



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

Réf. :

Présenté et soutenu par :
- Hanane Bouden - Imène Laidi

Le : jeudi 27 juin 2019

Synthèse et Étude des Propriétés de Luminescence de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+},\text{Tb}^{3+}$

Jury :

| | | | |
|---------------------|-----|------------------------------|------------|
| M. Idir Aliane | MCB | Université Med Khider-Biskra | Président |
| Melle Souad Hachani | MCB | Université Med Khider-Biskra | Rapporteur |
| Mme Malika Nouadji | MCA | Université Med Khider-Biskra | Examineur |

Année universitaire : 2018-2019

Remerciements

Après un voyage de recherche d'effort et de diligence, nous avons abouti à l'achèvement de cette recherche. Nous remercions dieu tout puissant pour sa grâce qui est sur nous.

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 Monsieur Rachid Makhloufi, 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 ne pouvons pas exprimer nos remerciements à notre encadreur Mademoiselle Souad Sachani, Maître de conférence "B" à l'université de Biskra qui a gentiment supervisé cette recherche et nous a fourni des efforts et des conseils et des connaissances à l'ensemble des résultats de cette recherche. Dieu nous a récompensé tous les meilleurs.

Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur Jdir Aliane, Maître de conférence "B" à l'université de Biskra, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de mémoire.

Nos remerciements les plus élogieux à Madame N'ouadji Malika, Maître de conférence "A" à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner notre travail.

Nous sommes convenues de compléter ce travail. Nous devons faire nos derniers pas dans la vie universitaire de la pause aux années passées à l'université avec nos professeurs distingués qui nous ont tant donnés, faisant de grands efforts pour construire la génération future. Pour raviver la nation à nouveau et à distinguer notre enseignant Monsieur Tibermacine Toufik, Maître de conférence "A" à l'université de Biskra. Et d'oublier d'offrir les mots les plus précieux de gratitude à Monsieur Abdelouahed Chala, Professeur à l'université de Biskra et Directeur du Laboratoire de Physique des couches minces et applications « LPCMA » pour les mesures des spectres DRX.

Nous tenons à remercier Mademoiselle Sequierou Saida, responsable du Laboratoire Pédagogique de Physique à l'Université Mohamed Khider de Biskra, pour sa disponibilité et ses aides.

Table des matières

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

Chapitre I : Définitions générales

| | |
|--|----|
| I.1. Notions de base | 4 |
| I.1.1. Le spectre électromagnétique..... | 4 |
| I.1.2. Le rendement quantique supérieur à 1 | 5 |
| I.2. La luminescence..... | 5 |
| I.3. Les luminophores | 7 |
| I.4. Les ions lanthanides | 8 |
| I.4.1. Définition | 8 |
| I.4.2. Applications | 10 |
| I.5. Spectroscopie des ions Lanthanides..... | 14 |
| I.6. Les interaction entre les ions lanthanides | 17 |
| I.6.1. Le transfert d'énergie | 17 |
| I.6.2. La relaxation croisée | 20 |
| I.7. Choix des dopants et de la matrice..... | 20 |
| I.7.1. Définition du processus de QC | 21 |
| I.7.2. Choix des dopants (Gd^{3+} , Tb^{3+}) | 21 |
| I.7.3. Choix de la matrice | 22 |



| | |
|---|----|
| I.8. Spectroscopie des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} | 23 |
| I.9. Caractéristiques structurales de LaP_5O_{14} | 27 |
| Références bibliographiques | 30 |

Chapitre II : Techniques expérimentales

| | |
|--|----|
| II.1. Synthèse des ultraphosphates | 32 |
| II.1.1. Produits de base | 32 |
| II.1.2. Méthode de Flux | 32 |
| II.2. Caractérisations structurales | 37 |
| II.2.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge..... | 37 |
| II.2. 2. Spectroscopie de Diffraction Rayons X | 41 |
| II.3. Spectroscopie de Luminescence | 42 |
| II.3.1. Principe | 42 |
| II.3.2. Description du spectromètre | 42 |
| II.3.2.a. Spectre d'excitation | 44 |
| II.3.2.b. Spectre d'émission..... | 45 |
| Références bibliographiques | 46 |

Chapitre III: Résultats et discussion

| | |
|---|----|
| III.1. Caractérisation structurales des ultraphosphates de Lanthane | 47 |
| III.1.1. Travaux antérieurs | 47 |
| III.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge | 48 |
| III.1.3. Spectroscopie de Diffraction de Rayons X | 53 |
| III.2. Propriétés de luminescence | 55 |
| III.2.1. LaP_5O_{14} : $Gd^{3+}0.25\%$, $Tb^{3+}0.50\%$ | 55 |
| III.2.2. LaP_5O_{14} : $Gd^{3+}x\%$, $Tb^{3+}2x\%$ | 60 |
| Références bibliographiques | 67 |

Conclusion générale 69

Annexe A..... 71

Annexe B..... 73

Résumé..... 74

Table des figures

| | |
|---|----|
| I.1 : Spectre électromagnétique | 4 |
| I.2 : Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski montrant la différence entre fluorescence et phosphorescence | 6 |
| I.3 : Les couleurs résultantes de l'émission des luminophores sous excitation UV à 365 nm .. | 7 |
| I.4 : Position des Ln dans le tableau Périodique | 9 |
| I.5 : Découverte des terres rares | 10 |
| I.6 : Tube fluorescent | 12 |
| I.7 : Pixel d'un écran plasma..... | 13 |
| I.8 : Niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ | 14 |
| I.9 : Diagramme des niveaux d'énergie partiel des ions Ln^{3+} | 15 |
| I.10 : Transitions dans la même configuration 4f (raies fines)..... | 16 |
| I.11 : Schéma des différents types de transferts d'énergie | 18 |
| I.12 : La relaxation croisée | 19 |
| I.13 : Diagrammes des niveaux d'énergie de la pair d'ions (Gd^{3+} , Tb^{3+}) pour la réalisation du QC | 22 |
| I.14 : Les niveaux d'énergie de l'ion Gd^{3+} | 23 |
| I.15 : Les niveaux d'énergie de l'ion Tb^{3+} | 26 |
| I.16 : Structure cristalline de LaP_5O_{14} | 28 |
| I.17 : L'arrangement des tétraèdres PO_4 en rubans..... | 28 |
| II.1 : Méthode de Flux..... | 33 |
| II.2 : Balance KERN ABS 220-4N. | 34 |

| | |
|--|----|
| II.3 : Four Nabertherm L 3/12/B 170. | 34 |
| II.4 : (a) Lavage des cristaux, (b) Séchage et (c) Broyage. | 35 |
| II.5 : Exemple de formation des ultraphosphates. | 36 |
| II.6 : Spectromètre Perkin Elmer FTIR Spectrum Two. | 38 |
| II.7 : Principe de la transmission. | 38 |
| II.8 : Principe de fonctionnement d'un Spectromètre FTIR | 40 |
| II.9 : Mise en place de l'échantillon. | 40 |
| II.10 : Schéma de principe de la DRX. | 41 |
| II.11 : Spectrofluoromètre FluoroMax-4. | 43 |
| II.12 : Schéma optique du FluoroMax-4. | 44 |
| III.1 : Spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}0.25\%$ directement après l'élaboration et les 2T.T. | 51 |
| III.2 : Spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}0.50\%$ directement après l'élaboration et les 2T.T. | 51 |
| III.3 : Spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}0.25\%,\text{Tb}^{3+}0.50\%$ directement après l'élaboration et les 2T.T. | 52 |
| III.4 : Spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopé et co-dopé par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} directement après l'élaboration. | 52 |
| III.5 : Spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopé et co-dopé par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} directement après l'élaboration. | 53 |
| III.6 : Les Spectres DRX de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopé et co-dopé par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} après 2T.T. à 600°C , 5h. | 54 |
| III.7 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}0.25\%$ pour voir l'émission à 309 nm sans filtre, $T = 300\text{ K}$ | 56 |
| III.8 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}0.25\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}0.25\%,\text{Tb}^{3+}0.50\%$ sous excitation à 271 nm, $T = 300\text{ K}$ | 56 |
| III.9 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}0.50\%$ pour voir l'émission à 541 nm en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda > 500\text{ nm}$), $T = 300\text{ K}$ | 57 |
| III.10 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}0.50\%$ sous excitation à 367 nm (le niveau $^5\text{L}_{10}$) en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda > 399\text{ nm}$), $T = 300\text{ K}$ | 59 |
| III.11 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}0.50\%$ sous excitation à 271 nm (le niveau $^5\text{I}_1$) en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda > 370\text{ nm}$), $T = 300\text{ K}$ | 59 |
| III.12 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}x\%$ ($x = 0.25, 0.75$ et 2.25) pour voir l'émission à 309 nm sans filtre, $T = 300\text{ K}$ | 61 |
| III.13 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}0.75\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}0.75\%,\text{Tb}^{3+}1.50\%$ sous excitation à 271 nm, $T = 300\text{ K}$ | 61 |

| | |
|--|----|
| III.14 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}2.25\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}2.25\%,\text{Tb}^{3+}4.50\%$ sous excitation à 271 nm, $T = 300\text{K}$ | 62 |
| III.15 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}1.50\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}0.75\%,\text{Tb}^{3+}1.50\%$ pour voir l'émission à 541 nm en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda > 500$ nm), $T = 300$ K..... | 63 |
| III.16 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}4.50\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}2.25\%,\text{Tb}^{3+}4.50\%$ pour voir l'émission à 541 nm en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda > 500$ nm), $T = 300$ K..... | 63 |
| III.17 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}2x\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}x\%,\text{Tb}^{3+}2x$ sous excitation à 270 nm, $T = 300\text{K}$ | 65 |
| III.18 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}1.50\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}4.50\%$ sous excitation à 367 nm (le niveau $^5\text{L}_{10}$), $T = 300\text{K}$ | 65 |

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| I.1 : Différents types de la luminescence | 6 |
| I.2 : Domaines d'application des luminophores. | 11 |
| I.3 : Règles de sélection pour les transitions f-f | 16 |
| I.4 : Les propriétés électroniques des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} | 24 |
| I.5 : Les caractéristiques de la transition principale des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} | 24 |
| I.6. Les niveaux d'énergie de l'ion Gd^{3+} | 25 |
| I.7 : Les niveaux d'énergie des l'ion Tb^{3+} | 27 |
| I.8 : Caractéristique structurale de LaP_5O_{14} | 29 |
| II.1 : Produits commerciaux utilisés..... | 32 |
| III.1 : Les modes de vibrations caractéristiques de $LaP_5O_{14} :Gd^{3+}0.25\%$ | 50 |
| III.2 : Les 3 pics les plus intenses des spectres DRX..... | 55 |
| III.3 : La nature et la couleur des transitions d'émission de l'ion Tb^{3+} dans LaP_5O_{14} | 66 |

Introduction générale

Au cours des dernières années, les ions terres rares sont devenus une révolution technologique et industrielle, en raison de leurs propriétés optiques. Leurs applications les plus importantes sont l'éclairage fluorescent et les écrans de visualisations.

Dans le domaine de l'éclairage, de nombreuses études sont menées actuellement pour remplacer le mercure 'nocif pour l'environnement' [1] utilisé comme source de photons UV (100-380 nm) par un autre gaz rare comme le xénon, source de photons VUV (10-200 nm). L'importance de ce gaz rare consiste aussi à son utilisation dans les panneaux à plasma qui est une technologie récente. Donc le remplacement du mercure par le xénon nécessite le changement du luminophore qui réalise la conversion UV-visible en un nouveau luminophore pour la conversion VUV-visible à rendement quantique supérieur à un en appliquant le 'Quantum Cutting' [2-6].

L'Algérie dont les potentiels énergétiques sont des énergies fossiles, des énergies renouvelables et les richesses minières, a la responsabilité d'exploiter toutes ses potentialités pour en assurer une réelle indépendance. Parmi ces potentialités : les terres rares et les phosphates. Plusieurs chercheurs algériens ont mis en évidence, l'existence des terres rares à des teneurs appréciables qui ont été relevées sur le site de Djebel Onk à Tébessa. Ces terres rares n'ont pas besoin d'être extraites, ce sont des produits secondaires de l'exploitation des mines de phosphates [7].

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans le cadre de recherche de nouveaux luminophores vert à rendement quantique supérieur à un sous excitation VUV pour les lampes fluorescentes sans mercure et les écrans Plasma. Il est consacré à la synthèse et l'étude des propriétés de luminescence des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} dans l'ultraphosphate de lanthane LaP_5O_{14} avec différentes concentrations. Cette étude spectroscopique dans l'UV-Vis consiste à prouver le

transfert d'énergie $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ quand la concentration augmente et vérifier le quenching de la fluorescence par concentration. Le choix des ions est basé sur la fluorescence verte de l'ion terbium trivalent et la sélection de LaP_5O_{14} [6,8] est liée à ses propriétés suivantes :

- La stabilité thermique,
- La largeur de bande interdite,
- La structure cristallographique : assemblage isolé des LnO_8 ,
- L'absorption dans le VUV.

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

- ❖ **Le premier chapitre "*Définitions générales*"** concerne la définition de quelques notions de base, spectroscopie des ions Lanthanides, choix de la matrice et des dopants et les caractéristiques structurales de LaP_5O_{14} .
- ❖ **Le deuxième chapitre "*Techniques expérimentales*"** : concerne le travail expérimentale réalisé : élaboration des échantillons par la méthode de Flux et description des dispositifs expérimentales de caractérisation et de mesure des spectres d'excitation et d'émission.
- ❖ **Le troisième chapitre "*Résultats et Discussion*"** : est consacré aux discussions des résultats expérimentales.

Références bibliographiques

- [1] Communiqué du Syndicat de l'Éclairage: « Les lampes à décharge et l'environnement », 2^{de} édition, Novembre 1997.
- [2] S.K. Omanwar, S.R. Jaiswal, N.S. Sawala, et al, *Materials Discovery* 7 (2017) 15-20.
- [3] R. Bessais, Mémoire de Master, Université Med Khi der Biskra, Algérie, 2016.
- [4] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, *Progress in Materials Science* 55, 353–427, 2010.
- [5] L. Beauzamy, thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, France, 2007.
- [6] Aïcha Mbarek, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, France et Université de Sfax, Tunisie, 2009.
- [7] <http://transactiondalgerie.com/index.php/actualite/8809-les-terres-rares-en-algerie-une-reelle-opportunit>
- [8] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.

Chapitre 7

Définitions générales

I.1. Notions de base

I.1.1. Le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique désigne toute la gamme des longueurs d'onde de toutes les radiations électromagnétiques connues, comme le montre la figure I.1. Parmi ces gammes, on désigne les domaines VUV, UV et VIS où les transitions de types électroniques se produisent.

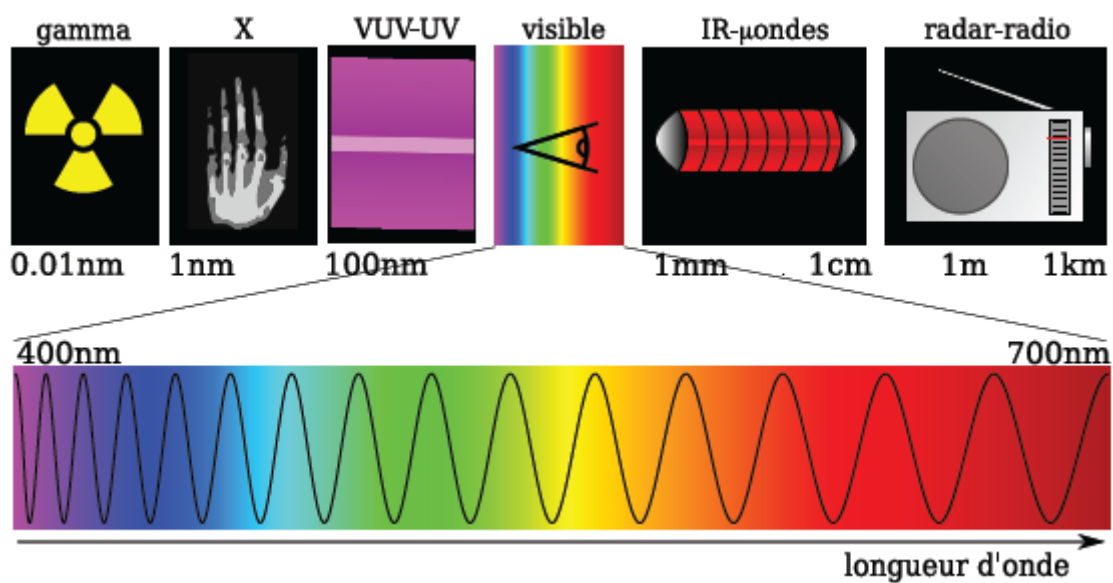


Figure I.1 : Spectre électromagnétique [2].

- VUV sont les initiales de “vacuum ultra-violet”, soit en français “ultraviolet du vide”. Il se situe à de plus courtes longueurs d'onde ($10 \leq \lambda \leq 200$ nm) donc de plus hautes énergies. Son nom vient du fait que ces radiations électromagnétiques sont absorbées par l'oxygène de l'air et qu'il faut donc travailler sous vide ou sous atmosphère inerte. On note que la région VUV n'est pas présentée sur le spectre électromagnétique.
- Le rayonnement ultraviolet (UV) se définit comme la partie du spectre électromagnétique qui se situe entre les rayons X et la lumière visible, entre 100 et 400 nm.
- La spectre visible (VIS) est la partie du spectre électromagnétique perceptible par l'œil humain. Elle couvre la totalité des couleurs, du bleu à 400 nm au rouge à 700 nm [1-2].

I.1.2. Le rendement quantique supérieur à 1

Le rendement quantique d'un composé luminescent est défini comme étant le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés [3] :

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

Le Quantum Cutting (QC) dont on expliquera ultérieurement permis d'avoir des phosphores à rendement quantique supérieur à 1.

I.2. La luminescence

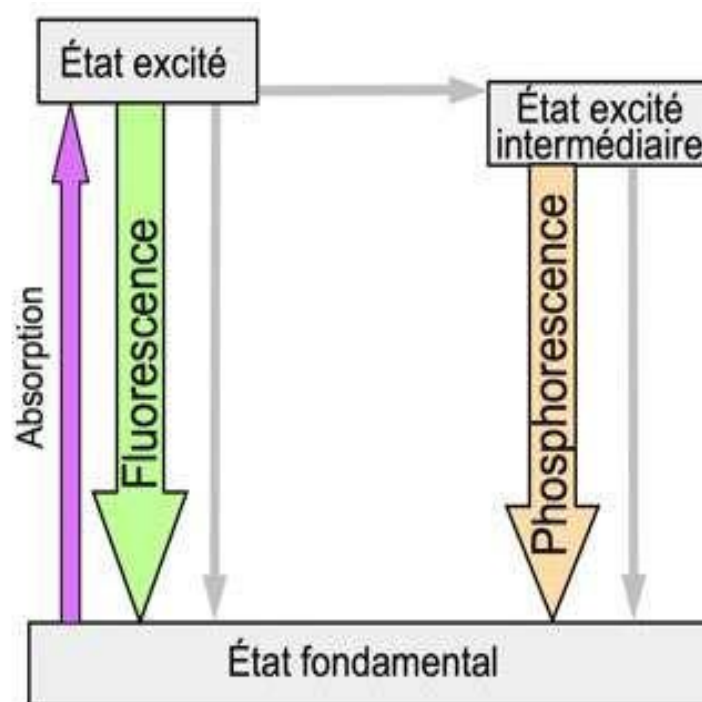
On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge à la suite d'une excitation, cette excitation pouvant être de n'importe quelle nature sauf thermique comme le montre le tableau I.1. L'étude théorique de la luminescence commença avec la naissance de la physique quantique et progressa avec le développement de la physique des solides. La luminescence s'observe toutefois non seulement dans les solides, mais également dans les liquides et les gaz, dans les substances minérales, organiques ou biologiques [2-3].

Des phénomènes de luminescence sont connus depuis des milliers d'années; on en trouve des mentions dans différentes mythologies, les lucioles, les vers luisants, les luminescences des souches d'arbres ou d'autres luminescences naturelles ont toujours attiré la curiosité de l'homme. Dès le 10^e siècle, les Japonais ont utilisé la luminescence de laques qu'ils préparaient à partir de coquilles d'huîtres. Au début du 17^e siècle, apparut le premier matériau luminescent synthétique en Europe: la «pierre de Bologne» encore appelée «éponge de lumière» (il s'agissait de sulfure de baryum). En 1866, Sidot prépara le premier sulfure de zinc luminescent [4].

Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases : l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse : la fluorescence et la phosphorescence [4] présentés par la figure I.2 :

Tableau I.1 : Différents types de la luminescence [5].

| Phénomène | Mode d'excitation |
|--|--|
| Photoluminescence (fluorescence, phosphorescence) | Absorption de la lumière (photons) |
| Radioluminescence | Radiation ionisante (RX, α , β , γ) |
| Cathodoluminescence | Rayonnement cathodique (Faisceaux d'électrons) |
| Electroluminescence | champ électrique |
| Thermoluminescence | Chauffage après stockage antérieur d'énergie (par exemple : irradiation radioactive) |
| Chimiluminescence | Réaction chimique (par exemple : oxydation) |
| Bioluminescence | réaction biochimique |
| Triboluminescence | forces de frottement et forces électrostatiques |
| Sonoluminescence | Ultrasons |

**Figure I.2** : Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski montrant la différence entre fluorescence et phosphorescence. Les flèches grises représentent des transitions non radiatives [5].

- La fluorescence désigne l'émission qui suit presque instantanément l'excitation (t de l'ordre de 10^{-8} s), figure I.2 au-dessus. Le terme fluorescence fut introduit en 1853 – donc avant le terme luminescence – par Sir George G. Stokes, professeur à l'université de Cambridge à la suite de ses observations sur la lumière (souvent bleutée) émise par la plupart des cristaux naturels de fluorine lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement ultraviolet. La fluorescence est une émission de lumière qui disparaît lorsque cesse l'excitation [6].
- La phosphorescence nomme toute émission qui persiste au bout d'un temps plus long (t pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours) [4].

I.3. Les luminophores

Un luminophore aussi appelé phosphore ou matériau luminescent, est un matériau qui convertit certaines formes d'énergie (bombardement par des électrons, rayonnements hautement énergétiques : rayons γ , rayons X, UV ou VUV) en radiations électromagnétiques UV, Vis ou IR. C'est-à-dire qu'après avoir été excité, il se désexcite en émettant de la lumière [2,3]. Ces matériaux se présentent sous forme de poudres, cristaux, monocristaux et fibres. Ils sont composés d'une matrice hôte (phosphates, borates, fluorure, ...) et d'ions dopants incorporés dans cette matrice lors de la synthèse. Les ions dopants responsable de la luminescence, déterminent la couleur de la lumière émise. Ils peuvent être des ions de transition (le manganèse, le chrome, ...) ou de terres rares (TR) (europium, gadolinium, terbium, ...). La figure I.3 suivante présente l'émission des luminophores (Mélange de 3 poudres issues de la télévision, sulfure de Zinc et oxyde et sulfure d'Yttrium) après excitation.

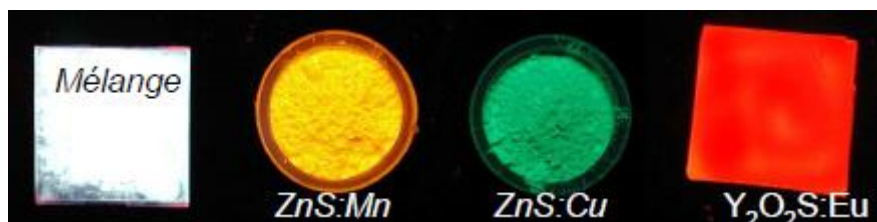


Figure I.3 : Les couleurs résultantes de l'émission des luminophores sous excitation UV à 365 nm [7]. Le Mélange est issu des luminophores de la télévision.

Le mot "phosphore" a été inventé au début du 17^{ème} siècle pour désigner des roches qui émettaient de la lumière lorsqu'on les exposait au soleil. Il vient du grec phos "lumière" et phoros "qui porte"; ce sont des porteurs de lumière! On a coutume de distinguer la phosphorescence (émission lumineuse qui dure longtemps après que l'excitation qui est à sa source soit arrêtée) et la fluorescence qui désigne plutôt une émission rapide comme celle de la fluorine (CaF₂). Ces deux notions furent réunies pour la première fois par un physicien allemand, Eilhardt Wiedemann, en 1888 sous le terme général de luminescence. La recherche scientifique sur les phosphores a débuté il y a 100 ans. Théodore Sidot, un jeune chimiste français, fut le premier à synthétiser un phosphore de type ZnS qui fut pendant longtemps et est encore un phosphore important pour la télévision. À la fin du 19^{ème} siècle et au début du 20^{ème}, Philip E.A. Lenard et ses collègues développèrent de recherches très actives sur les phosphores. Ils établirent que c'étaient les impuretés métalliques introduites dans les phosphores qui étaient à l'origine de la luminescence. Depuis la fin de la seconde guerre mondiale, la recherche sur les phosphores et la luminescence de l'état solide s'est développée de façon considérable [3].

I.4. Les ions lanthanides

I.4.1. Définition

Dans le tableau périodique des éléments, le groupe IIIA ou la série des Lanthanides (Ln) forme une famille de 15 éléments (dont 14 naturels), dont les numéros atomiques sont compris entre 57 et 71, allant du lanthane jusqu'au lutétium (figure I.4). Du fait de propriétés chimiques voisines et de leur présence fréquente dans les minerais, l'yttrium (Y) et le scandium (Sc) sont souvent regroupés avec les Ln [8]. Les TR englobent les Ln et les actinides, la plupart des actinides sont moins étudiés en luminescence à cause de leur caractère radioactif c'est pourquoi quand on parle de la luminescence des TR on fait référence aux lanthanides (Ln).

L'intérêt que suscitent les propriétés spectroscopiques des TR est une conséquence de leur structure électronique. Les Ln ont la structure du xénon à laquelle s'ajoutent des électrons 4f, 5d et 6s. Elle varie de [Xe] 4f⁰ 5d¹ 6s² à [Xe] 4f¹⁴ 5d¹ 6s² (avec Xe = 1s² 2s² 2p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s² 5p⁶) conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche 4f. Les états d'oxydation des ions Ln sont +2, +3 et +4, le plus fréquent est celui de +3 correspond à la configuration [Xe] 4fⁿ (avec n nombre d'électrons externes, 0 ≤ n ≤ 14).

D'après la configuration électronique, les électrons des orbitales 4f, profondes, sont écrantés par ceux des orbitales 5S et 5P pleines, et sont donc assez peu sensibles à l'environnement local. Cela confère aux ions Ln des propriétés optiques quasiment indépendantes de l'environnement. Les spectres de luminescence des ions Ln montrent donc des raies fines et ressemblent aux spectres d'ions libres ou des atomes [5].

Le tableau périodique est coloré et comporte une légende :

- **activator elements** (éléments activateurs)
- **plasma elements** (éléments plasma)
- **host lattice elements** (éléments host lattice)

Les éléments activateurs sont : B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl, Ar, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn.

Les éléments plasma sont : Na, Mg, 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.

Les éléments host lattice sont : H, Li, Be, H, He, Na, Mg, 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.

Les lanthanides sont : 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.

Figure I.4 : Position des Ln dans le tableau Périodique [5].

Leur nom de terres rares vient du fait qu'on les a découverts à la fin du 18^e siècle et au début du 19^e siècle dans des minerais (d'où le nom de « terres », utilisé à l'époque en français, pour les oxydes) et « rares » indique que ces terres sont difficiles à séparer les unes des autres : « terres rares » signifiait donc « minerais rares ». La découverte débute en 1787, lorsqu'un minéralogiste suédois, Carl Axel Arrhenius, visite Ytterby (Suède) et y découvre un minéral noir qu'il nomme « ytterbite » : un nouvel oxyde est alors identifié qui prendra le nom d'yttria et yttrium pour l'élément qui lui correspond. En 1843, le terbium est identifié, l'appellation terbium, provient de l'endroit, Ytterby. Le gadolinium découvert en 1880 [9], l'origine de son nom est Johann Gadolin. La figure I.5 illustre la découverte des éléments de TR.

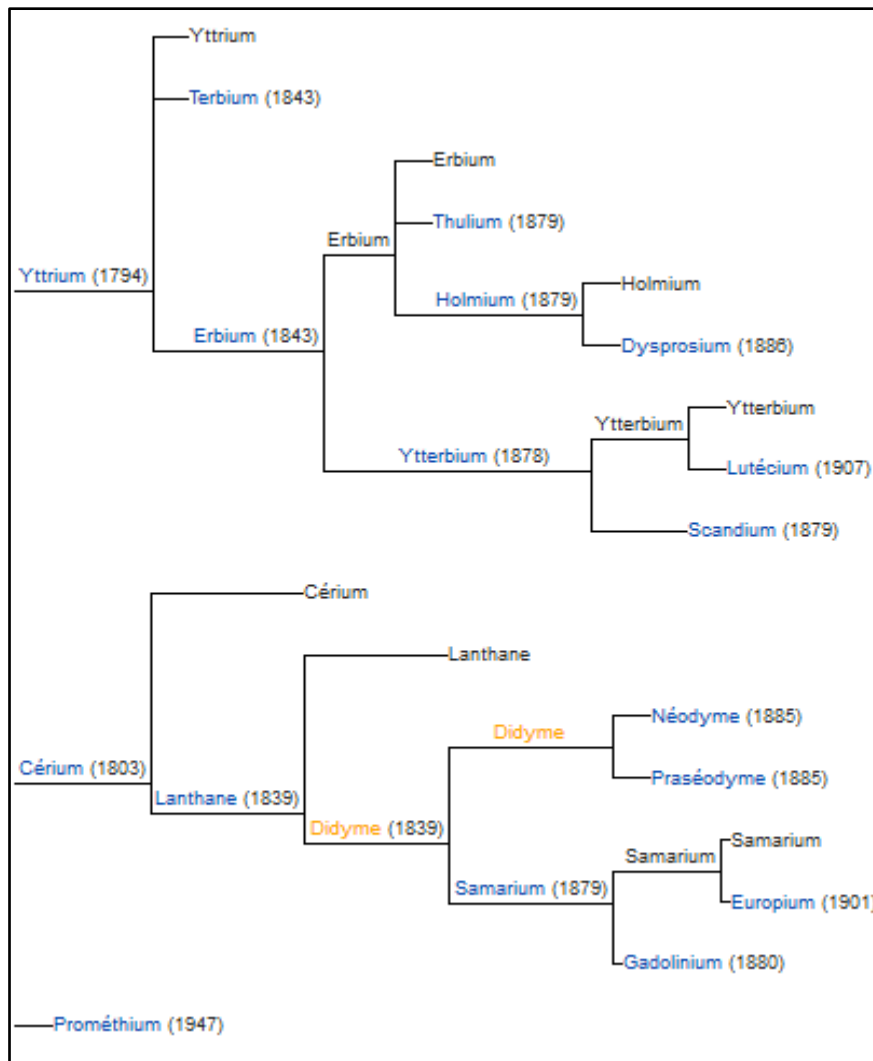


Figure I.5 : Découverte des terres rares [9].

I.4.2. Applications

Les importantes applications de la luminescence des Ln peuvent être classées en quatre catégories :

- Les sources de lumières que sont les lampes fluorescentes,
- Les écrans d'affichages,
- Les détecteurs de rayons X,
- L'ensemble des applications de marquage comme les peintures phosphorescentes, les marquages de timbres ou de billets de banque, etc.

Ces applications exploitent la propriétés des ions Ln d'émettre des photons dans l'UV, Vis et IR. Nous nous intéressant aux domaines d'éclairage et de la visualisation, les phosphores émetteur dans le Vis sont utilisés, sont regroupés dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Domaines d'application des luminophores [5].

| Application | Excitation |
|---|-------------------|
| Tube cathodique | Electrons |
| Ecrans renforçateurs de rayons X | RX |
| Ecrans Plasma | 147 nm, 172 nm |
| Lampes à décharge Xe | 172 nm |
| Lampes à vapeur de mercure haute pression | 200-350 nm |
| Lampes à vapeur de mercure basse pression | 185-245 nm |
| LCD | 270-400 nm |
| PcLED | 370-400 nm |

I.4.2.a. Les lampes fluorescentes

Les tubes fluorescents, sont des tubes de verre contenant un mélange de gaz : de la vapeur de mercure et un gaz rare (néon ou argon). Le principe de fonctionnement de cette lampe consiste à ioniser le mélange de gaz par une décharge électrique, puis la désexcitation du mercure libère des photons UV (254nm et 365nm). La surface interne du tube est recouverte de luminophores, qui absorbent l'UV émis par le mercure et réémettent du visible. Les tubes fluorescents destinées à l'éclairage sont recouverts d'un mélange de trois luminophores, rouge, vert et bleu, pour reconstituer l'impression de lumière blanche [2]. Le mercure est nuisible pour l'environnement, son remplacement par un gaz noble (Xe, Xe-Ne, ...) est nécessaire. Notant aussi que la vaporisation des ions Hg retarde l'émission de la lumière. Les phosphores utilisés dans les lampes à base de mercure convertissent le rayonnement UV émis par les ions Hg en lumière Vis. Puisque l'Xe émis le rayonnement

VUV (147 nm et 172 nm), ceci nous conduise à remplacer les phosphores pour la conversion UV/Vis par de nouveaux phosphores pour la conversion VUV/Vis. D'autre part, le rendement de mercure (énergie émise par énergie absorbée) est supérieur à celui de l'Xe. Donc, Trouver des phosphores pour la conversion VUV/Vis à rendement supérieur à 1 est utile pour les tubes fluorescent à base d'Xénon [2-3].

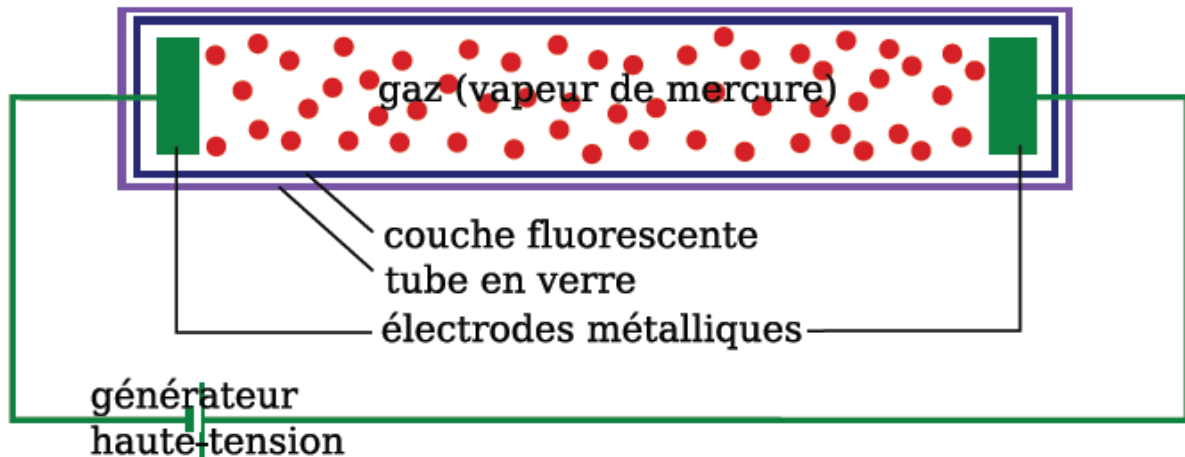


Figure I.6 : Tube fluorescent. La couche fluorescente (luminophores) émet la lumière visible après l'absorption des photons UV libérés par les ions Hg [2].

Dans les premiers tubes fluorescents commercialisés, deux phosphores ont été utilisés MgWO_4 (bleu) et $(\text{Zn, Be})_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ (vert et rouge). L'émission résultante du mélange des 2 matériaux est presque la lumière blanche. Le béryllium était toxique, en 1948, le phosphore $(\text{Zn, Be})_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ a été remplacé par le halophosphate $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F, Cl}) : \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$. Sb^{3+} émette la couleur bleue et Mn^{3+} émette la couleur orange. En 1970, une nouvelle génération de phosphores a été développée, ce sont les lampes tricolores qui contiennent trois phosphores basés sur les ions Ln, émettant dans le rouge, le bleu et le vert aboutissant à la lumière blanche. Ces phosphores sont toujours utilisés, ce sont $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ (bleu), $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10} : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ou $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (vert) et $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ (rouge) [5].

I.4.2.a. Les écrans plasma

Les écrans à plasma fonctionnent selon un principe analogue à celui des lampes fluorescentes : l'électroluminescence d'un gaz est suivie de la photoluminescence de luminophores. Les luminophores émettant dans le rouge ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$), le vert ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$)

et le bleu ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$) ne sont pas mélangés, mais disposés dans trois petite cellules séparées constituant un pixel (figure I.7). Chaque cellule (sous-pixel) contient un mélange gazeux d'argon (90%) et de xénon (10%). La décharge électrique produite à l'aide d'électrodes provoque une excitation du mélange gazeux qui passera à l'état plasma, suivie d'une émission de photons dans le VUV (longueurs d'onde de 147 à 190 nm). Ces photons excitent les luminophores déposés sur la paroi des cellules. Le pilotage individuel de l'intensité des trois sous-pixel (256 valeurs) assure la production d'un très nombre de couleur (256^3 couleurs) [2,6].

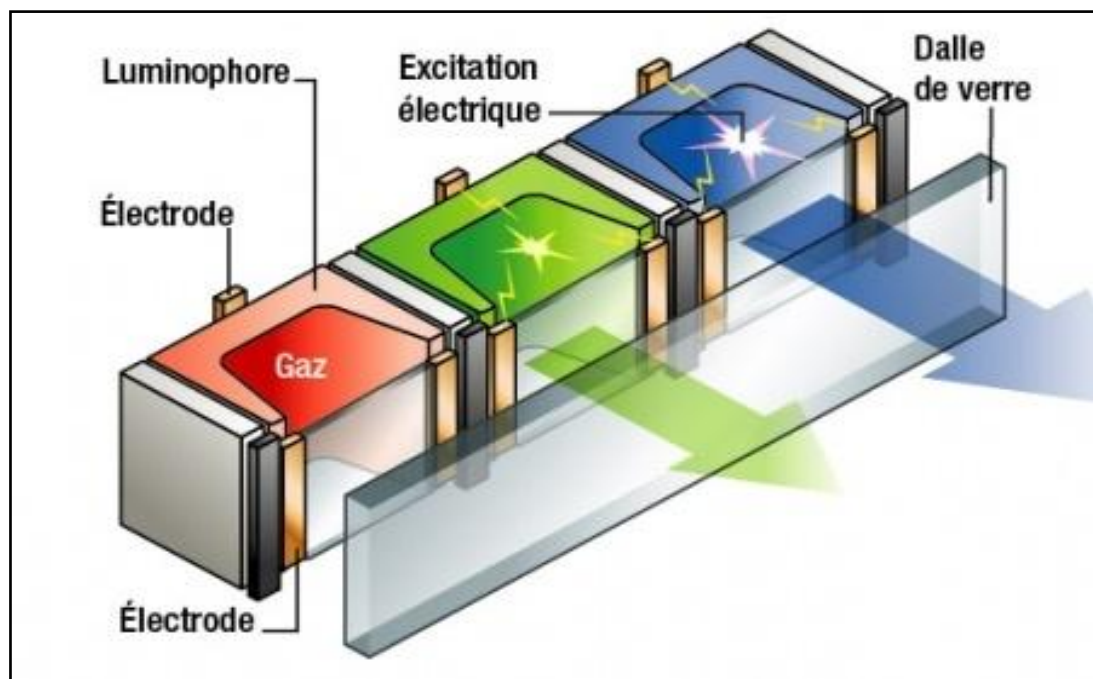


Figure I.7 : Pixel d'un écran plasma [10].

Outre la possibilité de réaliser des écrans de grande taille (jusqu'à 1.5 m), les écrans à plasma offrent l'avantage d'un grand angle de vision et d'une forte luminance. En revanche, leur consommation électrique est élevée (environ 400 watts pour un écran de 1 m de diagonale) et leur fabrication est coûteuse du fait de la complexité du dispositif [6]. À l'heure actuelle, la recherche porte sur les nouveaux luminophores pour la conversion VUV/Vis à rendement quantique supérieur à un.

I.5. Spectroscopie des ions Lanthanides

i. Termes spectroscopiques, diagramme d'énergie des TR

Les niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ 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 :

- 1) La répulsion coulombienne : provoquant un éclatement des niveaux d'énergie conduit aux termes ^{2S+1}L de l'ion libre qui sont dégénères chacun $(2S+1)(2L+1)$ fois.
- 2) Le couplage spin-orbite : éclate ces termes en les décomposant en multiplets $^{2S+1}L_J$.
- 3) L'effet du champ cristallin : divise ces multiplets en sous niveaux Stark et peut partiellement ou totalement lever la dégénérescence de chaque multiplet $^{2S+1}L_J$. Si J est entier, il y aura au maximum $2J+1$ sous niveaux Stark, si J est demi- entier, il y aura au plus $J+\frac{1}{2}$ sous niveaux [11]. L'ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu par les différents effets est représenté sur la figure I.8. Dieck et ses collaborateurs [12] ont déterminé un grand nombre de niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ pour les ions TR^{3+} dans la matrice $LaCl_3$ (Chlorure de Lanthane). Ce travail est reporté sur la figure I.9 qui représente un outil de base pour la spectroscopie de ces ions.

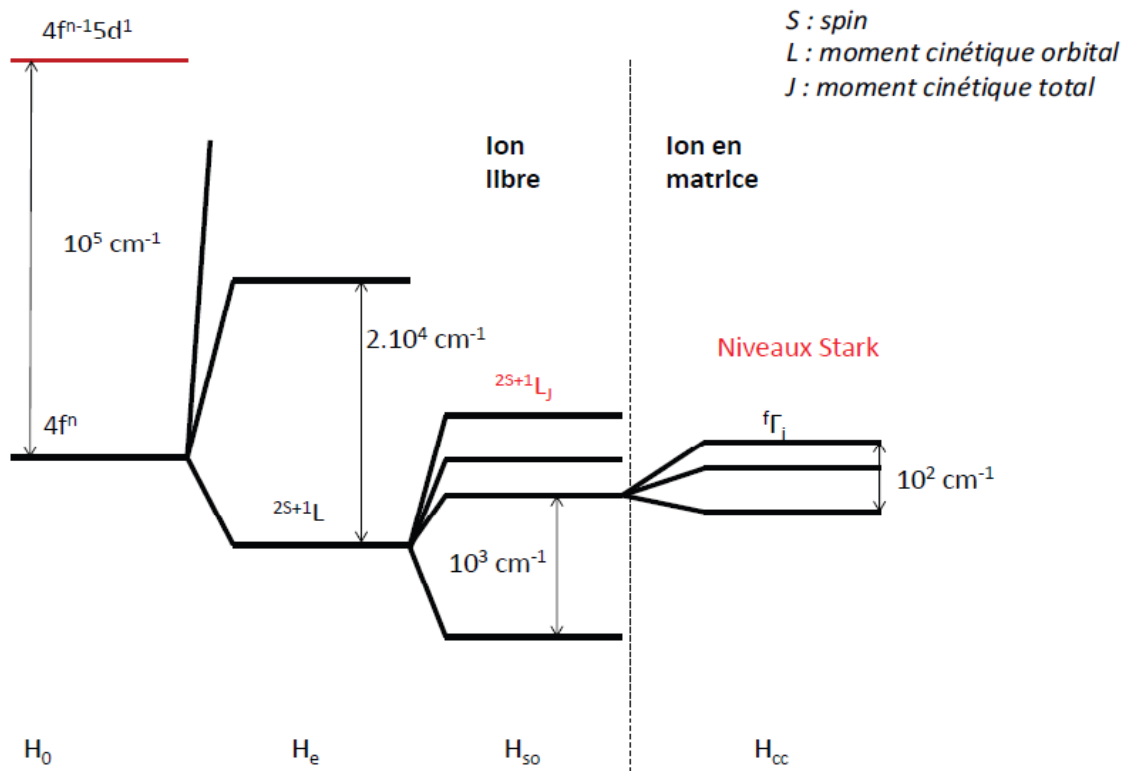


Figure I.8 : Niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ [13].

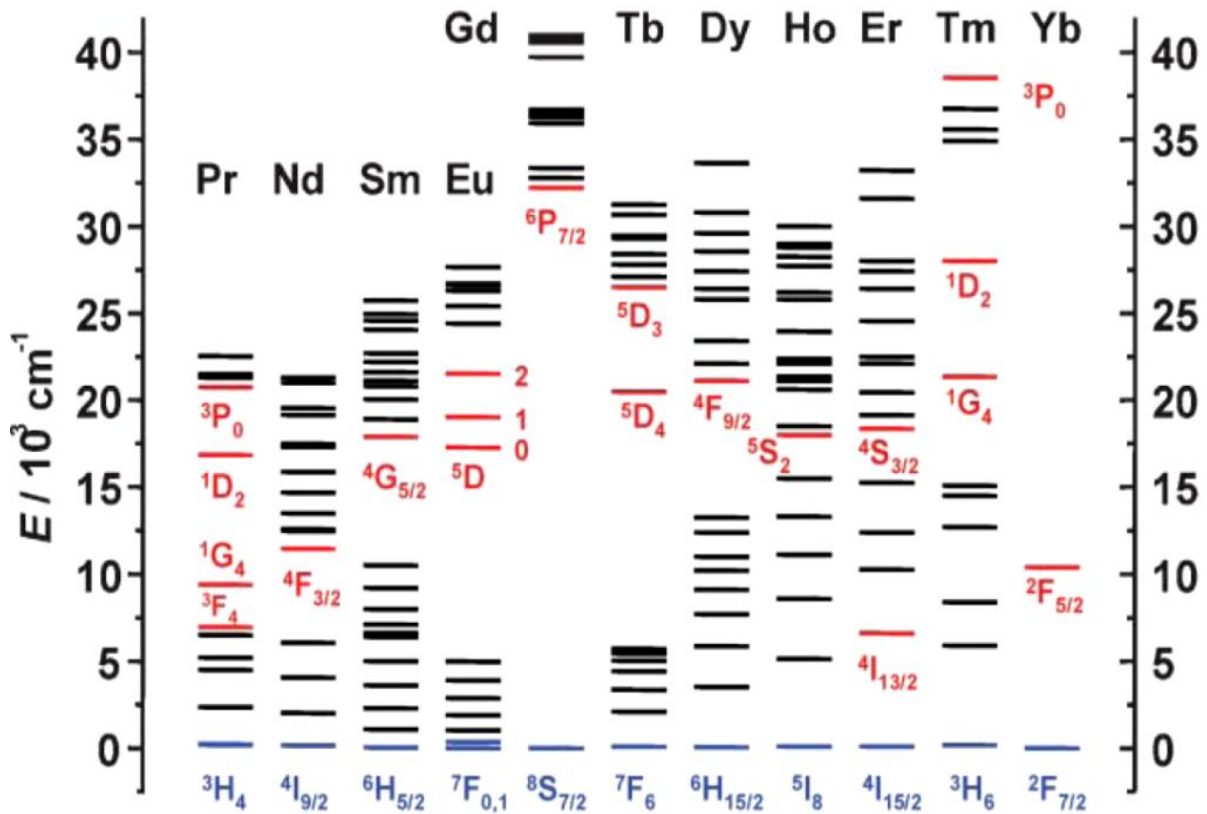


Figure I.9 : Diagramme des niveaux d'énergie partiels des ions Ln^{3+} . Les niveaux émetteurs sont indiqués en rouge et les niveaux fondamentales en bleu [14].

ii. Les transitions intra-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^n$

Les spectres optiques des ions TR dans les solides correspondent à des transitions électroniques à l'intérieur de la couche 4f comme le montre la figure I.10. Ils sont caractérisés par des raies fines dans les domaines IR, Vis et UV et la position de ces raies d'absorption ou d'émission varie peu d'une matrice à l'autre. Les transitions f-f sont théoriquement interdites par les règles de sélection électrique dipolaire (règle de Laporte et règle du spin). En pratique, le couplage des états électroniques avec les états vibrationnels et les mélanges de fonctions d'ondes de différents nombres quantiques J ou de différentes parités atténuent cette interdiction [3,15]. La probabilité d'observer ces transitions (de type dipolaire électrique ou dipolaire magnétique) entre l'état fondamental et les états excités sous l'action de radiations électromagnétiques est liée aux règles de sélection indiquées dans le tableau I.3 [5].

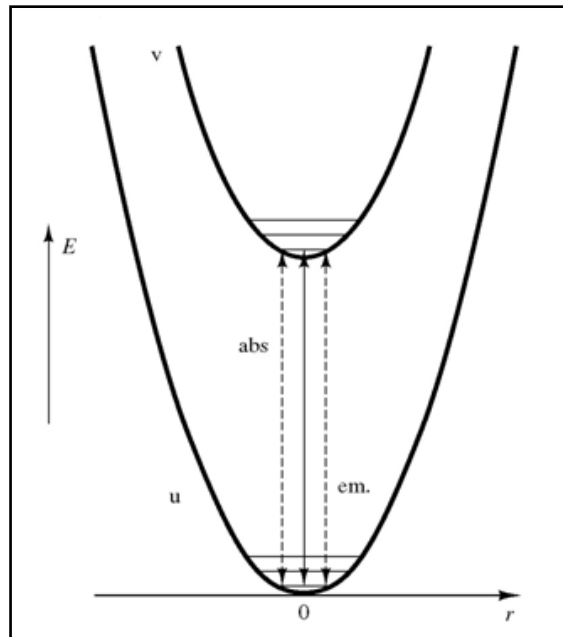


Figure I.10 : Transitions dans la même configuration 4f (raies fines) [15].

Tableau I.3 : Règles de sélection pour les transitions f-f [5].

| Type de transitions f-f | Règles de sélection |
|---|--|
| Transitions Dipolaires Électriques (TDE) | $ \Delta S = 0,$ $ \Delta L \leq 6,$ $ \Delta J \leq 6,$ si $J = 0$ ou $J' = 0$ (le cas de Eu^{3+}) alors $ \Delta J = 2, 4, 6$ |
| Transitions Dipolaires Magnétiques (TDM) | $\Delta S = 0,$ $\Delta L = 0,$ $\Delta J = 0, \pm 1,$ mais les transitions $J=0 \leftrightarrow J'=0$ sont interdites |

Les transitions dipolaires électriques (TDE) sont interdites entre niveaux de même parité et elles deviennent partiellement permises par un mélange avec une parité opposée. Elles doivent, de plus obéir aux règles de sélection. Par contre, Les transitions dipolaires

magnétiques (TDM) sont permises à l'intérieur d'une même configuration ou entre configurations de même parité, elles sont beaucoup plus faibles que les TDE [5].

I.6. Les interaction entre les ions lanthanides

Lorsque la concentration en ions TR est augmentée dans une matrice hôte, soit pour un même type d'ion, soit pour des types différents (co-dopage), des interactions ion-ion se produisent. Généralement, le phénomène se produit lorsque la distance moyenne des deux ions atteint quelque 2 nm. C'est-à-dire en supposant une répartition uniforme, lorsque la concentration des ions atteint quelque 10^{27} m^{-3} . Si les ions se trouvent en amas, l'interaction peut se produire dès $10^{23} \text{ ions}\cdot\text{m}^{-3}$ [16]. Parmi ces interactions ion-ion, on distingue : le transfert d'énergie et la relaxation croisée.

I.6.1. 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.11 représente schématiquement les différentes sortes de transferts [3,16] :

a) Le transfert résonnant radiatif : où un photon réel est émis par S et absorbé ensuite par A. Le taux d'énergie échangé sont égaux entre les deux ions. La longueur d'onde d'émission λ de l'ion S et la même longueur d'onde d'absorption de l'ion A [3,16].

b) Le transfert résonnant non radiatif : où l'échange d'énergie d'une même énergie se fait sans l'échange d'un photon réel. On considère l'ion S dans l'état excité et l'activateur dans l'état fondamental. Lors de ce transfert l, S se désexcite vers son état fondamental et cède son énergie à l'ion A sans émission de photons [3,16].

c) Le transfert non résonnant non radiatif : où l'échange se fait généralement avec l'émission de plusieurs phonons qui compensent la non résonance. L'ion A absorbe l'énergie transféré par S (émission de phonons). Le transfert aura lieu avec une faible probabilité. On note qu'il y a une différence entre l'énergie cédée par S et celle absorbée par A et la différence sera dissipée par la matrice [3,16].

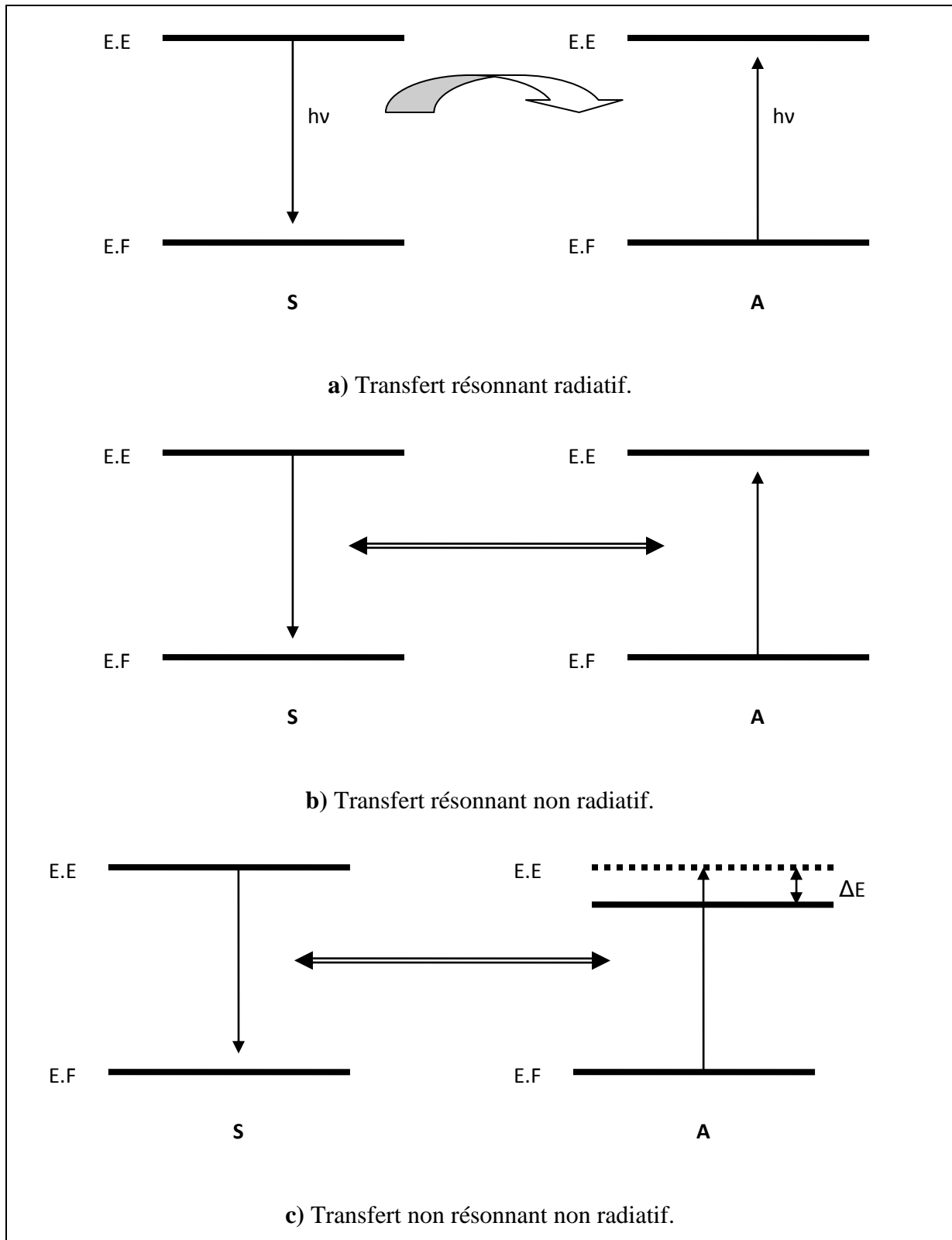


Figure I.11 : Schéma des différents types de transferts d'énergie. E.F : état fondamental et E.E : état excité [3].

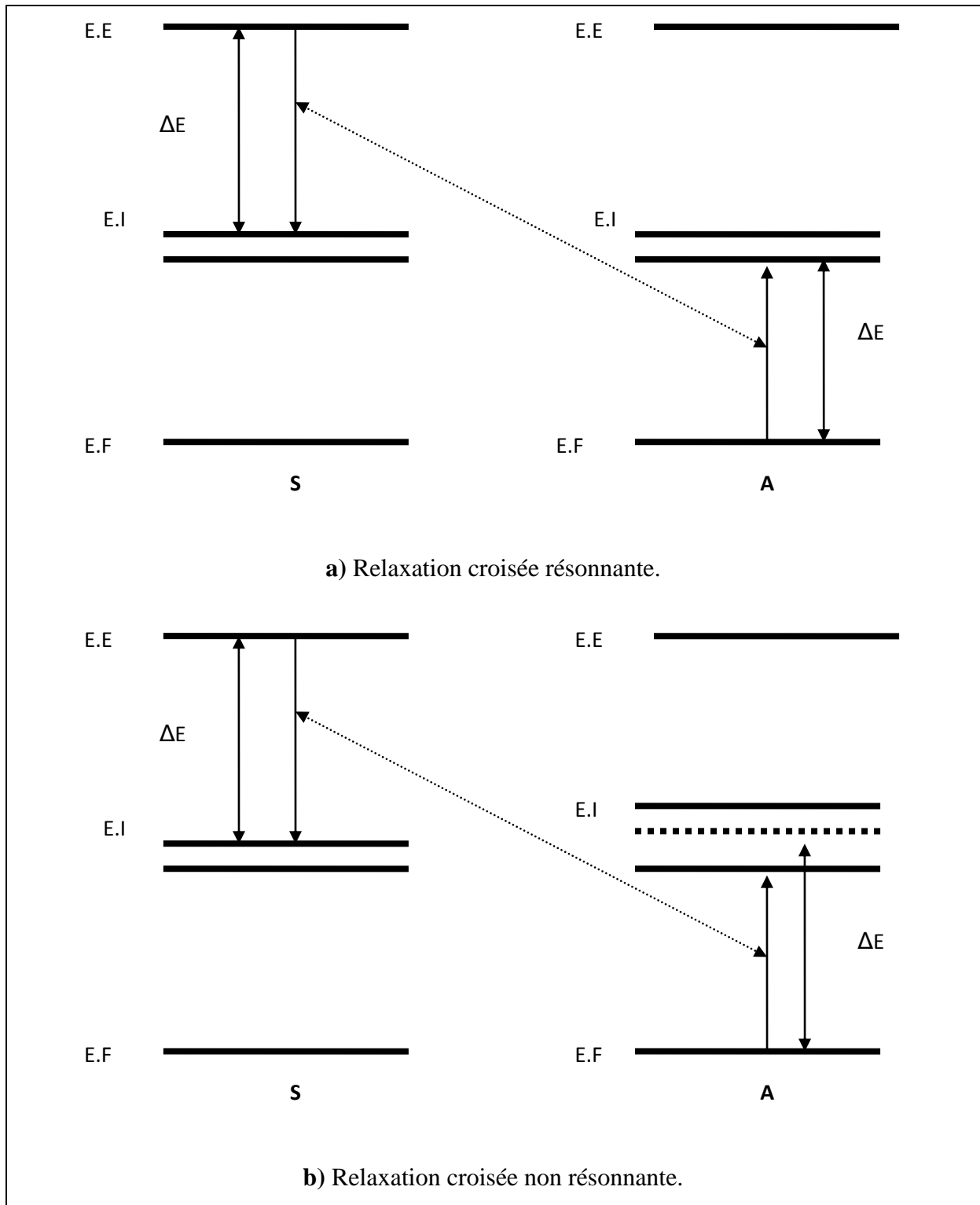


Figure I.12 : La relaxation croisée. E.F : état fondamental, E.E : état excité et E.I : état intermédiaire [3].

1.6.2. La relaxation croisée

Lorsque deux ions comportent trois niveaux tels que leurs écarts sont presque égaux (les conditions de résonance existent), alors le transfert d'énergie entre eux provoque la désexcitation du niveau le plus élevé au profit de deux excitations dans les niveaux intermédiaires comme le montre la figure I.12. Cet effet appelé relaxation croisée. Elle provoque le quenching par concentration dans le cas du co-dopage et l'auto-extinction par concentration (self-quenching) dans le cas d'un seul ion. C'est la cause principale de la limitation à la concentration en ions actifs que l'on peut mettre dans une matrice hôte [16]. Il existe deux types de relaxation croisée :

- a) Relaxation croisée résonante.
- b) Relaxation croisée non résonante.

La relaxation croisée résonante se produit lorsque S et A sont suffisamment proches. 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 ΔE est le même (figure I.12.a) et lorsque le taux de l'énergie est différent la relaxation est non résonante (figure I.12.b) [3].

I.7. Choix des dopants et de la matrice

Dans le cadre de recherche de nouveaux phosphores pour l'éclairage et la visualisation, les matériaux optiquement actifs doivent présenter un certain nombre de propriétés structurales, physico-chimiques et optiques, qui devront être adaptées aux applications souhaitées en lampes fluorescentes et PDP. Il est ainsi important de bien choisir le couple matrice/dopant. Des travaux antérieurs [17-19] ont montré que les matrices phosphatées, lorsqu'elles sont dopées par des ions de TR, répondent favorablement aux conditions requises pour être employées dans les applications envisagées. Les phosphates sont en effet bien connus pour leurs excellentes stabilités chimiques et thermiques ainsi que la richesse des formulations et la grande variété des structures qui leur sont associées. Les phosphates possèdent généralement une large bande interdite permettant l'existence de bandes d'excitation de l'activateur dans l'UV en dessous de 250 nm [20]. Et les dopants sont généralement les TR émetteurs des trois couleurs primaires : bleu, vert et rouge. Nous avons décidé d'étudier l'ultraphosphate de lanthane $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ dopé par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} : un

potentiel phosphore vert à rendement quantique supérieur à 1 sous excitation VUV. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le processus de QC permet d'avoir des matériaux à rendement quantique > 1 .

I.7.1. Définition du processus de QC

Le QC est un processus qui consiste à l'émission de deux ou plusieurs photons dans le Vis après l'absorption d'un photon dans le VUV (de haute énergie). Le rendement quantique est évalué à 200% [3,17-19]. Ce processus possède trois types de formes :

- * Le QC utilisant l'absorption de la matrice.
- * Le QC utilisant un seul ion.
- * Le QC utilisant des paires d'ion.

I.7.2. Choix des dopants (Gd^{3+} , Tb^{3+})

Ces deux ions sont sélectionnés pour l'émission verte de l'ion Tb^{3+} d'une part et ils vérifient le processus de QC d'autre part [17]. Le QC basé sur ce couple d'ions a été observé dans $K_2GdF_5 : Tb^{3+}$ et $BaGdF_5 : Tb^{3+}$. La figure I.13.b présente les diagrammes des niveaux d'énergie des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} montrant le mécanisme de ce processus. Nous étudions seulement le transfert d'énergie $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ sous excitation UV illustré par le diagramme de la figure I.13.a, on note que Gd^{3+} et Tb^{3+} sont respectivement S et A. Selon les conditions du QC [3,19], la concentration de A doit être supérieure à celle de S, nous allons considérer le double. Donc, les concentrations molaires des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} seront 0.25% et 0.50% respectivement.

Le mécanisme de transfert d'énergie de l'ion Gd^{3+} vers Tb^{3+} passe par les étapes suivantes [21] :

- I. Excitation de l'ion Gd^{3+} selon la transition $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ vers 274 nm.
- II. Relaxation vibrationnelle mène au peuplement du niveau 6P_J .
- III. Transfert d'énergie $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ noté ② sur la figure I.13.b.
- IV. Emission de l'ion Gd^{3+} dans l'UV correspondante à la transition $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ en parallèle avec l'émission des deux photons Vis de l'ion Tb^{3+} : $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$.

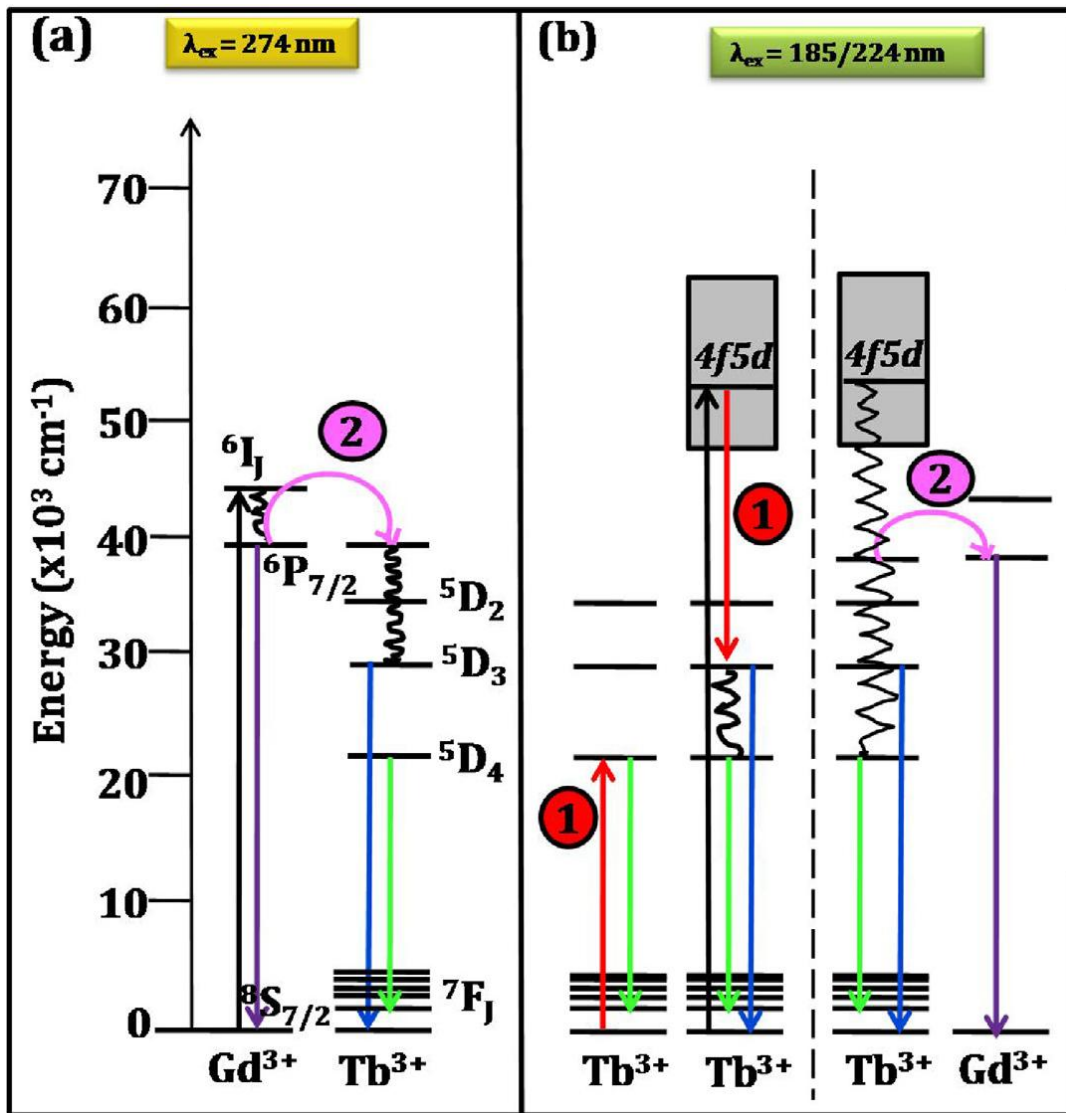


Figure I.13 : Diagrammes des niveaux d'énergie de la pair d'ions (Gd³⁺, Tb³⁺) pour le transfert d'énergie sous excitation à 274 nm (a) et la réalisation du QC sous excitation à 185/224 nm (b). ① et ② représentent la relaxation croisée et le transfert d'énergie direct respectivement [21].

I.7.3. Choix de la matrice

Pour avoir un bon QC il faut bien choisir la matrice et le dopant. Concernant la matrice LaP₅O₁₄, son choix est basé sur les propriétés suivante :

- C'est une matrice stœchiométrique (matériau auto-activée), elle accepte une substitution totale de l'ion TR à l'ion neutre La³⁺. On note que les ions optiquement neutres typiques auxquels les ions TR peuvent se substituer sont : La³⁺, Gd³⁺, Lu³⁺, Y³⁺ [16].

- Un seul site de la TR dans la structure cristalline [3, 18-19].
- Un assemblage de polyèdres LaO_8 isolé [3,18-19] permet un quenching par concentration élevé.
- La distance moyenne La^{3+} - La^{3+} est égale à 5.24 nm [19].
- Elle possède une large bande interdite égale à 8.1 eV (154 nm) [3,18-19].
- Elle est caractérisée par une stabilité thermique à haute température (jusqu'à 850 °C) [3].
- Elle absorbe dans le VUV [3,18-19].

I.8. Spectroscopie des ions Gd^{3+} et Tb^{3+}

I.8.1. Spectroscopie de l'ion Gd^{3+}

L'ion gadolinium possède la septième position parmi les ions Ln, c'est une position singulière et particulière lui permis d'être la symétrie de la ligne de ces ions dans le tableau périodique des éléments. La structure électronique de cet ion qui possède 64 électron est : $\text{Gd} : [\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$, il peut être ionisé en $\text{Gd}^{3+} : [\text{Xe}] 4f^7$, son état fondamental est : $^8\text{S}_{7/2}$.

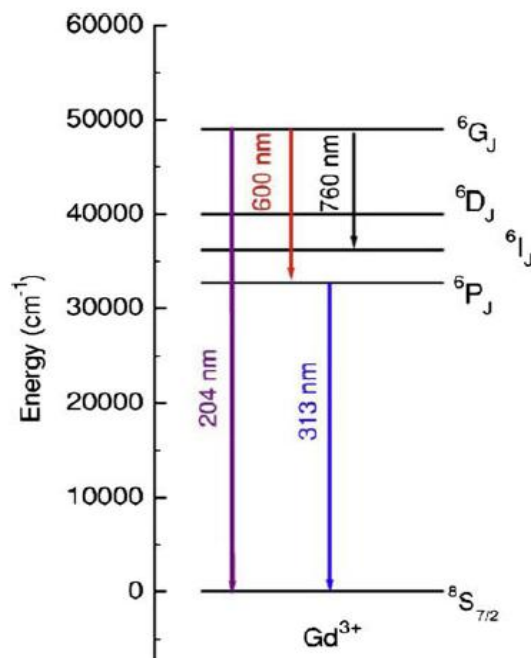


Figure I.14 : Les niveaux d'énergie de l'ion Gd^{3+} . Les flèches indiquent les transitions électroniques [17].

Concernant sa spectroscopie (figure I.14) il ne possède pas de l'absorption et de fluorescence dans l'IR et le Vis, il possède deux émissions dans l'UV vers 311 nm et 200 nm attribuées respectivement aux transitions ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ et ${}^6G_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$. Une autre émission dans le visible (592.7 nm) correspondante à la transition ${}^6G_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$, en effet il y a plusieurs émissions à partir de niveau ${}^6G_{7/2}$ jusqu'aux niveaux ${}^6P_{7/2}$, ${}^6P_{5/2}$, ${}^6P_{3/2}$ qui se trouve vers 592.7, 613 et 636 nm respectivement [3]. Les tableaux I.4-6 suivants rassemblent les propriétés spectroscopiques des ces 2 ions.

Tableau I.4 : Les propriétés électroniques des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} [22].

| Ln | Gd^{3+} | Tb^{3+} |
|---|------------|------------|
| Configuration électronique | $[Xe]4f^7$ | $[Xe]4f^8$ |
| Nombre de termes ${}^{2S+1}L$ dans $4f^n$ | 119 | 119 |
| Nombre de multiplets ${}^{2S+1}L_J$ dans $4f^n$ | 327 | 295 |
| Nombre de niveaux dans $4f^n$ | 3432 | 3003 |

Tableau I.5 : Les caractéristiques de la transition principale des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} .

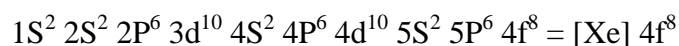
| Ln | Gd^{3+} | Tb^{3+} |
|--|---------------|-----------|
| Etats Excités | 6P_J | 5D_4 |
| Etats fondamentales | ${}^8S_{7/2}$ | 7F_J |
| λ (nm) | 311 | 545 |
| Approximatif de l'émission la plus intense | | |
| Couleur de l'émission | UV | Verte |

Tableau I.6: Les niveaux d'énergie de l'ion Gd^{3+} [3], * niveaux émetteurs.

| Niveaux | Position (nm) | Position (cm^{-1}) | Référence |
|---------------|---------------|------------------------|-----------|
| $^2D_{5/2}$ | - | - | - |
| $^2D_{3/2}$ | - | - | - |
| $^6D_{7/2}$ | 246.4 | 40587.4 | [12] |
| $^6D_{1/2}$ | - | - | - |
| $^6D_{9/2}$ | 252.8 | 39556.3 | [12] |
| $^6I_{13/2}$ | 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.8.2. Spectroscopie de l'ion Tb^{3+}

L'élément terbium, de numéro atomique $Z = 65$, forme l'ion trivalent Tb^{3+} possédant 62 électrons par la perte de deux électrons de la couches 6S et d'un électrons de la couche 5d. La répartition de ces 62 électrons dans l'ensemble des couches électroniques constitue la configuration électronique de l'ion Tb^{3+} , nous notons :



Des transitions intra-configurationnelles 4f-4f de l'ion Tb^{3+} suscitent un grand intérêt depuis longtemps du fait des transitions observées dans le domaine visible à partir des niveaux émetteurs 5D_3 , 5D_4 situées respectivement à 26000 et 20500 cm^{-1} environ. L'état fondamental est constitué de sept niveaux 7F_J ($J = 0-6$), 7F_6 étant les niveaux les plus bas (figure I.15). Une fois le terbium excité par l'UV dans un niveau supérieur au niveau 5D_3 , une désexcitation non radiatives vers le niveau 5D_3 se produit. Le niveau 5D_4 est rapidement peuplé par relaxation multi-phonons. On observe ensuite les émissions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, la plus intense étant la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (dipolaire magnétique) située dans le vert. La transition $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ peut être également observée. On note que la relaxation croisée qui mène au quenching de la luminescence par concentration se produit entre les transitions $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ et $^7F_6 \rightarrow ^7F_{0,1}$ [11, 20]. Les tableaux I.4-5 et I.7 rassemblent les propriétés spectroscopiques de ces 2 ions.

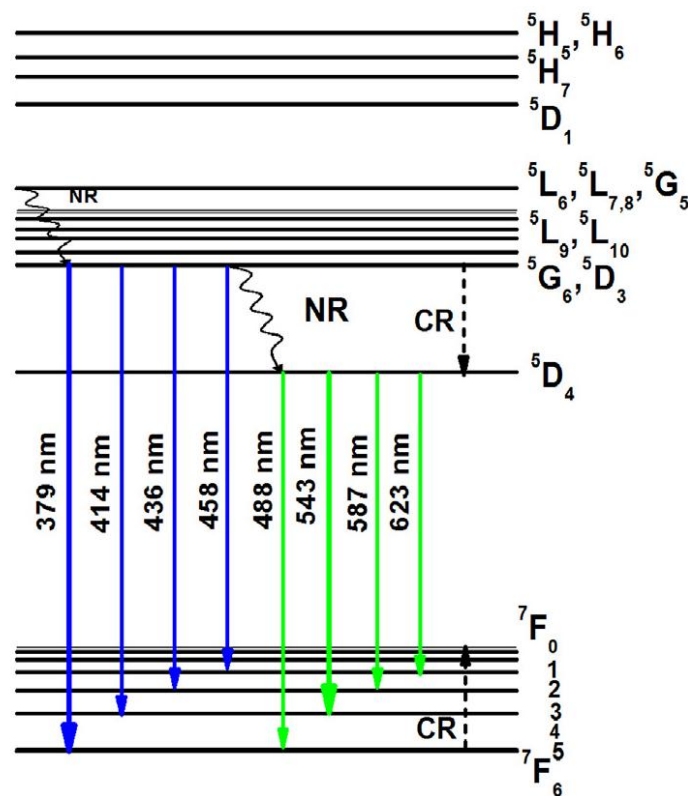


Figure I.15 : Les niveaux d'énergie de l'ion Tb^{3+} . Les flèches courbées, continues (bleues et vertes) et discontinues indiquent les transitions non-radiatives (NR), radiatives et la relaxation croisée (CR) respectivement [23].

Tableau I.7 : Les niveaux d'énergie des l'ion terbium [12], * niveaux émetteurs.

| Niveau | Position (nm) | Position (cm ⁻¹) | Référence |
|-------------------------------|---------------|------------------------------|-----------|
| ⁵ D ₂ | 308.9 | 32376.8 | [12] |
| 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 | // |

I.9. Caractéristiques structurales de LaP₅O₁₄

Les ultraphosphates (ou les pentaphosphates) LnP₅O₁₄ cristallisent selon trois types de structures différentes désignées par (I), (II) et (III) [3,5] :

- La forme (I) : cette variété apparaît pour les huit premières TR : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd et Tb.
- La forme (II) : elle existe pour la deuxième série de TR: Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu.
- La forme (III) : elle apparaît pour les éléments Dy, Ho, Er et Y.

L'ultraphosphate de La cristallise selon la forme (I), son groupe spatial est P2₁/c (C⁵_{2h}). La maille est pseudoquadratique et l'angle β est voisin de 90° et elle renferme quatre unités LaP₅O₁₄ [3]. Sa structure cristalline est présentée par la figure I16.

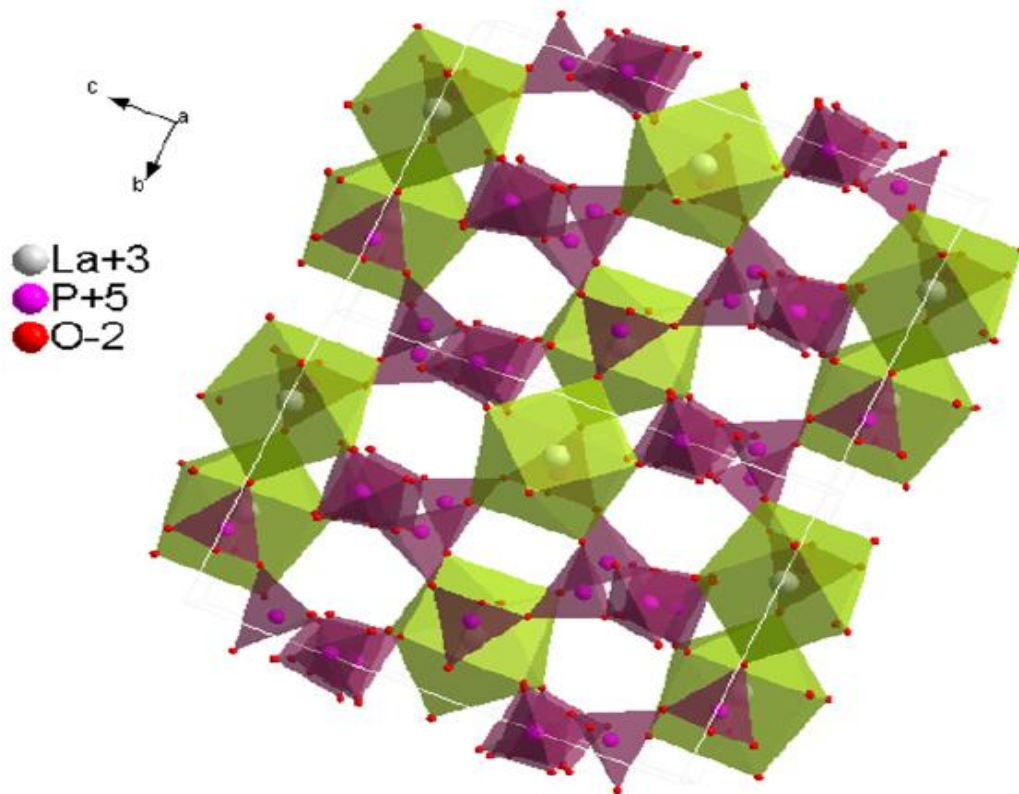


Figure I.16 : Structure cristalline de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ [25]. Les polyèdres LaO_8 sont indiqués en vert et les tétraèdres PO_4 en Pourpre.

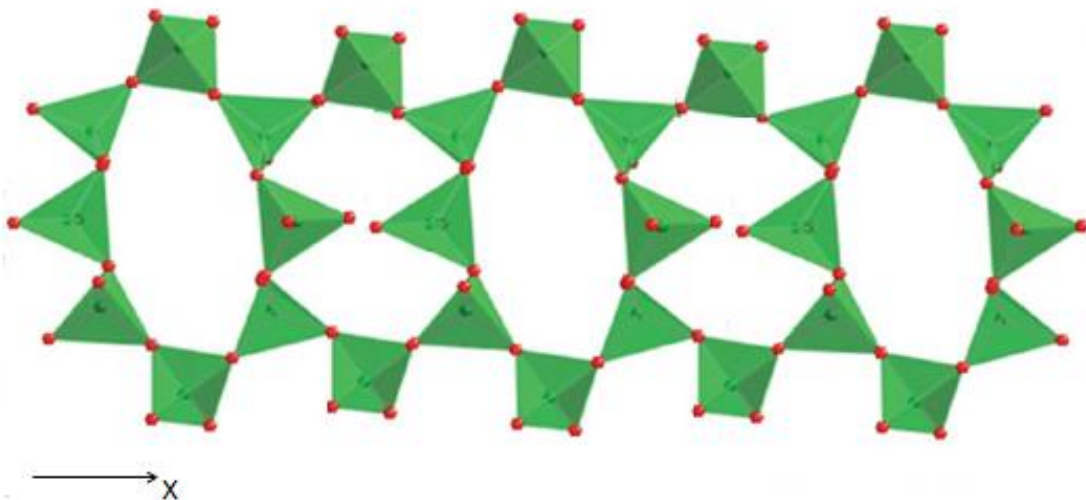


Figure I.17 : L'arrangement des tétraèdres PO_4 en rubans [5]. Les tétraèdres PO_4 sont indiqués en vert et les ions O^{2-} en rouge.

L'assemblage des tétraèdres (PO_4) est en rubans (figure I.17) d'où la formation des rubans $(\text{P}_5\text{O}_{14})_n$ à l'aide des tétraèdres dans la structure cristalline. On note également que l'ion La^{3+} est isolé et il occupe un seul site antiprismatique à base carrée déformé qui peut être décrit comme un prisme triangulaire bicappé [3]. La distance moyenne $\text{La}^{3+}-\text{La}^{3+}$ est égale à 5.246 Å [25]. Les paramètres cristallographiques de la maille sont :

$$a = 13,18(1) \text{ \AA}, b = 9,112(3) \text{ \AA}, c = 8,820(3) \text{ \AA}, \text{ l'angle } \beta = 90,38(5)^\circ \text{ et } Z = 4 [24]$$

Et on résume les caractéristiques de la structure dans le tableau I.8 suivant :

Tableau I.8 : Caractéristique structurale de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ [3].

| Ultraposphate $\text{LaP}_5\text{O}_{15}$ | Assemblage des tétraèdres (PO_4) | Nombre de site de la TR | Coordiance n | Polyèdre de coordination de la TR | Assemblage des polyèdres LaO_8 |
|--|---|----------------------------------|-----------------|---|--|
| La forme (I) (Ln = La- Tb) | Anneaux à 8 cotes, assemblés en rubans | 1 | 8 | Antiprisme à base carrée déformé peut être d'écrit comme un prisme triangulaire bicappé | isolés |

Références bibliographiques

- [1] <https://www.greenfacts.org/fr/glossaire/pqrs/spectre-electromagnetique.htm>
- [2] L. Beauzamy, Thèse de Doctorat, Université Claude Bénarde Lyon1, France, 2007.
- [3] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [4] http://encyclopedie_universelle.fracademic.com/12495/LUMINESCENCE
- [5] Z. Roubi, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2018.
- [6] B. Valeur, Lumière et Luminescence: ces phénomènes lumineux qui nous entourent, Berlin 2ème édition, 2005.
- [7] <http://www.uphf.fr/congres/JIREC2008/pdf/synthese-et-caracteristique-d-un-luminophore.pdf>
- [8] E. Pourtier, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2006.
- [9] https://fr.wikipedia.org/wiki/Terre_rare
- [10] R. Bessais, Mémoire de Master, Université Med Khi der Biskra, Algérie, 2016.
- [11] Laouamri-Cheddadi Amel, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2014.
- [12] G. H. Diek, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals, interscience, publishers, 1968
- [13] N. Abdellaoui, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, France, 2015.
- [14] Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C., Chem. Soc. Rev. 2005, 34, 1048.
- [15] A. Zemiri, Mémoire de Master, Université Med Khider, Biskra, Algérie, 2016.
- [16] F. Auzel, " Propriétés optiques des terres rares ", Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique, pp. E 1980-1 - E 1980-17, 1980.
- [17] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, Progress in Materials Science 55, 353–427, 2010.
- [18] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, Optical Materials 31 (2009) 678–684.
- [19] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, J. Lumin 130, 1774–1783, 2010.

[20] A. MBAREK, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, France et Université de Sfax, Tunisie, 2009.

[21] S.K. Omanwar, S.R. Jaiswal, N.S. Sawala, K.A. Koparkar, V.B. Bhatkar, *Materials Discovery* 7 (2017) 15–20.

[22] L. Guerbous, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, Algérie.

[23] C.R. Kesavulu, H.J. Kim, S.W. Lee, J. Kaewkhao, E. Kaewnuam, N. Wantana, *Journal of Alloys and Compounds* 704 (2017) 557-564.

[24] M. Beucher, « Les ultraphosphates », (Les éléments des terres rares. Inter. meeting), Paris - Grenoble, France, 1969.

[25] L. Marciniak, M. Stefanski, R. Tomala, D. Hreniak, and W. Streck, *J. Chem. Phys.* 143, 094701 (2015).

Chapitre ٧٧

Techniques expérimentales

II.1. Synthèse des ultraphosphates

II.1.1. Produits de base

Les produits de base de haute puretés utilisés pour la préparation de nos échantillons sont indiqués dans le tableau II.1 suivant :

Tableau II.1 : Produits commerciaux utilisés.

| Produit | Formule chimique | Marque | Pureté | Apparence |
|-----------------------------|-------------------------|------------|--------|------------------|
| Oxyde de lanthane | La_2O_3 | Alfa Aesar | 99.99% | Poudre blanche |
| Oxyde de gadolinium | Gd_2O_3 | Aldrich | 99.9% | // |
| Oxyde de terbium | Tb_4O_7 | Aldrich | 99.99% | Poudre noire |
| Acide orthophosphorique 85% | H_3PO_4 | Alfa Aesar | 85% | Liquide incolore |

II.1.2. Méthode de Flux

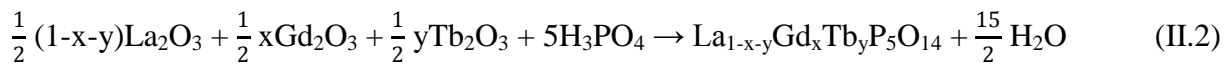
• Historique

En 1969, M. Beucher [1] a effectué la synthèse des ultraphosphates de TR $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ (Ln = La - Lu, Y) par la méthode de flux en faisant réagir les oxydes de TR Ln_2O_3 avec l'acide orthophosphorique H_3PO_4 en excès. La meilleure cristallisation est obtenue pour des rapports moléculaire $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ de l'ordre de 1/20 et des températures comprises entre 350°C et 750°C. Par la suite, l'ensemble des travaux publiés [1-4] sur les ultraphosphates de TR firent appel à la méthode de flux pour préparer ces matériaux sous forme de monocristaux. Ce mode d'élaboration présente l'avantage d'être rapide, économique et conduit toujours à des monocristaux [5].

• Définition

La méthode de flux [6] est basée sur la calcination d'un mélange d'oxydes de TR et d'acide orthophosphorique en excès dans un creuset en carbone vitreux durant 2 à 3 jours. La

cristallisation est obtenue pour 10 ml de H_3PO_4 et la température de 450°C avec une vitesse de montée de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (figure II.1). Les pesées ont été effectuées en utilisant la balance KERN ABS 220-4N (max = 220 g, d = 0.1 mg) présentée par la figure II.2. Le four utilisé est de type Nabertherm L 3/12/B 170 (T_{max} : 1200°C , Program Controllers B170) présenté par la figure II.3. Les cristaux se forment selon les équations de réaction suivantes :



Avec: $(x, y) = (0.0025, 0), (0, 0.005), (0.0025, 0.005),$
 $(0.0075, 0), (0, 0.015), (0.0075, 0.015),$
 $(0.0225, 0), (0, 0.045), (0.0225, 0.045)$

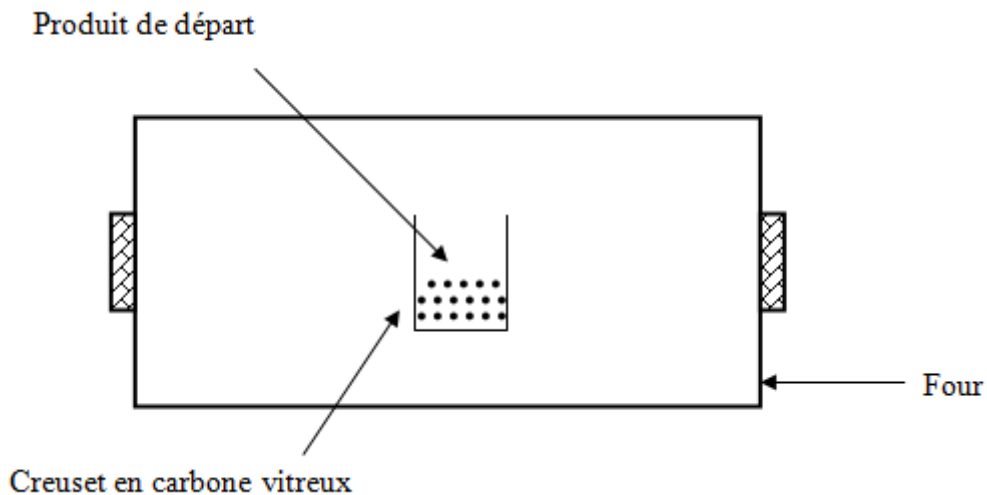


Figure II.1 : Méthode de Flux.



Figure II.2 : Balance KERN ABS 220-4N.



Figure II.3 : Four Nabertherm L 3/12/B 170.

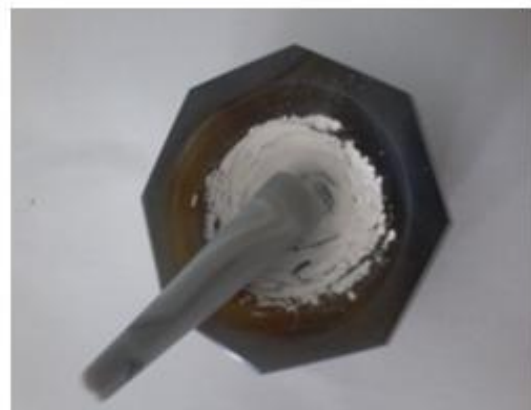
Après la durée de cristallisation, on refroidit lentement le four jusqu'à la température ambiante pour faire sortir les creusets. Puis on élimine l'acide phosphorique collé aux cristaux par le lavage à l'eau distillée chaude (figure II.4.a). Les ultraphosphates de TR sont insolubles dans l'eau [6]. Les cristaux ainsi obtenus sont transparents et de très petites tailles (entre 0.1 mm et 10 mm.) seront séchés à la température de 110°C durant plusieurs heures (figure II.4.b) dans un étuve HERAUS puis soigneusement broyés durant 3 h (ou 2 h 30 min) dans un mortier en porcelaine (ou en agate) de manière à constituer une poudre homogène, voir figure II.4.c.



(a)



(b)



(c)

Figure II.4 : (a) Lavage des cristaux, (b) Séchage et (c) Broyage.

À cause du caractère hygroscopique des ultraphosphates de TR, les premiers échantillons élaborés $\text{La}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Tb}_y\text{P}_5\text{O}_{14}$ avec $(x, y) = (0.0025, 0), (0, 0.005), (0.0025, 0.005)$ ont été calcinés à 600°C durant 5 h dans un creuset en alumine (ou en porcelaine) en utilisant le four Nabertherm. Les poudres de couleur blanche ont devenu grises c'est pourquoi nous avons réalisé un deuxième traitement thermique à 600°C durant 5 h. Ces 3 poudres n'ont pas retourné à leur couleur blanche. Nous n'avons pas traité thermiquement le reste des échantillons.

• Mécanisme de formation

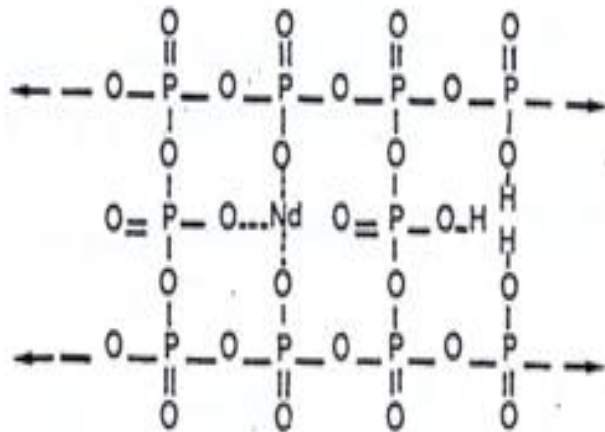
Au cours du préchauffage du mélange réactionnel (oxydes de TR et acide phosphorique) vers $150\text{-}200^\circ\text{C}$, l'eau s'évapore et l'acide se condense de la façon suivante [7] :



Avec n : nombre de moles.

Dès que l'eau a disparu, l'oxyde de TR se dissout dans l'acide encore peu condensé. Lorsque la température croit, les chaines $\text{H}(\text{HPO}_3)_n\text{OH}$ s'allongent et commencent à ce relier entre elles transversalement; un exemple est donné par la figure II.5 suivante :

Figure II.5 : Exemple de formation des ultraphosphates. Les cations trivalents peuvent venir remplacer tous les ions hydrogène comme le montre la partie gauche du dessin. Ces nouvelles liaisons provoquent la cristallisation des ultraphosphates [7].



II.2.1. Caractérisations structurales

II.2.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) 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 [8]. C'est une technique expérimentale très largement utilisée pour caractériser les phosphates. La position des bandes d'absorption permet d'identifier des groupements caractéristiques et peut donner des indications précieuses sur la présence de groupements hydroxyles ou de molécules d'eau. En effet chaque type de liaisons absorbe dans une région bien définie et caractéristique du spectre. Cette technique peut s'avérer très intéressante car elle permet de détecter des impuretés qui sont parfois indétectables par diffraction des rayons X, ou des composés amorphes. Ceci est très important pour l'étude des propriétés optiques [9].

La technique FTIR a été utilisée en premier lieu directement après l'élaboration des échantillons. Dans le spectre infrarouge, chaque bande d'absorption correspond à des mouvements de vibrations des groupements atomiques constituant l'édifice cristallin, à partir desquels l'identification est réalisée.

• Appareil

L'appareil utilisée est le spectromètre Spectrum Two FT-IR PerkinElmer disponible au Laboratoire Physique Photonique et Nanomatériaux Multifonctionnels « LPPNM » à l'université de Biskra, présenté par la figure II.6. 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} . 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 (%) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}). La transmittance est défini par l'équation II.4 et son principe est présenté par la figure II.7 [10-11].



Figure II.6 : Spectromètre Perkin Elmer FTIR Spectrum Two.

- La Transmittance :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.4})$$

I et I_0 représentent respectivement les intensités transmises et incidentes par l'échantillon.

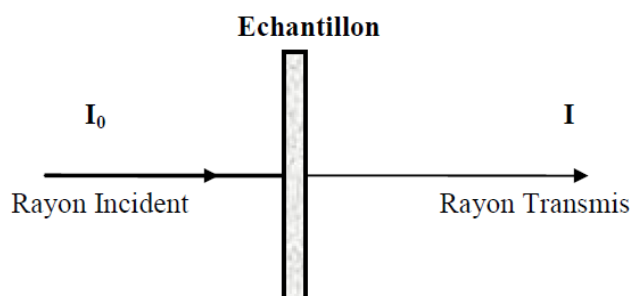


Figure II.7 : Principe de la transmission.

• Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement est présenté par la figure II.8. Un interféromètre de Michelson est formé de deux miroirs plans perpendiculaires dont l'un est mobile et l'autre est fixe. Une lame semi-réfléchissante, appelée séparatrice, est placée au centre du montage. Le faisceau IR provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice, la séparatrice divise (dédouble) le faisceau incident en un faisceau transmis et un faisceau réfléchi. Ces deux faisceaux sont réfléchis par les miroirs fixe et mobile. À leur retour sur la séparatrice, chacun d'eux est à nouveau divisé en un faisceau transmis et un faisceau réfléchi. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile (Si les deux miroirs sont à égale distance de la séparatrice : les deux faisceaux sont en phase. Si, par contre, le miroir mobile est translaté : les deux faisceaux sont plus ou moins déphasés). Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire l'intensité du signal en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la 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).

• Mise en place de l'échantillon

Avant de mesurer le spectre FTIR, 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 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 sur "analyser" une autrefois 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. Voir figure II.9.

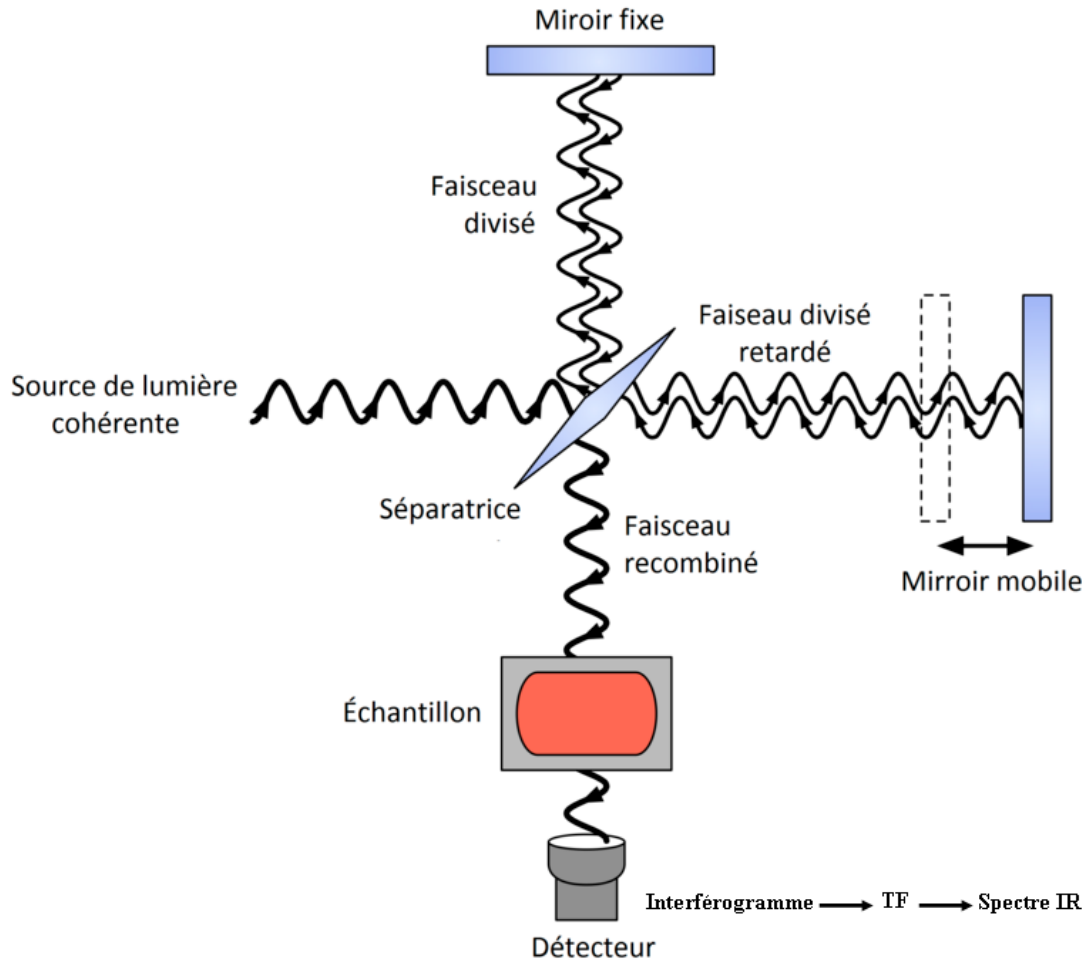


Figure II.8 : Principe de fonctionnement d'un Spectromètre FTIR [12].



Figure II.9 : Mise en place de l'échantillon.

II.2. 2. Spectroscopie de Diffraction Rayons X

Afin de contrôler la pureté des échantillons, la diffraction rayons X (DRX) sur poudre est utilisé en deuxième lieu (après le FTIR) dans le domaine angulaire 2θ compris entre 10° et 90° en utilisant la méthode des radiations $K\alpha_1$ -Cu. Le principe de cette méthode est présenté par la figure II.10, il consiste à irradier la poudre avec une seule longueur d'onde λ de rayons X et à varier l'angle 2θ , la relation entre ces paramètres est donnée par la condition de Bragg :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.5})$$

Avec :

d : la distance interréticulaire,

λ : longueur d'onde du faisceau incident,

n : nombre entier, ordre de diffraction,

et θ : angle de diffraction (angle de Bragg).

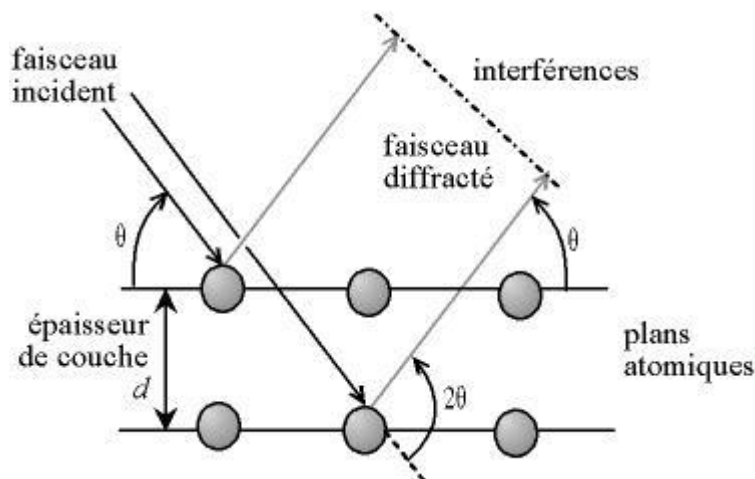


Figure II.10 : Schéma de principe de la DRX [13].

L'appareil utilisé est un diffractomètre RIGAKU du Laboratoire de Physique des couches minces et applications « LPCMA » à l'université de Biskra. Dans ce type de

diffractomètre, un faisceau de rayons X est dirigé sur l'échantillon analysé (poudre diluée avec quelques gouttes d'éthanol dans un porte échantillon). On observe ce qui est renvoyé par celui-ci (diffraction). Comme λ ne varie pas au cours d'une mesure, il suffit de faire varier l'angle θ pour repérer tous les angles de diffraction. A l'aide d'un convertisseur, on observe donc l'intensité de chaque point de la mesure. Lorsque le faisceau de rayons X est diffracté, sa représentation (x, y ; où $x : 2\theta$ et $y : \text{intensité}$) est un pic. Un balayage en θ produit un diagramme de diffraction rayons X. Les positions des pics sont ensuite identifiées en les comparant avec celles (appelés JCPDS) répertoriés dans le fichier de *l'international Centre of Diffraction Data (ICDD)*.

II.3. Spectroscopie de Luminescence

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. Elle se décompose toujours au moins en deux phases : l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse : la fluorescence et la phosphorescence [14-15].

II.3.2. Description du spectromètre

Le spectromètre utilisé est FluoroMax-4 de HORIBA Jobin Yvon présenté par la figure II.11, trouvable au LPPNM. Cet appareil est un instrument d'analyse utilisé pour mesurer et enregistrer la fluorescence d'un échantillon. Lors de l'enregistrement de la fluorescence, 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'autre variables peuvent être contrôlés [11,16].

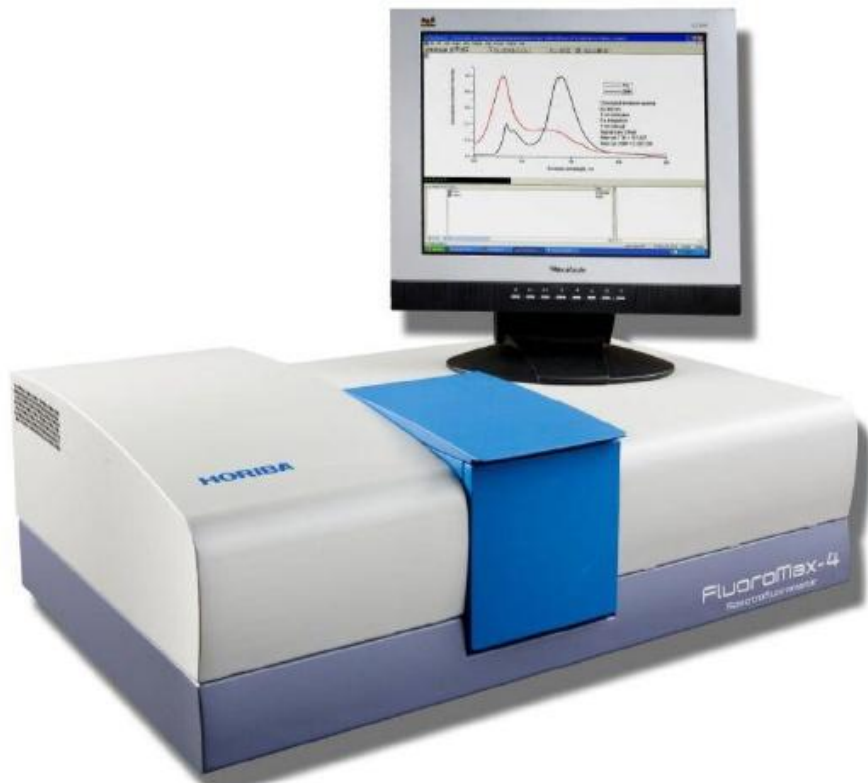


Figure II.11 : Spectrofluoromètre FluoroMax-4 [16].

La figure II.12 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 une porte échantillon (3) 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. Au cours des mesures, les largeurs des fentes sont ajustables via le logiciel et plusieurs filtres optiques de type "J1939 Cut-On" ont été utilisés afin d'affranchir le problème du second ordre. 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 [16].

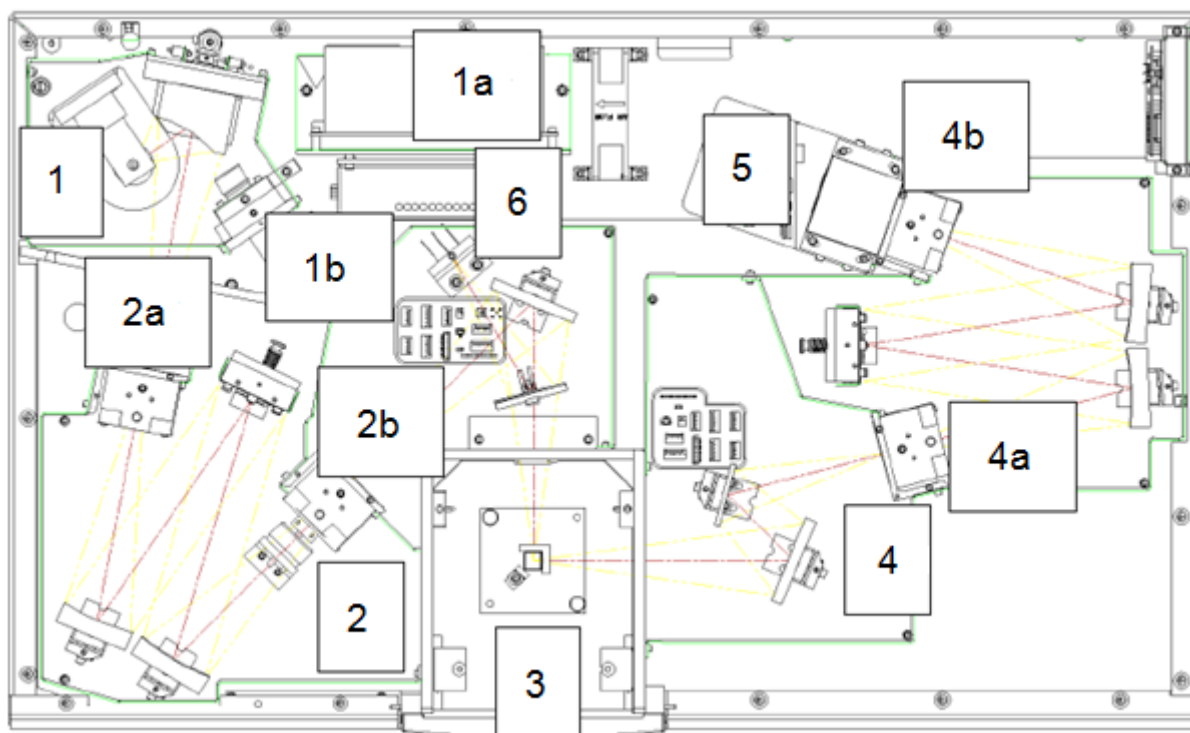


Figure II.12 : Schéma optique du FluoroMax-4 [16]. 1 : Lampe d'Xénon, 1a : Alimentation de la lampe, 1b : Xe flash lamp, 2 : Monochromateur d'excitation, 2a & 2b : Deux fentes, 3 : Chambre d'échantillon, 4 : Monochromateur d'émission, 4a & 4b : Deux fentes, 5 : Détecteur (photomultiplicateur), 6 : Détecteur de référence.

II.3.2.a. Spectre d'excitation

• Définition

Le spectre d'excitation est la variation du rendement quantique de la luminescence (c'est-à-dire la variation du rapport du nombre de photons émis par l'échantillon au nombre de photons absorbés) en fonction de la longueur d'onde d'excitation. La longueur d'onde d'émission étant fixée. Par conséquent, le spectre d'excitation donne l'efficacité de l'excitation de l'émission, il nous indique où est ce qu'il faut exciter pour observer l'émission en question. Ce spectre n'enregistre alors que l'absorption qui mène à une émission radiative [17].

- **Mesure du spectre**

On mesure le spectre d'excitation en fixant la longueur d'onde d'émission et en effectuant un balayage à l'aide du monochromateur d'excitation [14]. Le spectromètre utilisé permet l'acquisition des spectres d'excitation entre 240 et 600 nm. Les mesures sont effectuées à la température ambiante.

II.3.2.b. Spectre d'émission

- **Définition**

Le spectre d'émission est un graphe ayant en ordonnée l'intensité de la lumière détectée émise par l'échantillon et en abscisse les longueurs d'onde de cette émission. Un spectre d'émission permet de voir quel est le chemin préférentiel de désexcitation du matériau après une excitation sur un niveau donné [17].

- **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 [14]. Le spectromètre utilisé permet l'acquisition des spectres d'émission entre 290 et 850 nm. Les mesures sont effectuées à la température ambiante.

Références Bibliographiques

- [1] M. Bagieu-Beucher, D. Tranqui, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 93 (1970) 505-508.
- [2] H.Y.P. Hong, J.W. Pierce, Mater. Res. Bull., 9 (1974) 179-189.
- [3] J.M. Cole, M.R. Lees, J.A. K. Howard, G.A. Saunders, J. Solid State Chem., 150 (2000) 377-382.
- [4] D. Tranqui, M. Bagieu, A. Durif, Acta Cryst., B30 (1974) 1751-1755.
- [5] N. Maarouf, Mémoire de Master 2, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2013.
- [6] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [7] M. Bagieu, Thèse, L'Université Scientifique et Médicale et l'Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 1980.
- [8] W. Ghorzi, Mémoire de Master, Université Abou beker belkaid de Tlemcen, Algérie, 2014.
- [9] A. Mbarek, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II-France et Université de Sfax-Tunisie, 2009.
- [10] <http://www.perkinelmer.com/fr/product/spectrum-two-ft-ir-sp10-software-1160000a>
- [11] ناشي صورية ، مذكرة ماستر ، جامعة محمد خيضر بسكرة 2018
- [12] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge_%C3%A0_transform%C3%A9_de_Fourier
- [13] http://plateforme-chimie.utinam.cnrs.fr/lib/exe/fetch.php?media=playground:loi_de_bragg.jpg
- [14] L. Guerbous , Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-setif, Algérie
- [15] A. Laouamri-Cheddadi, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2014.
- [16] http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/UserArea/Fluorescence/Manuals/FluoroMax4_4P_Manual_USB.pdf
- [17] R. Bessais, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2016.

Chapter ٧٧

Résultats et discussion

III.1. Caractérisation structurales des ultraphosphates de Lanthane

III.1.1. Travaux antérieurs

La synthèse des ultraphosphates remonte à 1885, quand Clève a décrit la préparation chimique de $\text{SmP}_5\text{O}_{14}$ et a rapporté ses propriétés chimiques principales. Johnsson a préparé les ultraphosphates de La, de Ce et de Sm et il a aussi rapporté certains de leurs propriétés chimiques en 1889 [1]. Clève et Johnsson ont appelé ces composés riches en phosphore "anhydro-metaphosphates". Vingt cinq ans plus tard, Kroll, a appelé ces composés "ultraphosphates". Plus que trente ans après la publication des résultats de Kroll, la littérature des ultraphosphates n'était pas claire et c'était seulement en 1944, que Hill et al. ont caractérisé clairement deux ultraphosphates de calcium. Le développement rapide des RX a joué aussi un rôle important dans l'amélioration des connaissances sur les ultraphosphates [1]. Beucher a préparé tous les ultraphosphates $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ et il a rapporté une étude détaillée de leur structure cristallographique. Il a montré l'existence de trois structures différentes de ces composés. Simultanément, Jaulmes a rapporté des données cristallographiques sur les sels de lanthane, ces composés ont été bientôt reconnus comme des matériaux laser et durant les années 1970, il y avait un grand développement de la littérature scientifique et technique des ultraphosphates (principalement les sels de Nd) ou un autre phosphate de TR [1]. Cet intérêt a engendré le développement de la chimie des phosphates condensés de TR qui avait été plutôt négligé auparavant [1].

Concernant l'étude par spectroscopie infrarouge des phosphates, Corbridge et Lowe [2] ont enregistré et discuté les spectres IR de quatre-vingt douze composants phosphoriques. En 1981, Begun et al. ont enregistré les spectres Raman de tous les phosphates LnPO_4 [3]. En 1985, Agrawal et White ont enregistré les spectres IR et Raman des diverses phases obtenues dans les systèmes $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ et $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [4]. Les spectres publiés couvrent des domaines de fréquences limités et la résolution est relativement peu élevée. Pour cette raison, en 2000, Dinh, a étudié par spectroscopie Raman, l'ensemble des phases présentent dans le même système entre 200 et 1400 cm^{-1} . Parmi les phases étudiées, on distingue l'ultraphosphate ($\text{Ln:P} = 1:5$) [5-7]. Actuellement, la caractérisation par FTIR est utilisée systématiquement pour l'étude des phosphates de TR.

III.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge

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, 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 [8]. 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 [9].

La plupart des bandes caractéristiques des ultraphosphates étant situées dans le domaine $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ [9]. 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 d'orthophosphates ne sont pas détectées, mais 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 plus élevées que pour les orthophosphates (1280 cm^{-1} environ pour les ultraphosphates contre 1000 cm^{-1} pour les orthophosphates). Il est donc aisé à ce niveau de différencier ces deux types de groupements, condensés ou non. Cependant, dans le cas des ultraphosphates, ces bandes $\nu_s(\text{OPO})$ et $\nu_{as}(\text{OPO})$ 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 ». Ces résultats permettent de confirmer l'absence d'impuretés de type orthophosphates ou polyphosphates dans le domaine de température de calcination où les ultraphosphates sont obtenus [9].

Les figures III.1-III.5 suivantes représentent les spectres FTIR enregistrés directement après élaboration des $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopé et co-dopé aux cations Gd^{3+} et Tb^{3+} avec différentes concentrations. Ces spectres sont semblables et sont constitués de plusieurs bandes d'absorption situées entre 1400 et 400 cm^{-1} . Les positions des bandes sont attribuées aux modes de vibrations correspondants en se basant aussi sur les références mentionnées dans le tableau III.1. Dans tous les spectres, on détecte une bande faible situé vers 1359 cm^{-1} attribuée au mode de vibration caractéristique des ultraphosphates $\nu(\text{P=O})$, ceci indique la formation

des monocristaux $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ par la méthode de flux. Les bandes moyenne et faible situées vers $1299/1275.5 \text{ cm}^{-1}$ et $1169/1146.5/1122 \text{ cm}^{-1}$ respectivement sont attribuées aux modes de valence asymétrique et symétrique des liaisons O-P-O. Une bande très intense située vers $1015/974.5 \text{ cm}^{-1}$ attribuée au mode de vibration de valence asymétrique des liaison P-O-P ($\nu_{\text{as}}(\text{POP})$). Cette bande est suivie par une bande faible située vers $798/761/747/729/710/698$ attribuée au mode de vibration de valence symétrique des liaison P-O-P ($\nu_{\text{s}}(\text{POP})$). La dernière bande large située vers $586/555/479/464/436.5/406$ attribuée aux modes de déformation des liaisons O-P-O ($\delta(\text{OPO})$) et P-O-P ($\delta(\text{POP})$) et au mode de vibration des liaisons La-O ($\nu(\text{La-O})$). Toutes les positions des bandes sont en accord avec les références du tableau III.1 et ceci indique la formation de la phase 1:5. On note que nous avons considéré seulement le spectre de l'échantillon $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}0.25\%$ pour comparaison et les autre spectres des autres échantillons sont examinés et leur bandes sont situées dans les mêmes positions.

Les figures III.1-III.3 représentent les spectres des trois échantillons $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopé et co-dopé par les ions $\text{Gd}^{3+}0.25\%$ et $\text{Tb}^{3+}0.50\%$ enregistrés directement après l'élaboration et après deux traitements thermiques (T.T.) à 600°C durant 5 h. L'importance du T.T. est d'éliminer l'eau et d'autre impuretés qui peuvent se trouver dans nos échantillons. On remarque qu'il n'y a aucune différence entre les spectres avant et après les deux T.T. Ceci indique que nous avons toujours notre phase de polyphosphate. La légère différence de l'absorption des échantillons est peut être du à la quantité de la poudre analysée. Il est à noter que l'absorption de la molécule d'eau se trouve vers : 3756 cm^{-1} (élongation asymétrique), 3652 cm^{-1} (élongation symétrique) et 1595 cm^{-1} (déformation). Dans cette région qui n'est pas présenté dans les spectres, nous avons détecté une légère absorption de H_2O entre 1450 et 1800 cm^{-1} dans les échantillons et elle disparaît après les deux T.T. Concernant le CO_2 de l'air, on n'a pas détecté ces vibrations. On rappelle que les absorptions de cet molécule sont situées à 2349 , 1388 et 667 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations d'élongation antisymétriques, vibrations d'élongation symétriques et vibrations de déformation de l'angle.

Tableau III.1 : Les modes de vibrations caractéristiques de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+} 0.25\%$.

| Mode de vibration | ν , cm^{-1} | Référence |
|--|--------------------------------|------------|
| ν (P=O) | 1359 | Ce travail |
| | 1363 | [7] |
| | 1360 | [9] |
| ν_{as} (OPO) | 1299, 1275.5 | Ce travail |
| | 1300 | [7] |
| | 1301, 1275 | [9] |
| ν_{s} (OPO) | 1169, 1146.5, 1122 | Ce travail |
| | 1122 | [7] |
| | 1171, 1147, 1121 | [9] |
| ν_{as} (POP) | 1015, 974.5 | Ce travail |
| | 981 | [7] |
| | 1014, 970 | [9] |
| ν_{s} (POP) | 798, 761, 747, 729, 710, 698 | Ce travail |
| | 761 | [7] |
| | 798, 748, 727, 693 | [9] |
| δ (OPO), δ (POP) & ν (La-O) | 586, 555, 479, 464, 436.5, 406 | Ce travail |
| | 588, 555, 513, 480 | [7] |
| | 586, 555, 466, 430, 401 | [9] |

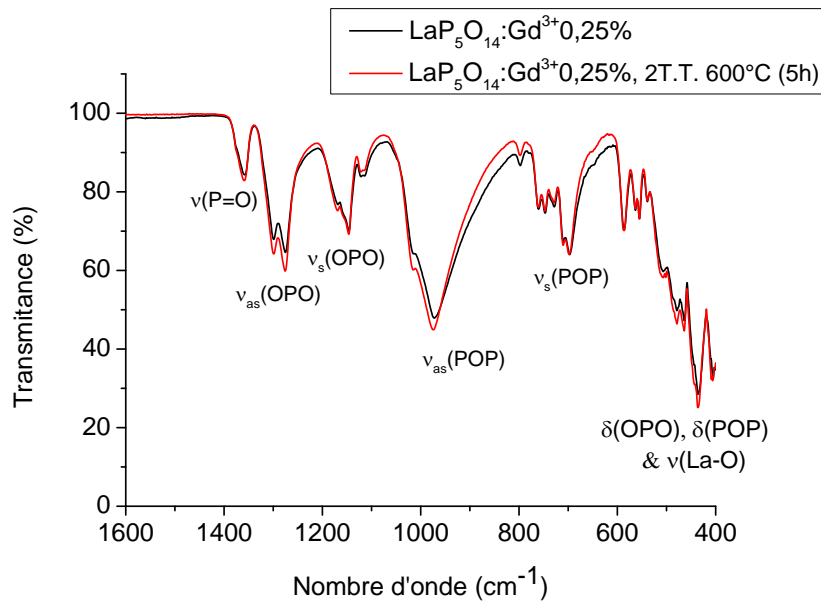


Figure III.1 : Spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}0,25\%$ directement après l'élaboration et les 2T.T.

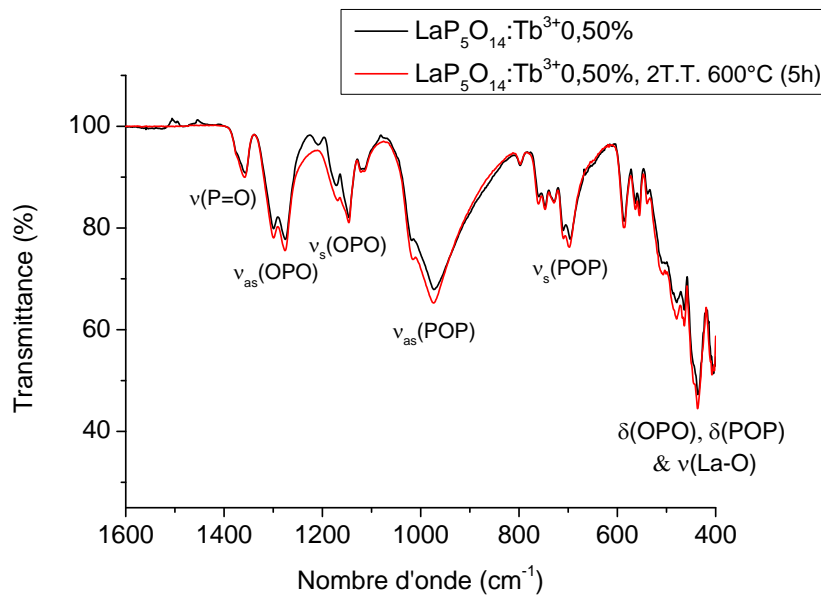


Figure III.2 : Spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}0,50\%$ directement après l'élaboration et les 2T.T.

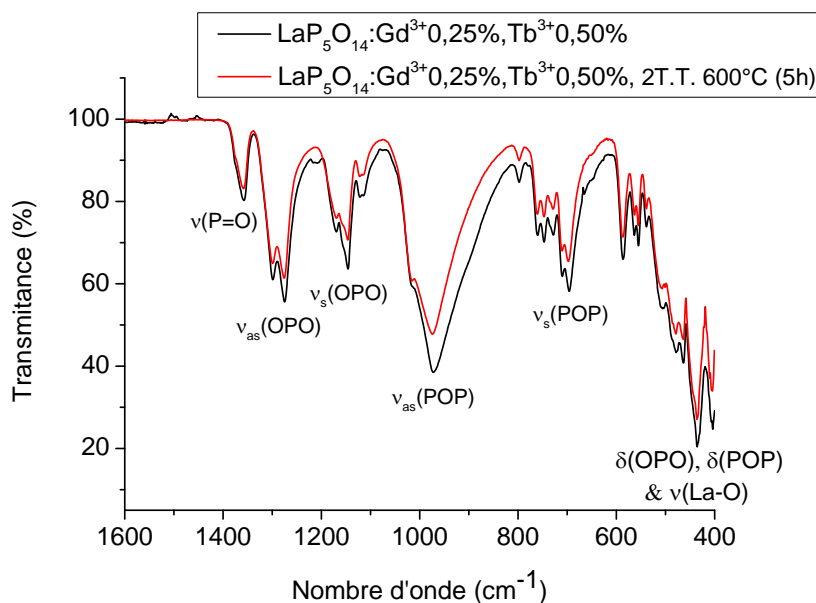


Figure III.3 : Spectres FTIR de LaP₅O₁₄:Gd³⁺0.25%,Tb³⁺0.50% directement après l'élaboration et les 2T.T.

Les figures III.4-III.5 suivantes représentent les spectres des échantillons LaP₅O₁₄ mono-dopé et co-dopé par les ions Gd³⁺(0.75%, 2.25%) et Tb³⁺(1.50%, 4.50%) enregistrés directement après l'élaboration. Nous remarquons une déférence dans l'absorption des bandes caractéristiques de notre phase; ceci est probablement du à la quantité des poudres analysées.

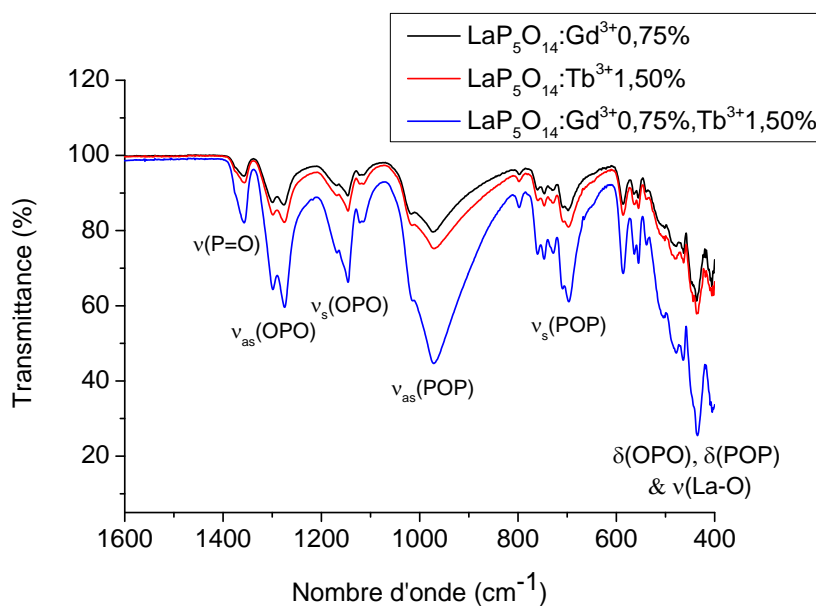


Figure III.4 : Spectres FTIR de LaP₅O₁₄ mono-dopé et co-dopé par les ions Gd³⁺ et Tb³⁺ directement après l'élaboration.

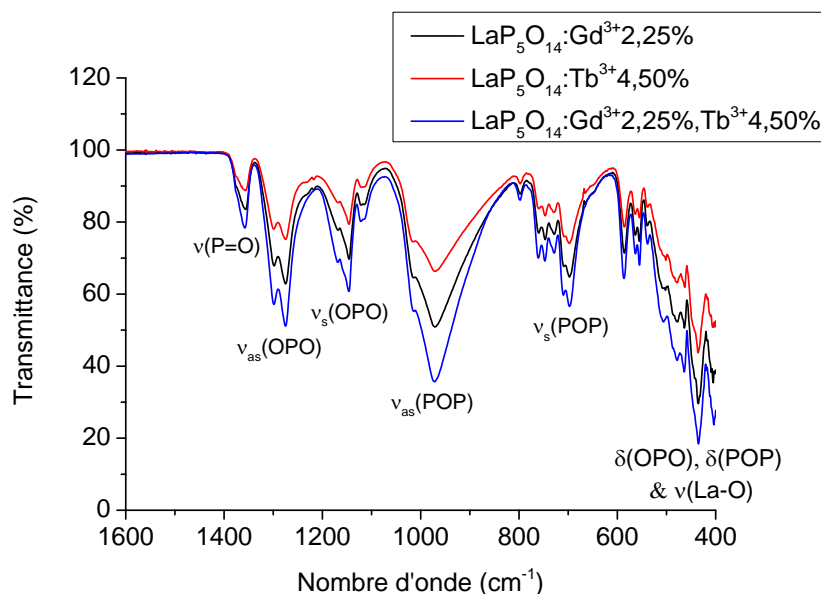


Figure III.5 : Spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopé et co-dopé par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} directement après l'élaboration.

III.1.3. Spectroscopie de Diffraction de Rayons X

La DRX est utilisée après le FTIR comme une seconde technique expérimentale pour identifier les phases présentes dans nos échantillons et déterminer la structure. Nos échantillons ont été lentement broyés de manière à avoir des poudres homogènes car d'une part elles sont destinées pour l'étude optique et d'une part le broyage a un impact sur l'allure des spectres DRX. La figure III.6 représente les spectres DRX des échantillons $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+}0.25\%$, $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Tb}^{3+}0.50\%$, et $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+}0.25\%, \text{Tb}^{3+}0.50\%$ après deux T.T. à 600°C durant 5 h.

Nous avons utilisé la méthode des trois raies, l'expérience ayant montré que dans la plupart des cas les trois couples de nombres (d_1, I_1) , (d_2, I_2) , (d_3, I_3) qui correspondent aux trois raies les plus intenses suffisait pour identifier le matériau [10-11]. L'indexation des pics passe par trois étapes :

1) La liste des pics : nous avons utilisé le logiciel 'X'Pert HighScore' pour déterminer la liste des pics.

2) La recherche manuelle d'une espèce : l'utilisation de la méthode des trois raies permet de sélectionner les fiches. Nous avons sélectionné la fiche concordante : JCPDS 23-0323 (Annexe A).

3) Indexation des pics : on compare les pics de la liste déterminée dans la première étape avec les pics de la fiche JCPDS 23-0323 et on indexe les spectres DRX.

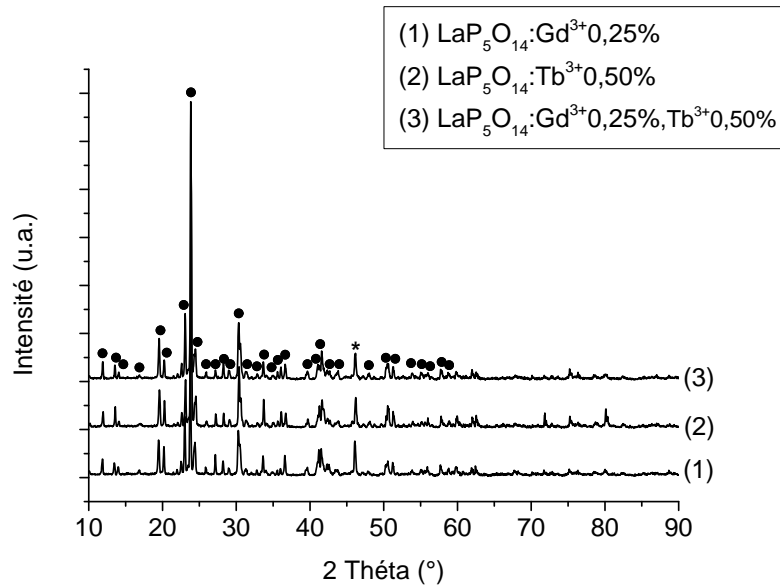


Figure III.6 : Les Spectres DRX de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopé et co-dopé par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} après 2T.T. à 600°C , 5h (la fiche JCPDS 23-0323).

Les 3 pics les plus intenses (d_1, I_1), (d_2, I_2), (d_3, I_3) de nos spectres RDX et ceux de la fiche JCPDS sont rassemblés dans le tableau III.2. On comparant nos 3 pics les plus intenses avec ceux de la fiche, il y a un pic qui ne se concorde pas. D'après la figure III.6, tous les pics des spectres DRX sont indexés dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnc. Seulement un seul pic n'est pas indexé, noté (*) situé vers 2théta égale à 46.18° . Donc notre phase majoritaire est la phase ultraphosphate 1:5.

Tableau III.2 : Les 3 pics les plus intenses des spectres DRX.

| Spectre DRX | Les 3 pics les plus intenses | | |
|---|------------------------------|----------------|----------------|
| | d ₁ | d ₂ | d ₃ |
| LaP ₅ O ₁₄ : Gd ³⁺ 0.25% | 3.74 | 3.86 | 2.95 |
| LaP ₅ O ₁₄ : Tb ³⁺ 0.50% | 3.72 | 2.94 | 3.85 |
| LaP ₅ O ₁₄ : Gd ³⁺ 0.25%, Tb ³⁺ 0.50% | 3.73 | 3.85 | 2.95 |
| Fiche JCPDS 23-0323 | 3.75 | 2.94 | 4.57 |

III.2. Propriétés de luminescence

III.2.1. LaP₅O₁₄ : Gd³⁺0.25%, Tb³⁺0.50%

L'ion gadolinium trivalent est connu comme étant un sensibilisateur (S) et un bon relais pour augmenter le rendement lumineux. Il n'y aura pas de décomposition du niveau fondamental ⁸S par l'action d'un champ cristallin mais les états ⁶P_J se décomposent. Donc l'observation de l'éclatement des niveaux excités sera directement lue sur les spectres d'absorption ou de fluorescence des matériaux dopés par les ions Gd³⁺ [9].

La figure III.7 représente le spectre d'excitation de LaP₅O₁₄ mono-dopé par l'ion Gd³⁺0.25mol% pour voir l'émission à 309 nm correspondante à la transition ⁶P_{7/2} → ⁸S_{7/2} enregistré entre 240 et 290 nm sans filtre à la température ambiante. Le spectre est constitué de pics pointus attribués aux niveaux 4f, ce sont : ⁶D_J et ⁶I_J situés respectivement aux positions 250 et 271 nm. Ces positions sont en accord avec la référence [12]. L'excitation de l'ion Gd³⁺ sera dans son niveau le plus absorbant ⁶I_J situé dans l'UV. Le spectre d'émission de cet échantillon sous excitation à 271 nm (le niveau ⁶I_J) enregistré entre 290 et 350 nm sans filtre à la température ambiante est présenté par la figure III.8 (trait discontinu). Ce spectre est constitué de trois raies d'émission situées dans l'UV. Deux faibles raies d'émission situées vers 297 et 303 nm attribuées respectivement aux transitions électroniques ⁶P_{3/2} → ⁸S_{7/2} et ⁶P_{5/2} → ⁸S_{7/2} et l'intense de la troisième raie d'émission située vers 309 nm est attribuée à la transition électronique ⁶P_{7/2} → ⁸S_{7/2}. Les positions de nos raies d'émission sont en accord avec la référence [7].

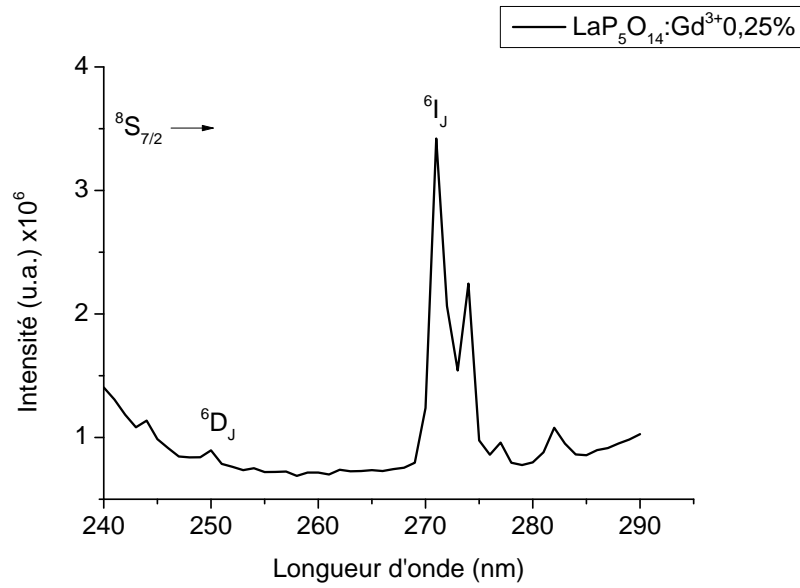


Figure III.7 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}0,25\%$ pour voir l'émission à 309 nm sans filtre, $T = 300 \text{ K}$.

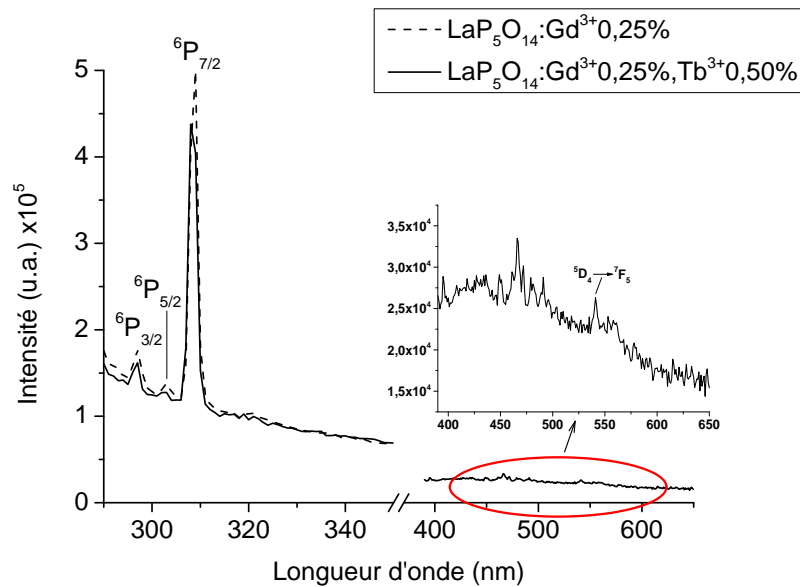


Figure III.8 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}0,25\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}0,25\%,\text{Tb}^{3+}0,50\%$ sous excitation à 271 nm, $T = 300 \text{ K}$.

Concernant notre ion activateur, de nombreuses études ont été consacrées à l'optimisation de la fluorescence verte de Tb^{3+} dans les perspectives d'application aux écrans fluorescents (télévision couleur,...) ou à l'éclairage voire même à la réalisation de matériaux pour les lasers à solides ou les fibres optiques [9]. Sous excitation à des longueurs d'ondes inférieures ou égale à la position de 5D_3 , nous enregistrons une fluorescence dans le Vis attribuée aux transitions électroniques $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$.

Le spectre d'excitation de $LaP_5O_{14}:Tb^{3+}0.50mol\%$ pour voir l'émission à 541 nm correspondante à la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ enregistré entre 240 et 480 nm en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda > 500$ nm) à la température ambiante, est présenté par la figure III.9 (trait noir).

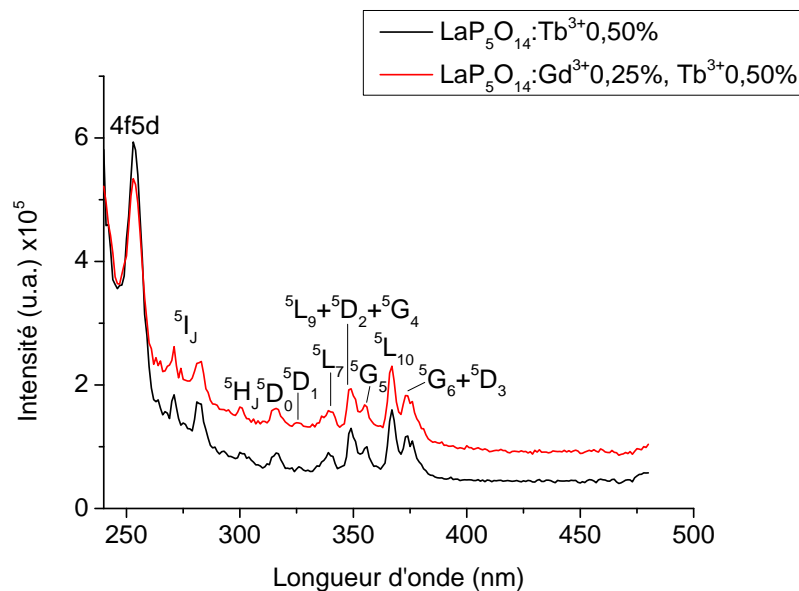


Figure III.9 : Spectre d'excitation de $LaP_5O_{14}:Tb^{3+}0.50\%$ pour voir l'émission à 541 nm en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda > 500$ nm), $T = 300$ K.

Il se compose de deux parties : une bande intense centrée autour 253 nm attribuée à la transition électronique inter-configuration $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$. Le travail expérimental de Santos et al. [13-14] indique que l'observation de la transition $4f^75d^1$ était vers 267 nm. Une bande intense centrée vers 224 nm attribuée à la $4f5d$ est détectée dans le spectre d'excitation de $Y_{0.86}PO_4: 7\% Gd^{3+}, 7\% Tb^{3+}$ [15]. Ces positions publiées sont en accord avec nos mesures. La deuxième partie est des pics pointus situés dans l'UV attribués aux transitions intra-

configuration $4f^8 \rightarrow 4f^8$. Ces niveaux sont : 5I_J [16], 5H_J [16], 5D_0 [16-17], 5D_1 [16-17], 5L_7 [17], $^5L_9+^5D_2+^5G_4$ [17], 5G_5 [17], $^5L_{10}$ [17] et $^5G_6+^5D_3$ [17] situés vers 271/281, 300, 316, 326, 339, 349, 356, 367 et 374 nm. Les positions sont en accord avec la littérature. Le niveau 5I_J situé vers 271 nm, coïncide avec le 6I_J de l'ion Gd^{3+} . Ce niveau va absorber l'énergie d'excitation dans le matériau co-dopé. Le spectre d'excitation indique que le niveau 4f le plus absorbant est 5I_J situé vers 281 nm mais peut être que son intensité est élevée du fait que le spectre a une bosse. On remarque que le niveau $^5L_{10}$ situé vers 367 nm est aussi très absorbant. Nous allons exciter notre matériau dans ces niveaux et examiner la fluorescence.

La figure III.10 représente le spectre d'émission de notre ultraphosphate mono-dopé $Tb^{3+}0.50mol\%$ sous excitation à 367 nm (le niveau $^5L_{10}$). Ce spectre est constitué de plusieurs raies d'émission dans le visible situées entre 400 et 620 nm. On observe les raies situées vers 433, 449 et 466 nm attribuées aux transitions électroniques $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J=4,3,2$) et d'autres situées vers 491, 541, 586 et 616 nm attribuées aux transitions électroniques $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=6,5,4,3$). C'est clair que dans ce spectre celle située vers 541 nm est attribuée à la transition caractéristique de l'ion Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), c'est la plus intense, située exactement dans la couleur verte. Les positions de ces transitions d'émission sont en accord avec les références [13]. Concernant l'excitation à 281 nm, le spectre n'est pas présenté, il est composé de ces mêmes émissions avec des intensités faibles (la moitié) par rapport à celui de la figure III.10. Et il est enregistré avec beaucoup de bruit. Donc le niveau le plus absorbant est $^5L_{10}$ situé dans l'UV vers 367 nm (moins énergétique).

Le spectre de la figure III.11 représente la fluorescence de LaP_5O_{14} sous excitation à 271 nm (le niveau 5I_J), enregistré entre 390 et 700 nm à la température ambiante en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda > 370$ nm). Le choix de cette excitation est lié du fait que cette longueur d'onde est la position du niveau 6I_J de l'ion Gd^{3+} . Le niveau 6I_J va absorber l'énergie et la transférer au Tb^{3+} . On remarque que le niveau 4f est peu absorbant car il engendre une fluorescence faible avec beaucoup de bruit.

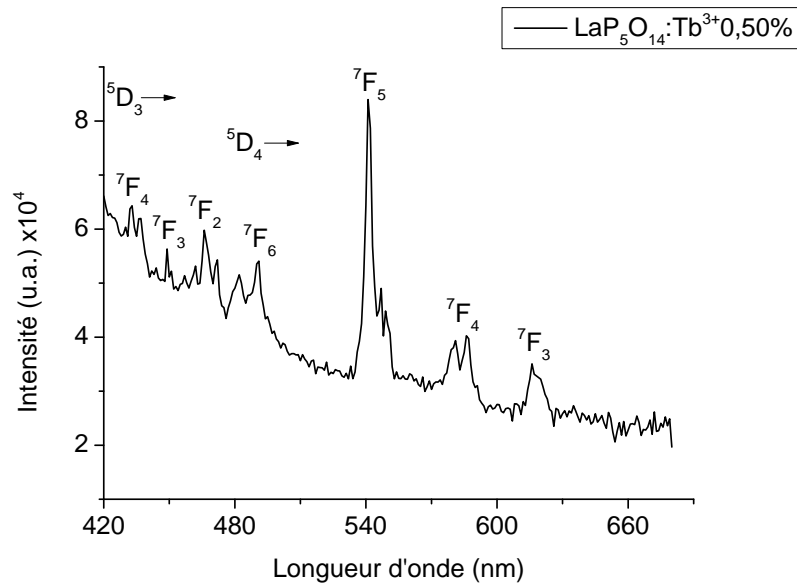


Figure III.10 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}0.50\%$ sous excitation à 367 nm (le niveau $^5\text{L}_{10}$) en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda > 399$ nm), $T = 300$ K.

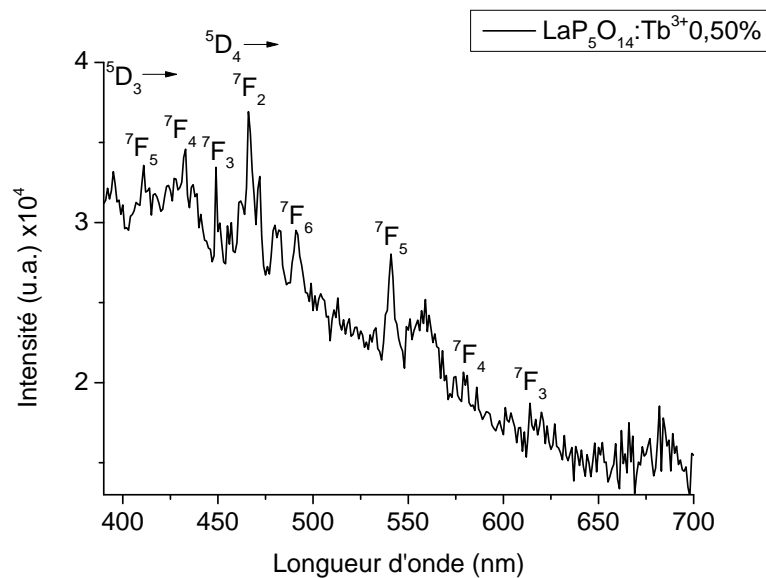


Figure III.11 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}0.50\%$ sous excitation à 271 nm (le niveau $^5\text{I}_j$) en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda > 370$ nm), $T = 300$ K.

Afin d'étudier le transfert d'énergie $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$, nous avons enregistré le spectre d'excitation de la matrice co-dopé pour voir l'émission dominante de Tb^{3+} à 541 nm. Le spectre est présenté par la figure III.9 (trait rouge). Nous n'avons pas observé les niveaux de l'ion Gd^{3+} (S) car sa concentration est faible. On a détecté les niveaux f de Tb^{3+} indiqués dans le spectre de la matrice mono-dopé. Aussi, nous avons enregistré le spectre d'émission de $LaP_5O_{14} : Gd^{3+}0.25\%, Tb^{3+}0.50\%$ sous excitation à 271 nm (le niveau 6I_J) enregistré entre 290 et 650 nm (voir figure III.8, trait continu). On remarque que l'intensité de l'émission et la transition ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ est diminuée d'une part et l'émission de l'ion Tb^{3+} d'autre part. On ne peut pas conclure un transfert d'énergie à cause de la mauvaise qualité de la poudre. On note que la bosse enregistrée dans tous les spectres d'excitation et d'émission de LaP_5O_{14} mono-dopé et co-dopé $Gd^{3+}0.25\%$ et $Tb^{3+}0.50\%$ est liée avec la qualité des poudres qui ont devenu moins luminescentes (leurs couleurs sont devenues grises après les 2T.T.).

III.2.2. $LaP_5O_{14} : Gd^{3+}x\%, Tb^{3+}2x\%$

L'accroissement de la concentration permis d'étudier le transfert d'énergie d'une part et le quenching de la luminescence d'autre part. La figure III.12 représente les spectres d'excitation de $LaP_5O_{14} : Gd^{3+}x\%$ pour voir l'émission à 309 nm de la transition ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$. On remarque que l'intensité des pics d'excitation augmente quand la concentration de Gd^{3+} accroit.

Dans LaP_5O_{14} , l'émission de $Gd^{3+}0.75\%$ tout seul ou avec l'ion Tb^{3+} sous excitation à 271 nm est présenté par la figure III.13. On remarque que l'intensité de son émission principale vers 309 nm de la transition ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ diminue de la matrice mono-dopé à celle co-dopé. C'est à dire que l'émission de $LaP_5O_{14}:Gd^{3+}0.75\%$ est plus intense (presque le double) par rapport à celle de $LaP_5O_{14}:Gd^{3+}0.75\%, Tb^{3+}1.50\%$. La même observation est enregistrée pour $x = 2.25$ (figure III.14). Donc, l'ajout de Tb^{3+} diminue la fluorescence de Gd^{3+} . En parallèle avec l'intense émission de Gd^{3+} dans l'UV, une faible émission de Tb^{3+} est enregistrée dans le visible.

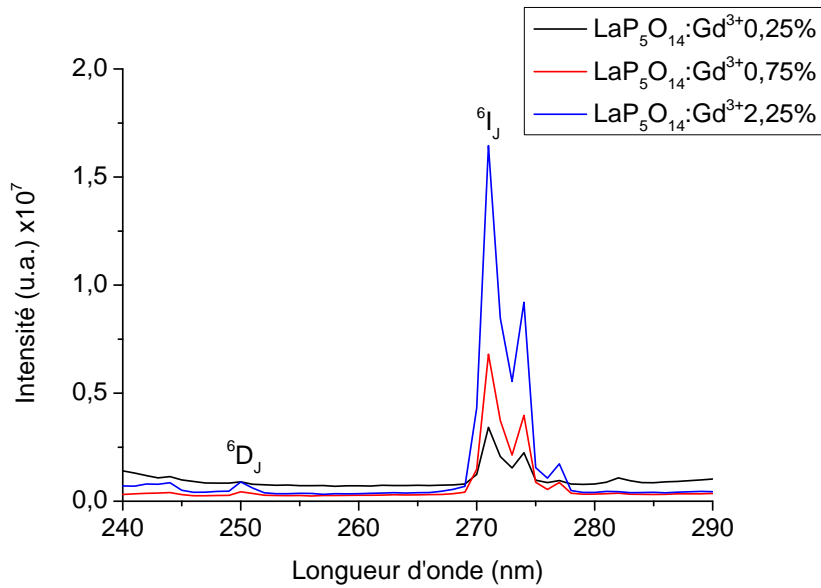


Figure III.12 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}x\%$ ($x = 0.25, 0.75$ et 2.25) pour voir l'émission à 309 nm sans filtre, $T = 300$ K.

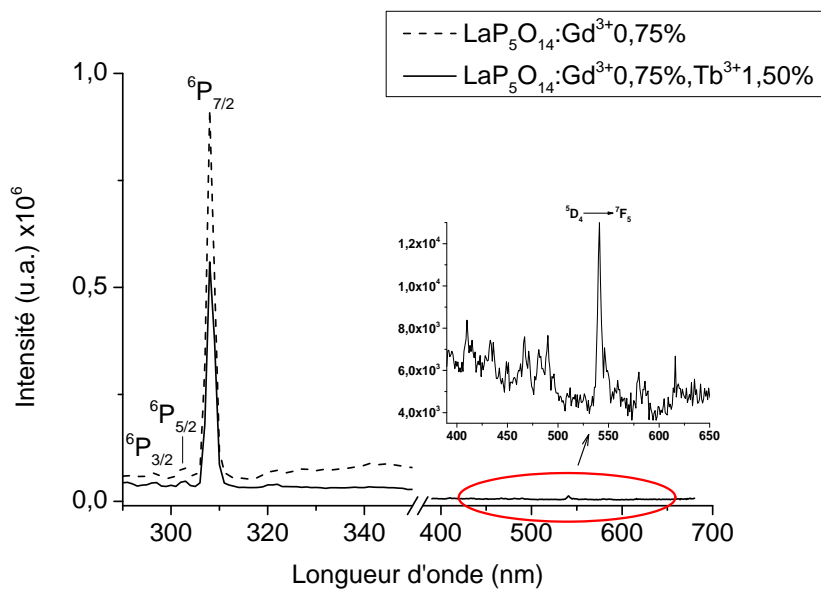


Figure III.13 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}0.75\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}0.75\%, \text{Tb}^{3+}1.50\%$ sous excitation à 271 nm, $T = 300$ K.

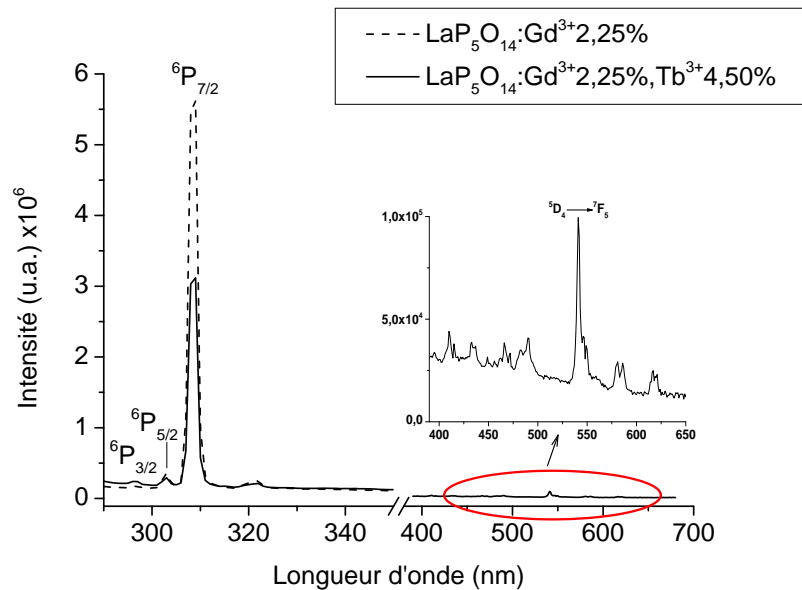


Figure III.14 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}2.25\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}2.25\%,\text{Tb}^{3+}4.50\%$ sous excitation à 271 nm, $T = 300\text{K}$.

Les spectres d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}2x\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}x\%,\text{Tb}^{3+}2x\%$ ($x = 0.75, 2.25$) pour voir l'émission à 541 nm sont présentés par les figures III.15 et III.16. Ces spectres sont semblables et sont composés d'une bande intense vers 253 nm et des niveaux 4f situés entre 271 et 390 nm. Le niveau le plus absorbant est $^5\text{L}_{10}$ situé à 367 nm. Dans les 2 figures, on remarque quand la concentration de Tb^{3+} accroît, l'intensité des pics d'excitation augmente. Aussi, en comparant les intensités de la bande et des pics 4f pour les matrices mono-dopées Tb^{3+} avec ceux des matrices co-dopées $\text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, on enregistre une diminution des intensités de la bande 4f5d et des pics 4f pour les matrices co-dopées $\text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$. Cela laisse supposer que la fluorescence de Tb^{3+} décroît des matrices mono-dopées aux matrices co-dopées. Aucun niveau 4f de l'ion Gd^{3+} n'est observé car la concentration est encore faible. Dans les phosphates à base de Gd^{3+} , les niveaux de cet ion apparaissent dans le spectre d'excitation mais si sa concentration est faible, on ne peut pas les détecter [18].

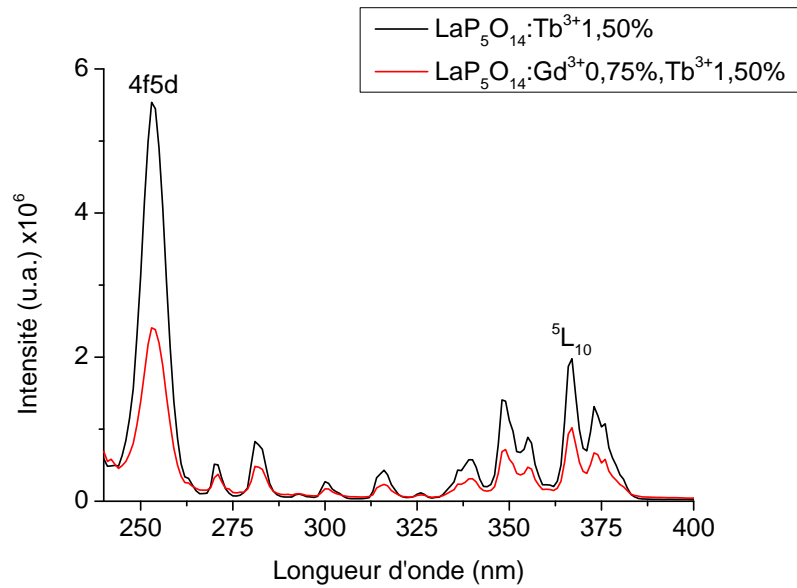


Figure III.15 : Spectre d'excitation de LaP₅O₁₄:Tb³⁺ 1.50% et LaP₅O₁₄:Gd³⁺0.75%,Tb³⁺1.50% pour voir l'émission à 541 nm en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda > 500$ nm), T = 300 K.

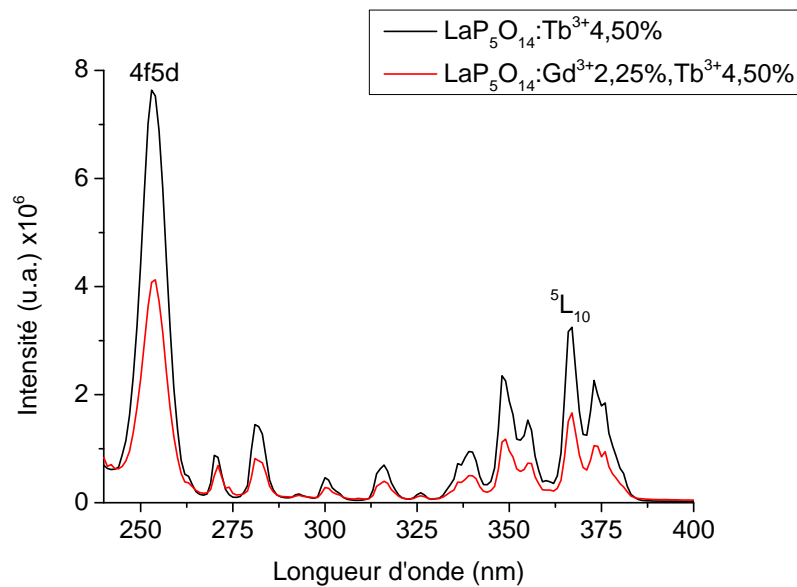


Figure III.16 : Spectre d'excitation de LaP₅O₁₄:Tb³⁺4.50% et LaP₅O₁₄:Gd³⁺2.25%,Tb³⁺4.50% pour voir l'émission à 541 nm en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda > 500$ nm), T = 300 K.

Pour prouver le transfert d'énergie $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$, nous avons examiné les spectres d'émission de $LaP_5O_{14}:Tb^{3+}2x\%$ et $LaP_5O_{14}:Gd^{3+}x\%,Tb^{3+}2x\%$ (avec $x = 0.75, 2.25$) sous excitation à 270 nm (5I_1) pour les matrices mono-dopées ou bien à 271 nm (6I_1) pour les matrices co-dopées. Ces spectres sont présentés par la figure III.17. La fluorescence de Tb^{3+} est composé des raies d'émission entre 390 et 650 nm, la plus intense est celle vers 541 nm attribuée à $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. On remarque pour les matrices mono-dopées (trait noir, figure III.17), quand la concentration de Tb^{3+} accroit, la fluorescence augmente, en particulier la transition à 541 nm qui devient le double. Ceci est un phénomène normale car l'intensité d'émission augmente avec l'accroissement de la concentration jusqu'à une concentration limite où le quenching arrive (Extinction de fluorescence). Nous n'avons pas remarqué le quenching dans nos spectres. Concernant le transfert d'énergie, on comparant les spectres des deux matrices $LaP_5O_{14}:Tb^{3+}2x\%$ et $LaP_5O_{14}:Gd^{3+}x\%,Tb^{3+}2x\%$, on remarque que la fluorescence est très faible pour $x = 0.75$ à cause de l'ajout de Gd^{3+} d'ou il ne transfert pas l'énergie à Tb^{3+} pour cette concentration. Par contre, pour $x = 2.25$, la fluorescence augmente pour toute les raies d'émission sauf celle à 541 nm. Donc, il y a un transfert d'énergie de Gd^{3+} à Tb^{3+} dans $LaP_5O_{14}:Gd^{3+}2.25\%,Tb^{3+}4.50\%$. Ce transfert illustré par la figure I.13.a est du type résonnant non radiatif, ces étapes sont :

- I. Excitation de l'ion Gd^{3+} selon la transition $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$ vers 271 nm.
- II. Relaxation vibrationnelle mène au peuplement des niveaux 6P_J ($J = 3/2, 5/2, 7/2$).
- III. Transfert d'énergie $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ à partir de la concentration de $x = 2.25$ suivi par la relaxation vibrationnelle qui mène au peuplement des niveaux émetteurs 5D_3 et 5D_4 .
- IV. Emission de l'ion Gd^{3+} dans l'UV correspondante à la transition $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ en parallèle avec l'émission dans le Vis de l'ion Tb^{3+} : $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$.

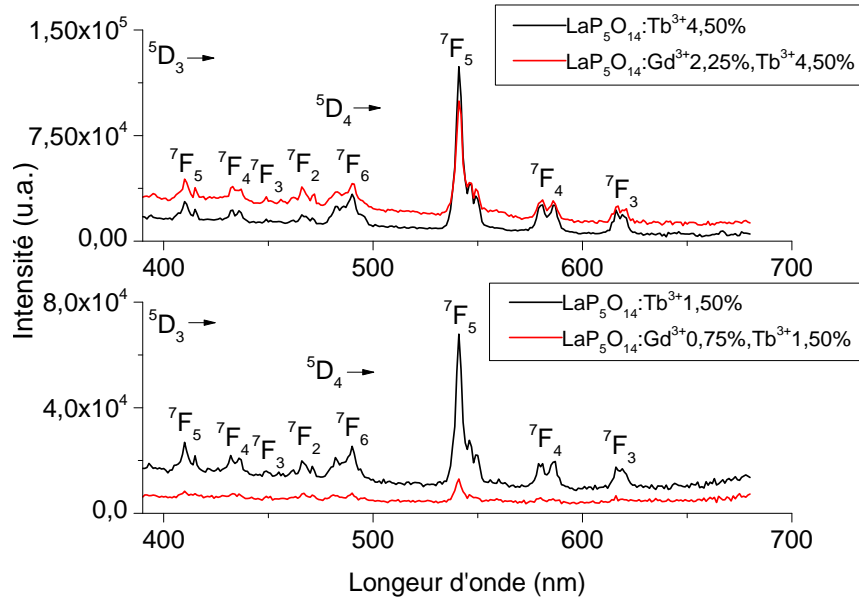


Figure III.17 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}2x\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}x\%,\text{Tb}^{3+}2x\%$ sous excitation à 270 nm, $T = 300\text{K}$.

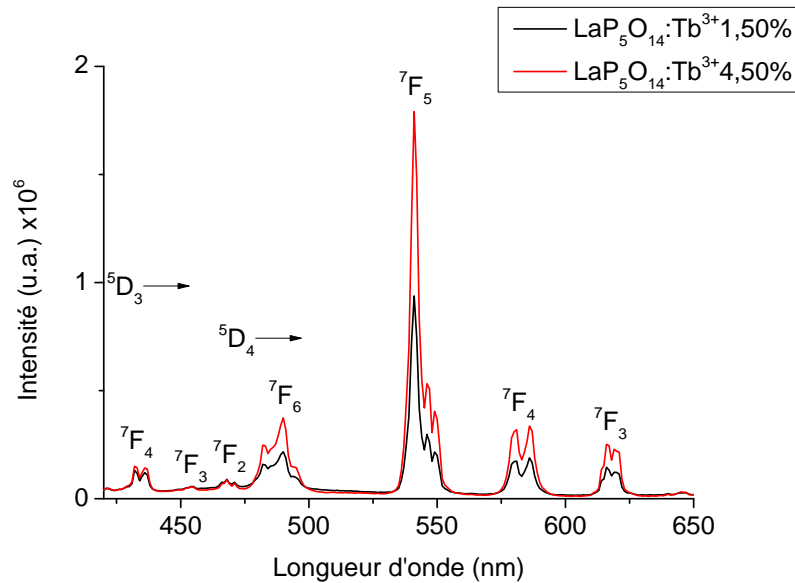


Figure III.18 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}1.50\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}4.50\%$ sous excitation à 367 nm (le niveau $^5\text{L}_{10}$), $T = 300\text{K}$.

Afin de mettre en évidence les propriétés optiques de notre ion activateur, nous avons enregistré les spectres d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+1.50\%}$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+4.50\%}$ sous excitation à 367 nm (le niveau $^5\text{L}_{10}$ le plus absorbant), voir figure III.18 précédente. Nous remarquons la fluorescence qui augmente en fonction de la concentration. Pas de quenching car ces concentrations sont faibles et ceci est prévu dans cette structure cristalline de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ qui est composé par des polyèdres LaO_8 isolés. D'après la littérature, les concentrations de S et A sont 7mol% [15]. Le tableau III.3 suivant rassemble les propriétés des transitions $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$. On note que les couleurs sont déterminées selon l'annexe B.

Tableau III.3 : La nature et la couleur des transitions d'émission de l'ion Tb^{3+} dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$.

| Transition | Nature | ΔJ | Couleur |
|---|--|------------|--------------|
| $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (490 nm) | Transition dipolaire électrique (T.D.E) | 2 | Bleu-vert |
| $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (541 nm) | Transition dipolaire magnétique (T.D.M) | 1 | Vert |
| $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (586 nm) | Transition dipolaire magnétique (T.D.M) | 0 | Orangé-jaune |
| $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (616 nm) | Transition dipolaire magnétique (T.D.M) | -1 | Rouge-Orangé |

Références bibliographiques

- [1] M. T. Averbuch-Pouchot and A. Durif, « Topics in phosphate chemistry », Word scientific, Singapore, 1996.
- [2] D.E.S. Corbridge, E.J. Lowe, J. Chem. Soc. 4555, 493, 1954.
- [3] G.M. Begun, G.W. Beall, L.A. Boatner, W.J. Gregor, J. Raman, Spectros., 11, 273, 1981.
- [4] D.K. Agkawal, W.B. White, Mat. Res. Bull, 20, 697, 1985.
- [5] Dinh Cong Tuan, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France, 2000.
- [6] C. T. Dinh, P.V. Huong, R. Olazcuaga, C. Fouassier, J. Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 2, N°.2, p.p. 159-169, 2000.
- [7] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [8] Michel Dalibart, Laurent SERVANT, « Spectroscopie dans l'infrarouge », Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, pp. P 2845 1-P2845 26.
- [9] A. Mbarek, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II-France et Université de Sfax-Tunisie, 2009.
- [10] J.P. Eberhart, « Analyse structurale et chimique des matériaux », DUNOD, Chap.11.
- [11] R. Bessais, Mémoire de Master, Université Med Khi der Biskra, Algérie, 2016.
- [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.dosSantos, 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] Yu-Chun Li, Yen-Hwei Chang, Yee-Shin Chang, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 10682-10688
- [17] Z. Yahiaouia, M.A. Hassairia, M. Dammak, et al. J. Lumin, 194 (2018) 96-101.

[18] Hachani, S. & Guerbous, L. J Fluoresc (2019). <https://doi.org/10.1007/s10895-019-02377-1>

[19] N. WEIBEL, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur - Strasbourg I, France, 2005.

Conclusion générale

- Notre travail de mémoire nous a permis d'élaborer, caractériser et étudier les propriétés de luminescence des ultraphosphates $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+}x \text{ mol}\%$, $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Tb}^{3+}2x \text{ mol}\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+}x \text{ mol}\%, \text{Tb}^{3+}2x \text{ mol}\%$ avec $x = 0.25, 0.75$ et 2.25 .
- La méthode de synthèse utilisée est la méthode de Flux. Elle consiste à calciner dans un creuset en carbone vitreux un mélange d'oxydes de TR et l'acide phosphorique en excès à 450°C durant 2 à 3 jours.
- La caractérisation par FTIR et RDX indiquent que nos échantillons sont de type ultraphosphate et cristallisent dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pnc.
- Les spectres d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+}x\%$, $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Tb}^{3+}2x\%$ enregistrés à température ambiante entre 240-290 et entre 240-480 nm nous ont permis d'indexer les niveaux d'énergie 4f des ions Ln et la position de la transition $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ de Tb^{3+} . Les niveaux les plus absorbants sont $^5\text{I}_J$ (Gd^{3+}) et $^5\text{L}_{10}$ (Tb^{3+}) situés vers 271 et 367 nm respectivement.
- Les spectres d'émission de ces matrices mono-dopées ont été enregistrés à la température ambiante entre 290-350 nm et entre 390-650 nm en utilisant la lampe Xe. L'émission de Gd^{3+} correspondante aux transitions $^6\text{P}_J \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ ($J = 3/2, 5/2, 7/2$) a été détecté, la raie principale correspondante à la transition $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ est située vers 309 nm dans l'UV. Celle de l'ion Tb^{3+} est issue des niveaux $^5\text{D}_3$ et $^5\text{D}_4$ vers les niveaux $^7\text{F}_J$ ($J = 6,5,4,3,2$) est détectée dans le visible et avec la raie principale caractéristique de l'ion Tb^{3+} située à 541 nm

dans le vert correspondante à la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Les intensités des émissions principales des Ln sont presque équivalente.

- La fluorescence de Ln dans les matrices mono-dopés est proportionnelle à la concentration.
- Le quenching n'est pas observé pour tous les échantillons car les concentrations sont considérées comme faibles.
- Le transfert d'énergie non radiatif résonant $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ a eu lieu seulement dans $LaP_5O_{14} : Gd^{3+}2.25\%, Tb^{3+}4.50\%$.
- Sous excitation dans l'UV, la fluorescence de $LaP_5O_{14} : Tb^{3+}4.50\%$ et $LaP_5O_{14} : Gd^{3+}2.25\%, Tb^{3+}4.50\%$ à 541 nm est importante pour les lampes fluorescentes sans mercure et les écrans Plasma.

Annexe A

fiches JCPDS

| 23-0323 | | Wavelength= 1.5418 | | | | | | | | | |
|---|--------------------|--|-----------|-----------|---|---|------------|-----|---|---|---|
| LaP5014 | | 2 θ | Int | h | k | l | 2 θ | Int | h | k | l |
| Lanthanum Phosphate | | 9.983 | 70 | 1 | 0 | 0 | 41.044 | 70 | 3 | 0 | 4 |
| | | 11.705 | 70 | 0 | 1 | 1 | 41.638 | 70 | 1 | 3 | 4 |
| | | 13.415 | 70 | 0 | 0 | 2 | 42.354 | 70 | 3 | 1 | 4 |
| | | 13.968 | 70 | 1 | 1 | 0 | 43.530 | 60 | 1 | 1 | 6 |
| Rad.: CuK α | λ : 1.5418 | Filter: Ni | Beta | d-sp: | | | 16.759 | 60 | 1 | 0 | 2 |
| | | | | | | | 19.423 | 80 | 0 | 2 | 0 |
| Cut off: | Int.: Estimation | I/Icor.: | | | | | 20.135 | 80 | 2 | 0 | 0 |
| | | | | | | | 23.041 | 80 | 1 | 2 | 1 |
| Ref: Jaulmes, C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C, 268, 935 (1969) | | | | | | | 23.726 | 100 | 0 | 2 | 2 |
| | | | | | | | 24.386 | 80 | 1 | 1 | 3 |
| | | | | | | | 25.823 | 40 | 1 | 2 | 2 |
| Sys.: Orthorhombic | S.G.: Pnc* (53) | | | | | | 27.103 | 50 | 0 | 0 | 4 |
| a: 8.84 | b: 9.14 | c: 13.24 | A: 0.9672 | C: 1.4486 | | | 28.149 | 60 | 2 | 2 | 0 |
| α : | β : | γ : | Z: 4 | mp: | | | 28.990 | 50 | 2 | 2 | 1 |
| Ref: Ibid. | | | | | | | 30.424 | 100 | 1 | 1 | 4 |
| | | | | | | | 31.376 | 50 | 2 | 2 | 2 |
| | | | | | | | 32.056 | 20 | 3 | 1 | 0 |
| | | | | | | | 32.929 | 50 | 3 | 1 | 1 |
| Dx: 3.215 | Dm: 3.370 | SS/FOM: F ₃₀ = 3(0.097, 93) | | | | | 33.576 | 70 | 0 | 2 | 4 |
| | | | | | | | 34.883 | 40 | 2 | 2 | 3 |
| | | | | | | | 35.582 | 20 | 2 | 3 | 0 |
| | | | | | | | 36.100 | 20 | 3 | 2 | 0 |
| C.D. Cell: a=9.140, b=13.240, c=8.840, a/b=0.6903, | | | | | | | 36.556 | 70 | 2 | 3 | 1 |
| c/b=0.6677, S.G.=Pb*n. PSC: oP80. Mwt: 517.77. Volume[CD]: | | | | | | | 39.488 | 70 | 0 | 4 | 0 |
| 1069.76. | | | | | | | | | | | |



© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

Figure A1 : Fiche JCPDS de LaP₅O₁₄, Int = f(2 θ).

| 23-0323 | | Wavelength= 1.5418 | | | | | | | | | |
|---|--|--------------------|-----|---|---|---|--------|-----|---|---|---|
| LaP5014 | | d(A) | Int | h | k | l | d(A) | Int | h | k | l |
| Lanthanum Phosphate | | 8.86 | 70 | 1 | 0 | 0 | 2.199 | 70 | 3 | 0 | 4 |
| | | 7.56 | 70 | 0 | 1 | 1 | 2.169 | 70 | 1 | 3 | 4 |
| | | 6.60 | 70 | 0 | 0 | 2 | 2.134 | 70 | 3 | 1 | 4 |
| | | 6.34 | 70 | 1 | 1 | 0 | 2.079 | 60 | 1 | 1 | 6 |
| Rad.: CuK α λ : 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp: | | 5.29 | 60 | 1 | 0 | 2 | 2.025 | 20 | 2 | 4 | 0 |
| Cut off: Int.: Estimation I/Icor.: | | 4.57 | 80 | 0 | 2 | 0 | 1.9268 | 40 | 3 | 1 | 5 |
| Ref: Jaulmes, C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C, 268, 935 (1969) | | 4.41 | 80 | 2 | 0 | 0 | 1.8974 | 50 | 4 | 2 | 2 |
| | | 3.86 | 80 | 1 | 2 | 1 | 1.8552 | 80 | 0 | 1 | 7 |
| | | 3.75 | 100 | 0 | 2 | 2 | 1.8081 | 70 | 3 | 2 | 5 |
| | | 3.65 | 80 | 1 | 1 | 3 | 1.7794 | 50 | 3 | 3 | 4 |
| Sys.: Orthorhombic S.G.: Pnc* (53) | | 3.45 | 40 | 1 | 2 | 2 | 1.6980 | 50 | 1 | 4 | 5 |
| a: 8.84 b: 9.14 c: 13.24 A: 0.9672 C: 1.4486 | | 3.29 | 50 | 0 | 0 | 4 | 1.6681 | 50 | 4 | 1 | 5 |
| α : β : γ : Z: 4 mp: | | 3.17 | 60 | 2 | 2 | 0 | 1.6442 | 40 | 3 | 2 | 6 |
| Ref: Ibid. | | 3.08 | 50 | 2 | 2 | 1 | 1.6293 | 20 | 1 | 0 | 8 |
| | | 2.938 | 100 | 1 | 1 | 4 | 1.5957 | 50 | 5 | 2 | 2 |
| | | 2.851 | 50 | 2 | 2 | 2 | 1.5714 | 40 | 4 | 3 | 4 |
| | | 2.792 | 20 | 3 | 1 | 0 | | | | | |
| | | 2.720 | 50 | 3 | 1 | 1 | | | | | |
| Dx: 3.215 Dm: 3.370 SS/FOM: F ₃₀ = 3(0.097, 93) | | 2.669 | 70 | 0 | 2 | 4 | | | | | |
| | | 2.572 | 40 | 2 | 2 | 3 | | | | | |
| | | 2.523 | 20 | 2 | 3 | 0 | | | | | |
| | | 2.488 | 20 | 3 | 2 | 0 | | | | | |
| C.D. Cell: a=9.140, b=13.240, c=8.840, a/b=0.6903, | | 2.458 | 70 | 2 | 3 | 1 | | | | | |
| c/b=0.6677, S.G.=Pb*n. PSC: oP80. Mwt: 517.77. Volume[CD]: | | 2.282 | 70 | 0 | 4 | 0 | | | | | |
| 1069.76. | | | | | | | | | | | |



© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

Figure A2 : Fiche JCPDS de LaP₅O₁₄, Int = f(d).

Annexe B

Spectre visible

| 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 |

Figure B1 : Intervalle de longueur d'onde du spectre visible*.

* https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectre_visible.

Synthèse et étude des propriétés de luminescence de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+},\text{Tb}^{3+}$

Résumé :

Ce travail s'inscrit dans le cadre de recherche de nouveaux luminophores vert à rendement quantique supérieur à un pour l'éclairage et la visualisation. Son objectif est multiple : L'élaboration et la caractérisation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+} x \text{ mol}\%, \text{Tb}^{3+} 2x \text{ mol}\%$ ($x = 0.25, 0.75, 2.25$) et l'étude de ses propriétés de luminescence. La synthèse des monocristaux est effectuée par la méthode de Flux à 450°C durant 2 à 3 jours. Après le séchage et le broyage, les poudres ont été caractérisées par FTIR et DRX qui indiquent que nos échantillons sont purs et adoptent la structure orthorhombique avec Pnc comme groupe d'espace. Les niveaux d'énergie 4f des ions Ln et la position de la transition $4f^7 \rightarrow 4f^7 5d^1$ de l'ion Tb^{3+} ont été indexés. La fluorescence de ces ions dopants correspondantes aux transitions ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ ($J = 3/2, 5/2, 7/2$) et ${}^5\text{D}_{3,4} \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3, 2$), a été détectée dans l'UV et le visible. Elle est proportionnelle à la concentration. À cause des faibles concentrations considérées, le transfert d'énergie non-radiatif résonant $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ est observé seulement dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+}2.25\%, \text{Tb}^{3+}4.50\%$ et pas de quenching. Sous excitation dans l'UV, la fluorescence verte de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Tb}^{3+}4.50\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+}2.25\%, \text{Tb}^{3+}4.50\%$ à 541 nm, est importante pour les lampes fluorescentes sans mercure et les PDP.

Mots-Clés : Ultraphosphate ; Gd^{3+} ; Tb^{3+} ; Flux ; Luminescence ; Excitation ; Emission ; Transfert d'énergie.

Synthesis and Luminescence Properties Study

of $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+},\text{Tb}^{3+}$

Abstract

This work is part of the search for new green phosphors with quantum yield greater than one for lighting and visualization. Its objective is multiple : the development and characterization of $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+} x \text{ mol}\%, \text{Tb}^{3+} 2x \text{ mol}\%$ ($x = 0.25, 0.75, 2.25$) and the study of its luminescence properties. Monocrystals are synthesized using Flux method at 450°C during 2 to 3 days. After drying and grinding, the powders were characterized by FTIR and DRX which indicate that our samples are pure and adopt the orthorhombic structure with Pnc as space group. The Ln ions 4f energy levels and $4f^7 \rightarrow 4f^7 5d^1$ Tb^{3+} transition have been indexed. Doping ions fluorescence corresponding to ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ ($J = 3/2, 5/2, 7/2$) et ${}^5\text{D}_{3,4} \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3, 2$) transitions was detected respectively in the UV and Visible. It is proportional to concentration. Due to low considered concentrations, resonant non-radiative energy transfer $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ is observed only in $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+}2.25\%, \text{Tb}^{3+}4.50\%$ and no quenching. Under UV excitation, green fluorescence of $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Tb}^{3+}4.50\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+}2.25\%, \text{Tb}^{3+}4.50\%$ at 541 nm, is important for Hg-free fluorescent lamps and PDP.