



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique des Matériaux

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Nouara TAFFA et Madjda SOUKEUR

Le : 24-06-2021

Synthèse, Caractérisation et Photoluminescence de $\text{LaPO}_4:\text{Gd}^{3+}$, Tb^{3+}

Jury :

M.	Boukhmis Boudaira	MCB	Université Med Khider-Biskra	Président
Melle	Souad Hachani	MCB	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
M.	Med Toufik Soltani	Pr	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2020-2021

Dédicace

Louange à Allah seul et que la paix et le salut d'Allah soient sur Mohammed le Message d'Allah, sa famille et ses compagnons

Louange à Allah qui m'a aidé pour conclure cette étape dans mon parcours d'études avec ce mémoire, je dédie ce fruit d'effort et du succès à mes chers parents que dieu les garde et les bénisse

A toute ma chère famille qui m'a supporté et le fait toujours : mes frères, mes sœurs ainsi que mes amies d'études qui ont partagé tous les moments avec moi, que dieu les protège tous

A toutes les personnes qui ont marqué ma vie, à tous ceux que mon cœur chérira pour toujours, je vous dédie ce modeste travail et je prie Dieu tout-puissant de nous assurer le succès

Remerciements

Avant tout, El hamdou Li « Allah », le tout puissant et le miséricordieux pour la patience qu'il m'a attribuée, que dieu soit loué pour l'aide qu'il m'a fournie afin d'achever mes études et pour m'avoir guidé dans le droit chemin dans ma vie.

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 Foufik Soltani Directeur du LPPNM.

Nous adressons nos sincères remerciements et notre appréciation chaleureuse à notre encadreur Mademoiselle Souad Hachani, Maître 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 : Messieurs Boukhmis Boudaira et Mohamed Foufik Soltani qui ont bien voulu évaluer ce travail.

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

Table des matières

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

Chapitre I : Étude bibliographiques

I.1. Le spectre électromagnétique	1
I.2. Le quantum cutting et le rendement quantique supérieur à 1	5
I.3. La luminescence.....	5
I.4. Les luminophores.....	7
I.5. Les ions lanthanides	8
I.5.1. Définition.....	8
I.5.2. Applications	10
I.5.2.a. Les lampes fluorescentes	10
I.5.2.b. Les écrans à plasma.....	12
I.5.3. Spectroscopie	13
I.6. Les interaction entre les ions lanthanides	18
I.6.1. Le transfert d'énergie	18
I.6.2. La relaxation croisée	20
I.7. Choix dopants/matrice	22
I.7.1. Choix des dopants (Gd^{3+} , Tb^{3+}).....	22
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.8.2. Spectroscopie de l'ion Tb^{3+}	26
I.9. Caractéristiques structurales de $LaPO_4$	28
Références bibliographiques	31

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Élaboration des mono phosphates	33
II.1.1. Produit de base	33
II.1.2. Méthode de Flux.....	33
II.1.3. Méthode de calcination des ultraphosphates	37
II.2. Caractérisations structurales	38
II. 2. 1. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)	38
II.3. Spectroscopie de Photoluminescence	42
II.3.1. Principe.....	42
II.3.2. Description du spectromètre	43
II.3.3. Spectres d'excitation et d'émission	45
II.3.3.a. Spectre d'excitation	45
II.3.3.b. Spectre d'émission.....	46
Références bibliographiques	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 mono phosphates de Lanthane	52
III.2.1. Travaux antérieurs	52
III.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge	52

III.3. Étude de la Photoluminescence.....	58
III.3.1. Travaux antérieurs	58
III.3.2. LaPO ₄ : Gd ³⁺ 3 mol%	58
III.3.3. LaPO ₄ : Tb ³⁺ 6 mol%.....	60
III.3.4. LaPO ₄ : Gd ³⁺ 3 mol%, Tb ³⁺ 6 mol%	63
Références bibliographiques	68
Conclusion générale	69
Annexe A	71
Résumé.....	72

Table des figures

I.1 : Spectre électromagnétique	4
I.2 : Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski	7
I.3 : Les couleurs résultantes de l'émission de $\text{LaPO}_4 : \text{Ln}$	8
I.4 : Position des Ln dans le tableau Périodique	9
I.5 : 150 ans d'histoire de TR. Les compositions complexes	9
I.6 : Principe de fonctionnement d'un tube fluorescent.....	11
I.7: Vue en coupe d'un écran plasma.....	12
I.8: La configuration électronique des TR	13
I.9 : Niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$	14
I.10 : Diagramme des niveaux d'énergie partiel des ions Ln^{3+}	15
I.11 : Modèle des courbes de configuration, sans décalage	16
I.12 : Modèle des courbes de configuration, dans le cas d'un décalage	17
I.13 : Schéma des différents types de transferts d'énergie	19
I.14 : La relaxation croisée	21
I.15 : Diagrammes des niveaux d'énergie de la paire d'ions ($\text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$)	22
I.16: Les niveaux d'énergie de l'ion Gd^{3+}	24
I.17 : Les niveaux d'énergie de l'ion Tb^{3+}	28
I.18 : Structure cristallographique de la monazite TRPO_4	29
Références bibliographiques	31
II.1 : Méthode de Flux.....	34
II.2: Balance KERN ABS 220-4N	34

II.3: Four Nabertherm L 3/12/B 170	35
II.4 : Étuve HERAUS.....	36
I.5 : Préparation des poudres ultra phosphates	36
II.6 : Exemple de formation des ultraphosphates de Nd	37
II.7 : Spectromètre Perkin Elmer FTIR Spectrum Two	40
II.8 : Principe de la transmission.....	40
II.9 : Principe de fonctionnement d'un Spectromètre FTIR	41
II.10 : Mise en place de l'échantillon.....	42
II.11 : Spectrofluoromètre FluoroMax-4	43
II.12 : Schéma optique du FluoroMax-4	44
II.13 : (a) Porte échantillon, (b) Filtres optiques de type J1939 Cut-On.....	45
Références bibliographiques	47
III.1 : Les modes d'élongation symétrique.....	48
III.2 : Les modes de déformation	49
III.3 : Spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopé et co-dopé par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+}	50
III.4: Les vibrations caractéristiques des tétraèdres PO_4^{3-}	54
III.5 : Évolution thermique des spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopés et co-dopés	55
III.6 : Spectres FTIR de LaPO_4 mono-dopés et co-dopés par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+}	56
III.7 : Spectre d'excitation de $\text{LaPO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 3%	59
III.8 : Spectre d'émission de $\text{LaPO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 3%	60
III.9 : Spectre d'excitation de $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 6%	61
III.10 : Spectre d'émission de $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 6%	62
III.11 : Spectres d'excitation de $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 6% et $\text{LaPO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 3%, Tb^{3+} 6%	64
III.12 : Spectres d'émission de $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 6% et $\text{LaPO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 3%, Tb^{3+} 6%	65
III.13 : Spectre d'émission de $\text{LaPO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 3% et $\text{LaPO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 3%, Tb^{3+} 6%	66
III.14 : Diagramme des niveaux d'énergie de Gd^{3+} et Tb^{3+} dans LaPO_4	67

Liste des tableaux

I.1 : Différents types de la luminescence	6
I.2 : Domaines d'application des luminophores	10
I.3 : Règles de sélection pour les transitions f-f	17
I.4 : Les niveaux d'énergie de l'ion Gd^{3+} * niveaux émetteurs	25
I.5 : Les propriétés électroniques des ions Gd^{3+} et Tb^{3+}	26
I.6 : Les caractéristiques de la transition principale des ions Gd^{3+} et Tb^{3+}	26
I.7 : Les niveaux d'énergie des l'ion terbium.....	27
I.8 : Les paramètres de maille des $LaPO_4$	29
I.9 : Les caractéristiques structurales de $LaPO_4$	30
II.1 : Produits de base	33
III.1 : Les modes de vibrations caractéristiques de $LaP_5O_{14} : Gd^{3+}3\%$	51
III.2 : Bandes de vibration de l'anion PO_4^{3-} et leur désignations	53
III.3 : Les bandes d'absorption IR et leur attributions dans $LaPO_4 : Gd^{3+}3\%$	57
III.4 : Les niveaux d'énergie de l'ion Tb^{3+} dans $LaPO_4$	61
III.5 : La nature et la couleur des transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ de l'ion Tb^{3+} dans $LaPO_4$	63

Introduction générale

Au cours des dernières années, les ions terres rares sont devenus une révolution technologique et industrielle, en raison de leurs propriétés optiques. Leurs applications les plus importantes sont l'éclairage fluorescent et les écrans de visualisations [1].

Deux des applications les plus importantes dans lesquelles la fluorescence des ions terres rares est utilisée sont l'éclairage fluorescent et les écrans de visualisations (ordinateurs, télévision, les panneaux à plasma PDP, ...). Dans ces deux cas les luminophores sont utilisés pour convertir une radiation dans le VUV (Vacuum Ultraviolet, $\lambda < 200$ nm) en lumière Visible. En ce qui concerne le domaine de l'éclairage, de nombreuses études sont menées [2-5] dans le but de supprimer le mercure 'nocif pour l'environnement' [6] utilisé comme source de photons UV (254 nm) et le remplacer par un autre gaz rare comme le xénon. Le domaine d'émission de ce gaz rare se situe dans le VUV. L'importance de ce gaz rare consiste aussi en son utilisation dans les PDPs et PDPs tridimensionnelle (3D) qui est une technologie récente. Le remplacement du mercure par le Xe nécessite donc le changement du luminophore qui réalise la conversion UV/Vis en un nouveau luminophore pour la conversion VUV/Vis d'une part, et d'autre part augmenter le rendement énergétique de la décharge dans le xénon qui est plus faible que celui de la décharge dans les vapeurs de Hg. Donc il faut chercher des nouveaux luminophores pour la conversion VUV/Vis à rendement quantique supérieur à 100% en appliquant le 'quantum cutting, QC' [7].

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans le cadre de recherche de nouveaux luminophores verts à rendement quantique supérieur à 100% sous excitation VUV pour les lampes fluorescentes sans mercure, les PDPs et PDPs-3D. Il est consacré à la synthèse et l'étude des propriétés de photoluminescence de $\text{LaPO}_4 : \text{Gd}^{3+} 3\text{mol}\%$, $\text{Tb}^{3+} 6\text{mol}\%$. Cette étude spectroscopique dans l'UV-Vis consiste aussi à prouver le transfert d'énergie $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$. Le choix des ions est basé sur la fluorescence verte de l'ion terbium trivalent [7-8] et la sélection de LaPO_4 [9] est liée à ses propriétés suivantes :

* La stabilité thermique jusqu'à 1200°C,

- * La largeur de bande interdite,
- * La structure cristallographique des monazites LnPO_4 ,
- * L'absorption dans le VUV.

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

***Le premier chapitre "Étude bibliographique"** : concerne la bibliographie consultée sur les définitions de base des terres rares, la spectroscopie, les applications, le choix de la matrice et des dopants et les caractéristiques structurales des monophosphates LaPO_4 .

***Le deuxième chapitre "Techniques expérimentales"**: concerne le travail expérimental réalisé : l'élaboration des échantillons, la description des dispositifs expérimentaux de caractérisation et de la photoluminescence.

***Le troisième chapitre "Résultats et Discussions"** : est consacré aux discussions des mesures expérimentales.

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

Références bibliographiques

- [1] H. Bouden, I. Laidi, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2019.
- [2] R.T. Wegh, PhD thesis, University Utrecht, 1999.
- [3] L. Beauzamy, thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, France, 2007.
- [4] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [5] Aïcha MBAREK, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, France et Université de Sfax, Tunisie, 2009.
- [6] Communiqué du Syndicat de l’Eclairage: « Les lampes à décharge et l’environnement », 2nde édition, Novembre 1997.
- [7] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, Progress in Materials Science 55, 353–427, 2010.
- [8] S.K. Omanwar, S.R. Jaiswal, N.S. Sawala et al., Materials Discovery 7 (2017) 15–20.
- [9] R. Bessais, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2016.

Chapitre 9
Étude bibliographique

I.1. Le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique est l'ensemble des rayonnements électromagnétiques classés par fréquence, longueur d'onde ou énergie. Le spectre électromagnétique s'étend théoriquement de zéro à l'infini de façon continue et il est divisé en plusieurs grandes classes de rayonnement [1] comme le montre la figure I.1. Parmi ces classes, on désigne les domaines UV et VIS où les transitions de types électroniques se produisent.

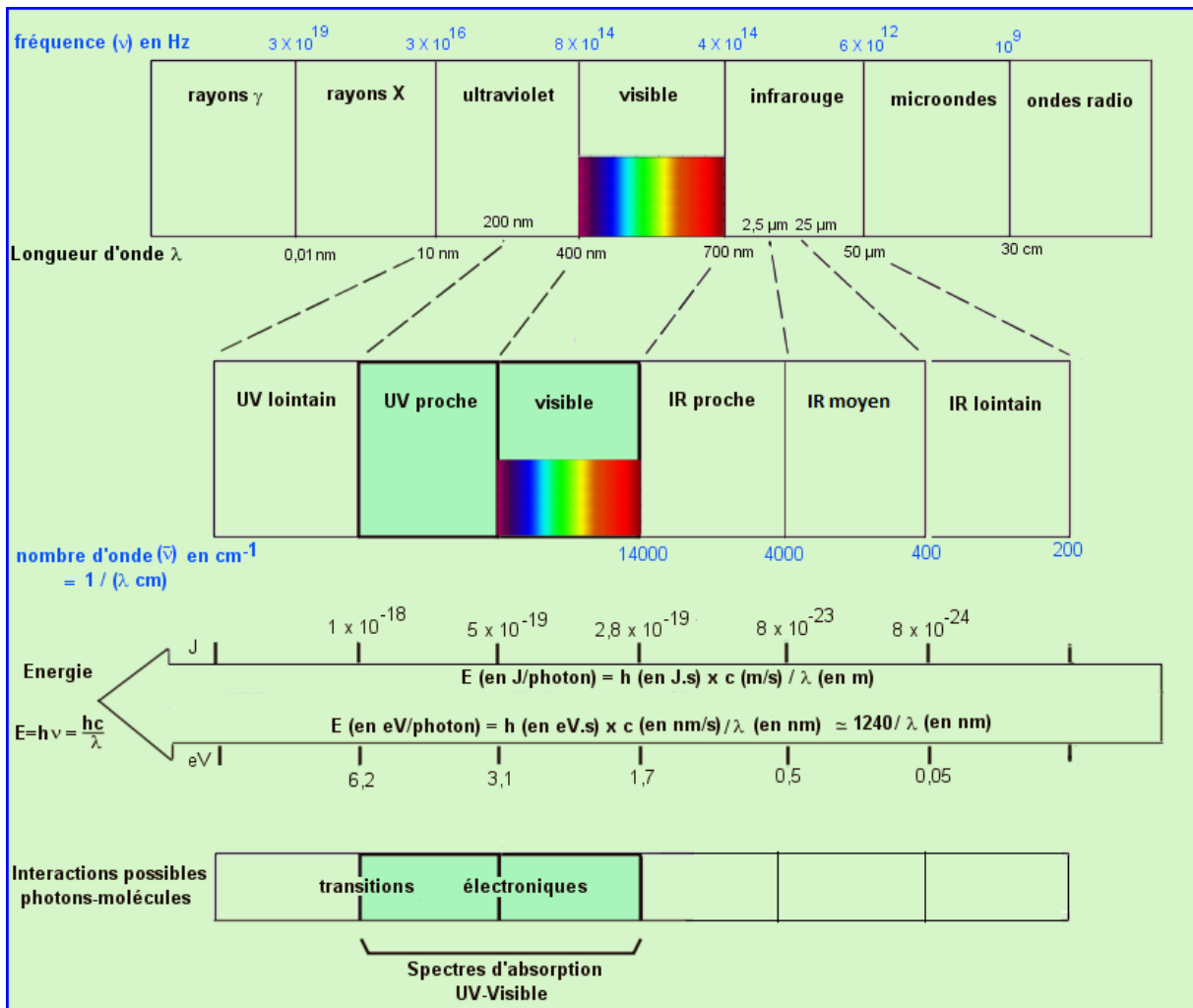


Figure I.1 : Spectre électromagnétique [2].

- Le rayonnement ultraviolet (UV) se définit comme la partie du spectre électromagnétique qui se situe entre les rayons X et la lumière visible, entre 100 et 400 nm.

- Le spectre visible (VIS) est la partie du spectre électromagnétique perceptible par l'œil humain, située entre 400 et 700 nm. Il se compose de six couleurs : violet, bleu, vert, jaune, orange et rouge [3].
- Une autre partie, n'est pas présentée sur le spectre électromagnétique appelée VUV (Vacuum Ultra-Violet), se situe à de plus courtes longueurs d'onde ($10 \leq \lambda \leq 200$ nm) donc de plus hautes énergies. Son nom vient du fait que ces radiations électromagnétiques sont absorbées par l'oxygène de l'air et qu'il faut donc travailler sous vide ou sous atmosphère inerte [3].

1.2. Le quantum cutting et le rendement quantique supérieur à 1

La conversion d'un photon absorbé dont l'énergie est située dans l'UV ou le VUV en deux photons émis est appelé 'Quantum Cutting' (QC), c'est à dire un photon d'une grande énergie est coupé « cut » en deux photons moins énergétiques [4]. Ce processus possède trois types de formes:

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

Le QC permet d'avoir un rendement quantique supérieur à 100%, ce rendement est défini par la relation suivante [3] :

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

1.3. La luminescence

La luminescence est l'émission des rayonnements électromagnétiques UV, Vis ou IR après l'excitation avec différents rayonnements sauf thermique. 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^{ème} 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 fabriquer par Vincenzo Cascariolo, le matériau fut désigner sous le nom « phosphore de Bologne », il s’agissait de sulfure de baryum. Peu de temps après d’autres Alchimistes étudièrent ce phénomènes d’émission de lumière, et Fortunio Liceti, en 1640, publia le concept d’émission de lumière qui ne soit pas d’origine purement thermique. 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. [3-4].

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 [4-5]. Elle peut être provoquée de différentes façons, le tableau I.1 indique chaque mode d’excitation et son phénomène correspondant.

Tableau I.1 : Déférénts types de la luminescence [6].

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

Le processus de luminescence se décompose toujours au minimum en deux phases : l'excitation du système électronique et sa désexcitation pendant laquelle l'émission lumineuse se produit. L'excitation et l'émission sont cependant séparées par des phases intermédiaires dont le mécanisme permet de distinguer deux types d'émission lumineuse : la fluorescence et la phosphorescence. Généralement, dans le cas de la fluorescence l'émission suit l'excitation d'un temps très court (durée de vie de l'ordre de 10^{-8} s) alors que pour la phosphorescence, ce temps peut varier de la fraction de seconde à plusieurs jours ! [7] Le mécanisme de la fluorescence et la phosphorescence est représenté par la figure I.2 suivante :

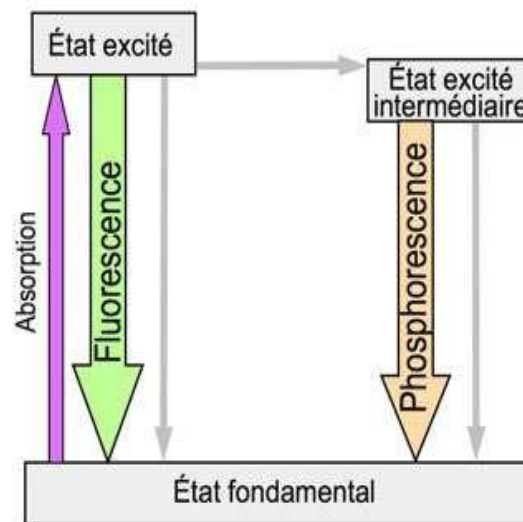


Figure I.2 : Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski montrant la différence entre fluorescence et phosphorescence. Les flèches grises représentent des transitions non radiatives [8].

1.4. Les luminophores

Les luminophores (que l'on appelle aussi phosphores, par analogie à la terminologie anglo-saxonne) sont des matériaux qui possèdent comme principale propriété d'absorber de l'énergie fournie par une source excitatrice (qui peut être de différente nature : champ électrique, photons, ...) et de la restituer sous forme d'énergie lumineuse. Ce sont donc des matériaux qui exposent la luminescence (figure I.3). Les matériaux présentant le phénomène de photoluminescence sont composés d'une matrice hôte qui peut être de nature chimique diverse (oxydes, sulfures, nitrures, etc.) et d'ions dopants (généralement des terres rares :

Ce³⁺, Eu²⁺, Tb³⁺, ... ou des métaux de transition : Mn²⁺, Cr³⁺, ...) incorporés dans cette matrice durant la synthèse. Le choix du couple matrice hôte / ions dopants va conditionner les propriétés optiques du matériau [9].

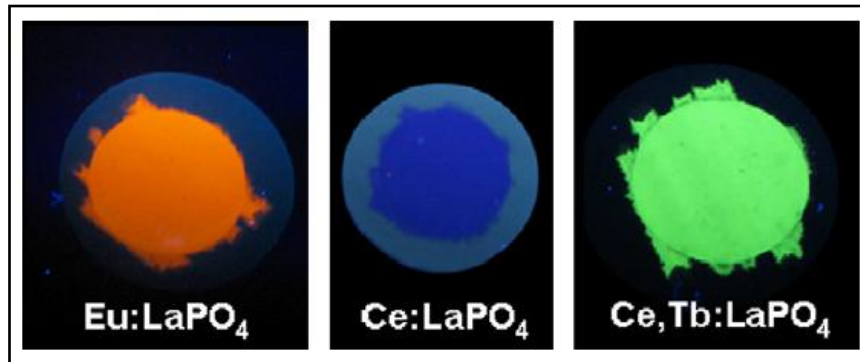


Figure I.3 : Les couleurs résultantes de l'émission de LaPO₄ : Ln [10].

1.5. Les ions lanthanides

1.5.1. Définition

Les éléments chimiques du tableau périodique qui possèdent un nombre atomique situé entre 57 (La) et 71 (Lu) sont appelés 'Terres Rares' (TR) ou 'Lanthanides' (Ln). Le Scandium (Z = 21) et l'Yttrium (Z = 39) sont regroupés avec les Ln car ils ont des propriétés voisines [4,10], les Ln sont indiqués par la figure I.4.

Leur nom de TR vient du fait qu'on les a découverts à la fin du 18^{ème} siècle et au début du 19^{ème} siècle dans des minerais (d'où le nom de « terres », utilisé à l'époque en français, pour les oxydes) et « rares » indique que ces terres sont difficiles à séparer les unes des autres : « terres rares » signifiait donc « minerais rares ». La découverte débute en 1787, lorsqu'un minéralogiste suédois, Carl Axel Arrhenius, visite Ytterby (Suède) et y découvre un minéral noir qu'il nomme « ytterbite » : un nouvel oxyde est alors identifié qui prendra le nom d'yttria et yttrium pour l'élément qui lui correspond. En 1843, le terbium est identifié, l'appellation terbium, provient de l'endroit, Ytterby. Le gadolinium découvert en 1880 [9], l'origine de son nom est Johann Gadolin [11]. L'organigramme de la figure I.5 présente l'élément TR, l'année de sa découverte et le découvreur.

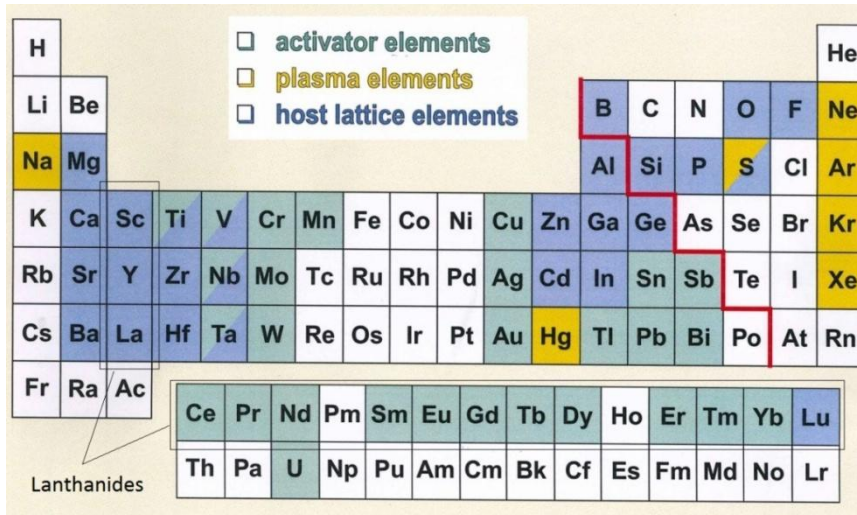


Figure I.4 : Position des Ln dans le tableau Périodique [6].

DISCOVERY OF RARE EARTH ELEMENTS

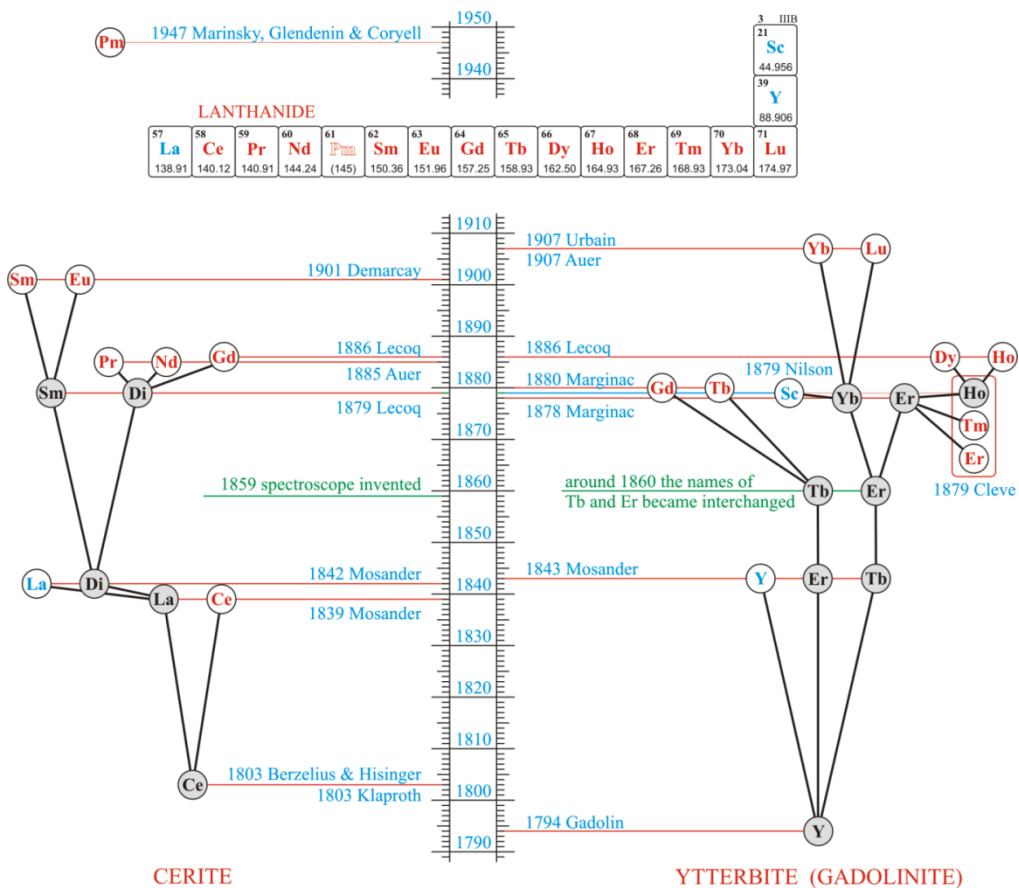


Figure I.5 : 150 ans d'histoire de TR. Les compositions complexes des deux minéraux de départ cerite et gadolinite (ytterbite) sont révélées dans l'organigramme des découvertes des éléments [12].

1.5.2. Applications

L'éclairage fluorescent et les écrans de visualisations sont les deux applications les plus importantes dans lesquelles la fluorescence des ions TR est utilisée. Ces 2 applications nécessitent des luminophores pour convertir une radiation (électrons, RX, VUV ou UV) en lumière visible [4]. Le tableau I.2 regroupe les principales applications des luminophores dans les domaines de l'éclairage et la visualisation.

Tableau I.2 : Domaines d'application des luminophores[13].

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

1.5.2.a. Les lampes fluorescentes

Les lampes fluorescentes font partie des lampes à décharge. Elles fonctionnent par la décharge d'un courant électrique dans une atmosphère gazeuse (figure I.6). Les lampes fluorescentes utilisent de la vapeur de mercure sous basse pression. Lorsqu'on met le tube

sous tension, des électrons sont émis par les deux électrodes de tungstène. Lors de leur trajet au travers du tube, ils entrent en collision avec les atomes de mercure. Il en résulte une libération d'énergie sous forme de rayonnement ultraviolet invisible. Ce rayonnement est absorbé par la couche fluorescente présente sur la face interne du tube et converti en rayonnement visible [14].

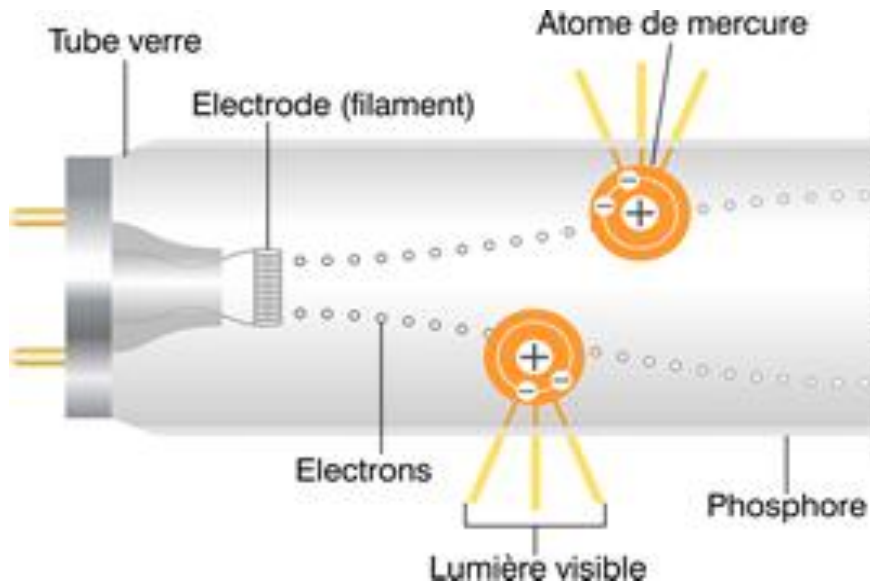


Figure I.6 : Principe de fonctionnement d'un tube fluorescent [14].

Le remplacement du mercure par le gaz noble est nécessaire car le mercure est nocif pour l'environnement. Il faut aussi remplacer la poudre par un luminophore qui absorbe le VUV émis par le xénon, remarquons ici que le rendement de mercure (énergie émise par énergie absorbée) est supérieur à celui de Xe. Trouver des luminophores VUV de rendement supérieur à 100% est utile pour les tubes à xénon [4].

Dans les premiers tubes fluorescents commercialisés, deux phosphores ont été utilisés MgWO_4 (bleu) et $(\text{Zn, Be})_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ (vert et rouge). L'émission résultante du mélange des 2 matériaux est presque la lumière blanche. Le béryllium était toxique, en 1948, le phosphore $(\text{Zn, Be})_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ a été remplacé par le halophosphate $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F, Cl}) : \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$. Sb^{3+} émette la couleur bleue et Mn^{3+} émette la couleur orange. En 1970, une nouvelle génération de phosphores a été développée, ce sont les lampes tricolores qui contiennent trois

phosphores basés sur les ions Ln, émettant dans le rouge, le bleu et le vert aboutissant à la lumière blanche. Ces phosphores sont toujours utilisés, ce sont $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ (bleu), $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10} : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ou $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (vert) et $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ (rouge) [6].

1.5.2.b. Les écrans à plasma

L'industrie électronique a développé beaucoup de concepts pour les écrans plats; un de ces concepts est l'écran à plasma (PDP, plasma display panel) présenté par la figure I.7. Un PDP est constitué de cellules qui contiennent un mélange de gaz rare et de xénon entre deux plaques en verre. Chaque cellule est adressée par une électrode ligne et une électrode colonne, en appliquant une tension, le mélange passe à l'état très excité de plasma. Les phosphores dans les cellules convertit le rayonnement VUV (147 nm, 172 nm) émis par Xe en lumière colorée visible (rouge, vert et bleu). Les trois cellules (une cellule pour chaque couleur primaire) constitue un pixel d'affichage. En modulant la tension appliquée 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 [4,15].

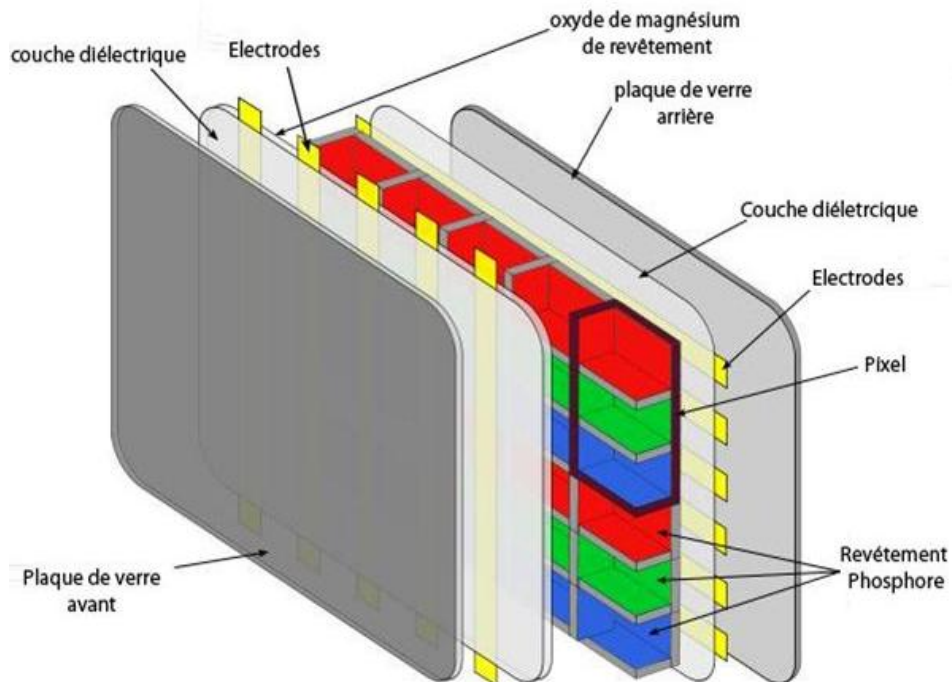


Figure I.7: Vue en coupe d'un écran plasma [14].

À l'heure actuelle, les écrans plasma ont un rendement énergétique très faible, l'autre problème des luminophores des PDPs actuels est leur dégradation progressive sous irradiation VUV. De plus, pour l'instant, l'intérêt se porte sur les PDPs 3D parce qu'ils satisfont les exigences d'affichages tridimensionnelles de haute qualité [14]. Donc il faut trouver de nouveaux luminophores, ayant un fort rendement et très stables sous irradiation VUV. Ceci est possible en utilisant le processus de QC.

1.5.3. Spectroscopie

- **Configuration électronique**

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 ($n = 14$). Les degrés d'oxydation de ces ions sont 2+, 3+, 4+, le plus stable est 3+.

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

Dans le cas des ions trivalents 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 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 [4,16].

• **Niveaux d'énergie et Notations spectroscopiques**

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 quatre perturbations : l'interaction noyau-électron, la répulsion inter-électronique, le couplage spin-orbite et le champ cristallin.

L'interaction noyau-électron : configuration $4f^n$, la répulsion inter-électronique provoque un éclatement des niveaux d'énergie qui conduit aux termes ^{2S+1}L de l'ion libre qui sont dégénères chacun $(2S+1)(2L+1)$ fois, le couplage spin-orbite éclate ces termes en les décomposant en multiplets $^{2S+1}L_J$ (le nombre maximal de sous niveaux est $2S+1$ niveaux $^{2S+1}L_J$ si $S < L$ et $2L+1$ niveaux $^{2S+1}L_J$ si $S > L$) et l'effet du champ cristallin divise ces termes en sous niveaux Stark et peut partiellement ou totalement lever la dégénérescence de chaque multiplet $^{2S+1}L_J$ selon la symétrie du champ cristallin. Si J est entier, il y aura au maximum $2J+1$ sous niveaux Stark, si J est demi- entier, il y aura au plus $J+1/2$ sous niveaux [4,16] (figure I.9).

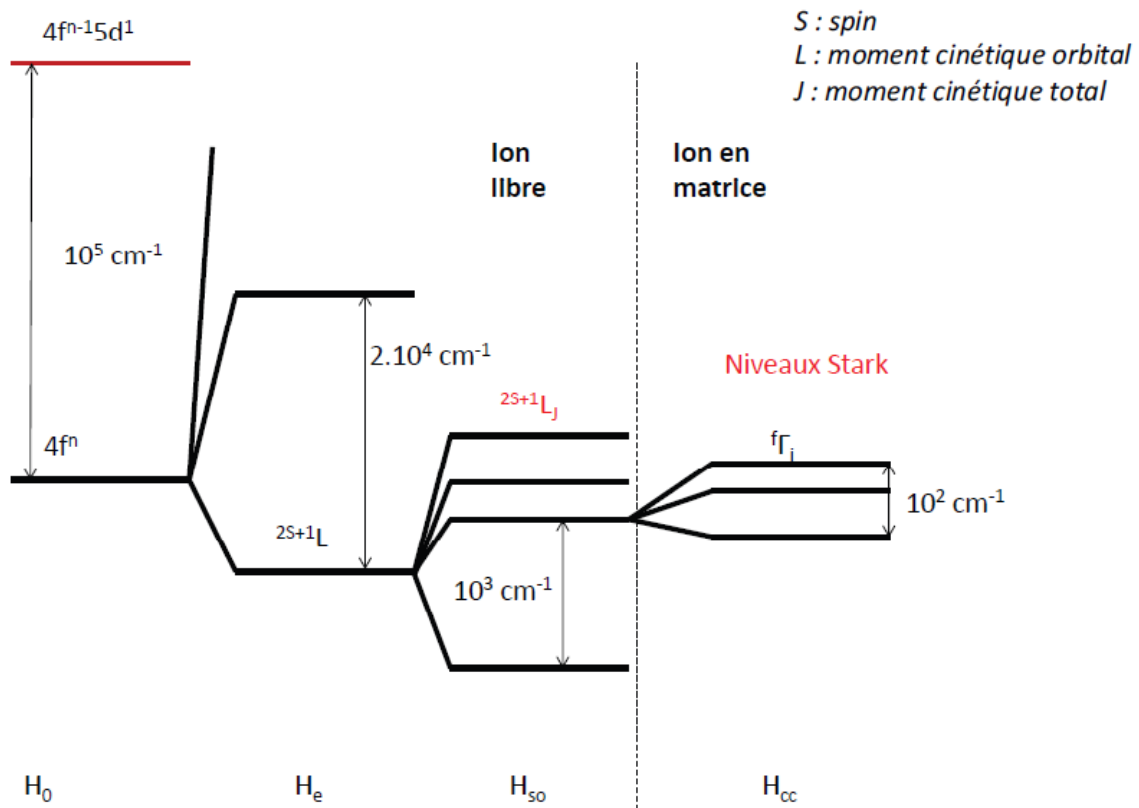


Figure I.9 : Niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ [3].

Dieke et Crosswhite ont observé et déterminé expérimentalement les niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ de tous les Ln^{3+} dans le cristal LaCl_3 . Leur diagramme d'énergie (figure I.10) est devenu une référence [3].

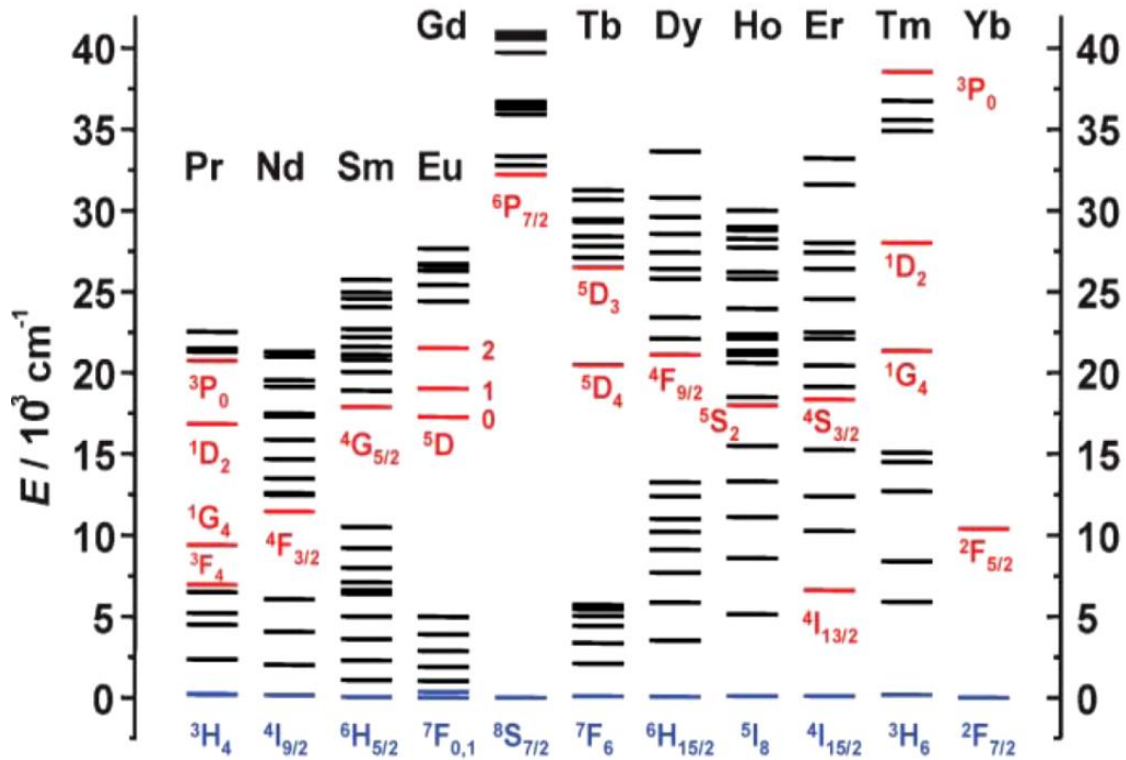


Figure I.10 : Diagramme des niveaux d'énergie partiel des ions Ln^{3+} . Les niveaux émetteurs sont indiqués en rouge et les niveaux fondamentaux en bleu [3].

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

Les transitions intra-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ engendrent des raies fines. Les ions émetteurs à raies fines concernent une grande majorité des ions TR trivalents dont les transitions électroniques à l'origine de la photoluminescence se font entre orbitales internes incomplètes 4f. Ces orbitales 4f possèdent les propriétés d'une couche interne protégée de son environnement extérieur par les couches électroniques pleines $5s^2$ et $5p^6$. En conséquence, l'influence du réseau hôte (interaction due au champ cristallin) sur l'énergie des transitions optiques intra-configurationnelles 4f-4f est faible bien que primordiale pour permettre ces transitions. Les spectres d'émission et d'absorption se présentent alors sous la forme de raies

finies dont la position en énergie varie très peu d'une matrice à l'autre [4,9]. Ce cas est représenté sur la figure I.11 ci-dessous.

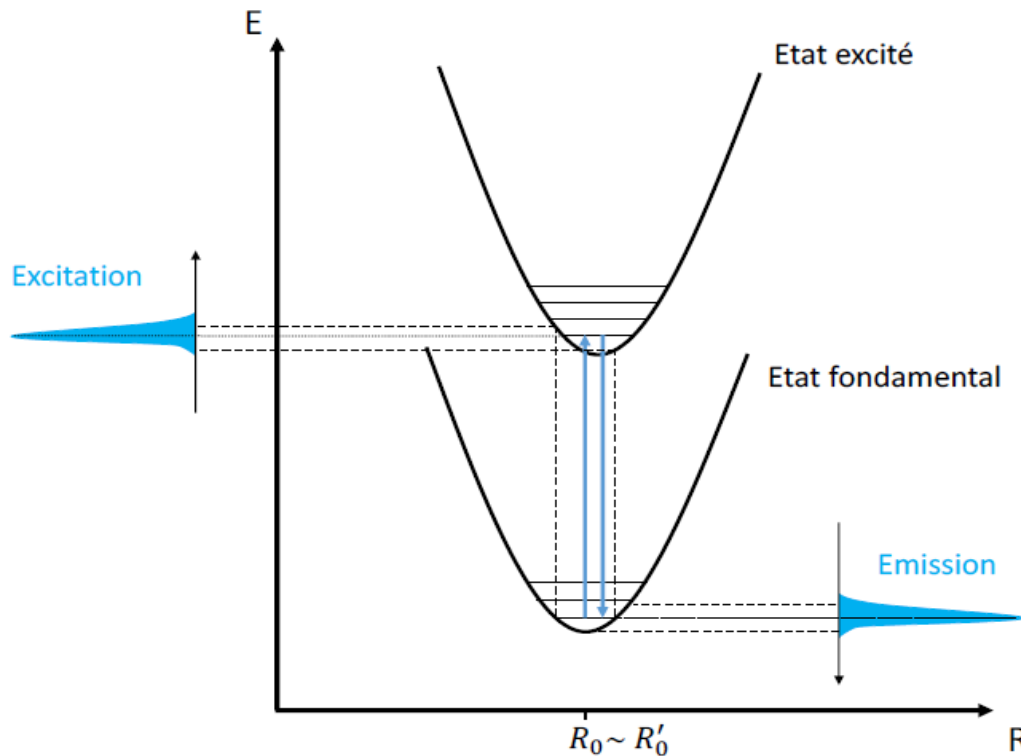


Figure I.11 : Modèle des courbes de configuration, sans décalage, entre les positions d'équilibre de l'état fondamental et de l'état excité [9].

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 [4,16]. 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.

Tableau I.3 : Règles de sélection pour les transitions f-f [6].

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

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

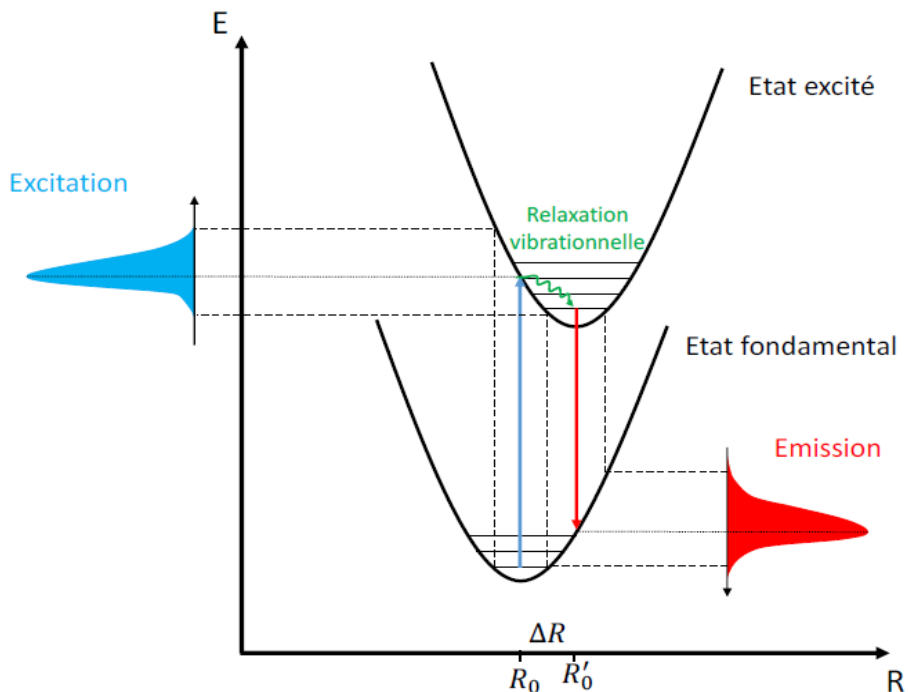


Figure I.12 : Modèle des courbes de configuration, dans le cas d'un décalage entre les positions d'équilibre de l'état fondamental et de l'état excité [9].

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 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 comme le montre la figure I.12 au-dessus [4,9].

1.6. 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 [17].

1.6.1. Le transfert d'énergie

La condition essentielle pour que des transferts d'énergie se produisent, est qu'il existe une quasi-résonance entre un couple de niveaux d'un ion dit sensibilisateur ou donneur (S) et un couple de niveaux d'un ion voisin dit activateur ou accepteur (A). La figure I.13 représente schématiquement les différentes sortes de transferts [17] :

a) ***Le transfert résonnant radiatif*** : où un photon réel est émis par S et absorbé ensuite par A. Le taux d'énergie échangé entre les deux ions est égal. La longueur d'onde de démission λ de l'ion S et la même longueur d'onde d'absorption de l'ion A [17].

b) ***Le transfert résonnant non radiatif*** : où l'échange d'énergie d'une même énergie se fait sans l'échange d'un photon réel. On considère l'ion S dans l'état excité et l'activateur dans l'état fondamental. Lors de ce transfert, S se désexcite vers son état fondamental et cède son énergie à l'ion A sans émission de photons [17].

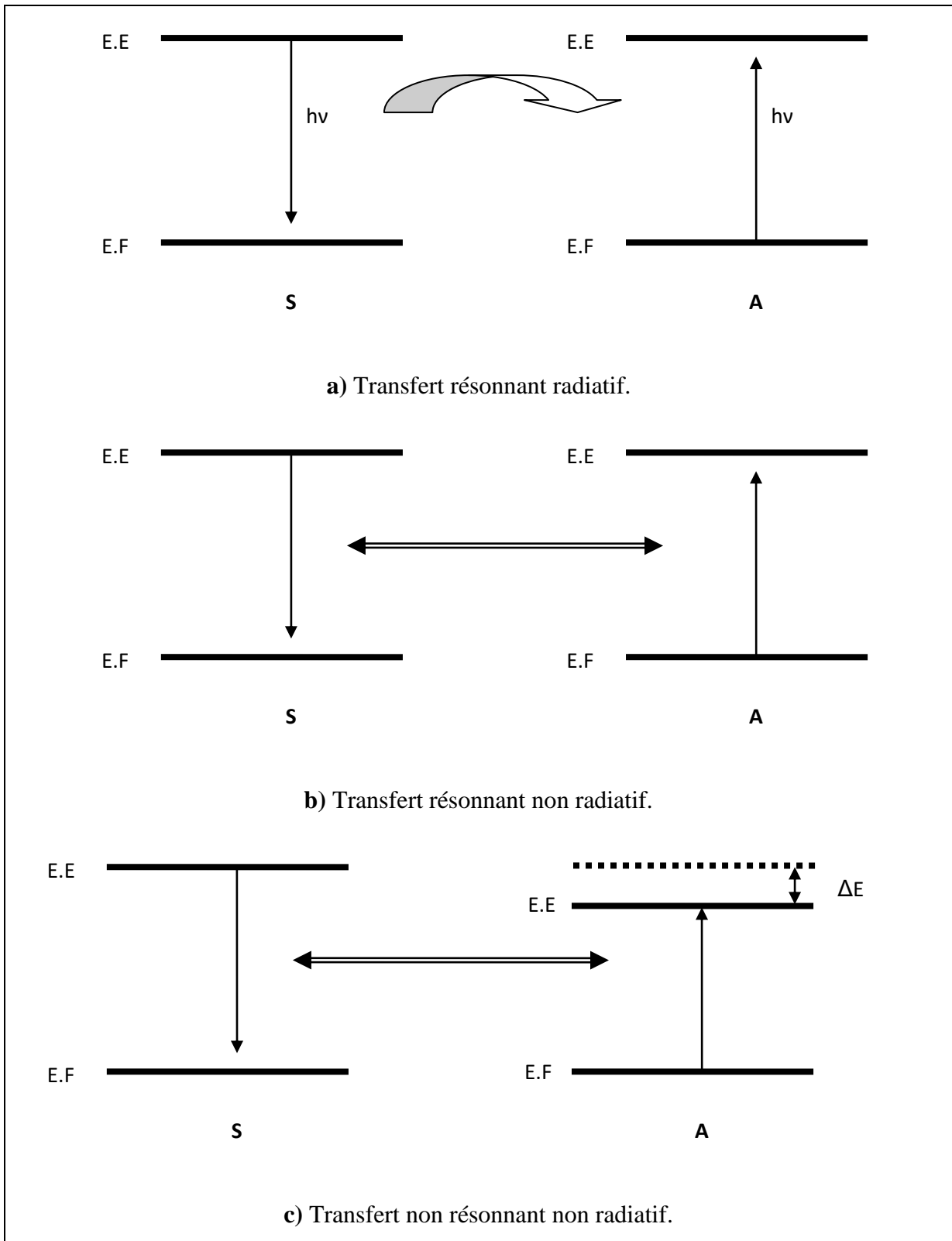


Figure I.13 : Schéma des différents types de transferts d'énergie. E.F : état fondamental et E.E : état excité [4].

c) **Le transfert non résonnant non radiatif** : où l'échange se fait généralement avec l'émission de plusieurs phonons qui compensent la non résonance. L'ion A absorbe l'énergie transféré par S (émission de phonons). Le transfert aura lieu avec une faible probabilité. On note qu'il y a une différence entre l'énergie cédée par S et celle absorbée par A et la différence sera dissipée par la matrice [17].

1.6.2. 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. 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 [17].

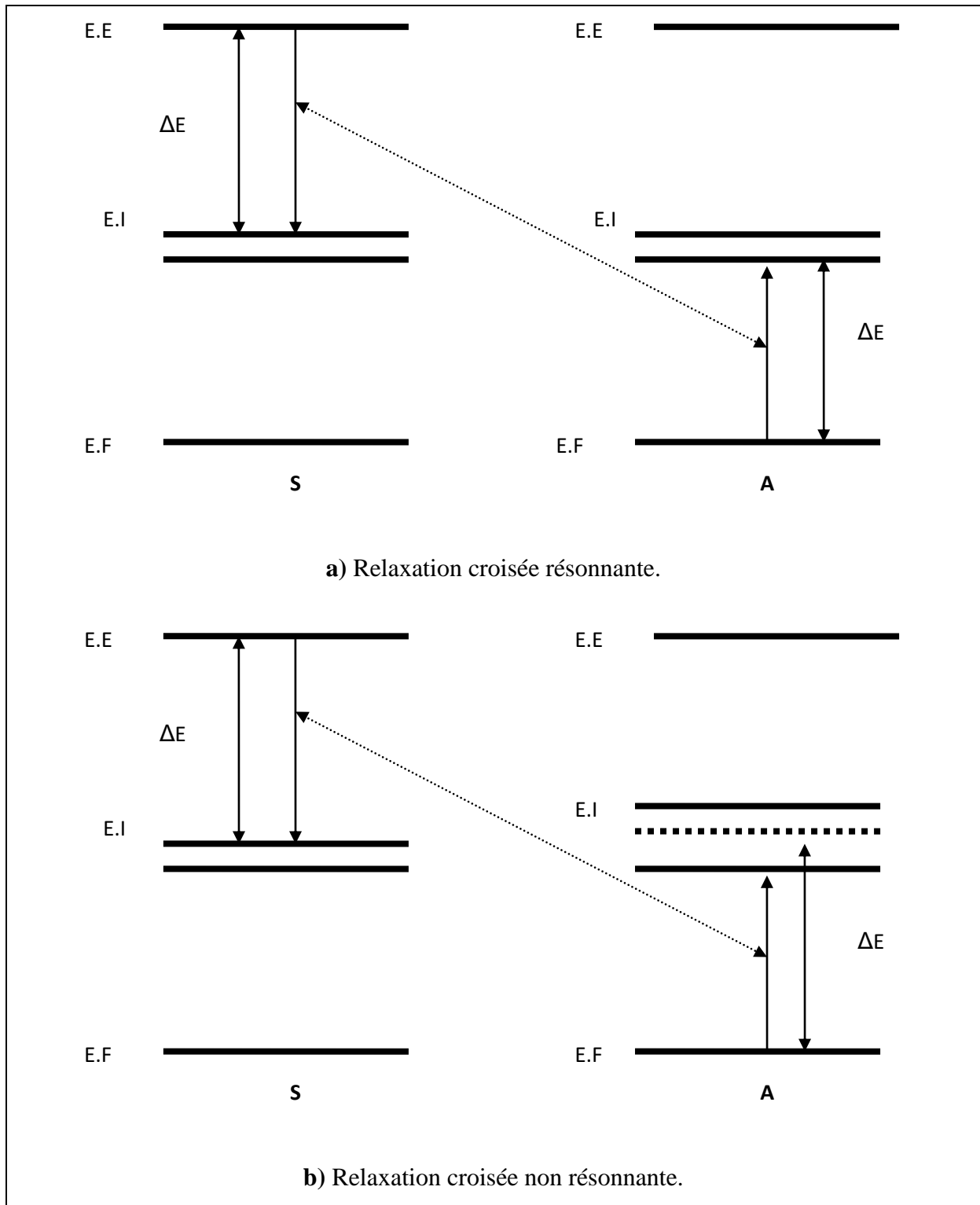


Figure I.14 : La relaxation croisée. E.F : état fondamental, E.E : état excité et E.I : état intermédiaire [4].

1.7. Choix dopants/matrice

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

Ces deux ions sont sélectionnés pour l'émission verte de l'ion Tb^{3+} d'une part et ils vérifient le processus de QC d'autre part [3,18]. Le QC basé sur ce couple d'ions a été observé dans $K_2GdF_5 : Tb^{3+}$ et $BaGdF_5 : Tb^{3+}$. La figure I.15.a présente les diagrammes des niveaux d'énergie des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} montrant le mécanisme de ce processus. Ce dernier peut se produire sous excitation VUV ou UV. Nous étudions seulement le transfert d'énergie $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ sous excitation UV illustré par le diagramme de la figure I.15.b, on note que Gd^{3+} et Tb^{3+} sont respectivement S et A. Selon les conditions du QC, la concentration de A doit être supérieure à celle de S [3,19], nous allons considérer le double. Donc, les concentrations molaires des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} seront 3% et 6% respectivement.

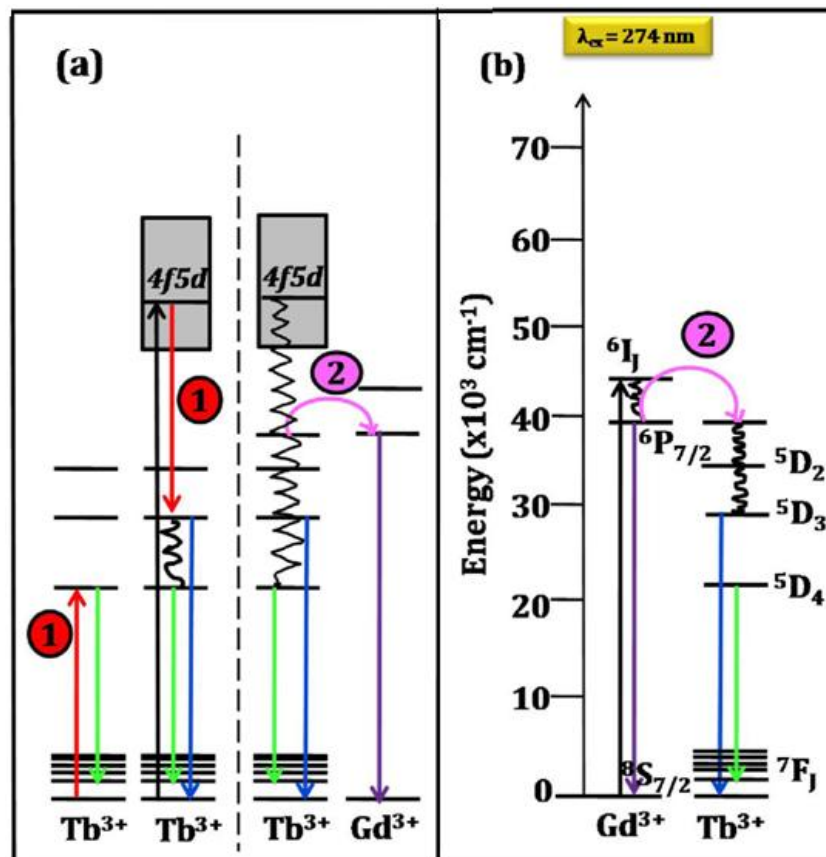


Figure I.15 : Diagrammes des niveaux d'énergie de la pair d'ions (Gd^{3+} , Tb^{3+}) pour la réalisation du QC (a) et le transfert d'énergie sous excitation à 274 nm (b). ① et ② représentent la relaxation croisée et le transfert d'énergie direct respectivement [20].

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

- I. Excitation de l'ion Gd^{3+} à ~ 274 nm (la transition $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$),
- II. Relaxation vibrationnelle mène au peuplement du niveau 6P_J ,
- III. Transfert d'énergie $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ noté 2 sur la figure I.15.b,
- IV. Emission de l'ion Gd^{3+} dans l'UV correspondante à la transition $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ en parallèle avec l'émission dans le Vis de l'ion Tb^{3+} : $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$.

1.7.2. Choix de la matrice

Des travaux antérieurs ont montrés que les matrices phosphatées, lorsqu'elles sont dopées par des ions de TR, répondent favorablement aux conditions requises pour être employées en éclairage et visualisation. Elles 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'activateur dans l'ultraviolet en dessous de 250 nm [21].

Nous avons décidé de nous intéresser aux phosphates de TR malgré leur grande énergie maximale de phonons (E_{max}) égale à 1100 cm^{-1} [22] (ou 1300 cm^{-1} [4]) et nous avons choisi d'élaborer le monophosphate de lanthane $LaPO_4$ à cause des propriétés suivantes :

- C'est une matrice stœchiométrique (matériau au-activé). Elle accepte une substitution totale de l'ion TR actif à l'ion neutre, on note que La^{3+} est un ion optiquement neutre [17],
- C'est une matrice déjà utilisée comme phosphate commercial pour l'éclairage [10],
- Elle possède une large bande interdite égale à 7.8 eV (159 nm) [10] et 8.2 eV (151 nm) [23],
- Elle est caractérisée par une stabilité thermique à haute température jusqu'à 1200°C [21],
- Son absorption dans le VUV est efficace à cause de l'absorption de la molécule PO_4^{3-} située vers 152 nm [10].

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

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

L'ion Gd^{3+} est connu comme étant un sensibilisateur et un bon relais pour augmenter le rendement lumineux [21]. 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 : $Gd [Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$, il peut être ionisé en $Gd^{3+} : [Xe] 4f^7$, 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 les niveaux émetteurs 6P_J [3-4]. Les tableaux I.4-I.6 suivants rassemblent les propriétés spectroscopiques des cette ion.

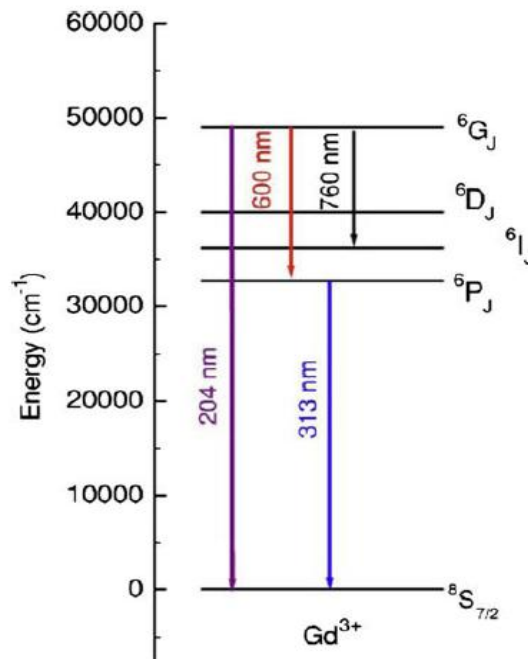


Figure I.16: Les niveaux d'énergie de l'ion Gd^{3+} . Les flèches indiquent les transitions électroniques [18].

Tableau I.4 : Les niveaux d'énergie de l'ion Gd^{3+} . * niveaux émetteurs.

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

Tableau I.5 : Les propriétés électroniques des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} [25].

Ln	Gd³⁺	Tb³⁺
Configuration électronique	[Xe]4f ⁷	[Xe]4f ⁸
Nombre de termes ^{2S+1} L dans 4f ⁿ	119	119
Nombre de multiplets ^{2S+1} L _J dans 4f ⁿ	327	295
Nombre de niveaux dans 4f ⁿ	3432	3003

Tableau I.6 : Les caractéristiques de la transition principale des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} .

Ln	Gd³⁺	Tb³⁺
Etats Excités	⁶ P _{7/2}	⁵ D ₄
Etats fondamentales	⁸ S _{7/2}	⁷ F ₅
λ (nm) Approximatif de l'émission la plus intense	311	545
Couleur de l'émission	UV	Verte

1.8.2. Spectroscopie de l'ion Tb^{3+}

L'élément terbium, de numéro atomique $Z = 65$, forme l'ion trivalent Tb^{3+} possédant 62 électrons. Ces niveaux d'énergie dans $LaCl_3$ sont présentés dans le tableau I.7. L'état fondamental est constitué de sept niveaux ⁷F_J, J variant de 0 à 6, ⁷F₆ étant le niveau le plus bas. Les niveaux émetteurs sont ⁵D₃ et ⁵D₄, situés respectivement à 26000 et 20500 cm⁻¹

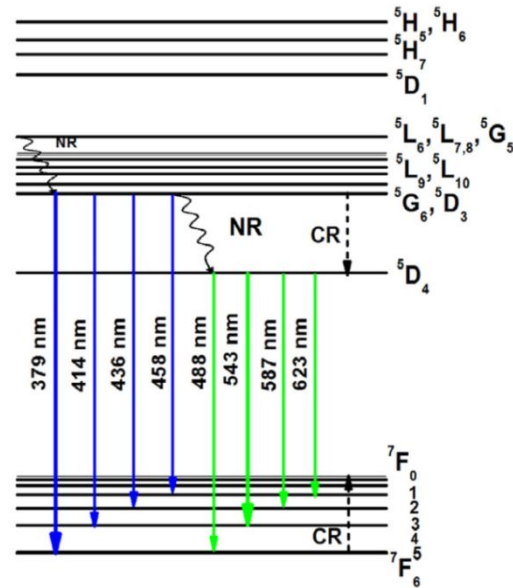
environ. Les transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ et $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ sont situées dans le visible. La plus intense étant généralement la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (dipolaire magnétique), située dans le vert (voir tableaux I.4-I.5 au-dessus).

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 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 [3,16,21].

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

Niveau	Position (nm)	Position (cm ⁻¹)	Référence
5D_2	308.9	32376.8	[24]
$^5L_{10}$	369.4	27073.7	//
$^5D_3^*$	380.6	26271.8	//
$^5D_4^*$	488.3	20480.9	//
7F_0	1754.1	5700.9	//
7F_1	1830.2	5464.0	//
7F_2	1993.7	5015.9	//
7F_3	2297.4	4352.8	//
7F_4	2971.5	3365.3	//
7F_5	4712.8	2121.9	//
7F_6	102986.6	97.1	//

Figure I.17 : Les niveaux d'énergie de l'ion Tb^{3+} . Les flèches continues (bleues et vertes), courbées, et discontinues indiquent les transitions radiatives, non-radiatives (NR) et la relaxation croisée (CR) respectivement [26].



1.9. Caractéristiques structurales de $LaPO_4$

Les monophosphates $LnPO_4$ cristallisent selon deux types de structures [4,10] :

- Pour la première moitié des Ln que sont : La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu et Gd cristallisent dans le système cristallin du type monazite de symétrie monoclinique, leur groupe spatial est $P2_1/n$
- Et la deuxième moitié que sont : Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y cristallisent dans le système quadratique du type zircon $ZrSiO_4$ (une structure analogue à celle de xénotime), leur groupe d'espace est $I4_1/amd$.

Dans les deux types de structure, le mode d'assemblage des tétraèdres PO_4 est isolé et les ions TR forment avec les atomes d'oxygène des polyèdres LnO_n (n étant la coordinance) d'où les caractéristiques structurales des monophosphates sont des chaînes constituées alternativement de polyèdres de coordination de la TR et de tétraèdres PO_4 [4].

L'étude bibliographique montre que le monophosphate de lanthane a été étudié depuis 1948, et que la coordinance de la TR est 8 mais les travaux récents révèlent que l'élément TR est coordonné à 9 atomes d'oxygène [10]. Cette coordinance 9 du lanthane forme un polyèdre qui peut être décrit comme un pentagone interpénétrant un tétraèdre. Ce polyèdre LaO_9 est lié au groupe phosphate PO_4 par mise en commun de deux atomes d'oxygène. D'après les

distances interatomiques des liaisons et les angles autour du phosphore, les groupements phosphates sont des tétraèdres déformés [10]. La figure I.18 suivante représente la structure monazite. On donne les paramètres cristallographiques de LaPO_4 dans le tableau I.8 et on résume les caractéristiques structurales de LaPO_4 dans le tableau I.9.

Tableau I.8 : Les paramètres de maille des LaPO_4 [4,10].

Formule	Système	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Z	ICDD n° PDF
LaPO_4	Monoclinique	$P2_1/n$	6.825	7.057	6.482	103.21	4	32-0493 (I)

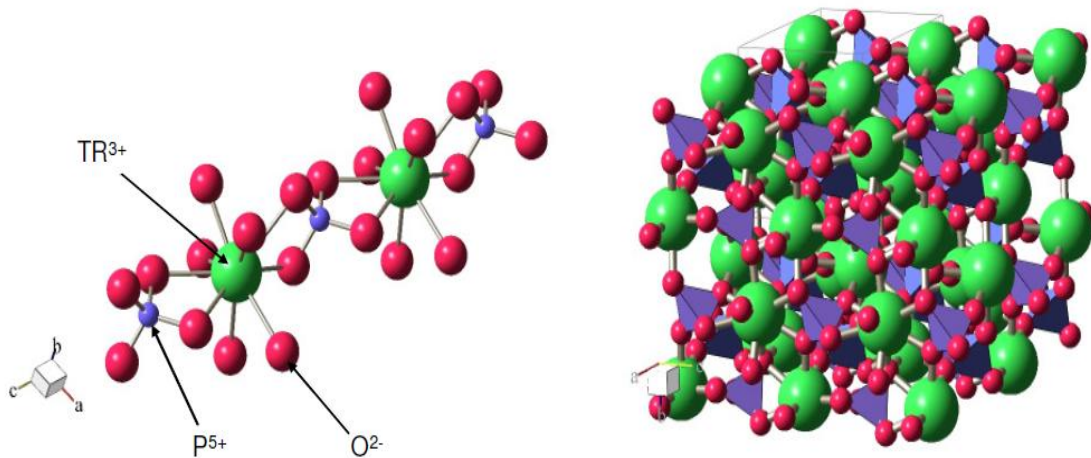


Figure I.18 : Structure cristalline de la monazite TRPO_4 [27].

Tableau I.9 : Les caractéristiques structurales de LaPO_4 [4,10].

Monophosphate	Assemblage des tétraèdres PO_4	Nombre de site de la TR	Coordinance n	Polyèdre de coordination de la TR	Assemblage des polyèdres LaO_9
Le type (I) (La-Gd)	Isolés	1	9	Pentagone + deux oxygènes de part et d'autre formant un tétraèdre	Tridimensionnel

Références bibliographiques

- [1] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectre_%C3%A9lectromagn%C3%A9tique
- [2] http://jean-jacques.auclair.pagesperso-orange.fr/ftirUV/spectre_electro.htm
- [3] Hanane Bouden et Imène Laidi, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2019
- [4] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009
- [5] L. Beauzamy, Thèse de Doctorat, Université Claude Bérarde Lyon1, France, 2007.
- [6] Z. Roubi, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2018.
- [7] http://encyclopedie_universelle.fracademic.com/12495/LUMINESCENCE
- [8] <https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/physique-luminescence-tous-etats-1498/page/3/>
- [9] Erwan Leysour de Rohello, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France, 2020.
- [10] R. Bessais, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2016.
- [11] https://fr.wikipedia.org/wiki/Terre_rare
- [12] https://www.periodni.com/history_of_rare_earth_elements.html
- [13] Aristeo Garrido-Hernandez, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, France, 2015.
- [14] L. Haddouche, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2017.
- [15] R.T. Wegh, PhD thesis, University Utrecht, 1999.
- [16] Laouamri-Cheddadi Amel, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2014.
- [17] François AUZEL, " Propriétés optiques des terres rares ", Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique, pp. E 1980-1 - E 1980-17, 1980
- [18] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, Progress in Materials Science 55, 353–427, 2010.
- [19] Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, et al. Journal of Luminescence 130 (2010) 1774–1783.
- [20] S.K. Omanwar, S.R. Jaiswal, N.S. Sawala, K.A. Koparkar, V.B. Bhatkar, Materials Discovery 7 (2017) 15–20

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

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

[23] U. Sasum, M. Kloss. A. Rohmann, L. Schwarz, *D d. J Lumin.* vol. 72-74, p. 255, 1997.

[24] G. H. Diek, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, interscience, publishers, 1968

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

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

[27] Damien Bregiroux, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 2005.

Chapitre 99
Techniques expérimentales

II.1. Élaboration des monophosphates

II.1.1. Produit de base

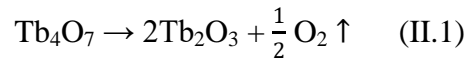
Les propriétés des produits de base utilisées dans la préparation des échantillons sont recueillies et présentés dans le tableau II.1 suivant :

Tableau II.1 : Produits de base.

Produit	Formule chimique	Marque	Pureté	Apparence
Oxyde de lanthane	La_2O_3	Alfa Aesar	99.99%	Poudre blanche
Oxyde de gadolinium	Gd_2O_3	Aldrich	99.9%	//
Oxyde de terbium	Tb_4O_7	Aldrich	99.99%	Poudre noire
Acide ortho-phosphorique 50%	H_3PO_4	Panreac	50-51%	Liquide incolore
Bromure de potassium	KBr	/	/	Poudre blanche

II.1.2. Méthode de Flux

La méthode de Flux [1-3] est basée sur la calcination d'un mélange d'oxydes de TR et d'acide ortho-phosphorique en excès dans un creuset en carbone vitreux durant 2 à 3 jours. La cristallisation est obtenue pour 10 ml de H_3PO_4 et la température de 450°C avec une vitesse de montée de 5°C/min (figure II.1). Les pesées ont été effectuées en utilisant la balance KERN ABS 220-4N (max = 220 g, d = 0.1 mg) présentée par la figure II.2. Le four utilisé est de type Nabertherm L 3/12/B 170 (Tmax : 1200°C, Program Controller B170) présenté par la figure II.3. Les cristaux se forment selon les équations de réaction suivantes [2] :



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

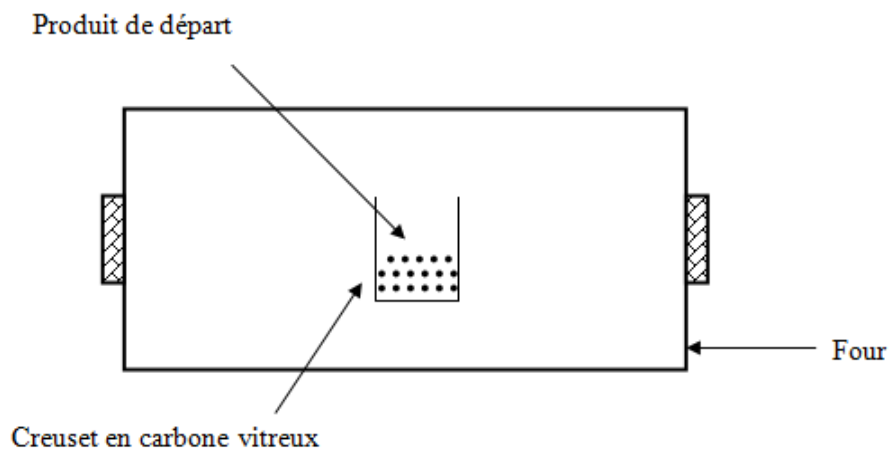


Figure II.1 : Méthode de Flux.



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



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

Pour les réactions en présence du terbium, l'oxyde noir Tb_4O_7 (mélange des 2 degrés d'oxydation 3 et 4) en présence de H_3PO_4 dégage O_2 et la solution devient claire, signe que Tb a changé de degré d'oxydation et devient Tb^{3+} .

a) Préparation des poudres 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 $110^\circ C$ durant plusieurs heures dans un étuve HERAUS (figure I.4) puis soigneusement broyés durant 3 h dans un mortier en porcelaine (ou en agate) de manière à constituer une poudre homogène. La figure II.5 précédente représente les étapes de préparation des échantillons [3].



Figure II.4 : Étuve HERAUS.



(a)



(b)



(c)

Figure I.5 : Préparation des poudres ultraphosphates : lavage des cristaux (a) & (b) et broyage (c).

b) Mécanisme de formation

L'eau s'évapore et l'acide se condense vers 150-200°C et l'oxyde de TR se dissout dans l'acide encore peu condensé dès que l'eau a disparu. Lorsque la température croit, les chaînes de l'acide condensé $H(HPO_3)_nOH$ s'allongent et commencent à se relier entre elles transversalements (figure II.6). Les cations trivalents peuvent venir remplacer tous les ions hydrogène. Ces nouvelles liaisons provoquent la cristallisation des ultraphosphates [4].

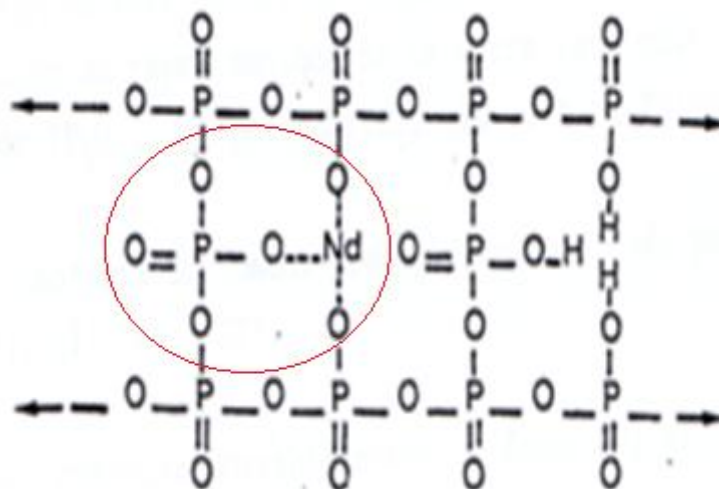


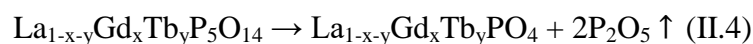
Figure II.6 : Exemple de formation des ultraphosphates de Nd [4].

II.1.3. Méthode de calcination des ultraphosphates

Au dessus de 1100°C, les ultraphosphates se décomposent en formant les orthophosphates de type $LnPO_4$ avec départ d'anhydride phosphorique P_2O_5 , la décomposition s'écrit [4] :



Les poudres d'ultraphosphates obtenus par la méthode de flux sont calcinées, dans des creusets en Alumine, à 1100°C durant 4 heures en utilisant un four Nabertherm. Cette température est déterminée à partir de la littérature [5]. La décomposition s'écrit:



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

La caractérisation des échantillons calcinés indique que les poudres sont biphasées et contiennent une phase minoritaire d'ultraphosphate c'est pourquoi nous les avons calcinées une seconde fois à 1200°C durant 2h. Cette température est aussi déterminée à partir de la référence [5].

II.2. Caractérisations structurales

II. 2. 1. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)

La spectroscopie infrarouge est une technique expérimentale très largement utilisée pour caractériser les phosphates. Elle constitue en quelque sorte l'empreinte digitale du composé que l'on souhaite étudier. La position des bandes d'absorption permet d'identifier des groupements caractéristiques et peut donner des indications précieuses sur la présence de groupements hydroxyles ou de molécules d'eau. En effet chaque type de liaisons absorbe dans une région bien définie et caractéristique du spectre. Cette technique peut s'avérer très intéressante car elle permet de détecter des impuretés qui sont parfois indétectables par diffraction des rayons X, ou des composés amorphes. Ceci est très important pour l'étude des propriétés optiques [5].

Les deux principaux types de vibration que l'on trouve, dans une molécule ou un motif, et qui peuvent donner lieu à l'absorption sont les vibrations de valence (stretching) et les vibrations de déformation (bending); 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 [5].

La nécessité de réaliser des analyses sur différents échantillons solides et liquides (sans aucune préparation), a permis le développement de nouveaux types de montage tels que le montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR de l'anglais Attenuated Total Reflectance) qui est une des technologies d'échantillonnage utilisées en spectroscopie FTIR. C'est une méthode non destructive fondée sur le principe de la réflexion interne [5-6].

- **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 cm^{-1} et une résolution optimale de 0.5 cm^{-1} . Le spectromètre est équipé de deux montages :

- L'ATR : qui requiert l'utilisation d'un cristal à travers lequel le faisceau IR passe pour atteindre l'échantillon.
- L'IR classique : qui nécessite des pastilles à base de KBr.

On note que, l'appareil mesure les échantillons solides, liquides et poudres et l'enregistrement des spectres est réalisé par la mesure de la transmittance (%) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}). La transmittance est défini par l'équation II.5 et son principe est présenté par la figure II.8 [5-6].

- 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.

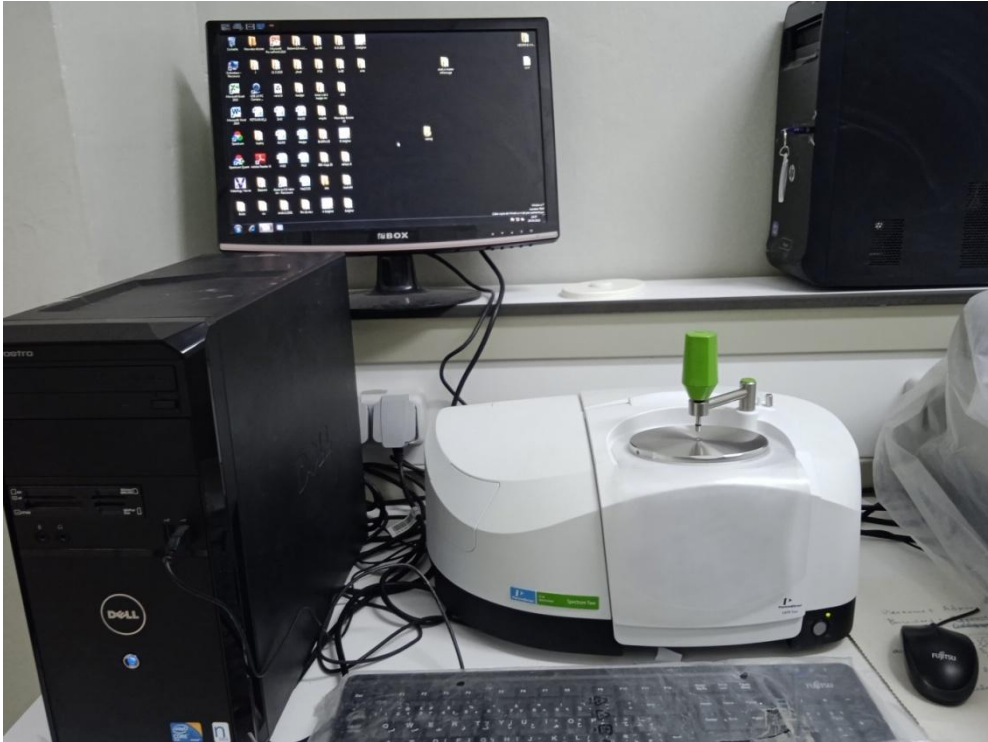


Figure II.7 : Spectromètre Perkin Elmer FTIR Spectrum Two.

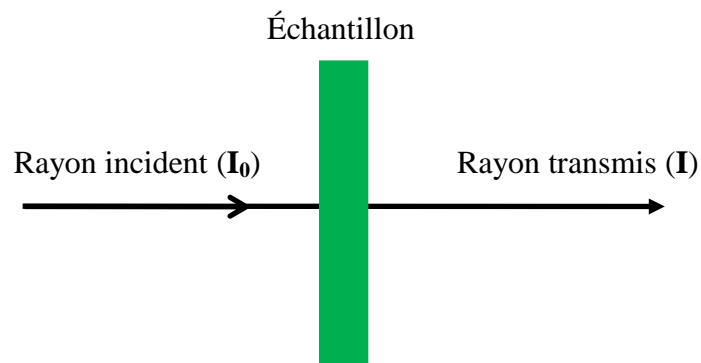


Figure II.8 : Principe de la transmission.

- **Principe de fonctionnement**

Le principe de fonctionnement est présenté par la figure II.9. Le faisceau IR provenant de la source IR est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde à une fréquence différente. Le faisceau arrive sur la séparatrice qui le divise en deux. Une partie est dirigée vers le miroir fixe et le reste passe à travers la séparatrice vers le miroir

mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences constructives ou destructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur qui le transforme en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme : l'intensité en fonction de la position du miroir (somme de toutes les fréquences du faisceau). Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre IR par une opération mathématique appelée Transformée de Fourier (TF) [2-3,8].

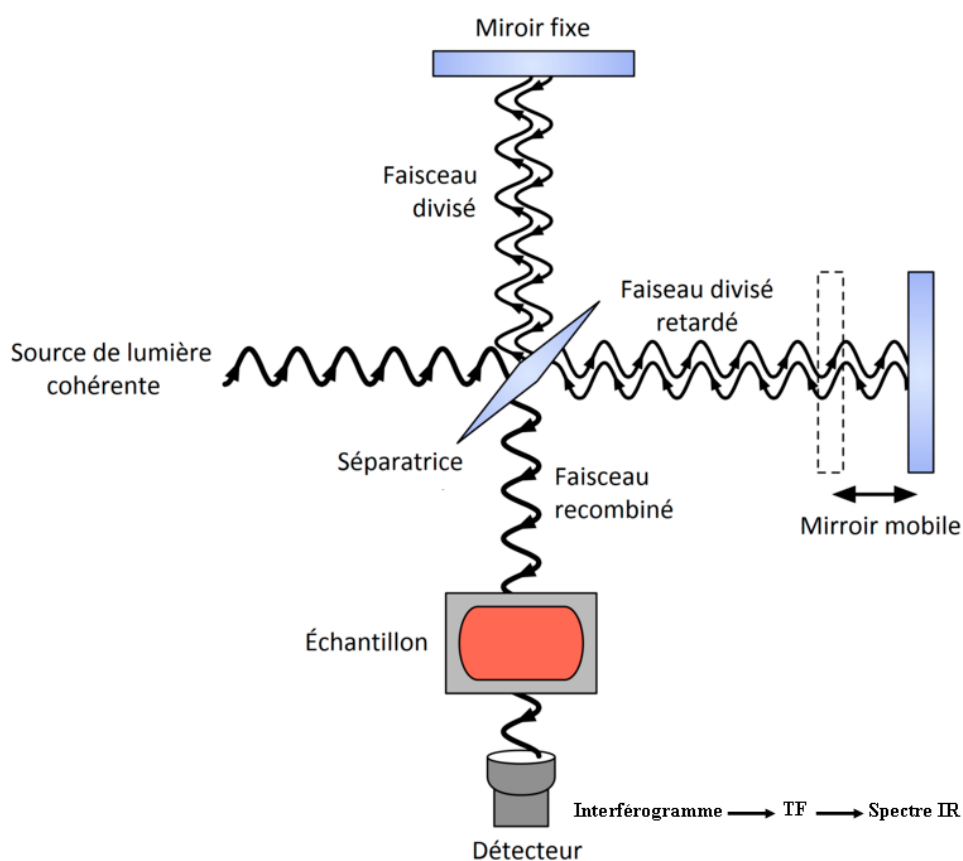


Figure II.9 : Principe de fonctionnement d'un Spectromètre FTIR [9].

- **Mise en place de l'échantillon**

Avant de mesurer le spectre ATR, il faut s'assurer que le cristal est nettoyé. On enregistre le "background" (sans échantillon), ensuite en place, à l'aide d'une spatule, une petite quantité de la poudre sur le cristal de telle façon qu'elle le couvre. On déplace le bras sur le cristal et on fait tourner la poignée verte jusqu'à ce que l'embout métallique touche

l'assiette ovale (figure I.10). Après, on clique sur "analyser" dans le menu principale du logiciel "Spectrum Two". Il faut continuer à tourner la poignée jusqu'à ce que la jauge de force indique 70. Il faut attendre "le spectre final" pour cliquer sur "analyser" une autrefois pour que le spectre soit acquis. À la fin, il faut tourner la poignée dans le sens contraire pour l'élever du cristal et retourner le bras dans sa position originale. On note que les spectres sont enregistrés à l'air libre et à la température ambiante [2-3].

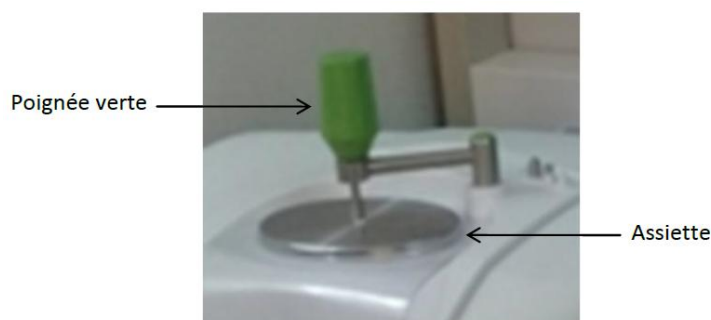


Figure II.10 : Mise en place de l'échantillon.

- **Remarque**

À cause du bruit enregistré dans les derniers spectres ATR, nous avons utilisé un autre spectromètre disponible au Laboratoire pédagogique du département SM à l'UMKB. C'est le dispositif Shimadzu IR-8400S FTIR constitué principalement d'un interféromètre de Michelson. Avant les mesures, il faut préparer des pastilles (à l'aide d'une presse hydraulique manuelle Specac) contenant 0.001 mg des poudres à analyser pour 0.200 mg de Bromure de potassium KBr desséché. On note que le mélange est finement broyé.

II.3. Spectroscopie de Photoluminescence

II.3.1. 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 [10].

II.3.2. Description du spectromètre

Le spectromètre utilisé est FluoroMax-4 de HORIBA Jobin Yvon présenté par la figure II.11, trouvable au LPPNM. Cet appareil est un instrument d'analyse utilisé pour mesurer l'excitation et l'émission d'un échantillon. Lors de l'enregistrement des spectres, la longueur d'onde d'excitation, d'émission ou les deux peuvent être balayées. Avec des accessoires additionnels, la variation du signal avec le temps, la température, la concentration, la polarisation, ou d'autres variables peuvent être contrôlés [2].

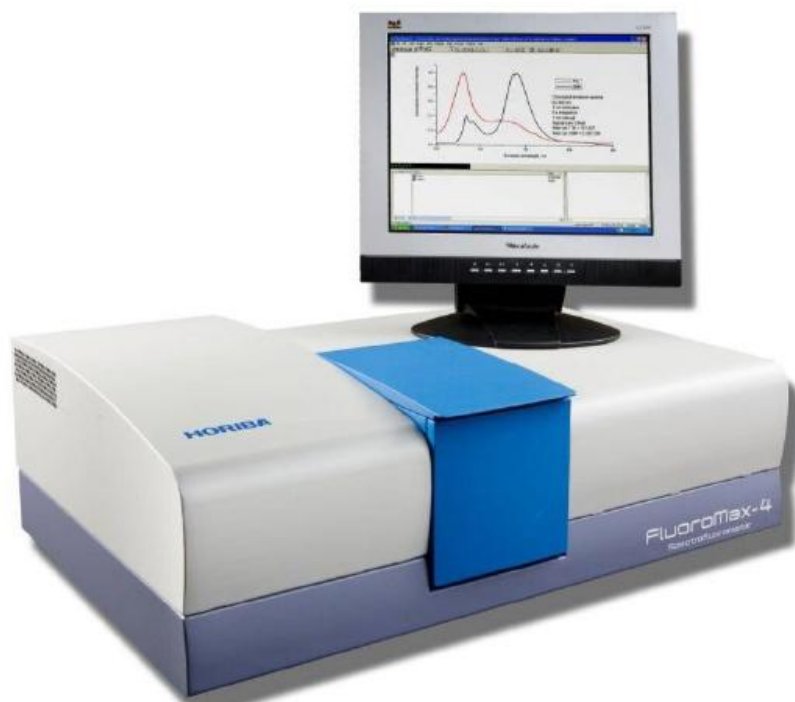


Figure II.11 : Spectrofluoromètre FluoroMax-4 [11].

La figure II.12 représente son schéma optique. La lampe Xe à arc sans ozone de puissance 150 W (1) émet des rayonnements (entre 240 nm et 850 nm) qui passent par un monochromateur d'excitation (2) qui permet de faire varier la longueur d'onde d'excitation. Nos poudres sont déposées sur un porte échantillon (3) (figure I.13.a [11]) 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.

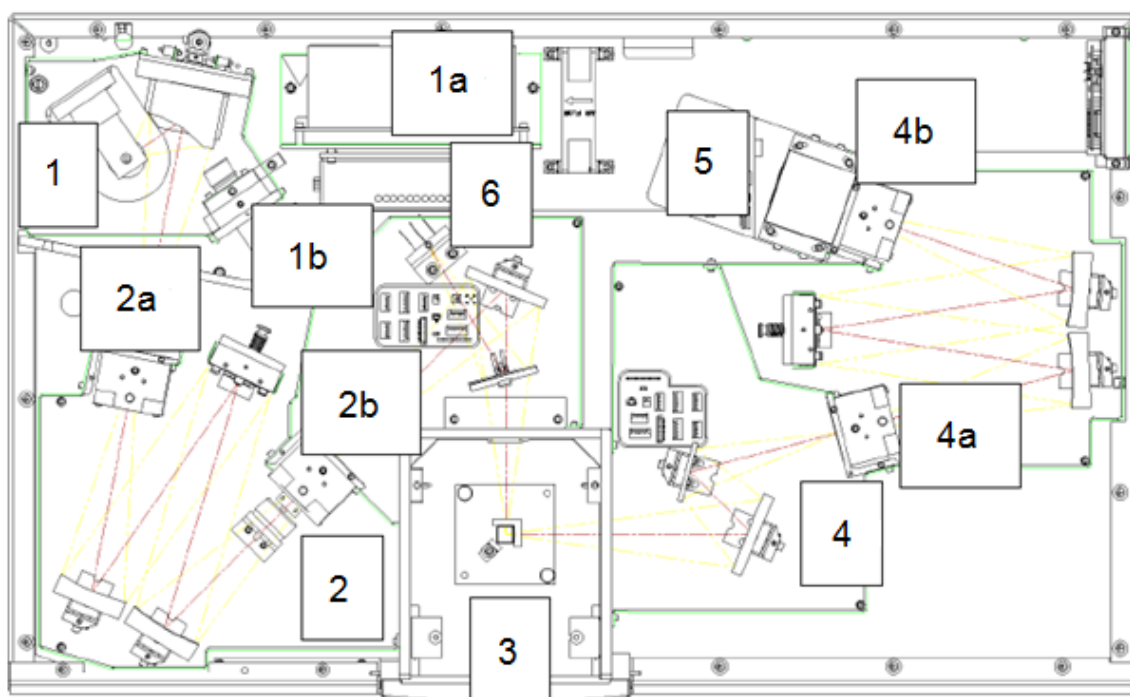


Figure II.12 : Schéma optique du FluoroMax-4 [11]. 1 : Lampe d'Xénon, 1a : Alimentation de la lampe, 1b : Xe flash lamp, 2 : Monochromateur d'excitation, 2a & 2b : Deux fentes, 3 : Chambre d'échantillon, 4 : Monochromateur d'émission, 4a & 4b : Deux fentes, 5 : Détecteur (photomultiplicateur), 6 : Détecteur de référence.

Au cours des mesures, les largeurs des fentes sont ajustables via le logiciel et plusieurs filtres optiques de type "J1939 Cut-On" (figure I.13.b [11]) ont été utilisés afin d'affranchir le

problème du second ordre. On note que le spectromètre a une vitesse maximum de balayage égale à 80 nm/s avec la précision ± 0.5 nm. Les deux monochromateurs ont le réseau de 1200 trait/mm, celui d'excitation est blazé à 330 nm et l'autre d'émission est blazé à 500 nm [2-3,11].

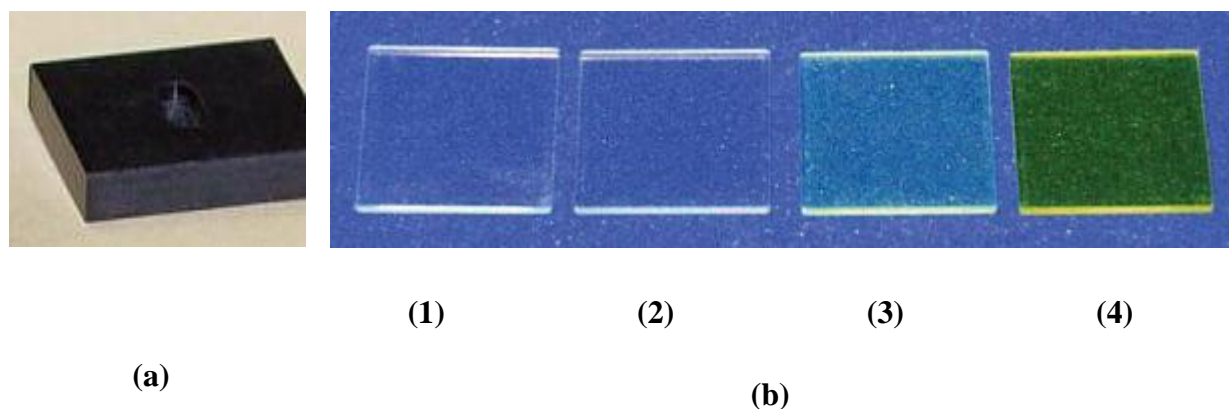


Figure II.13 : (a) Porte échantillon, (b) Filtres optiques de type J1939 Cut-On : 370 (1), 399 (2), 450 (3) et 500 nm (4).

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

II.3.3.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 [2].

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

II.3.3.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 [2].

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

Références bibliographiques

- [1] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009
- [2] H. Bouden et I. Laidi, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2019
- [3] I. Bouaziz et M. Benbrika, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2020
- [4] M. Bagieu, Thèse, L'Université Scientifique et Médicale et l'Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 1980
- [5] A. MBAREK, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, France et Université de Sfax, Tunisie, 2009
- [6] https://www.mt.com/ch/fr/home/products/L1_AutochemProducts/ReactIR/attenuated-total-reflectance-atr.html
- [7] <http://www.perkinelmer.com/fr/product/spectrum-two-ft-ir-sp10-software-1160000a>
- [8] <http://physique.unice.fr/sem6/2014-2015/PagesWeb/PT/Plasma/spectro1.html>
- [9] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge_%C3%A0_transform%C3%A9_d_e_Fourier
- [10] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/physique-photoluminescence-15951/>
- [11] http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/UserArea/Fluorescence/Manuals/FluoroMax4_4P_Manual_USB.pdf
- [12] 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

La spectroscopie FTIR convient très bien à l'analyse de certain élément inorganique car elle donne de l'information sur les liens chimique et les structures moléculaires. La spectroscopie FTIR est systématiquement utilisée en premier lieu pour la caractérisation des phosphates de TR. En effet, chaque molécule absorbe la lumière IR à des longueurs d'onde caractéristique de ses modes vibrationnels. Une mesure du spectre IR permet souvent d'identifier la composition moléculaire pour différents types d'échantillons (solides, liquides, ...). L'accessoire ATR diamant permet de faire des analyses sur la plupart des échantillons sans préparation particulière. Il permet également d'enregistrer des spectres IR à différentes températures [1].

Les deux principaux types de vibration que l'on trouve, dans une molécule ou un motif, et notamment dans les phosphates et qui peuvent donner lieu à l'absorption sont les vibrations de valence ou d'élongation (stretching) et les vibrations de déformation (bending). Les figures III.1-2 illustrent ces vibrations. 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 [2-3].

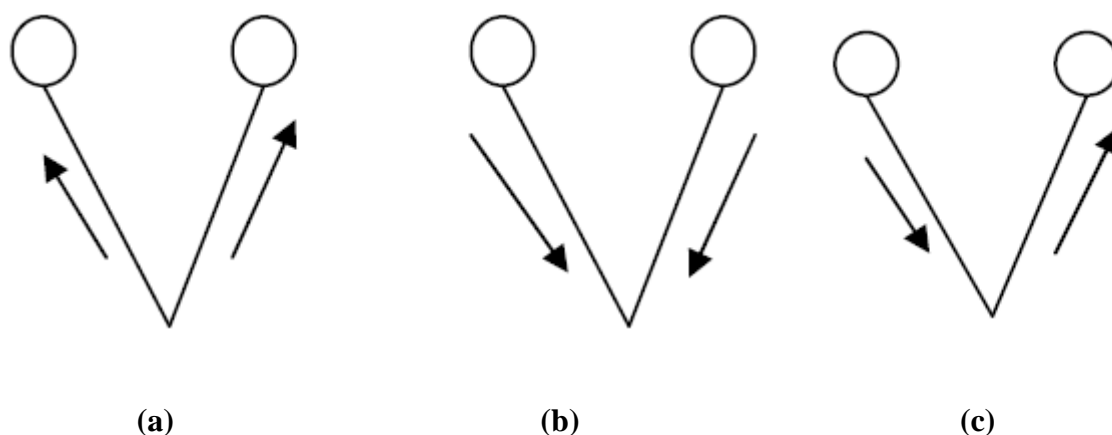
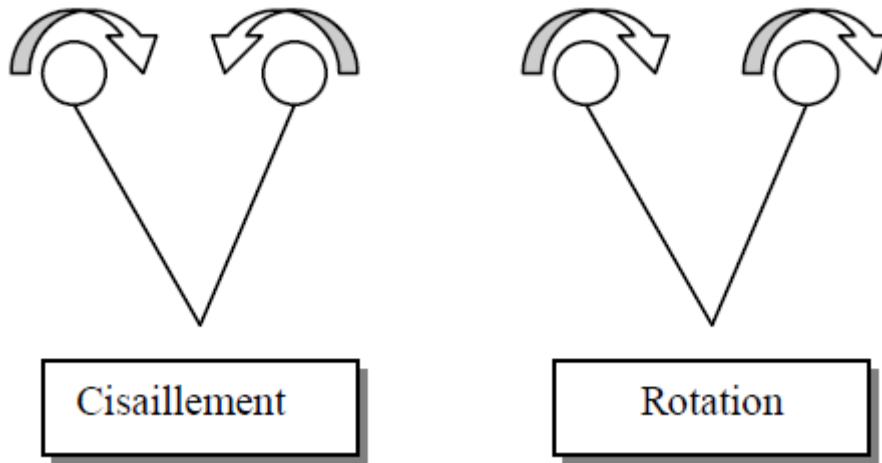
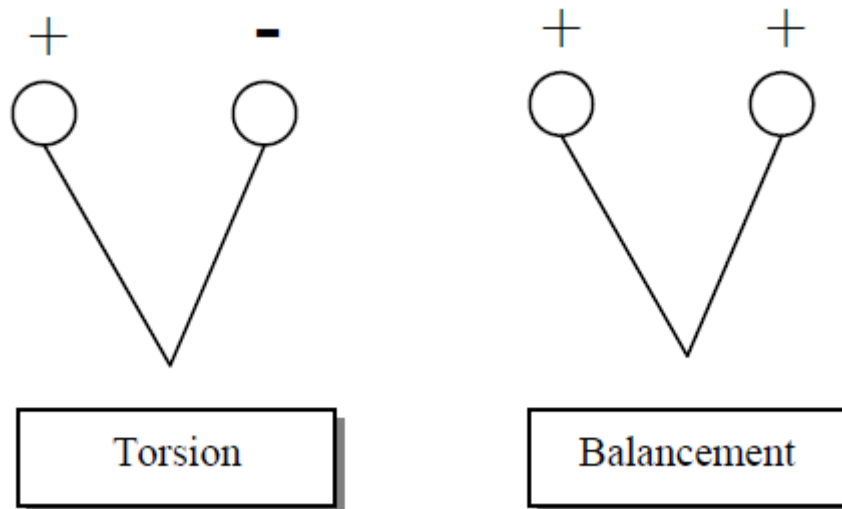


Figure III.1 : Les modes d'élongation symétrique (a) & (b) et (c) antisymétrique [2].



(a) Déformation dans le plan.



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

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

La plupart des bandes caractéristiques des ultraphosphates de type $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ étant situées dans le domaine $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Les bandes de valence $\nu_s(\text{POP})$ (POP : Phosphate-Oxygène-Phosphate) et $\nu_{as}(\text{POP})$ sont caractéristiques des groupements PO_4 condensés ; elles apparaissent dans une région où les bandes d'orthophosphates ne sont pas détectées. D'autre part, les vibrations $\nu_s(\text{OPO})$ (OPO : Oxygène-Phosphate-Oxygène) et $\nu_{as}(\text{OPO})$ relatives aux groupements PO_4 « unitaires » apparaissent pour des fréquences de vibration plus élevées que pour les orthophosphates (1280 cm^{-1} environ pour les ultraphosphates contre 1000 cm^{-1} pour

les orthophosphates). Il est donc aisé à ce niveau de différencier ces deux types de groupements, condensés ou non. Or, la bande caractéristique des ultraphosphates $\nu(\text{P}=\text{O})$ apparaît dans une région où aucune bande de polyphosphates n'est recensée. Elle est en ce sens une « empreinte digitale » [4]. Ces résultats ne permettent pas seulement l'identification des ultraphosphates mais aussi de confirmer leur absence par l'absence du mode $\nu(\text{P}=\text{O})$.

Les spectres FTIR en mode ATR des ultraphosphates $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ dopés et co-dopés par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} sont enregistrés directement après l'élaboration. Malgré que la méthode de Flux mène toujours à la forme $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$. L'analyse de ces spectres est présentée par la figure III.3. Ils sont semblables et sont constitués de plusieurs bandes d'absorption situées entre 1500 et 400 cm^{-1} . Les traits discontinus les devisent. On distingue la bande caractéristique des $\nu(\text{P}=\text{O})$ vers 1358 cm^{-1} . C'est une indication sur la formation des ultraphosphates. Les autres bandes sont : $\nu_{\text{as}}(\text{OPO})$, $\nu_{\text{s}}(\text{OPO})$, $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$, $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$, $\delta(\text{OPO})$, $\delta(\text{POP})$ & $\nu(\text{La-O})$ situées, selon les références [5-6], à des correctes positions comme le montre le tableau III.1 suivant.

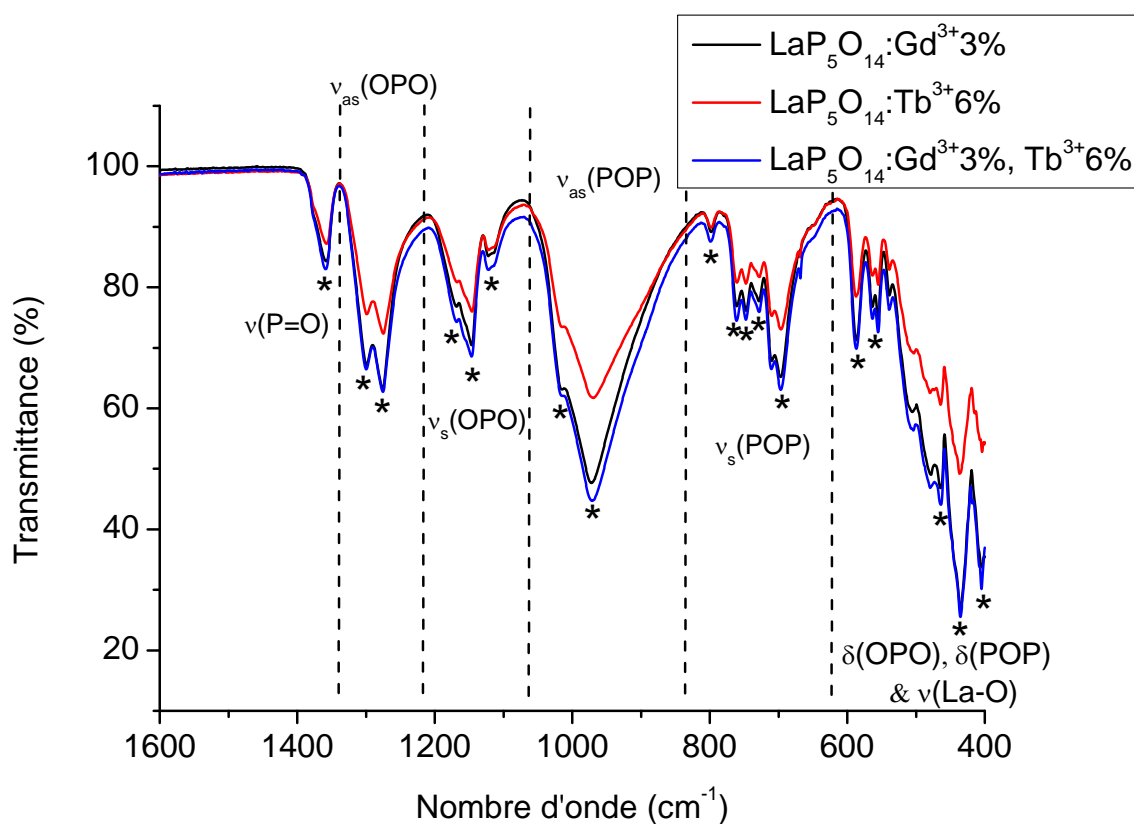


Figure III.3 : Spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopé et co-dopé par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} directement après l'élaboration (mesurés sans background).

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

Mode de vibration	ν , cm^{-1}	Référence
$\nu(\text{P=O})$	1358 1363 1359	Ce travail [5] [6]
$\nu_{\text{as}}(\text{OPO})$	1299.5, 1276 1300 1299, 1275.5	Ce travail [5] [6]
$\nu_{\text{s}}(\text{OPO})$	1168.5, 1146, 1122 1122 1169, 1146.5, 1122	Ce travail [5] [6]
$\nu_{\text{as}}(\text{POP})$	1015, 972 981 1015, 974.5	Ce travail [5] [6]
$\nu_{\text{s}}(\text{POP})$	798, 760.5, 747, 728.5, 697 761 798, 761, 747, 729, 710, 698	Ce travail [5] [6]
$\delta(\text{OPO}), \delta(\text{POP})$ & $\nu(\text{La-O})$	587, 555, 464.5, 435.5, 404 588, 555, 513, 480 586, 555, 479, 464, 436.5, 406	Ce travail [5] [6]

On note que les sommets des bandes sont notées par les étoiles (*) sur la figure III.3. Puisque les mesures sont expérimentales, il y a une différence entre les positions des bandes de nos spectres et celles des autres références. Donc, la méthode de Flux utilisée (450°C, 3 jours) a conduit à la formation des ultraphosphates désirés. Ces derniers ne sont pas stables, ils se transforment en monophosphates lorsque la température augmente.

III.2. Caractérisation structurales des monophosphates de Lanthane

III.2.1. Travaux antérieurs

L'étude par spectroscopie infrarouge des orthophosphates date de 1952, quand Miller et Wilkins [7] ont enregistré les spectres IR de quelques échantillons de ce type. Peu après Corbridge et Lowe [8] ont enregistré et discuté les spectres infrarouges de quatre-vingt douze composants phosphoriques. En 1981, Begun et al. ont enregistré les spectres Raman de tous les phosphates LnPO_4 [9]. Dans leur article Begun et al. mentionnent les diverses études par spectroscopie IR et Raman des orthophosphates de TR effectuées. En 1985, Agrawal et White ont enregistré les spectres IR et Raman des diverses phases obtenues dans les systèmes $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ et $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [10]. Les spectres publiés couvrent des domaines de fréquences limités et la résolution est relativement peu élevée. Pour cette raison, Dinh, a étudié par spectroscopie Raman, l'ensemble des phases présentent dans le même système entre 200 et 1400 cm^{-1} . Parmi les phases étudiées, on distingue l'orthophosphate phase 1:1 [11]. Aujourd'hui, beaucoup de travaux publiés sur les études des monophosphates par spectroscopie IR, Raman, DRX et Microscopie électronique à balayage (MEB). Ces études concernent leur comportement thermique (stabilité et frittage), les structure nano- et micro-métriques, des structures multiples et la morphologie. D'un point de vue cristallographique, les monophosphates de TR sont classés en cinq groupes: monozite, xénotime, etc. [12].

III.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge

Le spectre de l'ion PO_4^{3-} isolé est caractérisé par quatre modes internes de vibrations dont les symétries appartiennent au groupe du tétraèdre. Parmi ces modes, deux correspondent à des vibrations d'élongations et les deux autres sont des vibrations de déformation. Cependant, les bandes actives en infrarouge ne le sont pas en Raman et vice-versa. Par

ailleurs, les modes qui sont actifs en infrarouge correspondent aux vibrations asymétriques. En Raman, ils sont de types symétriques. Cette différenciation permet d'obtenir des analyses complètes à partir de ces deux méthodes de caractérisation. Les nombres d'onde et les attributions associées aux modes de vibration sont regroupés dans le tableau III.2 [12-13].

Dans le cas des monophosphates de TR, tous les modes sont actifs en infrarouge et en Raman. Cependant, en infrarouge les pics ν_3 et ν_4 seront les plus intenses car déjà permis dans l'entité isolée. De même, en spectrométrie Raman, ce seront les modes ν_1 et ν_2 les plus intenses car ce sont des modes de vibrations symétriques permis dans l'entité isolée. Par ailleurs, l'effet du champ cristallin va engendrer une levée de dégénérescence des modes de vibrations de symétrie T_2 . Le schéma de la figure III.4 représente les vibrations actives en Raman d'un tétraèdre régulier. La caractérisation par FTIR et Raman présente une étude complète des modes de vibration caractéristiques de l'anion PO_4^{3-} [12-13]. Dans notre étude, nous avons seulement caractérisé par spectroscopie FTIR.

Tableau III.2 : Bandes de vibration de l'anion PO_4^{3-} et leur désignations [12-13].

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration	Type de vibration	Bande de vibration active
970	ν_1 ou A_1	Stretching symétrique (P-O) : la vibration symétrique, c'est l'élongation P-O du motif PO_4	En Raman
360	ν_2 ou E	Bending symétrique (P-O) : le mode de déformation d'angle dans le motif PO_4	En Raman
1080	ν_3 ou T_2	Stretching antisymétrique (P-O) : la vibration antisymétrique, elle représente le mode d'élongation antisymétrique dans le motif PO_4	En Infrarouge
500	ν_4 ou T_2	Bending antisymétrique (P-O) : le mode de déformation d'angle dans le motif PO_4	En Infrarouge

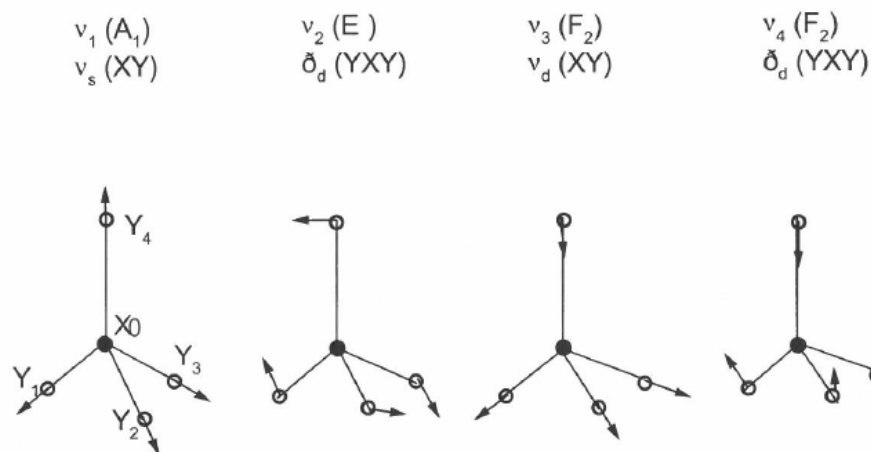


Figure III.4: Les vibrations caractéristiques des tétraèdres PO_4^{3-} [11].

Les ultraphosphates sont insolubles dans l'eau mais instables quand la température augmente. Ils sont connus par leur évolution thermique, Ils se décomposent en formant les orthophosphates de type $LnPO_4$ à des températures supérieures à $1100^\circ C$. Les spectres FTIR en mode ATR (en traits discontinus) des poudres $La_{1-x-y}Gd_xTb_yP_5O_{14}$ (avec: $(x, y) = (0.03, 0), (0, 0.06), (0.03, 0.06)$) calcinées à $1100^\circ C$ durant 4h (1T.T) sont présentés par la figure III.5. La première remarque est la disparation de la bande caractéristique des ultraphosphates $\nu(P=O)$ vers 1358 cm^{-1} dans les 3 spectres. C'est une indication qu'il n'y a pas la phase ultraphosphate dans nos poudres. En examinant ces spectres semblables, on distingue deux bandes vers 1263 et 770 cm^{-1} (indiquée par des flèches noires). Ce sont les modes de vibration des polyphosphates mais elles peuvent appartenir aux ultraphosphates car elles sont faibles ! Les autres bandes sont intéressantes et se trouvent dans la région des bandes des monophosphates : ce sont, selon les références [5,12], les modes ν_1 et ν_4 indiquant la formation de ce type de phosphate. Par contre la bande large notée par une étoile (*) est en train de se former vers le mode ν_3 . D'après ces résultats, ces poudres sont biphasées elles se composent de 2 phases : polyphosphate et monophosphate. C'est pourquoi nous avons calciné ces poudres biphasées une seconde fois à $1200^\circ C$ durant 2h.

Les spectres FTIR en mode ATR pour ce 2T.T (en traits continus) sont présentés dans la même figure III.5. La première remarque est la disparation des 2 bandes caractéristiques des polyphosphates indiquées par des flèches. C'est une indication sur la transformation du polyphosphate en monophosphate.

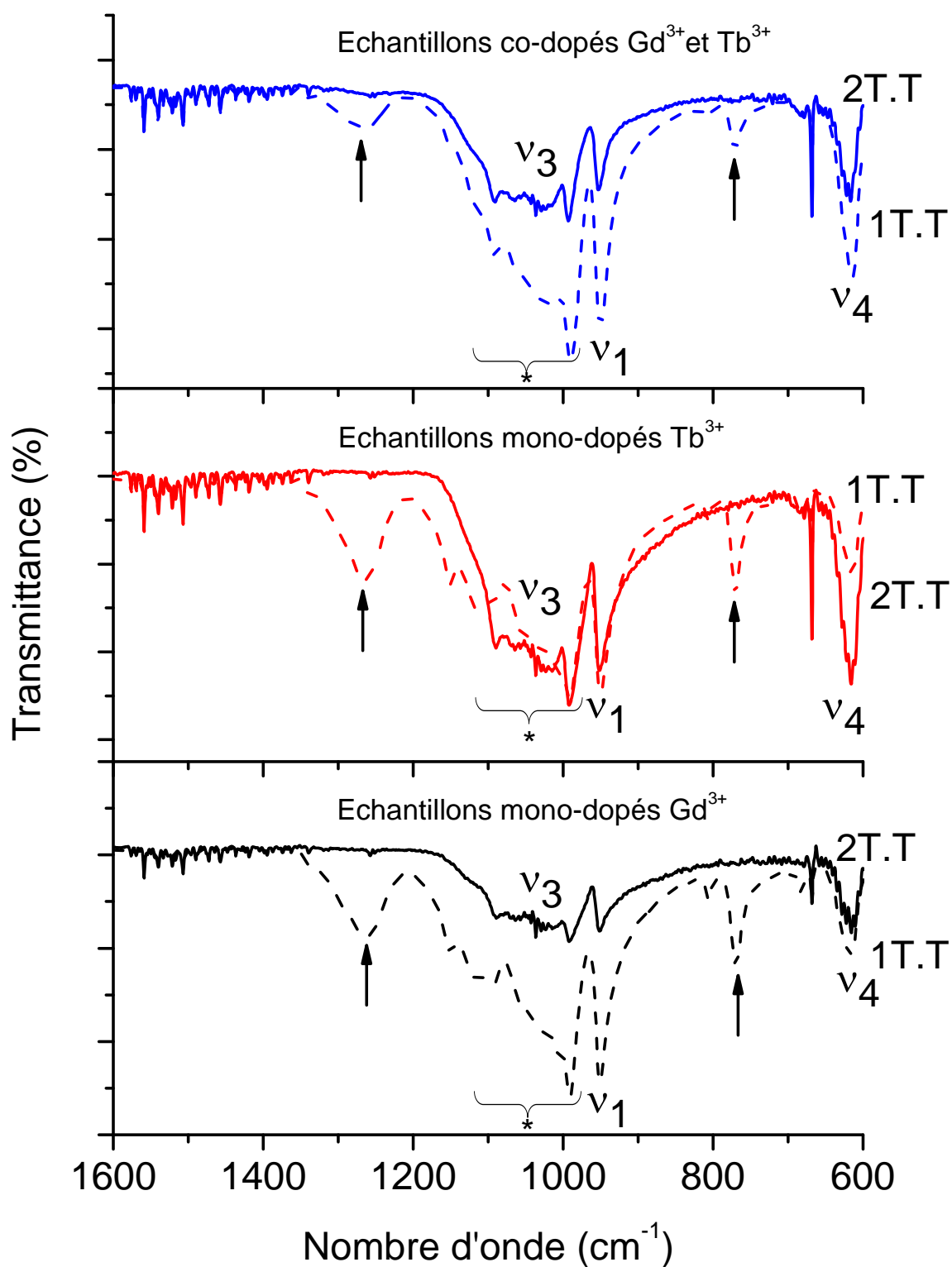


Figure III.5 : Évolution thermique des spectres FTIR de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopés et co-dopés par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} , 1T.T : 1100°C et 2T.T : 1200°C .

Aussi la bande large située entre 992 et 1090 cm^{-1} attribuée au mode ν_3 . D'après ces résultats, ces poudres sont pures mais il faut examiner les parties entre 600 et 400 cm^{-1} . On note que ces parties des spectres enregistrés après 2T.T contiennent du bruit ces pourquoi nous avons présentés tous les spectres de la figure III.5 seulement entre 1600 et 600 cm^{-1} .

Pour confirmer nos résultats de la caractérisation, nous avons remesurer les spectres FTIR en utilisant un autre spectromètre pour mieux visualiser l'intervalle $600 - 400\text{ cm}^{-1}$. Les spectres FTIR classique (à base de pastille KBr) sont présentés sur la figure III.6. Tout l'intervalle des nombres d'onde ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) enregistré est présenté. Les 3 spectres sont identiques et sont constitués des modes de vibration de l'ion PO_4^{3-} . On distingue le mode de vibration ν_1 par une bande fine (un épaulement) située vers 953 cm^{-1} , le mode ν_2 n'est pas désigné malgré qu'il y ait deux bandes fines vers 491 et 457 cm^{-1} . La bande large de forte intensité est attribuée au mode ν_3 . Elle a 4 sommets vers 1091 , 1060 , 1017 et 993 cm^{-1} et enfin la bande forte et fine à 4 sommets situés vers 618 , 577 , 564 et 539 cm^{-1} attribuée au mode ν_3 .

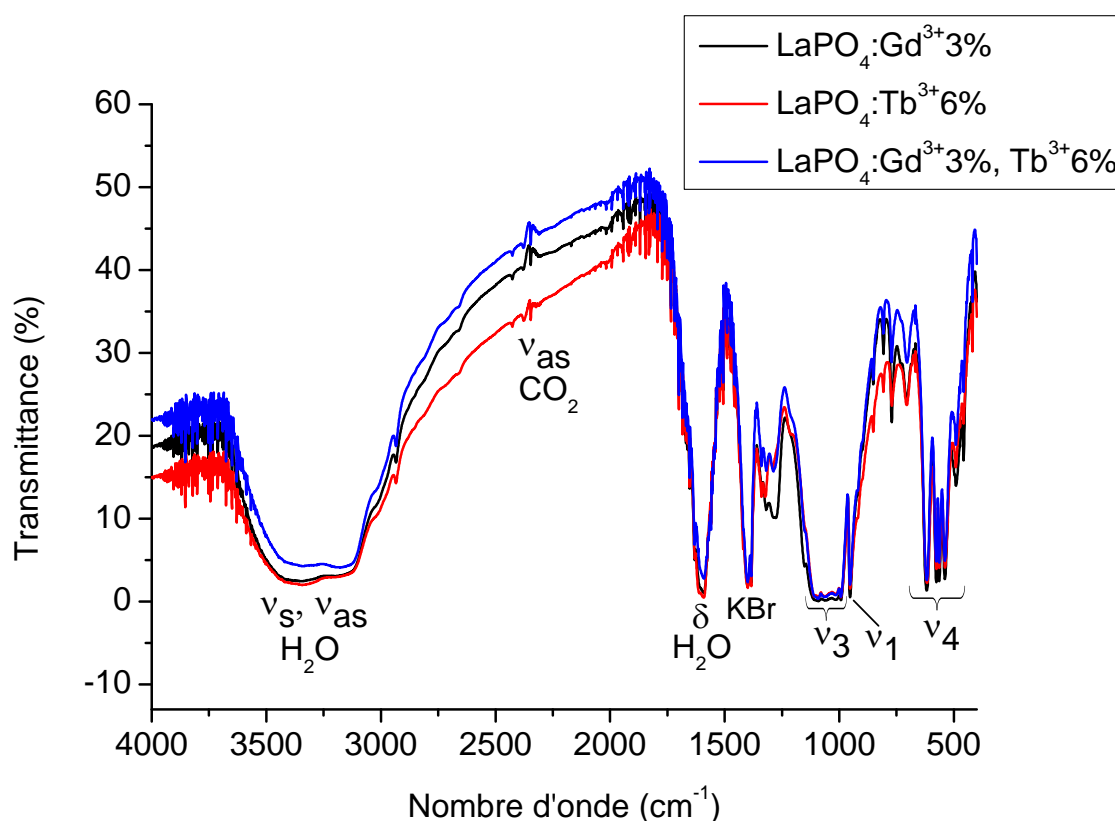


Figure III.6 : Spectres FTIR de LaPO_4 mono-dopés et co-dopés par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} .

Nos attributions sont fondées sur les références mentionnées dans le tableau III.3 qui regroupe les bandes d'absorption IR de $\text{LaPO}_4 : \text{Gd}^{3+3\%}$ et leurs attributions. Donc, nos poudres sont cristallisées en structure monazite.

Les spectres de la figure ci-dessus contiennent aussi les vibrations des molécules H_2O et CO_2 . On enregistre une bande large centrée vers 3343 cm^{-1} attribuée à l'élongation O-H asymétrique ν_{as} et symétrique ν_{s} , la faible bande vers 2346 cm^{-1} attribuée à l'élongation asymétrique ν_{as} de CO_2 et la bande forte et fine situées vers 1590 cm^{-1} attribuée à la déformation δ (H-O-H) de H_2O . L'absorption vers 1399 cm^{-1} , selon la référence [13], est due au KBr.

Remarque

La diffraction des rayons X des échantillons n'est pas mesurée dans ce travail.

Tableau III.3 : Les bandes d'absorption IR et leur attributions dans $\text{LaPO}_4 : \text{Gd}^{3+3\%}$.

Monophosphate	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Référence
$\text{LaPO}_4 : \text{Gd}^{3+3\%}$	953	/	993, 1017, 1060, 1091	539, 564, 577, 618	Ce travail
$\text{LaPO}_4 : \text{Gd}^{3+0.25\%},$ $\text{Tb}^{3+0.50\%}$	953	/	992, 1010, 1058, 1091	536, 563, 576, 623	[12]
GdPO_4	987	475	1071	631	[14]

III.3. Étude de la Photoluminescence

III.3.1. Travaux antérieurs

D'après la littérature, $\text{LaPO}_4 : \text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ est toujours utilisé dans les lampes fluorescentes comme luminophore vert car ce matériau luminescent à rendement quantique élevé, est très stable chimiquement [3]. Aussi, $\text{YPO}_4 : 7\% \text{Gd}^{3+}, 7\% \text{Tb}^{3+}$ est un QC phosphore à rendement quantique égal à 162% sous excitation vers 224 nm. Il peut être un candidat potentiel pour les applications dans les lampes fluorescentes sans Hg, les PDPs et la technologie PDPs 3D [15].

D'après les travaux de recherche récents [16], les monophosphates de TR dopés par les ions Ln ont les potentialités d'application dans des dispositifs basés sur une source d'excitation plasma ou sur la technologie des diodes électroluminescents.

Dans notre étude, nous avons choisi deux types de TR^{3+} ($\text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) ou leur rôle réside à l'augmentation du rendement quantique par le processus du QC. Gd^{3+} est un bon sensibilisateur, possédant les niveaux émetteurs ${}^6\text{P}_j$, il absorbe l'énergie d'excitation. Quant à l'activateur Tb^{3+} , il est responsable sur la couleur verte et il possède deux niveaux émetteurs ${}^5\text{D}_4$ et ${}^5\text{D}_3$. LaPO_4 possédant des propriétés importantes pour être une matrice hôte à nos dopants. Notre objectif est l'étude de la photoluminescence de Gd^{3+} et Tb^{3+} dans LaPO_4 et le transfert d'énergie. On note que ce transfert est efficace dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Gd}^{3+} 2.25 \text{ mol}\%$, $\text{Tb}^{3+} 4.50 \text{ mol}\%$ [6] et $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Gd}^{3+} 3 \text{ mol}\%$, $\text{Tb}^{3+} 6 \text{ mol}\%$ [17].

III.3.2. $\text{LaPO}_4 : \text{Gd}^{3+} 3 \text{ mol}\%$

Le spectre d'excitation de $\text{LaPO}_4 : \text{Gd}^{3+} 3 \text{ mol}\%$ pour voir l'émission à 309 nm de la transition principale ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$, enregistré à la température ambiante, est présenté par la figure III.7. Ce spectre est constitué de pics pointus attribués aux transitions $4f \rightarrow 4f$ de l'ion Gd^{3+} . Ce sont les transitions ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_j$ et ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_j$ situées respectivement vers 251 et 272 nm. Ces positions sont en accord avec les références [18]. L'excitation de cet échantillon sera dans l'UV vers 272 nm, position du niveau ${}^6\text{I}_j$ le plus absorbant.

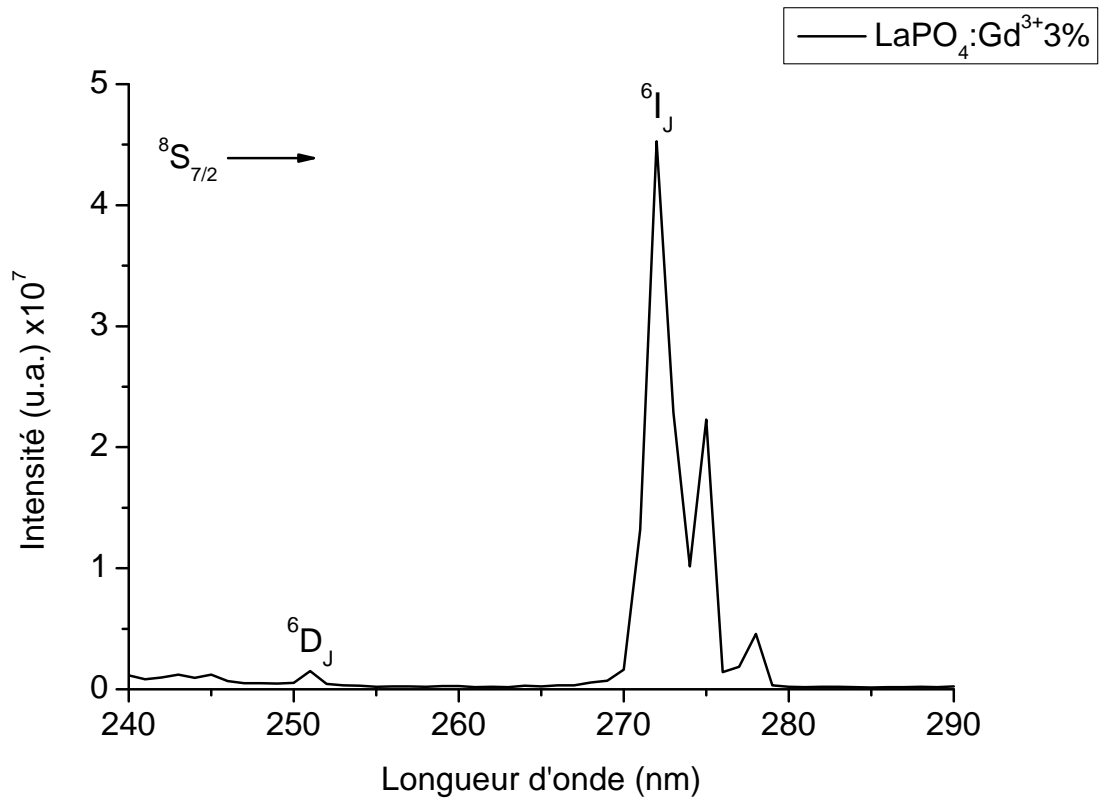


Figure III.7 : Spectre d'excitation de $\text{LaPO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 3% pour voir l'émission principale à 309 nm, $T = 300\text{K}$.

Le spectre d'émission de Gd^{3+} dans LaPO_4 enregistré à la température ambiante est présenté par la figure III.8. Il est constitué de deux raies d'émission situées vers 304 et 309 nm attribuées respectivement aux transitions électroniques ${}^6\text{P}_{5/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ et ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$. Ces positions sont en accord avec les références [5-6]. Elles sont situées dans l'UV, celle à 309 nm, la plus intense, est attribuée à la transition principale. On ne remarque pas la raie de la transition ${}^6\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ enregistrée dans d'autres phosphates de TR [17].

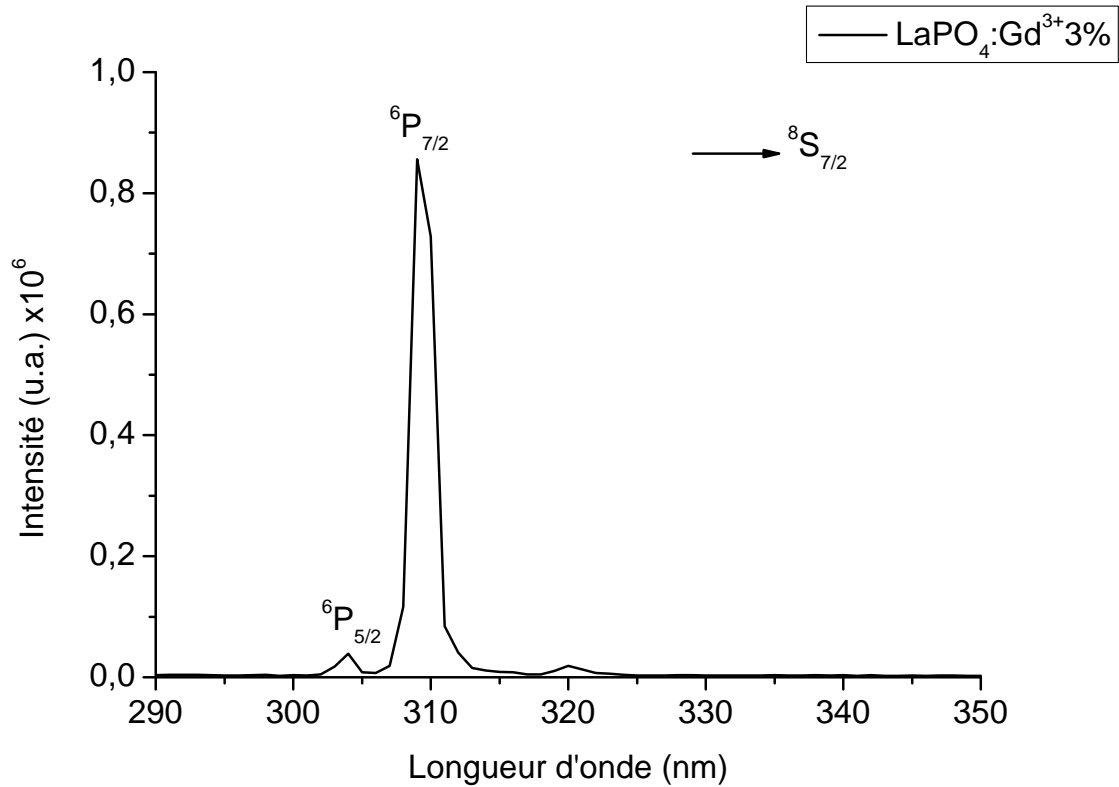


Figure III.8 : Spectre d'émission de $\text{LaPO}_4:\text{Gd}^{3+} 3\%$ sous excitation à 272 nm , $T = 300\text{K}$.

II.3.3. $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+} 6 \text{ mol}\%$

En ce qui concerne l'excitation du monophosphate dopé Tb^{3+} pour voir l'émission principale à 541 nm , nous avons enregistré le spectre présenté par la figure III.9. Il se compose de deux parties, la première partie est une bande large et intense située à des longueurs d'onde inférieures à 267 nm attribuée à la transition électronique inter-configuration $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$. Cette bande est déjà étudiée par Santos et al.. Ils l'ont attribué à la transition $4f^7 5d^1$ [17]. Aussi, dans le spectre d'excitation de $\text{Y}_{0,86}\text{PO}_4 : 7\% \text{ Gd}^{3+}, 7\% \text{ Tb}^{3+}$, la bande intense centrée vers 224 nm est attribuée à la transition $4f^7 5d^1$ [15]. Dans d'autres références, elle est centrée vers 253 nm dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Tb}^{3+}$ [6] et vers 250 nm dans $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Tb}^{3+}$ [17]. L'attribution et la position de notre bande sont en accord avec ces résultats publiés.

La deuxième partie consiste à des pics pointus situés dans l'UV entre 267 et 390 nm . Ces pics sont les niveaux $4f$ de l'ion Tb^{3+} regroupés dans le tableau III.4. Les attributions et les positions des niveaux sont en accord avec les références.

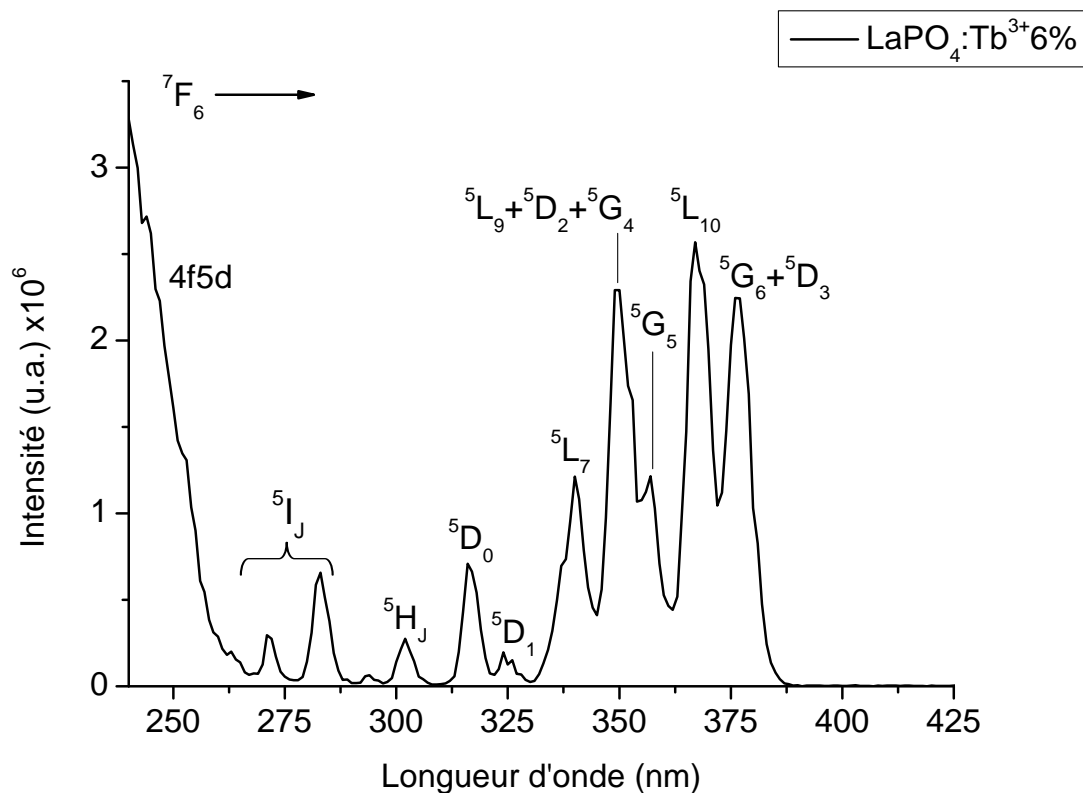


Figure III.9 : Spectre d'excitation de $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 6% pour voir l'émission à 541 nm, $T = 300\text{K}$.

Tableau III.4 : Les niveaux d'énergie de l'ion Tb^{3+} dans LaPO_4 .

Position (nm)	Niveau	Référence
376	$^5\text{G}_6 + ^5\text{D}_3$	[17,19-20]
367	$^5\text{L}_{10}$	
357	$^5\text{G}_5$	
349	$^5\text{L}_9 + ^5\text{D}_2 + ^5\text{G}_4$	
340	$^5\text{L}_7$	
324	$^5\text{D}_1$	
316	$^5\text{D}_0$	
302	$^5\text{H}_j$	
283	$^5\text{I}_j$	
271		

Le niveau $^5L_{10}$ est le plus absorbant dans lequel nous allons exciter cet échantillon et étudier par la suite son émission. Un autre niveau important, c'est le niveau 5I_7 situé vers 271 nm. Il se coïncide avec le niveau 6I_7 de l'ion Gd^{3+} situé vers 272 nm. L'excitation de la matrice co-dopée 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.

L'émission de Tb^{3+} dans $LaPO_4$ sous excitation à 367 nm est présentée par la figure III.10. Elle se trouve dans le visible et se compose de plusieurs raies, la plus intense située à 541 nm est attribuée à la transition principale $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, c'est exactement la couleur primaire verte. Grâce à cette position et son intensité, $LaPO_4 : Tb^{3+}$ 6% est un candidat potentiel pour les applications en éclairage et visualisation.

Les autres raies de faible intensité par rapport à la principale sont situées à 486, 582, 619 nm et attribuées respectivement aux transitions électroniques : $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$. Deux autres raies de très faibles intensités sont situées à 413 et 434 nm et attribuées respectivement aux transitions électroniques : $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ et $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$. Elles sont de couleur violet. Les positions des transitions d'émission sont en agrément avec les références consultées [6,17,21] et les attributions des couleurs se réfèrent à l'annexe A.

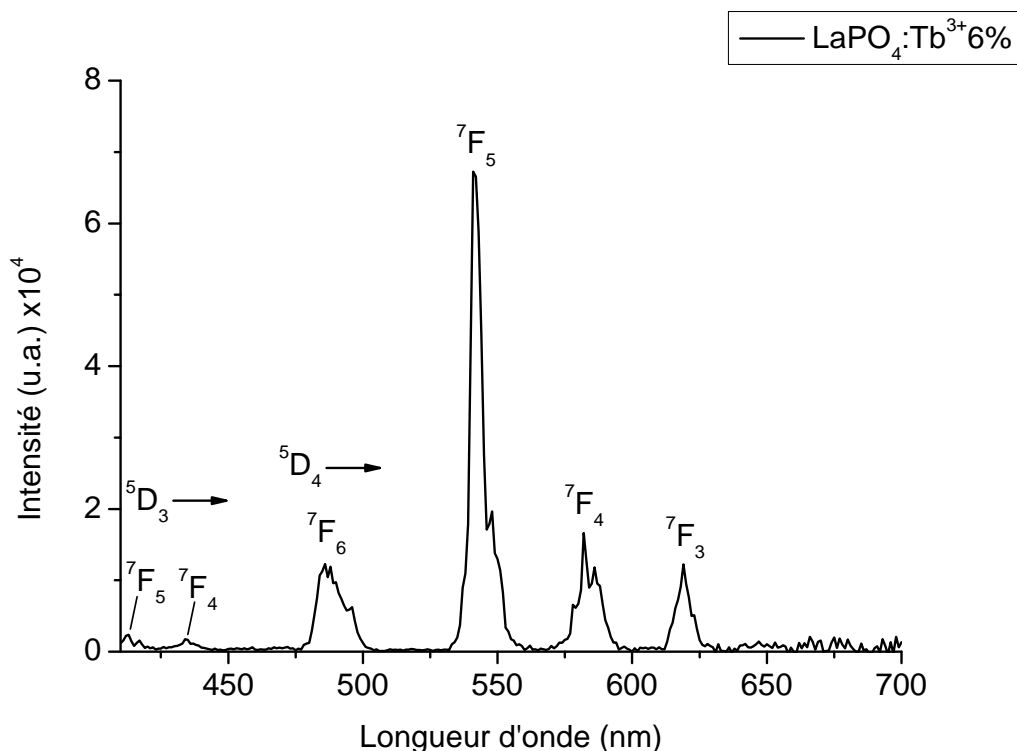


Figure III.10 : Spectre d'émission de $LaPO_4 : Tb^{3+}$ 6% sous excitation à 367 nm, $T = 300K$.

Nous avons rassemblé les transitions issues du niveau 5D_4 et leur nature dans le tableau III.5 suivant.

Tableau III.5 : La nature et la couleur des transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ de l'ion Tb^{3+} dans $LaPO_4$.

Transition	Nature	ΔJ	Couleur
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (486 nm)	Transition dipolaire électrique (T.D.E)	2	Bleu-vert
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (541 nm)	Transition dipolaire magnétique (T.D.M)	1	Vert
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (582 nm)	T.D.M	0	Jaune-orangé
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (619 nm)	T.D.M	-1	Rouge-orangé

III.3.4. $LaPO_4$: Gd^{3+} 3 mol%, Tb^{3+} 6 mol%

Pour démontrer le transfert d'énergie $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$, nous avons suivi la méthode [22] suivante :

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

La figure III.11 représente les spectres d'excitation de $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 6% et $\text{LaPO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 3%, Tb^{3+} 6% pour voir l'émission principale de Tb^{3+} à 541 nm. Les deux spectres sont mesurés avec les mêmes conditions expérimentales pour pouvoir les comparer.

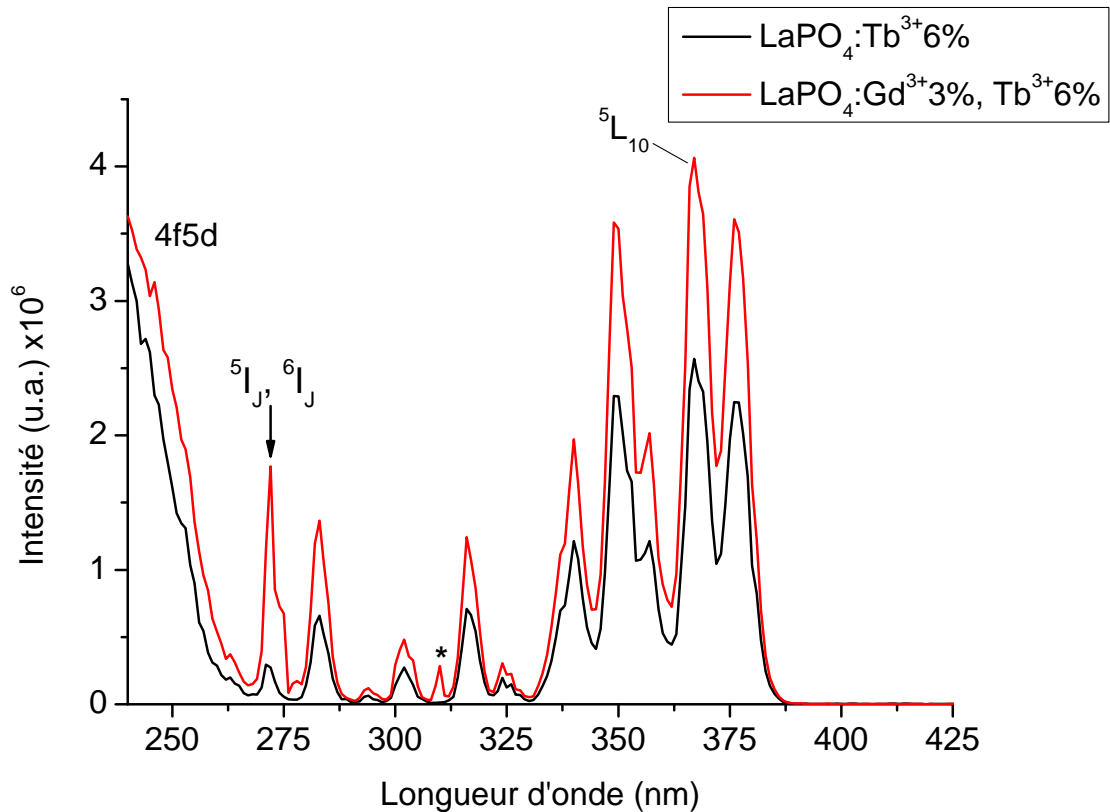


Figure III.11 : Spectres d'excitation de $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ 6% et $\text{LaPO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 3%, Tb^{3+} 6% pour voir l'émission à 541 nm, $T = 300$ K.

Les 2 spectres sont identiques et la différence consiste aux intensités de la bande 4f5d et les niveaux 4f. Le pic indiqué par une flèche à 272 nm est attribué aux deux niveaux $^5\text{I}_J$ de Tb^{3+} et $^6\text{I}_J$ de Gd^{3+} . Puisque son intensité s'accroît de la matrice mono-dopée à la matrice co-dopée, c'est une indication sur l'apparition du niveau $^6\text{I}_J$ de Gd^{3+} . L'apparition des niveaux de S dans le spectre d'excitation pour voir l'émission de A indique un transfert d'énergie entre Gd^{3+} et Tb^{3+} . De plus on enregistre l'apparition d'un nouveau pic à 310 nm notée par une étoile (*) attribué au niveau 4f de Tb^{3+} .

Concernant la comparaison entre les spectres d'émission de ces 2 matrices sous excitation d'un niveau N de l'ion Gd^{3+} soit le niveau 6I_7 à 272 nm (le plus absorbant), les spectres sont présentés par la figure III.12 ci-dessous.

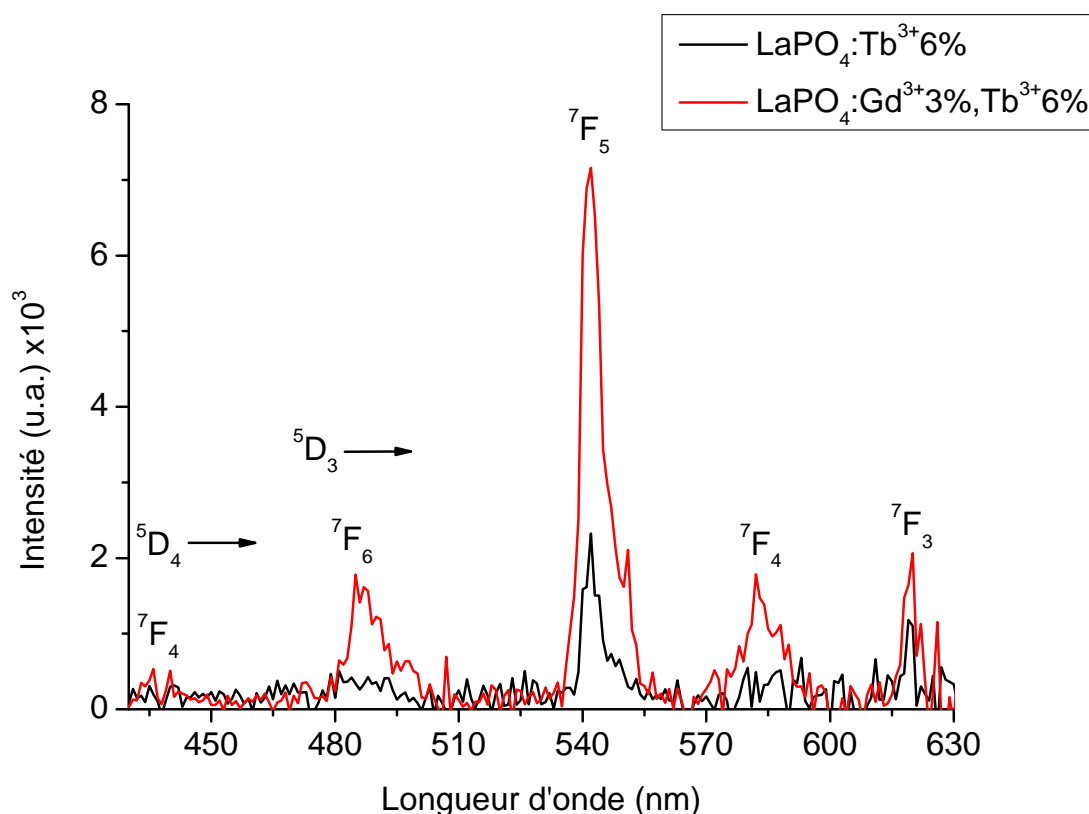


Figure III.12 : Spectres d'émission de $LaPO_4:Tb^{3+}$ 6% et $LaPO_4:Gd^{3+}$ 3%, Tb^{3+} 6% sous excitation à 272 nm, $T = 300$ K.

On remarque un accroissement considérable de la fluorescence, en particulier la raie verte (s'accroît plus que 3 fois). En parallèle, il y a une diminution considérable de l'émission UV de l'ion Gd^{3+} à 309 nm sous excitation de la même longueur d'onde (à 272 nm, la figure III.13). Donc, une partie d'énergie d'excitation est transférée du Gd^{3+} au Tb^{3+} . Ces résultats indiquent d'une part qu'il y a un transfert d'énergie efficace et d'autre part $LaPO_4:Gd^{3+}$ 3%, Tb^{3+} 6% est un phosphore vert compétitif sous excitation UV. Ce transfert d'énergie $Gd^{3+} : ^6P_{7/2} \rightarrow Tb^{3+} : ^5D_0$ est du type non radiatif résonant car ces 2 niveaux qui échangent l'énergie ont presque la même position énergétique évaluée à 32362.46 cm^{-1} et 31645.57 cm^{-1} respectivement pour $^6P_{7/2}$ et 5D_0 .

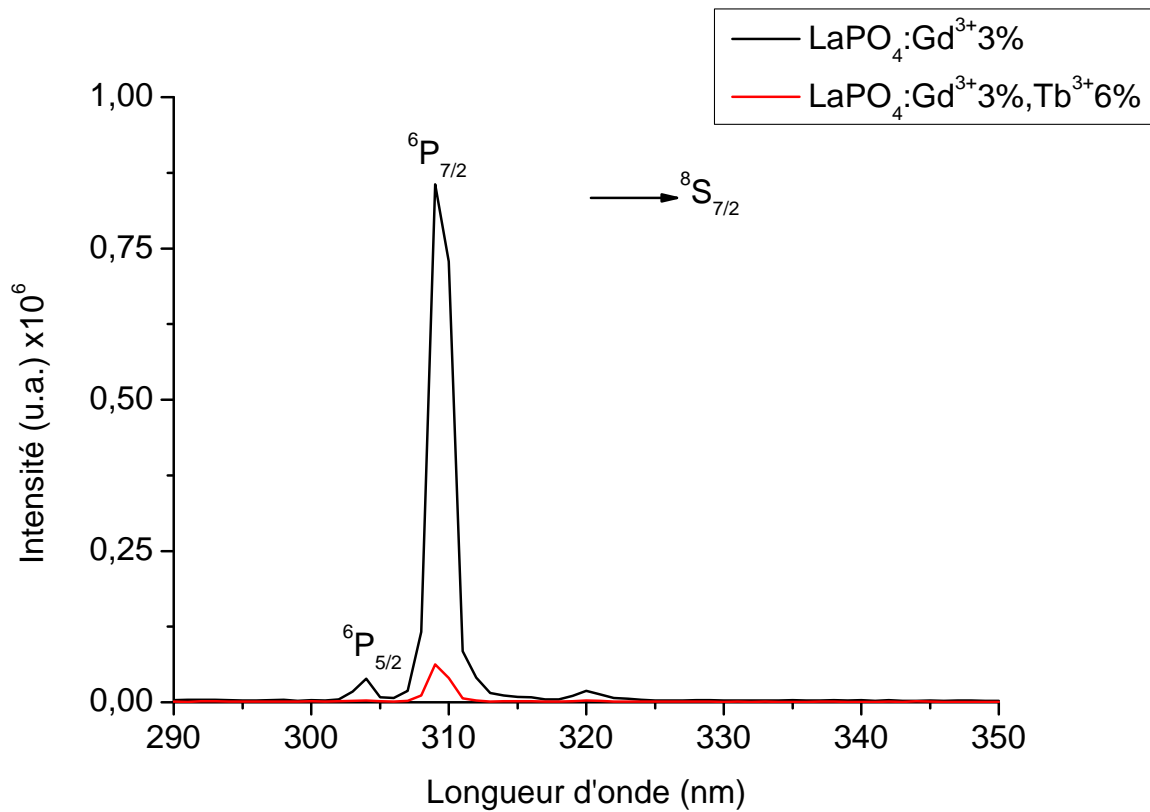


Figure III.13 : Spectre d'émission de $\text{LaPO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 3% et $\text{LaPO}_4:\text{Gd}^{3+}$ 3%, Tb^{3+} 6% sous excitation à 272 nm, $T = 300\text{K}$.

Le transfert d'énergie illustré par la figure III.14 [17] suit le chemin suivant :

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

On note que les déclins de fluorescence de l'émission principale de Gd^{3+} sous excitation à 272 nm des matrices mono-dopée et co-dopées ne sont pas mesurés.

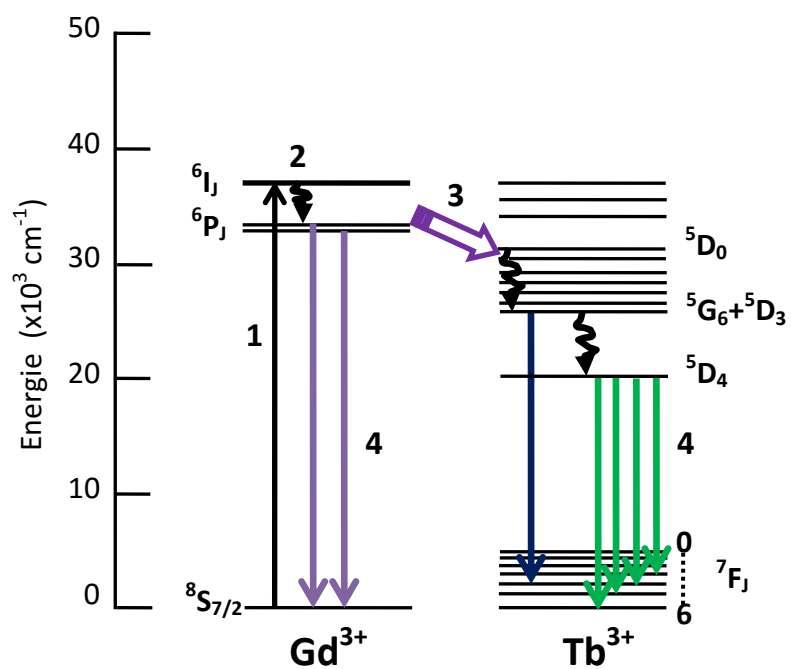


Figure III.14 : Diagramme des niveaux d'énergie de Gd^{3+} et Tb^{3+} dans $LaPO_4$.

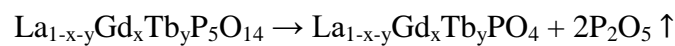
Références bibliographiques

- [1] <http://cerma.ulaval.ca/equipements/spectroscopie-ir-de-reflexion-totale-attenuee-atr>
- [2] L. Guerbous, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, Algérie
- [3] M. A. Hassairi, Thèse en Cotutelle, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, France, 2015
- [4] A. Mbarek, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, France et Université de Sfax, Tunisie, 2009
- [5] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009
- [6] H. Bouden et I. Laidi, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2019
- [7] Miller, Wilkins, *Analyt. Chem.*, 24, 1253, 1952.7
- [8] D.E.S. Corbridge, E.J. Lowe, *J. Chem. Soc.* 4555, 493, 1954.
- [9] G.M. Begun, G.W. Beall, L.A. Boatner, W.J. Gregor, *J. Raman, Spectros.*, 11, 273, 1981.
- [10] D.K. Agkawal, W.B. White, *Mat. Res. Bull*, 20, 697, 1985.
- [11] Dinh Cong Tuan, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, France, 2000.
- [12] R. Bessais, Mémoire de Master, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2016.
- [13] S. Lucas, thèse de doctorat, Université de Limoges, France, 2003.
- [14] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, *Optical Materials* 31 (2009) 678–684.
- [15] S.K. Omanwar, S.R. Jaiswal, N.S. Sawala, K.A. Koparkar, V.B. Bhatkar, *Materials Discovery* 7 (2017) 15–20.
- [16] A. Garrido-Hernandez, Thèse en Cotutelle, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2015
- [17] I. Bouaziz et M. Benbrika, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2020
- [18] G. H. Diek, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, interscience, publishers, 1968.
- [19] Yu-Chun Li, Yen-Hwei Chang, Yee-Shin Chang, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 10682-10688
- [20] Z. Yahiaouia, M.A. Hassairia, M. Dammak, et al. *J. Lumin*, 194 (2018) 96-101.
- [21] C.R. Kesavulu, Anielle Christine Almeida Silva, M.R.Dousti et al., *J. Lumin*, 165 (2015) 77-84.
- [22] S. Hachani, L. Guerbous, *Journal of fluorescence* 29 (2019) 665-672.

Conclusion générale

❖ Le but de notre travail de mémoire est la synthèse, la caractérisation et l'étude de la photoluminescence de $\text{LaPO}_4 : \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ mono-dopés et co-dopé par les ions Gd^{3+} et Tb^{3+} respectivement avec les concentrations molaires de 3% et 6%.

❖ La méthode de synthèse utilisée est la méthode de calcination des ultraphosphates. Ces derniers sont préparés par la méthode de Flux (450°C , 3 jours) sous forme de monocristaux. Après le broyage, les poudres obtenues sont calcinés deux fois à 1100°C (4h) et 1200°C (2h). L'équation de décomposition est la suivante :



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

❖ La caractérisation par FTIR montre que nos poudres sont cristallisées dans la structure monazite de symétrie monoclinique.

❖ L'indexation des niveaux d'énergie 4f des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} est faite à partir des spectres d'excitation enregistrés à la température ambiante. Les niveaux les plus absorbants sont ${}^6\text{I}_J$ (Gd^{3+}) et ${}^5\text{L}_{10}$ (Tb^{3+}) situés respectivement vers 272 nm et 367 nm.

❖ L'émission des ions dopants est enregistrée en utilisant la lampe Xe. Celle de Gd^{3+} , correspondante aux transitions ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ ($J = 5/2, 7/2$) se situe dans l'UV avec une raie principale à 309 nm correspondante à la transition ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$. Par contre l'émission de Tb^{3+} est enregistrée dans le VIS, elle correspond aux transitions ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 5, 4$) et ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$). La raie principale de Tb^{3+} correspondante à la transition ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, est située exactement dans le vert à 541 nm.

❖ La résonance en position entre les 2 niveaux ${}^6P_{7/2}$ (Gd^{3+}) et 5D_0 (Tb^{3+}) a permis un transfert d'énergie non-radiatif résonant $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ qui a été démontré par la méthode suivante :

- a) La comparaison entre les spectres d'excitation des $LaPO_4 : Tb^{3+}6\%$ et $LaPO_4 : Gd^{3+}3\%, Tb^{3+}6\%$ pour voir l'émission à 541 nm.
- b) La comparaison entre les spectres d'émission de ces deux échantillons sous excitation du niveau 6I_7 à 272 nm.
- c) La comparaison entre les spectres d'émission des $LaPO_4 : Gd^{3+}3\%$ et $LaPO_4 : Gd^{3+}3\%, Tb^{3+}6\%$ sous excitation à 272 nm.

❖ Puisque il y'a un accroissement considérable de la fluorescence verte à 542 nm de Tb^{3+} dans la matrice co-dopée sous excitation UV, $LaPO_4 : Gd^{3+}3\%, Tb^{3+}6\%$ est un candidat potentiel pour être employé dans les lampes fluorescentes propres, les PDP et les PDP-3D.

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

Synthèse, Caractérisation et Photoluminescence de $\text{LaPO}_4:\text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de recherche de nouveaux luminophores verts à rendement quantique supérieur à l'unité pour l'éclairage et la visualisation. Il est consacré à la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés de photoluminescence de $\text{La}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$ avec $(x, y) = (0.03, 0), (0, 0.06), (0.03, 0.06)$. La synthèse des monophosphates est effectuée par la méthode de calcination des ultraphosphates. Ces derniers sont élaborés par la méthode de Flux (450°C , 3J), les monocristaux obtenus sont séchés, broyés ensuite deux fois calcinés à 1100°C (4h) et 1200°C (2h). La caractérisation par FTIR montre que nos poudres sont cristallisées dans la structure monazite de symétrie monoclinique. Les niveaux d'énergie 4f des ions Gd^{3+} et Tb^{3+} et la position de la transition inter-configurationnelle $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ de 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 ${}^5\text{D}_{3,4} \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$), a été respectivement détectée 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 un accroissement considérable de la fluorescence verte à 542 nm. $\text{LaPO}_4 : \text{Gd}^{3+}$ 3 mol%, Tb^{3+} mol6% est un candidat compétitif pour être employé dans les lampes fluorescentes propres, les PDPs et les PDPs-3D.

Mots-Clés : Monophosphate ; Gd^{3+} ; Tb^{3+} ; Calcination des ultraphosphates ; Photoluminescence ; Transfert d'énergie.

Synthesis, Characterization and Photoluminescence of $\text{LaPO}_4 : \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$

Abstract

This work is part of the search for new green luminophores with a quantum yield greater than the unit for lighting and visualization. It deals with the synthesis, characterization and photoluminescence properties study of $\text{La}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$ with $(x, y) = (0.03, 0), (0, 0.06), (0.03, 0.06)$. Monophosphates are synthesized by ultraphosphate calcination method. The latter are elaborated by the Flux method (450°C , 3 days), monocystals obtained are dried, grinded and then calcined twice at 1100°C (4h) and 1200°C (2h). The FTIR characterization shows that our powders are crystallized in the monoclinic monazite structure. Gd^{3+} and Tb^{3+} 4f energy levels and $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ Tb^{3+} inter-configurationnelle 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 ${}^5\text{D}_{3,4} \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$), 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 a considerable increase in green fluorescence at 542 nm. $\text{LaPO}_4 : \text{Gd}^{3+}$ 3 mol%, Tb^{3+} mol6% is a competitive candidate to be used in Hg-free fluorescent lamps, PDPs and PDPs-3D.

Key words : Monophosphate ; Gd^{3+} ; Tb^{3+} ; Ultraphosphates calcination ; Photoluminescence ; Energy transfer.