



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité : Physique des matériaux, Physique énergétique et énergies renouvelables

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

BOUAFIA Meriem et MESSAOUD Somia

Le : 24-06-2021

Transfert d'énergie entre les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} dans LaP_3O_9

Jury :

Mme Bariza Boudour	MCB	Université Med Khider-Biskra	Présidente
Melle Souad Hachani	MCB	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Mme Nawel Benyahia	MCB	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020-2021

Dédicace

Avec beaucoup d'émotions je dédie ce travail de recherche aux deux étoiles de ma vie : « Maman et Papa » qui ne me suffisent pas à le dire, je leur dédie ce que j'ai récolté.

À mes frères : Haroun, aziz, Tayeb, Billal, Abdellah, Youcef essddik.

À ma chère sœur : Kaneza.

Aux femmes de mes frères : Hadjer, Houda.

Aux fils de mon frère : Yazid, Younes.

À mon amie: Soumaya Messaoud.

Au professeur vertueux et classe : « Bisma Terghini » Merci pour votre soutien, que je n'oublierai jamais.

Aux personnages qui m'ont aidé et m'ont pris la main pour atteindre cet endroit, je ne serai pas moins qu'eux ; Il suffit qu'ils sourient quand ils savent qu'ils sont destinés à tous ceux qui ont rendu mon diplôme heureux.

Pour tous ceux dont je me souviens dans mon cœur et oubliés dans ma plume.

Meriem

Dédicace

Je dédie ce travail de recherche aux deux
étoiles de ma vie : "Maman et Papa".

Je dédie ce travail à mon cher professeur Saâd
Rahmane.

Je dédie ce travail à ma chère amie Meriem
Bouafia.

Soumaya

Remerciements

Nous remercions en premier lieu DIEU le tout puissant, qui nous a donné le courage et la force d'achever notre travail. Sans sa miséricorde ce travail n'aurait pas vu le jour. C'est à lui que revient notre plus grand éloge, pour la santé et la patience qu'il nous a accordé durant toutes nos années d'études.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Pédagogique de Physique de l'Université Mohamed Khider de Biskra et le Laboratoire de Physique Photonique et Nanomatériaux Multifonctionnels (LPPNM). Nous tenons à remercier Madame Malika Nouadji Chef du département des Sciences de la Matière de l'Université de Biskra. Nous adressons nos remerciements à Monsieur Mohamed Toufik Soltani Directeur du LPPNM.

Nous adressons nos sincères remerciements et notre appréciation chaleureuse à notre encadreur Mademoiselle Souad Hachani, Maitre de conférence "B" à l'Université de Biskra pour tous les conseils et les informations précieuses qui ont contribué à enrichir notre travail de mémoire dans ses divers aspects. Que Dieu la récompense avec le meilleur.

Nous tenons à remercier les membres du jury : Mesdames Bariza Boudour et Nawel Benyahia pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous remercions tous les responsables de la salle des fours du département de Génie Mécanique.

Table des matières

Introduction générale..... 1

Chapitre I: Etude Bibliographique

I.1. La luminescence et les matériaux luminescents 4

I.2. Les ions lanthanides 6

I.2.1. Spectroscopie des ions lanthanides 6

I.2.1.a. Les transitions intra-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ 9

I.2.1.b. Les transitions inter-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ 10

I.2.2. Les interaction entre les ions lanthanides 12

I.2.2.a. Le transfert d'énergie 12

I.2.2.b. La relaxation croisée 14

I.2.2.c. Quenching par concentration 14

I.3. Le Quantum Cutting et le rendement quantique supérieur à 1 15

I.4. Applications de la Photoluminescence 15

I.5. Échantillons étudiés 18

I.6. Spectroscopie des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} 19

I.6.1. Spectroscopie de l'ion Gd^{3+} 19

I.6.2. Spectroscopie de l'ion Tb^{3+} 21

I.7. Caractéristiques structurales de LaP_3O_9 22

Bibliographie du chapitre I..... 25

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Méthode de calcination des ultraphosphates	27
II.1.1. Élaboration des ultraphosphates	27
III.1.2. Préparation des polyphosphates	28
II.2. Caractérisation structurale	29
II.2.1. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)	29
II.3. Spectroscopie de Photoluminescence	33
II.3.1. Principe	33
II.3.2. Description du spectromètre	34
II.3.3. Spectres d'excitation et d'émission	37
II.3.3.a. Spectre d'excitation	37
II.3.3.b. Spectre d'émission	37
Bibliographie du chapitre II	39

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Caractérisation des polyphosphates de lanthane	40
III.1.1. Travaux antérieurs	40
III.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge en ATR	40
III.2. Étude de la photoluminescence	47
III.2.1. Travaux antérieurs	47
III.2.2. $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+} 4\text{mol}\%$	48
III.2.3. $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}^{3+} 8\text{mol}\%$	49
III.3. Transfert d'énergie dans $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+} x \text{ mol}\%$, $\text{Tb}^{3+} 2x \text{ mol}\%$	53
III.4. Quenching de la luminescence	59
Bibliographie du chapitre III	61
Conclusion générale	63

Table des matières

Annexe A.....	65
Résumé.....	69

Table des figures

I.1 : Photoluminescence d'un cristal dopé	4
I.2 : (a) Fluorescence du sulfate de terbium et (b) Différents phosphores sous excitation	5
I.3 : Position des Ln dans le tableau Périodique	6
I.4: Eclatement des niveaux d'énergie des ions TR dans une matrice cristalline	8
I.5: Diagramme de Dieke de la configuration $4f^n$ pour les ions de TR^{3+} dans la matrice $LaCl_3$	9
I.6 : Modèle des courbes de configuration, sans décalage	11
I.7 : Modèle des courbes de configuration, dans le cas d'un décalage	11
I.8. Mécanisme de luminescence montrant le transfert d'énergie.....	12
I.9 : Transfert d'énergie.....	13
I.10 : Transfert par relaxation croisée résonante dans le cas $S=A$	14
I.11 : Lampes fluorescente	16
I.12 : Schéma d'un écran Plasma	17
I.13 : Diagrammes des niveaux d'énergie de la paire d'ions (Gd^{3+} , Tb^{3+}) pour la réalisation du QC	19
I.14 : Représentation schématique des processus de luminescence et relaxation croisée de l'ion Tb^{3+}	21
I.15 : (a) l'arrangement des dodécaèdres LaO_8 et (b) l'arrangement des tétraèdres PO_4 selon les dimensions de la maille LaP_3O_9	23
I.16 : Représentation en 3D d'une maille LaP_3O_9	24
II.1 : Étuve HERAUS.....	28
II.2: Four Nabertherm	29
II.3 : Spectromètre Perkin Elmer FTIR Spectrum Two	31
II.4 : Principe de la transmission.....	31

II.5 : Schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR.....	32
II.6 : Mise en place de l'échantillon.....	33
II.7 : Spectrofluoromètre FluoroMax-4.....	34
II.8 : Schéma optique du FluoroMax-4.....	35
II.9 : Porte échantillon de type J1933.....	36
II.10 : Courbe de correction	36
II.11 : Filtres optiques de type "J1939 Cut-On"	36
III.1 : Les modes d'élongation symétrique (a) & (b) et (c) antisymétrique	41
III.2 : Les modes de déformation	41
III.3 : Spectres FTIR de LaP_3O_9 mono-dopés et co-dopés par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} après 2T.T ..	43
III.4 : Spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopés et co-dopés par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} après 1T.T.	45
III.5 : Spectres FTIR de LaP_3O_9 mono-dopés et co-dopés par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} après 2T.T...	46
III.6 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+}4\%$ pour voir l'émission à 309 nm sans filtre.....	48
III.7 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+} 4\%$ sous excitation à 272 nm sans filtre.....	49
III.8 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}^{3+} 6\%$ pour voir l'émission à 545 nm.....	50
III.9 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}^{3+} 6\%$ sous excitation à 377 nm	52
III.10 : Spectres d'excitation de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}^{3+}8\%$ et $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+}4\%, \text{Tb}^{3+}8\%$ pour voir l'émission à 545 nm	54
III.11 : Spectres d'émission de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}^{3+}8\%$ et $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+}4\%, \text{Tb}^{3+}8\%$ sous excitation à 271 nm.....	55
III.12 : Spectres d'émission de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}^{3+}8\%$ et $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+}4\%, \text{Tb}^{3+}8\%$ sous excitation à 271 nm, sans filtre	56
III.13 : Spectres d'excitation de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}^{3+}10\%$ et $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+}5\%, \text{Tb}^{3+}10\%$ pour voir l'émission à 545 nm	57
III.14 : Diagramme des niveaux d'énergie de Gd^{3+} et Tb^{3+} dans LaP_3O_9	58
III.15 : Spectres d'émission de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+}5\%, \text{Tb}^{3+}10\%$ sous excitation à 272 nm.....	58
III.16 : Spectres d'émission de LaP_3O_9 mono-dopés et co-dopée par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} sous excitation à 377 nm	59

Liste des tableaux

I.1 : Configuration électronique de terres rares trivalentes	7
I.2 : Les niveaux d'énergie de l'ion Gd^{3+}	20
I.3 : Les niveaux d'énergie des l'ion Tb^{3+}	22
I.4 : Les caractéristiques structurales de LaP_3O_9	23
III.1: Les modes de vibrations caractéristiques de $LaP_3O_9:Gd^{3+}4\%$	44
III.2 : Les niveaux d'énergie de l'ion Tb^{3+} dans LaP_3O_9	51
III.3 : La nature et la couleur des transitions ${}^5D_{3,4} \rightarrow {}^7F_J$ de l'ion Tb^{3+} dans LaP_3O_9	52

Introduction générale

Les composés inorganiques dopés par les ions lanthanides trivalents constituent une classe intéressante de matériaux luminescents. Ils sont étudiés depuis de nombreuses années et jusqu'aujourd'hui en raison de leurs applications multiples et variées. En particulier, les transitions intra-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ qui sont utilisées dans des dispositifs comme: les lampes fluorescentes, les tubes cathodiques, les écrans plats à décharge plasma (PDP) et les lasers [1-2].

En ce qui concerne le domaine de l'éclairage, de nombreuses études sont menées actuellement dans le but de supprimer le mercure 'nocif pour l'environnement' utilisé comme source de photons UV (254 nm, voir annexe A) et le remplacer par un autre gaz rare comme le xénon émetteur de l'Ultraviolets du Vide (VUV, $\lambda < 200$ nm, annexe A). Le remplacement du mercure par le xénon nécessite donc le changement du luminophore qui réalise la conversion UV-visible en un nouveau luminophore pour la conversion VUV-visible d'une part, et d'autre part augmenter le rendement énergétique de la décharge dans le Xe qui est plus faible que celui de la décharge dans les vapeurs de mercure. Donc il faut chercher un nouveau luminophore pour la conversion VUV-visible à rendement quantique supérieur à 100%! Ceci est possible en appliquant le 'quantum cutting, QC' [3-5].

Dans le domaine de la visualisation et en particulier en ce qui concerne les PDPs et les PDPs tridimensionnelles (3D) pour l'affichage de haute qualité. Les matériaux luminescents sont excités dans le VUV. Cette technologie, intéressante pour réaliser des panneaux de grande dimension, exige cependant la mise au point de nouveaux QC luminophores [5].

Donc, le QC joue un rôle important dans l'augmentation du rendement des luminophores. Ce processus est basé sur le transfert d'énergie et la relaxation croisée entre les ions terres rares. Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans le cadre de recherche de nouveaux luminophores verts à rendement quantique supérieur à 100% sous excitation VUV pour les lampes fluorescentes sans mercure et les PDPs et les PDPs-3D. Notre but est multiple : l'étude de la photoluminescence de LaP_3O_9 mono-dopés et co-dopés par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} , prouver le transfert d'énergie entre ces deux ions en fonction de la concentration et vérifier le quenching de la fluorescence.

Les matrices phosphatées, lorsqu'elles sont dopées par des ions de terres rares, répondent favorablement aux conditions requises pour être employées en éclairage et visualisation. Nous sommes intéressés par le QC dans le modèle (Gd^{3+} , Tb^{3+}) à cause de la fluorescence verte de l'ion terbium trivalent et la sélection de LaP_3O_9 est liée à ses propriétés physico-chimiques intéressantes [5-6].

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

- **Le premier chapitre "Étude bibliographique"** concerne la bibliographie consultées sur les ions lanthanides (définition, propriétés, transitions électroniques, applications, ...), la spectroscopie de Gd^{3+} et Tb^{3+} , les caractéristiques structurales des polyphosphates, ...
- **Le deuxième chapitre "Techniques expérimentales"** regroupe le travail expérimental réalisé : les étapes de préparation des échantillons, description des dispositifs utilisés pour la caractérisation et la photoluminescence.
- **Le troisième chapitre "Résultats et Discussion"** expose les spectres FTIR, les spectres d'excitation et d'émission, l'analyse, la comparaison et la discussion des résultats.

Enfin un bilan des travaux réalisés sera présenté dans la conclusion générale de ce mémoire.

Bibliographie de l'introduction générale

- [1] L.Guebous, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, Algérie
- [2] S. Hachani, L. Guebous, Journal of fluorescence 29 (2019) 665-672.
- [3] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009
- [4] S.K. Omanwar, S.R. Jaiswal, N.S. Sawala et al., Materials Discovery 7 (2017) 15–20.
- [5] I. Bouaziz et M. Benbrika, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2020
- [6] A. Mbarek, Thèse en Cotutelle, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, France et Université de Sfax, Tunisie, 2009

Chapitre I
Étude bibliographique

I.1. La luminescence et les matériaux luminescents

On désigne par luminescence toute émission lumineuse visible, UV ou IR, qui résulte de la relaxation radiative d'états excités et dont l'excitation n'est pas d'origine thermique. Il existe une multitude de processus d'excitation pour provoquer la luminescence. De plus à chaque type d'excitation correspond une dénomination particulière de la luminescence. Par exemple on désigne par photoluminescence l'émission lumineuse après l'excitation par des photons (RX, UV, visible, IR) comme le montre la figure I.1. Les autres types d'excitation sont [1] :

- Le bombardement électronique : Cathodoluminescence,
- Des radiations nucléaires α , β , γ : Radioluminescence,
- Champ électrique ou injection : Electroluminescence,
- Contraintes mécaniques : Triboluminescence,
- Réactions chimiques : Chimie- ou bioluminescence,
- Ondes acoustiques : Sonoluminescence.

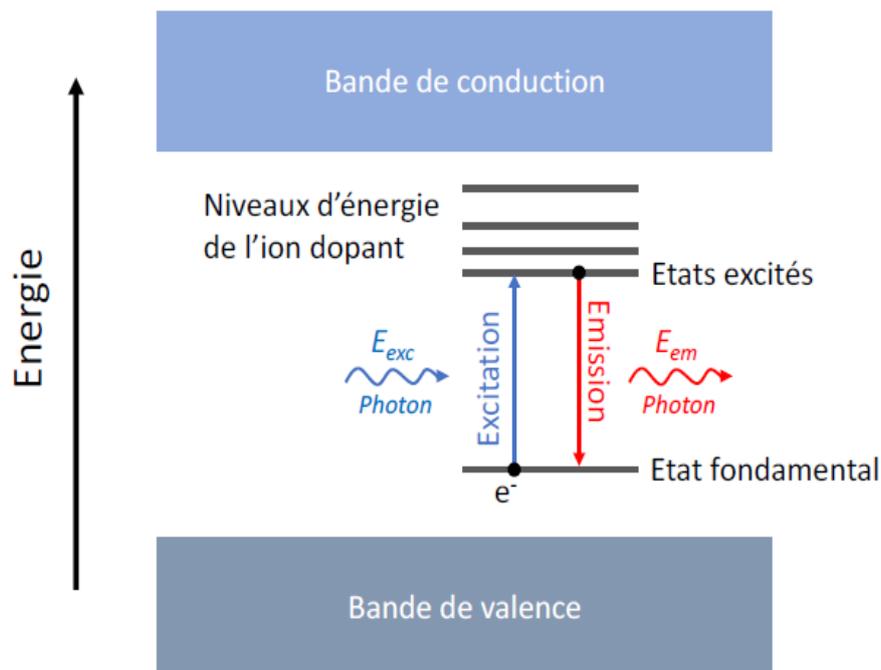


Figure I.1 : Photoluminescence d'un cristal dopé [2].

La fluorescence et la phosphorescence sont deux cas particuliers de la photoluminescence. La fluorescence désigne une émission rapide qui dure 10^{-8} s or que la phosphorescence est une émission lumineuse qui dure longtemps après que l'excitation qui est à sa source soit arrêtée.

Les matériaux luminescents exposent la luminescence (figure I.2). On les trouve presque partout pour leur application en éclairage dans les tubes fluorescents ou à la visualisation des écrans de télévision à celle des écrans de nouveaux calculateurs. Ils sont utilisés sous forme polycristalline, monocristalline ou vitreuse que l'on appelle soit des phosphores ou des luminophores. Un matériau luminescent est constitué d'une matrice hôte (fluorure, borate, phosphate, ...) dopée par quelque pourcentage des ions de transition ou des ions lanthanides lors de la synthèse. La luminescence est issue de ces dopants que l'on appelle aussi centres luminescents [3].

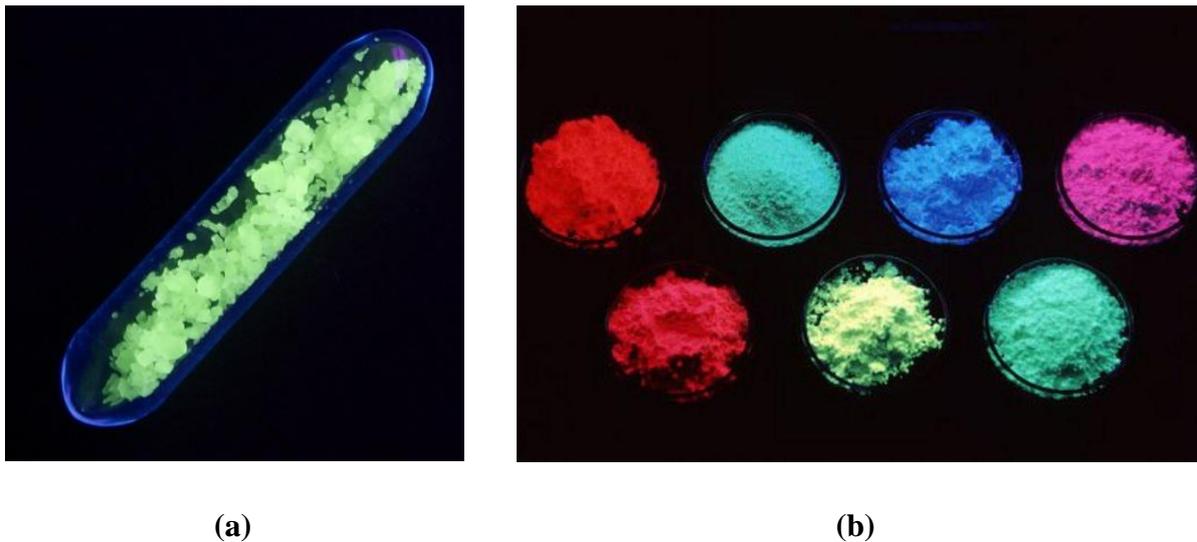


Figure I.2: (a) Fluorescence du sulfate de terbium [4] et (b) Différents phosphores sous excitation [5].

Ces matériaux connaissent un essor remarquable pour leur utilisation croissante soit comme milieu laser à solide soit comme scintillateurs dans des domaines aussi variés que la physique nucléaire de haute énergie, la tomographie avec le développement des scanners ou dans un avenir proche comme concentrateurs solaires [3].

I.2. Les ions lanthanides

Les éléments chimiques du tableau périodique qui possèdent un nombre atomique situé entre 57 (La) et 71 (Lu) sont appelés « terres rares » ou « lanthanides » (Ln), par conséquent leurs électrons externes se trouvent sur la couche 4f. Leur position dans le tableau périodique est présentée par la figure I.3. Ces derniers ne jouent pas un rôle important dans les réactions chimiques entre l'ion Ln et le ligand à cause de leur faible interaction avec l'environnement de l'effet d'écran dû aux électrons des couches 5S et 5P, mais leur importance se rapporte aux transitions intra-configurationnelle $4f^n \rightarrow 4f^n$ qui donnent lieu à un spectre optique de raies fines vu pour la première fois en 1908 [6].

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

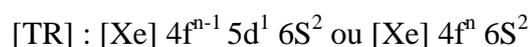
Legend:
 activator elements (green)
 plasma elements (yellow)
 host lattice elements (blue)

Lanthanides: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

Figure I.3 : Position des Ln dans le tableau Périodique [7].

I.2.1. Spectroscopie des ions lanthanides

La configuration électronique fondamentale des TR s'écrit :



$$\text{Avec : } 1 \leq n \leq 14$$

À base de la configuration électronique de l'xénon suivante :



En règle générale, l'ionisation des atomes de TR produit des ions trivalents. Mais il y a certains ions qui existent au degré +2 comme l'euporium, ou au degré +4 comme le cérium. L'état trivalent reste le plus stable. La configuration électronique de tous les TR³⁺ est présentée dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Configuration électronique de terres rares trivalentes [8].

Numéro atomique	Ion de terre rare trivalent	Nombre d'électrons 4f	Configuration électronique
57	Lanthane, La ⁺³	0	[Xe] 4f ⁰
58	Cérium, Ce ⁺³	1	[Xe] 4f ¹
59	Praséodyme, Pr ⁺³	2	[Xe] 4f ²
60	Néodyme, Nd ⁺³	3	[Xe] 4f ³
61	Promethium, Pm ⁺³	4	[Xe] 4f ⁴
62	Samarium, Sm ⁺³	5	[Xe] 4f ⁵
63	Euporium, Eu ⁺³	6	[Xe] 4f ⁶
64	Gadolinium, Gd ⁺³	7	[Xe] 4f ⁷
65	Terbium, Tb ⁺³	8	[Xe] 4f ⁸
66	Dysprosium, Dy ⁺³	9	[Xe] 4f ⁹
67	Holmium, Ho ⁺³	10	[Xe] 4f ¹⁰
68	Erbium, Er ⁺³	11	[Xe] 4f ¹¹
69	Thulium, Tm ⁺³	12	[Xe] 4f ¹²
70	Ytterbium, Yb ⁺³	13	[Xe] 4f ¹³
71	Lutécium, Lu ⁺³	14	[Xe] 4f ¹⁴

* **Termes spectroscopiques, Diagramme d'énergie des terres rares**

Les niveaux d'énergie de la configuration 4fⁿ des ions Ln sont dégénérés en $\frac{14!}{n!(14-n)!}$ micro états. Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet de diverses perturbations à l'énergie de perturbation, voir la figure I.4.

* **La répulsion coulombienne** provoquant un éclatement des niveaux d'énergie conduit aux termes ^{2S+1}L de l'ion libre qui sont dégénérés chacun $(2S+1)(2L+1)$ fois. L'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre deux termes successifs est de 10^4 cm^{-1} .

* **Le couplage spin-orbite** éclate ces termes en les décomposant en multiplets $^{2S+1}L_J$. L'ordre de grandeur de l'éclatement est de 10^3 cm^{-1} .

* **L'effet du champ cristallin** de l'ordre de 10^2 cm^{-1} , sur ces multiplets et qu'il les divise en sous niveaux Stark et peut partiellement ou totalement lever la dégénérescence de chaque multiplet $^{2S+1}L_J$ selon la symétrie du champ cristallin. Si J est entier, il y aura au maximum $2J+1$ sous niveaux Stark, si J est demi-entier, il y aura au plus $J+1/2$ sous niveau [9]. Dieke et Crosswhite ont observé et déterminé expérimentalement les niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$, figure I.5.

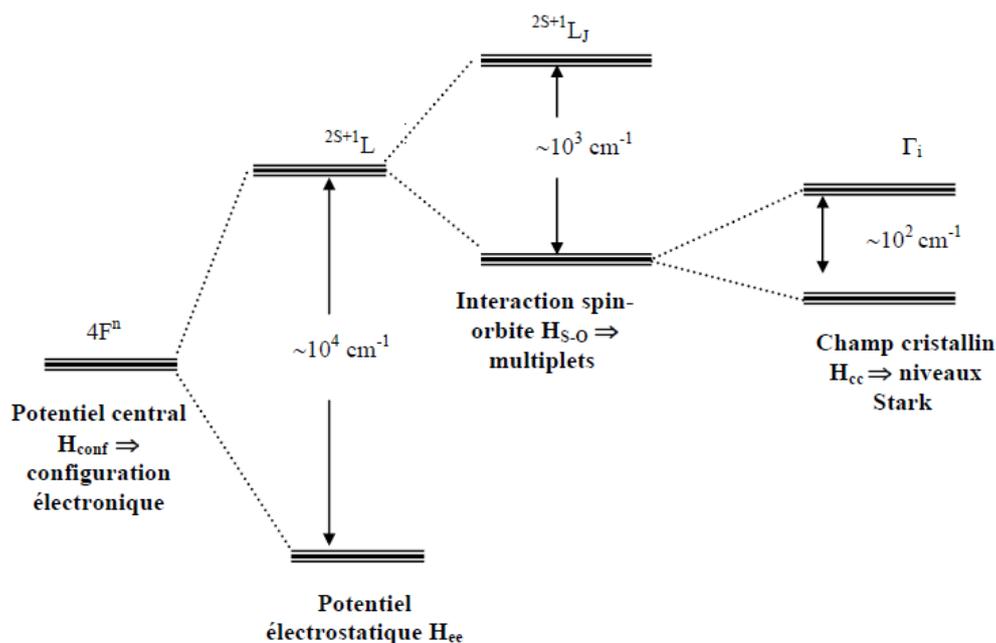


Figure I.4: Eclatement des niveaux d'énergie des ions TR dans une matrice cristalline sous l'effet des différentes interactions [8].

électrique. Dans ce cas, elles sont appelées transitions dipolaires électriques "forcées". Les règles de sélection se résument comme suit :

- ✓ Une transition est dipolaire magnétique (TDM) si elle obéit à la règle :

$$\Delta S = 0,$$

$$\Delta L = 0,$$

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ mais les transitions } J=0 \leftrightarrow J'=0 \text{ sont interdites}$$

- ✓ Une transition est dipolaire électrique (TDE) si elle obéit à la règle :

$$|\Delta S| = 0,$$

$$|\Delta L| \leq 6,$$

$$|\Delta J| \leq 6, \text{ si } J=0 \text{ ou } J'=0 \text{ (le cas de } \text{Eu}^{3+}) \text{ alors } |\Delta J| = 2, 4, 6$$

Les spectres optiques des ions TR dans les solides correspondent à des transitions électroniques à l'intérieur de la couche 4f. Ils sont caractérisés par des raies fines (figure I.6) dans le domaine IR, VIS et UV et la position de ces raies d'absorption ou d'émission varie peu d'une matrice à l'autre [6,8-9].

1.2.1.b. Les transitions inter-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$

Le plus souvent dans les domaines UV et VUV, des transitions faisant intervenir la première configuration excitée $4f^{n-1}5d$ des ions Ln^{3+} peuvent être observées. Ces transitions inter-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ sont autorisées à l'ordre dipolaire électrique au niveau de l'ion libre. Dans la configuration excitée de l'ion Ln^{3+} , l'électron se trouve dans la couche électronique externe 5d ressent fortement l'effet du champ cristallin. Par conséquent, les états de la configuration $4f^{n-1}5d$ sont fortement couplés avec la matrice; leurs positions en énergie varient beaucoup d'un cristal à un autre et les transitions $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ ont un caractère vibronique prononcé [6,10]. Les spectres d'absorption et d'émission associés à ces transitions se présentent alors sous la forme de bandes larges comme le montre la figure I.7.

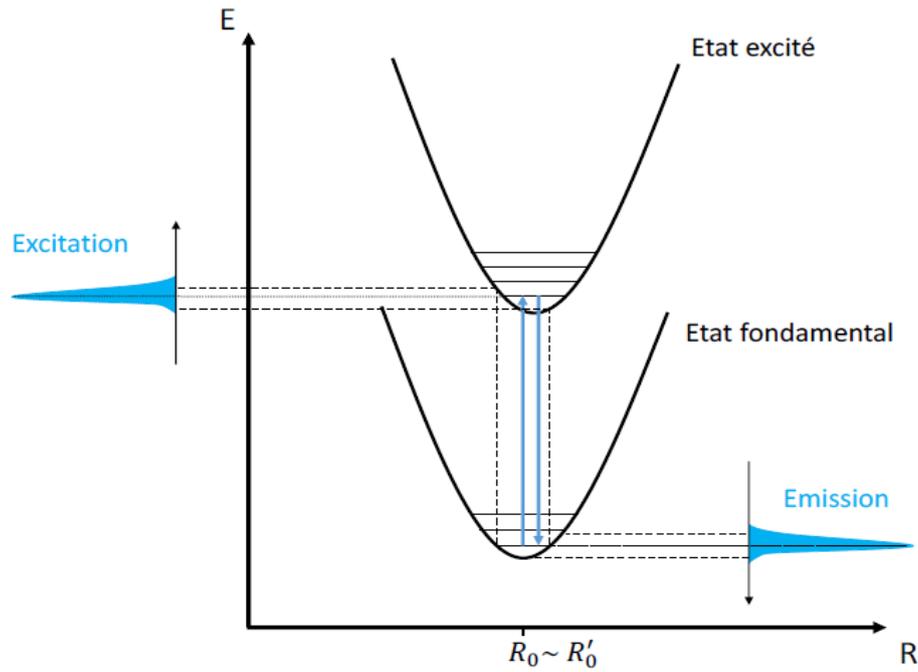


Figure I.6 : Modèle des courbes de configuration, sans décalage, entre les positions d'équilibre de l'état fondamental et de l'état excité [2].

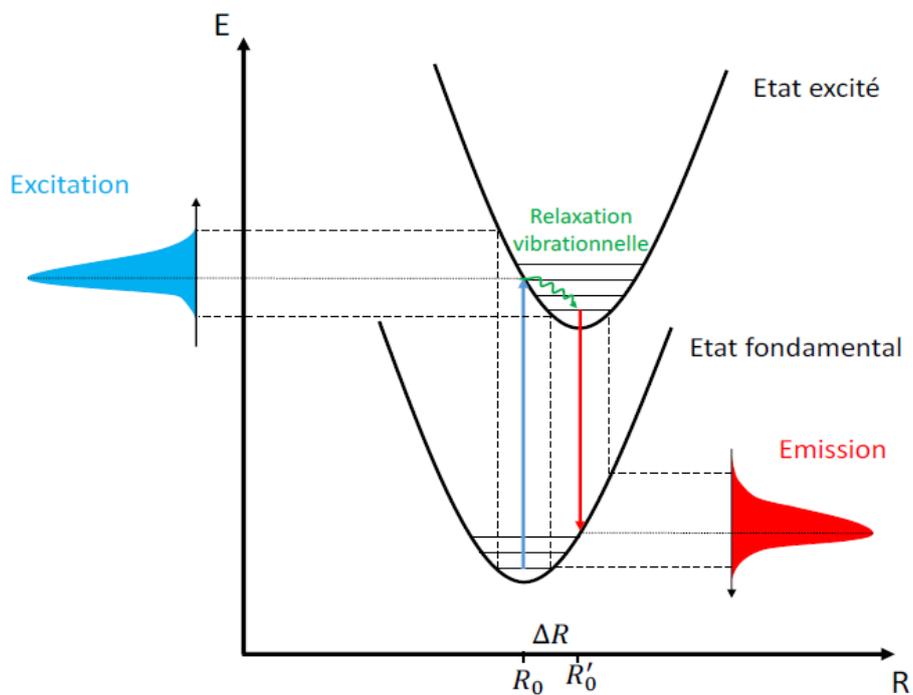


Figure I.7 : Modèle des courbes de configuration, dans le cas d'un décalage entre les positions d'équilibre de l'état fondamental et de l'état excité [2].

I.2.2. Les interaction entre les ions lanthanides

Les interactions entre les ions lanthanides sont provoquées quand les distances entre ces ions diminuent à cause de leur concentration élevée. Généralement, le phénomène interaction ion-ion (mono-dopage ou co-dopage) se produit lorsque la distance moyenne des deux ions atteint quelque 2 nm, lorsque la concentration des ions atteint quelque 10^{27} m^{-3} [11].

I.2.2.a. Le transfert d'énergie

La condition essentielle pour que des transferts d'énergie se produisent, est qu'il existe une quasi-résonance entre un couple de niveaux d'un ion dit sensibilisateur ou donneur (S) et un couple de niveaux d'un ion voisin dit activateur ou accepteur (A). La figure I.8 représente schématiquement le mécanisme de luminescence montrant le transfert d'énergie :

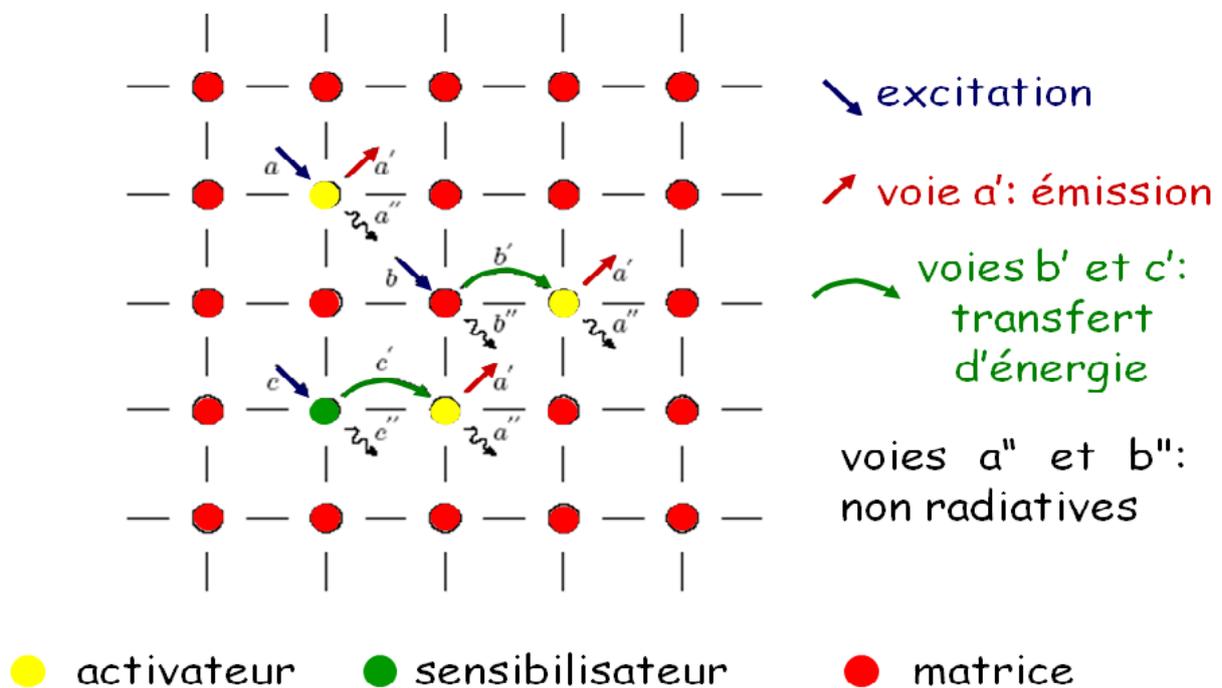


Figure I.8 : Mécanisme de luminescence montrant le transfert d'énergie [12].

Le transfert d'énergie entre deux ou plusieurs ions du réseau cristallin jouent un rôle considérable sur l'ensemble des phénomènes de luminescence même lorsque le dopant a été introduit en petite quantité. Ils sont maintenant mis à profit dans de nombreux luminophores pour l'éclairage (transfert $Ce^{3+} \rightarrow Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ par exemple) et dans les lasers à solide (transfert $Cr^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ dans le grenat $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$) [3]. On distingue 3 types de transfert :

- a) Transfert résonnant radiatif, il y a absorption de A du photon émit par S c.à.d. un photon réel est émis par S et absorbé ensuite par A. Expérimentalement on observe une modification du profil du spectre d'émission de S en présence de A (figure I.9.a).
- b) Transfert résonnant non radiatif, où l'échange d'une même énergie se fait sans émission photon. Il y a interaction multipolaires dipôle-dipôle, dipôle-quadripôle, quadripôle-quadripôle ou interaction d'échange aux courtes distances. Ce sont les profils des déclin de fluorescence de S en présence de plusieurs concentrations en A qui peuvent aider à connaître la nature exacte des interactions multipolaires (figure I.9.b).
- c) Transfert non résonnant non radiatif, où l'échange se fait généralement avec l'émission de plusieurs phonons qui compensent la non résonance (figure I.9.c) [3,11].

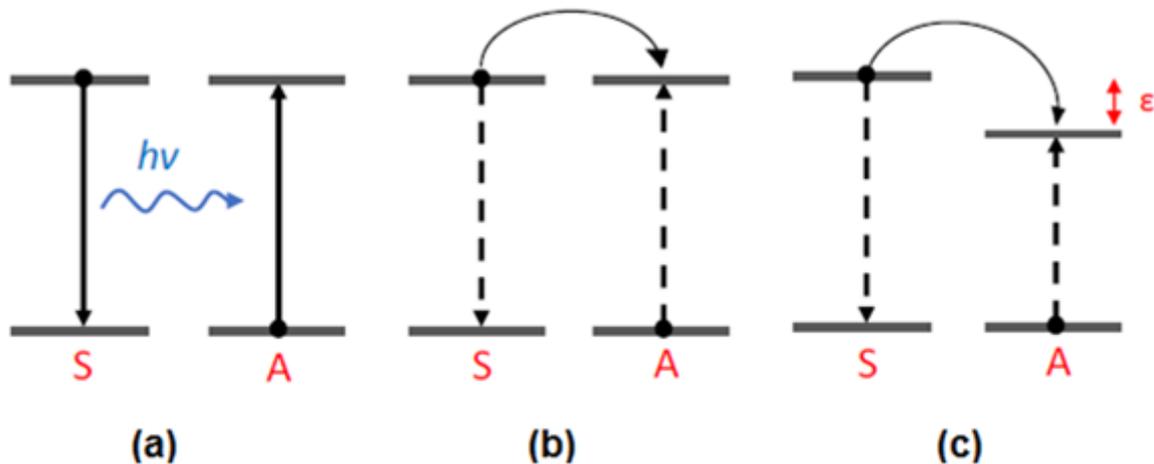


Figure I.9 : Transfert d'énergie, (a) résonnant radiatif, (b) résonnant non radiatif et (c) non résonnant non radiatif [2].

I.2.2.b. La relaxation croisée

Il existe deux types de relaxation croisée résonante et non résonante. Le processus de relaxation croisée résonante se produit lorsque le sensibilisateur S est suffisamment proche de l'activateur A. L'ion S se désexcite de l'état excité vers l'état intermédiaire et transfère par conséquent une partie de son énergie à l'ion A qui va se trouver dans un état excité. Cette relaxation est résonante car le taux de transfert d'énergie échangé est le même et lorsque le taux de l'énergie est différent la relaxation est non résonante [6]. On peut conclure que dans le cas de $S=A$ la relaxation croisée peut se produire (figure I.10).

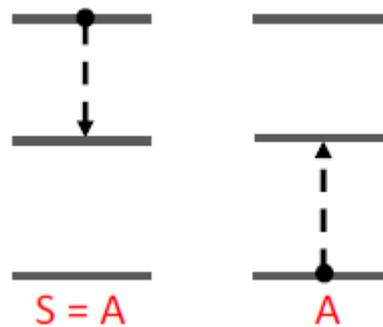


Figure I.10 : Transfert par relaxation croisée résonante dans le cas $S=A$ [2].

I.2.2.c. Quenching par concentration

Quand la concentration des dopants augmente, la fluorescence augmente mais après une concentration limite, on remarque que la fluorescence commence à diminuer. Ce phénomène est appelé « Quenching par concentration ». Quenching est un mot en anglais qui signifie extinction d'où quenching par concentration est l'extinction par concentration. Il indique la diminution de la luminescence ou son annulation à cause de l'augmentation de la concentration au delà d'une valeur limite. Quand la concentration en ion dopants du même type (ou co-dopage) augmente, la distance entre ces ions diminue et les interactions entre eux (transfert d'énergie ou relaxation croisée) peuvent se produire. En particulier, les phénomènes de relaxation croisée. On note que la probabilité que l'énergie d'excitation soit piégée par un état électronique non-luminescent (issu des défauts du matériau par exemple) augmente. Les ions TR sont connus par le quenching par concentration et pour l'empêcher de ce produire, il faut chercher la concentration limite [13].

1.3. Le Quantum Cutting et le rendement quantique supérieur à 1

Le quantum cutting (QC) est un processus qui permet d'avoir un rendement quantique supérieur à 1. Il possède 3 types: le QC utilisant l'absorption de la matrice, l'émission en cascade sur un seul ion et le QC utilisant 2 types d'ions luminescent. Le 2 derniers types de ce processus utilise les transferts d'énergie et les relaxation croisées entre les ions TR.

Le rendement quantique est le rapport entre deux nombres de photons. En effet, les matériaux aux quels on s'intéresse sont excités par les photons, et en émettent lors de leur désexcitation. Il est donc intéressant de calculer le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés comme l'indique la relation (I.1). Un rendement quantique supérieur à 1 signifie que le matériau est capable d'émettre plus de photons qu'il n'en a absorbés [6,14].

$$\text{Le rendement quantique} = \frac{\text{Nombre de photon émis}}{\text{Nombre de photon absorbé}} \quad (\text{I.1})$$

1.4. Applications de la Photoluminescence

**** Les Lampes fluorescentes***

Les lampes fluorescentes font partie des lampes à décharge. Elles fonctionnent par décharge d'un courant électrique dans une atmosphère gazeuse, voir figure I.11. Les lampes fluorescentes utilisent de la vapeur de mercure sous basse pression. Lorsqu'on met le tube sous tension, des électrons sont émis par les deux électrodes de tungstène. Lors de leur trajet au travers du tube, ils entrent en collision avec les atomes de mercure. Il en résulte une libération d'énergie sous forme de rayonnement ultraviolet invisible. Ce rayonnement est absorbé par la couche fluorescente présente sur la face interne du tube et converti en rayonnement visible [15].

Puisque le mercure est nuisible pour l'environnement, son remplacement par un gaz noble comme l'Xe est nécessaire. En parallèle il faut remplacer la couche fluorescente (le luminophore) pour la conversion UV/Vis par un nouveau luminophore pour la conversion VUV/Vis car l'Xe émet le VUV. Il est à noter que le rendement de mercure (énergie émise par énergie absorbée) est supérieur à celui de l'Xe. Trouver des luminophores VUV de rendement supérieur à 1 est utile pour les tubes fluorescents propres [6].

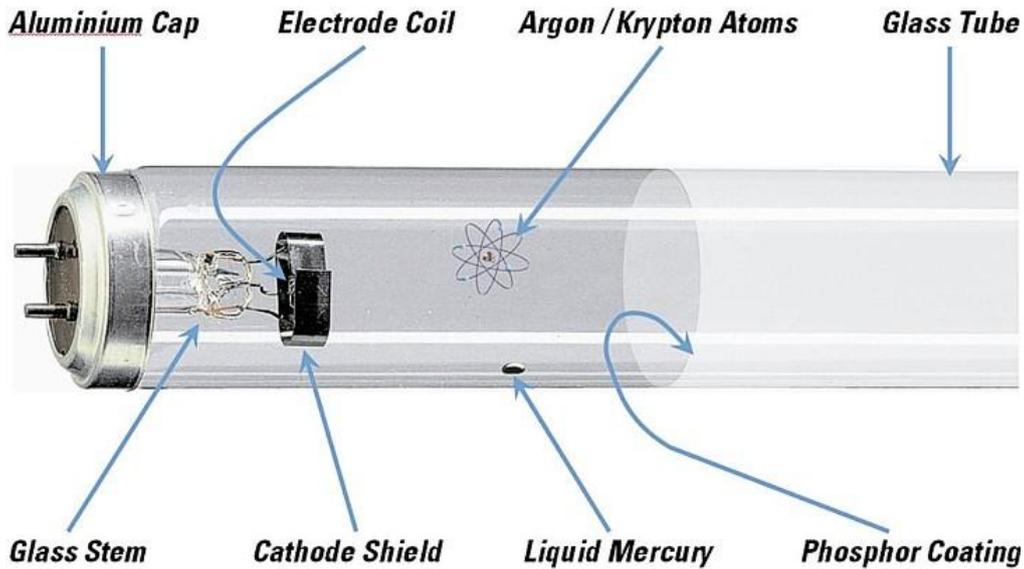


Figure I.11 : Lampes fluorescente [16].

* **La radiographie médicale**

Pour la radiographie médicale, les TR ont remplacé le tungstate de calcium CaWO_4 dans les écrans renforçateurs. Le film photosensible est placé entre deux écrans luminescents comportant des luminophores à base d'ions Tb^{3+} , Tm^{3+} , Nd^{3+} dans des matrices d'oxydes qui émettent une forte lumière sous l'influence des rayons X, ce qui diminue les temps d'exposition et réduit pour les patients la dose d'irradiation [17].

* **Les cellules solaires**

Les cellules solaires actuelles ont un rendement énergétique qui dépasse difficilement 20%. Une des raisons est leur faible efficacité pour des photons d'énergie très supérieure à l'énergie du gap du silicium. Ainsi une partie du spectre solaire n'est pas utilisée efficacement par la cellule. Puisque le gap du silicium est d'environ 1 eV (1240 nm), un luminophore de rendement quantique supérieur à 100% pourrait permettre de scinder les photons solaires UV et visibles, trop énergétiques, en photons d'énergie juste supérieure à celle du gap du silicium.

Les photons émis par un tel luminophore seraient ensuite absorbés et utilisés efficacement par la cellule photovoltaïque, augmentant considérablement le rendement [14].

* **Les écrans à Plasma**

Les écrans à plasma (PDP) fonctionnent de façon similaire aux tubes d'éclairage fluorescents. Ils utilisent l'électricité pour illuminer un gaz. Le gaz utilisé est un mélange de gaz nobles (argon 90% et xénon 10%). Pour qu'il émette de la lumière on lui applique un courant électrique qui le transforme en plasma, un fluide ionisé dont les atomes ont perdu un ou plusieurs de leurs électrons et ne sont plus électriquement neutres, alors que les électrons ainsi libérés forment un nuage autour. Le gaz est contenu dans les cellules, correspondant aux sous-pixels (luminophores), voir figure I.12. Chaque cellule est adressée par une électrode ligne et une électrode colonne ; en modulant la tension appliquée entre les électrodes et la fréquence de l'excitation, il est possible de définir l'intensité lumineuse (en pratique on utilise jusqu'à 256 valeurs) [19].

La lumière produite est VUV, et ce sont des luminophores respectivement rouges, verts et bleus, répartis sur les cellules, qui la convertissent en lumière colorée visible, ce qui permet d'obtenir des pixels (composés de trois cellules) de 16777216 couleurs (256^3) [19].

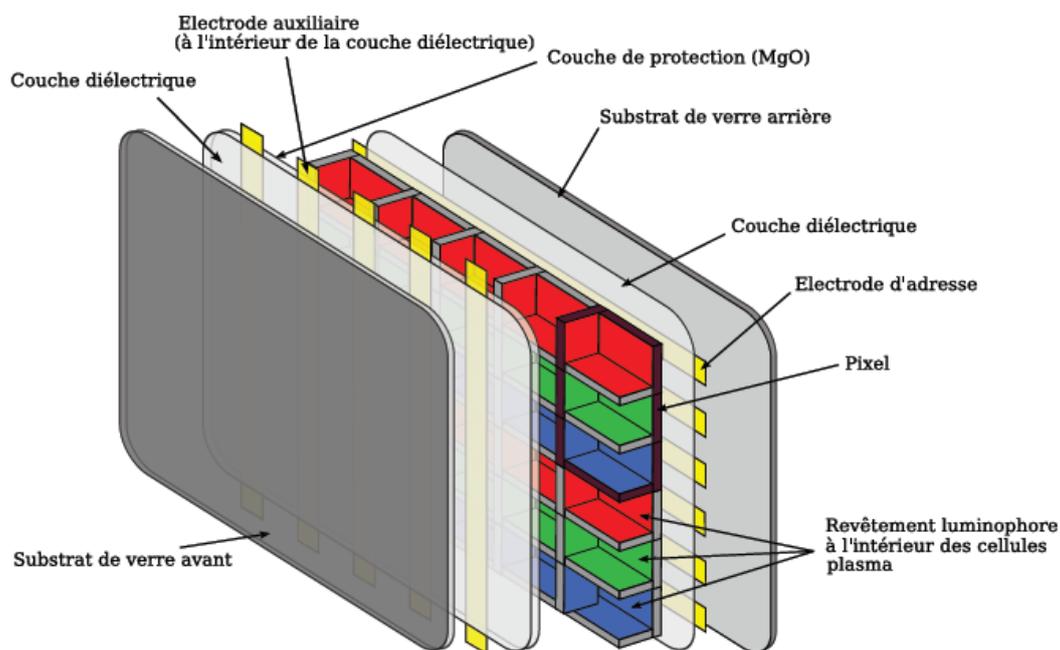


Figure I.12 : Schéma d'un écran Plasma [14].

À l'heure actuelle, les écrans plasma ont un rendement très faible. Comme il y a assez d'énergie dans un photon VUV pour créer au moins 2 photons visibles, il serait théoriquement possible de trouver des luminophores adaptés de rendement quantique supérieur à 100%. L'autre souci des luminophores des écrans plasma actuels est leur dégradation progressive sous irradiation VUV. Le luminophore bleu peut notamment perdre 50% de sa luminescence en 30000 heures de fonctionnement de l'écran, ce qui dénature complètement les couleurs, donc l'image. Donc il faut chercher de nouveaux QC luminophores, ayant un fort rendement et très stables sous excitation VUV. Ces luminophores seront utilisés dans les PDP et les PDP-3D [14].

1.5. Échantillons étudiés

Les échantillons considérés dans ce mémoire sont les polyphosphates de lanthane mono-dopés et co-dopés par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} : $LaP_3O_9 : Gd^{3+} x \text{ mol\%}$, $LaP_3O_9 : Tb^{3+} 2x \text{ mol\%}$ et $LaP_3O_9 : Gd^{3+} x \text{ mol\%}, Tb^{3+} 2x \text{ mol\%}$ avec $x = 4$ et 5 . On note que cette matrice a été déjà étudiée dans la référence [20] pour la concentration $x = 3$.

Le modèle QC dans la couleur verte utilisant la paire d'ion (Gd^{3+}, Tb^{3+}) a été étudié dans plusieurs matériaux avec un rendement quantique égal à 168% et 180% [21]. Dans le cadre de recherche des luminophores à rendement quantique supérieur à l'unité plus performants, nous avons décidé d'étudier le transfert d'énergie $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ dans LaP_3O_9 en fonction de la concentration et déterminer la concentration limite pour empêcher le quenching de ce produire (figure I.13.a). Le QC utilisant la paire d'ion (Gd^{3+}, Tb^{3+}) est présenté par la figure I.13.b, sous excitation UV le QC peut se produire en utilisant seulement l'ion Tb^{3+} et se produit aussi sous excitation VUV (figure I.13.c).

Les matériaux optiquement actifs doivent présenter un certain nombre de propriétés qui devront être adaptées aux applications souhaitées en éclairage et visualisation. Des travaux antérieurs [10,22] ont montrés que les matrices phosphatées, lorsqu'elles sont dopées par des ions de TR, répondent favorablement aux conditions requises pour être employées aux applications envisagés. La sélection de LaP_3O_9 est liée à ces propriétés physico-chimiques. C'est une matrice stœchiométrique, elle accepte une substitution totale de l'ion TR à l'ion neutre optiquement La^{3+} . La structure cristalline est constituée d'un assemblage de polyèdres

LaO₈ en chaîne qui permet un quenching à faible concentration. LaP₃O₉ est stable thermiquement jusqu'à 1100°C et absorbe dans le VUV [6].

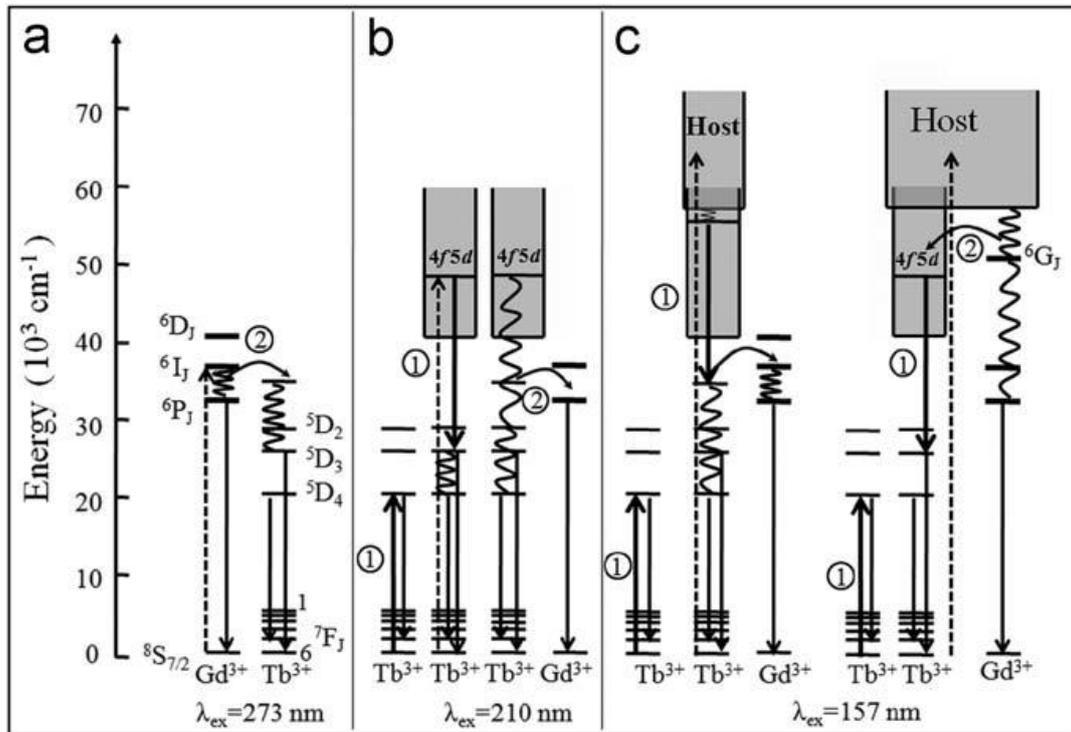


Figure I.13 : Diagrammes des niveaux d'énergie de la paire d'ions (Gd³⁺, Tb³⁺) pour la réalisation du QC. (a) le transfert d'énergie, (b) QC sous excitation UV et (c) QC sous excitation VUV. ① et ② représentent la relaxation croisée et le transfert d'énergie direct respectivement [23].

I.6. Spectroscopie des ions Gd³⁺ et Tb³⁺

I.6.1. Spectroscopie de l'ion Gd³⁺

La configuration électronique de cet ion qui possède 64 électrons est [Xe] 4f⁷5d¹6s², il peut être ionisé en Gd³⁺ : [Xe] 4f⁷, son état fondamental est : ⁸S_{7/2} et les niveaux émetteurs sont les niveaux ⁶P_J. Concernant la spectroscopie de cet ion, il possède des émissions dans l'UV et le VIS. L'excitation du niveau ⁶I_J ~ 271 nm est suivie par une relaxation vibrationnelle vers les niveaux émetteurs ⁶P_J. Sa transition principale ⁶P_{7/2} → ⁸S_{7/2} se situe

dans l'UV. Les positions des niveaux d'énergie de l'ion Gd^{3+} sont données par le tableau I.2 [6].

Tableau I.2 : Les niveaux d'énergie de l'ion Gd^{3+} . * niveaux émetteurs.

Niveaux	Position (nm)	Position (cm^{-1})	Référence
$^2D_{5/2}$	/	/	/
$^2D_{3/2}$	/	/	/
$^6D_{7/2}$	246.4	40587.4	[24]
$^6D_{1/2}$	/	/	/
$^6D_{9/2}$	252.8	39556.3	[24]
$^6I_{13/2}$	273.0	36624.1	∥
$^6I_{15/2}$	273.3	36589.2	∥
$^6I_{11/2}$	274.2	36472.0	∥
$^6I_{17/2}$	275.9	36246.4	∥
$^6I_{9/2}$	276.0	36195.0	∥
$^6I_{7/2}$	279.0	35849.6	∥
$^6P_{3/2}^*$	300.4	33289.0	∥
$^6P_{5/2}^*$	305.6	32717.5	∥
$^6P_{7/2}^*$	311.3	32120.2	∥
$^8S_{7/2}$	0.0	0.0	∥

I.6.2. Spectroscopie de l'ion Tb³⁺

La configuration électronique de Tb³⁺ est : [Xe] 4f⁸, ses états fondamentaux sont : ⁷F_J (J = 0-6) avec ⁷F₆ le niveau le plus bas et les niveaux émetteurs sont ⁵D₃ et ⁵D₄ situés respectivement à 26000 et 20500 cm⁻¹. Les transitions intra-configurationnelles 4f-4f de l'ion Tb³⁺ suscitent un grand intérêt depuis longtemps du fait des transitions observées dans le domaine visible. Une fois le terbium excité par l'UV dans un niveau supérieur au niveau ⁵D₃, une désexcitation non radiative vers le niveau ⁵D₃ se produit. Le niveau ⁵D₄ est rapidement peuplé par relaxation multi-phonons. On observe ensuite les émissions ⁵D₄ → ⁷F_J, la plus intense étant la transition ⁵D₄ → ⁷F₅ (dipolaire magnétique) située dans le vert. Les transitions ⁵D₃ → ⁷F_J peuvent être également observées. L'ion Tb³⁺ est connu par la relaxation croisée entre les transitions ⁵D₃ → ⁵D₄ et ⁷F₆ → ⁷F_{0,1}. Elle mène au quenching de la luminescence par concentration [10]. La figure I.14 illustre les transitions électroniques de Tb³⁺ et les positions des niveaux d'énergie de l'ion Tb³⁺ sont données par le tableau I.3.

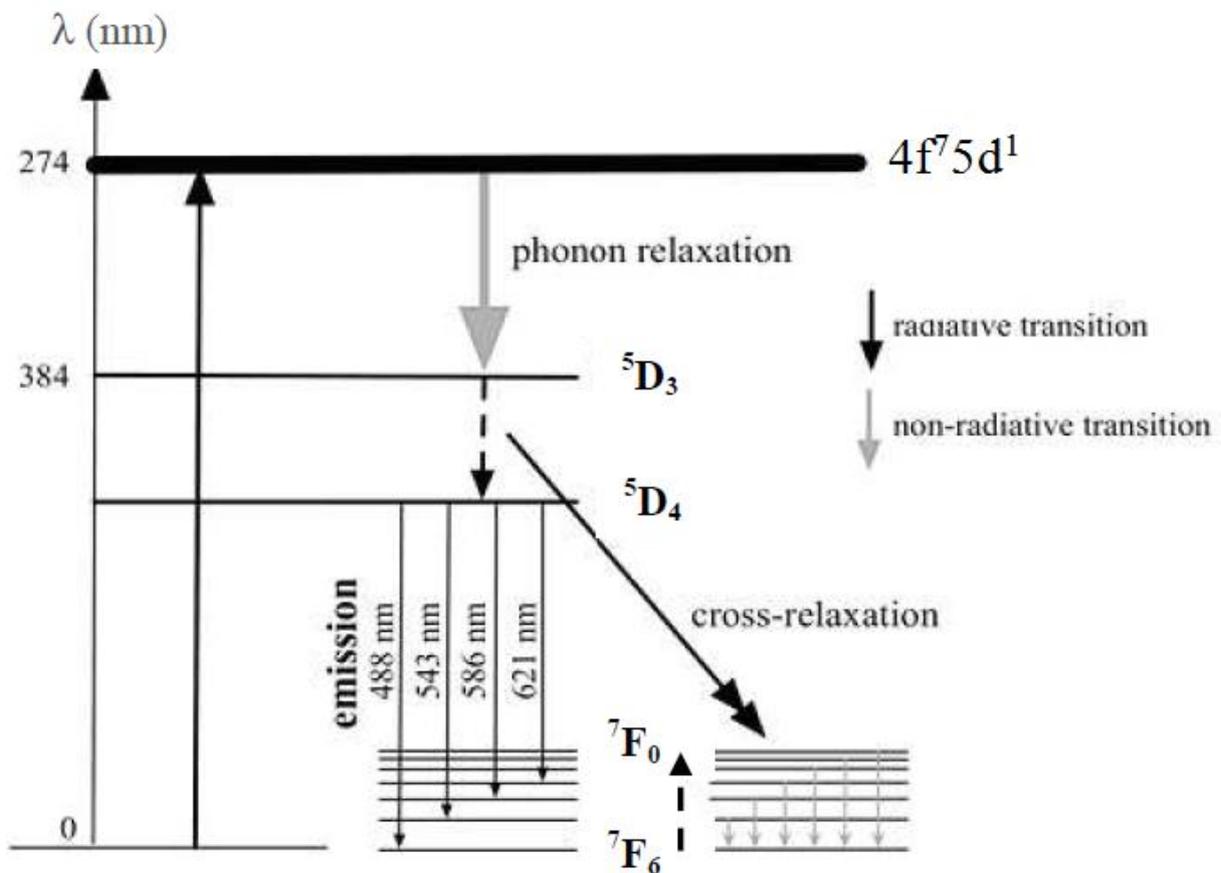


Figure I.14 : Représentation schématique des processus de luminescence et relaxation croisée de l'ion Tb³⁺ [10].

Tableau I.3 : Les niveaux d'énergie des l'ion Tb³⁺, * niveaux émetteurs.

Niveau	Position (nm)	Position (cm ⁻¹)	Référence
⁵ D ₂	308.9	32376.8	[24]
⁵ L ₁₀	369.4	27073.7	//
⁵ D ₃ *	380.6	26271.8	//
⁵ D ₄ *	488.3	20480.9	//
⁷ F ₀	1754.1	5700.9	//
⁷ F ₁	1830.2	5464.0	//
⁷ F ₂	1993.7	5015.9	//
⁷ F ₃	2297.4	4352.8	//
⁷ F ₄	2971.5	3365.3	//
⁷ F ₅	4712.8	2121.9	//
⁷ F ₆	102986.6	97.1	//

1.7. Caractéristiques structurales de LaP₃O₉

Les polyphosphates Ln(PO₃)₃ cristallisent dans deux formes différentes selon le rayon ionique des ions Ln³⁺. Ceux à grand rayon ioniques (La-Gd) possèdent une symétrie orthorhombique et les autres à petit rayon ionique (Gd-Lu, Y) cristallisent dans le système monoclinique. Ainsi le polyphosphate de lanthane La(PO₃)₃ cristallise dans la symétrie orthorhombique dans le groupe d'espace C222₁. Les paramètres de maille sont :

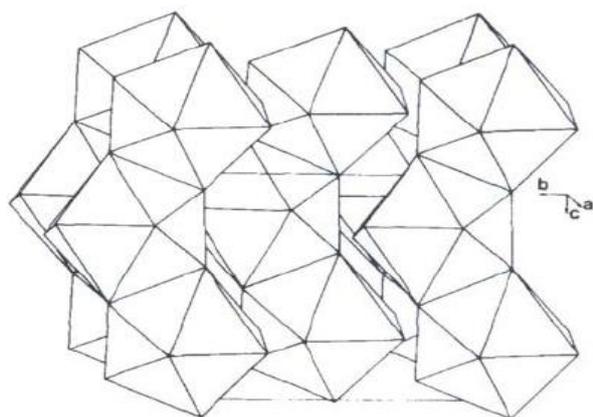
$$a = 11,303(4), b = 8,648(5), c = 7,397(3) \text{ \AA} \text{ et } Z = 4.$$

La structure de ce polyphosphate est constitué de polyèdres (dodécaèdre) LaO₈ s'unissent par des arêtes pour former des chaînes en zig-zag le long de l'axe c, et l'ion lanthane occupe un seul site cristallographique. On note que les dodécaèdres sont irréguliers est la distance La-O

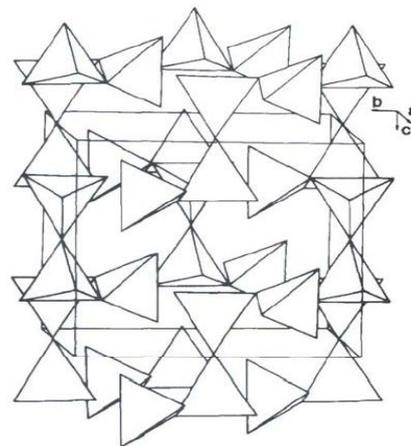
varie entre 2,415(4) Å et 2,749(4) Å, et la plus courte distance La-La est égale à 4,315(1) Å. L'ion phosphore occupe deux sites cristallographiques et forme deux types de tétraèdres PO₄, un tétraèdre symétrique par contre l'autre est antisymétrique [6,25]. Les caractéristiques structurales de LaP₃O₉ sont résumées dans le tableau I.4 et les figures I.15-I.16 représentent sa structure cristallographique.

Tableau I.4 : Les caractéristiques structurales de LaP₃O₉ [6].

Polyphosphate LaP ₃ O ₉	Assemblage des tétraèdres (PO ₄)	Nombre de site de la TR	Coordinance n	Polyèdre de coordination de la TR	Assemblage des polyèdres LaO ₈
LnP ₃ O ₉ Orthorhombique (Ln = La-Gd)	Chaînes	1	8	Dodécaèdre	Chaînes



(a)



(b)

Figure I.15 : (a) l'arrangement des dodécaèdres LaO₈ [26] et (b) l'arrangement des tétraèdres PO₄ [25] selon les dimensions de la maille LaP₃O₉.

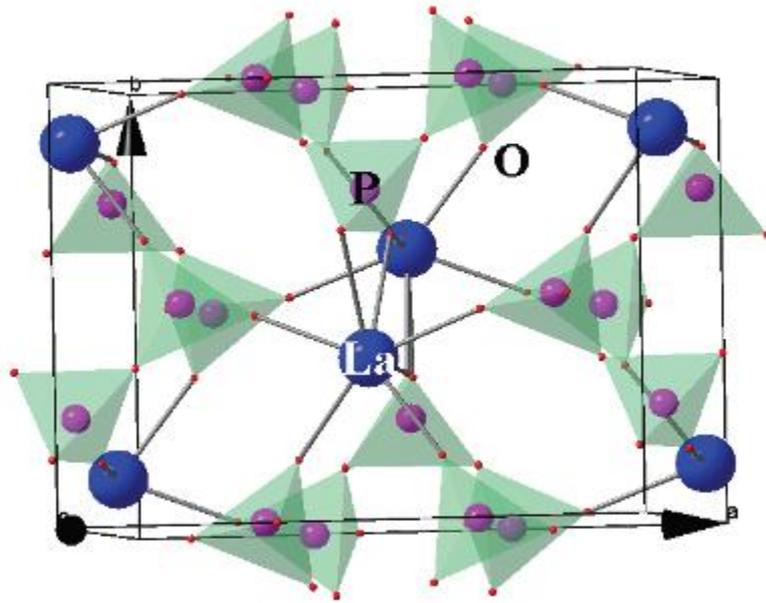


Figure I.16 : Représentation en 3D d'une maille LaP_3O_9 [26].

Bibliographie du chapitre I

- [1] M. A. Hassairi, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal, France, 2015
- [2] E. L. de Rohello, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, 2020
- [3] G. Boulon, Revue Phys. Appl. 21 (1986) 689-707
- [4] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Terbium>
- [5] <https://www.usinenouvelle.com/article/la-demande-en-terres-rares-continue-a-progresser.N774319>
- [6] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Moukhtar Annaba, Algérie, 2009
- [7] Xiao Yan, PhD Thesis, Wolfson Centre for Materials Processing Brunel University, London, 2012.
- [8] H. Boubekri, Thèse de Doctorat, Université Badji Moukhtar Annaba, Algérie, 2013
- [9] A. Laouamri-Cheddadi, Thèse de Doctorat, Université Badji Moukhtar Annaba, Algérie, 2014
- [10] A. Mbarek, Thèse en Cotutelle, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, France et Université de Sfax, Tunisie, 2009
- [11] F. Auzel, " Propriétés optiques des terres rares ", Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique, pp. E 1980-1 - E 1980-17, 1980
- [12] <https://slideplayer.fr/slide/9527000/>
- [13] F. Hild, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France, 2016.
- [14] L. Beauzamy, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, France, 2007
- [15] L. Haddouche, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2017
- [16] <http://www.lamptech.co.uk/Documents/FL%20Introduction.htm>
- [17] <https://www.societechimiquedefrance.fr/Lanthanides.html?lang=fr>
- [19] https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89cran_%C3%A0_plasma
- [20] I. Bouaziz et M. Benbrika, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2020

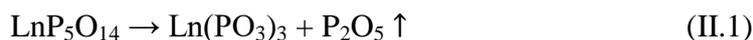
- [21] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, Progress in Materials Science 55, 353–427, 2010.
- [22] S. Hachani, L. Guerbous, Journal of fluorescence 29 (2019) 665-672.
- [23] Deyin Wang, Nobuhiro Kodama, Journal of Solid State Chemistry 182 (2009) 2219
- [24] G. H. Diek, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals, interscience, publishers, 1968
- [25] J. Matuszewski, J. Kropiwnicka, T. Znamierowska, J. Solid State Chem. 75, 285, 1988
- [26] Vajeeston Nalini, , PhD Thesis, University of Oslo, Norway, 2010.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1. Méthode de calcination des ultraphosphates

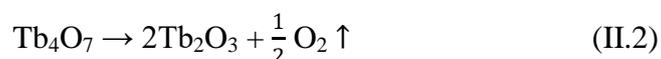
Les ultraphosphates sont connus par leur évolution thermique, ils se transforment en poly-phosphates (méta-phosphates) du type $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ lorsqu'ils sont portés à la température comprise entre 800°C et 900°C , la décomposition s'écrit [1] :



La méthode de calcination des ultraphosphates consiste à calciner ce type de phosphates à une température précise déterminée à partir de la littérature ou expérimentalement. Donc il faut élaborer des ultraphosphates en premier lieu ensuite les calciner.

II.1.1. Élaboration des ultraphosphates

Les produits de base utilisés pour l'élaboration des échantillons sont : La_2O_3 (Alfa Aesar, 99.99%), Gd_2O_3 (Aldrich, 99.9%), Tb_4O_7 (Aldrich, 99.99%) et H_3PO_4 (Panreac, 50-51%). Les échantillons du type ultraphosphates $\text{La}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Tb}_y\text{P}_5\text{O}_{14}$ ont été élaborés par la méthode de Flux qui consiste à calciner les oxydes de TR et l'acide orthophosphorique en excès à 450°C durant 2 à 3 jours dans un creuset en carbone vitreux [2]. Les équations de réactions sont :



Avec: $(x, y) = (0.04, 0), (0, 0.08), (0.04, 0.08)$

$(0.05, 0), (0, 0.10), (0.05, 0.10)$

Les cristaux séchés sont finement broyés, aussi les poudres obtenues sont séchées à 110°C durant plusieurs heures dans une étuve HERAEUS (figure II.1). Ces 6 échantillons ont été élaborés et caractérisés durant le travail de la référence [2]. Les spectres FTIR indiquent la formation des ultraphosphates du type $\text{La}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Tb}_y\text{P}_5\text{O}_{14}$.



Figure II.1 : Étuve HERAEUS.

II.1.2. Préparation des polyphosphates

La réaction de décomposition des ultraphosphates de formule $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ en polyphosphates par calcination entre 1070 K et 1170 K est une méthode de choix. Dans ce mémoire, notre travail consiste à calciner les 6 échantillons $\text{La}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Tb}_y\text{P}_5\text{O}_{14}$ déjà élaborés. Dans la référence [2], les polyphosphates sont obtenus après deux calcinations à 900° C durant 5h c'est pourquoi nous avons calcinés les 3 échantillons à 900°C durant 10h dans des creusets en alumine en utilisant un four Nabertherm présenté par la figure II.2. Cette calcination est précédée par un broyage durant 3h dans des mortiers en agate et en porcelaine. Le broyage a un grand impacte sur la qualité des poudres. Puisque les spectres FTIR enregistrés indiquent que les poudres ne sont pas pures, la phase $\text{La/P} = 1:5$ existe encore, nous les avons calcinés une seconde fois à 900°C drant 5h.

Les réactions de décomposition sont les suivantes:



Avec: $(x, y) = (0.04, 0), (0, 0.08), (0.04, 0.08)$

$(0.05, 0), (0, 0.10), (0.05, 0.10)$



Figure II.2: Four Nabertherm.

II.2. Caractérisation structurale

II.2.1. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons

entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés. La Spectroscopie FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire [3].

La réflexion totale atténuée (ATR de l'anglais Attenuated Total Reflectance) est une technique basée sur le principe optique de la réflectance. Elle présente l'avantage de ne pas être destructrice, contrairement à l'IR classique nécessitant souvent la réalisation de pastilles KBr. L'ATR requiert l'utilisation d'un cristal à travers lequel le faisceau IR passe pour atteindre l'échantillon [4-5].

a) Appareil

L'appareil utilisé est le spectromètre Spectrum Two FT-IR Perkin Elmer disponible au Laboratoire Physique Photonique et Nanomatériaux Multifonctionnels (LPPNM) à l'Université de Biskra, présenté par la figure II.3. Il est caractérisé par un système optique standard avec fenêtres KBr pour la collecte de données sur une plage spectrale de 8300 - 350 cm^{-1} et une résolution optimale de 0.5 cm^{-1} . Le spectromètre est équipé de deux montages : un pour l'ATR et l'autre pour les pastilles à base de KBr. On note que l'appareil mesure les échantillons solides, liquides et poudres et l'enregistrement des spectres est réalisé par la mesure de la transmittance (T), exprimée en pourcentage (%), en fonction du nombre d'onde exprimé en cm^{-1} . T est défini par l'équation (II.5) et son principe est présenté par la figure II.4.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.5})$$

I et I_0 représentent respectivement les intensités transmises et incidentes par l'échantillon [2,6].



Figure II.3 : Spectromètre Perkin Elmer FTIR Spectrum Two.

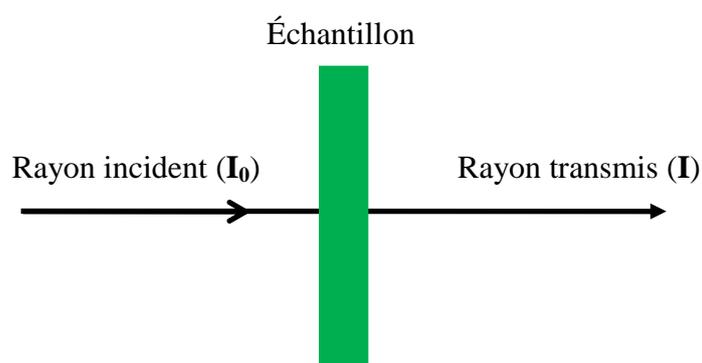


Figure II.4 : Principe de la transmission.

b) Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement est présenté par la figure II.5. Le faisceau infrarouge provenant de la source IR est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde à une fréquence différente. Le faisceau arrive sur la séparatrice qui le divise en deux. Une partie est dirigée vers le miroir fixe et le reste passe à travers la séparatrice vers le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences constructives ou destructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur qui le transforme en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme : signature de l'intensité en fonction de la position du miroir (somme de toutes les fréquences du faisceau). Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée Transformée de Fourier (TF) [7].

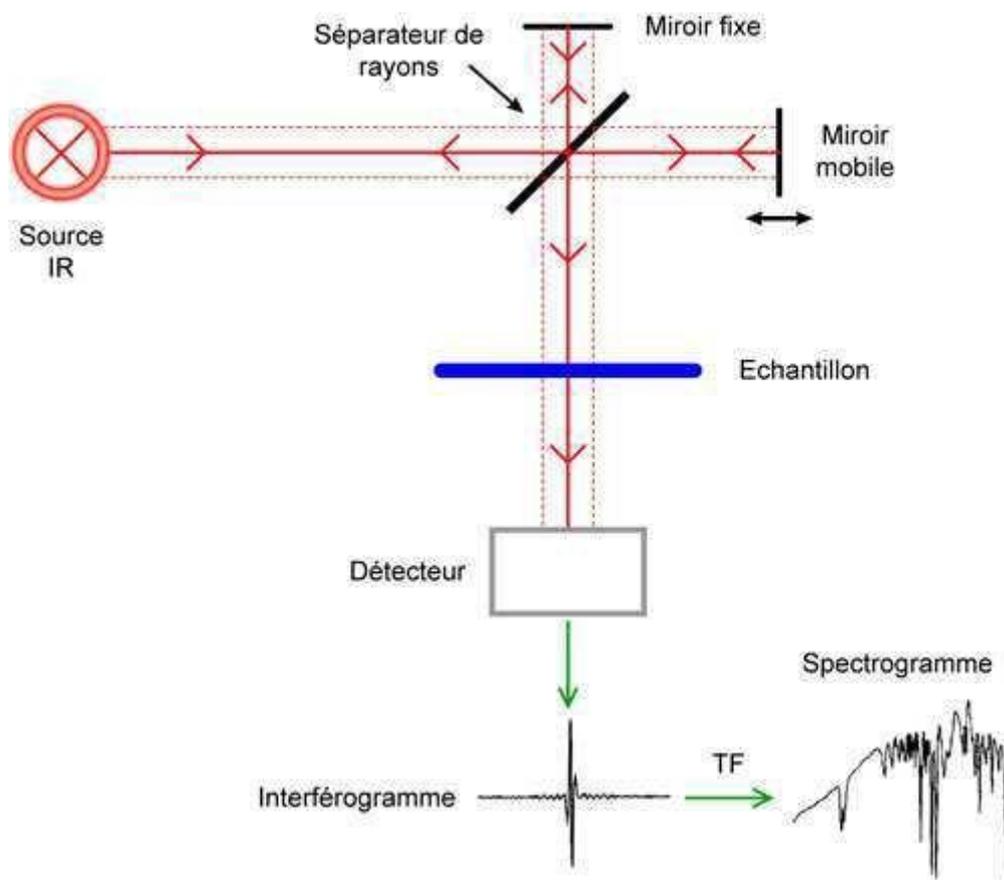


Figure II.5 : Schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR [8].

c) Mise en place de l'échantillon

Avant de mesurer le spectre ATR, il faut s'assurer que le cristal est nettoyé. On enregistre le "background" (sans échantillon), ensuite en place, à l'aide d'une spatule, une petite quantité de la poudre sur le cristal de telle façon qu'elle le couvre. On déplace le bras sur le cristal et on fait tourner la poignée verte (figure II.6) jusqu'à ce que l'embout métallique touche l'assiette ovale. Après, on clique sur "analyser" dans le menu principale du logiciel "Spectrum Two". Il faut continuer à tourner la poignée jusqu'à ce que la jauge de force indique 70. Il faut attendre "le spectre final" pour cliquer une autrefois sur "analyser" pour que le spectre soit acquis. À la fin, il faut tourner la poignée dans le sens contraire pour l'élever du cristal et retourner le bras dans sa position originale. On note que les spectres sont enregistrés à l'air libre et à la température ambiante [2,6].



Figure II.6 : Mise en place de l'échantillon.

II.3. Spectroscopie de Photoluminescence

II.3.1. Principe

La spectroscopie de luminescence est une technique très utile pour l'étude de la spectroscopie des ions de TR. Elle consiste principalement à mesurer les spectres d'excitation et d'émission. La photoluminescence consiste à irradier le matériau avec des photons ensuite collecter sa réponse [9].

II.3.2. Description du spectromètre

Le spectromètre utilisé est FluoroMax-4 de HORIBA Jobin Yvon présenté par la figure II.7, trouvable au LPPNM. Cet appareil est un instrument d'analyse utilisé pour mesurer et enregistrer l'excitation et l'émission d'un échantillon. Lors de l'enregistrement, la longueur d'onde d'excitation, d'émission ou les deux peuvent être balayées. Avec des accessoires additionnels, la variation du signal avec le temps, la température, la concentration, la polarisation, ou d'autres variables peuvent être contrôlés [2,6].

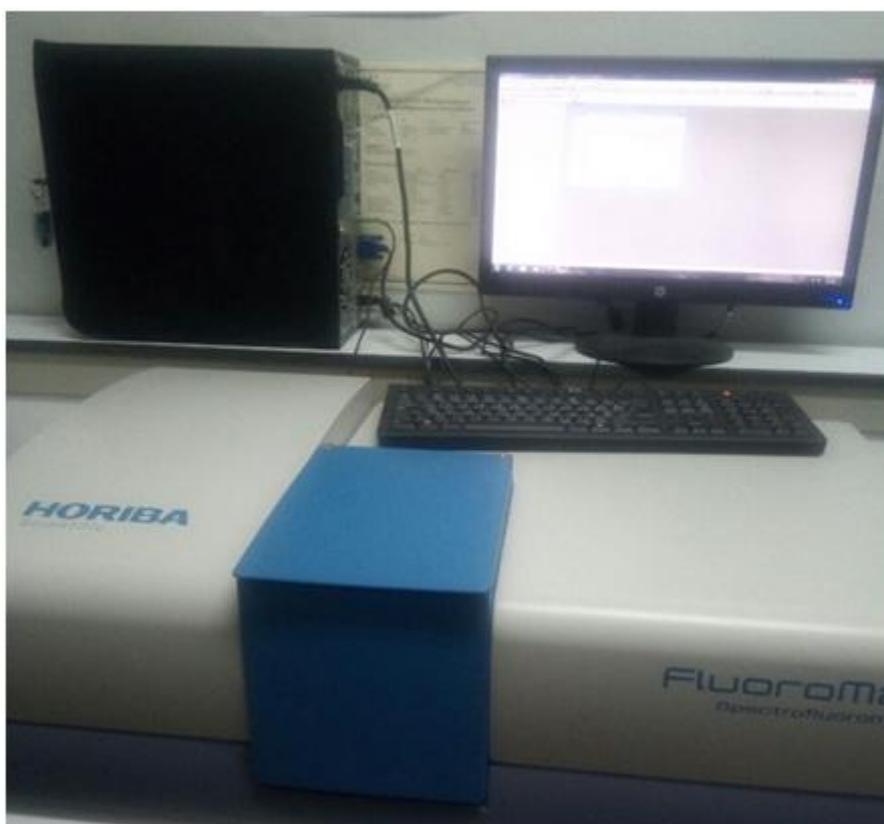


Figure II.7 : Spectrofluoromètre FluoroMax-4.

La figure II.8 présente son schéma optique. La lampe Xe à arc sans ozone de puissance 150 W (1) émet des rayonnements (entre 240 nm et 850 nm) qui passent par un monochromateur d'excitation (2) qui permet de faire varier la longueur d'onde d'excitation. Nos poudres sont déposées sur un porte échantillon (3) (figure II.9) et fixées par quelques gouttes d'éthanol. La fluorescence de l'échantillon est collectée par un monochromateur

d'émission (4). Ce dernier transmet le signal à un détecteur (5) qui convertit le rayonnement électromagnétique en courant électrique. Ce détecteur est un photomultiplicateur R928P avec une plage de réponse de 180 à 850 nm. Les spectres obtenus sont enregistrés et corrigés par le logiciel de traitement FluorEssence en moyen d'un ordinateur. La figure II.10 présente la courbe de correction utilisée (le spectre d'émission de la lampe Xe.).

Au cours des mesures, les largeurs des fentes sont ajustables via le logiciel et plusieurs filtres optiques de type "J1939 Cut-On" peuvent être utilisés afin d'affranchir le problème du second ordre (figure II.11). On note que le spectromètre a une vitesse maximum de balayage égale à 80 nm/s avec la précision ± 0.5 nm. Les deux monochromateurs ont le réseau de 1200 trait/mm, celui d'excitation est blazé à 330 nm et l'autre d'émission est blazé à 500 nm [2,6].

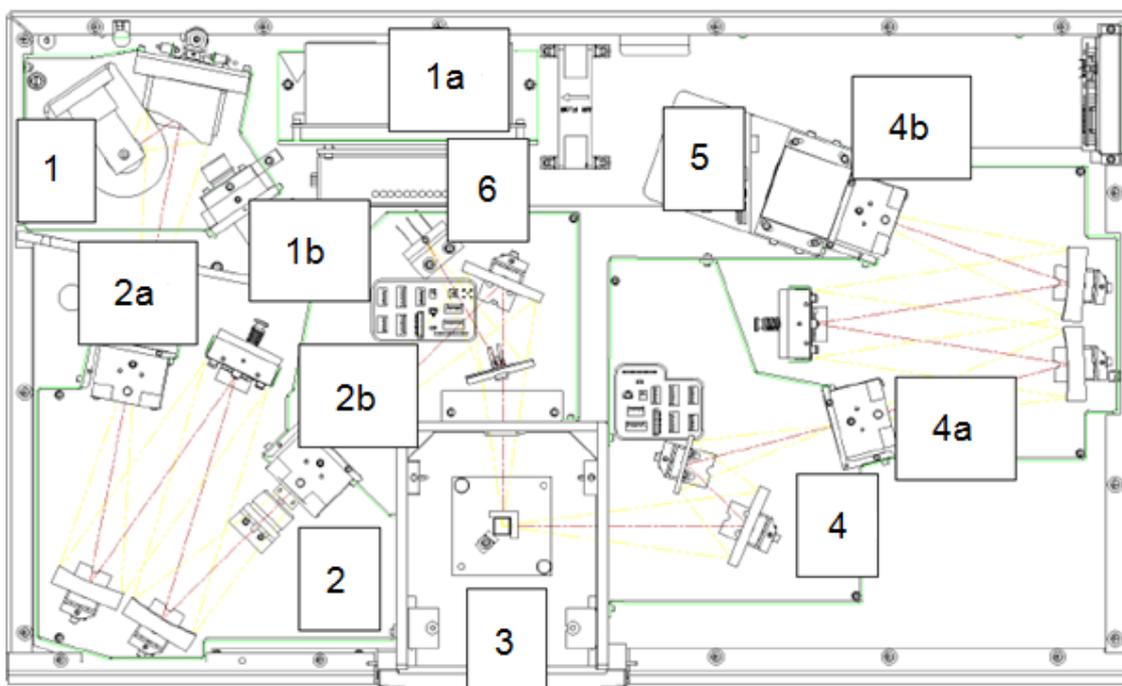


Figure II.8 : Schéma optique du FluoroMax-4 [10]. 1 : Lampe d'Xénon, 1a : Alimentation de la lampe, 1b : Xe flash lamp, 2 : Monochromateur d'excitation, 2a & 2b : Deux fentes, 3 : Chambre d'échantillon, 4 : Monochromateur d'émission, 4a & 4b : Deux fentes, 5 : Détecteur (photomultiplicateur), 6 : Détecteur de référence.



Figure II.9 : Porte échantillon de type J1933 [10].

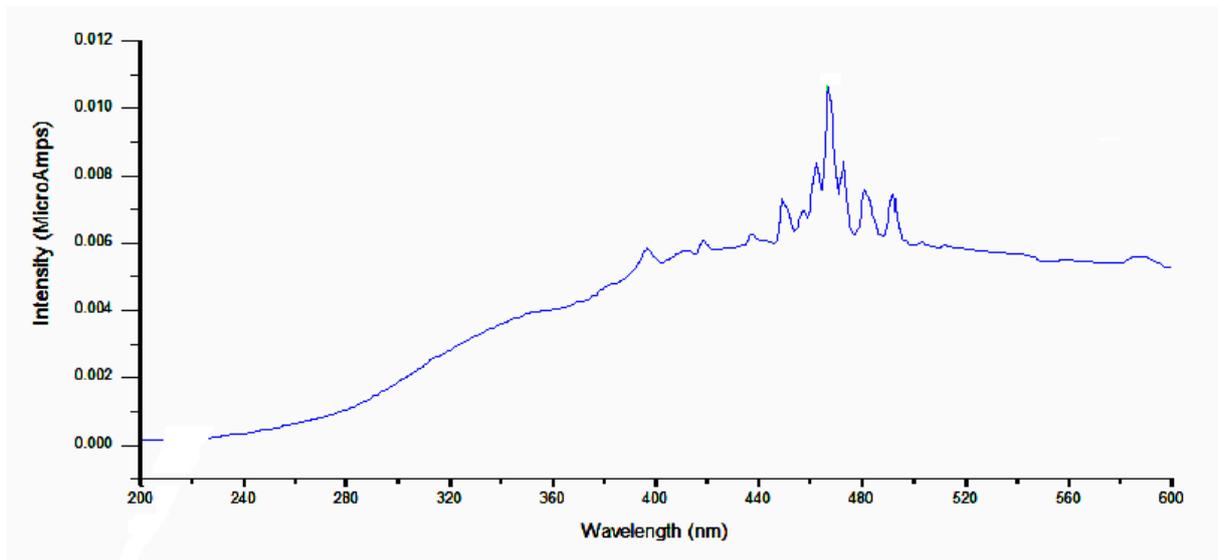


Figure II.10 : Courbe de correction [10].

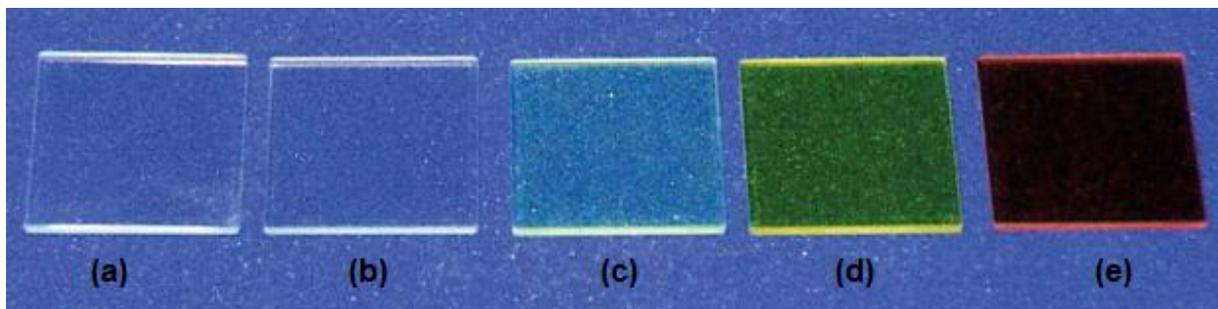


Figure II.11 : Filtres optiques de type "J1939 Cut-On" : (a) 370, (b) 399, (c) 450, (d) 500 et (e) 550 nm [10].

II.3.3. Spectres d'excitation et d'émission

II.3.3.a. Spectre d'excitation

- **Définition**

Le spectre d'excitation est un graphe présentant la variation du rendement quantique de la luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Ce spectre peut être mesuré pour voir une émission précise. On note que le rendement quantique de la luminescence est le rapport du nombre de photons émis par l'échantillon au nombre de photons absorbés [11].

- **Mesure du spectre**

Les spectres d'excitation ont été enregistrés entre 240 nm et 600 nm à la température ambiante, à l'aide d'une lampe Xe (150 W, à spectre d'émission continu), le rayon incident passe par un monochromateur d'excitation qui permet de faire varier la longueur d'onde d'excitation. Nos poudres sont déposées sur un porte échantillon et fixées par quelques gouttes d'éthanol. La fluorescence de l'échantillon est collectée par le monochromateur d'émission. Ce dernier transmet le signal au photomultiplicateur R928P qui convertit le rayonnement électromagnétique en courant électrique [12].

II.3.3.b. Spectre d'émission

- **Définition**

On appelle spectre d'émission (ou spectre de luminescence) la variation de l'intensité de l'émission en fonction de la longueur d'onde de cette émission. Lors de la mesure de ce spectre, la longueur d'onde du rayonnement excitateur doit être fixe [13].

- **Mesure du spectre**

Pour mesurer le spectre d'émission, on commence par fixer la longueur d'onde excitatrice désirée à l'aide du monochromateur d'excitation et on effectue un balayage dans le

domaine spectral qui nous intéresse au moyen du monochromateur d'émission [3]. Les spectres d'émission peuvent être enregistrés entre 290 nm et 850 nm.

Bibliographie du chapitre II

- [1] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009
- [2] I. Bouaziz et M. Benbrika, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2020
- [3] L. Guerbous, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, Algérie
- [4] https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9flectance_totale_att%C3%A9nu%C3%A9e
- [5] A. Mbarek, Thèse en Cotutelle, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, France et Université de Sfax, Tunisie, 2009
- [6] H. Bouden et I. Laidi, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2019
- [7] K. Ouannes, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2015
- [8] https://www.researchgate.net/figure/Figure-B1-Schema-de-principe-de-fonctionnement-dun-FTIR_fig64_280899861
- [9] H. Boubarki, Thèse de Doctorat, Université Badji Moukhtar Annaba, Algérie, 2013
- [10] http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/UserArea/Fluorescence/Manuals/FluoroMax4_4P_Manual_USB.pdf
- [11] L. Hadouche, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2017
- [12] Z.Roubi, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2018.
- [13] A. Boukerika, Thèse de Doctorat, Université de Jijel, Algérie, 2014

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Caractérisation des polyphosphates de lanthane

III.1.1. Travaux antérieurs

Après la découverte des ultraphosphates de TR et leurs propriétés intéressantes comme phosphores ou matériaux laser. Un grand nombre d'études a été effectuées dans le domaine des phosphates de TR. Un grand nombre de composés de $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ a été étudié [1].

En 1977, le system $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ a été étudié entre 373 K et 673 K par Chudinova et al. afin de déterminer la région de cristallisation de $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$. L'arrangement atomique de la forme monoclinique a été déterminé par Hong et la forme triclinique a été décrite par Rzaigui et Kbir-Ariguib. La structure cristalline de la dernière forme n'est pas encore connue. En 1980, le system $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ a été étudié jusqu'à 1600°C par Agrawal et Hummel. Ils confirment l'existence des phosphates correspondant aux rapports Y/P = 4/1; 3/1; 1/1; 1/3; 1/5 [1]. Mel'nikov et al. ont publié les données cristallographiques d'un certain nombre de polyphosphates $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ en 1981. Les températures de transition de phase et de fusion ont été déterminées par Balagina et al. par la spectroscopie Raman. Beaucoup de travaux sur l'élaboration, la caractérisation et l'étude de LaP_3O_9 ont été publiés jusqu'à présent [2-4].

III.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge en ATR

Il est d'usage de classer en deux groupes les vibrations moléculaires. On distingue, d'une part, les vibrations de valence ou d'élongation (stretching) (ν_s : symétriques ou ν_{as} : antisymétriques) qui font intervenir une variation de longueur de liaison (ou des variations des longueurs des liaisons), les angles que forment ces liaisons restant constants (figure III.1), et, d'autre part, les modes de déformation (bending) (δ), pour lesquels, au contraire, les liaisons gardent leur longueur, mais les angles qu'elles forment varient (figure III.2). Leur domaine de fréquence est en corrélation directe avec les caractéristiques cristallographiques des composés. Seules les vibrations créant une modification du moment dipolaire seront actives en infrarouge [5].

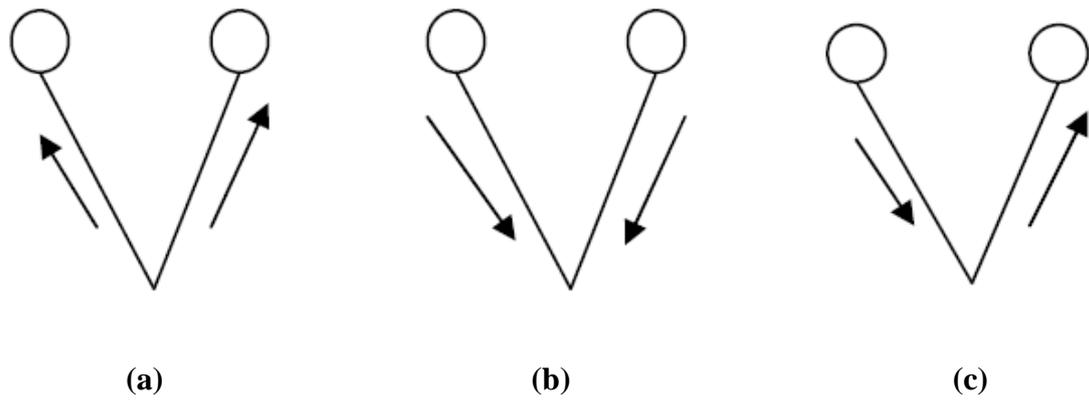
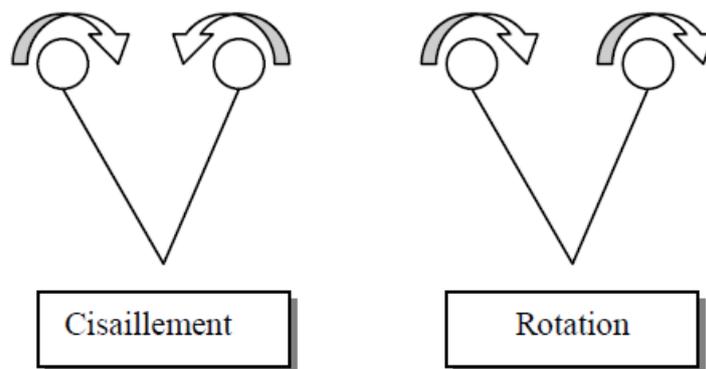
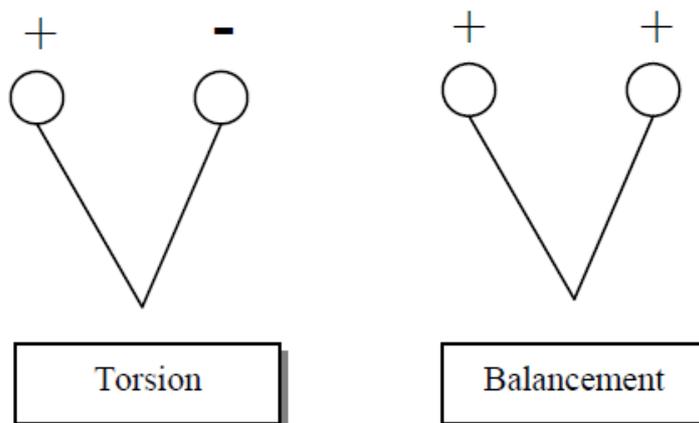


Figure III.1 : Les modes d'élongation symétrique (a) & (b) et (c) antisymétrique [6].



(a) Déformation dans le plan.



(b) Déformation hors plan. Le groupe se déplace vers l'avant (+) et vers l'arrière (-).

Figure III.2 : Les modes de déformation [6].

Les expériences de décomposition des ultraphosphates par calcination à des hautes températures conduisent à la formation des poudres qui peut contenir des polyphosphates désirés et les ultraphosphates du départ. C'est pourquoi, il faut analyser les spectres FTIR enregistrés après calcination et déterminer les phases présentes.

D'après la littérature, la plupart des bandes caractéristiques des ultraphosphates étant situées dans le domaine $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Les bandes de valence $\nu_s(\text{POP})$ (POP : Phosphate-Oxygène-Phosphate) et $\nu_{as}(\text{POP})$ sont caractéristiques des groupements PO_4 condensés ; elles apparaissent dans une région où les bandes de polyphosphates sont présentes. D'autre part, les vibrations $\nu_s(\text{OPO})$ (OPO : Oxygène-Phosphate-Oxygène) et $\nu_{as}(\text{OPO})$ relatives aux groupements PO_4 « unitaires » apparaissent pour des fréquences de vibration élevées (environ 1280 cm^{-1}). Il est donc aisé à ce niveau de différencier ces deux types de groupements, condensés ou non. Cependant, les bandes $\nu_s(\text{OPO})$ et $\nu_{as}(\text{OPO})$ des ultraphosphates possèdent des fréquences caractéristiques proches de celles des polyphosphates (1250 cm^{-1} par exemple pour $\nu_{as}(\text{OPO})$). Or, la bande caractéristique des ultraphosphates $\nu(\text{P=O})$ apparaît dans une région où aucune bande de polyphosphates n'est recensée. Elle est en ce sens une « empreinte digitale » [5]. L'allure des bandes est une autre distinction, des bandes qui se divisent et d'autres leurs sommets s'unissent. Ces résultats permettent de confirmer l'absence des ultraphosphates par l'absence de la bande $\nu(\text{P=O})$ après calcination.

D'après l'équation de décomposition (II.2), la calcination des poudres ultraphosphates conduit à la formation des polyphosphates. L'analyse des spectres FTIR des ultraphosphates de La mono-dopés et co-dopés par les ions Gd^{3+} 4mol% et Tb^{3+} 8mol% après le traitement thermique à 900°C durant 5h (1T.T) (qui ne sont pas présentés ici) indiquent l'apparition de la bande caractéristique des ultraphosphates vers 1363 cm^{-1} [4] et des déformations des bandes d'absorption situées entre 1300 et 400 cm^{-1} . Ceci indique d'une part le début de la formation des polyphosphates et d'autre part la présence de la phase ultraphosphate. C'est pourquoi, nous avons calciné nos poudres biphasées une seconde fois à 900°C durant 5h (2T.T). Les spectres FTIR enregistrés sont présentés sur la figure III.3.

La première observation est la disparition de la bande vers 1363 cm^{-1} . C'est une indication sur la disparition de la phase ultraphosphate La/P : 1/5 mais il faut examiner le reste des spectres. Ces derniers sont semblables, la différence consiste en transmittance, l'absorbance de la matrice co-dopée et mono-dopée Tb est plus grande que celle de la matrice mono-dopée Gd. Ceci est du à la quantité de la poudres et sa qualité (broyage).

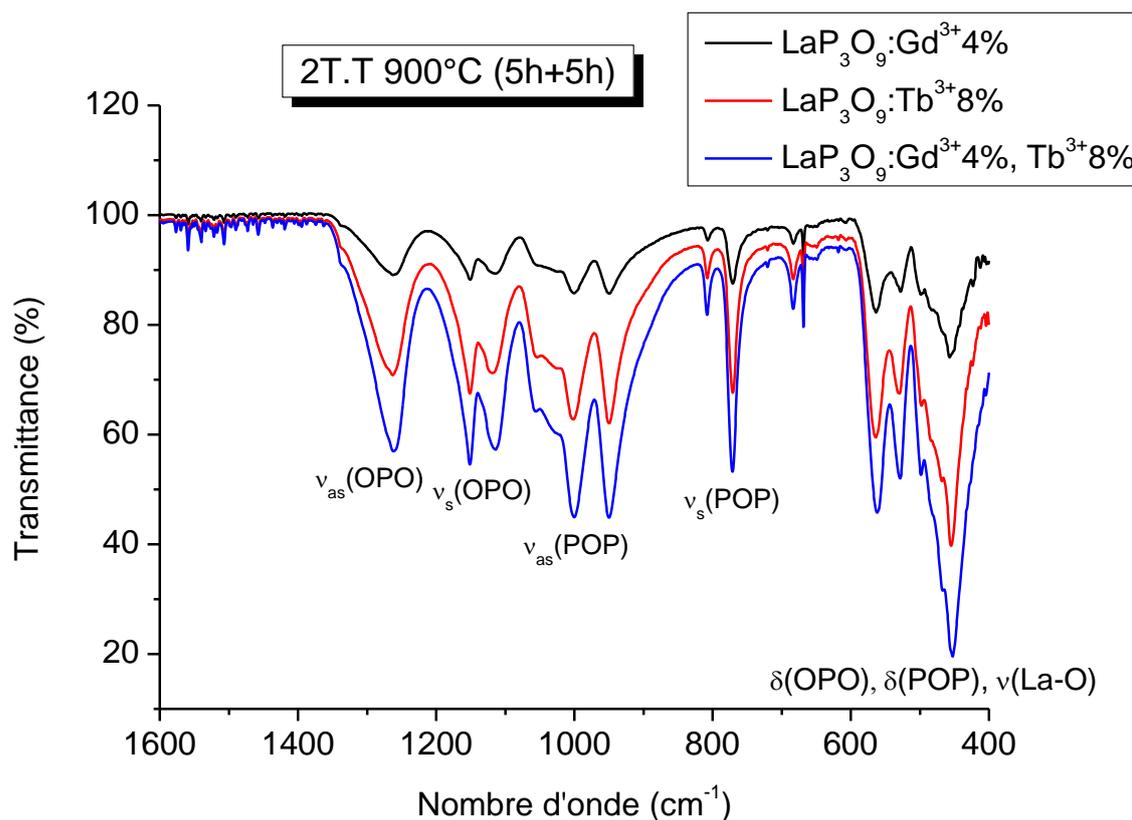


Figure III.3 : Spectres FTIR de LaP₃O₉ mono-dopés et co-dopés par les ions Gd³⁺ et Tb³⁺ après 2T.T.

Ces spectres sont constitués de plusieurs bandes larges d'absorption. Les attributions des nombres d'onde aux modes de vibration associés sont regroupées dans le tableau III.1. Comme toutes mesures expérimentales, il y a une différence de quelques cm⁻¹ entre nos mesures et ceux des références.

La première bande est centrée vers 1262.5 cm⁻¹ attribué au mode de vibration $\nu_{as}(OPO)$, la deuxième attribuée au mode de vibration $\nu_a(OPO)$ possède 2 sommets vers 1150.5 et 1114 cm⁻¹, la troisième à 4 sommets situés vers 1051, 1000, 949 et 807 cm⁻¹, est attribuée au $\nu_{as}(POP)$, la quatrième possède 2 sommets à 771 et 683 cm⁻¹ est le mode $\nu_s(POP)$ et la dernière bande très large à plusieurs sommets est attribuée aux modes de déformation δ des liaisons O-P-O et P-O-P et l'absorption des liaisons La-O ($\nu(La-O)$). Ces résultats indiquent que les échantillons LaP₃O₉: Gd³⁺4%, LaP₃O₉: Tb³⁺8% et LaP₃O₉: Gd³⁺4%, Tb³⁺8% sont des polyphosphates cristallisés dans la symétrie orthorhombique.

Tableau III.1 : Les modes de vibrations caractéristiques de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+}4\%$.

Mode de vibration	ν (cm^{-1})	Référence
ν_{as} (OPO)	1262.5	Ce travail
	1271	LaP_3O_9 [4]
	1274, 1264	PrP_3O_9 [7]
ν_{s} (OPO)	1150.5, 1114	Ce travail
	1150, 1114	LaP_3O_9 [4]
	1156, 1124	PrP_3O_9 [7]
ν_{as} (POP)	1051, 1000, 949, 807	Ce travail
	1058, 1001, 951, 807	LaP_3O_9 [4]
	1058, 1012, 954, 812	PrP_3O_9 [7]
ν_{s} (POP)	771, 683	Ce travail
	773, 685	LaP_3O_9 [4]
	772, 686	PrP_3O_9 [7]
δ (OPO) & δ (POP) & ν (La-O)	563.5, 528, 489.5, 465, 457	Ce travail
	564, 529, 498, 468, 452	LaP_3O_9 [4]
	570, 536, 498, 476, 456	PrP_3O_9 [7]

Comme nous l'avons dit précédemment, les polyphosphates sont obtenus après 2 calcinations à 900°C durant 5h c'est pourquoi nous avons calciné le reste des échantillons $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+} 5\%$, $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Tb}^{3+} 10\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+} 5\%, \text{Tb}^{3+} 10\%$ à 900°C durant 10h.

Malgré que la durée de calcination est prolongée, nous n'avons pas obtenu des poudres pures. Les 3 spectres FTIR des échantillons après 1T.T sont présentés sur la figure III.4. Le 4ème spectre en trait continu rouge concerne $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+} 5\%$ enregistré directement après l'élaboration ; c'est un l'ultraphosphate. Il est tracé pour comparaison (ou comme référence).

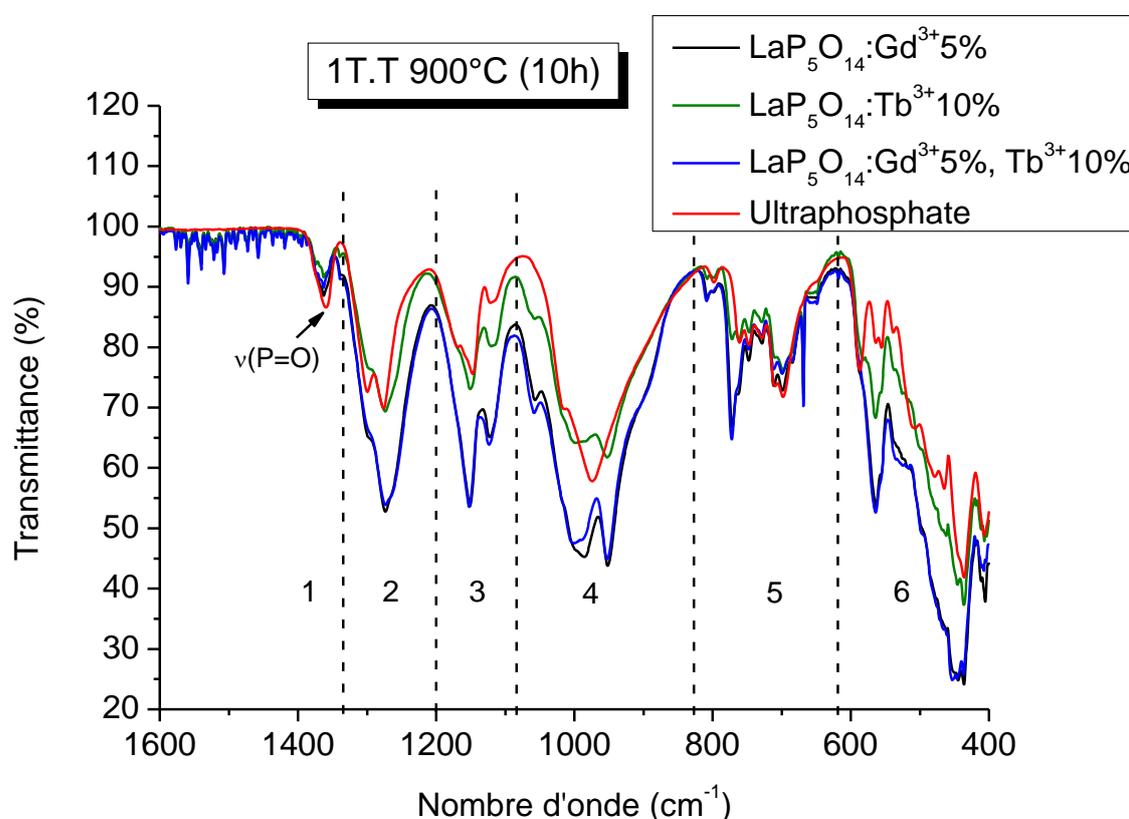


Figure III.4 : Spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopés et co-dopés par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} après 1T.T. 1-6 : bandes d'absorption.

Les spectres ci-dessus sont semblables et sont constitués de 6 bandes d'absorption numérotées de 1 à 6, les traits discontinus les divisent. La bande n° 1 est centrée vers 1360 cm^{-1} attribuée au mode de vibration caractéristique des ultraphosphates $\nu(\text{P}=\text{O})$. Ainsi les 3 échantillons calcinés ne sont pas purs, ils contiennent encore de l'ultraphosphate. Les bandes

de 2 à 6 sont déformées par rapport aux bandes du spectre rouge. Par exemple, on remarque la bande n° 2 à deux sommets qui s'unissent par contre la bande n° 4 se divise. Ceci est une indication sur le début de la formation du polyphosphate après le 1T.T. Les 3 échantillons sont donc calcinés une seconde fois à 900°C durant 5h. Les spectres FTIR enregistrés sont présentés par la figure III.5 ci-dessous.

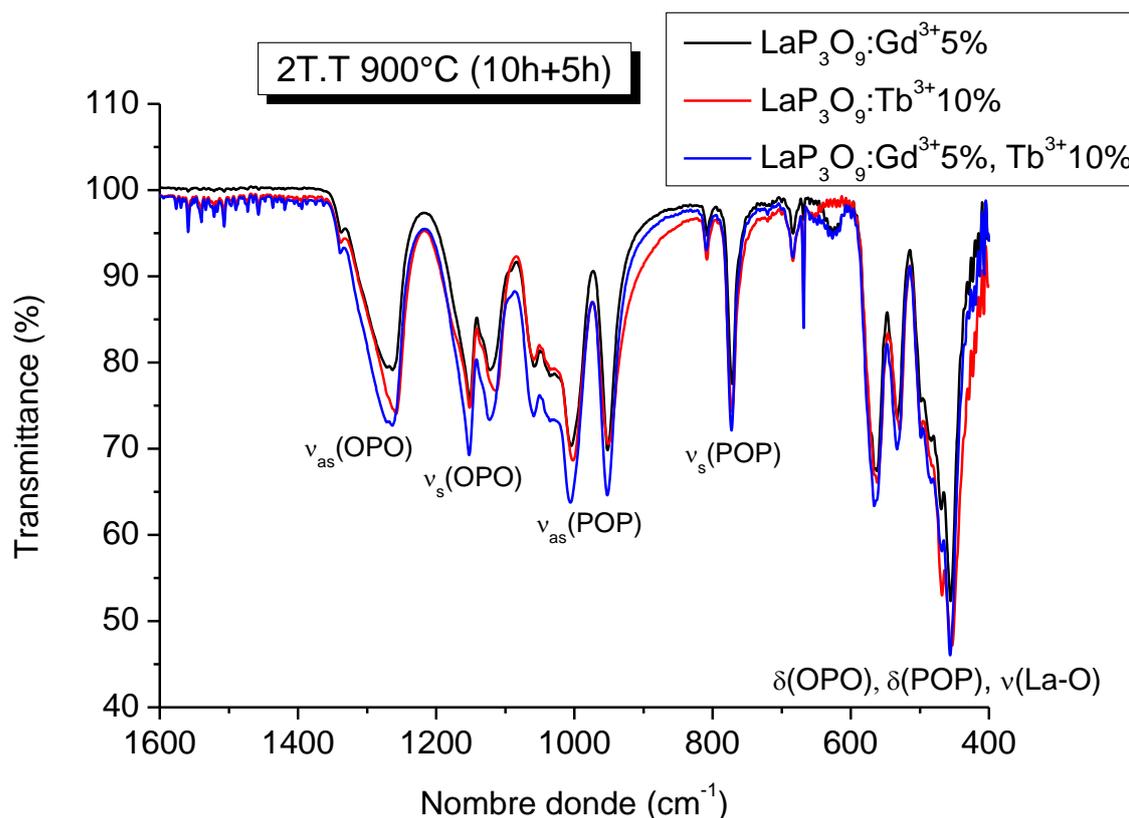


Figure III.5 : Spectres FTIR de LaP_3O_9 mono-dopés et co-dopés par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} après 2T.T.

La première remarque sur tous les spectres ci-dessus est l'absence de la bande caractéristique des ultraphosphates $\nu(\text{P}=\text{O})$ vers 1363 cm^{-1} . Ceci confirme l'absence des ultraphosphates après le 2T.T. Ces spectres sont semblables, il n'y a pas une différence en transmittance importante entre eux. Ils se composent de plusieurs bandes d'absorption situées entre 1350 et 400 cm^{-1} . Par comparaison avec celles du tableau III.1, ces bandes situées vers $1263.5/1271$, $1151.5/1122$, $1058/1004/951.5/808$, $772/683.5$, $562/533/498.5/469/455.5 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées

respectivement aux modes de vibration caractéristiques des polyphosphates $\nu_{as}(OPO)$, $\nu_s(OPO)$, $\nu_{as}(POP)$, $\nu_s(POP)$ et $\delta(OPO)$ & $\delta(POP)$ & $\nu(La-O)$. Ces résultats indiquent que les échantillons $LaP_3O_9 : Gd^{3+}5\%$, $LaP_3O_9 : Tb^{3+}10\%$ et $LaP_3O_9 : Gd^{3+}5\%, Tb^{3+}10\%$ sont des polyphosphates purs après le 2T.T. Ils sont cristallisés dans la symétrie orthorhombique.

On note que la diffraction des rayons X des échantillons n'est pas mesurée dans ce travail.

III.2. Étude de la photoluminescence

III.2.1. Travaux antérieurs

D'après la littérature, le QC basé sur Gd^{3+} et Tb^{3+} a été observé dans plusieurs matrices comme $GdPO_4:Tb^{3+}$ [8], $Sr_3Gd(PO_4)_3:Tb^{3+}$ [8]. Dans ce processus, l'ion Tb^{3+} est un Quantum Cutter, il convertit un photon UV ou VUV en plusieurs photons VIS. Le QC implique la relaxation croisée entre 2 ions Tb^{3+} voisins et le transfert d'énergie entre Tb^{3+} et Tb^{3+} ou entre Tb^{3+} et Gd^{3+} selon les longueurs d'onde d'excitation. Ce n'est pas que dans les phosphates ou le QC est étudié mais dans d'autres matériaux comme $BaGdF_5:Tb^{3+}$ [9]. Les phosphores activés par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} ont un rendement quantique > 1 ; ils auront donc un vaste domaine d'application.

L'intérêt réside à l'ion gadolinium trivalent qui est connu comme étant un sensibilisateur (S) et un bon relais pour augmenter le rendement lumineux et à la fluorescence verte de l'ion Tb^{3+} . Sous excitation UV, cet activateur émet une fluorescence dans le Vis attribuée aux transitions électroniques $^5D_3 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$. Ces ions sont dopés dans LaP_3O_9 , une matrice qui n'a pas seulement des propriétés physico-chimiques intéressantes mais qui a connu récemment beaucoup d'application [3,10].

De nombreuses investigations ont été consacrées au mécanisme de transfert d'énergie $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ dans des plusieurs matrices [11]. Ce transfert est une étape du QC, l'étude de notre travail sera consacrée à la photoluminescence de $LaP_3O_9 : Gd^{3+}, Tb^{3+}$, au transfert d'énergie $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ quand la concentration augmente et au quenching de la luminescence.

III.2.2. $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+}$ 4 mol%

Nous avons enregistré le spectre d'excitation de l'échantillon $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+}$ 4 mol% à la température ambiante pour voir l'émission à 309 nm de la transition principale ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$. Ce spectre est présenté par la figure III.6, il est constitué de pics pointus attribués aux transitions $4f \rightarrow 4f$. On désigne le niveau ${}^6\text{I}_J$ le plus absorbant situé à 271 nm et les niveaux ${}^6\text{D}_J$ situés aux positions 244 et 250 nm, ces niveaux sont situés dans l'UV. Les positions et leurs attributions sont en agrément avec les références [4,12]. L'émission de Gd^{3+} sera enregistrée en excitant le niveau le plus absorbant situé à 271 nm.

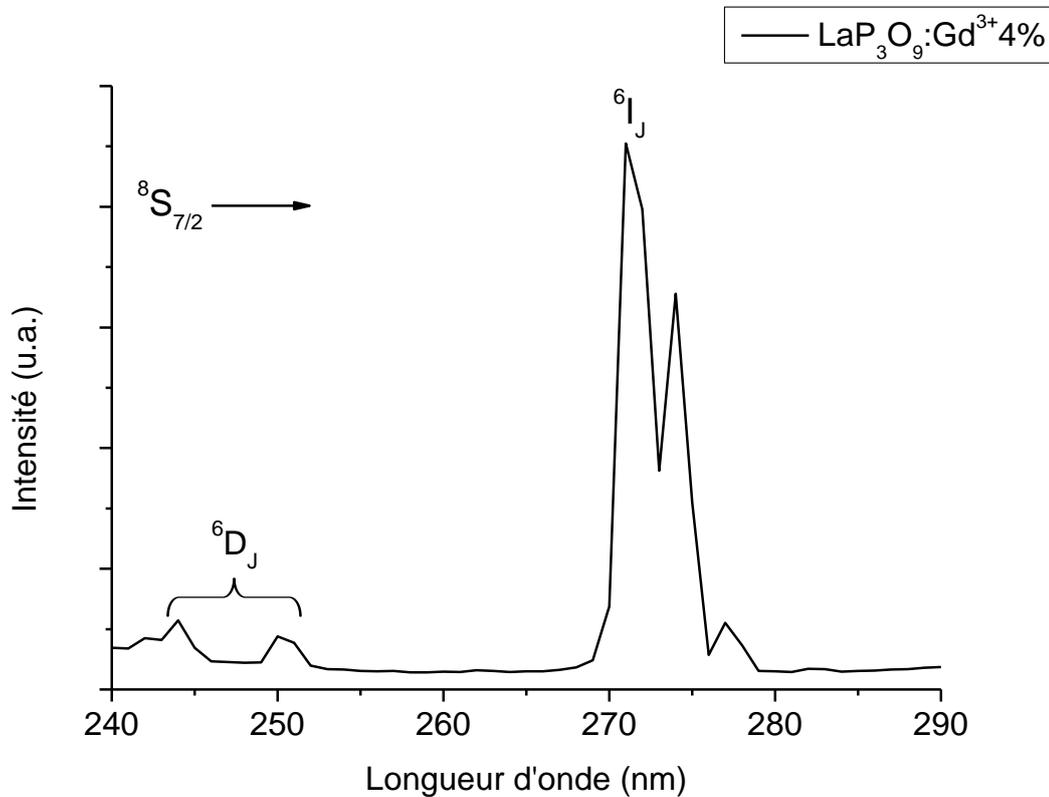


Figure III.6 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+}$ 4% pour voir l'émission à 309 nm sans filtre, $T = 300\text{K}$.

La figure III.7 représente le spectre d'émission sous excitation du niveau ${}^6\text{I}_J$ enregistré à la température ambiante entre 290 et 350 nm. Il contient deux pics situés vers 303 et 309 nm attribués respectivement aux transitions électroniques ${}^6\text{P}_{5/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ et ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$. Les

positions et leurs attributions sont en accord avec les références [4]. Elles sont situées dans l'UV. Le pic à 309 nm est le plus intense correspond à la transition principale. Nous n'avons pas pu designer le niveau ${}^6P_{3/2}$ malgré un très faible pic vers 297 nm.

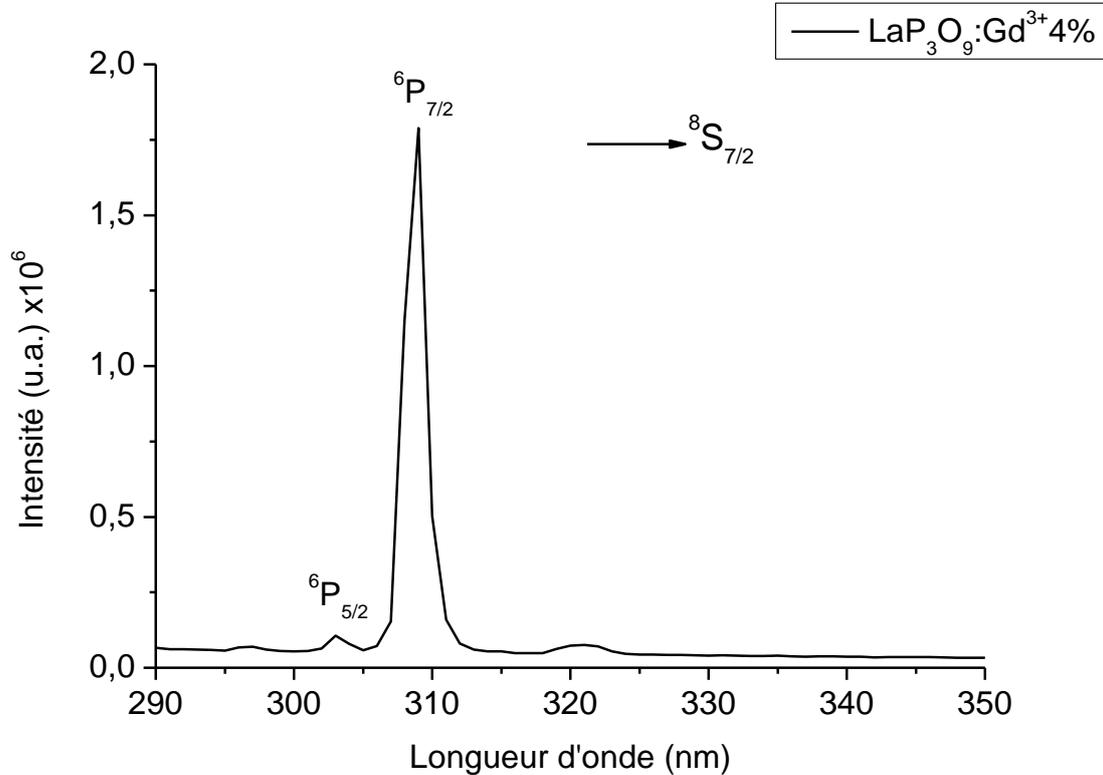


Figure III.7 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Gd}^{3+}$ 4% sous excitation à 272 nm sans filtre, $T = 300\text{K}$.

III.2.3. $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$ 8 mol%

Le spectre d'excitation du polyphosphate de La mono-dopé Tb^{3+} 8% enregistré à la température ambiante pour voir l'émission à 545 nm de la transition principale ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, est présenté par la figure III.8. Nous relevons sur ce spectre de nombreux pics pointus attribués aux transitions 4f-4f. Ce spectre se divise de deux parties : la première partie est une bande intense située dans l'UV-VUV à des longueurs d'onde inférieures à 260 nm attribuée à la transition électronique inter-configurationnelle $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$. Cette bande a un sommet vers 250 nm. Notre attribution est basée sur la littérature. Selon Santos et al., la bande intense centrée vers 267 nm est attribuée à la transition $4f^75d^1$ [13-14] dans le spectre d'excitation de

$Y_{0.86}PO_4 : 7\% Gd^{3+}, 7\% Tb^{3+}$, la bande intense centrée vers 224 nm est aussi attribuée à la transition $4f^7 5d^1$ [15] et elle se situe à 253 nm et 250 nm respectivement dans $LaP_5O_{14} : Tb^{3+}$ [16] et $LaP_3O_9 : Tb^{3+}$ [4].

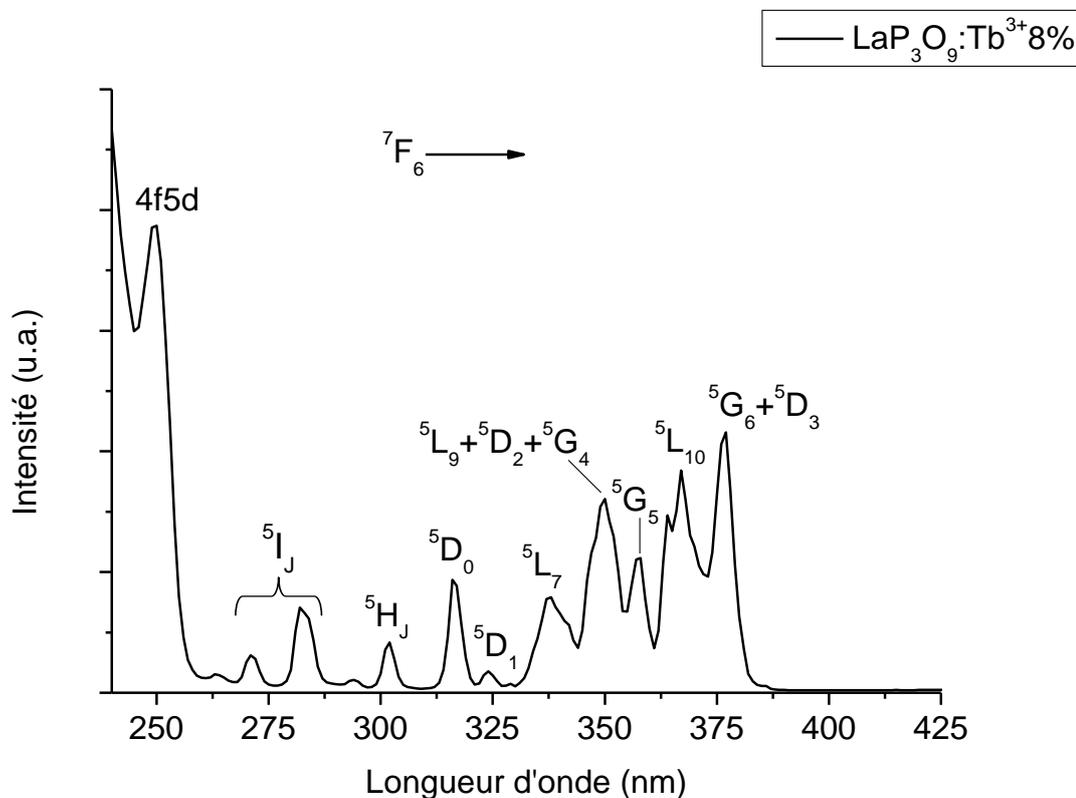


Figure III.8 : Spectre d'excitation de $LaP_3O_9 : Tb^{3+} 6\%$ pour voir l'émission à 545 nm en utilisant un filtre 399, $T = 300K$.

La seconde partie se sont les pics pointus situés dans l'UV attribués aux transitions intra-configurationnelle $4f^8 \rightarrow 4f^8$. Le tableau III.2 indique l'attribution des pics aux niveaux 4f. Les positions des niveaux 4f sont en agrément avec les références.

Parmi les niveaux 4f des l'ion Tb^{3+} , on distingue les 2 niveaux $^5G_6 + ^5D_3$ situés à 377 nm, ce sont les plus intense. L'excitation de l'échantillon $LaP_3O_9 : Tb^{3+} 8 \text{ mol}\%$ sera à cette longueur d'onde. De plus, il y a le niveau 5I_j situé à 271 nm exactement la même position du niveau 6I_j de l'ion Gd^{3+} . L'excitation de la matrice co-dopée avec cette longueur d'onde permet l'absorption de l'énergie par ces deux niveaux. Malgré que l'ion Tb^{3+} est très peu absorbant, il contribue au peuplement des niveaux émetteurs.

Tableau III.2 : Les niveaux d'énergie de l'ion Tb³⁺ dans LaP₃O₉.

Position (nm)	Niveau	Référence
377	⁵ G ₆ + ⁵ D ₃	[4,17-18]
367	⁵ L ₁₀	
358	⁵ G ₅	
350	⁵ L ₉ + ⁵ D ₂ + ⁵ G ₄	
338	⁵ L ₇	
324	⁵ D ₁	
316	⁵ D ₀	
302	⁵ H _J	
282	⁵ I _J	
271		

Le spectre d'émission de LaP₃O₉ : Tb³⁺8% sous excitation à 377 nm (position du niveau le plus absorbant) enregistré à la température ambiante entre 410 et 700 nm est présenté par la figure III.9.

Le spectre est constitué de plusieurs raies situées vers 414, 434, 487, 545, 588 et 621 nm attribuées respectivement aux transitions électroniques ⁵D₃ → ⁷F₅, ⁵D₃ → ⁷F₄, ⁵D₄ → ⁷F₆, ⁵D₄ → ⁷F₅, ⁵D₄ → ⁷F₄ et ⁵D₄ → ⁷F₃. Nos attributions sont en accord avec les références [4,16,19]. L'émission principale est issue du niveau ⁵D₄ vers le niveau fondamental ⁷F₅, c'est la couleur vert-jaune. Elle est très intense par rapport aux autres émissions qui se trouvent aussi dans le visible.

Les propriétés des transitions ⁵D_{3,4} → ⁷F_J sont résumées dans le tableau III.3. On note que les couleurs se réfèrent à l'annexe A. À cause de la fluorescence verte à 545 nm, cet échantillon est un candidat potentiel pour les applications en éclairage et visualisation.

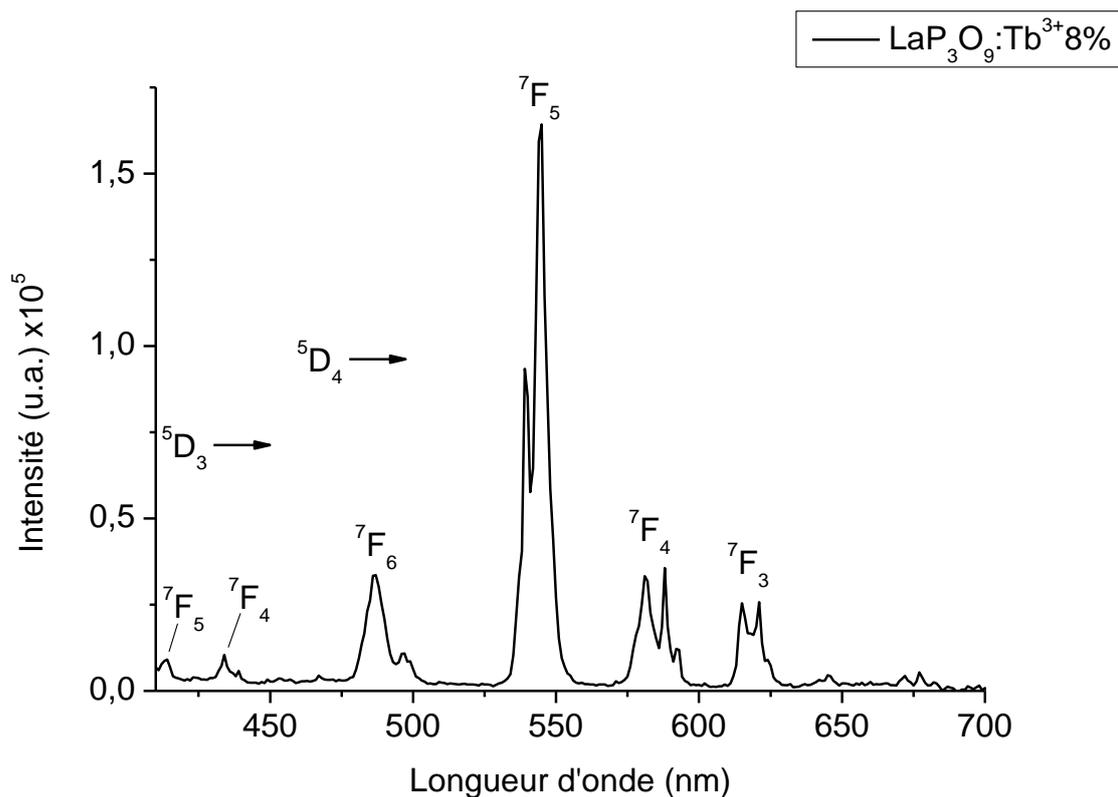


Figure III.9 : Spectre d'émission de LaP₃O₉ : Tb³⁺ 6% sous excitation à 377 nm (les niveaux ⁵G₆+⁵D₃) en utilisant un filtre 399, T = 300K.

Tableau III.3 : La nature et la couleur des transitions ⁵D_{3,4} → ⁷F_J de l'ion Tb³⁺ dans LaP₃O₉.

Transition	Nature	ΔJ	Couleur
⁵ D ₃ → ⁷ F ₅ (414 nm)	T.D.E (Transition dipolaire électrique)	3	Violet
⁵ D ₃ → ⁷ F ₄ (434 nm)	T.D.E	2	Violet

Tableau III.3 (suite) : La nature et la couleur des transitions ${}^5D_{3,4} \rightarrow {}^7F_J$ de l'ion Tb^{3+} dans LaP_3O_9 .

Transition	Nature	ΔJ	Couleur
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (487 nm)	T.D.E	2	Bleu-vert
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (545 nm)	T.D.M (Transition dipolaire magnétique)	1	Vert-jaune
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (588 nm)	T.D.M	0	Orangé
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (621 nm)	T.D.M	-1	Rouge-orangé

III.3. Transfert d'énergie dans $LaP_3O_9 : Gd^{3+x} mol\%, Tb^{3+2x} mol\%$

Pour démontrer le transfert d'énergie $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$, nous avons suivi la méthode [20] suivante :

1. La comparaison entre les spectres d'excitation des matrices mono-dopée A et co-dopées S+A pour voir l'émission principale de l'ion A,
2. La comparaison entre les spectres d'émission de ces matrices sous excitation d'un niveau bien déterminé de l'ion S noté 'N' (le plus absorbant ou qui transfère l'énergie, etc.).
3. Et la comparaison entre les déclin de fluorescence de l'émission principale de S sous excitation du niveau N des matrices mono-dopée A et co-dopées S+A.

La comparaison entre les spectres d'excitation des matrices mono-dopée A et co-dopées S+A pour voir l'émission principale de l'ion A est présentée par la figure III.10. Les deux spectres sont mesurés avec les mêmes conditions expérimentales (les mêmes fentes).

Pour cette concentration considéré $x = 4$, on remarque que l'intensité du spectre de la matrice mono-dopée Tb^{3+} est plus grande que la matrice co-dopée Gd^{3+} , Tb^{3+} . Nous ne les avons pas tracés ensemble pour mieux visualiser le spectre de la matrice co-dopée. Ils sont presque semblables et sont constitués de la bande 4f5d et les niveaux 4f. L'allure du pic situé vers 271 nm (indiqué par la flèche) est différente à celui de la matrice mono-dopée. Ce pic est attribué alors aux 2 niveaux 5I_J et 6I_J . L'apparition du niveau 6I_J de Gd^{3+} indique qu'il y a un transfert d'énergie. Aussi on remarque l'apparition d'un nouveau pic vers 310 nm (indiqué par une étoile) attribué au niveau 4f de l'ion Tb^{3+} . Ce pic n'est pas enregistré dans la matrice mono-dopée.

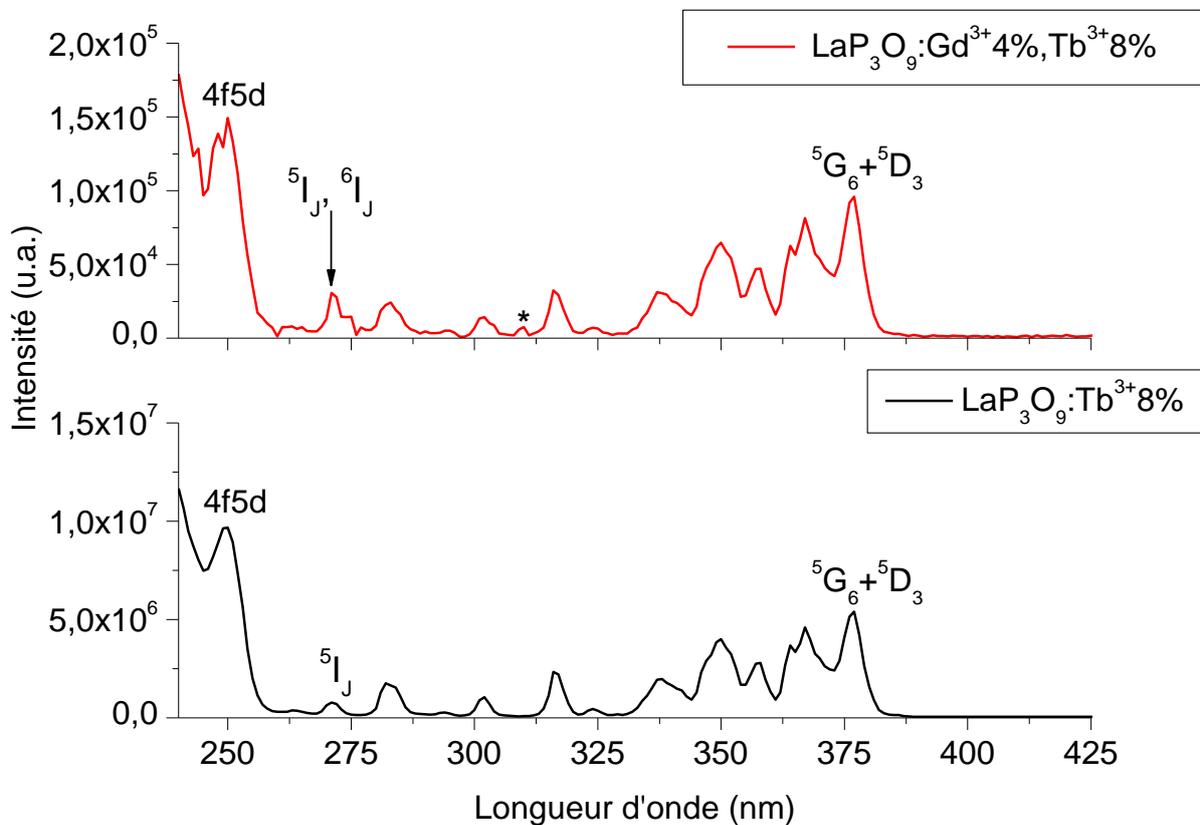


Figure III.10 : Spectres d'excitation de $LaP_3O_9:Tb^{3+}8\%$ et $LaP_3O_9:Gd^{3+}4\%, Tb^{3+}8\%$ pour voir l'émission à 545 nm en utilisant un filtre 399, $T = 300$ K.

La comparaison entre les spectres d'émission de ces 2 matrices sous excitation à 271 nm, le niveau 6I_J de l'ion Gd^{3+} (ici $N : ^6I_J$ est le plus absorbant) est présenté par la figure

III.11. L'émission de Tb^{3+} dans LaP_3O_9 est déjà étudiée plus haut. On remarque clairement qu'elle est plus intense que l'émission de la matrice co-dopée enregistrée. Normalement il faut enregistrer un accroissement de la fluorescence de Tb^{3+} dans cette matrice à cause de l'ion Gd^{3+} . En parallèle, les spectres d'émission sous excitation avec la même longueur d'onde (271 nm) enregistré entre 290 et 350 nm indiquent une diminution considérable de l'émission principale de Gd^{3+} dans la matrice co-dopée (figure III.12). Ceci s'explique par le transfert d'énergie, au lieu que Gd^{3+} émet de l'UV à 309 nm il a transféré son énergie à l'ion Tb^{3+} .

En basant sur les faibles intensités des spectres d'excitation et d'émission de $LaP_3O_9:Gd^{3+}4\%, Tb^{3+}8\%$. On peut constater que la concentration de Tb^{3+} est inférieure à 8 mol%. L'analyse quantitative par le Microscope Électronique de Balayage (MEB) doit être mesurée pour déterminer la concentration de l'ion activateur.

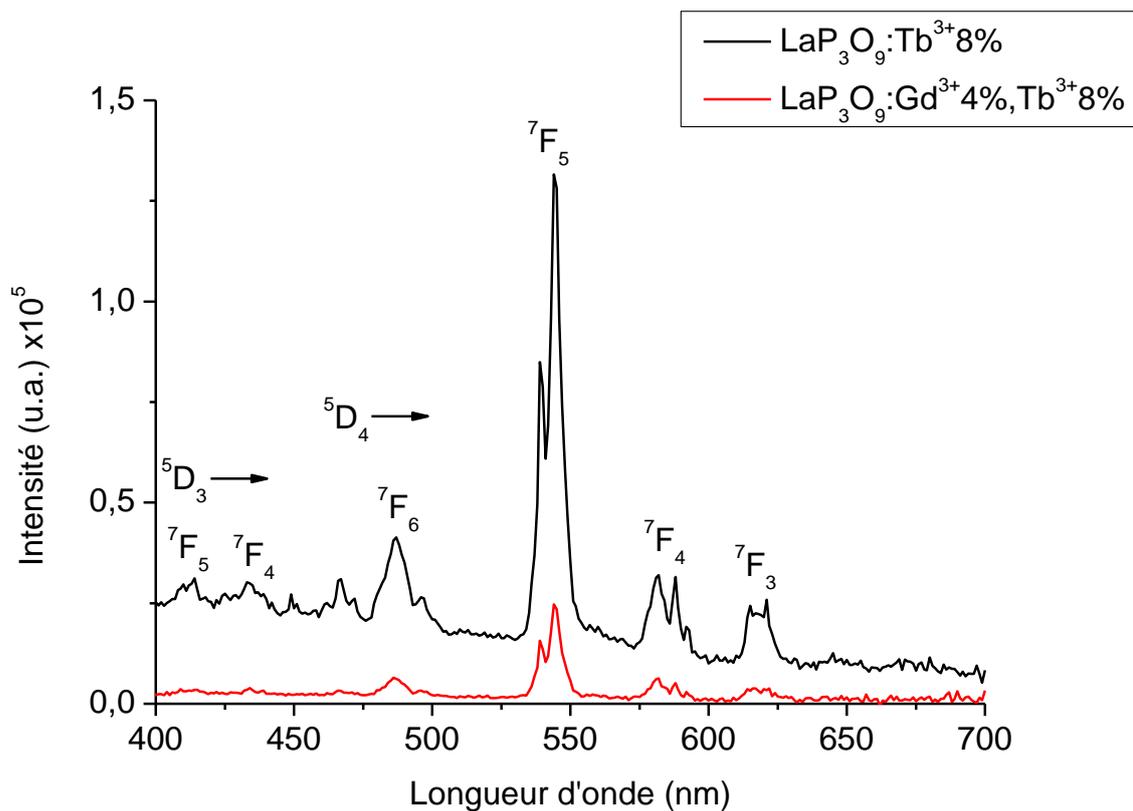


Figure III.11 : Spectres d'émission de $LaP_3O_9:Tb^{3+}8\%$ et $LaP_3O_9:Gd^{3+}4\%, Tb^{3+}8\%$ sous excitation à 271 nm en utilisant un filtre 399, T = 300K.

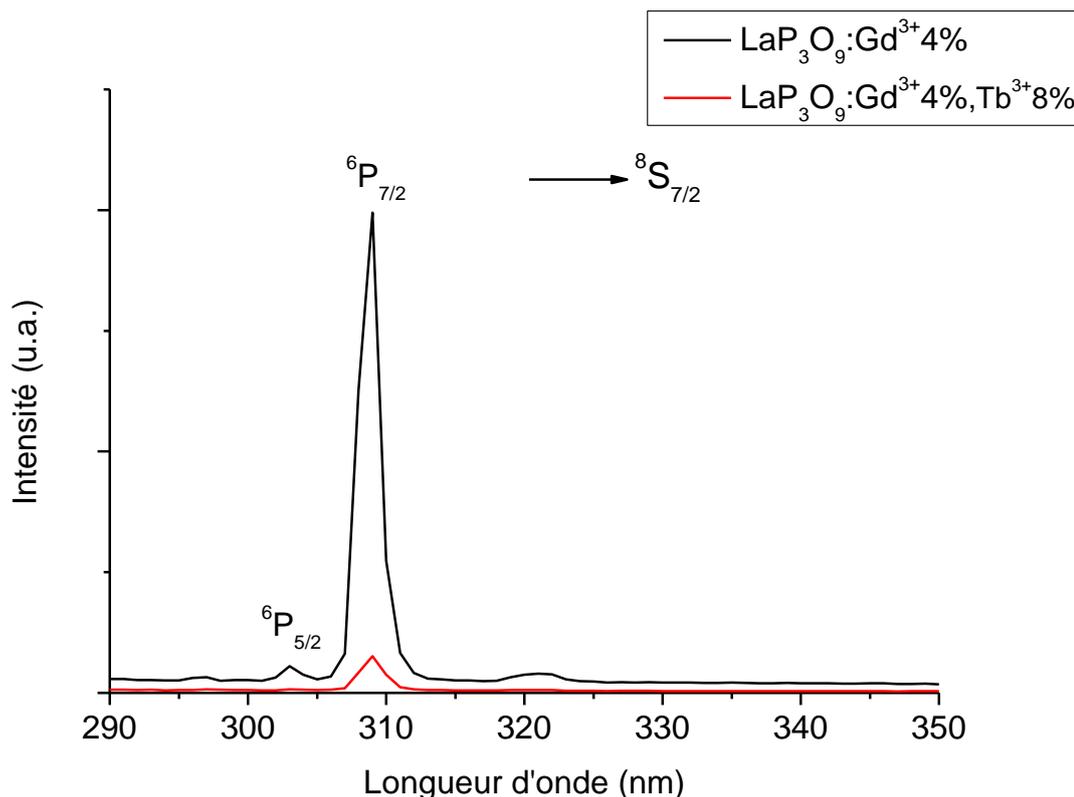


Figure III.12 : Spectres d'émission de LaP₃O₉:Tb³⁺8% et LaP₃O₉:Gd³⁺4%, Tb³⁺8% sous excitation à 271 nm, sans filtre, T = 300K.

Concernant l'étude du transfert d'énergie dans le cas de la concentration $x = 5$ mol%, la figure III.13 représente les spectres d'excitation de LaP₃O₉:Tb³⁺10% et LaP₃O₉:Gd³⁺5%, Tb³⁺10% pour voir l'émission principale de Tb³⁺ à 545 nm. Les 2 spectres mesurés avec les mêmes conditions expérimentales sont presque identiques. Ils sont constitués de la bande 4f5d et les niveaux 4f. La différence est que l'intensité de tout le spectre de la matrice co-dopée est plus grande que celle du spectre de la matrice mono-dopée. En particulier le pic vers 272 nm, son allure change. Il est attribué aux 2 niveaux (⁵I_J et ⁶I_J). L'apparition des niveaux 4f de l'ion Gd³⁺ indique un transfert d'énergie efficace entre les 2 ions. De plus, on enregistre l'apparition d'un nouveau niveau 4f de Tb³⁺ vers 310 nm noté par une étoile (*).

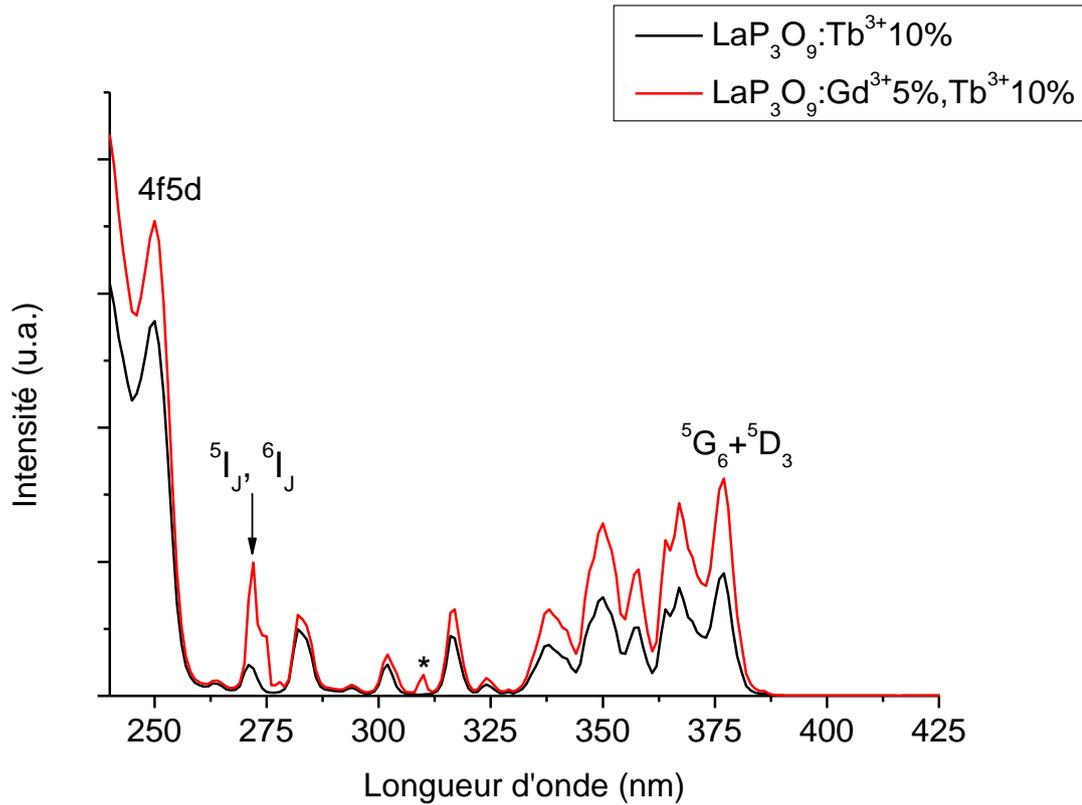


Figure III.13 : Spectres d'excitation de $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}10\%$ et $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Gd}^{3+}5\%, \text{Tb}^{3+}10\%$ pour voir l'émission à 545 nm en utilisant un filtre 399, $T = 300 \text{ K}$.

Comme il existe une résonance entre les niveaux ${}^6\text{P}_{7/2}$ (32362.46 cm^{-1}) et ${}^5\text{D}_0$ (31545.74 cm^{-1}) qui échantent l'énergie, ce transfert d'énergie illustré sur la figure III.14 [4] est du type non-radiatif résonant. Il suit le chemin suivant :

1. Excitation de l'ion Gd^{3+} à 272 nm (l'absorption ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$),
2. Relaxation vibrationnelle mène au peuplement du niveau ${}^6\text{P}_J$,
3. Transfert d'énergie non-radiatif résonant $\text{Gd}^{3+} : {}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow \text{Tb}^{3+} : {}^5\text{D}_0$,
4. Emission de l'ion Gd^{3+} dans l'UV correspondante aux transitions ${}^6\text{P}_{7/2, 5/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ en parallèle avec l'émission de l'ion Tb^{3+} dans le VIS correspondante aux transitions: ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ et ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (figure III.15).

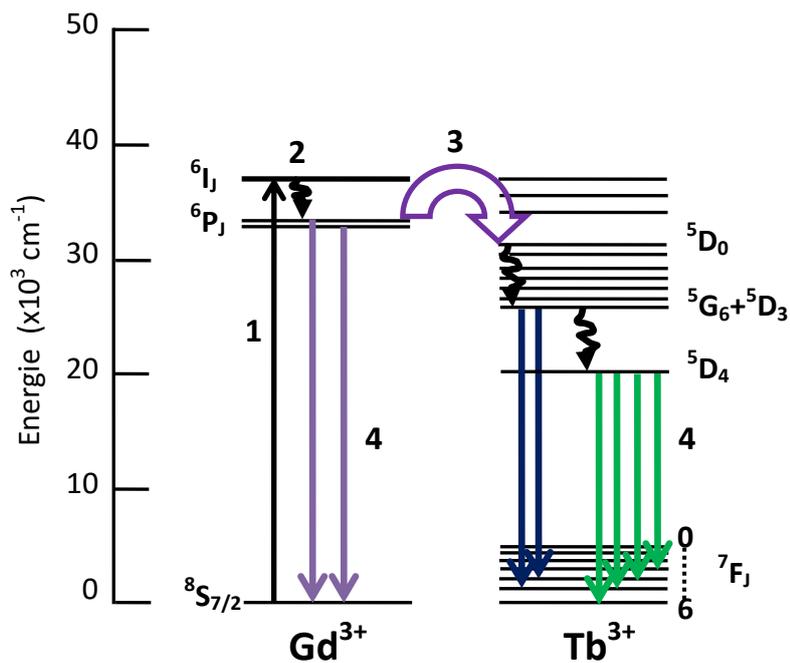


Figure III.14 : Diagramme des niveaux d'énergie de Gd^{3+} et Tb^{3+} dans LaP_3O_9 .

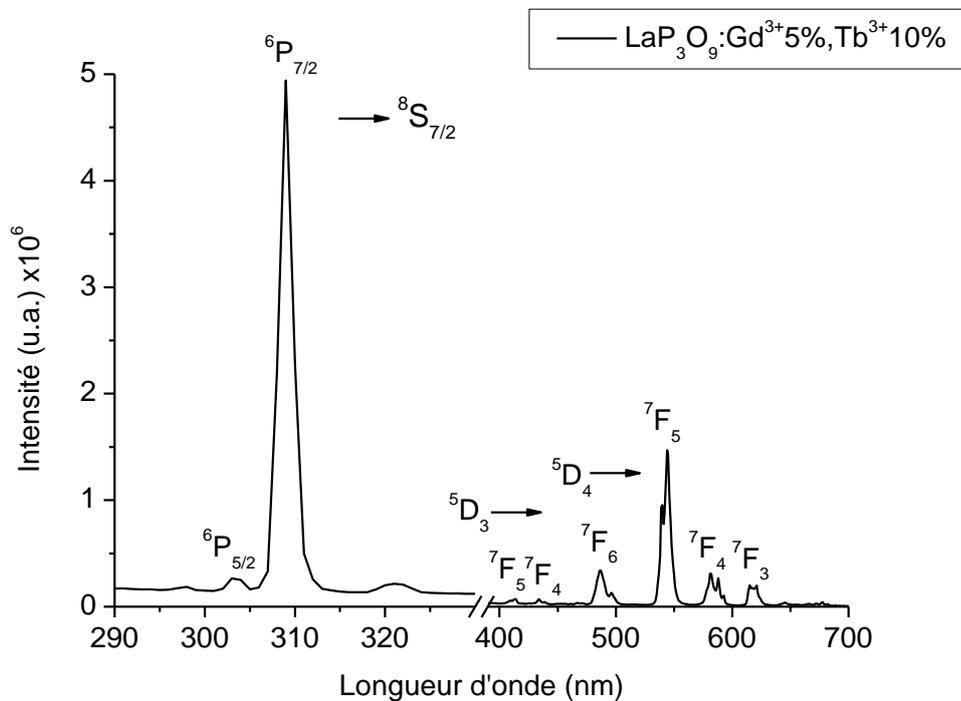


Figure III.15 : Spectres d'émission de $LaP_3O_9:Gd^{3+}5\%, Tb^{3+}10\%$ sous excitation à 272 nm, $T = 300K$.

III.4. Quenching de la luminescence

Nous avons dit précédemment (cf. paragraphe I.2.2.c) que le phénomène de quenching par concentration (extinction de la luminescence) est provoqué par l'augmentation des concentrations des ions S et A au delà d'une valeur limite. Dans le cas de l'ion Tb^{3+} , la relaxation croisée entre les transitions $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ et $^7F_6 \rightarrow ^7F_{0,1}$ mène au quenching de la luminescence par concentration.

La figure III.16 représente les spectres d'émission de LaP_3O_9 mono-dopés Tb^{3+} et co-dopé $Gd^{3+}+Tb^{3+}$ sous excitation à 377 nm, position des niveaux $^5G_6+^5D_3$ les plus absorbants.

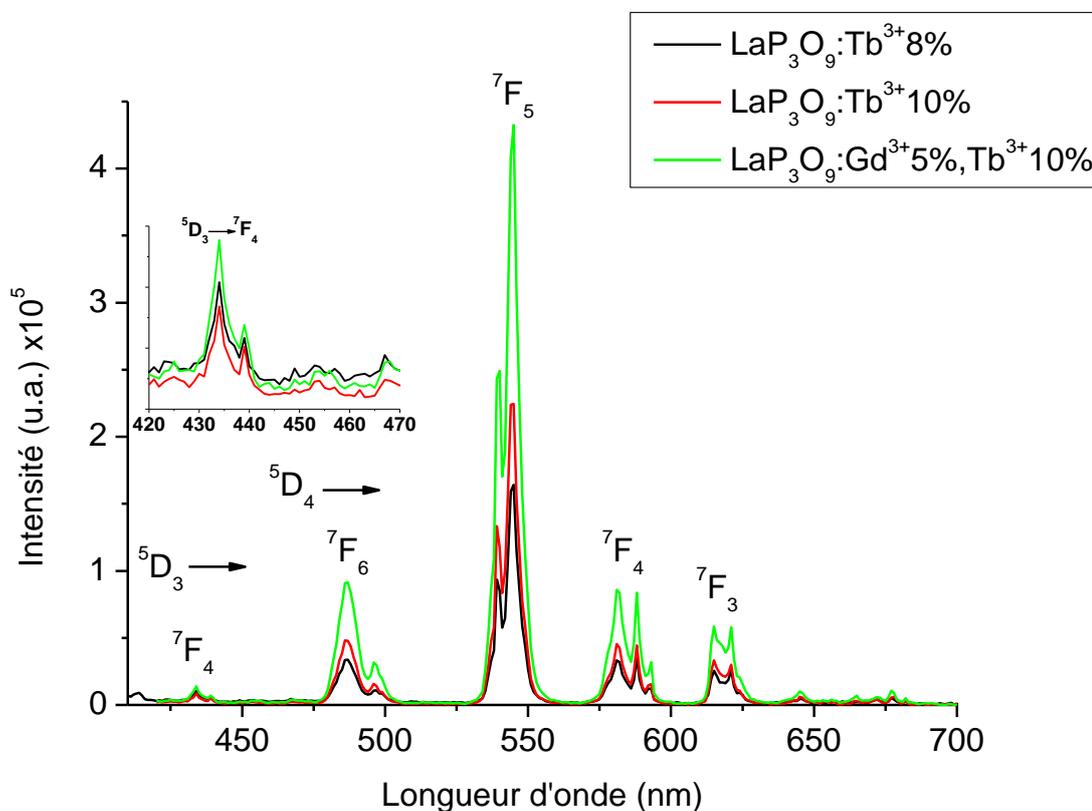


Figure III.16 : Spectres d'émission de LaP_3O_9 mono-dopés et co-dopée par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} sous excitation à 377 nm, filtre 399, $T = 300K$.

En comparant les 2 spectres du polyphosphate mono-dopé Tb^{3+} et quand la concentration est augmentée de 8 % à 10%, toutes les raies de l'émission de Tb^{3+} accroissent

en particulier la raie principale verte à 545 nm. Quand on examine la raie de la transition $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ située vers 434 nm, on remarque qu'elle diminue (voir l'agrandissement entre 420 et 470 nm), ce qui indique que la relaxation croisée se produit à 10 mol%. En effet, ce type de transfert d'énergie, impliquant 2 ions Tb^{3+} voisins, apparaît par l'absorption de l'énergie de la transition $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ par la transition $^7F_6 \rightarrow ^7F_{0,1}$. C'est pourquoi l'émission issue du niveau 5D_3 n'est pas augmentée. Si on augmente la concentration, l'émission issue du niveau 5D_3 décroîtra jusqu'à l'extinction.

En ce qui concerne la matrice co-dopée, l'ajout de Gd^{3+} fait augmenter toute la fluorescence de l'activateur. En basant sur nos résultats l'échantillon $LaP_3O_9: Gd^{3+}5\%, Tb^{3+}10$ est un candidat potentiel pour les applications en éclairage et en visualisation.

Bibliographie du chapitre III

- [1] A. Durif, « Cristal chemistry of condensed phosphates », Plenum Press, New York, 1995.
- [2] E. Mihoubi, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2014
- [3] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Moukhtar Annaba, Algérie, 2009
- [4] I. Bouaziz et M. Benbrika, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2020
- [5] A. Mbarek, Thèse en Cotutelle, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, France et Université de Sfax, Tunisie, 2009
- [6] L. Guerbous, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif, Algérie
- [7] A. Jouini, thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, 2004.
- [8] Deyin Wang, Nobuhiro Kodama, Journal of Solid State Chemistry 182, 2219-2224, 2009
- [9] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, Progress in Materials Science 55, 353–427, 2010.
- [10] V. Singh, S. Kaur, A.S. Rao, H. Jeong, et al.. Optik, 2021, p. 167323.
- [11] C.R. Kesavulu, H.J. Kim, S.W. Lee, J. Kaewkhao, E. Kaewnuam, N. Wantana, Journal of Alloys and Compounds 704 (2017) 557-564.
- [12] G. H. Diek, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals, interscience, publishers, 1968
- [13] C.R. Kesavulu, Anielle Christine Almeida Silva, M.R.Dousti et al., J. Lumin, 165 (2015) 77-84.
- [14] J.F.M.dos Santos, I.A.A.Terra, N.G.C.Astrath, et al., J. Appl. Phys. 117 (2015) 053102.
- [15] S.K. Omanwar, S.R. Jaiswal, N.S. Sawala et al., Materials Discovery 7 (2017) 15–20.
- [16] H. Bouden, I. Laidi, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2019.
- [17] Yu-Chun Li, Yen-Hwei Chang, Yee-Shin Chang, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 10682-10688
- [18] Z. Yahiaouia, M.A. Hassairia, M. Dammak, et al. J. Lumin, 194 (2018) 96-101.

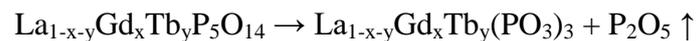
[19] Hu, C., Kong, H., Feng, Y., Dou, et al., Journal of Luminescence 230, 117722, 2021.

[20] S. Hachani, L. Guerbous, Journal of fluorescence 29 (2019) 665-672.

Conclusion générale

✓ L'objectif de notre travail est l'étude de la photoluminescence de LaP_3O_9 mono-dopés et co-dopés par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} , prouver le transfert d'énergie entre ces deux ions en fonction de la concentration et vérifier le quenching de la fluorescence.

✓ La méthode d'élaboration utilisée est la méthode de calcination des ultraphosphates. Les polyphosphates purs sont obtenus après deux calcinations à 900°C avec des durées de 5h et 10h. Les équations de décomposition sont les suivantes :



Avec: $(x, y) = (0.04, 0), (0, 0.08), (0.04, 0.08)$

$(0.05, 0), (0, 0.10), (0.05, 0.10)$

✓ La caractérisation par FTIR montre que nos poudres sont des polyphosphates de symétrie orthorhombique.

✓ Les spectres d'excitation des échantillons $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+}$ 4 mol% enregistrés à la température ambiante, nous ont permis d'identifier les niveaux d'énergie 4f de l'ion Gd^{3+} . Le niveau le plus absorbant étant ${}^6\text{I}_J$ situé vers 271 nm. L'émission de cet ion correspondante aux transitions électroniques ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ ($J = 5/2, 7/2$) sous excitation à 271 nm, en utilisant la lampe Xe, se situe dans l'UV avec une raie principale à 309 nm correspondante à la transition ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$.

✓ Les spectres d'excitation des échantillons $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}^{3+}$ 2x mol% ($x = 4, 5$) enregistrés à la température ambiante, nous ont permis d'indexer les niveaux d'énergie 4f de l'ions Tb^{3+} et la position de la transition inter-configurationnelle $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$. L'émission de cet ion, correspondante aux transitions ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 5, 4$) et ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) sous excitation

des niveaux $^5G_6+^5D_3$ à 377 nm, est enregistrée dans le Vis avec une raie principale dans le vert à 545 nm correspondante à la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

✓ À cause de la résonance entre les niveaux $^6P_{7/2}$ (Gd^{3+}) et 5D_0 (Tb^{3+}), le transfert d'énergie non radiatif résonant est efficace entre les 2 ions. Il a été démontré par la méthode suivante :

- La comparaison entre les spectres d'excitation des $LaP_3O_9 : Tb^{3+}2x\%$ et $LaP_3O_9 : Gd^{3+}x\%, Tb^{3+}2x\%$ pour voir l'émission à 545 nm.
- La comparaison entre les spectres d'émission de $LaP_3O_9 : Tb^{3+}8\%$ et $LaP_3O_9 : Gd^{3+}4\%, Tb^{3+}8\%$ sous excitation du niveau 6I_1 à 271 nm.
- La comparaison entre les spectres d'émission des $LaP_3O_9 : Gd^{3+}4\%$ et $LaP_3O_9 : Gd^{3+}4\%, Tb^{3+}8\%$ sous excitation à 271 nm.

✓ Le quenching est observé dans $LaP_3O_9:Tb^{3+}10\%$, il est du à la relaxation croisée entre les transitions $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ et $^7F_6 \rightarrow ^7F_{0,1}$.

✓ Sous excitation UV, l'ajout de Gd^{3+} fait augmenter la fluorescence. Donc $LaP_3O_9 : Gd^{3+}5\%, Tb^{3+}10\%$ peut être utilisé comme phosphore vert dans les lampes fluorescentes propres, les PDPs et les PDPs-3D.

Annexe A

Le spectre électromagnétique

I.1. Le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique regroupe l'ensemble de toutes les ondes électromagnétiques en fonction de leur longueur d'onde et de leur fréquence comme le montre la figure A.1. Les ondes électromagnétiques, contrairement aux ondes mécaniques, n'ont pas besoin d'un support matériel pour se déplacer. Selon leur longueur et leur fréquence, les ondes électromagnétiques se classent en différentes catégories [1]. On note que les transitions électroniques se trouvent dans les régions VUV, UV et Visible.

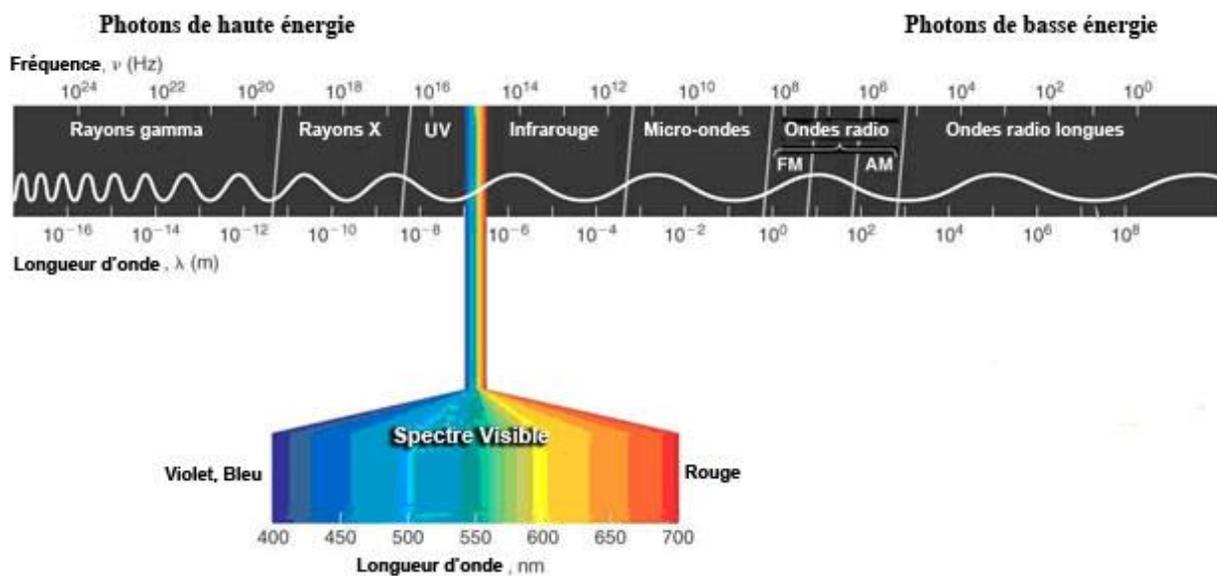


Figure A.1 : Spectre électromagnétique [2].

1.1.1. La région VUV

La région VUV (Vacuum Ultraviolet en anglais ou ultraviolet du vide en français) : est un intervalle spectral intéressant, n'est pas présenté sur le spectre électromagnétique. Il s'étend entre 10 nm et 200 nm. Énergétique, il permet l'excitation des ions jusqu'à des haut niveaux. Ce n'est pas facile d'effectuer des mesures dans cette zone à cause de l'absorption des radiations VUV par l'oxygène de l'air c'est pourquoi il faut travailler dans le vide ou dans l'atmosphère inerte [3].

1.1.2. La région UV

Le rayonnement ultraviolet (UV) est un rayonnement invisible qui émet dans la gamme de longueur d'onde de 100 à 400 nm. Selon sa longueur d'onde, il peut traverser la couche d'ozone et avoir différents effets sur la santé. Plus sa longueur d'onde est courte, plus il est nocif; cependant, il pénètre alors moins facilement la peau [3].

1.1.3. La région VIS

Le spectre visible (VIS) est la partie du spectre électromagnétique perceptible par l'œil humain, les longueurs d'onde de ces couleurs sont présentées dans le tableau A.1 suivant:

Tableau A.1 : Les couleurs du spectre visible [4].

Couleurs du spectre			
Longueur d'onde (nm)	Champ chromatique	Couleur	Commentaire
380 — 449	Violet	445	primaire CIE 1931 435,8
449 — 466	Violet-bleu	455	primaire sRGB : 464
466 — 478	Bleu-violet	470	<i>indigo</i> entre le bleu et le violet (<i>Newton</i>)
478 — 483	Bleu	480	
483 — 490	Bleu-vert	485	
490 — 510	Vert-bleu	500	
510 — 541	Vert	525	
541 — 573	Vert-jaune	555	CIE 1931 : 546,1 ; primaire sRGB : 549.
573 — 575	Jaune-vert	574	
575 — 579	Jaune	577	
579 — 584	Jaune-orangé	582	
584 — 588	Orangé-jaune	586	
588 — 593	Orangé	590	
593 — 605	Orangé-rouge	600	
605 — 622	Rouge-orangé	615	primaire sRGB : 611
622 — 700	Rouge	650	primaire CIE 1931 : 700

Bibliographie de l'annexe A

- [1] <https://www.alloprof.qc.ca/fr/eleves/bv/sciences/le-spectre-electromagnetique-s1137>

- [2] <https://copublications.greenfacts.org/fr/lampes-basse-consommation/figtableboxes/light-spectrum.htm>

- [3] <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/securite-soleil/qu-est-que-rayonnement-ultraviolet.html>

- [4] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectre_visible

Transfert d'énergie entre les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} dans LaP_3O_9

Résumé

L'objectif de notre travail de mémoire qui s'inscrit dans le cadre de recherche de nouveaux QC phosphores pour l'éclairage et la visualisation est l'étude du transfert d'énergie dans LaP_3O_9 : Gd^{3+} x mol%, Tb^{3+} 2x mol% (x = 4, 5) en fonction de la concentration et le quenching de la fluorescence. L'élaboration des polyphosphates est effectuée par la méthode de calcination des ultraphosphates. Les polyphosphates purs sont obtenus après deux calcinations à 900°C durant 5h et 10h. La caractérisation par FTIR indique que nos poudres sont des polyphosphates de symétrie orthorhombique. La fluorescence des dopants Gd^{3+} et Tb^{3+} correspondantes aux transitions ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ (J = 5/2, 7/2) et ${}^5D_{3,4} \rightarrow {}^7F_J$ (J = 6, 5, 4, 3) a été respectivement détectée dans l'UV et le Vis. Le transfert d'énergie non-radiatif résonant $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ a été démontré d'où Gd^{3+} transfère efficacement l'énergie d'excitation. À cause de la relaxation croisée, le quenching est observé dans la matrice mono-dopée Tb^{3+} 10%. Le polyphosphate LaP_3O_9 : Gd^{3+} 5%, Tb^{3+} 10% peut être utilisé comme phosphore vert pour les lampes fluorescentes propres, les PDPs et les PDPs-3D.

Mots-Clés : Polyphosphate ; Gd^{3+} ; Tb^{3+} , Photoluminescence ; Transfert d'énergie ; Quenching.

Energy Transfer between Gd^{3+} and Tb^{3+} Ions in LaP_3O_9

Abstract

The objective of our work which is part of the research of new QC phosphors for lighting and visualization is the study of energy transfer in LaP_3O_9 : Gd^{3+} x mol%, Tb^{3+} 2x mol% (x = 4, 5) as a function of concentration and fluorescence quenching. Polyphosphates are elaborated by ultraphosphate calcination method. Pures polyphosphates are obtained after two calcinations at 900°C during 5h and 10h. FTIR characterization indicates that our powders are polyphosphates with orthorhombic symmetry. Gd^{3+} and Tb^{3+} doping ions fluorescence corresponding to ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ (J = 5/2, 7/2) and ${}^5D_{3,4} \rightarrow {}^7F_J$ (J = 6, 5, 4, 3) transitions was detected respectively in the UV and Visible. Resonant non-radiative energy transfer $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ has been demonstrated from which the Gd^{3+} efficiently transfers excitation energy. Due to cross relaxation, quenching is observed in Tb^{3+} 10% mono-doped matrix. LaP_3O_9 : Gd^{3+} 5%, Tb^{3+} 10% polyphosphate can be used as green phosphor for Hg-free fluorescent lamps, PDPs and PDPs-3D.

Key words : Polyphosphate ; Gd^{3+} ; Tb^{3+} ; Photoluminescence ; Energy transfer ; Quenching.