

École Normale Supérieure de Lyon
Université Claude Bernard Lyon 1



Optimisation par suivi spectroscopique d'une synthèse de nanoparticules de $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Tb}^{3+}$

Résumé :

L'objet de ce stage est d'étudier et d'améliorer une synthèse par voie chimique de nanoparticules : la méthode polyol. Cette méthode permet la synthèse de solutions colloïdales de nanoparticules d'oxydes de terres rares, mais les étapes et les paramètres de cette synthèse sont encore mal connus. On utilisera les propriétés luminescentes des oxydes de terres rares pour étudier en direct cette réaction.

Mot-clés :

nanoparticule, colloïde, oxyde de gadolinium, terbium, photoluminescence.

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents
Université Claude Bernard Lyon 1 et CNRS

Gilles Ledoux

30 Juillet 2005

Remerciements :

Je remercie toute l'équipe du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents pour son accueil.

Merci à Christophe Dujardin pour ses conseils et ses explications, à Olivier Tillement pour son enthousiasme et son optimisme devant mes résultats, à Pascal Perriat et à Jean-Luc Bridot pour son aide.

Enfin, je tiens à remercier mon maître de stage Gilles Ledoux tout d'abord de m'avoir proposé ce stage particulièrement intéressant et riche en rebondissements, ensuite pour m'avoir éclairé de ses remarques et explications sur de nombreux sujets, et enfin de m'avoir encadré tout en me laissant libre de choisir la direction de mes recherches.

Table des matières

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introduction | 3 |
| 2 | Expériences | 4 |
| 2.1 | Technique de synthèse | 4 |
| 2.2 | Suivi par photoluminescence | 6 |
| 3 | Premiers résultats | 8 |
| 3.1 | Spectres d'émission | 8 |
| 3.1.1 | Spectres | 8 |
| 3.1.2 | Interprétation | 9 |
| 3.2 | Spectres d'excitation | 9 |
| 3.2.1 | Spectres | 9 |
| 3.2.2 | Interprétation | 10 |
| 4 | Suivi spectroscopique | 11 |
| 4.1 | Résultats | 11 |
| 4.2 | Interprétation | 12 |
| 4.3 | Variation de la quantité de réactif | 12 |
| 4.3.1 | Comportement attendu | 12 |
| 4.3.2 | Synthèses | 13 |
| 5 | Comportement avec les changements de température | 15 |
| 5.1 | Expériences | 15 |
| 5.2 | Hypothèses | 16 |
| 5.2.1 | Première hypothèse | 16 |
| 5.2.2 | Autres explications | 17 |
| 6 | Conclusion | 18 |
| A | Diagramme de Dieke | 19 |
| B | Granulométrie des échantillons | 20 |

Chapitre 1

Introduction

À l'heure actuelle, les nanotechnologies sont l'un des domaines de recherche les plus dynamiques : on sait désormais créer des particules dont la taille n'excède pas quelques nanomètres, ouvrant la voie vers une miniaturisation encore plus poussée et vers une nouvelle physique de l'infiniment petit.

En effet, les propriétés de ces nanomatériaux, et notamment leurs propriétés optiques, sont très différentes de celles de leurs homologues massifs, et c'est ce qui les rend si attrayantes. Des nanoparticules luminescentes, par exemple, pourraient servir de sondes biologiques en les fixant à des unités biologiques de faibles dimensions (enzymes, protéines, acides nucléiques, etc.). Elles pourraient aussi être utilisées pour l'affichage, la détection, l'éclairage ou le développement de nouveaux lasers.

Lors de ce stage, nous nous sommes intéressés aux oxydes de terres rares Ln_2O_3 où Ln représente un lanthanide (terre rare). Ces oxydes présentent une luminescence intense dans le visible ou l'infrarouge mais tous les ions Ln^{3+} ne luminescent pas à l'intérieur d'un cristal et il est intéressant d'utiliser l'ion luminescent comme dopant dans une matrice d'oxyde d'un lanthanide voisin (dans la classification périodique) afin d'augmenter l'émission. Le taux de dopage modifie l'intensité de luminescence et il existe un taux pour lequel on est au maximum d'émission. Dans cette expérience, on s'intéresse au cristal d'oxyde de gadolinium dopé terbium $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Tb}^{3+}$ (10%) dont les raies d'émission correspondent aux transitions ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 3, 4, 5, 6$) de Tb^{3+} . Ces raies sont fines et distinctes lorsque le matériau est massif, et larges pour des nanoparticules de tailles inférieures à quelques dizaines de nanomètres. Ce phénomène s'explique par le fait que pour des dimensions de l'ordre du nanomètre, beaucoup d'atomes sont localisés à la surface de la particule, et donc que les environnements ne sont pas identiques pour tous les ions.

Dans notre expérience, nous utilisons ces propriétés afin de suivre en direct la formation des nanoparticules lors de synthèses par la méthode polyol et ainsi mieux connaître et maîtriser cette réaction. La méthode polyol est une synthèse par voie chimique douce : elle consiste à mélanger les chlorures de terres rares en proportions voulues dans un polyalcool, ici le DEG ou diéthylène glycol, et de chauffer à moins de 200 °C en présence de soude. Dans ces conditions, l'oxyde est formé mais la croissance des cristaux est limitée par le solvant ; on forme donc des nanocristaux. Cette méthode a été développée par Rana BAZZI dans le cadre de sa thèse [?], au sein du laboratoire .

De nombreux paramètres sont modifiables, mais leurs effets ne sont pas encore bien connus ; on a donc cherché à évaluer l'influence de chaque paramètre grâce au suivi spectroscopique de la réaction, dans le but de former des particules de forme et de taille prédéfinies. Il fallait aussi obtenir des particules présentant une forte luminescence et un rendement de réaction le plus élevé possible.

Dans un premier temps nous verrons quels sont les procédés expérimentaux que nous avons utilisés, puis nous présenterons les premiers résultats que nous avons obtenus. Ensuite nous décrirons comment on a pu mettre en place un suivi rapide de la synthèse et nous en donnerons les résultats. Avant de conclure, nous nous pencherons sur l'une des interrogations que cette expérience a soulevé.

Chapitre 2

Expériences

2.1 Technique de synthèse

Il existe de nombreuses méthodes permettant de synthétiser des nanoparticules, et on peut distinguer deux grandes catégories : les méthodes physiques (ablation laser, agrégats, ...) et les méthodes chimiques (traitement plasma, réaction sol-gel, ...). Toutes ces techniques produisent des échantillons de nanoparticules différents de part leur distribution en taille, leurs formes, leurs dispersions, ...

Dans ce stage, nous nous sommes intéressés à la méthode polyol, une méthode chimique produisant une solution colloïdale de nanoparticules dont la distribution de tailles est relativement fine et centrée autour de 3 nm. Les particules sont quasi sphériques, et le procédé est simple : il consiste en une précipitation des particules d'oxyde au sein d'un polyalcool, ici le DEG (dihydroxydiéthyléther : $O-(CH_2-CH_2-OH)_2$), réalisée à une température inférieure à 200 °C. Le protocole est décrit dans les sections suivantes :

Montage

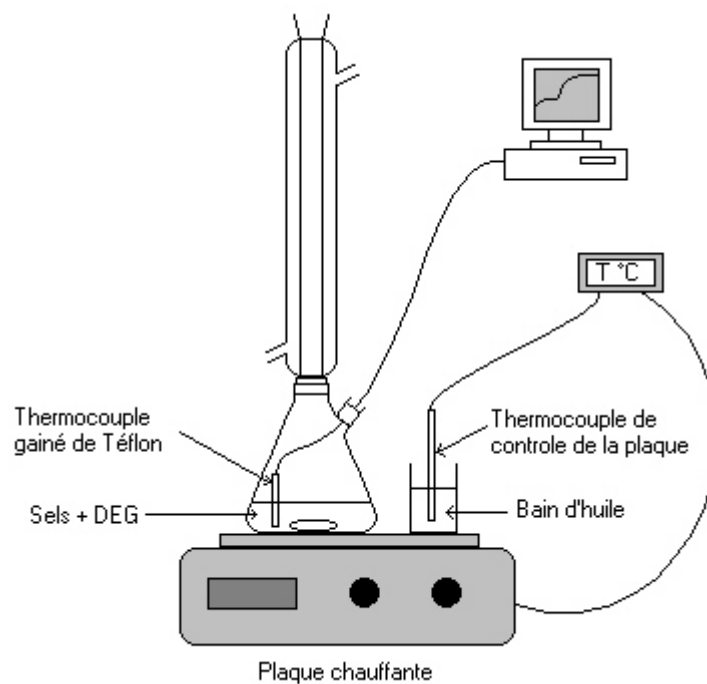
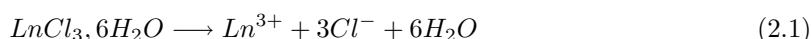


FIG. 2.1 – Montage expérimental de la synthèse

On réalise un montage de chauffage à reflux (??) avec un erlenmeyer en quartz (qui laisse passer les rayonnements UV) et un réfrigérant à eau. Le chauffage et l'agitation sont assurés par la plaque chauffante asservie en température par la sonde du bain d'huile. Un thermocouple gainé de téflon permet une mesure de la température dans le milieu réactionnel.

Dissolution

Dans un premier temps, les chlorures de terres rares ($GdCl_3$ 90%, $TbCl_3$ 10 %) sont introduits dans l'erlenmeyer contenant 60 ml de DEG, de manière à obtenir une concentration en chlorures de 0.15 mol.l^{-1} . Le mélange est maintenu à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 à 60 min afin de dissoudre les chlorures dans le DEG. La réaction attendue est la suivante :



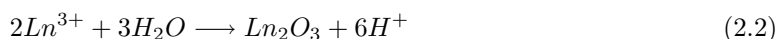
où Ln représente l'une des terres rares (Gd ou Tb).

Ajout de réactif et homogénéisation

Le mélange est ensuite porté à une température de $140 \text{ }^\circ\text{C}$ environ. Dès que cette température est atteinte, le réactif, une solution de soude à 3 N, est introduit dans le milieu. Le mélange est maintenu à $140 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 à 2 heures. Cette étape a pour but d'homogénéiser les réactifs.

Synthèse

Le mélange est alors porté à $180 \text{ }^\circ\text{C}$ environ pour permettre la réaction :



Cette réaction s'accompagne, lorsque la concentration en oxyde devient suffisante, d'une précipitation-cristallisation des particules. Le solvant, en se liant aux particules formées, empêche celles-ci de s'agglomérer et de grossir; on forme ainsi des nanoparticules. La température est fixée par les conditions du reflux et maintenue à cette valeur pendant 1 à 3 heures.

La soude permet de capter les ions H^+ formés pendant la réaction et ainsi de favoriser la formation de l'oxyde.

Une autre réaction est possible, même si elle est négligeable à haute température :



Les différentes étapes sont résumées sur le graphe suivant :

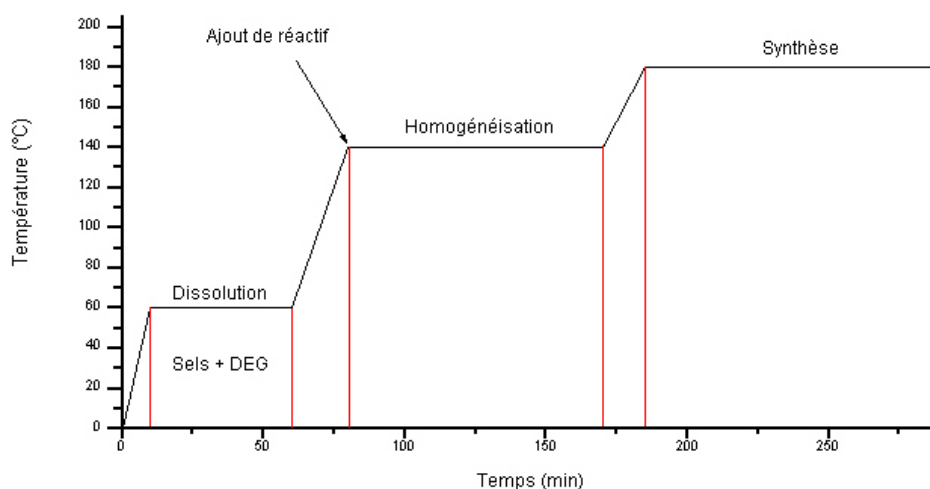


FIG. 2.2 – Paliers de température

Caractérisation

Après les synthèses et afin de vérifier que nos échantillons correspondaient bien à ceux faits par Rana BAZZI [?], nous avons estimé les tailles des particules par granulométrie, comme elle l'avait fait. Les résultats (??) donnent des tailles de 3 à 4 nm suivant les échantillons ce qui correspond tout à fait à ceux obtenus par R. BAZZI. Nous savons donc que nos échantillons contiennent bien des nanoparticules d'oxydes de terres rares de la taille prévue.

2.2 Suivi par photoluminescence

Luminescence

La luminescence est une émission de lumière par un corps lorsque celui-ci a absorbé une quantité suffisante d'énergie. Cette énergie peut être apportée par différentes sources qui donnent leur nom aux luminescences correspondantes : rayonnement lumineux (photoluminescence), énergie mécanique (triboluminescence), électrons (cathodoluminescence),...

Dans notre cas, on étudie la photoluminescence d'un cristal d'oxyde de gadolinium dopé à 10% en terbium $Gd_2O_3 : Tb^{3+}$ (10%). Dans ce matériau, l'énergie incidente lumineuse est captée par la matrice de gadolinium et l'émission est due au dopant, comme cela est d'ailleurs généralement le cas dans les matériaux de ce type. Pour qu'il y ait luminescence, il faut donc que l'énergie se transmette des niveaux excités du gadolinium à ceux du terbium.

La configuration des ions terres rares trivalents est la suivante :

$$[Xe] 4f^n (5s^2 5p^6) \text{ avec } n = 7 \text{ pour le gadolinium et } n = 8 \text{ pour le terbium.}$$

C'est l'orbitale $4f$, incomplète, qui est responsable de la luminescence : le champ cristallin alentour provoque une levée de dégénérescence des états de l'ion libre $2S+1L_J$ et l'émission de lumière est due aux transitions entre ces niveaux. D'autres mécanismes sont nécessaires pour expliquer les phénomènes observés et sont décrits sur le schéma (??) :

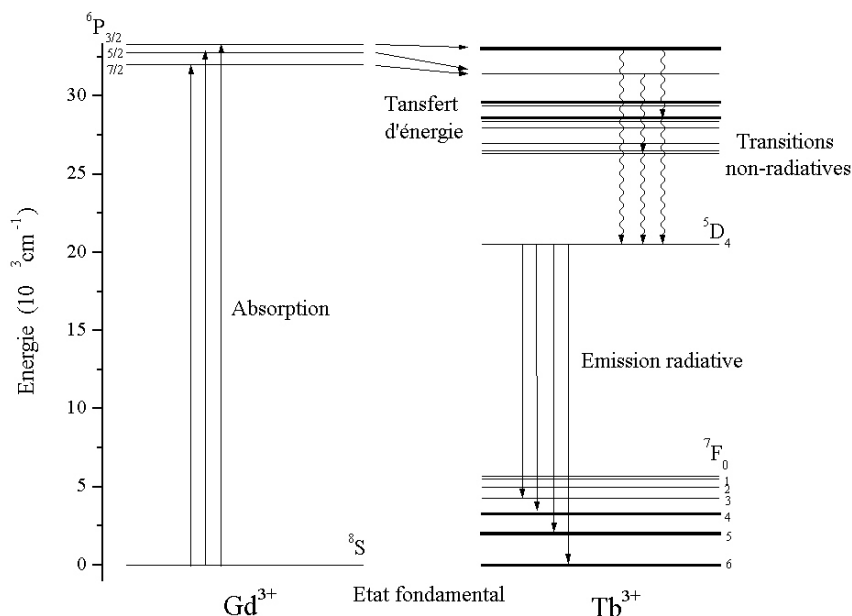


FIG. 2.3 – Niveaux énergétiques des ions et transitions observées

Il est à noter que les extensions radiales des orbitales $5s$ et $5p$ sont plus importantes que celle de l'orbitale $4f$; cette orbitale est donc quasi-atomique et le diagramme (??) valable pour les ions libres reste à peu près valable dans le cas d'ions insérés dans une matrice cristalline quelconque. Le diagramme de Dieke (??) donne les énergies des niveaux $4f$ des lanthanides trivalents (Ln^{3+}). Les spectres d'émission du terbium sont donc similaires quelque soit la matrice, avec seulement

quelques modifications dues au champ cristallin, ce qui nous permet d'avoir des renseignements sur celui-ci. Dans notre cas on remarquera notamment la différence entre les ions en solution et les nanoparticules d'oxyde. Pour obtenir ces renseignements, on dispose de 2 mesures expérimentales : les spectres d'émission qui donnent le spectre du rayonnement émis par l'échantillon lorsqu'il est excité à une longueur d'onde donnée, et les spectres d'excitation qui tracent l'intensité lumineuse d'émission à une longueur d'onde donnée en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Grâce à ces deux mesures, on a accès à des informations concernant à la fois la matrice et le dopant, ainsi qu'à leurs interactions.

Montage du suivi par photoluminescence

Pour le suivi de la réaction, on utilisera l'une ou l'autre des deux méthodes décrites précédemment, les deux dispositifs étant interchangeable. Le montage est le suivant (??) :

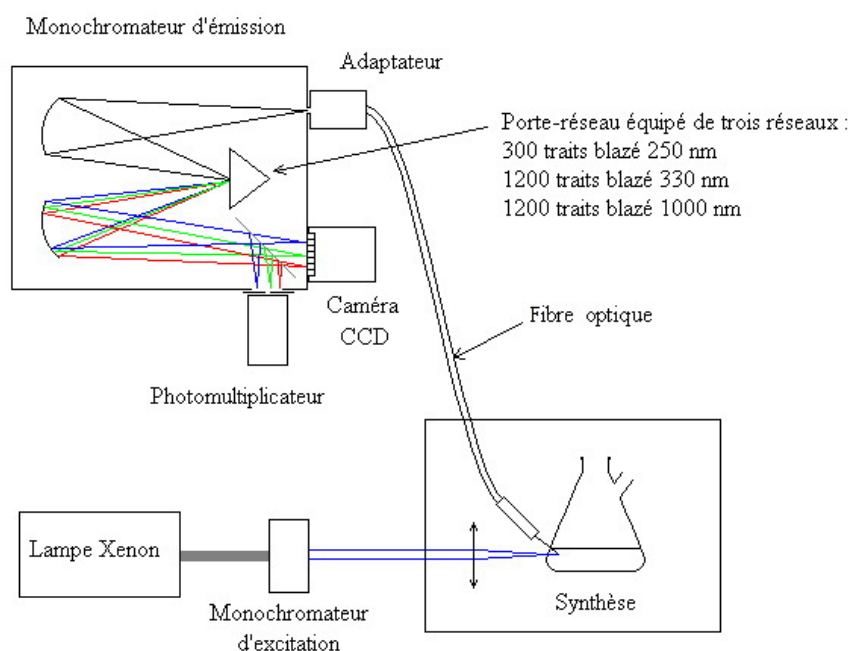


FIG. 2.4 – Montage de suivi par luminescence

La source est une lampe Xenon de 450 W équipée d'un double monochromateur qui permet de sélectionner la longueur d'onde d'excitation. Le faisceau est alors focalisé dans le milieu réactionnel et la luminescence est récoltée par une fibre optique munie d'un filtre passe-haut $\lambda_c = 480nm$ (permet d'éliminer le second ordre dû au faisceau d'excitation) transférant le signal jusqu'au monochromateur d'émission via un adaptateur qui permet de récolter un maximum de flux lumineux en éliminant la lumière parasite. Ce monochromateur est équipé de trois réseaux différents permettant d'adapter les mesures. D'autre part, deux dispositifs de collecte des spectres sont disponibles : une caméra CCD permet une acquisition rapide en une fois de tout le spectre (bien adaptée pour les spectres d'émission), et un photomultiplicateur qui s'emploie en association avec le monochromateur d'entrée pour les spectres d'excitation.

Ces mesures, rapides à réaliser si on ne souhaite pas une trop grande précision, nous permettront d'obtenir des informations en temps réel sur la réaction en cours.

Chapitre 3

Premiers résultats

Dans un premier temps, nous avons réalisé des spectres d'émission et d'excitation lors des différentes étapes de la synthèse. Le but était de visualiser les changements dans le milieu réactionnel.

3.1 Spectres d'émission

3.1.1 Spectres

Les spectres d'émission analysent la lumière émise par le milieu réactionnel lorsqu'on l'excite à une longueur d'onde donnée. La luminescence étant due au terbium, on observe ses raies caractéristiques mais les formes de celles-ci sont modifiées par l'environnement et changent au cours de la synthèse. On aura donc accès à des informations sur l'environnement du terbium.

Voilà les spectres recueillis lors des premières étapes (début de la synthèse, premier et début du deuxième palier) :

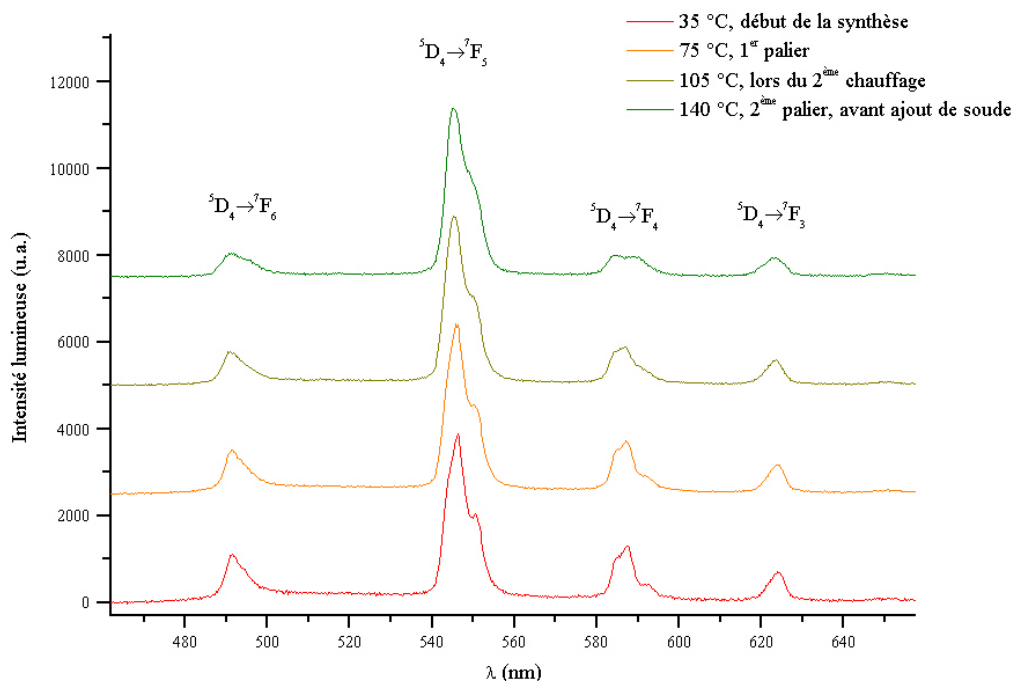


FIG. 3.1 – Spectres d'émission, première partie de synthèse

Ces spectres ont été réalisés pour différentes longueurs d'ondes d'excitation afin d'avoir une luminosité suffisante ; ils ont donc été normalisés sur le premier spectre réalisé. On étudiera les différences d'intensité émise grâce aux spectres d'excitation.

Les 4 raies représentatives du terbium sont bien visibles (??) et les transitions correspondantes sont indiquées. On remarque nettement un changement de forme : jusqu'à la fin du premier palier, les spectres sont structurés : pour chaque transition on distingue des épaulements et les formes sont particulières. Lorsqu'on chauffe encore, les raies s'élargissent et on ne distingue plus les épaulements.

On a procédé de même pour la suite de la synthèse ; voici les résultats :

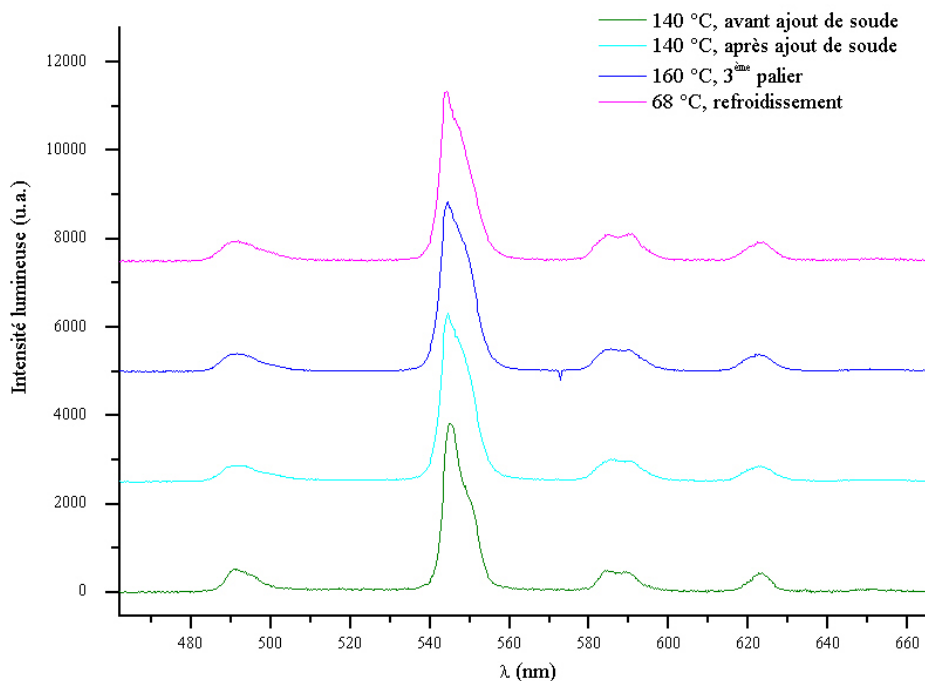


FIG. 3.2 – Spectres d'émission, deuxième partie de synthèse

L'ajout de soude élargit encore les raies mais le dernier palier de température et le refroidissement ne changent pas l'allure du spectre.

3.1.2 Interprétation

Ces premiers spectres nous apportent déjà quelques informations.

Les spectres effectués à 35 °C et lors du palier à 70 °C correspondent à celui des chlorures en solution ($3Cl^-$, Tb^{3+}) ; le premier palier semble donc bien être un palier de dissolution de ces derniers.

Depuis quelques années, on sait que lorsque des cristaux luminescents voient leurs tailles diminuées, les raies d'émission s'élargissent et ne comportent plus de détails [?]. On peut donc raisonnablement penser que l'élargissement constaté correspond bien à la synthèse des nanoparticules. Dans ce cas, la synthèse commencerait à 100 °C, bien en dessous de la température prévue et sans ajout de réactif. Cela est néanmoins possible car l'eau présente dans les chlorures pourrait jouer le rôle d'oxydant ; il faut donc effectuer d'autres expériences pour pouvoir confirmer ou infirmer ces hypothèses.

3.2 Spectres d'excitation

3.2.1 Spectres

Les spectres d'excitation vont pouvoir nous renseigner sur les liaisons qui s'établissent ou non dans le milieu réactionnel. La longueur d'onde d'émission est prise au maximum d'émission du terbium, à 545 nm, et on fait varier l'excitation de 200 nm à 400 nm. Tous les spectres ont été réalisés de la même manière ; on peut donc comparer les intensités.

Voici les spectres obtenus lors de la synthèse :

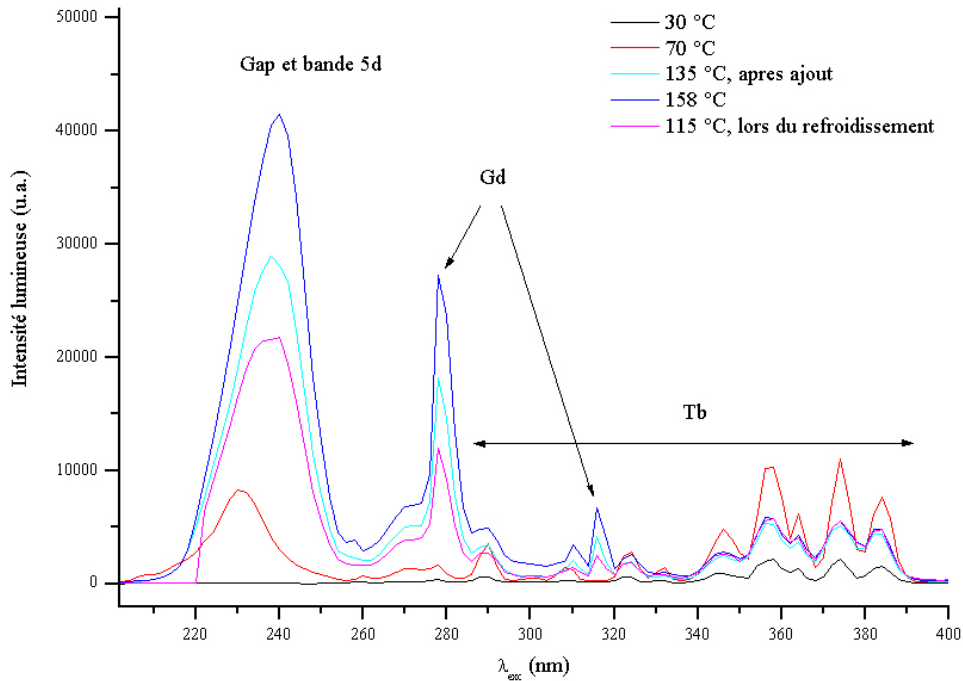


FIG. 3.3 – Spectres d’excitation au cours de la synthèse

3.2.2 Interprétation

On a pu attribuer les raies grâce au diagramme de Dieke, et ainsi savoir quels sont les ions qui absorbent le plus dans le milieu réactionnel.

À 30 °C, on retrouve le spectre du terbium [?]. Celui-ci est luminescent lorsqu’il est sous la forme $(3Cl^-, Tb^{3+})$; il est donc normal de retrouver ce spectre. Le gadolinium n’a pas de transition de longueur d’onde 545 nm; on ne le voit donc pas sur ce spectre.

À 70 °C, l’intensité émise augmente mais le spectre est inchangé (pour $\lambda > 260nm$); on a donc augmenté la concentration de $(3Cl^-, Tb^{3+})$ dans la solution. Pour $\lambda < 260nm$, on commence à voir apparaître une bande large qui est la somme du gap du cristal et de la bande 5d. La bande 5d correspond aux transitions entre niveaux de la couche 4f et la couche 5d. Cette raie est très large car la couche 5d a une grande extension spatiale et est donc très sensible aux modifications de son environnement. L’apparition de cette raie semble montrer que, dès 70 °C, des cristaux luminescents sont formés.

À 135 °C, après l’ajout de soude, on voit apparaître une raie fine vers 278 nm qui est due au gadolinium. Pour qu’on puisse observer cette raie dans un spectre d’excitation, il faut qu’il y ait absorption par le gadolinium, transfert d’énergie vers le terbium et enfin émission par ce dernier. Le transfert ne se fait pas si les ions Tb^{3+} et Gd^{3+} ne sont pas liés; la présence de cette raie confirme bien la formation d’oxyde de gadolinium dopé terbium (ou alors une autre espèce comportant à la fois les deux ions terres rares mais cela est très improbable) et les spectres d’émissions nous confirment qu’ils sont nanométriques. D’autre part, on constate une augmentation de la taille de la bande "gap-5d"; cela confirme notre hypothèse de formation de l’oxyde.

Ensuite, l’allure des spectres ne varie pas, seule l’intensité varie et semble liée à la température.

Nous avons donc pu montrer que des cristaux nanométriques d’oxyde de gadolinium dopé terbium étaient formés lors de cette synthèse mais que cette formation avait lieu pour des températures moins élevée que celle qu’on croyait. Afin de suivre plus précisément la synthèse, nous avons effectué une deuxième série d’expériences.

Chapitre 4

Suivi spectroscopique

4.1 Résultats

Nous avons cherché à réduire les temps de mesures et les durées entre celles-ci. Pour visualiser les changements décrits plus tôt, nous avons choisi de regarder l'évolution au cours du temps de la raie d'excitation à 278 nm, en la comparant à d'autres raies d'excitation dues cette fois au terbium. Ainsi, nous avons pu faire des mesures toutes les 4 minutes environ, et ceci durant toute la synthèse. Nous obtenions des résultats de ce type :

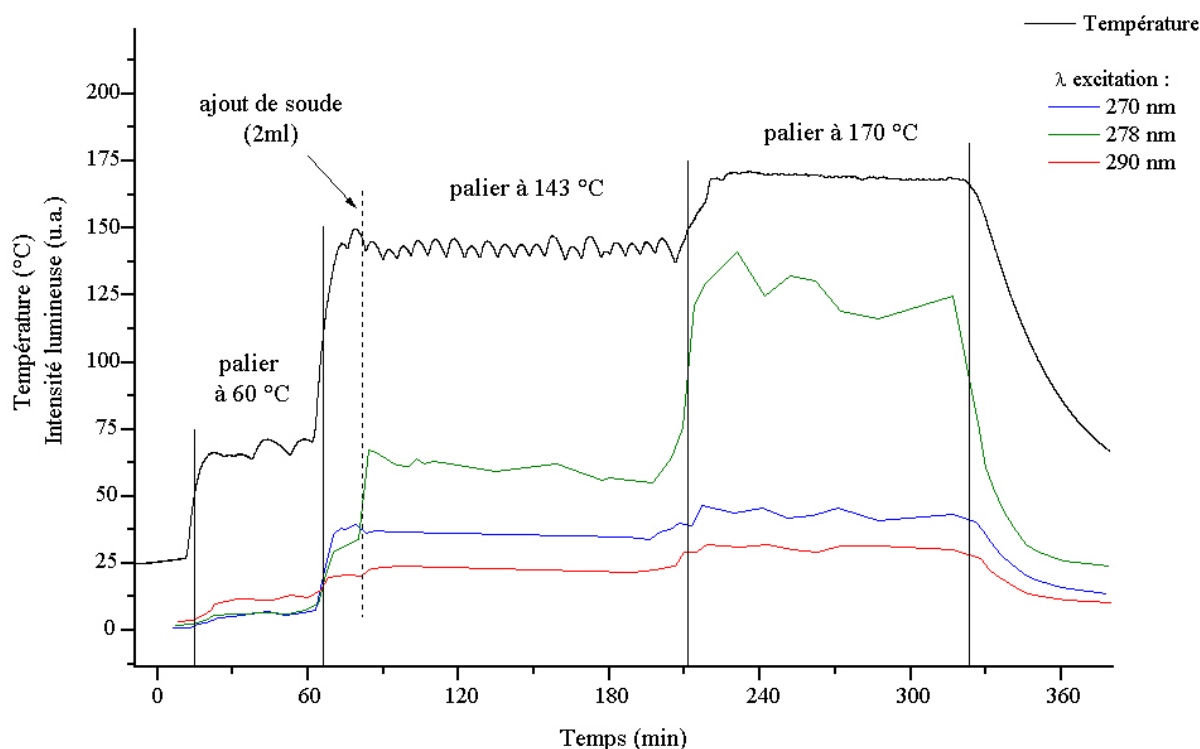


FIG. 4.1 – Suivi d'une synthèse

Nous avons reporté sur le même graphique l'évolution de la température au cours de la synthèse afin de mieux se rendre compte du lien existant entre la température du milieu et la luminescence.

On constate que la courbe de température n'est pas très stable : il y a des oscillations autour des paliers et ces paliers ne se font pas aux valeurs prévues. Ceci vient du fait que la régulation de la température est difficile à réaliser. Par conséquent, il sera difficile de reproduire une synthèse dans les mêmes conditions de température.

4.2 Interprétation

Au début de la synthèse, on dissout les chlorures dans le DEG ; on observe donc une légère augmentation de la luminescence des raies dues au terbium (270 et 290 nm). Dès la fin du premier palier, la taille des trois pics augmente plus vite : on dissout plus de chlorures mais aussi, on commence à former l'oxyde de gadolinium dopé terbium car le pic à 278 nm augmente.

L'ajout de soude provoque une brusque augmentation de la taille du pic à 278 nm, montrant que c'est à ce moment là que l'on forme le plus d'oxyde. La réaction a donc majoritairement lieu aux alentours de 140 °C, lorsque l'on rajoute de la soude. Elle commence même avant, en consommant l'eau des chlorures. D'autre part, la réaction est très rapide car ensuite, la luminescence ne varie plus lors du palier à 140 °C.

La luminescence du terbium ne varie quasiment pas, tendant à montrer que les terbium en solution ou dans un cristal d'oxyde luminescent de la même manière (pour cette longueur d'onde d'excitation).

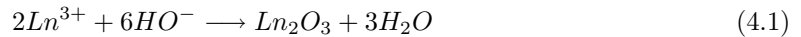
L'augmentation de la température pour arriver au troisième palier entraîne une augmentation de la luminescence. Du fait que la luminescence décroît lors du refroidissement, et à cause de l'irréversibilité de la réaction, nous pouvons affirmer que cette évolution en température n'est pas due à la formation de nouvelles particules d'oxyde.

4.3 Variation de la quantité de réactif

La courbe présentée précédemment est celle de la réaction typique proposée par Rana BAZZI. On peut faire varier les paramètres afin de comprendre ce qui se passe dans le milieu réactionnel. Pour notre expérience, nous avons choisi de modifier la quantité de soude ajoutée.

4.3.1 Comportement attendu

La soude, en réagissant avec les ions H^+ formés, doit favoriser la réaction de formation de l'oxyde. La réaction s'écrit alors :



On s'attend donc à voir la quantité de nanoparticules formées augmenter (et la luminescence aussi) lorsque la quantité de soude augmente. Pour avoir un rendement de 100%, il faudrait introduire dans le milieu réactionnel tel que décrit dans la première partie, $27.10^{-3} \text{ mol} = 3nLnCl_3$.

Une seconde réaction est envisageable en milieu fortement basique : celle de la précipitation de l'hydroxyde :



L'hydroxyde formé est connu pour être très peu luminescent. En effet, la quatrième harmonique du mode de vibration de la liaison $O-H$ correspond à l'énergie de transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ du terbium.

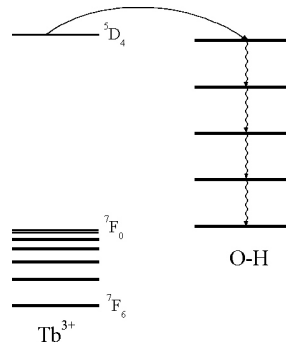


FIG. 4.2 – Extinction de l'émission par les oscillateurs OH

On favorise donc une transition non radiative par l'intermédiaire des groupements $O - H$ ("quenching", extinction de luminescence) et, au final, il y a compétition entre l'augmentation de la quantité de particules formées et la précipitation de l'hydroxyde.

Nous avons réalisé différentes synthèses en faisant varier la quantité de soude afin de vérifier ces comportements.

4.3.2 Synthèses

Pour modifier la quantité de soude introduite, nous avons décidé de travailler avec une solution de concentration fixée à 3 mol.L^{-1} et de faire varier le volume introduit d'une synthèse à l'autre. Ce faisant, nous introduisons également une plus grande quantité d'eau ce qui faisait diminuer la température de reflux. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment (??), cette température n'a pas d'influence sur la réaction. Nous avons réalisé trois synthèses différentes pour des volumes de soude ajoutés de 1 mL, 2 mL et 5 mL, correspondant à des quantités de soude de $S/9$, $2S/9$ et $5S/9$ où S est la quantité stoechiométrique ($27 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$). Afin de comparer ces trois synthèses, nous avons calculé le rapport entre les tailles des pic à 278 nm et à 290 nm :

| Volume | Rapport |
|--------|------------|
| 1 mL | 1.8 |
| 2 mL | 3.1 et 2.5 |
| 5 mL | 4 |

Ces résultats sont à prendre comme une indication d'un comportement général : les incertitudes sur les longueurs d'onde, sur les intensités des pics, sur les températures sont telles que l'on peut seulement conclure à une augmentation de la luminescence avec la quantité de soude ajoutée.

Nous avons réalisé une autre synthèse en ajoutant, cette fois ci, la soude par palier. À chaque nouvel ajout, une quantité égale à $S/6$ de soude était introduite dans le milieu réactionnel. Voici le graphique obtenu pour le pic à 278 nm :

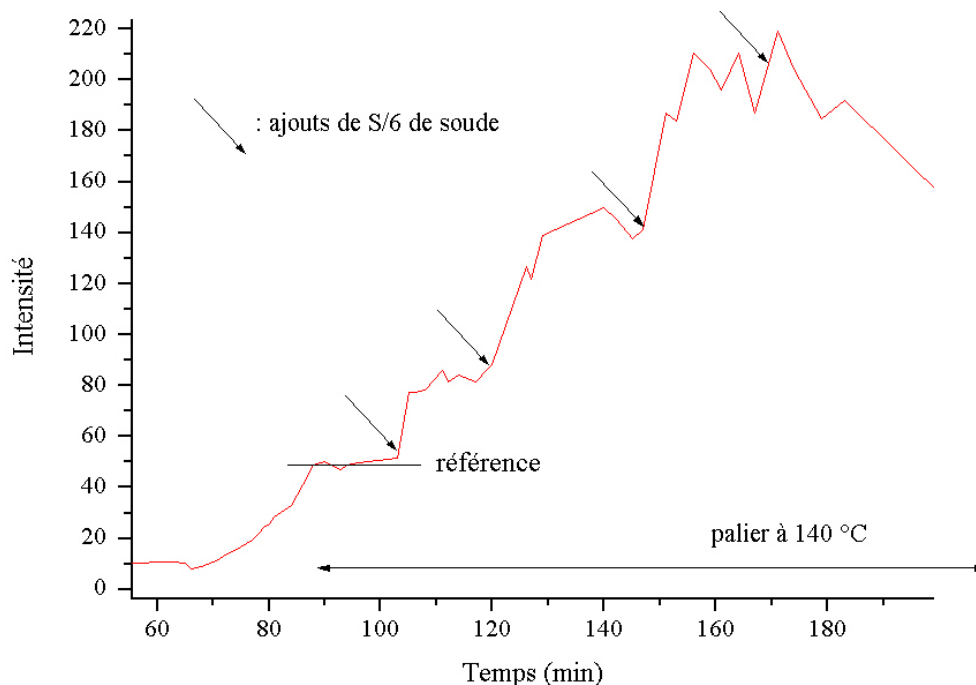


FIG. 4.3 – Évolution de l'excitation du gadolinium avec les ajouts successifs de soude

De même que pour les synthèses précédentes, on peut déterminer l'augmentation de l'excitation en comparant à une référence qui sera ici la hauteur du pic avant les ajouts de soude. On obtient le tableau suivant :

| Quantité | Rapport | Incertitude |
|----------|---------|-------------|
| $S/6$ | 1.6 | $\pm 6\%$ |
| $2S/6$ | 2.8 | $\pm 11\%$ |
| $3S/6$ | 4 | $\pm 7\%$ |

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés précédemment et confirme donc l'augmentation de la luminescence avec la quantité de soude.

Pour le dernier ajout ($4S/6$), la luminescence diminue et décroît avec le temps, la température restant fixée à 140 °C. De plus, on observe un précipité blanc dans le milieu réactionnel, signe que l'on a formé l'hydroxyde. Ce précipité était déjà légèrement visible lors de l'ajout précédent car la solution était trouble. Toutefois la luminescence n'avait pas diminué, indiquant que la quantité de précipité était peu importante devant la quantité de particules d'oxyde formées. Cependant, pour choisir une quantité idéale de soude à ajouter, il faut aussi tenir compte du fait que le précipité formé est visible et donc que les particules sont de tailles supérieures au micron. Les nanoparticules d'oxyde que nous avons formées risquent de s'agglomérer sur les particules d'hydroxyde. On n'aura donc plus une solution colloïdale de nanoparticules et cela ne nous intéresse pas. Ce type de structure possède une luminescence identique à la solution colloïdale, ce qui fait qu'on ne pourra pas les distinguer. Dans notre cas, la quantité idéale de soude est comprise entre $S/3$ et $S/2$. On peut donc proposer un intervalle pour la valeur du rendement de la réaction : $\eta \in [1/3, 1/2]$.

Ainsi nous avons montré que l'on pouvait suivre en direct la synthèse, et de manière très précise. Ce suivi nous a permis de voir l'effet de la quantité de soude ajoutée sur la réaction et on peut envisager d'utiliser cette méthode pour évaluer les changements apportés par d'autres paramètres tels que la température, la quantité d'eau introduite, la concentration en chlorures, ...

Chapitre 5

Comportement avec les changements de température

Les suivis spectroscopiques réalisés précédemment (??) montrent une décroissance de la luminescence lorsque la température diminue. Ce comportement est étrange car, ordinairement, c'est le contraire qui se passe.

On a donc cherché à comprendre les raisons de ce comportement.

5.1 Expériences

Pour cela, nous avons utilisé les solutions colloïdales que nous avons synthétisées et nous les avons chauffées puis refroidies en suivant l'expérience de la même manière que pour une synthèse classique. La figure ?? donne le résultat d'une de ces études.

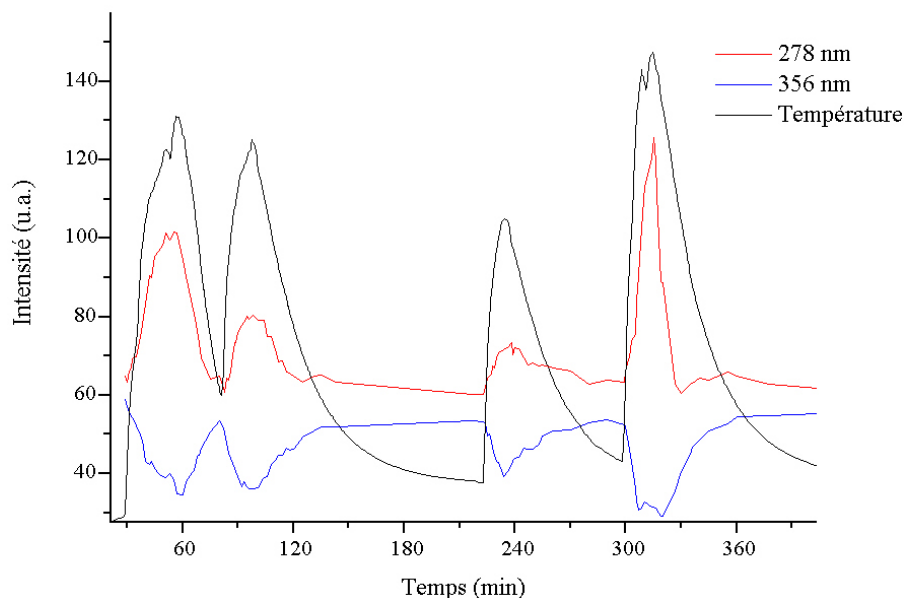


FIG. 5.1 – Évolution de la luminescence

Il est évident sur ce graphique que la luminescence du milieu est très dépendante de la température : l'intensité suit la température. On constate deux comportements différents : le pic à 356 nm, correspondant à l'excitation du terbium, se comporte classiquement alors que le pic à 278 nm (excitation du gadolinium) réagit différemment. Nous allons donc nous intéresser plus spécialement au pic dû au gadolinium.

On remarque tout d'abord que en dessous de 70 °C, l'intensité ne varie plus beaucoup. En revanche, pour des températures élevées (~ 120 °C), une faible variation de température provoque une variation importante de luminescence. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de tracer l'intensité du pic à 278 nm en fonction de la température :

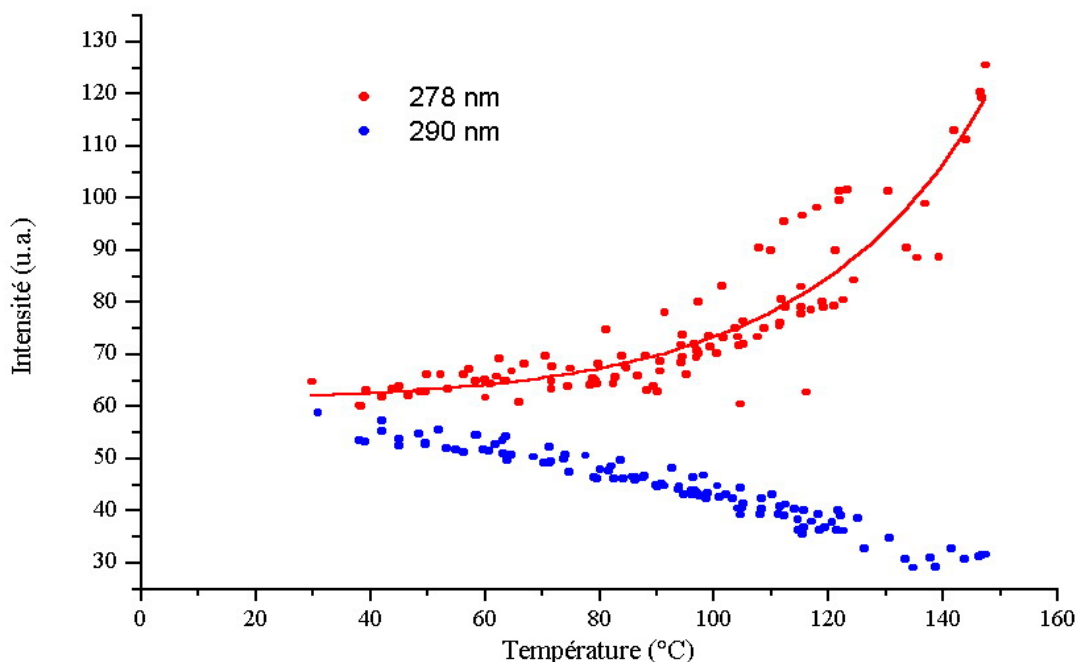


FIG. 5.2 – Intensité de la luminescence en fonction de la température

Nous avons approximé la courbe de luminescence du pic à 278 nm par une exponentielle.

Un tel comportement n'est pas commun et nous avons essayé de comprendre ce qui pouvait se produire.

5.2 Hypothèses

5.2.1 Première hypothèse

La première hypothèse que nous avons faite est que, à basse température (~ 60 °C), la réaction de formation de l'hydroxyde n'est pas négligeable. Ainsi, les atomes de terres rares de surface pourraient se lier à des groupements $O - H$. D'après ce que nous avons vu précédemment (??), la luminescence serait faible. En revanche, à haute température, l'oxyde est beaucoup plus stable que l'hydroxyde ; la surface serait donc constituée uniquement d'oxyde luminescent (??). On observerait alors une augmentation progressive de la luminescence à mesure que la température augmente.

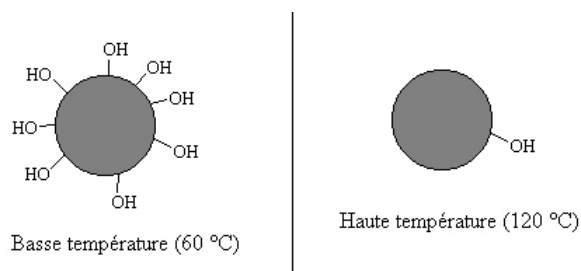


FIG. 5.3 – Évolution supposée d'une particule avec la température

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons essayé de faire évaporer l'eau du milieu. Pour cela, nous avons chauffé une solution déjà synthétisée sans réfrigérant. La vapeur formée étant plus riche en eau, la solution s'appauvrit en eau. Ainsi les particules devraient luminescer de plus en plus lors du chauffage, puis, lors du refroidissement, la luminescence ne devrait pas redescendre aussi bas que le niveau de départ.

Lorsqu'on a fait l'expérience, on a en effet constaté un léger gain de luminescence (16% à 55°C) mais ce n'était rien comparé à celui que l'on a à haute température (117% entre 55°C et 140°C).

Par ailleurs, on a essayé de remplacer les groupements $O-H$ en surface des particules par des groupements $O-D$. La liaison oxygène-deutérium possède en effet une énergie de vibration différente et diminue fortement les transitions non radiatives qui éteignent la luminescence. Pour réaliser cela, nous avons introduit, à 120 °C, quelques millilitres d'eau lourde. Comme précédemment, nous espérons observer une décroissance moins importante de la luminescence. Mais ce ne fut pas le cas et la luminescence revenait toujours au même niveau, quelque soit le volume d'eau lourde ajouté.

Cette explication n'est donc pas suffisante et il faut en chercher d'autres.

5.2.2 Autres explications

Plusieurs autres explications ont été envisagées mais nous n'avons pas eu le temps de les vérifier.

Nous avons pensé que ce phénomène de "quenching" pouvait être dû à des liaisons avec le solvant qui possède lui aussi des groupements $O-H$ pouvant favoriser des transitions non radiatives. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons envisagé de recouvrir les particules de silanes ou de siloxanes, ce qui isolerait les particules du solvant et aussi de l'eau présente dans la solution.

Cette extinction de luminescence à basse température pourrait aussi s'expliquer par le fait que le DEG absorbe beaucoup dans l'UV. Si le spectre d'absorption du DEG dénaturé par la réaction se modifie avec la température, on peut avoir une variation importante de la quantité de lumière absorbée par les particules. La luminescence varierait donc beaucoup aussi. Pour vérifier cela, nous pensions réaliser des spectres d'absorption du DEG avec des chlorures de terres rares n'absorbant pas dans cette gamme de longueur d'onde pour différentes températures. Il n'a pas non plus été possible de trouver de tels spectres dans la littérature.

Ces hypothèses pourront faire l'objet d'une prochaine étude.

Chapitre 6

Conclusion

Nous avons montré qu'il est possible de réaliser simplement un suivi spectroscopique des synthèses de nanoparticules par la méthode polyol. Ce suivi a permis de connaître les différentes étapes de la synthèse et de nous rendre compte que les étapes indiquées par la littérature ne correspondaient pas aux réactions réelles. Ceci pourra permettre de réaliser des synthèses plus rapidement, plus simplement et pour un coût moindre.

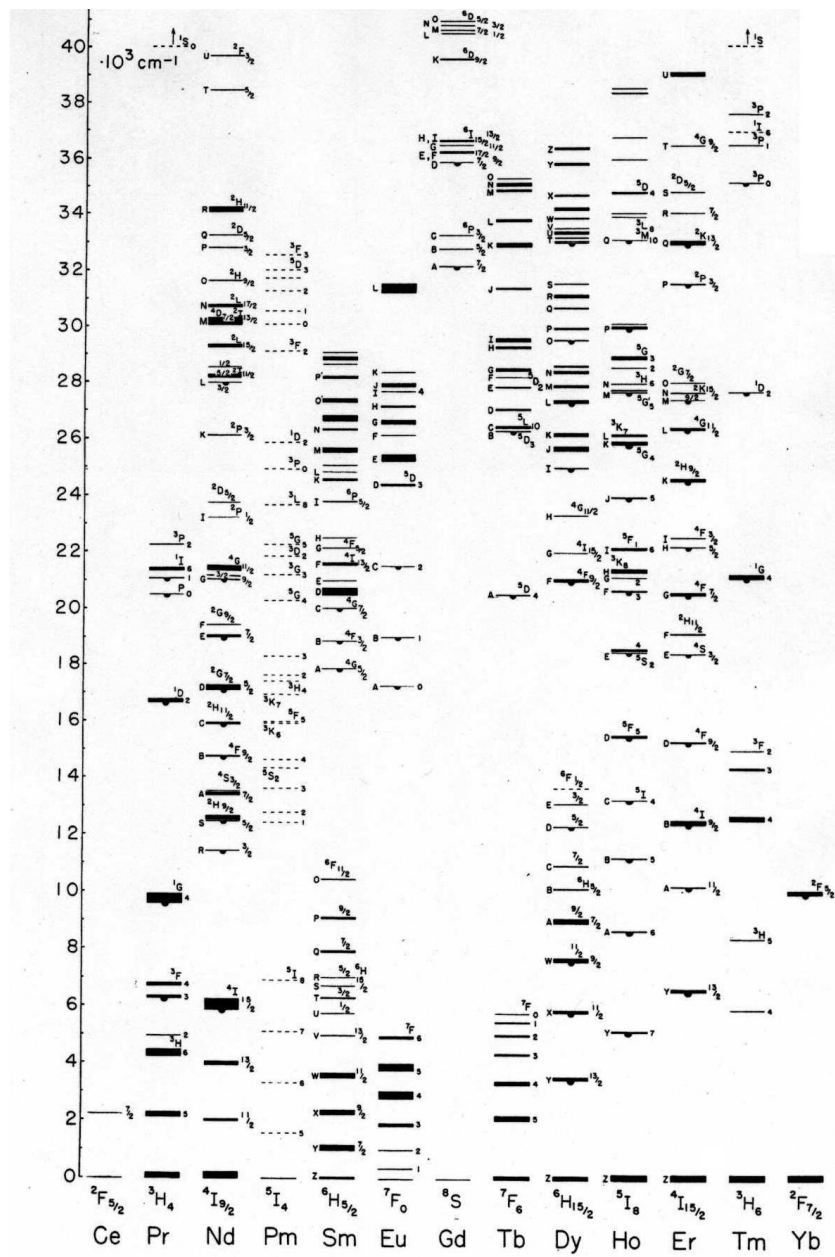
Il a aussi été possible d'évaluer les modifications apportées par la variation de la quantité de réactif ajouté. On peut facilement envisager d'utiliser cette méthode de suivi spectroscopique afin d'évaluer les effets d'autres paramètres tels que la température de synthèse, la quantité d'eau ajoutée, le solvant, ... Ces études pourraient permettre d'augmenter le rendement de la réaction qui pour l'instant n'est pas très élevé ($< 1/2$). On souhaiterait aussi modifier la forme et la taille des particules en modifiant certains paramètres.

Enfin, nous avons vu que l'excitation de la raie du gadolinium était plus importante à haute température, ce qui n'est pas habituel. Nous avons proposé plusieurs hypothèses mais nous n'avons pas pu les vérifier. L'étude de ce phénomène apporterait de nouveaux éléments dans la compréhension de la réaction, et plus généralement dans la chimie des terres rares. Si on parvient à maîtriser cette luminescence, on pourra obtenir des particules avec une très forte luminescence, qui trouveront des applications, notamment comme marqueurs biologiques.

Ainsi, il reste encore beaucoup de choses à découvrir sur cette réaction qui est l'une des techniques les plus simples et les moins onéreuses pour synthétiser des nanoparticules. Ces recherches futures nous permettront d'une part de mieux maîtriser la réaction pour former les particules souhaitées, et d'autre part nous donneront de nombreux renseignements fondamentaux sur la chimie de ces matériaux.

Annexe A

Diagramme de Dieke



Annexe B

Granulométrie des échantillons

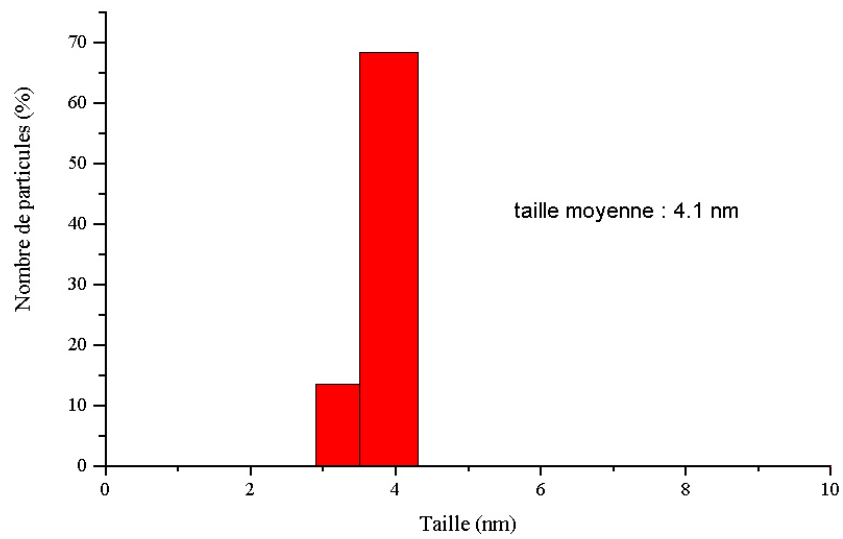


FIG. B.1 – Granulométrie de l'échantillon 6

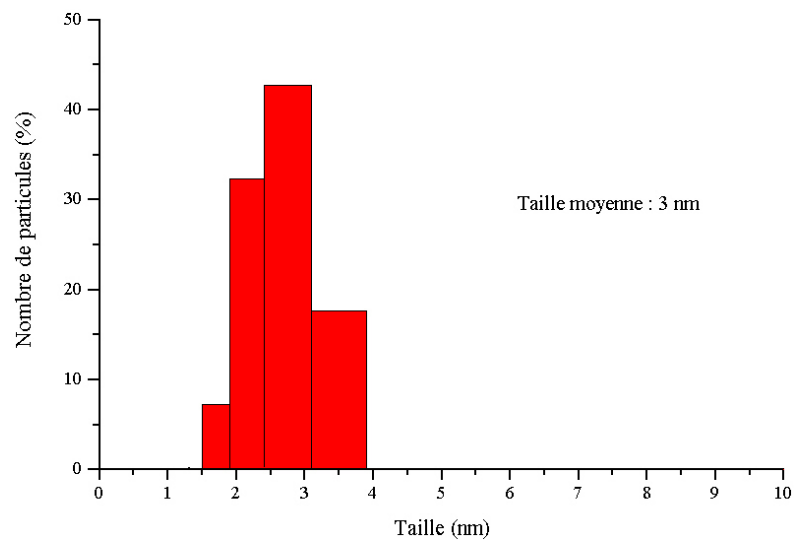


FIG. B.2 – Granulométrie de l'échantillon 7

Bibliographie

- [1] Rana Bazzi. *Nanoparticules luminescentes d'oxydes de terres rares, Synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxides d'yttrium et de gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd)*. PhD thesis, 2004.
- [2] Bruno Mercier. *Propriétés de luminescence et effets de confinement dans $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$: Étude de nanocristaux issus de différentes voies de synthèse*. PhD thesis, 2005.
- [3] Marine Piolat. *Nanoparticules de terres rares*, 2005.