



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 énergétique et énergies renouvelables

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :  
**Ilham Bouaziz et Meriem Benbrika**  
Le : 27-09-2020

## Élaboration, Caractérisation et Photoluminescence de $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$

---

### Jury :

M.	Med Toufik Soltani	Pr	Université Med Khider-Biskra	Président
Melle	Souad Hachani	MCB	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
Melle	Mansoura Mancer	MAA	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019-2020



# *Dédicace*

*Avec beaucoup d'émotions je dédie ce travail de recherche aux deux étoiles de ma vie : "Maman et Papa".*

*À mon père: la lumière de ma vie en témoignage de ma profonde reconnaissance pour ses sacrifices, ses efforts et ses conseils. Merci pour l'éducation, le soutien et les valeurs nobles, permanents venus de toi.*

*À ma chère mère: Par les inestimables sacrifices que tu as consentis pour moi, tu as tant souhaité que je parvienne à ce but*

*Je te serai reconnaissant toute ma vie, qu'Allah t'accorde longue vie dans la santé*

*À Mes frères : Mouloud, Abdeslam*

*À Mes chères sœurs : Bessma, Souad, Emeyma, Nawal*

*À Mon chère binôme : Meriem Benbrika*

*À mes amies: "Manel break" (qui était avec moi dans tous mes pas),*

*"Ahlem Ammari", "Zienb Chaïbdraou". Merci pour votre soutien, je n'oublierai jamais cela.*

*À tous ceux qui sont présents dans les lignes et présents dans le cœur.*

*En hommage aux victimes du Covid-19 Que Dieu ait pitié d'eux*

*Enfin, que toutes les personnes qui m'ont aidé d'une manière ou d'une autre au cours de ces cinq années*

*Ilham.*

***MERCI.***

## *Dédicace*

*Avec beaucoup d'émotions je dédie ce travail de recherche aux deux étoiles de ma vie : "Maman et Papa".*

*À ma chère mère source de ma joie et de ma réussite, celle qui m'encourage à aimer les études et qui ne cesse de le faire, je ne serai jamais arrivée à ce niveau sans toi.*

*À mon père la lumière de ma vie en témoignage de ma profonde reconnaissance pour ses sacrifices, ses efforts et ses conseils. Merci pour l'éducation, le soutien et les valeurs nobles, permanents venus de toi.*

*À Mon chers et frères : Yousef, Yassine, Fateh, Aness*

*À Mes chères sœurs : Youssra, Deaa*

*À mon adorable Ma copine Ilham Bouaziz merci d'être toujours près de moi*

*À mes amies : Ilham Ch, Aya, Sana, Rahma, Dounia, , Houda, Souhila, .  
Merci pour votre soutien, je n'oublierai jamais cela.*

*À tous ceux qui sont présents dans les lignes et présents dans le cœur.*

*Enfin, je voudrais me remercier et me donner une grande tape dans le dos.*

*Meriem*

# Remerciements

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

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

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

Nous tenons à remercier les membres du jury : Monsieur Mohamed Toufik Soltani et Melle Mansoura Mancer qui ont bien voulu évaluer ce travail.

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

Un grand remerciement à toute ma famille pour son soutien et encouragement tout au long de mes études.

Malgré les conditions un peu stressantes, dues à la pandémie du Corona-19, nous avons réussi à finaliser ce travail...

---

# Sommaire

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

## Chapitre I: Étude bibliographique

I.1. Le spectre électromagnétique .....	4
I.2. La luminescence .....	5
I.3. Les luminophores.....	7
I.4. Les ions lanthanides.....	8
I.4.1. Définition .....	8
I.4.2. Découverte .....	9
I.4.3. Applications .....	10
I.4.3.a. Les lampes fluorescentes .....	11
I.4.2.b. Les écrans Plasma.....	13
I.5. Spectroscopie des ions Lanthanides .....	14
I.6. Les interaction entre les ions lanthanides .....	19
I.6.1. Le transfert d'énergie .....	19
I.6.2. La relaxation croisée .....	20
I.6.3. Quenching de la luminescence .....	20
I.7. Choix des dopants et de la matrice .....	21
I.7.1. Choix des dopants ( $Gd^{3+}$ , $Tb^{3+}$ ).....	21
I.7.2. Choix de la matrice .....	23
I.8. Spectroscopie des ions $Gd^{3+}$ et $Tb^{3+}$ .....	24
I.8.1. Spectroscopie de l'ion $Gd^{3+}$ .....	24
I.8.1. Spectroscopie de l'ion $Tb^{3+}$ .....	25
I.9. Caractéristiques structurales de $LaP_3O_9$ .....	28

---

Bibliographie du chapitre I.....	31
----------------------------------	----

## Chapitre II: Techniques expérimentales

II.1. Méthodes d'élaboration des polyphosphates.....	33
II.2. Élaboration des polyphosphates de Lanthane.....	33
II.2.1. Produit de base.....	33
II.2.2. Méthode de Flux.....	34
II.2.3. Méthode de calcination des ultraphosphates.....	39
II.3. Caractérisations structurales.....	39
II.3.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	39
II.4. Spectroscopie de Photoluminescence.....	43
II.4.1. Principe.....	43
II.4.2. Description du spectromètre.....	44
II.4.3. Spectres d'excitation et d'émission.....	46
II.4.3.a. Spectre d'excitation.....	46
II.4.3.b. Spectre d'émission.....	46
Bibliographie du chapitre II.....	47

## Chapitre III: Résultats et discussion

III.1. Caractérisation structurales des ultraphosphates de Lanthane.....	48
III.1.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	48
III.2. Caractérisation structurales des polyphosphates de Lanthane.....	52
III.2.1. Travaux antérieurs.....	52
III.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge.....	52
III.3. Étude de la Photoluminescence.....	56
III.3.1. Travaux antérieurs.....	56

III.3.2. LaP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> : Gd <sup>3+</sup> 3mol% .....	56
III.3.3. LaP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> : Tb <sup>3+</sup> 6mol% .....	58
III.3.4. LaP <sub>3</sub> O <sub>9</sub> : Gd <sup>3+</sup> 3mol%, Tb <sup>3+</sup> 6mol% .....	61
Bibliographie du chapitre III .....	65
Conclusion générale .....	66
Annexe A .....	68



## *Table des Figures*

I.1 : Spectre électromagnétique .....	4
I.2. Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski .....	6
I.3: Phosphores sous excitation .....	7
I.4 : Les Ln dans le tableau Périodique .....	9
I.5: Découverte des TR.....	10
I.6 : Principe de fonctionnement d'une lampe fluorescente.....	12
I.7 : Schéma d'un pixel d'écran Plasma .....	13
I.8 : La configuration électronique des TR (éléments et ions) .....	14
I.9 : Schéma des différents termes spectroscopiques .....	15
I.10 : Niveaux d'énergie de la configuration 4fn.....	16
I.11 : Diagramme des niveaux d'énergie partiel des ions $\text{Ln}^{3+}$ .....	16
I.12 : Transitions dans la même configuration 4f (raies fines) .....	17
I.13 : Schéma des différents types de transferts d'énergie .....	19
I.14 : Relaxation croisée (a) résonante et (b) non résonante .....	20
I.15 : Diagrammes des niveaux d'énergie des ions ( $\text{Gd}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ ) .....	23
I.16 : Les niveaux d'énergie de l'ion $\text{Gd}^{3+}$ .....	24
I.17 : Les niveaux d'énergie de l'ion $\text{Tb}^{3+}$ .....	27
I.18 : (a) L'arrangement des dodécaèdres $\text{LaO}_8$ et (b) L'arrangement des tétraèdres $\text{PO}_4$ dans $\text{LaP}_3\text{O}_9$ selon les dimensions de la maille .....	29
I.19 : Vue en perspective d'une maille $\text{LaP}_3\text{O}_9$ .....	29

---

I.20 : Représentation en 3D d'une maille $\text{LaP}_3\text{O}_9$ .....	30
II.1 : Méthode de Flux.....	34
II.2 : Balance KERN ABS-2204N .....	34
II.3: Four Nabertherm .....	36
II.4: Étuve HERAUS.....	36
II.5 : Lavage (a) et (b), Séchage (c) et broyage (d) .....	37
II.6 : Exemple de formation des ultraphosphates.....	38
II.7 : Spectromètre Perkin Elmer FTIR Spectrum Two .....	41
II.8 : Principe de la transmission.....	41
II.9 : Schéma théorique de fonctionnement de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	42
II.10 : Mise en place de l'échantillon.....	43
II.11 : Spectrofluoromètre FluoroMax-4.....	44
II.12 : Schéma optique du FluoroMax-4 .....	45
III.1 : Spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopé et co-dopé par les ions $\text{Gd}^{3+}$ et $\text{Tb}^{3+}$ directement après l'élaboration .....	49
III.2 : Spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopé et co-dopé par les ions $\text{Gd}^{3+}$ et $\text{Tb}^{3+}$ directement après l'élaboration.....	50
III.3 : Spectres FTIR de décomposition des $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopés et co-dopés par les ions $\text{Gd}^{3+}$ et $\text{Tb}^{3+}$ après les TT.....	53
III.4 : Spectres FTIR de $\text{LaP}_3\text{O}_9$ mono-dopé et co-dopé par les ions $\text{Gd}^{3+}$ et $\text{Tb}^{3+}$ .....	54
III.5 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+} 3\%$ pour voir l'émission à 308 nm sans filtre, $T = 300\text{K}$ .....	57
III.6 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+} 3\%$ sous excitation à 271 nm sans filtre, $T = 300\text{K}$ .	58
III.7 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}^{3+} 6\%$ pour voir l'émission à 544 nm en utilisant un filtre 399, $T = 300\text{K}$ .....	58

---

III.8 : Spectre d'émission de  $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}^{3+} 6\%$  sous excitation à 376 nm (les niveaux  $^5\text{G}_6+^5\text{D}_3$ ) en utilisant un filtre 399, T = 300K.....59

III.9 : Spectres d'excitation de  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}6\%$  et  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Gd}^{3+}3\%, \text{Tb}^{3+}6\%$  pour voir l'émission à 544 nm en utilisant un filtre 399, T = 300 K .....62

III.10 : Spectre d'émission de  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}6\%$  et  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Gd}^{3+}3\%,\text{Tb}^{3+}26\%$  sous excitation à 271 nm en utilisant un filtre 399, T = 300K .....62

III.11 : Spectre d'émission de  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Gd}^{3+}3\%$  et  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Gd}^{3+}3\%, \text{Tb}^{3+}6\%$  sous excitation à 271 nm, sans filtre, T = 300K .....63

III.12 : Diagramme des niveaux d'énergie de  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  dans  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  .....64

---

## *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 .....	18
I.4 : Les propriétés électroniques des ions $Gd^{3+}$ et $Tb^{3+}$ .....	25
I.5 : Les caractéristiques de la transition principale des ions $Gd^{3+}$ et $Tb^{3+}$ .....	25
I.6 : Les niveaux d'énergie de l'ion $Gd^{3+}$ .....	26
I.7 : Les niveaux d'énergie des l'ion terbium.....	27
I.8 : Les caractéristiques structurales de $LaP_3O_9$ .....	28
II.1 : Produits commerciaux utilisés.....	34
III.1 : Les modes de vibrations caractéristiques de $LaP_5O_{14} :Gd^{3+}3\%$ .....	51
III.2 : Les modes de vibrations caractéristiques de $LaP_3O_9 :Gd^{3+}3\%$ .....	55
III.3 : La nature et la couleur des transitions ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ de l'ion $Tb^{3+}$ dans $LaP_3O_9$ .....	60

## *Introduction générale*

Parmi les matériaux solides luminescents, les matériaux dopés terres rares sont ceux qui présentent le plus grand potentiel pour le Quantum Cutting et ses applications. Ces ions luminescents ont été étudiés à cause de leurs propriétés optiques remarquables et leurs applications dans le domaine de l'optique et la photonique. À l'heure actuelle, les ions terres rares se trouvent dans de nombreux systèmes optiques tels que les amplificateurs, les mémoires quantiques et les guides d'onde [1].

Dans le domaine de la visualisation et en particulier en ce qui concerne les écrans plats à décharge plasma, les matériaux luminescents sont excités dans l'Ultraviolet du Vide (VUV). Ce rayonnement est émis par le mélange Ne-Xe (147 nm - 190 nm). Cette technologie, intéressante pour réaliser des panneaux de grande dimension, exige cependant la mise au point de nouveaux luminophores, voire l'amélioration du rendement des luminophores existants [2-3].

Dans le cas de l'éclairage, le mercure nocif pour l'environnement, qui est présent dans les tubes fluorescents doit être supprimé [4]. Dans ce cadre, le remplacement du mercure par un mélange de gaz Ne-Xe est nécessaire, en se basant sur la technologie des panneaux à plasma. Cependant, tout comme pour les écrans d'affichage, il convient de développer des luminophores permettant d'obtenir un rendement de conversion VUV/Vis similaire à celui des lampes à décharge utilisant le mercure comme source d'excitation. Donc il faut chercher un nouveau Quantum Cutting luminophore pour la conversion VUV/Vis à rendement quantique supérieur à un [3, 5-7].

Notre travail s'inscrit dans le cadre de recherche de nouveaux matériaux à rendement quantique supérieur à un sous excitation VUV pour les lampes fluorescentes sans mercure et les écrans à Plasma PDP et 3D-PDP. Notre objectif est étudié la photoluminescence des ions  $Gd^{3+}$  et  $Tb^{3+}$  et prouver le transfert d'énergie dans  $LaP_3O_9 : Gd^{3+} 3 \text{ mol}\%, Tb^{3+} 6 \text{ mol}\%$ .

Le choix des ions est basé sur la fluorescence verte de l'ion terbium trivalent [7] et la sélection de  $LaP_3O_9$  s'explique par ces propriétés physico-chimiques suivantes [8] :

- La stabilité thermique,
- La largeur de bande interdite,
- La structure cristallographique : assemblage isolé des  $\text{LnO}_8$ .

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

- **Le premier chapitre "*Étude bibliographique*"** : concerne la bibliographie consultées sur les ions lanthanides (définition, propriétés, transitions, applications, ...), la spectroscopie de  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$ , choix de la matrice et des dopants les caractéristiques structurales des polyphosphates, ...
- **Le deuxième chapitre "*Techniques expérimentales*"**: concerne le travail expérimental réalisé : élaboration des échantillons par les méthodes de Flux et de décomposition des ultraphosphates et description des dispositifs de mesure des spectres d'excitation et d'émission.
- **Le troisième chapitre "*Résultats et Discussion*"** : expose les mesures des spectres FTIR, la photoluminescence et le transfert d'énergie suivi par la discussion.

## **Bibliographie de l'introduction générale**

- [1] D. Serrano, Thèse de Doctotat, Université de Caen Basse-Normandie, France, 2012.
- [2] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [3] A. Mbarek, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, France et Université de Sfax, Tunisie, 2009.
- [4] Communiqué du Syndicat de l'Eclairage: « Les lampes à décharge et l'environnement », 2nde édition, Novembre 1997.
- [5] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, Progress in Materials Science 55, 353–427, 2010.
- [6] S. Hachani, L. Guerbous, Journal of fluorescence, 2019, vol. 29, no 3, p. 665-672.
- [7] H. Bouden, I. Laidi, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2019.
- [8] L. Haddouche, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2017.

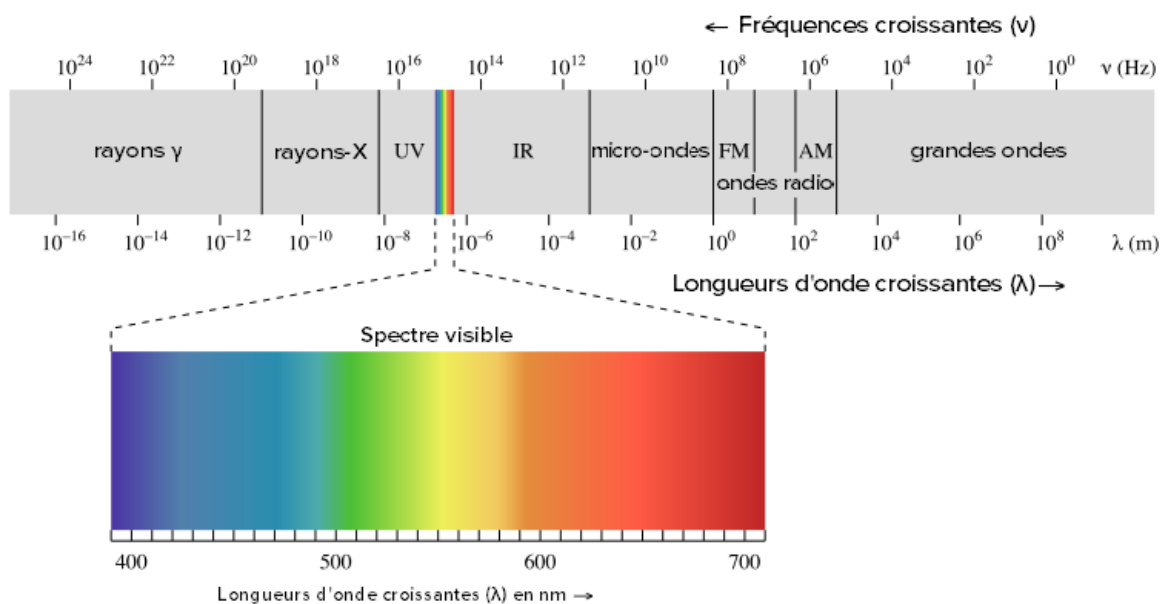
# *Chapitre 9*

## *Etude bibliographique*



## I.1. Le spectre électromagnétique

Les ondes électromagnétiques sont classées et réparties en fonction de leur longueur d'onde ou de leur fréquence ou encore leur énergie ; cette répartition est appelée spectre électromagnétique. Ce spectre est représenté sur la figure I.1 suivante, qui consiste en une bande contenant tous les types de rayonnement électromagnétique qui existent dans l'univers [1].



**Figure I.1 :** Spectre électromagnétique [1].

Chaque type de rayonnement a son intervalle, on y distingue les intervalles UV et Vis où les transitions électroniques se produisent.

- ❖ L'intervalle ultraviolet (UV) : ce sont des rayonnements de très grande énergie, leurs longueurs d'onde se situent entre 10 nm et 400 nm [1].
- ❖ L'intervalle visible (VIS) : c'est la lumière visible par l'œil humain et ne représente qu'une petite partie du spectre électromagnétique. Il s'étend de 400 nm (la couleur bleue) à 700 nm (la couleur rouge) [1-2].

❖ Vacuum Ultraviolet (VUV) (ultraviolet du vide en français) : c'est un autre intervalle spectral intéressant et qui n'est pas présenté dans le spectre électromagnétique. Il s'étend entre 10 nm et 200 nm. Énergétique, il permet l'excitation des ions jusqu'à des haut niveaux. Ce n'est pas facile d'effectuer des mesures dans cette zone à cause de l'absorption des radiations VUV par l'oxygène de l'air c'est pourquoi il faut travailler dans le vide ou dans l'atmosphère inerte [2].

## I.2. La luminescence

Les phénomènes de luminescence sont connus depuis l'antiquité. Des exemples sont rapportés dans différents mythologies (en particulier les vers luisants et les lucioles). Au 10<sup>ème</sup> siècle, les japonais exploitaient la luminescence de laques préparés à partir de coquilles d'huitres. C'est en 1603 que le premier matériau luminescent synthétique fut fabriqué par Vincenzo Cascariolo, le matériau fut désigné sous le nom « phosphore de Bologne », il s'agissait de sulfure de baryum. Peu de temps après d'autres Alchimistes étudièrent ce phénomène d'émission de lumière, et Fortunio Liceti, en 1640, publia le concept d'émission de lumière qui ne soit pas d'origine purement thermique [3]. Le mot « luminescence » vient du latin (lumen = la lumière), il a été introduit par le physicien Eihardt Wiedemann en 1888. La luminescence est le contraire de l'incandescence qui est conditionnée par la hausse de température ex. soleil, lampes à incandescence halogènes, etc. [4].

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique VIS, UV ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. 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. Elle peut être provoquée de différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence), éventuellement de grande énergie (rayons X et  $\gamma$ ), des particules  $\alpha$ ,  $\beta$  (radio-luminescence), des électrons accélérés (cathodoluminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence) [2]. Le tableau I.1 indique chaque mode d'excitation et son phénomène correspondant.

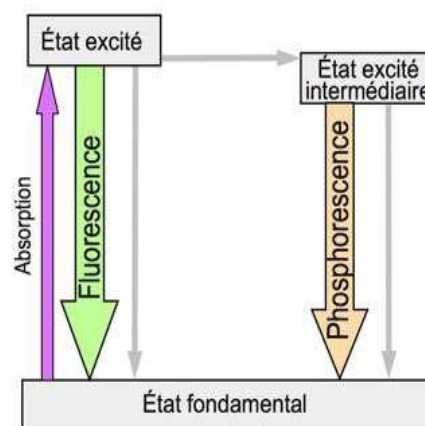
Le phénomène de Photoluminescence se décompose toujours au moins en deux phases: l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle

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 [5] :

- ✓ La fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation ( $\tau$  de l'ordre de  $10^{-8}$  s).
- ✓ La phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long ( $\tau$  pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours). Voir figure I.2.

**Tableau I.1** : Différents types de la luminescence [4].

Phénomène	Mode d'excitation
Photoluminescence	Absorption de la lumière (photons)
Radioluminescence	Radiation ionisante (RX, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )
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 [6].

### I.3. Les luminophores

Les luminophores (ou phosphores) sont des matériaux luminescents utilisés pour l'éclairage, les écrans de visualisation, la radiologie, le codage optique etc. (figure I.3). Ces matériaux exposés à divers types de radiations (UV, électrons, etc.) émettent de la lumière VIS, UV ou IR. Ils se présentent sous forme de cristaux, poudres, verres, monocristaux et fibres. Cette propriété de luminescence est due à la présence des dopants que sont des ions terres rares (gadolinium, terbium, ...) ou des ions de transitions (le manganèse, le chrome, ...). Les phosphores inorganiques se composent habituellement d'un matériau hôte (appelé matrice hôte) qui pourrait être un oxyde, un phosphate, un fluorure, un sulfure ou halogénure dopé avec de petites quantités d'ions au cours de la synthèse. Ces ions activateurs agissent comme centres d'émission (ou de luminescence) et possèdent des niveaux d'énergie qui peuvent être peuplés par excitation directe ou indirectement par transfert d'énergie [2,7].



**Figure I.3:** Phosphores sous excitation, luminescence bleu ( $\text{Eu}^{2+}$ ), vert ( $\text{Tb}^{3+}$ ) et rouge ( $\text{Eu}^{3+}$ ) [7].

Le mot "phosphore" a été inventé au début du 17<sup>ème</sup> 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! Comme nous l'avons dit précédemment, on distingue la fluorescence qui désigne plutôt une émission rapide, et la phosphorescence (émission lumineuse qui dure longtemps après que l'excitation qui est à sa source soit arrêtée). Ces deux notions furent réunies pour la première fois par E. Wiedemann, sous le terme général de luminescence. La recherche scientifique sur les phosphores a débuté il y a 100 ans. Théodore Sidot, 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<sup>ème</sup> siècle et au début du 20<sup>ème</sup>, 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 [2].

## 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 lutécium (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.

Les Ln font partie des terres rares (TR), ils tirent leur nom du lanthane. Ce sont tous des éléments du bloc f, sauf le lutécium, qui appartient au bloc d. Ils forment tous des cations trivalents stables  $\text{Ln}^{3+}$  dont la chimie est très largement déterminée par leur rayon ionique, qui décroît régulièrement du lanthane au lutécium. Les Ln peuvent aussi former des cations divalents  $\text{Ln}^{2+}$  et quadrivalents  $\text{Ln}^{4+}$  [8].

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  $[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$  à  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$  (avec  $\text{Xe} = 1s^2 2s^2 2p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ) conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche 4f. L'état d'oxydation +3 correspond à la configuration  $[\text{Xe}] 4f^n$  (avec n nombre d'électrons externes,  $0 \leq n \leq 14$ ) [9]. D'après cette 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 [10].

<input type="checkbox"/> activator elements <input type="checkbox"/> plasma elements <input type="checkbox"/> host lattice elements																					
H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac																			
Lanthanides			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 : Les Ln dans le tableau Périodique [9].

## I.4.2. Découverte

Leur nom de Terre Rare vient du fait qu'on les a découverts à la fin du 18<sup>ème</sup> siècle et au début du 19<sup>ème</sup> siècle dans des minerais (d'où le nom de « terres », utilisé à l'époque en français, langue des échanges internationaux, pour les oxydes réfractaires au feu). Ces minerais étaient éparpillés et les terres difficiles à séparer les unes des autres : « terres rares » signifiait donc « minerais rares ».

La découverte des TR débute en 1787, lorsqu'un minéralogiste suédois Carl Axel Arrhenius, y découvre un minéral noir qu'il nomme « ytterbite ». Depuis cette année et jusqu'à 1950, tous les terres rares ont été identifiés. Par exemple, en 1843, le terbium est identifié par Mosander, l'appellation terbium, provient de l'endroit, Ytterby. Le gadolinium découvert en 1880, l'origine de son nom est Johann Gadolin et son découvreur est Lecoq Boisbaudran Marignac, [11]. La figure I.5 illustre la découverte des éléments de TR.

## DISCOVERY OF RARE EARTH ELEMENTS

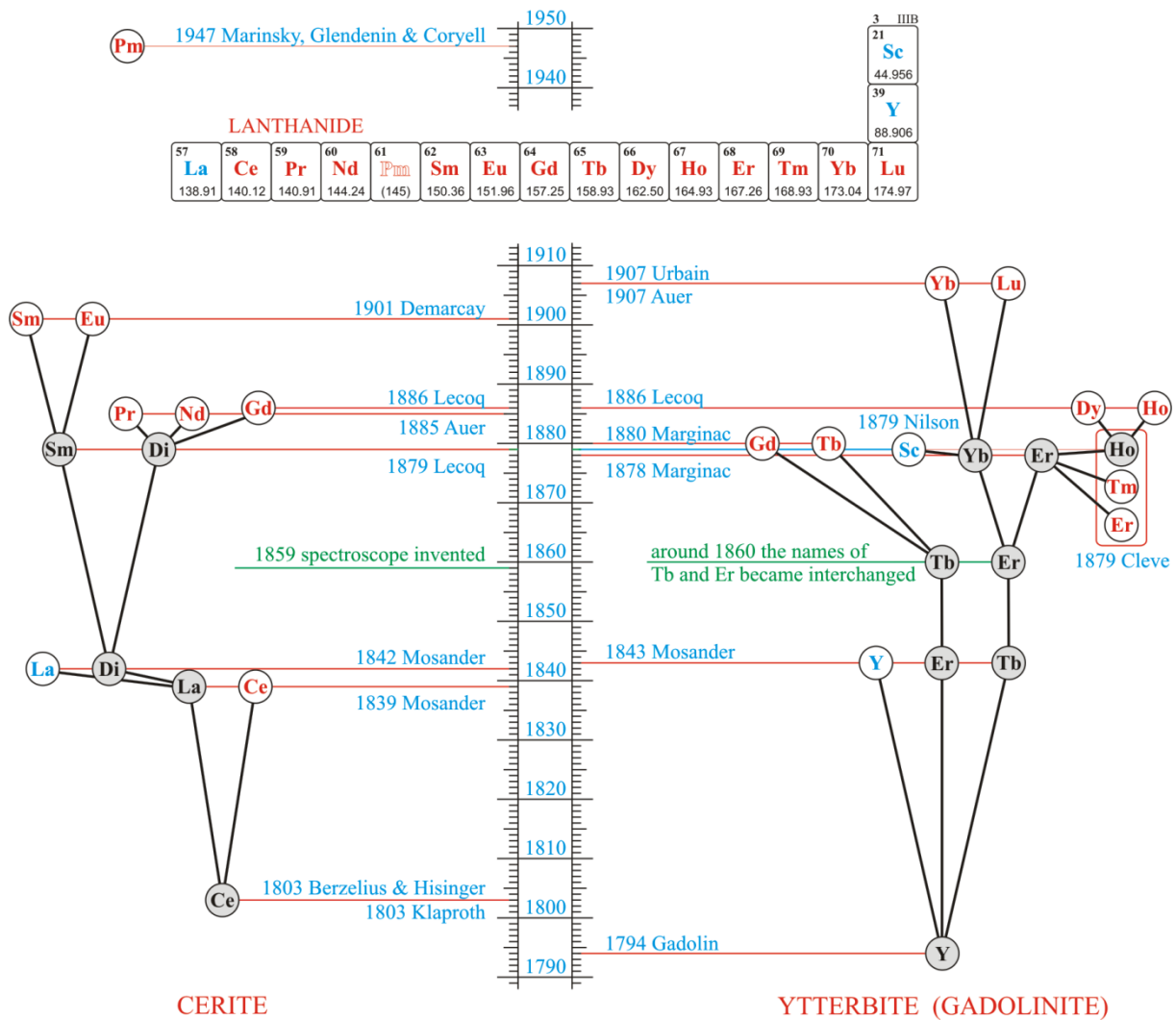


Figure I.5: Découverte des TR [12].

### I.4.3. Applications

Les matériaux luminescents possèdent des applications extrêmement variées qui couvrent des domaines comme l'éclairage (lampes fluorescentes), la visualisation (sous forme de panneaux plasma), les scintillateurs et les lasers [13]. Quelques applications sont regroupées dans le tableau I.2 suivant :

De nombreuses études ont été et sont encore consacrées aux systèmes émettant dans le visible sous des excitations dans UV, VUV, IR ou plus énergétiques comme les rayonnements X,  $\gamma$ , ... L'importance de ces systèmes a été aussi provoquée par l'apparition de nouveaux dispositifs technologiques comme les écrans de grande dimension pour l'affichage et la

diffusion de l'information, les sources d'éclairage à économie d'énergie respectueuses de l'environnement, etc. [13]. Nous nous sommes intéressés à deux applications : les lampes fluorescentes et les écrans Plasma.

**Tableau I.2** : Domaines d'application des luminophores [14].

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

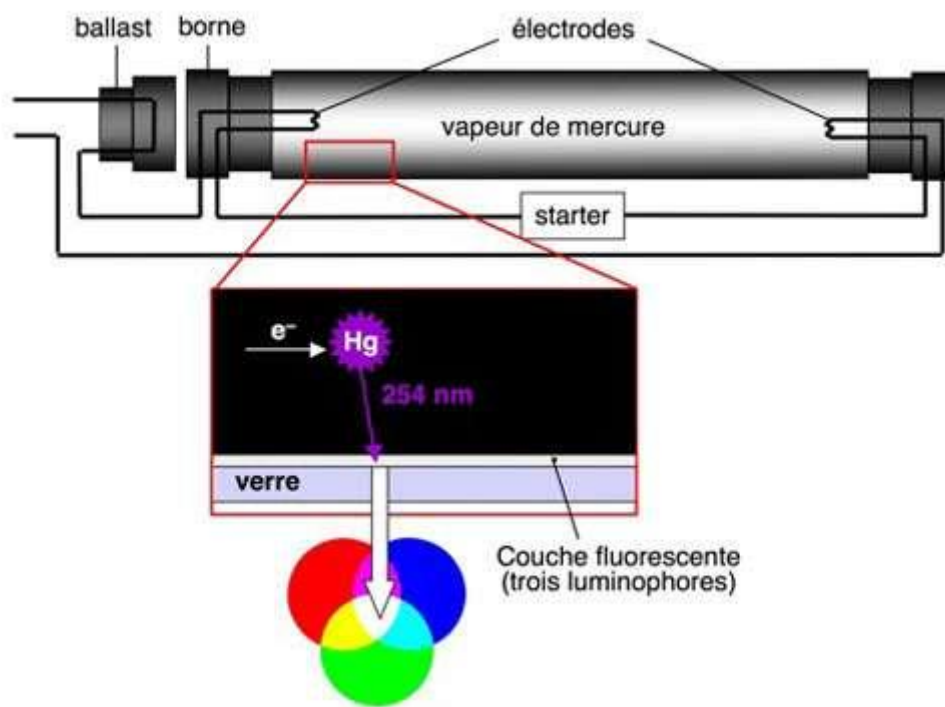
#### I.4.3.a. Les lampes fluorescentes

Les lampes fluorescentes, sont des tubes de verre ou de plastique transparent contenant un mélange de gaz : de la vapeur de mercure et un gaz rare (néon ou argon). Son fonctionnement consiste à ioniser le mélange de gaz par une décharge électrique, puis la désexcitation de l'Hg libère des photons UV (254nm et 365nm). La surface interne de la lampe est recouverte de luminophores, qui absorbent l'UV émis par le mercure et réémettent du VIS. Les lampes fluorescentes présentées par la figure I.6, destinées à l'éclairage sont recouvertes d'un mélange de 3 luminophores, rouge, vert et bleu, pour reconstituer la lumière blanche [15].

Dans les premiers tubes fluorescents commercialisés, deux phosphores ont été utilisés  $MgWO_4$  (bleu) et  $(Zn, Be)_2SiO_4 : Mn^{2+}$  (vert et rouge). L'émission résultante du mélange est presque la lumière blanche. Le béryllium était toxique, en 1948, le phosphore  $(Zn, Be)_2SiO_4$  :



$Mn^{2+}$  a été remplacé par le halophosphate  $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl) : Sb^{3+}, Mn^{2+}$ .  $Sb^{3+}$  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  $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$  (bleu),  $GdMgB_5O_{10} : Ce^{3+}, Tb^{3+}$  ou  $LaPO_4 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$  (vert) et  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  (rouge) [2,9].



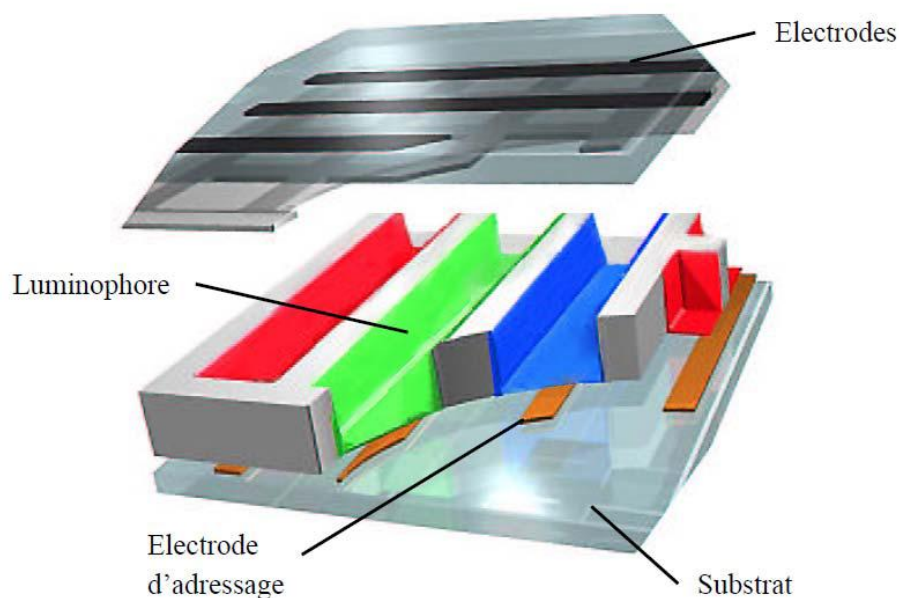
**Figure I.6 :** Principe de fonctionnement d'une lampe fluorescente [6].

En 1980, les tubes fluorescents contenaient environ 1 gramme de mercure. Cette quantité a été notablement réduite puisque les dernières générations contiennent moins de 5 mg de mercure par tube. Le principal inconvénient de ces lampes provient donc de l'utilisation du mercure gazeux comme source excitatrice, d'où les nombreuses contraintes environnementales liées à sa nocivité qu'il faut prendre en considération, notamment en fin de vie des lampes [13]. Donc, le remplacement d'Hg par un gaz rare comme Xe est nécessaire. Puisque le gaz rare émet des rayonnements VUV, il faut aussi remplacer le luminophore pour la conversion UV-Vis utilisé dans la lampe à Hg par un nouveau luminophore pour la conversion VUV-Vis. Le rendement de mercure (énergie émise par énergie absorbée) est supérieur à celui de l'Xe.

Trouver des luminophores VUV de rendement supérieur à 1 est utile pour les lampes fluorescentes sans mercure et ceci est possible en appliquant le Quantum Cutting [2,9,15].

#### I.4.2.b. Les écrans Plasma

Un écran Plasma (PDP, Plasma Display Panel) est un système d'affichage dont le principe est représenté par la figure I.7, il est composée de deux plaques de verre; entre lesquelles se trouvent des centaines de milliers de capsules remplies d'un mélange gazeux constitué d'xénon et un autre gaz rare (en général du néon) qui s'illuminent lorsqu'elles sont soumises à une impulsion électrique. Pour obtenir un pixel, il faut trois capsules de couleurs primaires (rouge, vert, bleu). Des électrodes vont soumettre une impulsion électrique, ce qui excitera le mélange gazeux qui passera à l'état de Plasma (gaz très ionisé). Dans le plasma, les électrons, beaucoup plus énergétiques que les ions, excitent et ionisent les atomes de xénon et de néon. Ces derniers émettent des photons VUV à 147 nm et 172 nm. Les 3 phosphores contenus par ces capsules convertissent les rayonnements VUV en lumière visible. En modulant l'impulsion électrique entre les électrodes et la fréquence de l'excitation, il est possible de définir l'intensité lumineuse (256 valeurs), ce qui permet d'obtenir des pixels de 2563 couleurs [15-16].



**Figure I.7 :** Schéma d'un pixel d'écran Plasma [16].

Les matériaux luminescents commercialisés dans les dispositifs plasma sont principalement  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$  pour le bleu,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$  ou  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} : \text{Mn}^{2+}$  pour le vert et  $(\text{Y}, \text{Gd}) \text{BO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  pour le rouge. Les écrans Plasma sont réservés aux écrans de grande taille [13]. Ils 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 couteuse du fait de la complexité du dispositif. À l'heure actuelle, la recherche porte sur les nouveaux luminophores pour la conversion VUV/Vis à rendement quantique supérieur à 1 [9,15].

## I.5. Spectroscopie des ions Lanthanides

- **Configuration électronique**

Comme nous l'avons dit précédemment, Les propriétés spectroscopiques des TR est une conséquence de leur structure électronique. La configuration électronique des Ln est la configuration de l'Xe, à laquelle des électrons s'ajoutent sur les orbitales 4f, 5d et 6S, voir figure I.8. La couche 4f se remplit progressivement, du lanthane ( $n = 0$ ) au lutécium ( $n = 14$ ).

Éléments des lanthanides Ln :  $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6S^2 \quad (0 \leq n \leq 14)$

Dans le cas des ions trivalents  $\text{Ln}^{3+} : [\text{Xe}] 4f^n$

Avec Xe =  $1S^2 2S^2 2P^6 3d^{10} 4S^2 4P^6 4d^{10} 5S^2 5P^6$

**Figure I.8 :** La configuration électronique des TR (éléments et ions).

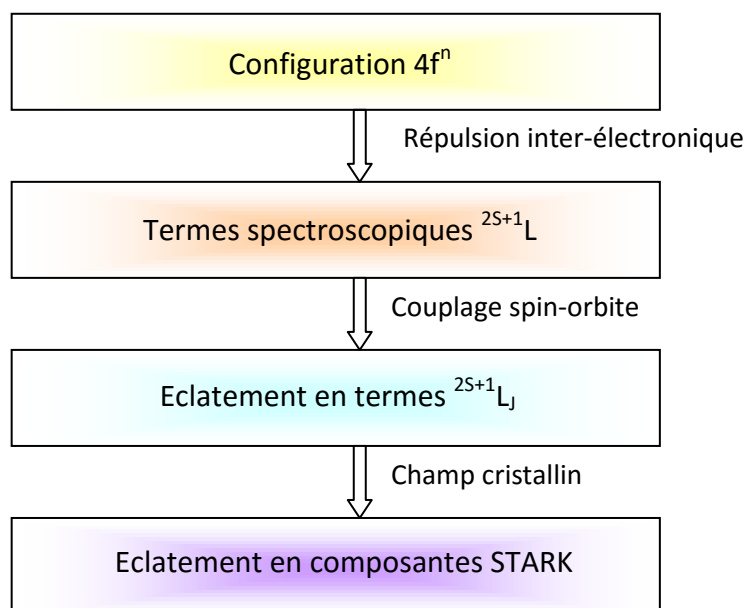
On remarque que le remplissage de la couche 4f se fait alors que les couches 5S et 5P sont remplies. Les électrons des orbitales 4f sont écrantés par ceux des orbitales 5s et 5p pleines, et sont donc assez peu sensibles à l'environnement local. Cela confère aux ions  $\text{Ln}^{3+}$  des propriétés 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 [17].

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

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 et conduit aux termes  $^{2S+1}L$  de l'ion libre qui sont dégénérés 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** : le champ cristallin divise ses multiplets en sous niveaux appelés niveaux Stark et peut partiellement ou totalement lever la dégénérescence de chaque multiplet  $^{2S+1}L_J$  selon la symétrie du champ cristallin. Si J est entier, il y aura au maximum  $2J+1$  niveaux Stark, si J est demi-entier, il y aura au plus  $J+1/2$  sous niveaux [18]. Les différents termes spectroscopiques et les niveaux d'énergie de la configuration  $4f^n$  sont représentés par les figures I.9 et I.10 suivantes :

Dieck et ses collaborateurs [19] ont déterminé un grand nombre de niveaux d'énergie de la configuration  $4f^n$  pour les ions  $TR^{3+}$  dans la matrice  $LaCl_3$ . Ce travail est reporté sur la figure I.11 qui représente un outil de base pour la spectroscopie de ces ions :



**Figure I.9** : Schéma des différents termes spectroscopiques [2].

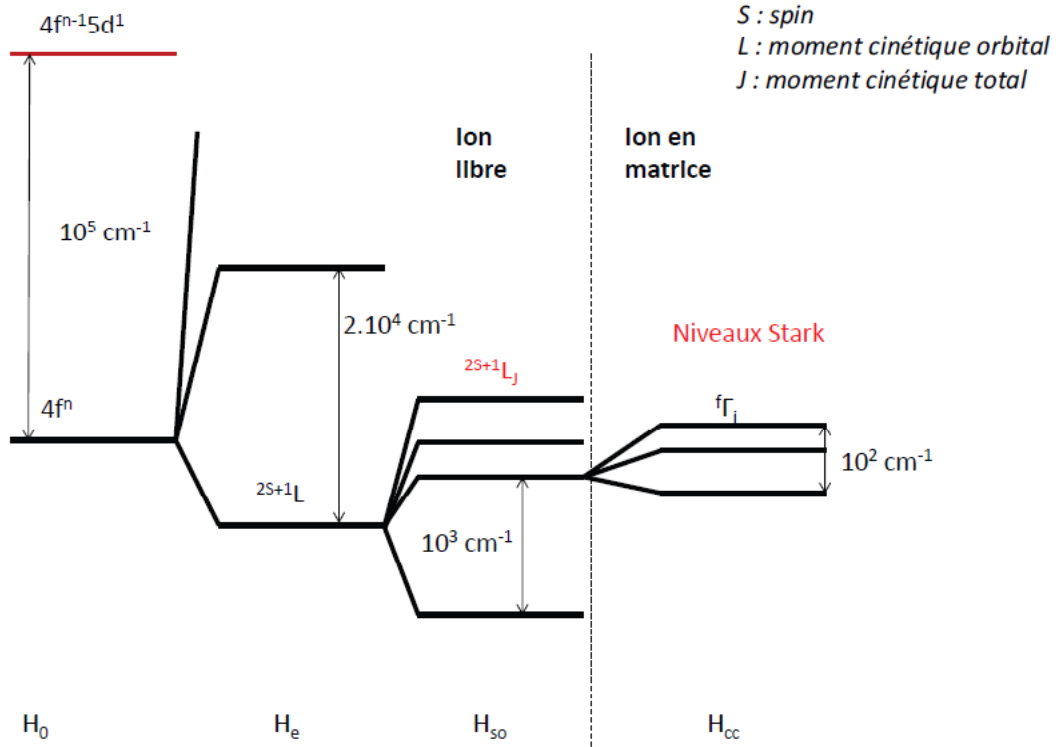


Figure I.10 : Niveaux d'énergie de la configuration  $4f^n$  [9].

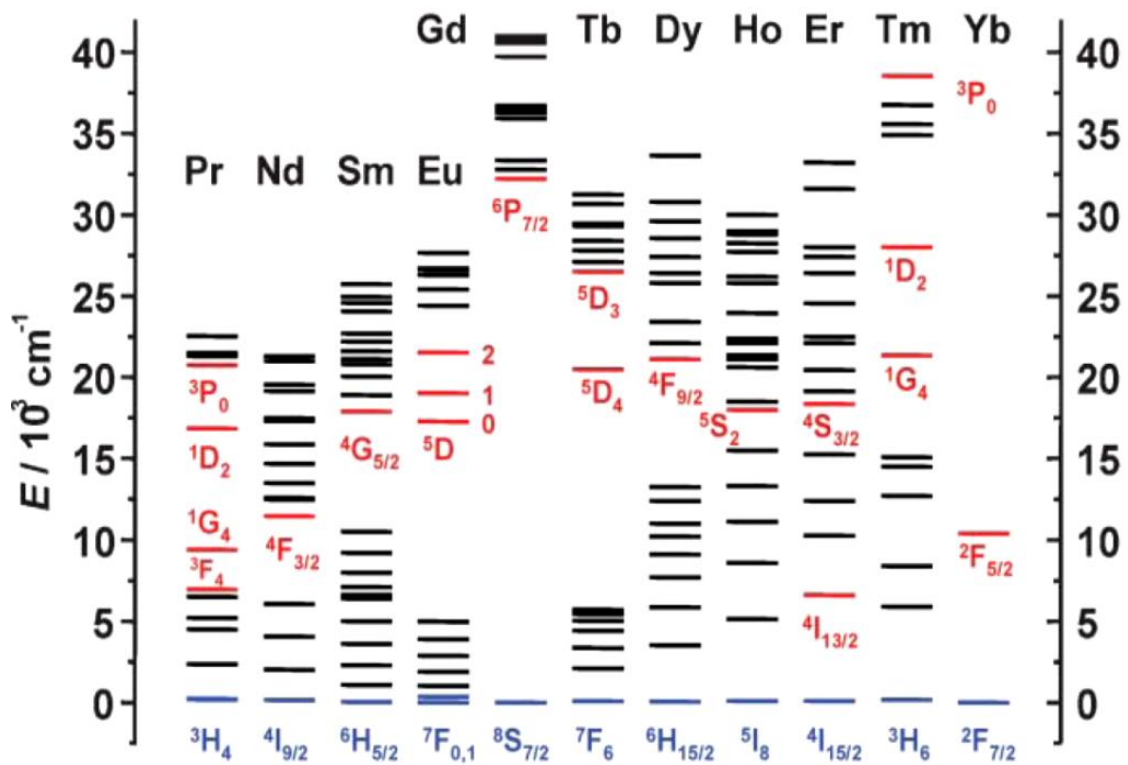
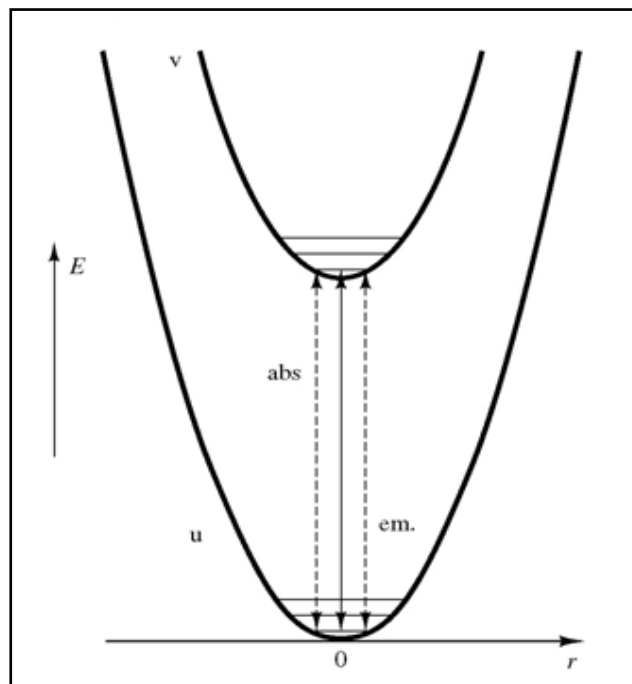


Figure I.11 : Diagramme des niveaux d'énergie partiel des ions  $\text{Ln}^{3+}$ . Les niveaux émetteurs sont indiqués en rouge et les niveaux fondamentales en bleu [20].

- **Les transitions intra-config rationnelles  $4f^n \leftrightarrow 4f^n$**

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.12. Ceci engendre des raies fines qui se trouvent 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 [2,21]. 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.



**Figure I.12** : Transitions dans la même configuration 4f (raies fines) [21].

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 présentées dans le tableau I.3 précédent. 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 [2,15].

**Tableau I.3** : Règles de sélection pour les transitions f-f [10].

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 $\text{Eu}^{3+}$ ) 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 inter-configurationnelles  $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$**

Les transitions inter-configurationnelles  $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$  se trouvent généralement dans le domaine UV et VUV, elles sont autorisées à l'ordre dipolaire électrique au niveau de l'ion libre. Lorsque l'ion  $\text{Ln}$  est incorporé dans une matrice, les orbitales 5d sont fortement soumises à l'influence de l'environnement, les niveaux 5d se divisent sous l'effet du champ cristallin en un certain nombre de niveaux.

Les états de la configuration  $4f^{n-1}5d$  sont fortement couplés avec la matrice ; leurs positions en énergie varient beaucoup d'un cristal à un autre. En plus les spectres d'absorption et d'émission associés aux transitions  $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$  se présentent sous forme de bandes larges [2].

## 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 [22].

### 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 (de symbole S) et un couple de niveaux d'un ion voisin dit activateur ou accepteur (de symbole A). La figure I.13 représente schématiquement les différentes sortes de transferts [22]:

- a) **Résonnant radiatif**, où un photon réel est émis par S et absorbé ensuite par A,
- b) **Résonnant non radiatif**, où l'échange d'énergie d'une même énergie se fait sans l'échange d'un photon réel,
- c) **Non résonnant non radiatif**, où l'échange se fait généralement avec l'émission de plusieurs phonons qui compensent la non résonance.

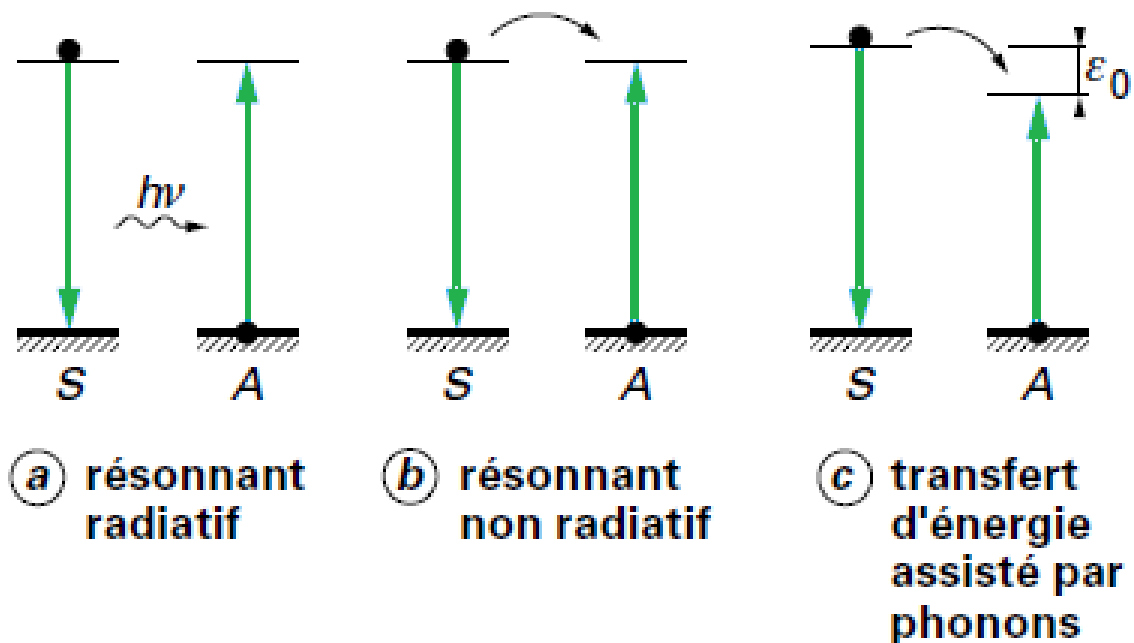


Figure I.13 : Schéma des différents types de transferts d'énergie [22].



### I.6.2. La relaxation croisée

Lorsqu'un ion comporte trois niveaux tels que leurs écarts sont presque égaux, alors le transfert d'énergie entre eux provoque la désexcitation du niveau le plus élevé au profit de deux excitations dans le niveau intermédiaire. Cet effet appelé relaxation croisée résonante. Elle peut aussi exister dans le cas d'un co-dopage lorsque les conditions de résonance existent, voir figure I.14.a. [22].

Il existe un deuxième type de relaxation, c'est la relaxation croisée non résonante présentée par la figure I.14.b. On remarque que l'écart entre les niveaux est différent, donc pas de résonance entre les niveaux. Seulement une partie de l'énergie cédée par S, est absorbée par A.

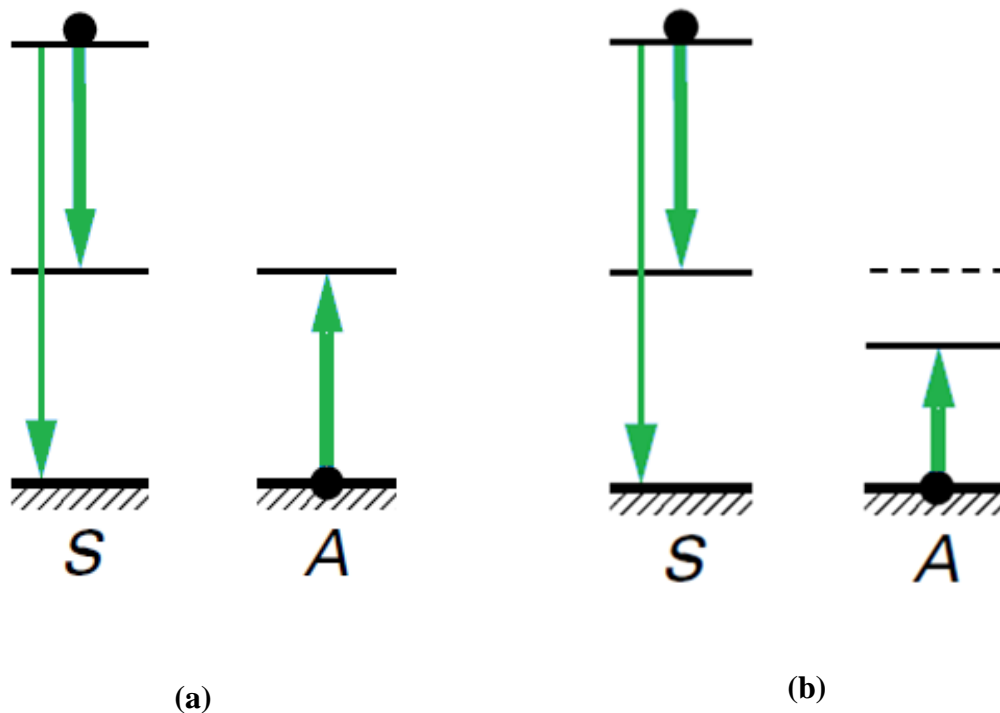


Figure I.14 : Relaxation croisée (a) résonante et (b) non résonante [22].

### I.6.3. Quenching de la luminescence

Le mot anglais 'Quenching' se réfère à n'importe quel processus qui diminue l'intensité de fluorescence émise par le matériau c.à.d. extinction de fluorescence. Une variété de processus peut aboutir au quenching par exemple la concentration des dopants.

Si les ions S et A sont de la même espèce, ils ont les mêmes niveaux d'énergie et possèdent des transitions résonnantes. Il peut donc très facilement y avoir transfert d'énergie. Or, la probabilité d'avoir un transfert d'énergie dépend de la distance qui sépare l'ion S de l'ion A. Ainsi, lorsque la concentration en ions dopants augmente, la distance entre ces dopants diminue et il peut y avoir transfert d'énergie. On observe alors une migration de l'énergie dans le cristal d'ion en ion. Il s'agit du phénomène de quenching par concentration : à partir d'un seuil plus la concentration en ions dopants est importante, plus le nombre de photons émis est faible. Le même phénomène peut se produire pour des types d'ions différents (co-dopage) à cause du transfert d'énergie et la relaxation croisée. Le quenching est provoqué par l'augmentation de la concentration en ions S et A au delà d'une valeur limite [10].

## **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 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 connues pour leurs excellentes stabilités chimiques et thermiques ainsi que la richesse des formulations et la grande variété des structures qui leurs sont associées. Les phosphates possèdent généralement une large bande interdite permettant l'existence de bandes d'excitation de l'ion A dans l'UV en dessous de 250 nm [23].

### **I.7.1. Choix des dopants ( $Gd^{3+}$ , $Tb^{3+}$ )**

- **Définition de Quantum Cutting**

La conversion d'un photon absorbé dont l'énergie est située dans l'UV ou le VUV, en deux photons émis dans le VIS ou IR est appelé «Quantum cutting, QC », c'est à dire un photon d'une grande énergie est coupé « cut » en deux photons moins énergétiques. Ce processus possède trois types de formes :

- i. Le QC utilisant un seul ion,
- ii. Le QC utilisant des paires d'ions (downconversion),
- iii. Le QC utilisant l'absorption de la matrice.

Le QC permet d'avoir un rendement quantique supérieur à 1, ce rendement est défini par la relation suivante [2,15] :

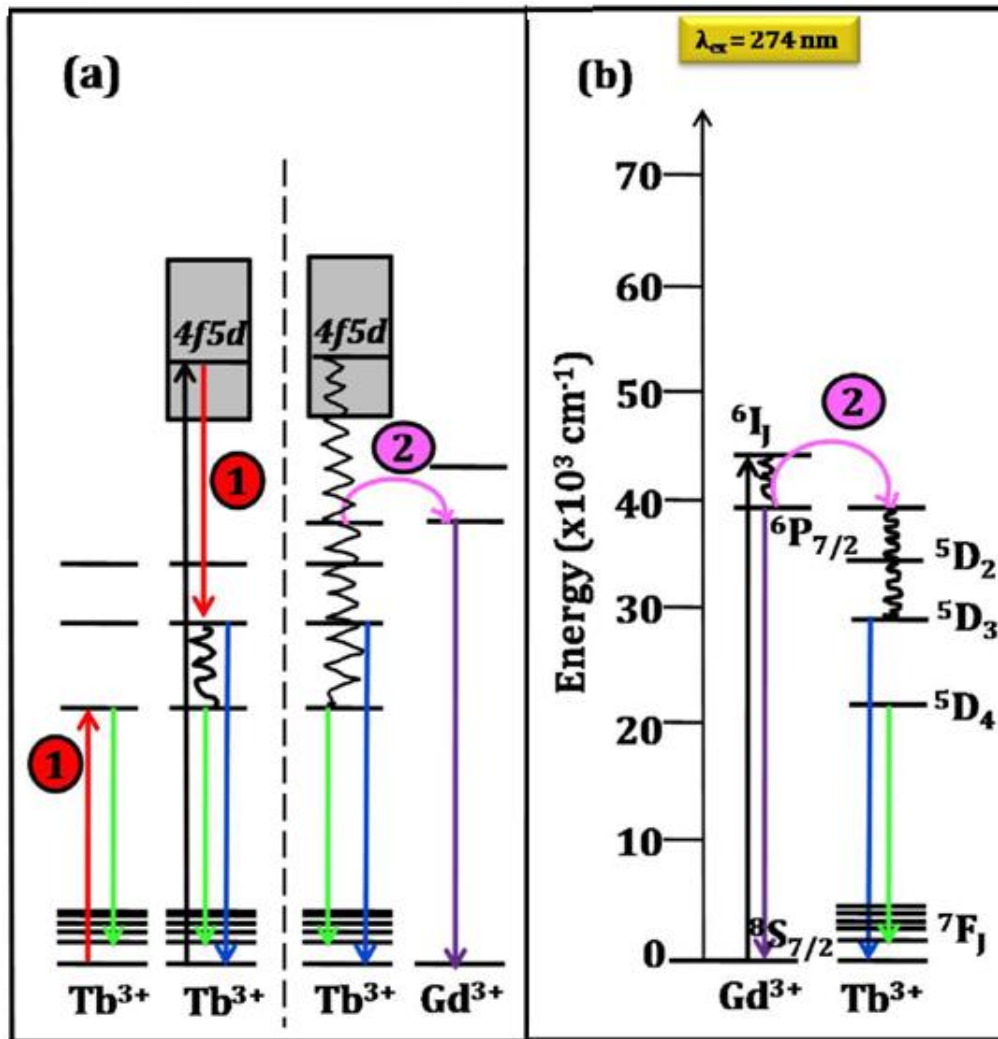
$$\text{Le rendement quantique} = \frac{\text{Nombre de photon émis}}{\text{Nombre de photon absorbé}} \quad (\text{I.1})$$

### • Choix des dopants

Les dopants  $\text{Gd}^{3+}$  (S) et  $\text{Tb}^{3+}$  (A) sont sélectionnés pour l'émission verte de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  comme couleur primaire d'une part et ils vérifient le processus de QC d'autre part [24].

Le QC basé sur ce couple d'ions a été observé dans  $\text{K}_2\text{GdF}_5 : \text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{BaGdF}_5 : \text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{GdPO}_4 : \text{Tb}^{3+}$  [25],  $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3 : \text{Tb}^{3+}$  [25]. La figure I.15.a représente les diagrammes des niveaux d'énergie des ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  montrant le mécanisme de ce processus. Nous étudions seulement le transfert d'énergie  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  sous excitation UV illustré par le diagramme de la figure I.15.b. Selon les conditions du QC, la concentration de A doit être supérieure à celle de S, nous allons considérer le double. Donc, les concentrations molaires des ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  seront x% et 2x% respectivement, avec x = 3, 4 et 5. Le mécanisme de transfert d'énergie de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  vers  $\text{Tb}^{3+}$  passe par les étapes suivantes :

1. Excitation de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  selon la transition  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$  vers 274 nm.
2. Relaxation vibrationnelle mène au peuplement du niveau  ${}^6\text{P}_J$ .
3. Transfert d'énergie  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  noté ② sur la figure I.15.b.
4. Emission de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  dans l'UV correspondante à la transition  ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  en parallèle avec l'émission dans le VIS de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  :  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  et  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ .



**Figure I.15** : Diagrammes des niveaux d'énergie des ions ( $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ). (a) : La réalisation du QC sous excitation dans la bande 4f5d et (b) : le transfert d'énergie sous excitation à 274 nm. ① et ② représentent la relaxation croisée et le transfert d'énergie direct respectivement [26].

### I.7.2. Choix de la matrice

Parmi les différents matériaux luminescents utilisés pour l'éclairage et la visualisation, nous avons choisi la matrice  $LaP_3O_9$  à cause de ces propriétés suivantes :

- C'est une matrice stœchiométrique (matériau auto-activée), elle accepte une substitution totale de l'ion TR à l'ion neutre  $La^{3+}$ . On note que les ions optiquement neutres typiques auxquels les ions TR peuvent se substituer sont :  $La^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  [22].
- Un seul site de la TR dans la structure cristalline [2].

- Un assemblage de polyèdres  $\text{LaO}_8$  en chaîne [2] permet un quenching à faible concentration.
- La plus courte distance  $\text{La}^{3+}-\text{La}^{3+}$  est égale à 4,315 Å [2].
- Stable thermiquement jusqu'à 1100°C [2].
- Deux bandes d'absorption attribuées à la molécule  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ . Ces absorptions sont 146 nm (8.5 eV) et 174 nm (7.1 eV) situées dans le VUV [27].

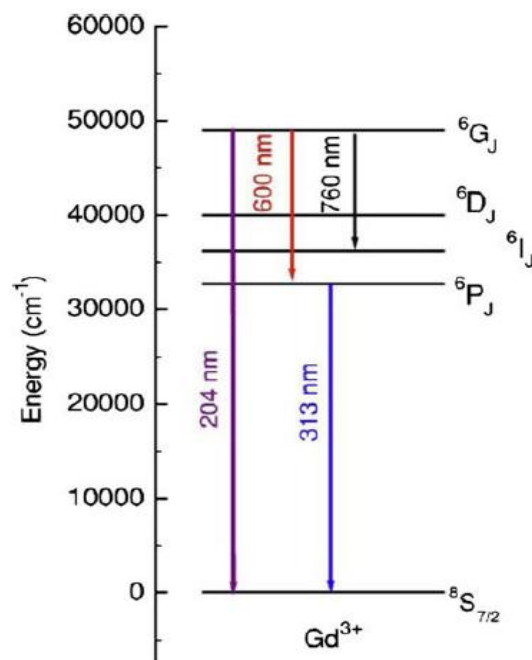
## I.8. Spectroscopie des ions $\text{Gd}^{3+}$ et $\text{Tb}^{3+}$

### I.8.1. Spectroscopie de l'ion $\text{Gd}^{3+}$

L'ion  $\text{Gd}^{3+}$  est connu comme étant un sensibilisateur et un bon relais pour augmenter le rendement lumineux [23]. Il 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 électrons 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 :  $^8S_{7/2}$ .

Concernant la spectroscopie de cet ion, il possède deux émissions dans l'UV une vers 311 nm attribuée à la transition  $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$  et l'autre vers 200 nm correspondant à la transition  $^6G_J \rightarrow ^8S_{7/2}$  (figure I.16) On note que l'excitation du niveau  $^6I_J$  est suivie par une relaxation vibrationnelle vers  $^6P_J$  [2,23]. Les tableaux I.4-I.6 suivants rassemblent les propriétés spectroscopiques des cette ion.



**Figure I.16 :** Les niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$ . Les flèches indiquent les transitions électroniques [24].

**Tableau I.4 :** Les propriétés électroniques des ions  $Gd^{3+}$  et  $Tb^{3+}$  [5].

<b>Ln</b>	<b>Gd<sup>3+</sup></b>	<b>Tb<sup>3+</sup></b>
Configuration électronique	[Xe]4f <sup>7</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>
Nombre de termes <sup>2S+1</sup> L dans 4f <sup>n</sup>	119	119
Nombre de multiplets <sup>2S+1</sup> L <sub>J</sub> dans 4f <sup>n</sup>	327	295
Nombre de niveaux dans 4f <sup>n</sup>	3432	3003

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

<b>Ln</b>	<b>Gd<sup>3+</sup></b>	<b>Tb<sup>3+</sup></b>
Etats Excités	<sup>6</sup> P <sub>7/2</sub>	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>
Etats fondamentales	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>	<sup>7</sup> F <sub>5</sub>
λ (nm) Approximatif de l'émission la plus intense	311	545
Couleur de l'émission	UV	Verte

### I.8.1. Spectroscopie de l'ion $Tb^{3+}$

L'élément terbium, de numéro atomique  $Z = 65$ , forme l'ion trivalent  $Tb^{3+}$  possédant 62 électrons. Ces niveaux d'énergie dans  $LaCl_3$  sont présentés dans le tableau I.7. L'état fondamental est constitué de sept niveaux <sup>7</sup>F<sub>J</sub>, J variant de 0 à 6, <sup>7</sup>F<sub>6</sub> étant le niveau le plus

bas. Les niveaux émetteurs sont  ${}^5D_3$  et  ${}^5D_4$ , situés respectivement à 26000 et 20500  $\text{cm}^{-1}$  environ. Les transitions  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  et  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$  sont situées dans le visible. La plus intense étant généralement la transition  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  (dipolaire magnétique), située dans le vert (voir tableaux I.4-I.5 au-dessus).

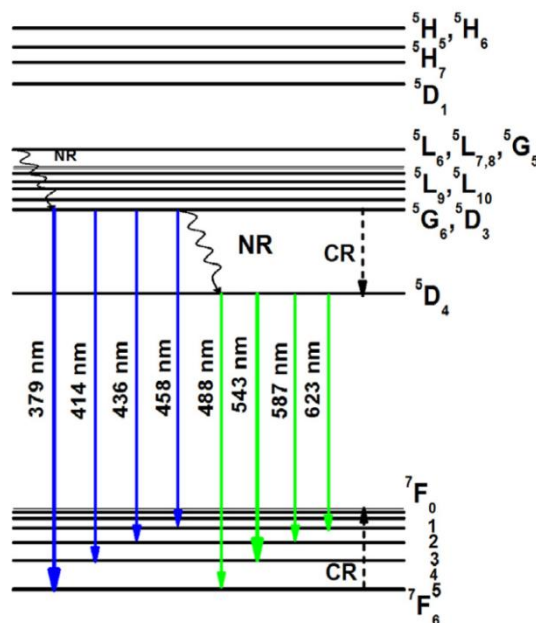
Par un processus de relaxation croisée, quand la concentration augmente, le niveau  ${}^5D_4$  est peuplé par le niveau  ${}^5D_3$ . On observe ensuite les émissions  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ . Donc l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  est connu par la relaxation croisée notée CR sur la figure I-17 ( ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$  et  ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$ ) qui mène au quenching de la luminescence [18,23].

**Tableau I.6.** Les niveaux d'énergie de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$ [2].\* niveaux émetteurs.

Niveaux	Position (nm)	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Référence
${}^2D_{5/2}$	/	/	/
${}^2D_{3/2}$	/	/	/
${}^6D_{7/2}$	246.4	40587.4	[19]
${}^6D_{1/2}$	/	/	/
${}^6D_{9/2}$	252.8	39556.3	[19]
${}^6I_{13/2}$	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	∥

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

Niveau	Position (nm)	Position (cm <sup>-1</sup> )	Référence
<sup>5</sup> D <sub>2</sub>	308.9	32376.8	[19]
<sup>5</sup> L <sub>10</sub>	369.4	27073.7	//
<sup>5</sup> D <sub>3</sub> *	380.6	26271.8	//
<sup>5</sup> D <sub>4</sub> *	488.3	20480.9	//
<sup>7</sup> F <sub>0</sub>	1754.1	5700.9	//
<sup>7</sup> F <sub>1</sub>	1830.2	5464.0	//
<sup>7</sup> F <sub>2</sub>	1993.7	5015.9	//
<sup>7</sup> F <sub>3</sub>	2297.4	4352.8	//
<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	2971.5	3365.3	//
<sup>7</sup> F <sub>5</sub>	4712.8	2121.9	//
<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	102986.6	97.1	//



**Figure I.17 :** Les niveaux d'énergie de l'ion Tb<sup>3+</sup>. Les flèches courbées, continues (bleues et vertes) et discontinues indiquent les transitions non-radiatives (NR), radiatives et la relaxation croisée (CR) respectivement [28].



### I.9. Caractéristiques structurales de $\text{LaP}_3\text{O}_9$

Les polyphosphates  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  (anciennement métaphosphates) cristallisent dans deux formes différentes selon le rayon ionique des ions  $\text{Ln}^{3+}$ . Ceux à grand rayon ioniques (La-Gd) possèdent une symétrie orthorhombique et les autres à petit rayon ionique (Gd-Lu, Y) cristallisent dans le système monoclinique.

Ainsi, le polyphosphate de lanthane  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  (ou  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ ) cristallise selon la forme (I) qui possède une symétrie orthorhombique dans le groupe d'espace  $C222_1$ . Les paramètres de maille sont :

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

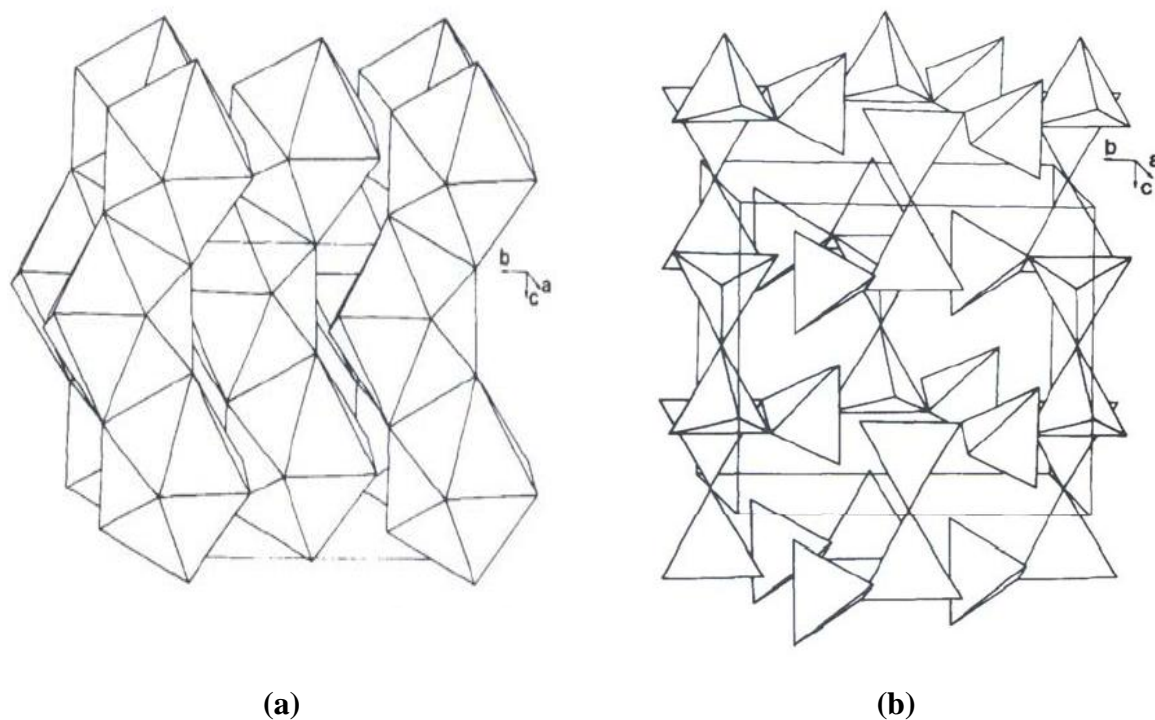
La structure de ce polyphosphate est constituée de polyèdres (dodécaèdre)  $\text{LaO}_8$  s'unissent par des arêtes pour former des chaînes en zig-zag le long de l'axe  $c$  (figure I.18.a), et l'ion lanthane occupe un seul site cristallographique. On note que les dodécaèdres sont irréguliers est la distance La-O varie entre 2,415(4) Å et 2,749(4) Å, et la plus courte distance  $\text{La}^{3+}-\text{La}^{3+}$  est égale à 4,315(1) Å.

L'ion polyphosphate  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$  se compose de trois tétraèdres P-O avec des  $\text{O}^{2-}$  partagés aux sommets. L'ion phosphore occupe deux sites cristallographiques et forme deux types de tétraèdres  $\text{PO}_4$ , un tétraèdre est symétrique ; par contre l'autre est antisymétrique [2,29].

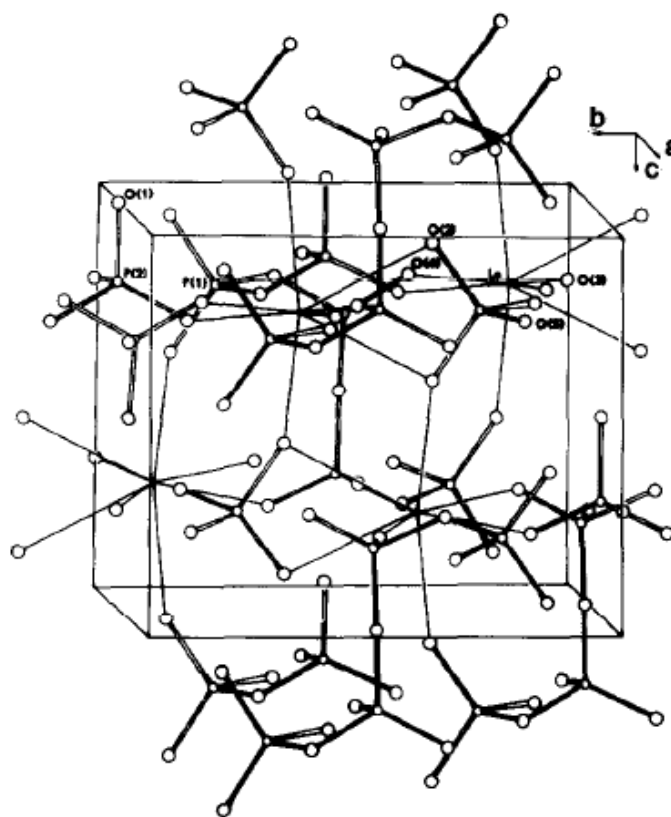
Le tableau I.6 et les figures I.18-I.20 suivants représentent la structure cristallographique de  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ .

**Tableau I.6 :** Les caractéristiques structurales de  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  [2].

Polyphosphate $\text{LaP}_3\text{O}_9$	Assemblage des tétraèdres ( $\text{PO}_4$ )	Nombre de site de la TR	Coordinnance $n$	Polyèdre de coordination de la TR	Assemblage des polyèdres $\text{LaO}_8$
$\text{LnP}_3\text{O}_9$ Orthorhombique (Ln = La-Gd)	Chaînes	1	8	Dodécaèdre	Chaînes



**Figure I.18 :** (a) L'arrangement des dodécaèdres  $\text{LaO}_8$  et (b) L'arrangement des tétraèdres  $\text{PO}_4$  dans  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  selon les dimensions de la maille [29].



**Figure I.19 :** Vue en perspective d'une maille  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  [29].

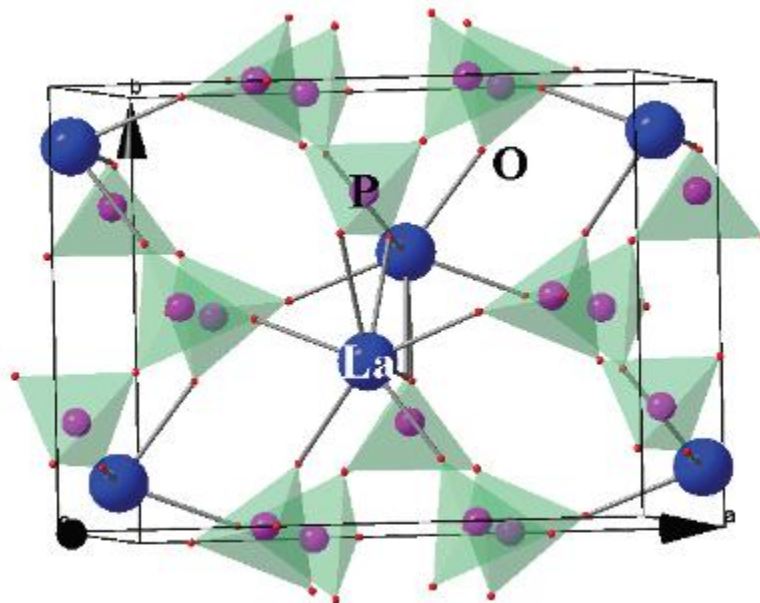


Figure I.20 : Représentation en 3D d'une maille  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  [30].

## Bibliographie du chapitre I

- [1] <https://fr.khanacademy.org/science/physics/light-waves/introduction-to-light-waves/a/light-and-the-electromagnetic-spectrum>
- [2] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009
- [3] B. Valeur, Lumière et Luminescence: ces phénomènes lumineux qui nous entourent, Berlin 2ème édition, 2017
- [4] Bernard Valeur, Mário Nuno BERBERAN-SANTOS, Molecular Fluorescence: Principles and Applications, 2nd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [5] L. Guerbous, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, Algérie.
- [6] <https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/physique-luminescence-tous-etats-1498/page/4/>
- [7] <https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=112202335>
- [8] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Lanthanide>
- [9] H. Bouden, I. Laidi , Mémoire de Master 2, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2019
- [10] Z. Roubi, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2018
- [11] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Terre\\_rare](https://fr.wikipedia.org/wiki/Terre_rare)
- [12] [https://www.periodni.com/history\\_of\\_rare\\_earth\\_elements.html](https://www.periodni.com/history_of_rare_earth_elements.html)
- [13] Sihem Sebai, Docteur d'Université, Université Clermont Auvergne, Université Tunis El Manar, France, 2018
- [14] Aristeo Garrido-Hernandez, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, France, 2015.
- [15] L. Beauzamy, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, France, 2007
- [16] Benstaali Wafà, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2011
- [17] Lamia Hadouche, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2017

- [18] Laouamri-Cheddadi Amel, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2014.
- [19] G. H. Diek, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals, interscience, publishers, 1968
- [20] Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C., Chem. Soc. Rev. 2005, 34, 1048.
- [21] A. Zemiri, Mémoire de Master, Université Med Khider, Biskra, Algérie, 2016.
- [22] F. Auzel, " Propriétés optiques des terres rares ", Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique, pp. E 1980-1 - E 1980-17, 1980.
- [23] Aïcha MBAREK, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, France et Université de Sfax, Tunisie, 2009.
- [24] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, Progress in Materials Science 55, 353–427, 2010.
- [25] Jia Zhang, Yuhua Wang, Guibin Chen, and Yan Huang, Journal of Applied Physics 115, 093108 (2014)
- [26] S.K. Omanwar, S.R. Jaiswal, N.S. Sawala, K.A. Koparkar, V.B. Bhatkar, Materials Discovery 7 (2017) 15–20.
- [27] D. Wang, Y. Wang, L. Wang, J. Electrochem. Soc. 154 (1), J32-J34, 2007.
- [28] C.R. Kesavulu, H.J. Kim, S.W. Lee, J. Kaewkhao, E. Kaewnuam, N. Wantana, Journal of Alloys and Compounds 704 (2017) 557-564.
- [29] J. Matuszewski, J. Kropiwnicka, T. Znamierowska, J. Solid State Chem. 75, 285, 1988.
- [30] Vajeeston Nalini, , PhD Thesis, University of Oslo, Norway, 2010.

# *Chapitre 99*

## *Techniques expérimentales*

## II.1. Méthodes d'élaboration des polyphosphates

Généralement les polyphosphates (ou métaphosphates) de formule  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  peuvent être obtenue par cinq méthodes de synthèse différentes [1] :

1. Cristallisation dans une solution d'acide phosphorique d'un oxyde de TR à des températures entre 600 K et 800 K.
2. Déshydratation de cyclotriphosphates de type  $\text{LnP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .
3. Réaction en phase solide entre les oxydes de TR et les phosphates d'ammonium :  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  [2-3].
4. Réaction de décomposition des ultraphosphates de formule  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$  en polyphosphates par calcination entre 1070 K et 1170 K [4].
5. Condensation thermique des phosphates acides  $\text{LnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ .

D'après la référence [1], la première méthode conduit à des monocristaux de bonne qualité et les quatre dernières méthodes permettent d'avoir des poudres plus en moins homogènes. Mais dans une autre référence [5], la synthèse directe des composés  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  à partir du mélange ( $\text{Ln}_2\text{O}_3 + 6((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ ) conduit très rarement à des produits purs et la méthode de décomposition des ultraphosphates conduit au poudres homogènes et bien cristallisé [6].

Nous avons choisi d'élaborer nos polyphosphates par la méthode de décomposition des ultraphosphates. On élabore en premier lieu les ultraphosphates par la méthode de Flux ensuite on les calcine.

## II.2. Élaboration des polyphosphates de Lanthane

### II.2.1. Produit de base

Les caractéristiques des produits de base utilisés au cours de ce travail sont rassemblées dans le tableau II.1 suivant :

Tableau II.1 : Produits commerciaux utilisés.

Produit	Formule chimique	Marque	Pureté	Apparence
Oxyde de lanthane	$\text{La}_2\text{O}_3$	Alfa Aesar	99.99%	Poudre blanche
Oxyde de gadolinium	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	Aldrich	99.9%	//
Oxyde de terbium	$\text{Tb}_4\text{O}_7$	Aldrich	99.99%	Poudre noire
Acide orthophosphorique	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Alfa Aesar	85%	Liquide incolore

### II.2.2. Méthode de Flux

La méthode de flux consiste à calciner 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 20 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et la température de  $450^\circ\text{C}$  avec une vitesse de montée de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Cette méthode, présentée par la figure I.1, est économique et conduit toujours à des monocristaux. Ces derniers se forment selon les équations de réaction (I.1-2) [7-8].

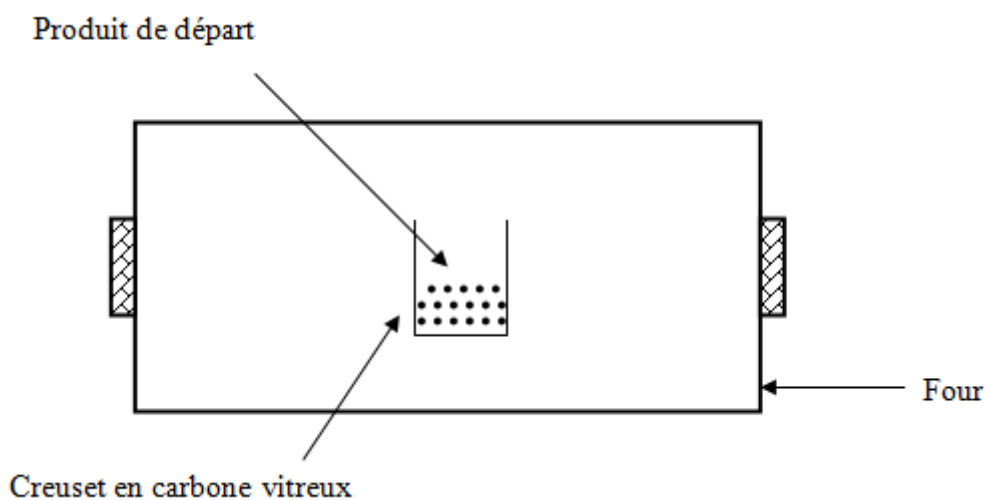
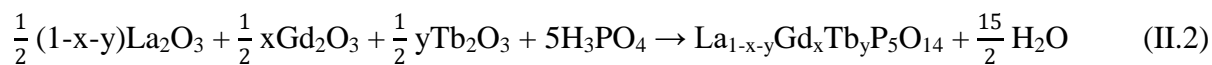
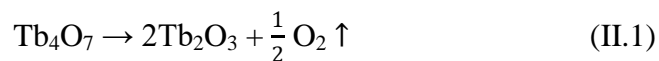


Figure II.1 : Méthode de Flux.





Avec:  $(x, y) = (0.03, 0), (0, 0.06), (0.03, 0.06)$

$(0.04, 0), (0, 0.08), (0.04, 0.08)$

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

On note que les pesés sont effectuées en utilisant la balance KERN ABS 220-4N (max = 220 g, d = 0.1 mg) et le four utilisé est du type Nabertherm. Ces deux équipements sont présentés respectivement par les figures I.2-3 suivantes :



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



**Figure II.3:** Four Nabertherm.



**Figure II.4 :** Étuve HERAUS.

### a) Préparation des échantillons ultraphosphates

À la fin de la croissance cristalline, on refroidit lentement le four jusqu'à la température ambiante et on fait sortir les creusets qui seront trempés par la suite dans l'eau distillée chaude afin d'éliminer le reste de l'acide. Cette étape, appelée lavage des cristaux, est répétée 3 fois chaque 24h. 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 dans un étuve HERAUS (figure I.4 précédente) 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. La figure II.5 ci-après représente les étapes de préparation des échantillons.



(a)



(b)



(c)

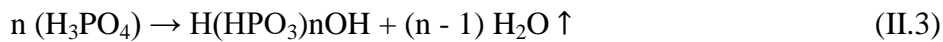


(d)

**Figure II.5 :** Lavage (a) et (b), Séchage (c) et broyage (d).

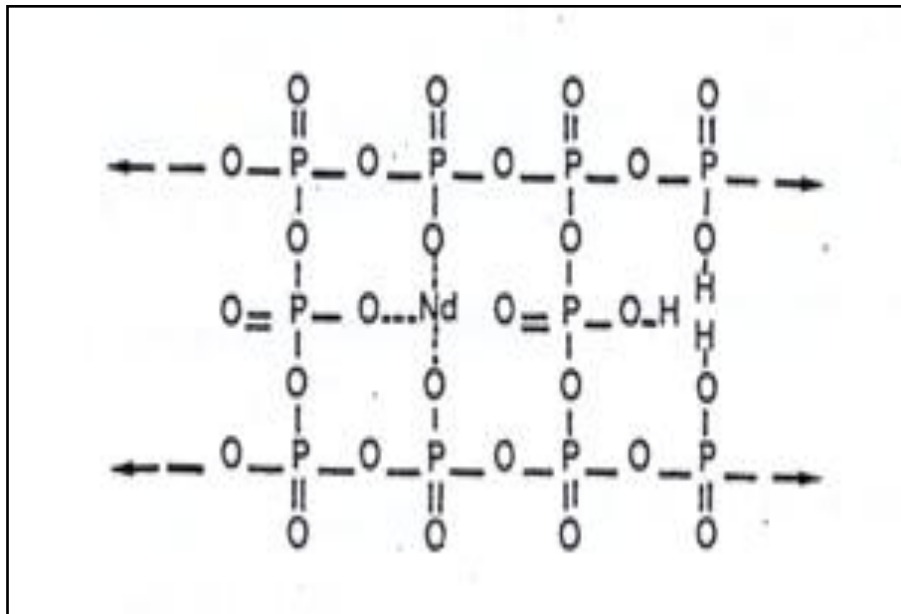
### b) Stabilité et mécanisme de formation

Les ultraphosphates de TR sont très stables au contact de l'eau. Daniel Meyer et al. [9] ont essayé d'expliquer cette grande stabilité de la façon suivante : Au cours du préchauffage du mélange réactionnel vers 150-200°C, l'eau s'évapore et l'acide se condense de la façon suivante [5] :



Avec n : nombre de mole.

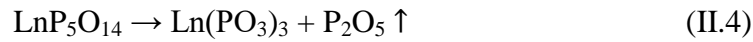
L'oxyde de TR se dissout dans l'acide encore peu condensé dès que l'eau a disparu. Lorsque la température croit, les chaînes  $\text{H}(\text{HPO}_3)_n\text{OH}$  s'allongent et commencent à se relier entre elles transversalements. Un exemple est donné par le schéma de la la figure II.6.



**Figure II.6** : Exemple de formation des ultraphosphates [5-6]. Les cations trivalents peuvent venir remplacer tous les ions hydrogène comme le montre la partie gauche du schéma. Ces nouvelles liaisons provoquent la cristallisation des ultraphosphates [5].

### II.2.3. Méthode de calcination des ultraphosphates

Les ultraphosphates de TR sont connus par leur évolution thermique ils se transforment en polyphosphates du type  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  lorsqu'ils sont portés à une température comprise entre 800 et 900°C selon l'ion Ln. La décomposition s'écrit [4]:



Cette méthode consiste donc à calciner les ultraphosphates finement broyés à une température précise déterminée à partir de la littérature ou expérimentalement. La décomposition de nos échantillons est indiquée par l'équation suivante :



À cause du caractère hygroscopique des ultraphosphates de TR [5], les poudres  $\text{La}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Tb}_y\text{P}_5\text{O}_{14}$  ont été séchées à la température de 110°C durant plusieurs heures. Ensuite elles ont été calcinées à 850°C [7] durant 2h dans des creusets en alumine (ou en porcelaine) en utilisant le four Nabertherm. Mais les spectres FTIR n'ont pas indiqué la formation des polyphosphates c'est pourquoi nous les avons calciné une seconde fois à 900°C durant 5h [10]. Les 6 premiers échantillons ont été calciné à 900°C durant 5h deux fois et les 3 derniers échantillons seront calcinés à 900°C durant 10h. Nous allons seulement étudier les 3 premiers échantillons.

## II.3. Caractérisations structurales

### II.3.1. 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.

C'est une technique expérimentale très largement utilisée pour caractériser les phosphates [11].

La technique FTIR a été utilisée 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. Cette technique permet aussi de détecter la présence de groupements hydroxyles ou de molécules d'eau et des impuretés qui sont parfois indétectables par diffraction des rayons X. Ceci est très important pour l'étude des propriétés optiques [10-11].

### a) Appareil

L'appareil utilisé est le spectromètre Spectrum Two FT-IR Perkin Elmer disponible au Laboratoire Physique Photonique et Nanomatériaux Multifonctionnels (LPPNM) à l'Université de Biskra, présenté par la figure II.7. Il est caractérisé par un système optique standard avec fenêtres KBr pour la collecte de données sur une plage spectrale de 8300 - 350  $\text{cm}^{-1}$  et une résolution optimale de 0.5  $\text{cm}^{-1}$ . 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 (T), exprimée en pourcentage (%), en fonction du nombre d'onde exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . T est défini par l'équation (II.6) et son principe est illustré par la figure II.8 [11].

- La Transmittance :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.6})$$

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

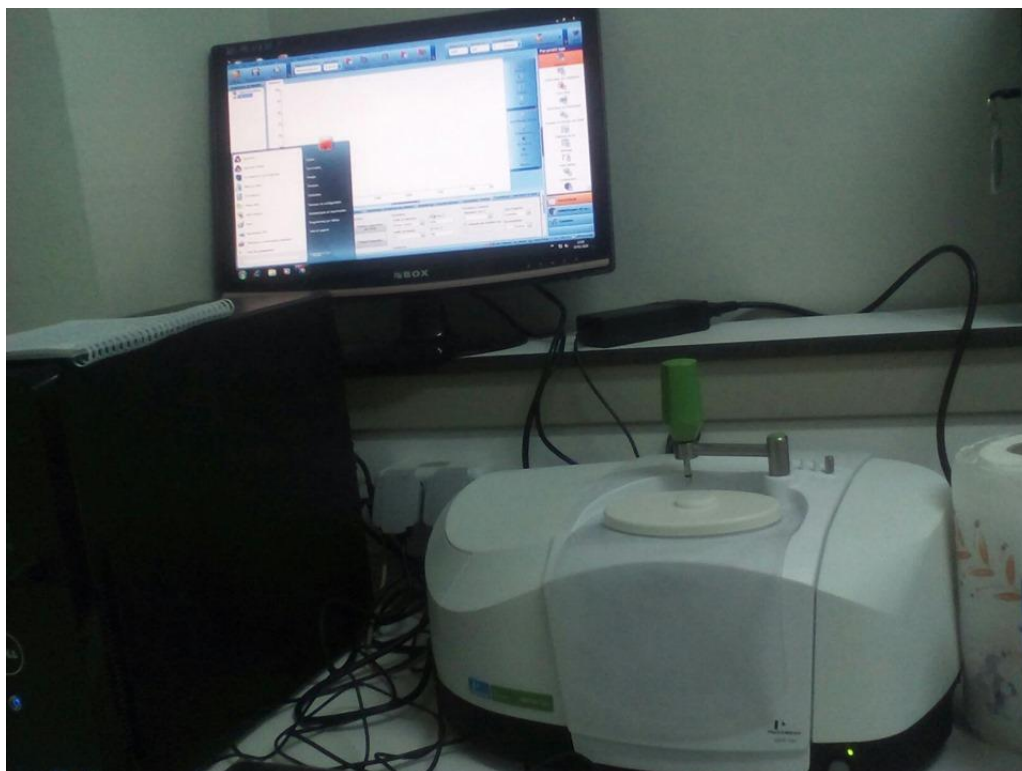


Figure II.7 : Spectromètre Perkin Elmer FTIR Spectrum Two.

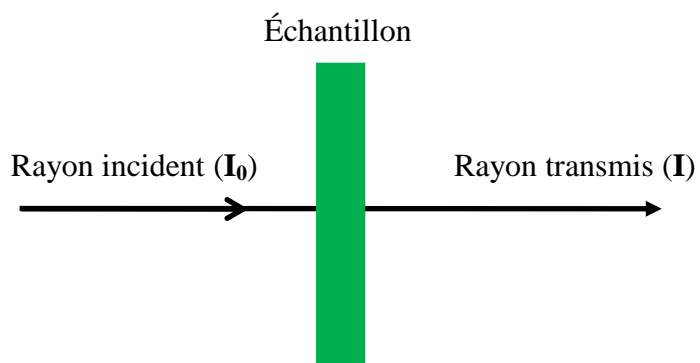
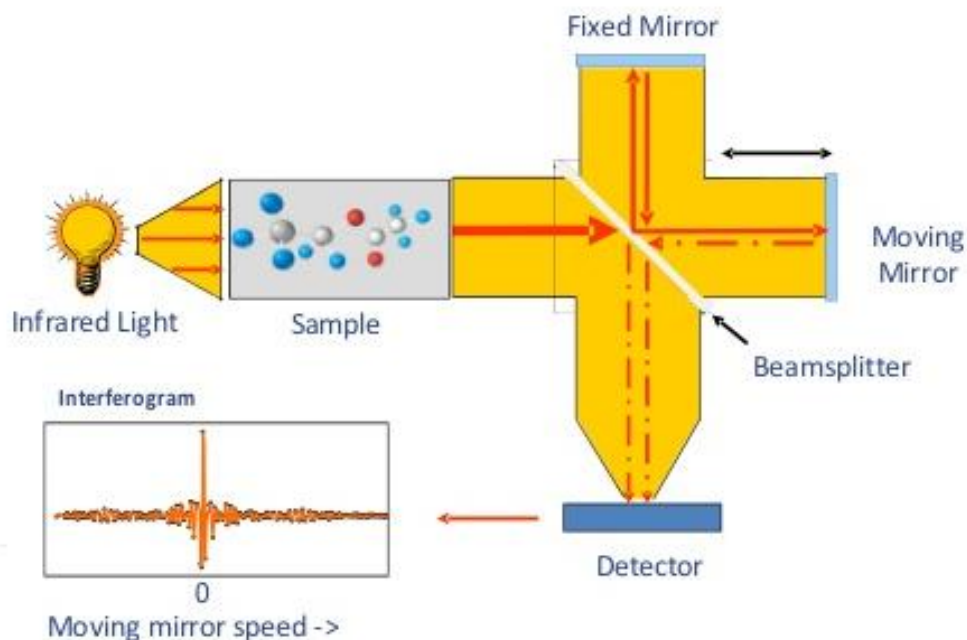


Figure II.8 : Principe de la transmission.

### b) Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement est présenté par la figure II.9. Le faisceau infrarouge provenant de la source IR est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque

longueur d'onde à une fréquence différente. Le faisceau arrive sur la séparatrice qui le divise en deux. Une partie est dirigée vers le miroir fixe et le reste passe à travers la séparatrice vers le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences constructives ou destructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile [12]. Le faisceau modulé est réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur qui le transforme en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme : signature de l'intensité en fonction de la position du miroir (somme de toutes les fréquences du faisceau). Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée Transformée de Fourier (TF) [12].



**Figure II.9 :** Schéma théorique de fonctionnement de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) [12].

### c) 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 (figure II.10) jusqu'à ce que l'embout métallique touche l'assiette ovale. Après, on clique sur "analyser" dans le menu principale du logiciel "Spectrum Two". Il faut continuer à tourner la poignée jusqu'à ce que la jauge de force indique 70. Il faut attendre "le spectre final" pour cliquer une autre fois sur "analyser" pour que le spectre soit acquis. À la fin, il faut tourner la poignée dans le sens contraire pour l'élever du cristal et retourner le bras dans sa position originale. On note que les spectres sont enregistrés à l'air libre et à la température ambiante.



**Figure II.10 :** Mise en place de l'échantillon.

## **II.4. Spectroscopie de Photoluminescence**

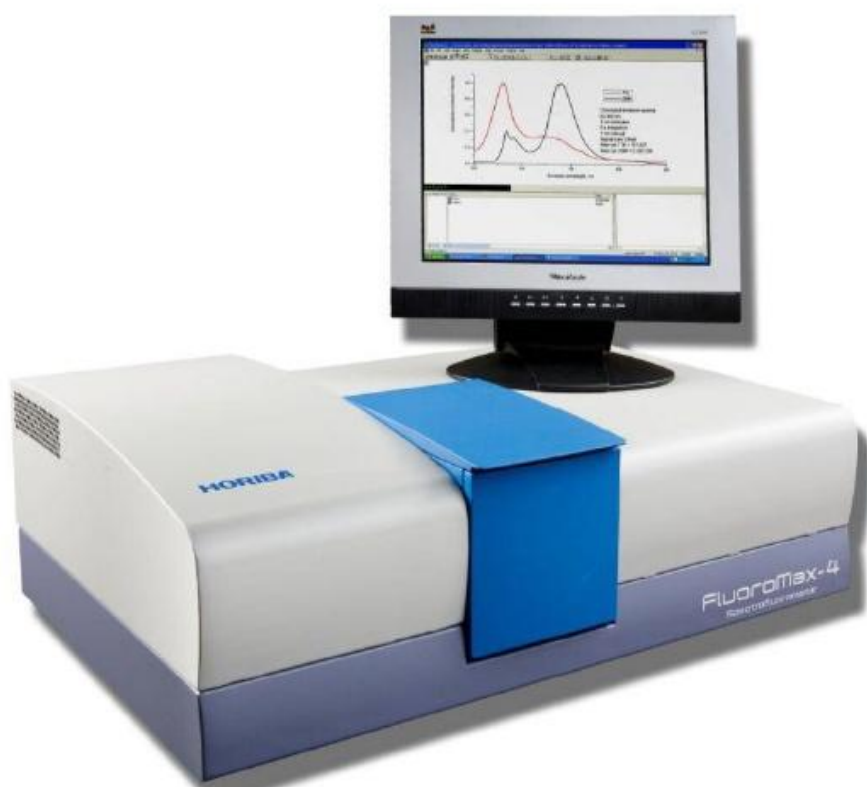
### **II.4.1. Principe**

La spectroscopie de photoluminescence permet l'étude de la structure électronique et les propriétés optiques d'un matériau. La lumière émise peut en effet être collectée et analysée, spectralement, spatialement et temporellement. C'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 [11, 13].

#### II.4.2. Description du spectromètre

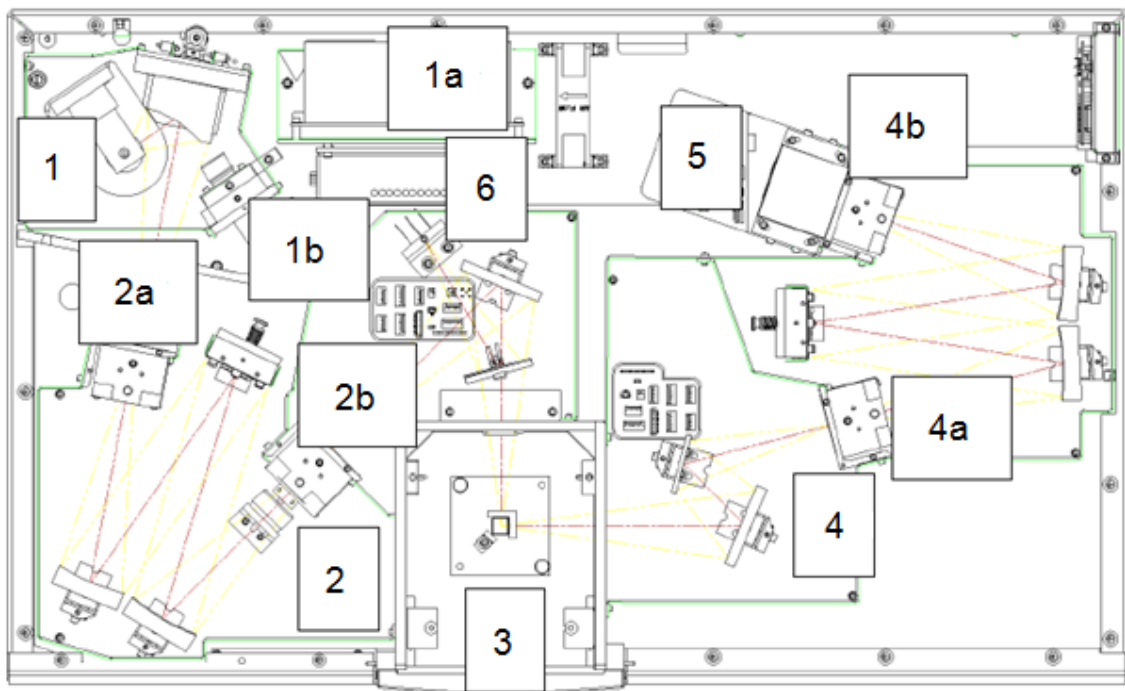
Le spectromètre utilisé est FluoroMax-4 de HORIBA Jobin Yvon présenté par la figure II.11, trouvable au LPPNM. Cet appareil est un instrument d'analyse utilisé pour mesurer et enregistrer la fluorescence d'un échantillon. Lors de l'enregistrement de la fluorescence, la longueur d'onde d'excitation, d'émission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



**Figure II.11** : Spectrofluoromètre FluoroMax-4 [14].

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 un 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  $\pm 0.5$  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 [11, 14].



**Figure II.12** : Schéma optique du FluoroMax-4 [14]. 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.4.3. Spectres d'excitation et d'émission**

#### **II.4.3.a. Spectre d'excitation**

##### **a) 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, 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 [11].

##### **b) 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 [15]. Le spectromètre utilisé permet l'acquisition des spectres d'excitation entre 240 et 600 nm. Les mesures sont effectuées à la température ambiante.

#### **II.4.3.b. Spectre d'émission**

##### **a) 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 donnée [11].

##### **b) 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 [15]. Le spectromètre utilisé permet l'acquisition des spectres d'émission entre 290 et 850 nm. Les mesures sont effectuées à la température ambiante.

## Bibliographie du chapitre II

- [1] A. Jouini, thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, 2004.
- [2] N. N. Chudinova, L. P. Shklover, L. I. Shkol'nikova, et al., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 14 (7) (1978) 1324.
- [3] Dinh Cong Tuan, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France, 2000.
- [4] [10] M. Bagieu-Beucher, D. Tranqui, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 93 (1970) 505-508.
- [5] M. Bagieu, Thèse, L'Université Scientifique et Médicale et l'Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 1980.
- [6] E. Mihoubi, Mémoire de Master 2, Université Mohamed Khider, Algérie, 2014.
- [7] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [8] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, *Optical Materials* 31 (2009) 678–684.
- [9] Daniel Meyer H.G, Jeser J.P., Schönherr E., Stetter W., *J. Cryst. Growth*, 22, 298-302 (1974).
- [10] A. Mbarek, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II-France et Université de Sfax-Tunisie, 2009.
- [11] H. Bouden, I. Laidi, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2019.
- [12] <http://physique.unice.fr/sem6/2014-2015/PagesWeb/PT/Plasma/spectro1.html>
- [13] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-photoluminescence-15951/>
- [14] [http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/UserArea/Fluorescence/Manuals/FluoroMax4\\_4P\\_Manual\\_USB.pdf](http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/UserArea/Fluorescence/Manuals/FluoroMax4_4P_Manual_USB.pdf)
- [15] L. Guerbous, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-setif, Algérie.

# *Chapitre 999*

## *Résultats et discussion*

### III.1. Caractérisation structurales des ultraphosphates de Lanthane

#### III.1.1. Spectroscopie d'absorption infrarouge

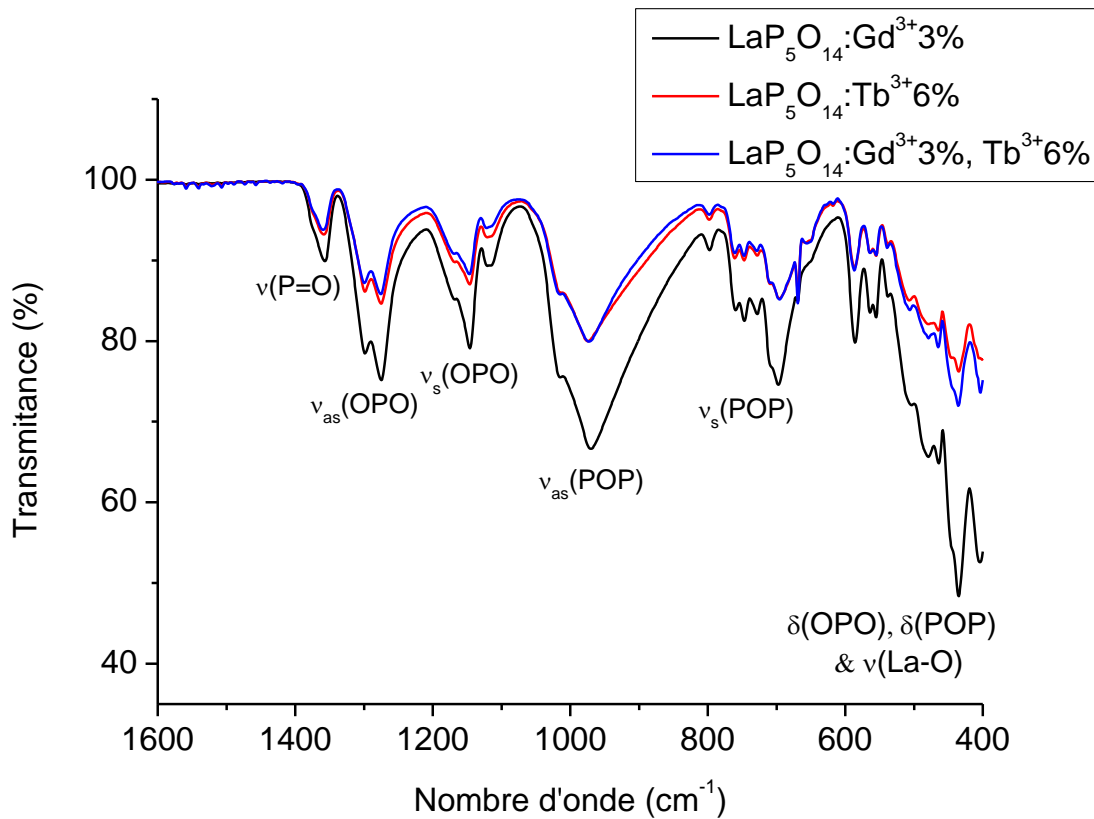
Il est d'usage de classer en deux groupes les vibrations moléculaires. On distingue, d'une part, les vibrations de valence ou d'élongation (stretching) ( $\nu_s$ : symétriques ou  $\nu_{as}$ : antisymétriques) qui font intervenir une variation de longueur de liaison (ou des variations des longueurs des liaisons), les angles que forment ces liaisons restant constants, et, d'autre part, les modes de déformation (bending) ( $\delta$ ), pour lesquels, au contraire, les liaisons gardent leur longueur, mais les angles qu'elles forment varient [1]. Leur domaine de fréquence est en corrélation directe avec les caractéristiques cristallographiques des composés. En effet, le nombre de bandes liées à un mode donné dépend étroitement de la symétrie ponctuelle de la molécule, du motif ou de l'ion étudié. Seules les vibrations créant une modification du moment dipolaire seront actives en infrarouge [2].

La plupart des bandes caractéristiques des ultraphosphates étant situées dans le domaine  $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Les bandes de valence  $\nu_s(\text{POP})$  (POP : Phosphate-Oxygène-Phosphate) et  $\nu_{as}(\text{POP})$  sont caractéristiques des groupements  $\text{PO}_4$  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  $\text{PO}_4$  « unitaires » apparaissent pour des fréquences de vibration plus élevées que pour les orthophosphates ( $1280 \text{ cm}^{-1}$  environ pour les ultraphosphates contre  $1000 \text{ cm}^{-1}$  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 ( $1250 \text{ cm}^{-1}$  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 [2].

Les spectres FTIR des ultraphosphates  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  dopés et co-dopés par les ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  avec différentes concentrations sont enregistrés directement après l'élaboration. Ces spectres présentés par les figures III.1-2 sont semblables et sont constitués de plusieurs bandes

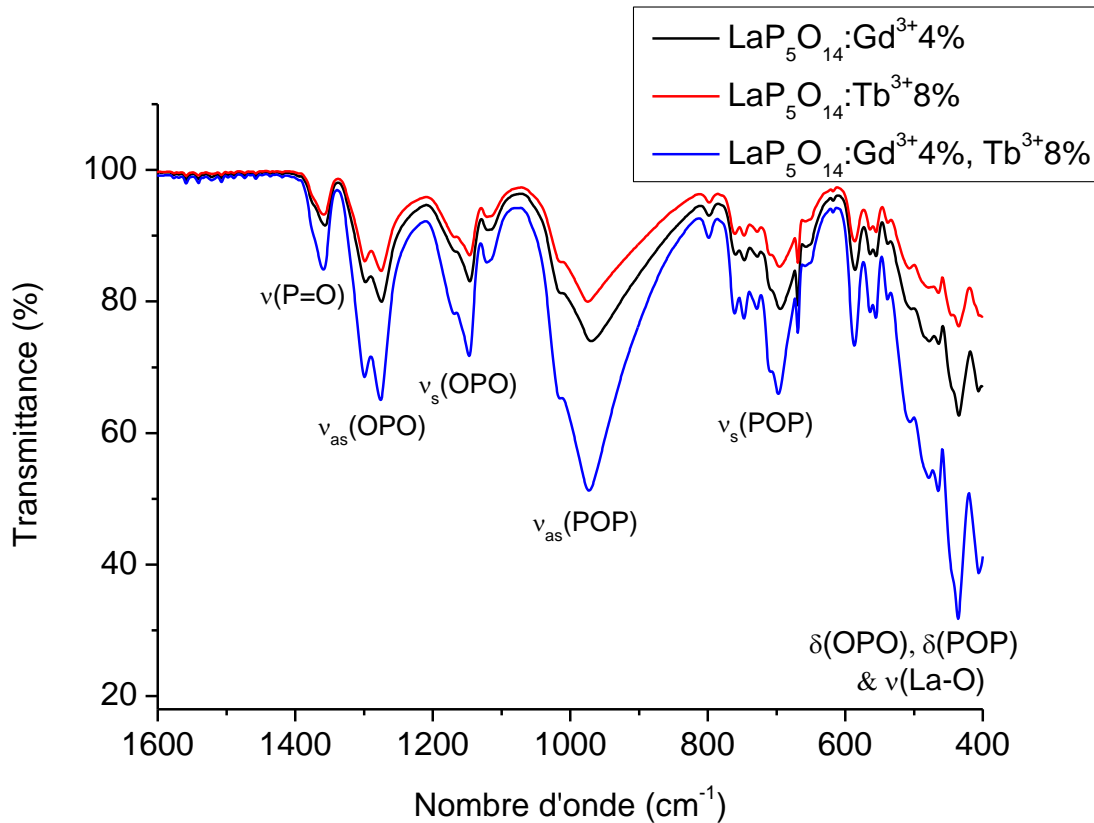
d'absorption situées entre 1400 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . En examinant les spectres, on observe les bandes de vibration caractéristiques des ultraphosphates que sont :  $\nu(\text{P=O})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{OPO})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{OPO})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$ ,  $\delta(\text{OPO})$ ,  $\delta(\text{POP})$  et  $\delta(\text{La-O})$  situées, selon les références [2-4], à des correctes positions comme le montre le tableau III.1. Puisque les mesures sont expérimentales, il y a une différence entre les positions des bandes de nos spectres et ceux des autres références considérées, elle ne dépasse pas 5  $\text{cm}^{-1}$ .

La méthode d'élaboration utilisé, celle de Flux (450°C, 3 jours), a conduit à la formation des monocristaux.



**Figure III.1** : Spectres FTIR de  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  mono-dopé et co-dopé par les ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  directement après l'élaboration.





**Figure III.2 :** Spectres FTIR de  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  mono-dopé et co-dopé par les ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  directement après l'élaboration.

Le mode de vibration typique  $\nu(\text{P}=\text{O})$  de la liaison double phosphore-oxygène confirme la formation des ultraphosphates. La bande faible correspondante centrée vers  $1375 \text{ cm}^{-1}$  n'apparaît pas dans le cas des polyphosphates. Les bandes moyennes piquées à  $1299/1275 \text{ cm}^{-1}$  et  $1168, 1146, 1120 \text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux modes de vibrations (O-P-O) asymétriques et symétriques des liaisons. Deux bandes intense et moyenne piquées vers  $1016/970 \text{ cm}^{-1}$ ,  $798/747/728/697 \text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux modes de vibration de valence (P-O-P) asymétrique et symétrique. Enfin, la dernière bande très intense piquée vers  $586, 555, 464, 435, 404 \text{ cm}^{-1}$  des modes de déformations des liaisons (O-P-O) et (P-O-P) et le mode de vibration La-O. On note que les positions des bandes sont celles du spectre FTIR de l'échantillon  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Gd}^{3+}3\%$ , les autres échantillons ont les mêmes spectres avec une légère différence en absorption peut être du à la quantité de la poudre caractérisée.

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

Mode de vibration	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Référence
$\nu$ (P=O)	<b>1357</b> 1360 1359 1363	Ce travail [2] [3] [4]
$\nu_{\text{as}}$ (OPO)	<b>1299/1275</b> 1301, 1275 1299, 1275.5 1300	Ce travail [2] [3] [4]
$\nu_{\text{s}}$ (OPO)	<b>1168, 1146, 1120</b> 1171, 1147, 1121 1169, 1146.5, 1122 1122	Ce travail [2] [3] [4]
$\nu_{\text{as}}$ (POP)	<b>1016, 970</b> 1014, 970 1015, 974.5 981	Ce travail [2] [3] [4]
$\nu_{\text{s}}$ (POP)	<b>798, 747, 728, 697</b> 798, 748, 727, 693 798, 761, 747, 729, 710, 698 761	Ce travail [2] [3] [4]
$\delta$ (OPO), $\delta$ (POP) & $\nu$ (La-O)	<b>586, 555, 464, 435, 404</b> 586, 555, 466, 430, 401 586, 555, 479, 464, 436.5, 406 588, 555, 513, 480	Ce travail [2] [3] [4]

## III.2. Caractérisation structurales des polyphosphates de Lanthane

### III.2.1. Travaux antérieurs

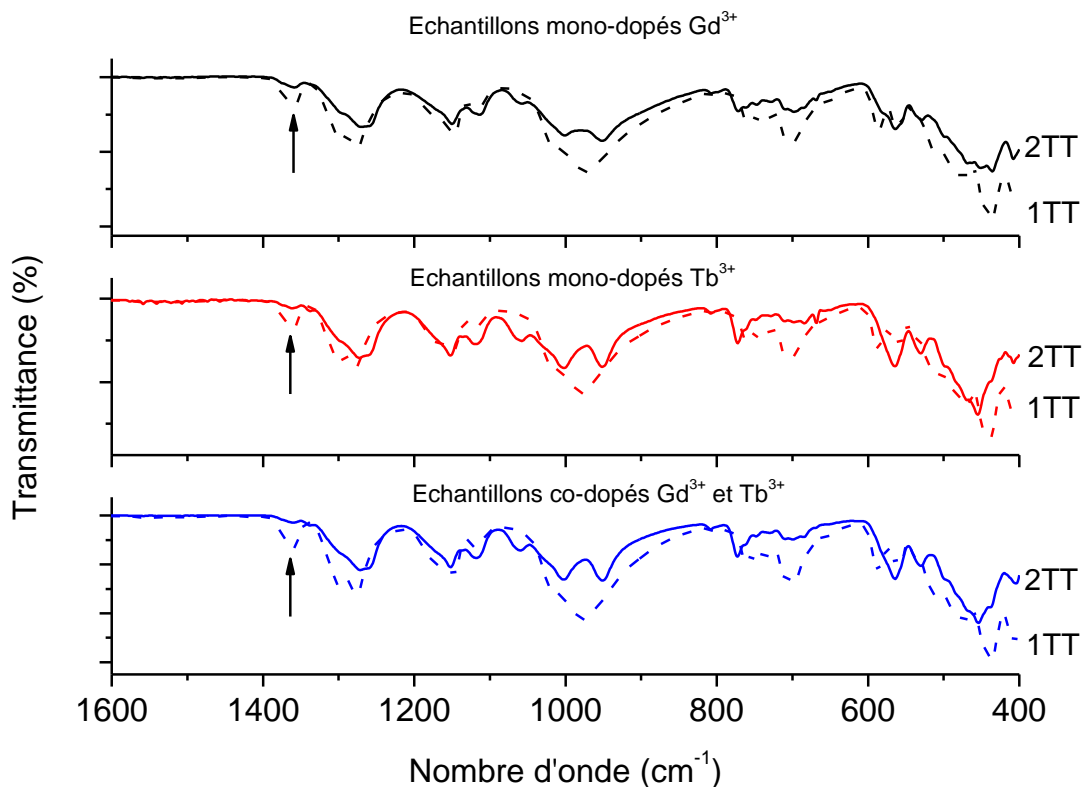
Après la découverte des ultraphosphates de TR et leurs propriétés intéressantes comme matériaux laser ou phosphores. Un grand nombre d'études a été effectuées dans le domaine des phosphates de TR. Un grand nombre de composés de  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  a été étudié [5].

En 1977, le system  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  a été étudié entre 373 K et 673 K par Chudinova et al. Afin de déterminer la région de cristallisation de  $\text{Yb}(\text{PO}_3)_3$ . L'arrangement atomique de la forme monoclinique a été déterminé par Hong et la forme triclinique a été décrite par Rzaigui et Kbir-Ariguib. La structure cristalline de la dernière forme n'est pas encore connue. En 1980, le system  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  a été étudié jusqu'à 1600°C par Agrawal et Hummel. Ils confirment l'existence des phosphates correspondant aux rapports Y/P = 4/1; 3/1; 1/1; 1/3; 1/5 [5]. Mel'nikov et al. ont publié les données cristallographiques d'un certain nombre de polyphosphates  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  en 1981. Les températures de transition de phase et de fusion ont été déterminées par Balagina et al. par la spectroscopie Raman [6]. Beaucoup de travaux sur l'élaboration, la caractérisation et l'étude de  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  ont été publiés jusqu'à présent [7-8].

### III.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge

Afin d'élaborer les polyphosphates, les poudres ultraphosphates sont placés dans le four à 850°C durant 2h (1TT). Cette température se réfère à un travail antérieur [4]. D'après l'équation de décomposition numéro (II.5), nous aurons des poudres polyphosphates à la fin de calcination. Les spectres FTIR enregistrés sont présentés dans la figure III.3. On remarque que la bande caractéristique des ultraphosphates  $\nu(\text{P}=\text{O})$  centrée vers  $1375\text{ cm}^{-1}$  (indiquée par une flèche) n'est pas disparue, en plus les positions des bandes d'absorption sont proches de celles des ultraphosphates. Donc les polyphosphates ne se forment pas à 850°C.

Selon le travail de la référence [2], la température de décomposition est plus élevée, elle est égale à 900°C. Nous avons calcinés à cette température durant 5h (2TT), les spectres FTIR correspondants sont présentés dans la même figure. Notre première remarque est la bande à  $1375\text{ cm}^{-1}$ , elle devient très faible, de plus les autres bandes sont totalement déformées indiquant l'évolution de la structure de l'ultra- aux poly-phosphates.



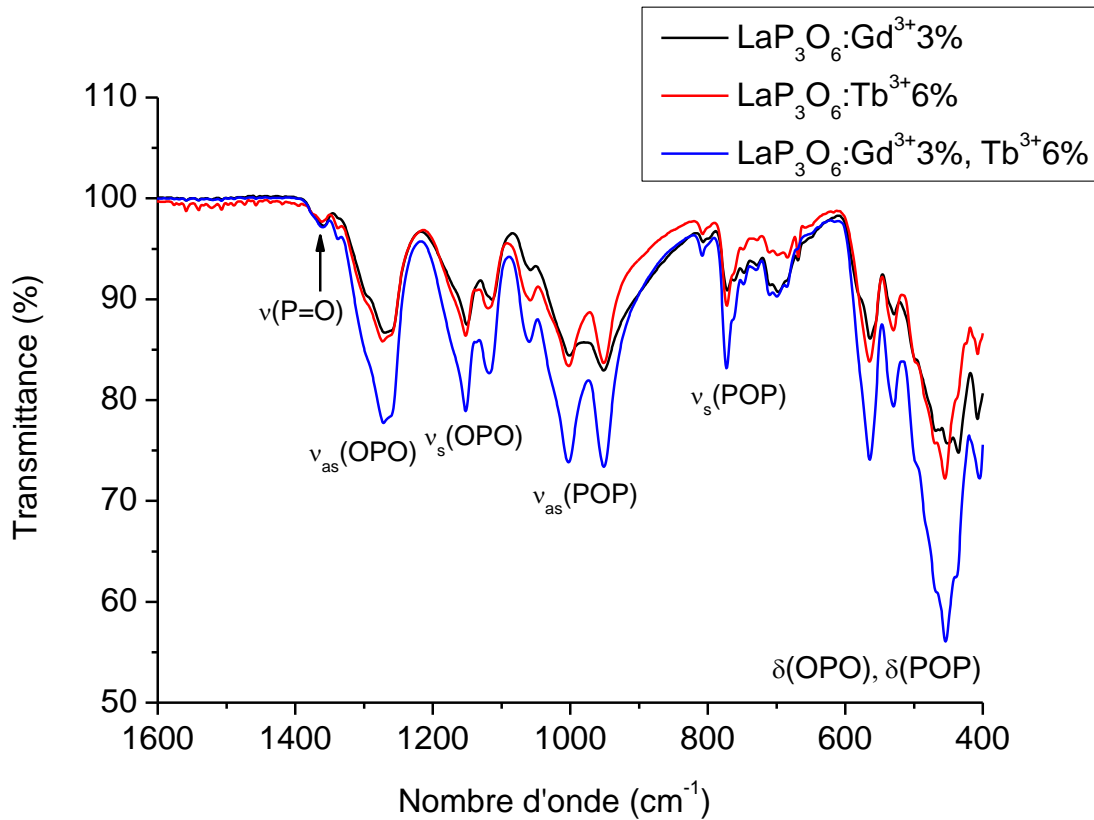
**Figure III.3 :** Spectres FTIR de décomposition des  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  mono-dopés et co-dopés par les ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  après les TT.

L'étude des spectres FTIR de nos polyphosphates  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  mono-dopés et co-dopé par les ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  avec respectivement les concentrations de 3mol% et 6mol%, est présentée par la figure III.4. Les spectres sont semblables et sont constitués de plusieurs bandes d'absorption situées entre 1271 et 452  $\text{cm}^{-1}$ . On distingue des bandes intenses centrées vers 1271, 1150/1114, 1058/1001/951/807 et 1058/1001/951/807 attribuées respectivement aux modes de vibration  $\nu_{\text{as}}$  (OPO),  $\nu_{\text{s}}$  (OPO),  $\nu_{\text{as}}$  (POP) et  $\nu_{\text{s}}$  (POP) et la bande très intense piquées à 564/529/498/468/452 attribuées aux modes de déformation  $\delta$ (OPO) et  $\delta$ (POP). Les bandes sont attribuées selon les références mentionnées dans le tableau III.2. On comparant les positions, nos mesures sont en agrément avec celles publiées. Ceci indique la formation des polyphosphates. Aussi l'allure des bandes montre la formation de cette phase (La :P=1 :3).

On remarque dans la figure III.4, une très faible bande située vers 1375  $\text{cm}^{-1}$  (indiquée par une flèche) présente dans les trois les spectres FTIR, attribuée au mode de vibration

caractéristique des ultraphosphates  $\nu(\text{P}=\text{O})$ . Ceci indique la présence des ultraphosphates après la calcination à  $900^\circ\text{C}$ .

Donc nos poudres sont constituées de deux phases : une phase majoritaire de polyphosphate ( $\text{LaP}_3\text{O}_9$ ) et une autre phase minoritaire de l'ultraphosphate ( $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ ). C'est pourquoi, nous allons calciner ultérieurement les poudres à  $900^\circ\text{C}$  (5h).



**Figure III.4 :** Spectres FTIR de  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  mono-dopé et co-dopé par les ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$ .

**Tableau III.2** : Les modes de vibrations caractéristiques de  $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+} 3\%$ .

Mode de vibration	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Référence
$\nu_{\text{as}}$ (OPO)	<b>1271</b> 1271 1274, 1264	Ce travail $\text{LaP}_3\text{O}_9$ [4] $\text{PrP}_3\text{O}_9$ [9]
$\nu_{\text{s}}$ (OPO)	<b>1150, 1114</b> 1151 1156, 1124	Ce travail $\text{LaP}_3\text{O}_9$ [4] $\text{PrP}_3\text{O}_9$ [9]
$\nu_{\text{as}}$ (POP)	<b>1058, 1001, 951, 807</b> 1007 1058, 1012, 954, 812	Ce travail $\text{LaP}_3\text{O}_9$ [4] $\text{PrP}_3\text{O}_9$ [9]
$\nu_{\text{s}}$ (POP)	<b>1058, 1001, 951, 807</b> 770, 683 772, 686	Ce travail $\text{LaP}_3\text{O}_9$ [4] $\text{PrP}_3\text{O}_9$ [9]
$\delta(\text{OPO})$ , $\delta(\text{POP})$	<b>564, 529, 498, 468, 452</b> 569-455 570, 536, 498, 476, 456	Ce travail $\text{LaP}_3\text{O}_9$ [4] $\text{PrP}_3\text{O}_9$ [9]

### III.3. Étude de la Photoluminescence

#### III.3.1. Travaux antérieurs

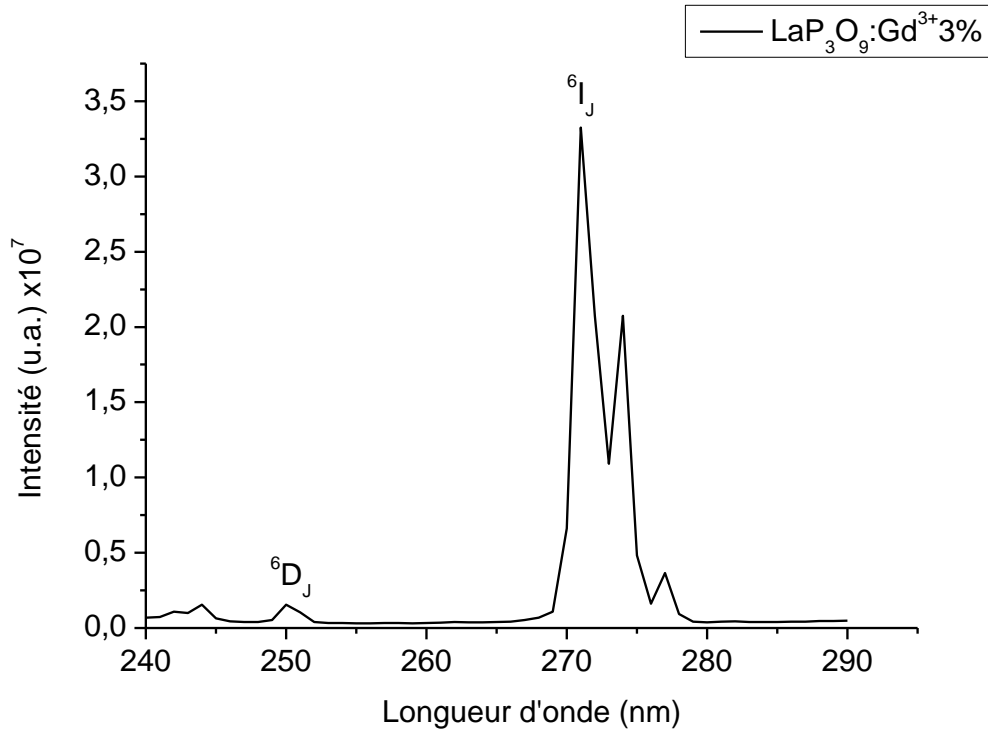
D'après la littérature, le QC basé sur le modèle ( $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ) a été observé dans plusieurs matériaux [10] comme  $YPO_4 : Gd^{3+}, Tb^{3+}$  [11], etc. La figure I.15.a (cf. page 23) illustre le mécanisme de ce processus qui permet d'avoir un rendement quantique  $> 1$  sous excitation UV. Aussi dans le cas de ce couple d'ions, ce rendement est acquis sous excitation VUV. Les phosphores activés par les ions  $Gd^{3+}$  et  $Tb^{3+}$  auront donc un vaste domaine d'application. Cette étude est consacrée au du transfert d'énergie  $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$  qui a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. L'intérêt réside à L'ion gadolinium trivalent qui est connu comme étant un sensibilisateur (S) et un bon relais pour augmenter le rendement lumineux d'une part et d'autre part à la fluorescence verte de l'ion  $Tb^{3+}$ . Sous excitation dans UV, cet activateur émet une fluorescence dans le Vis attribuée aux transitions électroniques  $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$  et  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ .

Nous avons le même objectif que le travail de la référence [3], leur étude concerne le transfert d'énergie et le quenching de fluorescence dans  $LaP_5O_{14} : Gd^{3+} x \text{ mol}\%, Tb^{3+} 2x \text{ mol}\%$  ( $x = 0.25, 0.75, 2.25$ ). À cause des faibles concentrations considérées, le transfert d'énergie non-radiatif résonant  $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$  est observé seulement dans  $LaP_5O_{14} : Gd^{3+}2.25 \%, Tb^{3+}4.50\%$  et pas de quenching.

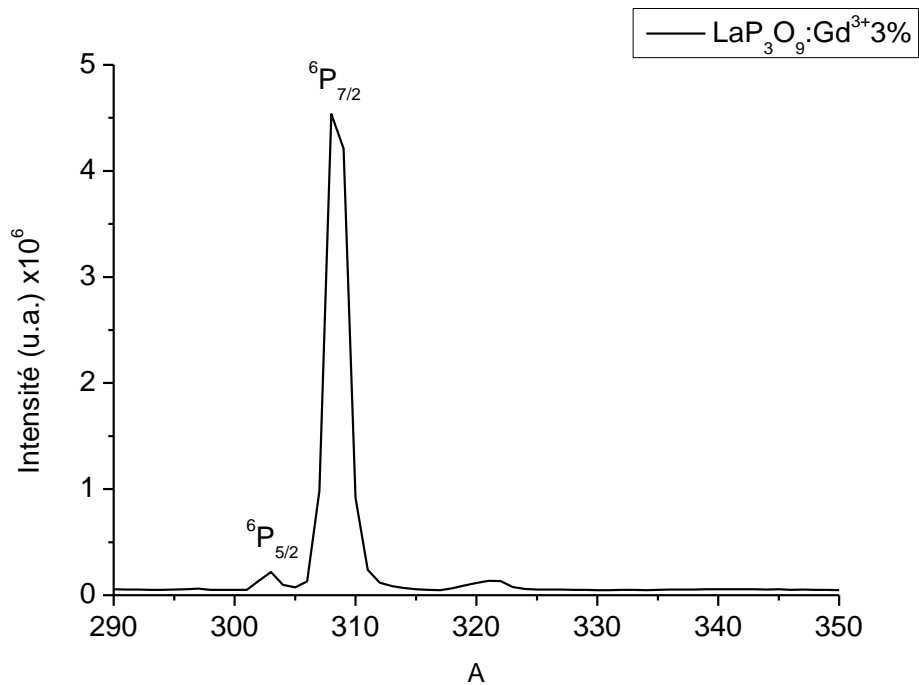
#### III.3.2. $LaP_3O_9 : Gd^{3+} 3\text{mol}\%$

La figure III.5 représente le spectre d'excitation de  $LaP_3O_9 : Gd^{3+} 3\text{mol}\%$  pour voir l'émission à 308 nm de la transition principale  $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ , enregistré à la température ambiante. Ce spectre est constitué de pics pointus attribués aux transitions  $4f \rightarrow 4f$  de l'ion  $Gd^{3+}$ . Ce sont les transitions  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_J$  et  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$  situées respectivement vers 250 et 271 nm. Ces positions sont en accord avec les références [3-4]. Le niveau à exciter est le plus absorbant  $^6I_J$  situé dans l'UV.

Le spectre d'émission de cet échantillon enregistré à la température ambiante entre 290 et 350 nm est présenté par la figure III.6. Il est constitué de deux raies d'émission situées vers 303 et 308 nm attribuées respectivement aux transitions électroniques  $^6P_{5/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$  et  $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$ . Ces positions sont en accord avec les références [3-4]. Elles sont situées dans l'UV, celle à 308 nm, d'intensité considérable, est attribuée à la transition principale. On ne remarque pas la raie de la transition  $^6P_{3/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$  enregistrée dans d'autres phosphates de TR [3-4].



**Figure III.5 :** Spectre d'excitation de  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Gd}^{3+3\%}$  pour voir l'émission à 308 nm sans filtre,  $T = 300\text{K}$ .



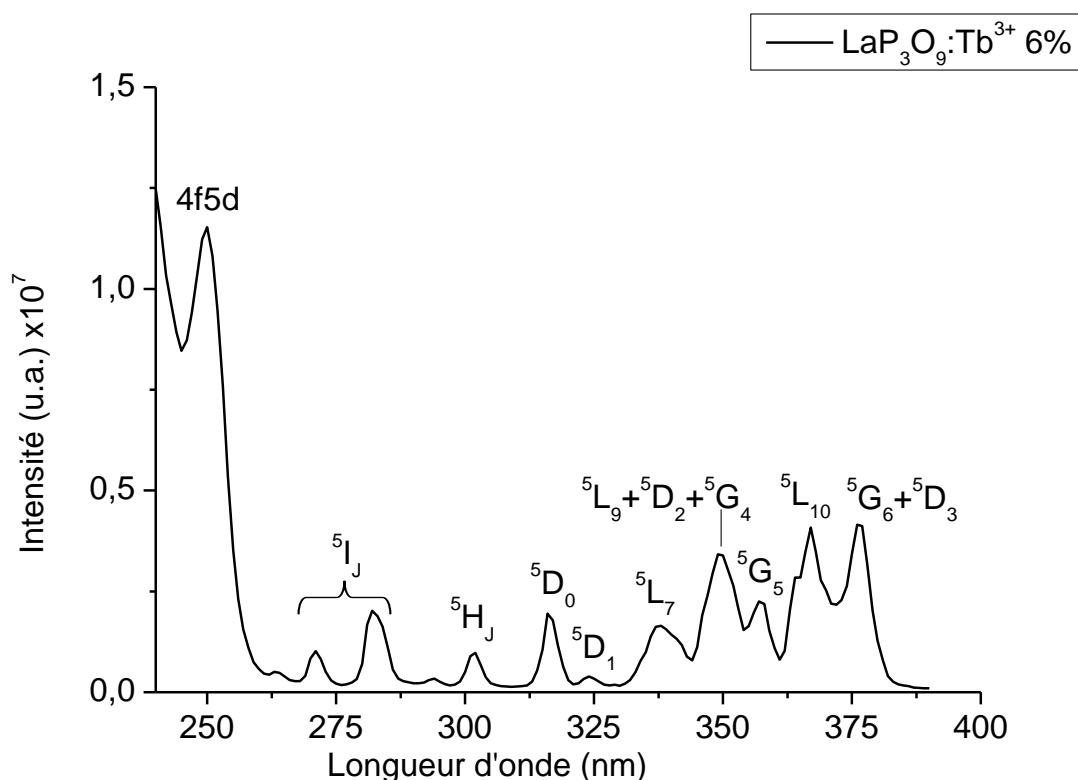
**Figure III.6 :** Spectre d'émission de  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Gd}^{3+3\%}$  sous excitation à 271 nm sans filtre,  $T = 300\text{K}$ .



### III.3.3. LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub> : Tb<sup>3+</sup> 6mol%

Le spectre d'excitation de LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub> : Tb<sup>3+</sup> 6% pour voir l'émission à 544 nm de la transition principale  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , enregistré à la température ambiante, est présenté par la figure III.7. Il se compose de deux parties. La première partie est une bande intense centrée autour de 250 nm attribuée à la transition électronique inter-configuration  $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ . Notre attribution est en accord avec les références suivantes : Santos et al. ont attribué la bande intense centrée vers 267 nm à la transition  $4f^75d^1$  [12-13], dans le spectre d'excitation de Y<sub>0.86</sub>PO<sub>4</sub> : 7% Gd<sup>3+</sup>, 7% Tb<sup>3+</sup>, la bande intense centrée vers 224 nm est attribuée à la transition  $4f^75d^1$  [11] et elle se situe à 253 nm dans LaP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> : Tb<sup>3+</sup> [3].

En faite, on n'observe pas toute la bande 4f5d dans la figure III.7, elle commence avant 240 nm (le début de l'enregistrement du spectre), mais on enregistre un sommet à 250 nm. Il faut des mesures dans le VUV pour visualiser toute la bande.

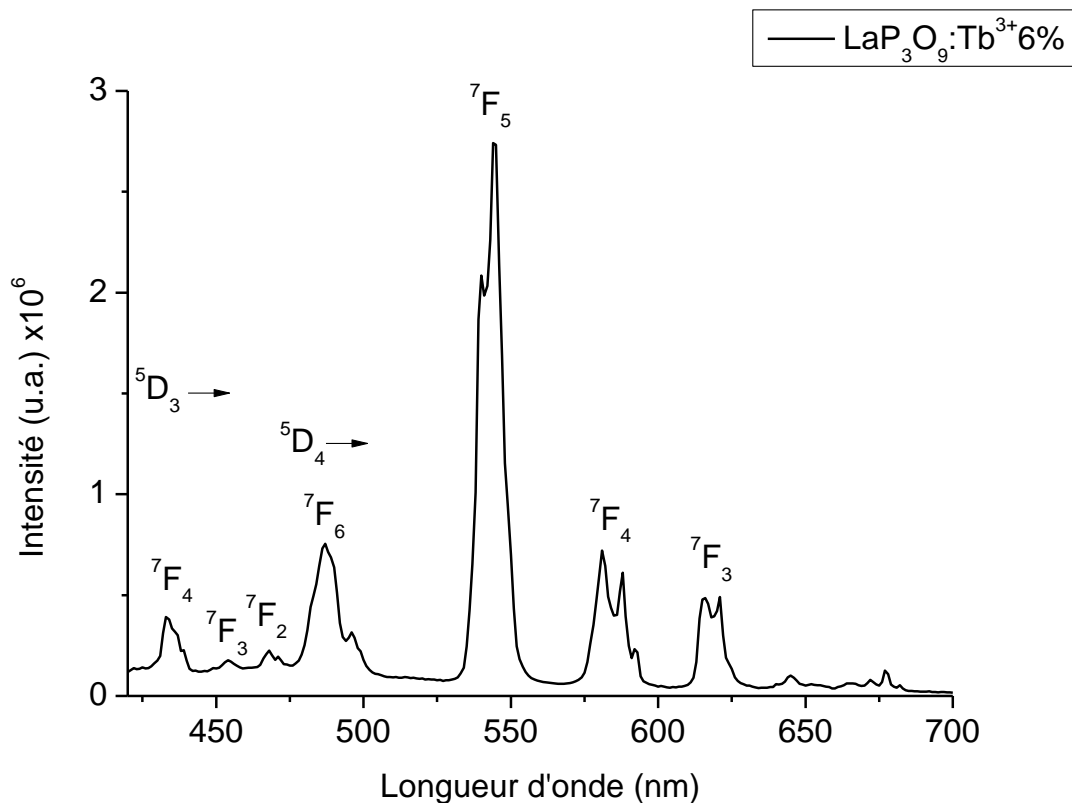


**Figure III.7 :** Spectre d'excitation de LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>:Tb<sup>3+</sup> 6% pour voir l'émission à 544 nm en utilisant un filtre 399, T = 300K.

La deuxième partie est des pics pointus situés dans l'UV attribués aux transitions intra-configuration  $4f^8 \rightarrow 4f^8$ . Ces transitions sont :  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5I_J$ ,  ${}^5H_J$ ,  ${}^5D_0$ ,  ${}^5D_1$ ,  ${}^5L_7$ ,  ${}^5L_9+{}^5D_2+{}^5G_4$ ,  ${}^5G_5$ ,  ${}^5L_{10}$  et  ${}^5G_6+{}^5D_3$  situés respectivement vers 271/282, 302, 316, 324, 338, 349, 357, 367 et 376 nm. Nos positions sont en agrément avec les références [14-15]. D'après le spectre d'excitation, le pic le plus absorbant est à 376 nm attribué à deux niveaux  ${}^5G_6+{}^5D_3$ . Le polyphosphate mono-dopé  $Tb^{3+}$  sera excité à 376 nm.

Parmi les niveaux 4f de l'ion  $Tb^{3+}$ , on distingue le niveau  ${}^5I_J$  situé vers 271 nm. Cette position coïncide avec le niveau  ${}^6I_J$  de l'ion  $Gd^{3+}$ . L'excitation avec cette longueur d'onde permet l'absorption de l'énergie par les deux niveaux quoique celui de l'ion  $Tb^{3+}$  est très peu absorbant.

Le spectre d'émission de  $LaP_3O_9 : Tb^{3+} 6\%$  sous excitation à 376 nm, position des niveaux  ${}^5G_6+{}^5D_3$ , enregistré à la température ambiante entre 420 et 700 nm est présenté par la figure III.8 suivante :



**Figure III.8 :** Spectre d'émission de  $LaP_3O_9 : Tb^{3+} 6\%$  sous excitation à 376 nm (les niveaux  ${}^5G_6+{}^5D_3$ ) en utilisant un filtre 399, T = 300K.

Le spectre est constitué de plusieurs raies situées vers 433, 454, 468, 487, 544, 581 et 621 nm attribuées respectivement aux transitions électroniques  $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ ,  $^5D_3 \rightarrow ^7F_3$ ,  $^5D_3 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  et  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ . Nos positions sont en accord avec les références [3,15]. L'émission visible du  $Tb^{3+}$  est issue des deux niveaux  $^5D_3$  et  $^5D_4$  vers les niveaux fondamentaux  $^7F_J$ . Toutes les raies sont de faible intensité par rapport à l'émission principale issue de la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  qui se situe dans le vert à 544 nm, c'est la plus intense. Cette fluorescence d'intensité considérable est importante pour les applications en éclairage et visualisation.

Le tableau III.3 suivant rassemble les propriétés des transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  de l'ion  $Tb^{3+}$ , les couleurs se réfèrent à l'annexe A.

**Tableau III.3 :** La nature et la couleur des transitions  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  de l'ion  $Tb^{3+}$  dans  $LaP_3O_9$ .

Transition	Nature	$\Delta J$	Couleur
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (487 nm)	Transition dipolaire électrique (T.D.E)	2	Bleu-vert
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm)	Transition dipolaire magnétique (T.D.M)	1	Vert-jaune
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (581 nm)	Transition dipolaire magnétique (T.D.M)	0	Jaune-Orangé
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (621nm)	Transition dipolaire magnétique (T.D.M)	-1	Rouge-Orangé

### III.3.4. $\text{LaP}_3\text{O}_9$ : $\text{Gd}^{3+}$ 3mol%, $\text{Tb}^{3+}$ 6mol%

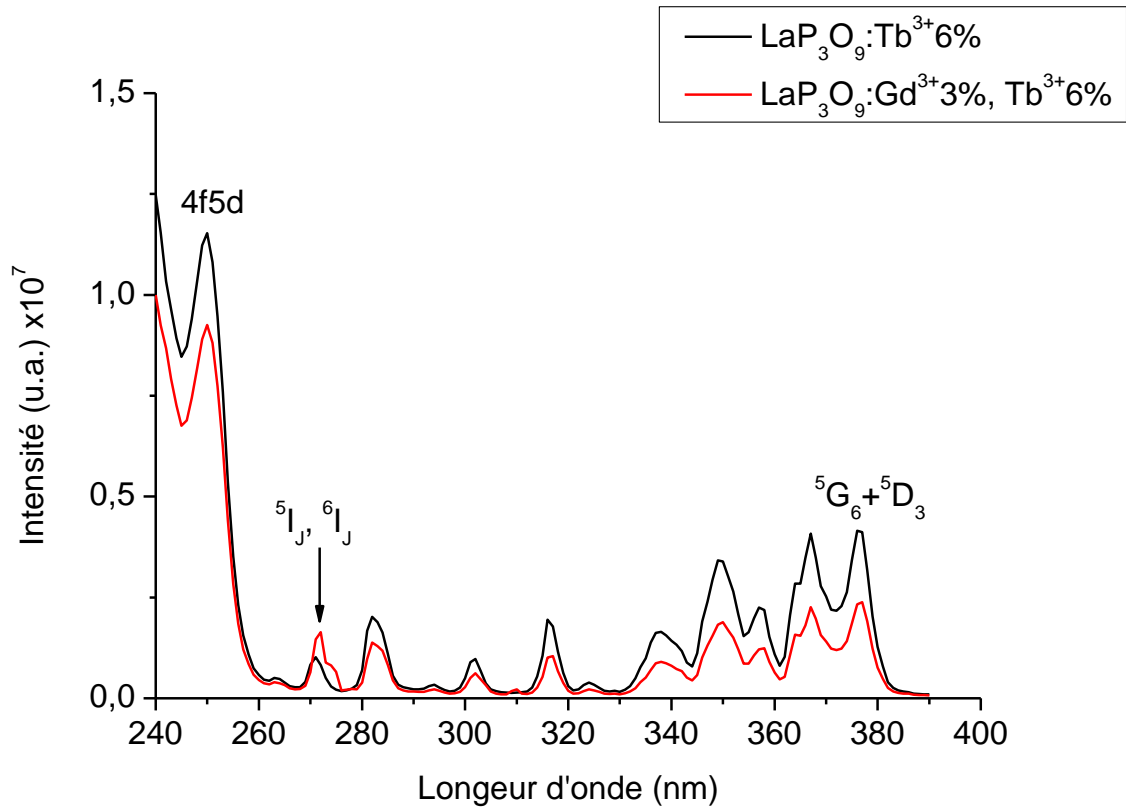
D'après la littérature [16], il ya plusieurs méthodes pour démontrer le transfert d'énergie entre les ions  $\text{Ln}^{3+}$ , notre méthode consiste à mesurer les spectres suivants :

1. Les spectres d'excitation des matrices mono-dopée A et co-dopées S et A pour voir l'émission principale de l'ion A,
2. Les spectres d'émission de ces matrices sous excitation dans un niveau bien déterminé de l'ion S (le plus absorbant, ...)
3. Et les déclin de fluorescence de S et S+A sous excitation dans ce dernier niveau.

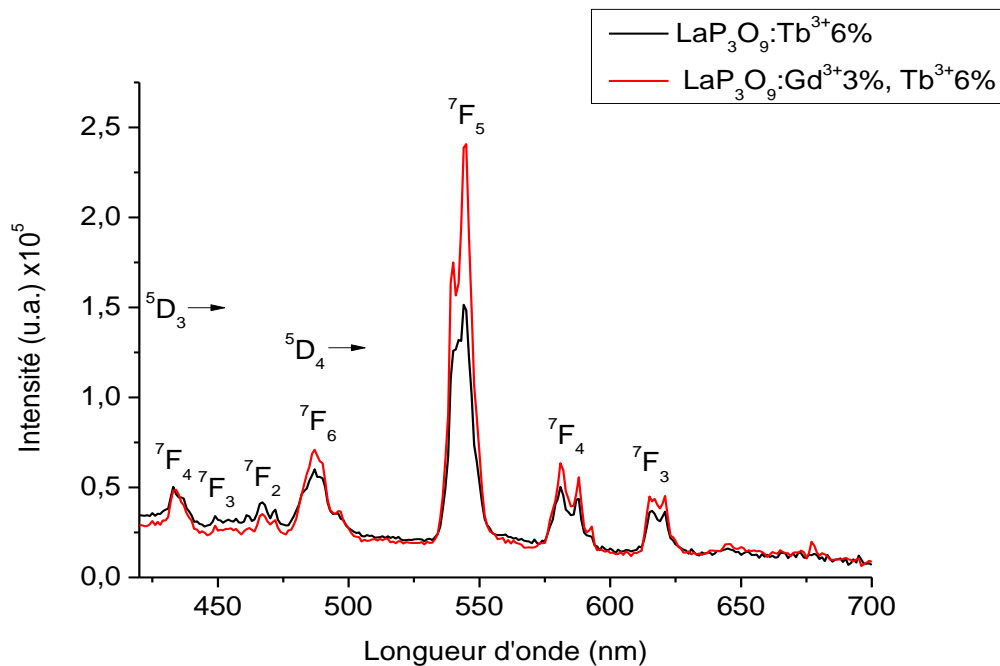
La figure III.9 représente une comparaison entre les spectres d'excitation de  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$  6% et  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Gd}^{3+}$  3%,  $\text{Tb}^{3+}$  6% pour voir l'émission principale de  $\text{Tb}^{3+}$  à 544 nm. Les deux spectres sont mesurés avec les mêmes conditions expérimentales. Ils sont semblables mais la différence consiste seulement à l'intensité de la bande 4f5d et les niveaux 4f. Nous avons dit précédemment que les deux niveaux  $^5\text{I}_J$  et  $^6\text{I}_J$  ont la même position vers 271 nm. L'accroissement du pic correspond (indiqué par une flèche sur la figure) peut être expliquée par l'apparition du niveau  $^6\text{I}_J$  de  $\text{Gd}^{3+}$ , ce qui signifie le transfert d'énergie  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ .

La figure III.10 représente les spectres d'émission de  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$  6% et  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Gd}^{3+}$  3%,  $\text{Tb}^{3+}$  6% sous excitation à 271 nm. Il est clair que l'intensité de la fluorescence du terbium augmente dans la matrice co-dopée en particulier l'émission verte à 544 nm. Ceci est une indication du transfert d'énergie de  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ . En parallèle, il y a une diminution de la fluorescence UV de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  sous excitation de la même longueur d'onde comme le montre la figure III.11. Donc, une partie d'énergie d'excitation est transféré du  $\text{Gd}^{3+}$  au  $\text{Tb}^{3+}$ . L'accroissement de la fluorescence verte est optimal pour les applications envisagées.

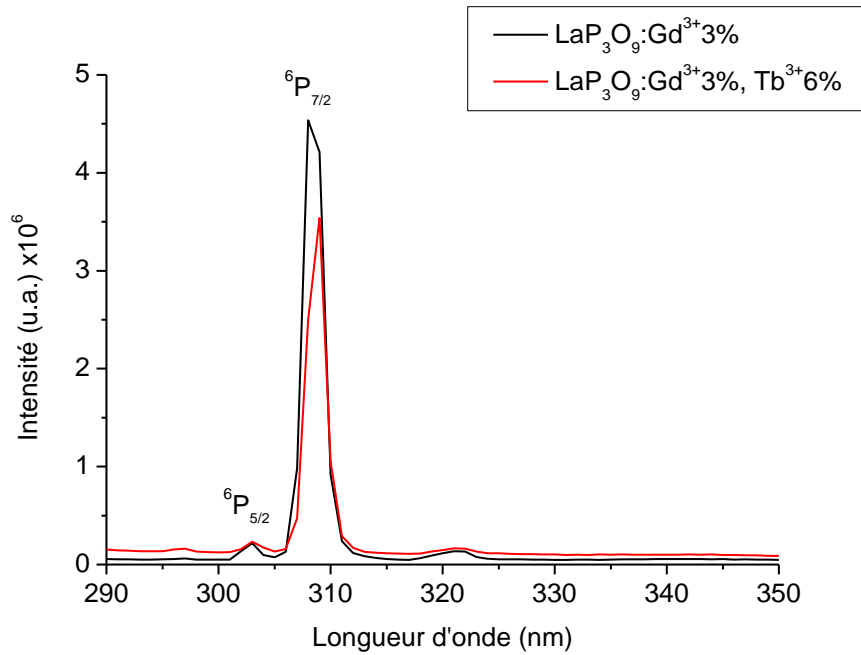
On note que les déclin de fluorescence, qui ne sont pas mesurés dans ce travail, contribuent à la démonstration du transfert d'énergie.



**Figure III.9 :** Spectres d'excitation de  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}6\%$  et  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Gd}^{3+}3\%, \text{Tb}^{3+}6\%$  pour voir l'émission à 544 nm en utilisant un filtre 399, T = 300 K.



**Figure III.10 :** Spectre d'émission de  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}6\%$  et  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Gd}^{3+}3\%, \text{Tb}^{3+}26\%$  sous excitation à 271 nm en utilisant un filtre 399, T = 300K.



**Figure III.11** : Spectre d'émission de  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Gd}^{3+}3\%$  et  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Gd}^{3+}3\%, \text{Tb}^{3+}6\%$  sous excitation à 271 nm, sans filtre,  $T = 300\text{K}$ .

Il existe une résonance entre les deux niveaux  ${}^6\text{P}_{7/2}$  et  ${}^5\text{D}_0$  qui échangent l'énergie situés respectivement vers  $32467.53$  et  $31645.57 \text{ cm}^{-1}$  (presque la même position) c'est pourquoi ce transfert d'énergie est du type non-radiatif résonant. Il suit le chemin suivant :

1. Excitation de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  à 271 nm (la transition  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$ ),
2. Relaxation vibrationnelle mène au peuplement du niveau  ${}^6\text{P}_J$ ,
3. Transfert d'énergie non-radiatif résonant  $\text{Gd}^{3+} : {}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow \text{Tb}^{3+} : {}^5\text{D}_0$ ,
4. Emission de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  dans l'UV correspondante aux transitions  ${}^6\text{P}_{7/2, 5/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  en parallèle avec l'émission de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans le VIS correspondante aux transitions:  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  et  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ .

Ces étapes (1, 2, 3 et 4) sont illustrées dans la figure III.12 suivante :

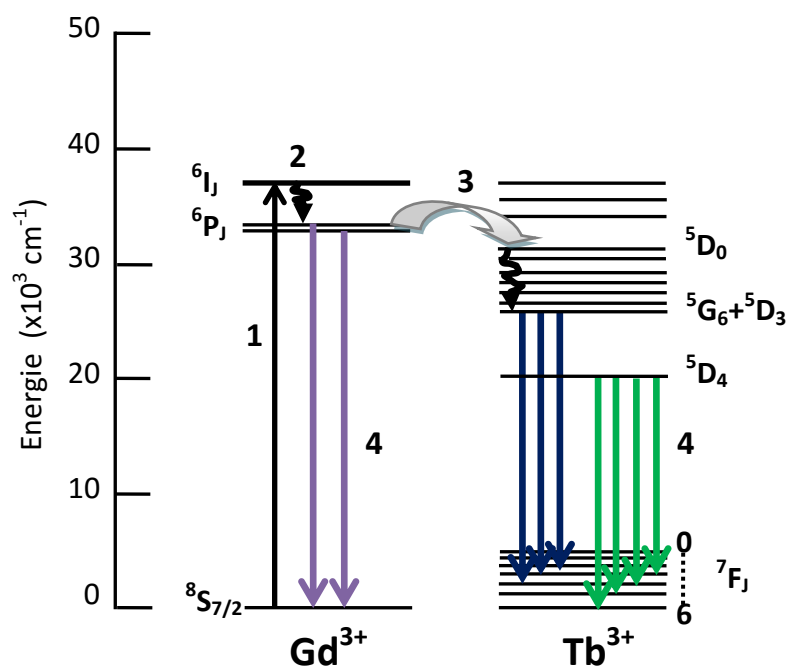


Figure III.12 : Diagramme des niveaux d'énergie de  $Gd^{3+}$  et  $Tb^{3+}$  dans  $LaP_3O_9$ .

### Bibliographie du chapitre III

- [1] Michel Dalibart, Laurent Servant, « Spectroscopie dans l'infrarouge », Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, pp. P 2845 1-P2845 26.
- [2] A. Mbarek, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II-France et Université de Sfax-Tunisie, 2009.
- [3] H. Bouden, I. Laidi, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2019.
- [4] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [5] A. Durif, « Cristal chemistry of condensed phosphates », Plenum Press, New York, 1995.
- [6] E. Mihoubi, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2014.
- [7] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, *Optical Materials* 31 (2009) 678–684.
- [8] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, *J. Lumin* 130, 1774–1783, 2010.
- [9] A. Jouini, thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1, France, 2004.
- [10] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, *Progress in Materials Science* 55, 353–427, 2010.
- [11] S.K. Omanwar, S.R. Jaiswal, N.S. Sawala et al., *Materials Discovery* 7 (2017) 15–20.
- [12] C.R. Kesavulu, Anielle Christine Almeida Silva, M.R.Dousti et al., *J. Lumin*, 165 (2015) 77-84.
- [13] J.F.M.dosSantos, I.A.A.Terra, N.G.C.Astrath, et al., *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 053102.
- [14] Yu-Chun Li, Yen-Hwei Chang, Yee-Shin Chang, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 10682-10688
- [15] Z. Yahiaouia, M.A. Hassairia, M. Dammak, et al. *J. Lumin*, 194 (2018) 96-101.
- [16] S. Hachani, L. Guerbous, *Journal of fluorescence*, 2019, vol. 29, no 3, p. 665-672.



## Conclusion générale

- Le but de notre travail de mémoire est l'élaboration, la caractérisation et l'étude de la photoluminescence de  $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  mono-dopés et co-dopés par les ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  avec différentes concentrations.
- La méthode d'élaboration utilisée est la méthode de calcination des ultraphosphates. Elle consiste à calciner les poudres des ultraphosphates à  $900^\circ\text{C}$  durant 5h. Ces derniers sont élaborés sous forme de monocristaux par la méthode de Flux ( $450^\circ\text{C}$ , 3 jours).
- La caractérisation par FTIR montre que nos poudres ont la structure des polyphosphates  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  avec une phase minoritaire d'ultraphosphates  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ .
- Le spectre d'excitation de l'échantillon  $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+}$  3mol% enregistré à la température ambiante entre 240 nm - 290 nm, nous a permis d'indexer les niveaux d'énergie 4f de l'ions  $\text{Gd}^{3+}$ . L'émission de cet ion, correspondante aux transitions  ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  ( $J = 7/2, 5/2$ ) sous excitation du niveau  ${}^6\text{I}_J$  à 271 nm, se situe dans l'UV avec une raie principale à 308 nm correspondante à la transition  ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ .
- Le spectre d'excitation de l'échantillon  $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}^{3+}$  6mol% enregistré à la température ambiante entre 240 nm - 400 nm, nous a permis d'indexer les niveaux d'énergie 4f de l'ions  $\text{Tb}^{3+}$  et la position de la transition  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ . L'émission de cet ion, correspondante aux transitions  ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 2, 3, 4$ ) et  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 3, 4, 5, 6$ ) sous excitation des niveaux  ${}^5\text{G}_6 + {}^5\text{D}_3$  à 376 nm, est enregistrée dans le Vis avec une raie principale dans le vert à 544 nm correspondante à la transition  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ .
- Le transfert d'énergie non-radiatif résonant  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  a été démontré par la méthode suivante :

- a) La comparaison entre les spectres d'excitation des  $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}^{3+6\%}$  et  $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+3\%}, \text{Tb}^{3+6\%}$  pour voir l'émission à 544 nm.
- b) La comparaison entre les spectres d'émission de ces deux échantillons sous excitation du niveau  ${}^6\text{I}_7$  à 271 nm.
- c) La comparaison entre les spectres d'émission des  $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+3\%}$  et  $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+3\%}, \text{Tb}^{3+6\%}$  sous excitation du niveau  ${}^6\text{I}_7$  à 271 nm.
- L'ajout de l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  accroît la fluorescence verte de  $\text{Tb}^{3+}$ , l'échantillon  $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+3\%}, \text{Tb}^{3+6\%}$  peut être utilisé comme phosphore vert pour les PDP et les lampes fluorescentes propres.

# Annexe A

## 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 A1** : Intervalle de longueur d'onde du spectre visible\*.

\* [https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectre\\_visible](https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectre_visible).

## Élaboration, Caractérisation et Photoluminescence de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$

### Résumé :

Ce travail s'inscrit dans la cadre de recherche de nouveaux quantum cutting phosphores pour l'éclairage et la visualisation. Il est consacré à l'étude des propriétés de photoluminescence de  $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+} 3 \text{ mol\%}, \text{Tb}^{3+} 6 \text{ mol\%}$ . L'élaboration des polyphosphates est effectuée par la méthode de calcination des ultraphosphates. Les ultraphosphates sont élaborés par la méthode de Flux ( $450^\circ\text{C}$ , 3J) ensuite calcinés à  $900^\circ\text{C}$  durant 5h. La caractérisation par FTIR montre que nos poudres ont la structure des polyphosphates  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  avec une phase minoritaire de  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ . Les niveaux d'énergie 4f des ions  $\text{Gd}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  et la position de la transition  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$  de  $\text{Tb}^{3+}$  ont été indexés. La fluorescence de ces ions dopants correspondantes aux transitions  ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  ( $J = 5/2, 7/2$ ) et  ${}^5\text{D}_{3,4} \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 2, 3, 4, 5, 6$ ), a été détectée respectivement dans l'UV et le visible. Le transfert d'énergie non-radiatif résonant  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  a été démontré et mène à l'accroissement de la fluorescence verte à 544 nm.  $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+} 3\%, \text{Tb}^{3+} 6\%$  peut être utilisé comme phosphore vert pour les PDP et les lampes fluorescentes propres.

**Mots-Clés :** Polyphosphate ;  $\text{Gd}^{3+}$  ;  $\text{Tb}^{3+}$  ; Réaction de décomposition ; Photoluminescence ; Transfert d'énergie.

## Elaboration, Characterization and Photoluminescence of $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$

### Abstract :

This work is part of the search of new quantum cutting phosphors for lighting and visualization. It deals with  $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+} 3 \text{ mol\%}, \text{Tb}^{3+} 6 \text{ mol\%}$  photoluminescence properties study. Polyphosphates are elaborated by ultraphosphate calcination method. Ultraphosphate crystals are prepared by the Flux method ( $450^\circ\text{C}$ , 3d) then calcined at  $900^\circ\text{C}$  for 5h. The FTIR characterization shows that our powders have  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  polyphosphates structure with a minority phase of  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ .  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  4f energy levels and  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$   $\text{Tb}^{3+}$  transition have been indexed. Doping ions fluorescence corresponding to  ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$  ( $J = 5/2, 7/2$ ) and  ${}^5\text{D}_{3,4} \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 2, 3, 4, 5, 6$ ) transitions was detected respectively in the UV and Visible. Resonant non-radiative energy transfer  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$  has been demonstrated and leads to increased green fluorescence at 544 nm.  $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+} 3\%, \text{Tb}^{3+} 6\%$  can be used as green phosphor for PDPs and Hg-free fluorescent lamps.

**Key words :** Polyphosphate ;  $\text{Gd}^{3+}$  ;  $\text{Tb}^{3+}$  ; Decomposition Reaction ; Photoluminescence ; Energy Transfer.