faible traduisant la mauvaise qualité cristalline du matériau [16-18]. Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas pu obtenir de cristaux de qualité suffisante pour permettre une étude de leurs propriétés optiques lors de l'application de différentes valeurs de champ électrique. Nous avons donc dû abandonner cette voie.

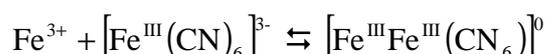
## 2.2 Elaboration de CPCs à partir de bleu de Prusse

En nous inspirant des travaux de Qiu *et al.* qui ont élaboré une opale inverse de bleu de Prusse et ont étudié ses propriétés en tant que biocapteur [19], nous avons incorporé du bleu de Prusse au sein de cristaux de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$ . Notre objectif est ici de tirer profit des caractéristiques électrochromiques du bleu de Prusse dans le but de fabriquer des cristaux actifs et ainsi de moduler de manière contrôlée l'émission des luminophores qu'ils contiennent.

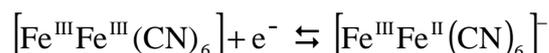
### 2.2.1 Electrodeposition du bleu de Prusse

Le bleu de Prusse (BP) présente des propriétés électrochromiques. Il change réversiblement de couleur en passant de sa forme oxydée à sa forme réduite. Ce matériau a été découvert de façon accidentelle par un teinturier allemand, Heinrich Diesbach, en 1704 alors qu'il travaillait sur les pigments ferreux obtenus à partir de sang de bœuf. Après cette découverte, il en développa la synthèse à plus grande échelle pour remplacer l'indigo, seul pigment bleu à l'époque, produit naturel et donc cher. Au 19<sup>ème</sup> siècle, l'armée prussienne utilisa le BP comme principal colorant pour ses uniformes, donnant ainsi son nom au bleu de Prusse.

Des films de BP peuvent être formés par réduction électrochimique d'une solution aqueuse de chlorure de Fe (III) et d'hexacyanoferrate (III) de potassium [20] :



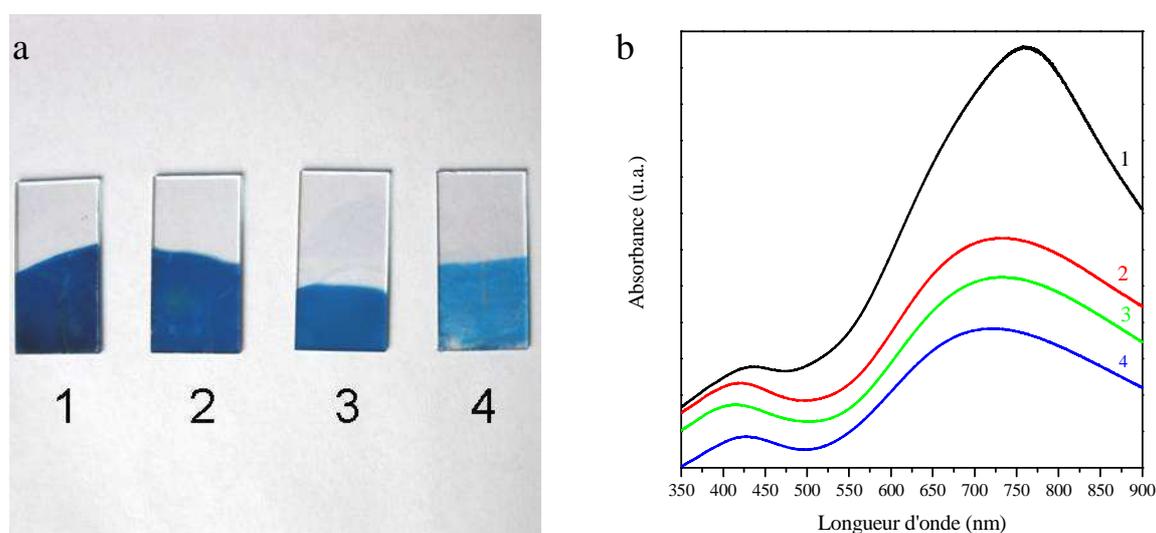
La solution aqueuse obtenue, de couleur marron, est appelée marron de Prusse. La réduction du marron de Prusse par transfert d'électron est le phénomène principal dans l'électrodeposition du BP. Cette réaction peut être représentée comme ceci :



*Marron de Prusse*                      *Bleu de Prusse*

Le marron de Prusse est obtenu en mélangeant dans une cellule électrochimique, 5 mL de solution aqueuse de HCl à 0,05 M, 10 mL de solution aqueuse de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  à 0,05 M et 10 mL de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à 0,05 M. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé

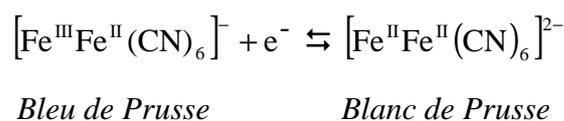
(ECS), l'électrode de travail est une lame d'oxyde d'indium-étain (ITO) et la contre-électrode est un fil de platine (1 mm de diamètre). Le film est déposé par voltamétrie cyclique entre 0 et 0,8 V à une vitesse pouvant varier de 0,05 à 0,25 V/sec. Après dépôt, le film est rincé à l'eau distillée. Sur la figure 13a, nous avons reporté les photographies de films de bleu de Prusse électrodéposés sur des lames d'ITO à différentes vitesses et durant différents temps. La quantité de BP déposée est dépendante de la vitesse et du temps d'électrodéposition. Cela se traduit par une couleur du matériau plus ou moins prononcée et un pic d'absorbance plus ou moins intense comme on peut le voir sur les spectres de la figure 13b.



**Figure 13.** (a) Photographie de films de bleu de Prusse électrodéposés sur lames d'ITO; (b) Spectres d'absorbance correspondants.

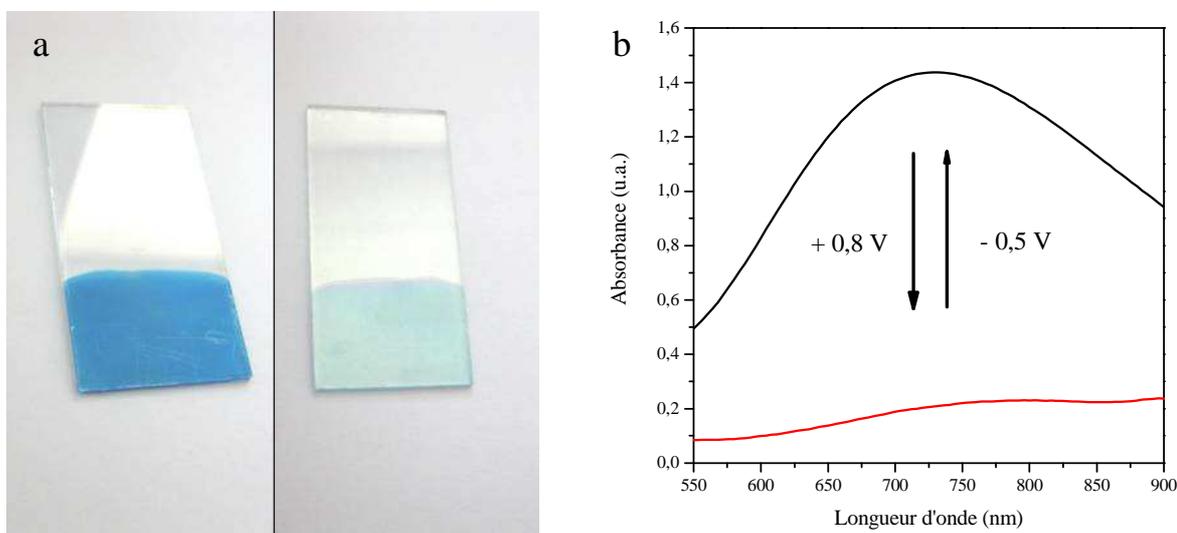
(1 : 40 secondes à 0,05 V/sec ; 2 : 10 secondes à 0,05 V/sec ; 3 : 8 secondes à 0,1 V/sec ; 4 : 32 secondes à 0,025 V/sec)

Une fois le film de BP déposé, on peut passer réversiblement d'un état oxydé coloré (BP) à un état réduit incolore (blanc de Prusse ou sels d'Everitt) via l'application d'un potentiel électrique cyclique :



La lame d'ITO sur laquelle est déposé le film de BP est ainsi plongée dans une solution aqueuse de KCl à 0,1 M dont le pH est ajusté à 4 par ajout d'HCl. L'application d'un

créneau de potentiel entre  $-0,5$  V / ECS et  $0,8$  V / ECS permet de passer de l'état "bleu" ( $\lambda_{\max} = 700$  nm) du film à l'état "incolore" de manière réversible (cf figure 14a).

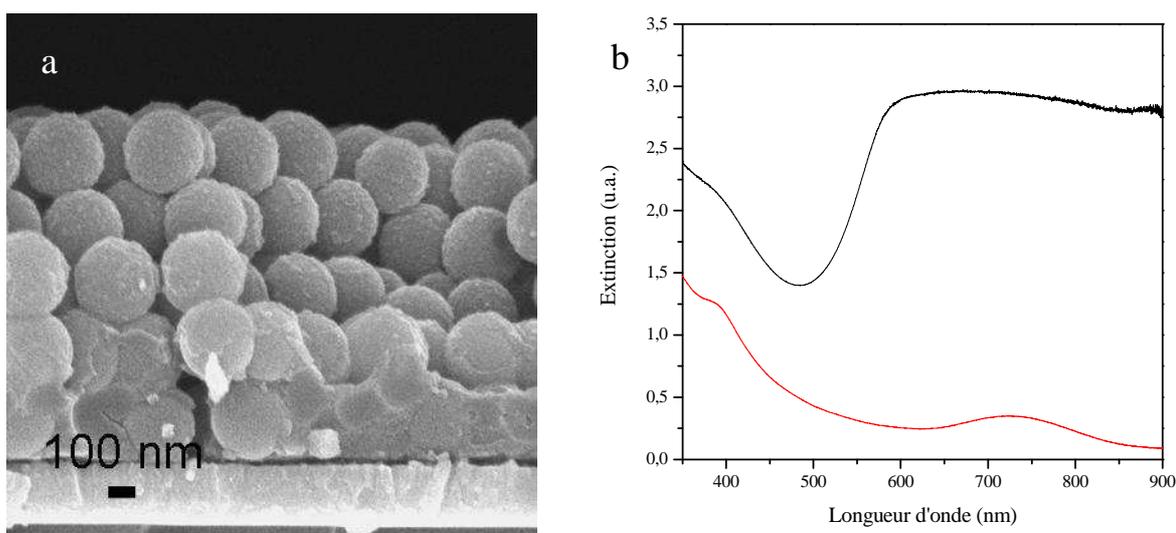


**Figure 14.** (a) Photographie d'un film de bleu de Prusse à l'état bleu et "incolore"; (b) Spectres d'absorbance du film à l'état bleu (noir) et à l'état incolore (rouge).

### 2.2.2 Elaboration des CPCs

Nous avons suivi deux stratégies d'élaboration. La première consiste à électrodéposer le BP au sein des vides interparticulaires d'une opale. La seconde est la fabrication d'une opale à la surface d'un film de BP préalablement électrodéposé sur le substrat.

Nous avons tout d'abord réalisé une opale de 5 couches à partir de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  de 330 nm de diamètre par la technique LB. Nous l'avons ensuite infiltrée par le BP en la plongeant dans une solution de marron de Prusse et en appliquant un potentiel cyclique entre  $0$  V / ECS et  $0,8$  V / ECS à  $0,05$  V/sec pendant 200 secondes. La figure 15a montre un cliché de MEB de l'hétérostructure obtenue. Le bleu de Prusse s'est déposé à la surface de l'ITO et occupe les espaces interparticulaires de la première couche du cristal. La totalité de l'opale n'est pas infiltrée malgré un temps d'électrodéposition relativement long. Néanmoins le spectre d'absorbance de l'hétérostructure présente un phénomène de saturation pour les longueurs d'onde supérieures à 600 nm, ce qui empêche toute observation du pic de Bragg du cristal, centré à 730 nm (cf. figure 15b).

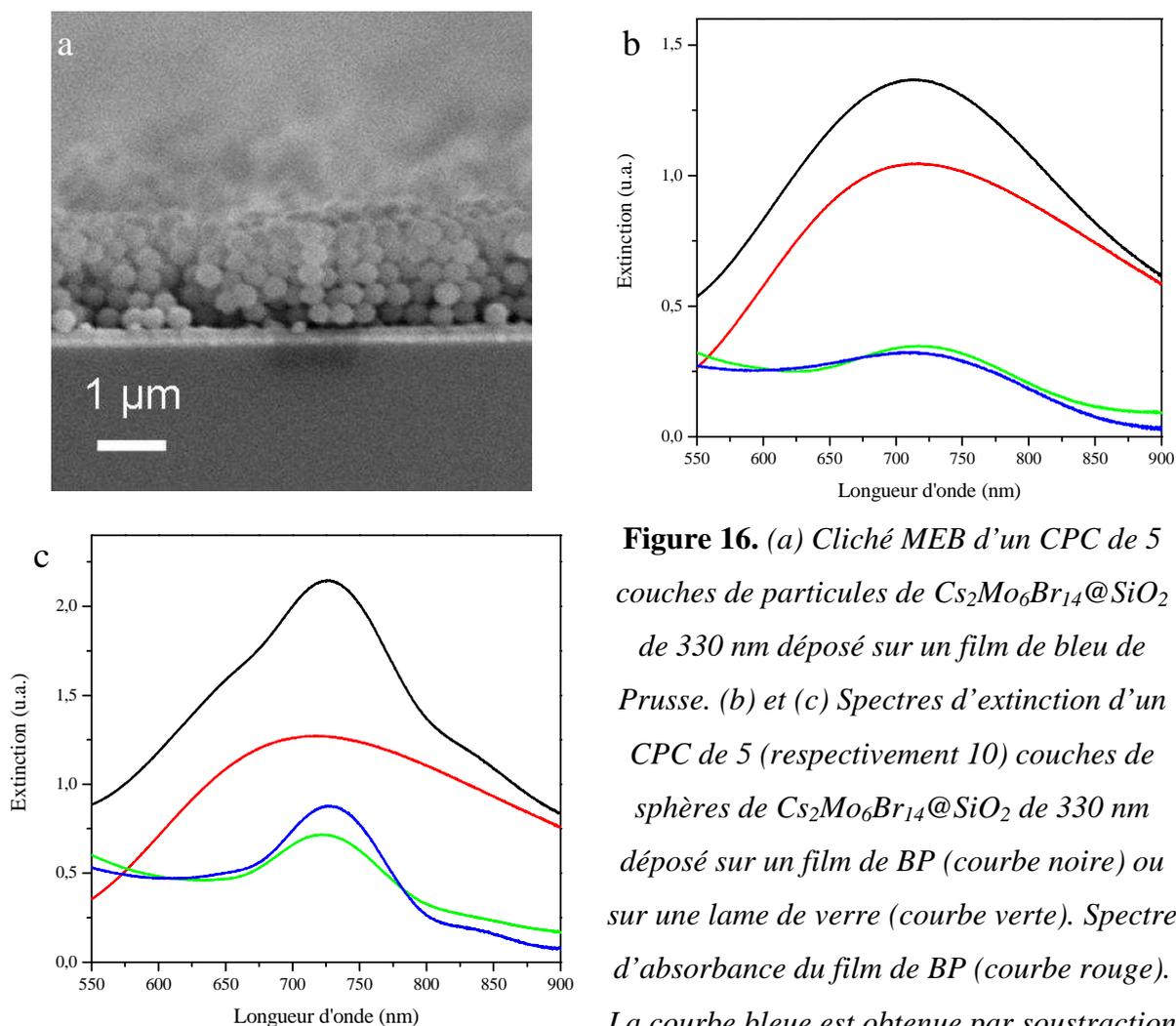


**Figure 15.** (a) Cliché MEB d'un CPC de 5 couches de particules de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$  infiltré par du bleu de Prusse; (b) Spectres d'extinction de l'opale avant (rouge) et après (noir) infiltration.

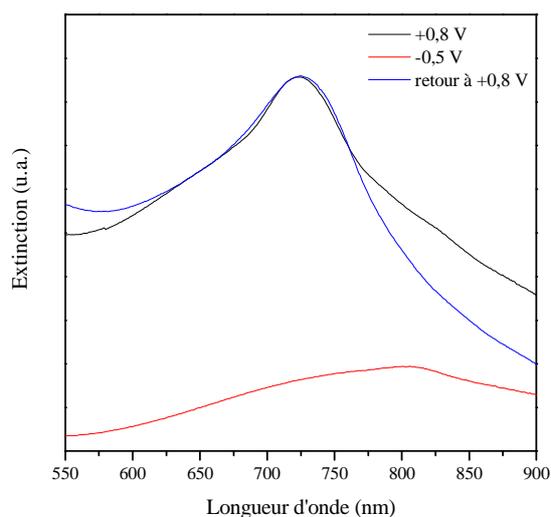
De plus, nous avons été contraints d'abandonner cette voie d'élaboration car nous avons observé une destruction du cristal lors de l'application d'un potentiel électrique négatif dans le but de réduire le BP. Nous avons donc développé une deuxième stratégie : élaborer un cristal colloïdal sur un film de BP préalablement électrodéposé.

Nous avons réalisé une opale de 5 couches à partir de particules de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$  de 330 nm de diamètre sur un film de BP. La figure 16a représente un cliché MEB de la tranche de l'échantillon. Le cristal est déposé sur une couche de BP dont l'épaisseur est de 200 nm environ. Le spectre d'extinction du matériau (figure 16b) est caractérisé par une bande large et intense, centrée à 725 nm. L'amplitude de cette dernière est due à la superposition de la bande stoppante du CPC et du pic d'absorbance du film de BP dont les intensités s'additionnent. Un résultat similaire a été obtenu pour un cristal de 10 couches de particules de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$  de même taille déposé sur un film de BP (figure 16c).

L'application d'un potentiel de -0,5 V / ECS permet le passage à l'état "incolor" du film de BP, ce qui se traduit par une diminution drastique de l'intensité de la bande centrée à 725 nm (cf. figure 17). Le retour à l'état "bleu" du film de BP engendré par l'application d'un potentiel de +0,8 V / ECS provoque la réapparition de cette bande, de manière réversible.



**Figure 16.** (a) Cliché MEB d'un CPC de 5 couches de particules de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$  de 330 nm déposé sur un film de bleu de Prusse. (b) et (c) Spectres d'extinction d'un CPC de 5 (respectivement 10) couches de sphères de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$  de 330 nm déposé sur un film de BP (courbe noire) ou sur une lame de verre (courbe verte). Spectre d'absorbance du film de BP (courbe rouge). La courbe bleue est obtenue par soustraction du spectre rouge à la courbe noire.

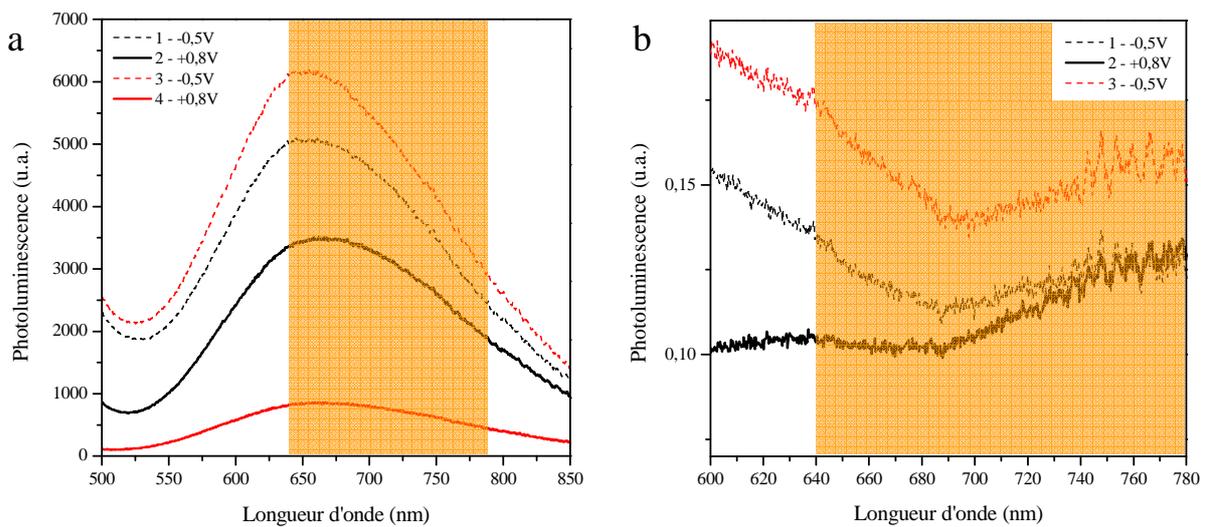


**Figure 17.** Spectres d'extinction d'un CPC de 10 couches de particules de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$  de 330 nm déposé sur un film de BP pour différentes valeurs de potentiel électrique appliqué.

## 2.2.3 Propriétés photoluminescentes

## 2.2.3.1 Etude d'un CPC présentant une bande stoppante

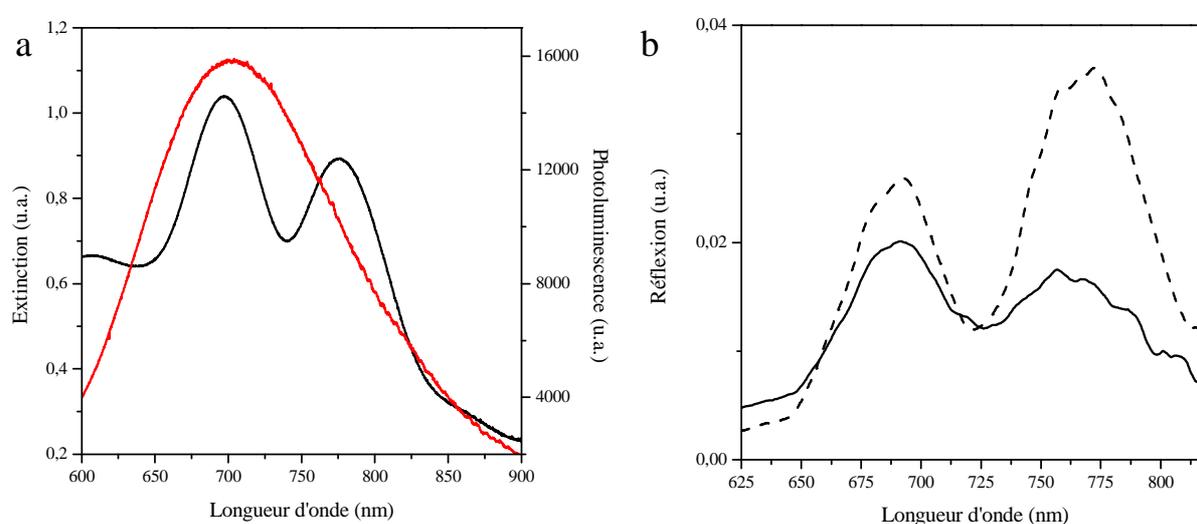
Nous venons de mettre en évidence qu'il est possible de moduler les propriétés optiques d'une hétérostructure composée d'un CPC déposé sur un film de BP en variant la valeur du potentiel électrique appliqué. Nous avons alors enregistré les spectres de photoluminescence de l'hétérostructure en appliquant un créneau de potentiels entre  $-0,5$  V et  $+0,8$  V / ECS (figure 18a). Une diminution de l'émission est visible lors de l'application d'un potentiel positif, causée par l'augmentation de l'extinction de l'hétérostructure observée dans ces conditions. Le passage à un potentiel de  $-0,5$  V / ECS induit une réaugmentation de l'intensité de photoluminescence, qui revient presque à sa valeur initiale. Par contre, le rebasculément à un potentiel positif provoque de manière irréversible une quasi-disparition de la luminescence de l'hétérostructure, très probablement due à la dégradation de cette dernière. Afin de mieux quantifier les variations d'émission, nous avons divisé les spectres de photoluminescence par celui d'un CPC de référence composé de 5 couches de particules de  $460$  nm de diamètre (cf. figure 18b). Une diminution de  $10\%$  de l'émission entre  $650$  et  $750$  nm est visible, du fait de la présence de la bande stoppante de l'hétérostructure.



**Figure 18.** (a) Spectres de photoluminescence et (b) spectres de photoluminescence normalisés d'un CPC de 10 couches de particules de  $Cs_2Mo_6Br_{14}@SiO_2$  de  $330$  nm déposé sur un film de BP à l'état bleu (courbe continue) et incolore (pointillés). La zone orange matérialise la largeur à mi-hauteur de la bande stoppante du CPC.

## 2.2.3.2 Etude d'un CPC présentant une bande passante

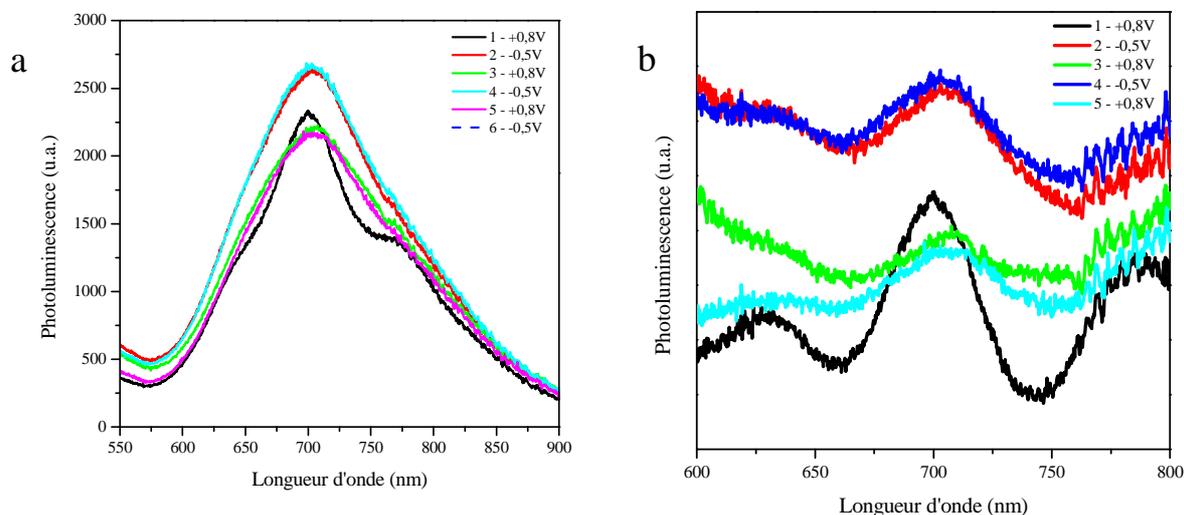
Nous avons élaboré un cristal colloïdal de structure  $(330)_5 / (460)_1 / (330)_5$  à partir de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  sur un film de BP préalablement électrodéposé. Le spectre d'extinction de cette hétérostructure présente une bande passante au milieu de la BIP, dont la position coïncide avec celle du spectre d'émission des particules constitutives (figure 19a). Nous avons reporté sur la figure 19b les spectres de réflexion ( $\alpha = 20^\circ$ ) de l'hétérostructure enregistrés lors de l'application d'un potentiel de +0,8 V et -0,5 V / ECS. Comme attendu, l'intensité du spectre diminue quand un potentiel négatif est appliqué.



**Figure 19.** (a) Spectres d'extinction (noir) d'un CPC de structure  $(330)_5 / (460)_1 / (330)_5$  élaboré à partir de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  et déposé sur un film de BP et spectre de photoluminescence (rouge) des particules constitutives ; (b) spectres de réflexion ( $\alpha = 20^\circ$ ) de l'hétérostructure pour  $E = +0,8 \text{ V} / \text{ECS}$  (pointillés) et  $E = -0,5 \text{ V} / \text{ECS}$  (courbe continue).

Les spectres de photoluminescence de l'hétérostructure enregistrés en incidence normale (cf. figure 20a) montrent que, comme précédemment, l'application d'un potentiel positif (respectivement négatif) induit une diminution (respectivement une augmentation) de l'émission. Les spectres de luminescence normalisés par celui de l'opale de référence constituée de 5 couches de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  de 460 nm sont présentés sur la figure 20b. On note une exaltation de la lumière émise d'environ 12 % lorsque la valeur du potentiel appliqué est égale à -0,5 V / ECS, du fait de la présence de la bande passante. Cet

effet d'exaltation est moins marqué (4 %) quand  $E = +0,8 \text{ V} / \text{ECS}$ . Nous sommes donc en présence d'un effet couplé de la BIP du CPC et du caractère électrochromique du BP sur l'émission.



**Figure 20.** (a) Spectres de photoluminescence et (b) spectres de photoluminescence normalisés d'un CPC de structure  $(330)_5 / (460)_1 / (330)_5$  élaboré à partir de particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  et déposé sur un film de BP. Les spectres ont été enregistrés en incidence normale, pour différentes valeurs de champ électrique appliqué.

### 3. Conclusion

En résumé, cette étude nous a permis de montrer que l'élaboration de CPCs actifs nécessite l'utilisation de matériaux dont les propriétés optiques, en plus d'être modulables via l'application d'un stimulus externe (température, champ électrique, ...), doivent être matérialisées par des bandes d'absorption suffisamment intenses pour pouvoir influencer l'émission des luminophores incorporés au sein du cristal.

Le bleu de Prusse est un bon candidat pour la réalisation d'hétérostructures actives. En effet, nous avons démontré que l'on pouvait modifier l'intensité de la BIP de CPCs déposés sur un film de BP de façon réversible en contrôlant l'état d'oxydation du matériau électrochrome, et ainsi moduler le spectre de photoluminescence des particules constitutives de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$ .

---

Références

1. Lee, Y.J., Braun, P.V., *Tunable inverse opal hydrogel pH sensors*. Adv. Mater., 2003, **15**, 563.
2. Holtz, J.H., Asher, S.A., *Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials*. Nature, 1997, **389**, 829.
3. Lawrence, J.R., Shim, G.H., Jiang, P., Han, M.G., Ying, Y., Foulger, S.H., *Dynamic tuning of photoluminescent dyes in crystalline colloidal arrays*. Adv. Mater., 2005, **17**, 2344.
4. Roubeau, O., Alcazar Gomez, J.M., Balskus, E., Kolnaar, J.J.A., Haasnoot, J.G., Reedijk, J., *Spin-transition behaviour in chains of Fe<sup>II</sup> bridged by 4-substituted 1,2,4-triazoles carrying alkyl tails*. New J. Chem., 2001, **25**, 144.
5. Roubeau, O., Colin, A., Schmitt, V., Clérac, R., *Thermoreversible gels as magneto-optical switches*. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, **43**, 3283.
6. Bayer, H.O., *US Pat.*, 3,821,376. 1974.
7. Grondin, P., *Thèse de l'université Bordeaux I*. 2007.
8. Fleischhaker, F., Arsenault, A.C., Kitaev, V., Peiris, F.C., Von Freymann, G., Manners, I., Zentel, R., Ozin, G.A., *Photochemically and thermally tunable planar defects in colloidal photonic crystals*. J. Am. Chem. Soc., 2005, **127**, 9318.
9. Labrosse, A., Burneau, A., *Characterization of porosity of ammonia catalysed alkoxysilane silica*. J. Non-Cryst. Solids, 1997, **221**, 107.
10. Zhuravlev, L.T., *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*. Colloids Colloids Surf., A, 2000, **173**, 1.
11. Dibbern-Brunelli, D., de Oliveira, M.G., Atvars, T.D.Z., *Temperature dependence of the photobleaching process of fluorescein in poly(vinyl alcohol)*. J. Photochem. Photobiol., A, 1995, **85**, 285.
12. Mumtaz, M., *Thèse de l'Université Bordeaux I*. 2009.
13. Li, C., Imae, T., *Electrochemical and optical properties of the poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film electropolymerized in an aqueous sodium dodecyl sulfate and lithium tetrafluoroborate medium*. Macromolecules, 2004, **37**, 2411.
14. Mumtaz, M., Lecommandoux, S., Cloutet, E., Cramail, H., *Synthesis of calibrated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) latexes in aqueous dispersant media*. Langmuir, 2008, **24**, 11911.

15. Yang, Y., Jiang, Y., Xu, J., Yu, J., *Conducting polymeric nanoparticles synthesized in reverse micelles and their gas sensitivity based on quartz crystal microbalance*. *Polymer*, 2007, **48**, 4459.
16. Li, Z.Y., Zhang, Z.Q., *Fragility of photonic band gaps in inverse-opal photonic crystals*. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, **62**, 1516.
17. Rengarajan, R., Mittleman, D., Rich, C., Colvin, V., *Effect of disorder on the optical properties of colloidal crystals*. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2005, **71**, 016615.
18. Allard, M., Sargent, E.H., *Impact of polydispersity on light propagation in colloidal photonic crystals*. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 5887.
19. Qiu, J.-D., Peng, H.-Z., Liang, R.-P., Xiong, M., *Preparation of three-dimensional ordered macroporous Prussian blue film electrode for glucose biosensor application*. *Electroanalysis*, 2007, **19**, 1201.
20. Mortimer, R.J., *Electrochromic materials*. *Chem. Soc. Rev.*, 1997, **26**, 147.



## **Conclusion et perspectives**



Au cours de cette thèse, nous avons montré notre capacité à élaborer des cristaux photoniques colloïdaux d'architecture contrôlée pour étudier l'effet de leur structure sur les spectres de photoluminescence d'émetteurs incorporés dans les particules de silice constitutives. La taille de ces dernières a été ajustée afin que les positions des bandes interdites des cristaux coïncident avec celle du principal pic d'émission des luminophores qu'elles contenaient. Nous avons également montré la possibilité de réaliser des cristaux photoniques colloïdaux aux propriétés optiques modifiables afin de pouvoir moduler l'émission des sources de manière contrôlée.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les notions et concepts relatifs aux cristaux photoniques. Après avoir exposé les propriétés optiques de ces matériaux (bande interdite photonique), nous avons cité leurs méthodes d'élaboration regroupées en deux approches : "top-down" et "bottom-up". Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la seconde qui consiste à organiser des briques élémentaires (des colloïdes) pour former des cristaux photoniques colloïdaux. Nous avons décrit les différentes techniques d'élaboration de ces structures reportées dans la bibliographie. Nous avons également mis en avant la réalisation de cristaux photoniques colloïdaux aux propriétés optiques modulables grâce à l'utilisation de matériaux stimulables. Enfin, en s'appuyant sur des travaux tirés de la littérature, nous avons décrit les propriétés d'inhibition ou d'augmentation locales des cristaux photoniques en général et des cristaux photoniques colloïdaux en particulier sur le spectre de photoluminescence de fluorophores.

Dans le second chapitre, nous avons décrit la synthèse par voie sol-gel de particules de silice sphériques et monodisperses en taille. Nous avons également décrit l'encapsulation d'émetteurs au sein de ces sphères minérales. Deux types de particules luminescentes ont été réalisés à partir de molécules organiques : des particules d'organosilice et des particules contenant de la fluorescéine. Nous avons également synthétisé des sphères de silice contenant des nanoparticules d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}$  ayant un pic de photoluminescence intense et étroit et des sphères de silice enfermant des clusters de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ , présentant une large bande d'émission. Nous avons fait le choix d'élaborer des cristaux photoniques colloïdaux à partir de sphères contenant les émetteurs plutôt que de les infiltrer par une solution de ces derniers, méthode susceptible de fragiliser la structure.

Des cristaux photoniques colloïdaux tridimensionnels d'épaisseur contrôlée à la couche près ont été réalisés grâce à la technique de Langmuir-Blodgett. Nous avons montré

l'influence du diamètre des particules, du nombre de couches déposées, de l'angle d'incidence et de l'insertion d'une couche de particules de taille différente en défaut sur les propriétés optiques des matériaux fabriqués.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié l'influence de la structure de différents cristaux photoniques colloïdaux sur le spectre de photoluminescence des émetteurs. L'augmentation de la valeur de l'angle d'incidence induit un déplacement hypochrome de la position de la bande stoppante à travers le spectre d'émission des particules constitutives, provoquant l'apparition d'un minimum local dans celui-ci.

L'insertion d'une couche de particules de diamètre supérieur au sein des cristaux induit l'apparition d'une bande passante au sein de la bande interdite. L'étude des spectres de photoluminescence des particules constitutives des hétérostructures contenant une ou plusieurs couches de défaut a révélé une augmentation locale de l'émission dans la zone spectrale du mode de défaut, ainsi que des inhibitions locales dues aux bandes de valence et de conduction. L'augmentation de la valeur de l'angle d'incidence induit également un déplacement de ces effets à travers les spectres d'émission.

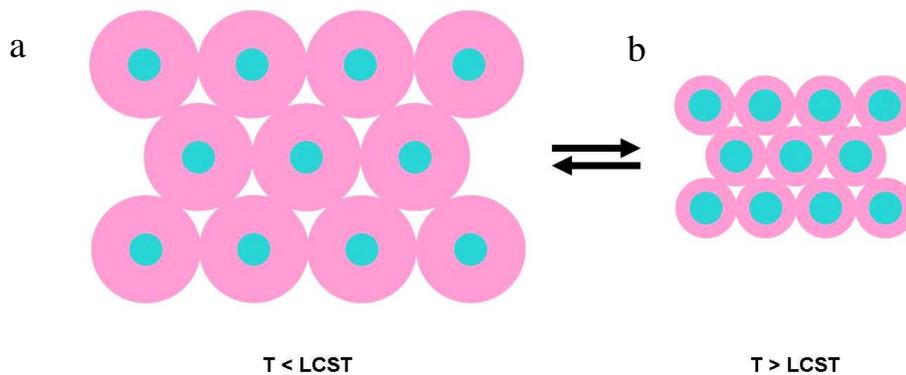
Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons étudié l'influence de cristaux photoniques colloïdaux aux propriétés optiques modifiables sur les spectres de photoluminescence des émetteurs. Nous avons tout d'abord imprégné une opale d'un gel de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_{18}\text{Trz})_3]-(\text{Ptol})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Trz = triazole) dont le spectre d'absorbance est sensible à la température. La réalisation de cycles de chauffage / refroidissement entraîne une modulation réversible de l'intensité de la bande interdite du matériau. Cependant l'observation du même comportement pour un cristal photonique colloïdal non imprégné de gel thermochromique nous a conduit à émettre l'hypothèse que cette modulation a pour origine la désorption de molécules d'eau, présentes dans les micropores de la silice. Nous avons également observé une dépendance en température du spectre de photoluminescence des particules de FITC@SiO<sub>2</sub> composant le cristal. Cette dépendance est également imputée au phénomène de déshydratation des sphères minérales.

Nous avons également élaboré des structures composées de cristaux photoniques colloïdaux déposés sur un film de bleu de Prusse. En fonction du potentiel appliqué, le bleu de Prusse passe d'un "état bleu" à un "état incolore", induisant une modulation de l'intensité des bandes stoppante et passante de différentes hétérostructures. Nous avons dans ce cas montré qu'il est possible de modifier de manière réversible le spectre de photoluminescence des

particules de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}@\text{SiO}_2$  constituant les cristaux en appliquant alternativement des potentiels oxydants ou réducteurs.

Nous avons pu montrer dans l'ensemble de cette étude que l'élaboration de cristaux photoniques colloïdaux d'architecture contrôlée et l'utilisation de matériaux aux propriétés optiques modulables offrent la possibilité de contrôler l'émission de sources de lumière incorporées au sein des échantillons.

Pour poursuivre, nous allons présenter quelques perspectives à ces travaux de thèse. Dans le but d'obtenir des cristaux photoniques colloïdaux aux propriétés optiques réversiblement modulables, il est envisageable de greffer une écorce de polymère stimuable, par exemple le Poly(N-isopropylacrylamide), à la surface des particules de silice [1]. Ce polymère thermosensible est gonflé à température ambiante, en solution aqueuse et en dessous de sa température critique basse de solution (LCST = 32°C). Au dessus de cette température, il se déshydrate et se contracte.

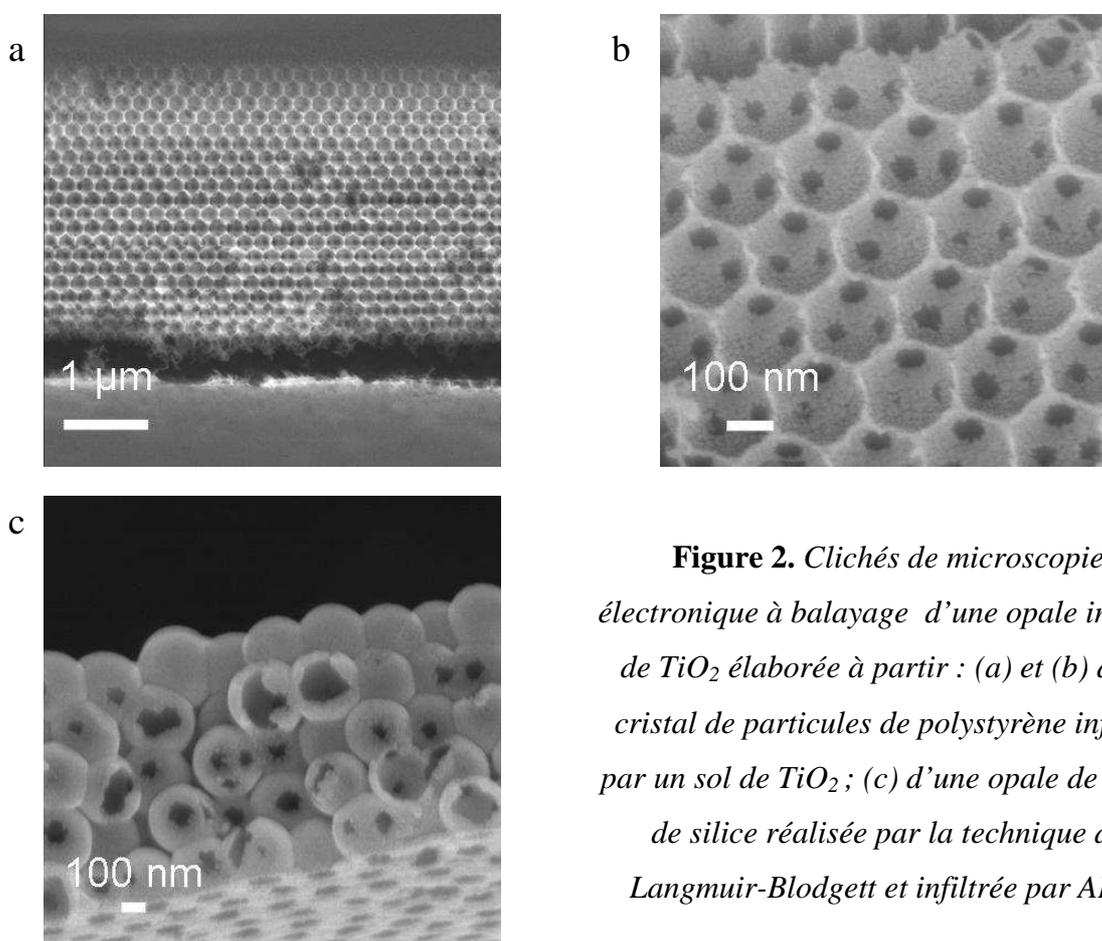


**Figure 1.** Schéma d'un cristal photonique colloïdal élaboré à partir de particules constituées d'un cœur de silice et recouvert d'une écorce de Poly(N-isopropylacrylamide) soumis à une température (a) inférieure et (b) supérieure à la LCST du polymère.

L'élaboration de cristaux photoniques colloïdaux à partir de sphères de Poly(N-isopropylacrylamide) a déjà été réalisée [2] mais l'utilisation de la technique de Langmuir-Blodgett pourrait être un avantage pour le contrôle de l'épaisseur. De plus, la distance séparant les cœurs de silice des particules constitutives (correspondant à l'épaisseur de l'écorce de polymère hydraté à température ambiante) pourrait être réduite par une élévation de la température, provoquant une diminution du paramètre de maille du réseau. Cela induirait

un déplacement réversible de la bande interdite vers les faibles longueurs d'onde contrôlé par la température (cf. figure 1).

Dans la perspective de réaliser des cristaux photoniques présentant des BIP complètes et d'augmenter les effets locaux d'inhibition ou d'exaltation des spectres de photoluminescence d'émetteurs, il serait nécessaire d'utiliser des précurseurs colloïdaux dont l'indice de réfraction est supérieur à celui de la silice ou de réaliser une opale inverse, empreinte d'un cristal photonique colloïdal. Nous avons réalisé des tests préliminaires d'élaboration d'opales inverses de  $\text{TiO}_2$  selon deux méthodes.



**Figure 2.** *Clichés de microscopie électronique à balayage d'une opale inverse de  $\text{TiO}_2$  élaborée à partir : (a) et (b) d'un cristal de particules de polystyrène infiltré par un sol de  $\text{TiO}_2$ ; (c) d'une opale de billes de silice réalisée par la technique de Langmuir-Blodgett et infiltrée par ALD.*

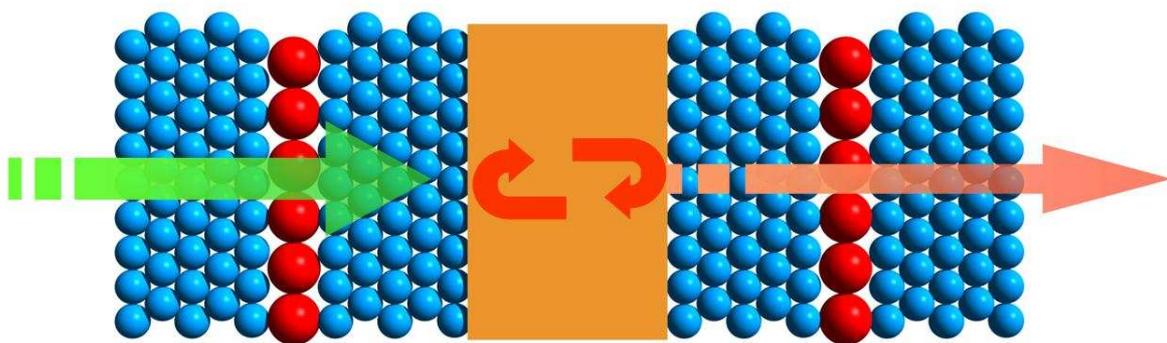
La première, en collaboration avec Rénal Backov du Centre de Recherche Paul Pascal, consiste à infiltrer une opale, élaborée par évaporation verticale à partir de sphères de polystyrène, par un sol de  $\text{TiO}_2$ . L'échantillon subit alors un traitement thermique ( $T = 450^\circ\text{C}$ ) pour modifier la structure amorphe du  $\text{TiO}_2$  en une structure cristalline (anatase) dans le but

d'augmenter l'indice de réfraction (de 2,35 à 2,7) et pour éliminer les latex de polymère. La structure obtenue est représentée sur les clichés de MEB des figures 2a et 2b.

L'autre voie est basée sur l'infiltration d'un cristal préalablement élaboré par la technique de Langmuir-Blodgett [3] par ALD (décrite paragraphe 1.2.3 du chapitre 1). Des expériences préliminaires ont été réalisées en collaboration avec l'équipe de Nicola Pinna du CICECO de l'Université d'Aveiro (Portugal). L'opale inverse de la figure 2c a été obtenue après élimination des sphères de silice par une solution d'acide fluorhydrique.

Les cristaux photoniques colloïdaux peuvent être utilisés pour élaborer des lasers. Un laser classique est composé d'une cavité fermée par deux miroirs se faisant face et d'un milieu amplificateur au sein de la cavité. La lumière est réfléchi d'un miroir à l'autre en traversant l'amplificateur et son intensité est accrue jusqu'à ce qu'elle traverse un des miroirs de façon cohérente, directionnelle et monochromatique.

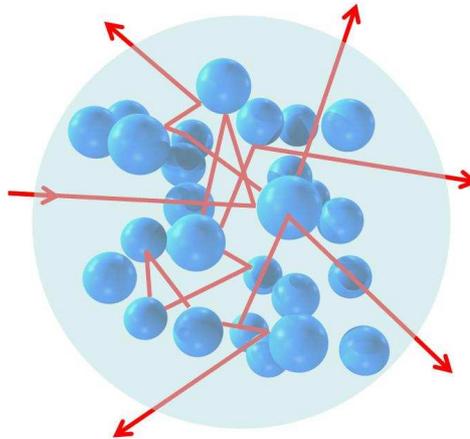
De par leurs propriétés de réflexion, on peut considérer les cristaux photoniques comme étant des miroirs. En plaçant un film contenant des émetteurs entre deux cristaux, une cavité pourrait être réalisée et un effet laser pourrait être obtenu. Ce type de structure étudiée par Furumi *et al.* [4] pourrait être remplacée par deux cristaux photoniques avec une monocouche de particules de taille différente en défaut (figure 3). Ce système pourrait filtrer le spectre d'émission grâce à la bande passante et provoquer un confinement de la lumière pour augmenter l'intensité d'émission.



**Figure 3.** Schéma représentant un laser "à bas seuil" composé de deux cristaux photoniques colloïdaux contenant une couche de défauts et d'un film contenant des émetteurs (orange).

Enfin, par analogie avec les cristaux photoniques colloïdaux, les verres photoniques résultent de l'assemblage aléatoire de particules sphériques monodisperses. Ces matériaux

permettent d'envisager deux types d'application : la réalisation de lasers aléatoires et le confinement de la lumière [5, 6].



**Figure 4.** Schéma représentant la multidiffusion de la lumière dans un milieu désordonné.

La réalisation de lasers aléatoires à partir de verres photoniques consiste à exploiter la diffusion multiple de la lumière dans un milieu désordonné. Comme nous l'avons vu précédemment, un laser nécessite deux éléments : un matériau amplificateur (émetteurs) et une cavité dans laquelle la lumière est piégée de façon temporaire. Pour les lasers aléatoires, la diffusion résonnante sur les particules du milieu désordonné représente la cavité (figure 4). Avant de sortir du verre, la lumière est réfléchi un grand nombre de fois par les particules dans lesquelles ou autour desquelles se trouvent les émetteurs. La lumière est émise de façon omnidirectionnelle mais présente un spectre d'émission fin. Si la diffusion est trop importante, la lumière peut être réfléchi en circuit fermé sans sortir du milieu. On parle alors de localisation de la lumière. L'élaboration de verres photoniques pourrait être réalisée à partir des précurseurs colloïdaux luminescents dont nous avons décrit la synthèse dans cette thèse.

## Références

1. Lapeyre, V., Renaudie, N., Dechézelles, J.-F., Saadaoui, H., Ravaine, S., Ravaine, V., *Multiresponsive hybrid microgels and hollow capsules with a layered structure*. Langmuir, 2009, **25**, 4659.
2. Weissman, J.M., Sunkara, H.B., Tse, A.S., Asher, S.A., *Thermally switchable periodicities and diffraction from mesoscopically ordered materials*. Science, 1996, **274**, 959.
3. Marichy, C., Dechézelles, J.-F., Willinger, M.-G., Pinna, N., Ravaine, S., Vallée, R., *Tuning of photonic band gap properties by titania Atomic Layer Deposition in silica opals*. 2009, soumis.
4. Furumi, S., Fudouzi, H., Miyazaki, H.T., Sakka, Y., *Flexible polymer colloidal-crystal lasers with a light-emitting planar defect*. Adv. Mater., 2007, **19**, 2067.
5. Wiersma, D., *Laser physics: The smallest random laser*. Nature, 2000, **406**, 132.
6. García, P.D., Sapienza, R., Blanco, Á., López, C., *Photonic glass: A novel random material for light*. Adv. Mater., 2007, **19**, 2597.



# **Annexes**



## Annexe 1

### Caractérisation des échantillons par microscopie électronique

Les observations de MET ont été réalisées au Service Commun de Microscopie de l'Université Victor Segalen Bordeaux 2 (SERCOMI) avec un microscope FEI Tecnai 12 et au laboratoire avec un microscope Hitachi H-600. Les observations de MEB ont quant à elles été effectuées au Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse (CREMEM) à Talence sur un microscope JEOL JSM-6700F.

#### 1. Préparation des échantillons

Pour les observations effectuées sur un MET, quelques gouttes d'une suspension diluée de particules sont déposées sur une grille de cuivre (200 mesh, Agar Scientific) recouverte d'un film de carbone / formwar. La caractérisation étant effectuée sous vide, il est nécessaire d'évaporer le solvant avant l'introduction de la grille dans le microscope.

Les CPCs sont élaborés sur des lamelles de verre (Marienfeld) de 24 millimètres de côtés. A l'aide d'une pointe diamant, la lamelle est cassée et une partie est prélevée puis fixée sur un porte-objet adapté pour l'observation par MEB de la tranche. L'ensemble est recouvert d'une fine couche d'or et un pont de laque d'argent est réalisé entre l'échantillon et le porte-objet. Ces deux étapes améliorent la conductivité de l'échantillon.

## 2. Détermination de la taille des particules

Les analyses de tailles des particules ont été effectuées à partir des clichés de MET. Le diamètre moyen  $D_n$  de chaque suspension de particules a été calculé à partir de l'équation suivante :

$$D_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}$$

où  $n_i$  désigne le nombre de particules de diamètre  $D_i$ .

Le diamètre moyen en masse  $D_w$  est calculé à partir de :

$$D_w = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3}$$

Enfin, l'indice de polydispersité (PDI) de chaque suspension de particules est déterminé par :

$$PDI = \frac{D_w}{D_n}$$

Une suspension colloïdale est considérée comme étant monodisperse lorsqu'elle est caractérisée par un indice de polydispersité inférieur à 1,05.

## Annexe 2

### Calcul des spectres d'extinction des cristaux photoniques par la méthode FDTD

La méthode FDTD ("Finite Difference Time Domain" – méthode des différences finies dans le domaine temporel) a été développée par Yee<sup>1</sup> en 1966. Cette méthode donne la possibilité de simuler le comportement d'une onde électromagnétique dans différents milieux (diélectrique ou métallique). Elle permet également de prendre en compte les formes géométriques constituant le système (dans le cas des CPCs, des sphères organisées en réseau cubique faces centrées, cfc).

Les solutions sont obtenues par résolution des équations de Maxwell dans le domaine temporel et non fréquentiel. La conversion dans le domaine fréquentiel est réalisée par transformation de Fourier. L'espace est discrétisé sous la forme d'une grille dite de Yee, dans laquelle les champs électriques et magnétiques évoluent dans le temps qui est également discrétisé.

Pour un point de l'espace à un temps  $t$ , les champs sont calculés à partir des positions de la grille l'entourant et de celle de l'instant précédent. Ce décalage permet de procéder à un calcul itératif du problème. En augmentant le nombre de points dans l'espace et dans le temps, la simulation tend à être plus précise mais le nombre de calculs nécessaires augmente considérablement. Pour un espace tridimensionnel, si la résolution de la grille est doublée, le temps nécessaire pour le calcul est multiplié par huit. Le choix de la solution doit être fait pour un compromis entre finesse de la simulation et temps nécessaire pour la calculer.

Pour obtenir le spectre d'extinction d'un CPC pour une large gamme spectrale, il est très efficace de calculer la réponse du système à une impulsion courte appliquée à un point de l'espace puis de calculer la transformée de Fourier. En effet, une impulsion courte dans le domaine temporel équivaut, après transformée de Fourier, à un spectre large dans le domaine fréquentiel.

Des conditions aux bords du système doivent intervenir pour deux raisons : un système réel est de taille finie et le nombre d'étapes doit être limité. Ces conditions sont celles

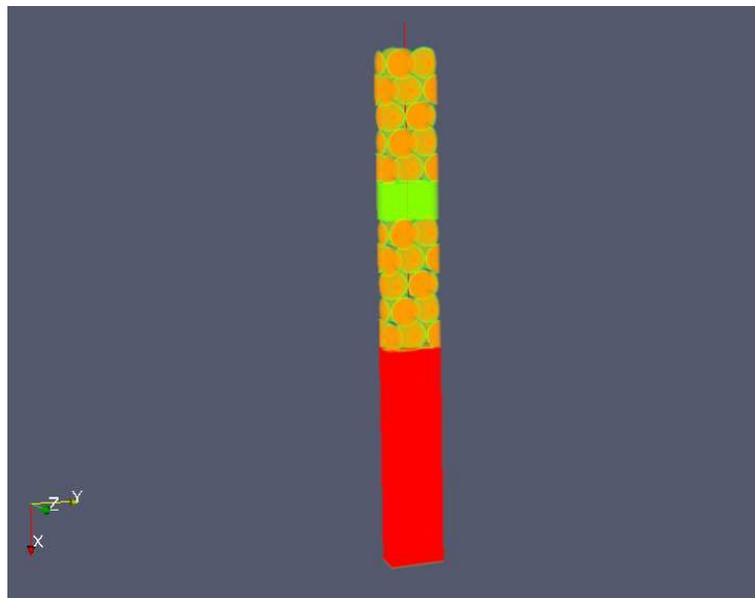
---

<sup>1</sup> Yee, K., *Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media*. IEEE Trans. Antennas Propag., 1966, **14**, 302

d'un matériau idéal caractérisé par une absorption parfaite (conditions dites de Perfectly Matched Layer (PML), introduites par Berenger<sup>2</sup>, pour lesquelles il n'y a ni transmission, ni réflexion) ou des conditions périodiques.

Les simulations ont été réalisées grâce au logiciel libre MEEP développé par Farjadpour<sup>3</sup> *et al.*. Les CPCs sont représentés par un arrangement cfc de particules sphériques monodisperses de taille et d'indice de réfraction donnés ( $n_{\text{SiO}_2} = 1,45$  et  $n_{\text{air}} = 1$ ) (figure 1). Pour les CPCs avec couche de défauts, celle-ci a été représentée par un bloc d'épaisseur 1,5 fois plus grande que le diamètre des particules du cristal hôte. L'indice effectif de réfraction  $n_{\text{eff}}$  de ce bloc est donné par :  $n_{\text{eff}} = \sqrt{0,74 \cdot n_{\text{SiO}_2}^2 + 0,26 \cdot n_{\text{air}}^2}$

Le calcul a été réalisé sur une cellule avec des conditions limites périodiques dans les directions  $x$  et  $y$  et avec des conditions de PML dans la direction  $z$ . L'onde incidente se propage selon la direction  $z$  ou dans le plan  $yOz$  pour le calcul des spectres angulaires d'extinction. De plus, le substrat sur lequel est déposé le CPC est pris en compte avec une constante diélectrique de 2,3 et se prolonge dans la zone de PML suivant la direction  $z$ .



**Figure 1.** Représentation schématique d'un CPC (sphères orange) présentant une couche de défauts (bloc vert) et déposé sur un substrat de verre (rouge).

<sup>2</sup> Berenger, J.-P., *Perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves*. J. Comput. Phys., 1994, **114**, 185.

<sup>3</sup> Farjadpour, A., Roundy, D., Rodriguez, A., Ibanescu, M., Bermel, P., Joannopoulos, J.D., Johnson, S.G., Burr, G.W., *Improving accuracy by subpixel smoothing in the finite-difference time domain*. Opt. Lett., 2006, **31**, 2973.

## Annexe 3

### Caractérisation des spectres de photoluminescence

Les spectres de photoluminescence des CPCs élaborés à partir des particules dopées par l'APTES, la fluorescéine et les clusters de  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  ont été obtenus en excitant à 337,1 nm les échantillons avec un laser impulsionnel (Laser Photonics LN 1000) à colorant (Laser Photonics LN102, Coumarin 420), à un angle de 50° environ.

Les spectres des cristaux de sphères d' $\text{YVO}_4:\text{Eu}@\text{SiO}_2$  ont été obtenus en excitant les échantillons avec une lampe Xenon de 450W. L'intensité de la lampe est contrôlée en temps réel par une photodiode. La longueur d'onde est sélectionnée par un double monochromateur Fluorolog 3 de Jobin-Yvon avec une largeur de bande de 3 nm.

La lumière émise est collectée par une fibre optique située à 10 mm de l'échantillon. Le faisceau d'excitation sur l'échantillon a une surface d'environ 1 mm<sup>2</sup>. La fibre est montée sur un support goniométrique pour réaliser une mesure angulaire des spectres avec une résolution de 1°. La fibre est couplée à un spectromètre Jobin-Yvon HR460 qui analyse la lumière émise grâce à un détecteur CCD (2000 pixel) multi-canal ayant une résolution de 0,3 nm par point pour une fente de 30 µm.

Les déclins de photoluminescence ont été analysés à l'aide d'un photomultiplicateur Hamamatsu R928 et d'un oscilloscope Nicolet 400 dont la constante de temps est de l'ordre de 10 ns. Les mesures ont été réalisées en excitant les échantillons par des impulsions de 0,6 ns à  $\lambda_{\text{exc}} = 337,1$  nm.

Les analyses effectuées sous vide ont été réalisées dans un Dewar Janis VPF-600 dont la température est contrôlée entre 78 et 600 K.