



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 de la matière condensée
Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :

Zineb Tounsi

Le : 28-06-2022

Synthèse et photoluminescence des phosphates co-dopés Sm^{3+} et Tb^{3+}

Jury :

Mlle	Bariza Boudour	MCB	Université Med Khider-Biskra	Président
Mlle	Souad Hachani	MCA	Université Med Khider-Biskra	Rapporteur
M.	Med Toufik Soltani	Pr	Université Med Khider-Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021-2022

Dédicace

CET OUVRAGE EST DÉDIÉ :

À MA MÈRE VERTUEUSE QUI M'A
SOUTENU ET ENCOURAGÉ TOUT AU
LONG DE MA VIE, À TOUS MES
PARENTS ET AMIS, ET ENFIN À TOI,
MON TRÈS CHER LECTEUR

ZINEB

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). Je tiens à remercier Madame Malika Nouadji Chef du département des Sciences de la Matière de l'Université de Biskra. J'adresse mes remerciements à Monsieur Mohamed Toufik Soltani Directeur du LPPNM.

J'adresse mes sincères remerciements et mon appréciation chaleureuse à mon encadreur Mademoiselle Souad Hachani, Maitre de conférences "A" à l'Université de Biskra pour tous les conseils et les informations précieuses qui ont contribué à enrichir mon travail de mémoire dans ses divers aspects. Que Dieu la récompense avec le meilleur.

Je tiens à remercier les membres du jury : Madame Bariza Boudour, Maitre de conférences "B" à l'Université de Biskra et Monsieur Mohamed Toufik Soltani Professeur à l'Université de Biskra qui ont bien voulu évaluer ce travail.

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

Sommaire

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

Chapitre I : « Synthèse bibliographique »

I.1. Les ions lanthanides	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Histoire des lanthanides	5
I.1.3. Potentiel applications	6
I.1.3.1. Les diode électroluminescente	6
I.1.4. Spectroscopie	9
I.1.4.1. Structure électronique	9
I.1.4.2. Niveaux d'énergie	10
I.1.4.3. les transitions intra-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^n$	11
I.1.4.4. les transitions inter- configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$	14
I.2 .Les interactions entre les ions lanthanides	15
I.2.1. Le transfert d'énergie	15
I.2. 2.La relaxation croisée	16
I.3.Spectroscopie des ions Sm^{3+} , Tb^{3+}	17
I.3.1. Spectroscopie de l'ion Sm^{3+}	17
I.3.2. Spectroscopie de l'ion Tb^{3+}	18
I.4.La luminescence et les luminophores	21
I.4.1. La luminescence.....	21
I.4.2. Les luminophores.....	22
I.5. Intérêt et objectif du sujet	24
I.6. Étude structurale de GdP_5O_{14}	26
Bibliographie du chapitre I.....	30

Chapitre II : « Travail expérimental et instrumentations »

II.1. Méthodes de synthèse des ultraphosphates	32
II.2. Synthèses de GdP_5O_{14} dopés par les ions Ln	33
II.3. Caractérisations structurales	36
II.3.1. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)	36
II.4. Caractérisations optiques	40
II.4.1. La photoluminescence	40
II.4.1.a. Principe	40
II.4.1.b. Dispositif expérimental.....	40
II.4.1.c. Spectres d'excitation et d'émission	43
Bibliographie du chapitre II	45

Chapitre III : « Résultats et discussion »

III.1. Caractérisation structurales des ultraphosphates de gadolinium.....	46
III.1.1. Travaux antérieurs	46
III.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge	46
III.2. Étude de la Photoluminescence	53
III.2.1. Travaux antérieurs	53
III.2.2. $GdP_5O_{14} : Sm^{3+}$ 6 mol%	54
III.2.3. $GdP_5O_{14} : Tb^{3+}$ 11 mol%	57
III.2.4. $GdP_5O_{14} : Sm^{3+}$ 6 mol%, Tb^{3+} 11 mol%.....	61
Bibliographie du chapitre III	65
Conclusion générale	67
Annexe A.....	69
Résumé	

Table des figures

I.1 : Métaux (a) et (c) et oxydes (b) et (d) de TR	4
I.2 : Les Ln dans le tableau périodique des éléments	5
I.3 : Répartition des applications des TR dans le monde 2018	7
I.4. Schéma de principe d'une diode électroluminescente	7
I.5 : Combinaison LED (UV ou bleue) et luminophores pour la génération de la lumière blanche	8
I.6 : Ordre de grandeur de l'éclatement des niveaux d'énergie sous l'action des différents termes de l'Hamiltonien.....	10
I.7 : Niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ des ions TR^{3+} dans la matrice $LaCl_3$	12
I.8 : Modèle des courbes de configuration, sans décalage, entre les positions d'équilibre de l'état fondamental et de l'état excité	13
I.9 : Modèle des courbes de configuration, avec un décalage entre les positions d'équilibre de l'état fondamental et de l'état excité	14
I.10 : Le transfert d'énergie	15
I.11 : Les différents types de transfert d'énergie	16
I.12 : Relaxation croisée (a) résonante et (b) non résonante	17
I.13 : Diagramme énergétique de l'ion Sm^{3+} (a) et les principales voies de la relaxation croisée à partir du niveau $^4G_{5/2}$ (b)	18
I.14 : Diagramme énergétique de l'ion Tb^{3+}	20
I.15 : Les différents types de la luminescence et leurs sources d'énergie d'excitation.....	21
I.16 : Différence entre fluorescence et phosphorescence	22
I.17 : Des Luminophores	23
I.18 : Diagramme énergétique des ions Tb^{3+}/Sm^{3+}	25
I. 19 : L'anion ultraphosphate de forme T	27
I.20 : La structure de GdP_5O_{14} projetée le long de l'axe c	29
II.1 : Creuset en carbone vitreux (a), Four Nabertherm (b)	33
II.2: Balance FA20048	35
II.3: Étuve de type Heraeus	35
II.4: Lavage des monocristaux (a) et boryage (b)	36
II.5 : Principe d'ATR	37

II.6 : Spectromètre Perkin Elmer FTIR Spectrum Two	38
II.7 : Principe de fonctionnement du spectromètre FTIR.....	39
II.8 : Spectrofluoromètre FluoroMax-4	40
II.9 : Schéma optique du FluoroMax-4	41
II.10 : Porte échantillon de type J1933.....	42
II.11 : Courbe de correction	42
II.12 : Filtres optiques de type "J1939 Cut-On"	43
III.1 : Le mode d'élongation symétrique (a) & (b) et (c) antisymétrique	47
III.2 : Le mode de déformation dans le plan (a) et hors plan (b)	47
III.3 : Spectre FTIR de GdP_5O_{14} co-dopé par les ions Sm^{+3} et Tb^{3+}	49
III.4 : Spectre FTIR de GdP_5O_{14} mono-dopé par les ions Sm^{+3}	49
III.5 : Spectre FTIR de GdP_5O_{14} mono-dopé par les ions Tb^{3+} 0.....	50
III.6 : Spectres FTIR de GdP_5O_{14} mono-dopés et co-dopé par les ions Sm^{3+} et Tb^{3+}	52
III.7 : Spectre d'excitation de GdP_5O_{14} : Sm^{3+} 6% pour voir l'émission à 593 nm.	55
III.8 : Spectre d'émission de GdP_5O_{14} : Sm^{3+} 6% sous excitation à 389 nm.....	55
III.9 : Spectre d'excitation de GdP_5O_{14} : Tb^{3+} 11% pour voir l'émission à 541 nm	58
III.10 : Spectre d'émission de GdP_5O_{14} : Tb^{3+} 11% sous excitation à 367 nm.....	59
III.11 : Spectre d'émission de GdP_5O_{14} : Tb^{3+} 11% sous différentes excitations.....	61
III.12 : Spectre d'excitation de GdP_5O_{14} : Sm^{3+} , Tb^{3+} et GdP_5O_{14} : Sm^{3+} pour voir l'émission à 593 nm	63
III.13 : Spectres d'émission de GdP_5O_{14} : Tb^{3+} et GdP_5O_{14} : Sm^{3+} , Tb^{3+} sous excitation à 272 nm	63
III.14 : Modèle du transfert d'énergie de Gd^{3+} vers Tb^{3+} et Sm^{3+} dans $KGdF_4$	64

Liste des tableaux

I.1 : La configuration électronique des Ln	9
I.2 : Les positions des niveaux d'énergie de l'ion Sm^{3+}	19
I.3 : Les niveaux d'énergie des l'ion Tb^{3+}	20
I.4 : Propriétés physico-chimiques de $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$	26
II.1 : Produits commerciaux utilisés	34
II.2 : Définition des spectres d'excitation et d'émission	43
II.3 : Conditions expérimentales d'acquisition des spectres d'excitation et d'émission	44
III.1 : Attribution des bandes de vibrations observées sur le spectre FTIR de $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}$, Tb^{3+}	51
III.2 : Position des transitions électriques d'émission de l'ion Sm^{3+} dans quelques phosphates	56
III.3 : La nature des transitions et les couleurs des bandes d'émission dans $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}$ 6%	57
III.4 : Position de la transition $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ dans quelques phosphates	58
III.5 : Les transitions $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ et les couleurs associées de l'ion Tb^{3+} dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$	60

Introduction générale

Les composés inorganiques en particulier les phosphates dopés par les ions lanthanides trivalents constituent une classe intéressante de matériaux luminescents. Ils sont étudiés depuis de nombreuses années et jusqu'aujourd'hui en raison de leurs applications multiples et variées. En particulier, les transitions intra-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ qui sont utilisées dans des dispositifs comme: les lampes fluorescentes, les tubes cathodiques, les écrans plats à décharge plasma (PDP) et les lasers [1-5].

L'Algérie dont les potentiels énergétiques, sont des énergies fossiles, des énergies renouvelables et les richesses minières, a la responsabilité d'exploiter toutes ses potentialités pour en assurer une réelle indépendance. Parmi ces potentialités : les terres rares et les phosphates. Plusieurs chercheurs algériens ont mis en évidence, l'existence des terres rares à des teneurs appréciables qui ont été relevées sur le site de Djebel Onk à Tébessa. Ces terres rares n'ont pas besoin d'être extraire, ce sont des produits secondaires de l'exploitation des mines de phosphates [6-7].

L'objectif principal de ce travail s'inscrit dans le cadre de recherche de luminophores compétitif pour l'éclairage en particulier pour les diodes électroluminescentes. Parmi les études récentes, des luminophores émettant la couleur blanche sous excitation UV. Le co-dopage permet de générer la lumière blanche, les deux ions $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ sont de bons candidats [8-9] pour leur transfert d'énergie efficace $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ sous excitation UV. De plus un luminophore compétitif est basé sur le bon choix : matrice hôte/ions dopants.

Dans notre sujet de mémoire, nous nous intéressant au ultraphosphate de gadolinium $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ [3] comme matrice hôte dopées et co-dopée par les ions Sm^{3+} et Tb^{3+} avec les concentrations molaires respectivement de 6% et 11%. La matrice $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ a des propriétés physico-chimiques intéressantes d'une part et d'autre part elle est à base de Gd, l'ion Gd^{3+} est un bon sensibilisateur. Notre travail consiste à la synthèse et l'étude des propriétés de photoluminescence des ions Sm^{3+} et Tb^{3+} dans $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ et le transfert d'énergie entre les ions Gd^{3+} , Tb^{3+} et Sm^{3+} .

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

Le premier chapitre "**Synthèse bibliographique**" : concerne la bibliographie consultées sur les ions lanthanides (définition, propriétés, transitions, applications, ...), la spectroscopie de Sm^{3+} et Tb^{3+} , choix de la matrice et des dopants et les caractéristiques structurales des ultraphosphates, ...

Le deuxième chapitre "**Travail expérimental et instrumentations**" : concerne le travail expérimental réalisé : élaboration des échantillons par la méthode de Flux et la description des dispositifs, ...

Le troisième chapitre "**Résultats et Discussion**" : expose les mesures des spectres FTIR, la photoluminescence et le transfert d'énergie suivi par la discussion.

Enfin une "**Conclusion générale**" clôture notre travail.

Bibliographie de l'introduction générale

- [1] M. A. Hassairi, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal en cotutelle avec l'Université de Sfax, France, 2015.
- [2] S. Sebai, Thèse de Doctorat, l'université Clermont Auvergne en cotutelle avec l'université Tunis El Manar, 2018.
- [3] A. MBAREK, Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, France 2009.
- [4] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009
- [5] L. Guerbous, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, Algérie
- [6] H. Bouden, I. Laidi, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2019
- [7] M. Amara. (s. d). Les terres rares en Algérie : Une réelle opportunité. Actualité. Consulté le 21 novembre 2020 à l'adresse <http://transactiondalgerie.com/index.php/actualite/8809-les-terres-rares-en-algerie-une-reelle-opportunité>
- [8] Phan Van Do, Vu Xuan Quang, Luong Duy Thanh, et al., Optical Materials 92 (2019) 174-180
- [9] D T Khan et al 2020 Mater. Res. Express 7 016507

Chapitre I

Synthèse bibliographique

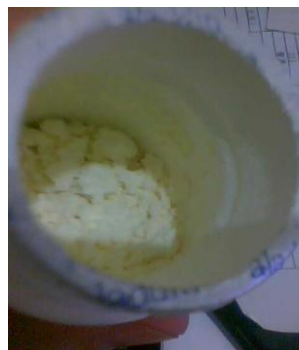
I.1. Les lanthanides

I.1.1. Définition

Les terres rares (TR) sont un groupe de métaux (figure I.1) aux propriétés voisines comprenant le scandium, l'yttrium et les quinze lanthanides (Ln) (figure I.2). Leurs électrons externes se trouvent sur la couche 4f. Ces derniers ne jouent pas un rôle important dans les réactions chimiques entre l'ion Ln et le ligand à cause de leur faible interaction avec l'environnement de l'effet d'écran dû aux électrons des couches 5s et 5p ; mais leur importance se rapporte aux transitions intra-configurationnelle $4f^n \rightarrow 4f^n$ qui donnent lieu à un spectre optique de raies vu pour la première fois en 1908, quand Becquerel a mesuré le spectre d'absorption des TR et l'origine du pic a été attribuée, en 1930 par Bethe et ses collaborateurs aux transitions f-f. Les Ln sont devenus en quelques années des éléments importants par l'originalité de leurs propriétés et les applications caractéristiques [1-2].



(a) Métal de samarium.



(b) Oxyde Sm_2O_3 .



(c) Métal de terbium.



(d) Oxyde Tb_4O_7 .

Figure I.1 : Métaux (a) et (c) et oxydes (b) et (d) de TR [3].

composé d'un oxyde d'un autre élément qu'il nommera lanthane (du grec *lanthano*, être caché). Le nom « lanthanide » est tiré de cet élément. En 1843, il découvre que l'ytterbium est en fait un mélange contenant deux autres éléments, le terbium et l'erbium. Le dernier Ln, le lutétium, est découvert en 1907. Les TR ont donc été découvertes par séparation progressive, certaines à partir du cérium (terres cériques), les autres à partir de l'yttrium (terres yttriques). À noter que le gadolinium est identifié dans les deux types de terres. Enfin l'ordre de découverte est le suivant : Y (1794), Ce (1803), La (1839), Er (1843), Tb (1843), Sc (1876), Yb (1878), Ho (1879), Sm (1879), Tm (1879), Gd (1880), Nd (1885), Pr (1885), Dy (1886), Eu (1901), Lu (1907) et Pm (1947) [4].

I.1.3. Potentiel applications

Les applications des TR sont attestées dès 1885 (il s'agit de cérium), ensuite elles ont été très limitées jusqu'aux années 1960, puis plus diversifiées avec des applications technologiques à partir des années 1970 (luminophores, écrans cathodiques couleur, lasers, etc.) et 1980 (aimants permanents). Les TR ont des propriétés optiques, magnétiques, électroniques et catalytiques exceptionnelles, aujourd'hui particulièrement utiles pour l'électronique ou les énergies renouvelables. Les TR sont utilisées sous différentes formes chimiques : métalliques, alliages, oxydes et chlorures. À noter que le terbium est utilisé dans les luminophores, dopage de composants électroniques, les alliages métallurgiques, etc., et le samarium dans les domaines de l'optique, médecine, nucléaire, etc. La figure I.3 expose les applications des TR et leur répartition par filières [4].

I.1.3.1. Les diode électroluminescente

Une Diode ElectroLuminescente DEL ou LED (Light Emitting Diode) est un système d'éclairage basé sur un semi-conducteur. Une LED est un composant optoélectronique capable d'émettre de la lumière lorsqu'il est parcouru par un courant électrique. Une diode électroluminescente ne laisse passer le courant électrique que dans un seul sens de l'anode vers la cathode, de plus elle produit un rayonnement monochromatique lorsqu'un courant la traverse (figure I.4) [5].

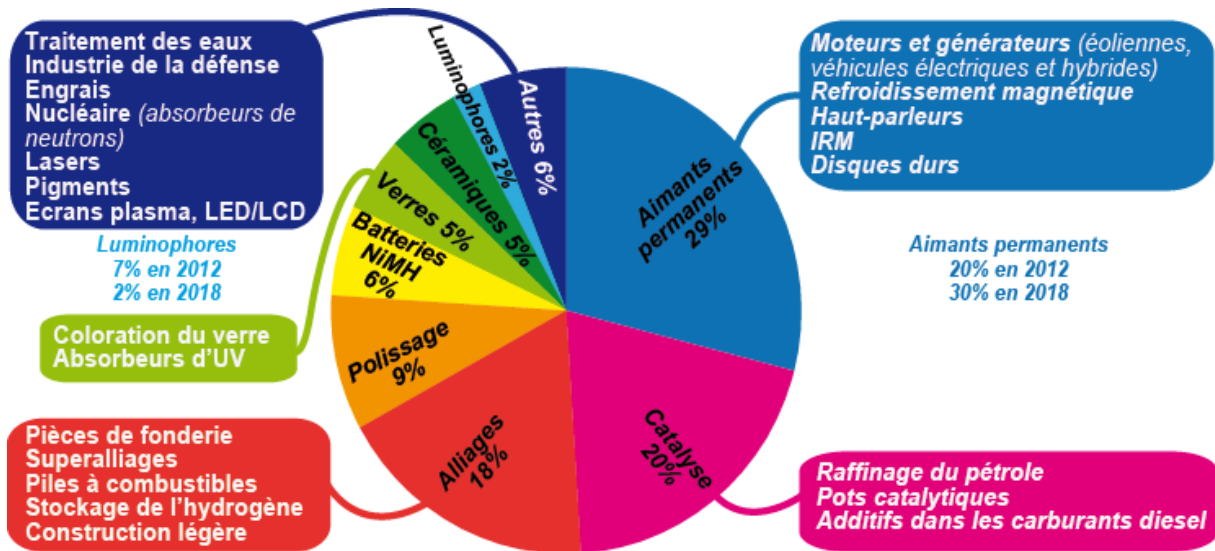


Figure I.3 : Répartition des applications des TR dans le monde en 2018 [4].

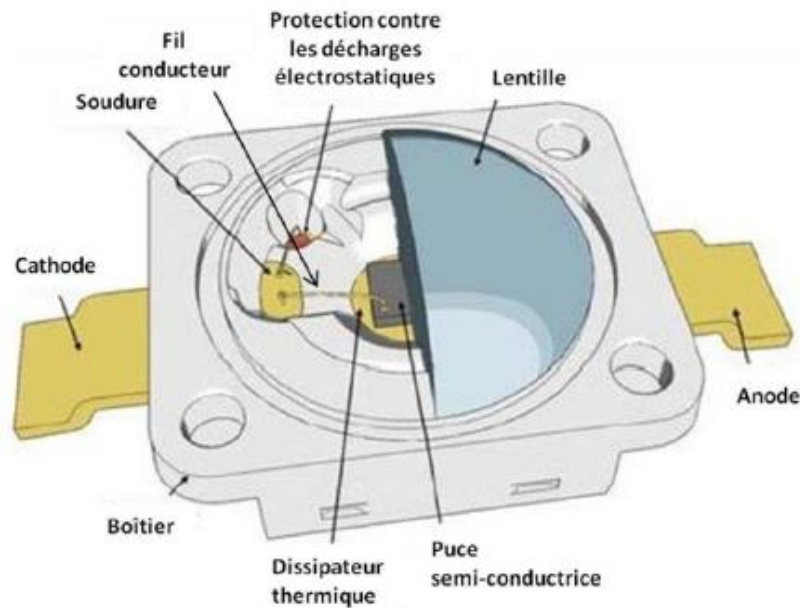


Figure I.4. Schéma de principe d'une diode électroluminescente [5].

La LED émet une lumière monochromatique. La couleur de la lumière dépend des matériaux utilisés pendant la production. Dans les années 1990, Nakamura a réalisé une LED émettant de la lumière blanche en combinant une LED bleue et un luminophore jaune. Au début des

années 2000, l'efficacité lumineuse et la technologie ont tellement progressé que les LEDs deviennent des sources de lumière. Plusieurs solutions existent afin de produire de la lumière blanche en utilisant une diode (bleue ou UV) et un ou plusieurs luminophores. Les combinaisons LED/Luminophores sont détaillées ci-dessous (figure I.5).

La manière la plus courante est de recouvrir une LED bleue d'un luminophore émettant dans le jaune, souvent l'aluminate $Y_3Al_5O_{12}$ dopé au Ce^{3+} , (YAG : Ce^{3+}), qui transforme une partie de la lumière bleue en lumière jaune. La combinaison de l'émission bleue non convertie par le luminophore et de l'émission jaune émise par ce dernier conduit à une émission de lumière blanche. En mélangeant les couleurs rouges, vertes et bleues, issues de trois luminophores distincts excités par une diode UV. Ou bien en combinant une diode bleue avec deux luminophores émettant dans le vert et dans le rouge.

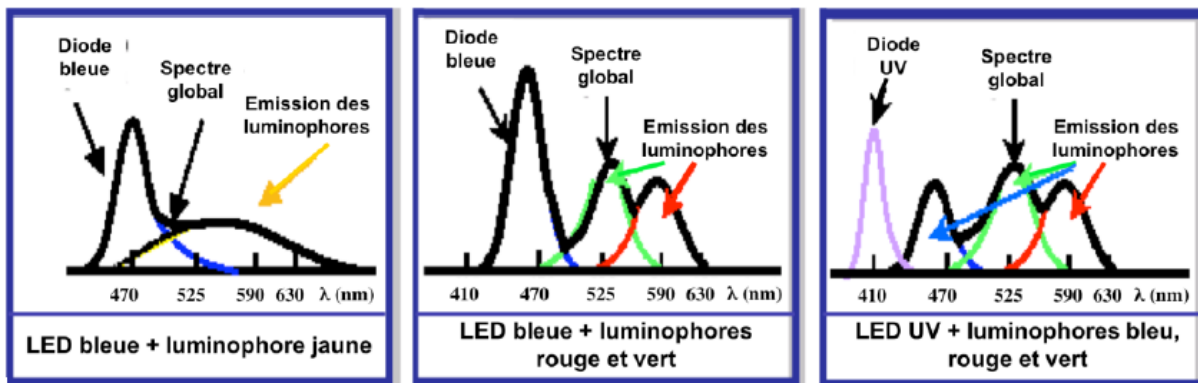


Figure I.5 : Combinaison LED (UV ou bleue) et luminophores pour la génération de la lumière blanche [5].

Les LEDs, notamment les diodes blanches (WLED) présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux lampes fluocompactes : une grande stabilité mécanique de l'ensemble, une source excitatrice sans mercure donc respectueuse de l'environnement, une absence de radiations ultra-violettes importantes, une grande efficacité de conversion de l'énergie comparée à la conversion VUV – visible, un bon indice de rendu des couleurs (IRC), une faible consommation électrique, des durées de vie élevées (plus de 10000 h de fonctionnement) et une bonne recyclabilité. Actuellement, la recherche est focalisée sur l'obtention de lumière blanche à partir d'une diode UV-bleue excitant un seul luminophore multi-dopé [6]. De multiples matériaux de type phosphates sont connus (cf. paragraphe I.5).

I.1.4. Spectroscopie

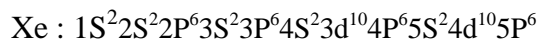
I.1.4.1. Structure électronique

Selon la classification périodique des éléments, les Ln occupent, avec le lanthane, une seule et même case du tableau; cette particularité résulte de leur structure électronique, qui est identique pour les couches extérieures et ne diffère d'un élément au suivant que par addition d'un électron dans la couche profonde 4f. Les degrés d'oxydation des ions Ln sont 2+, 3+ et 4+, l'état le plus stable est l'état trivalent. Les ions TR³⁺ présentent tous une sous-couche 6S² saturée et des sous-couches insaturées 4fⁿ ou 5d¹4fⁿ. De plus, cette sous-couche 4f est protégée par les sous-couches 5p et 5s; elle est donc peu perturbée par le champ cristallin. Les spectres de luminescence des ions TR dans un solide comportent des raies fines d'énergie très voisines de celles des ions libres [7].

Tableau I.1 : La configuration électronique des Ln [8].

Numéro atomique Z	Nom	Symbole	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln ³⁺
57	Lanthane	La	[Xe]5d ¹ 6S ²	[Xe]4f ⁰
58	Cérium	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6S ²	[Xe]4f ¹
59	Praséodyme	Pr	[Xe]4f ³ 6S ²	[Xe]4f ²
60	Néodyme	Nd	[Xe]4f ⁴ 6S ²	[Xe]4f ³
61	Prométhéume	Pm	[Xe]4f ⁵ 6S ²	[Xe]4f ⁴
62	Samarium	Sm	[Xe]4f ⁶ 6S ²	[Xe]4f ⁵
63	Europium	Eu	[Xe]4f ⁷ 6S ²	[Xe]4f ⁶
64	Gadolinium	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6S ²	[Xe]4f ⁷
65	Terbium	Tb	[Xe]4f ⁹ 6S ²	[Xe]4f ⁸
66	Dysprosium	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6S ²	[Xe]4f ⁹
67	Holmium	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6S ²	[Xe]4f ¹⁰
68	Erbium	Er	[Xe]4f ¹² 6S ²	[Xe]4f ¹¹
69	Thulium	Tm	[Xe]4f ¹³ 6S ²	[Xe]4f ¹²
70	Ytterbium	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6S ²	[Xe]4f ¹³
71	Lutécium	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6S ²	[Xe]4f ¹⁴

La configuration électronique des Ln est regroupée dans le tableau I.1 précédent, celle des ions trivalents est de formule générale :



I.1.4.2. Niveaux d'énergie

Les niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ des ions Lanthanides sont dégénérés en $\frac{14!}{n!(14-n)!}$ micro états. Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet de plusieurs perturbations à l'énergie de perturbation : la répulsion coulombienne, le couplage spin-orbite et l'effet des champs cristallin. L'ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu par les différents effets est représenté sur la figure I. 6.

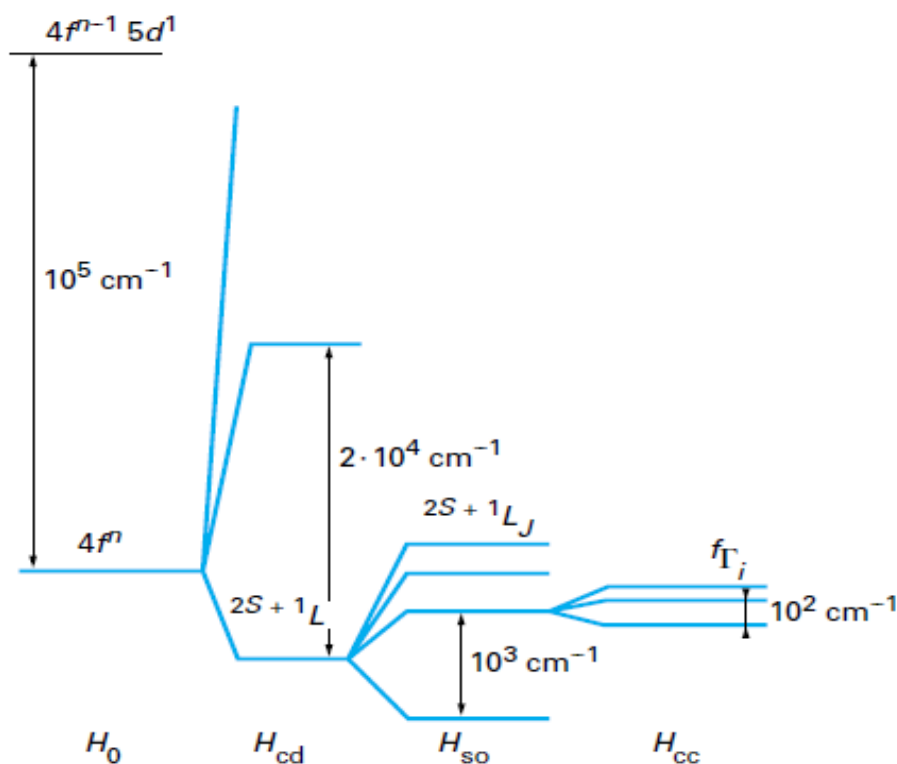


Figure I.6 : Ordre de grandeur de l'éclatement des niveaux d'énergie sous l'action des différents termes de l'Hamiltonien. L'ion libre (H_0 , configuration électronique $4f^n$), la répulsion coulombienne (H_{cb} , Termes spectraux ^{2S+1}L), l'interaction spin-orbite (H_{so} , Multiplets $^{2S+1}L_J$) et du champ cristallin (H_{cc} , niveaux Stark)) [10].

- 1) **La répulsion coulombienne** provoquant un éclatement des niveaux d'énergie conduit aux termes ^{2S+1}L de l'ion libre qui sont dégénérés chacun $(2S+1)(2L+1)$ fois.
- 2) **Le couplage spin-orbite** éclate ces termes en les décomposant en multiplets $^{2S+1}L_J$.
- 3) **L'effet des champs cristallin** sur ces multiplets les divise en sous niveaux Stark et peut partiellement ou totalement lever la dégénérescence de chaque multiplet $^{2S+1}L_J$. Si J est entier, il y aura au maximum $2J+1$ sous niveaux Stark, si J est demi-entier, il y aura au plus $J+1/2$ sous niveaux [9].

Dieck et ses collaborateurs ont déterminé un grand nombre de niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ pour les ions TR^{3+} dans la matrice $LaCl_3$) [9].

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

Les transitions intra-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ des ions TR trivalents sont caractérisées par des raies fines car elles se font entre orbitales internes $4f$. 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 f-f est faible bien que essentielle pour permettre ces transitions. Les spectres d'émission et d'absorption se présentent alors sous la forme de raies fines dont la position en énergie varie très peu d'une matrice à l'autre. La figure I.8 présente les courbes en fonction de la coordonnée de configuration R (R étant un paramètre qui décrit la position d'équilibre de l'ion dans ces états), les raies fines en bleues [2,12]

Les transitions intra-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ (entre les niveaux $^{2S+1}L_J$) ne sont pas toutes permises par les règles de sélection électrique dipolaire (règle de Laporte et règle du spin) ; elles obéissent aux règles de sélection ci-dessous. On distingue deux types de transitions : dipolaire électrique (TDE) et dipolaire magnétique (TDM). Les trois nombres quantiques S , L et J obéissent aux règles suivantes [5, 9] :

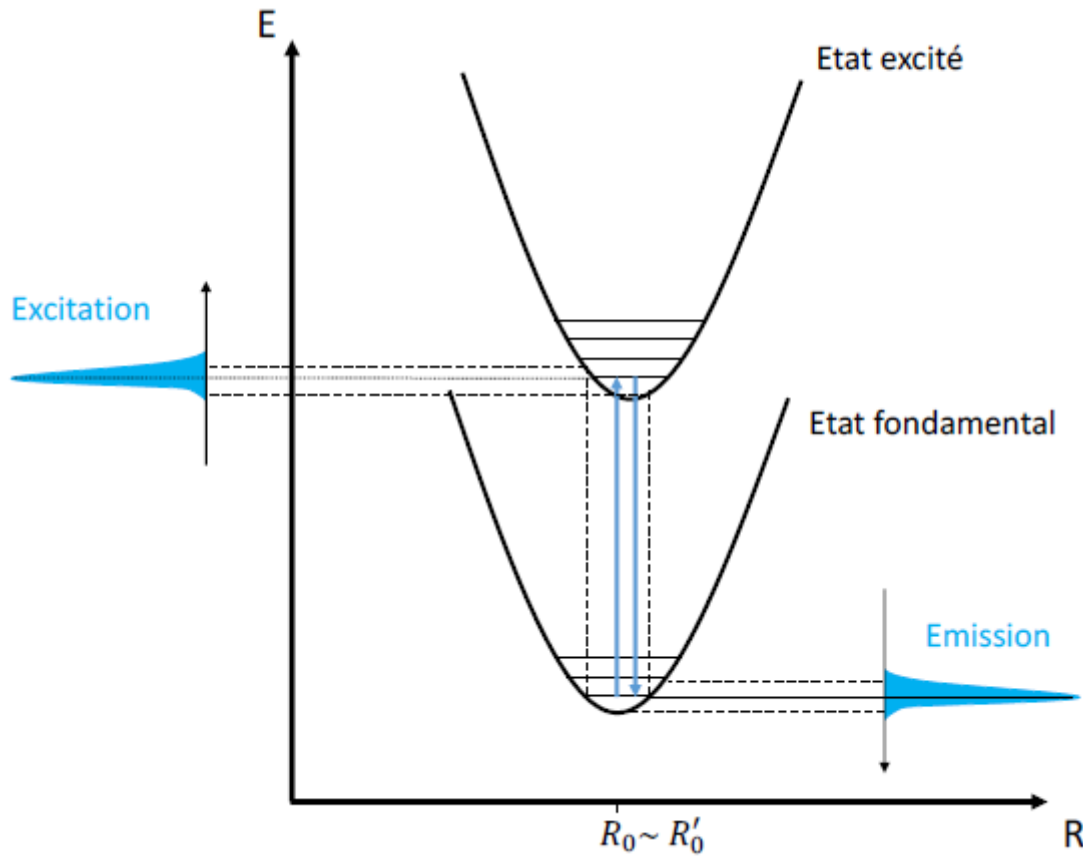


Figure I.8 : Modèle des courbes de configuration, sans décalage $\Delta R=0$, entre les positions d'équilibre de l'état fondamental et de l'état excité [12].

- Pour TDE :

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

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

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

- Pour TDM :

$$\Delta S = 0,$$

$$\Delta L = 0,$$

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

I.1.4.4. les transitions inter-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$

Les transitions inter-configurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ se trouvent généralement dans le domaine UV et VUV, elles sont autorisées à l'ordre dipolaire électrique au niveau de l'ion libre. Lorsque l'ion Ln est incorporé dans un réseau, 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. Et 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 transitions $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ ont un caractère vibronique d'où les spectres d'absorption et d'émission associés à ces transitions se présentent sous forme de bandes larges (en bleu et rouge sur la figure I.9) [5].

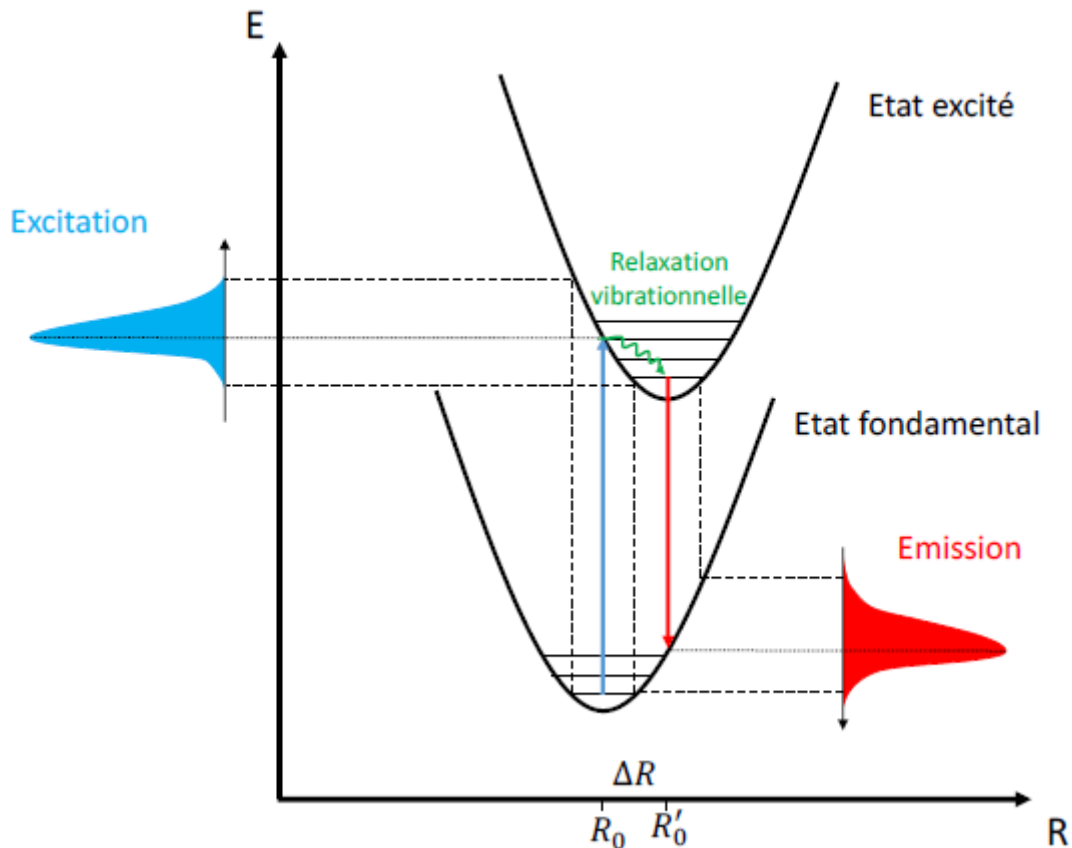


Figure I.9 : Modèle des courbes de configuration, avec un décalage entre les positions d'équilibre de l'état fondamental et de l'état excité [12].

I.2. Les interactions entre les ions lanthanides

Lorsque la concentration en ions Ln 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 [10].

I.2.1. Le transfert d'énergie

La condition essentielle pour que des transferts d'énergie se produisent, est qu'il existe une quasi-résonance entre un couple de niveaux d'un ion dit sensibilisateur ou donneur (de symbole S) et un couple de niveaux d'un ion voisin dit activateur ou accepteur (de symbole A). La figure I.10 illustre le transfert d'énergie et ces types sont schématisés par la figure I.11 [10].

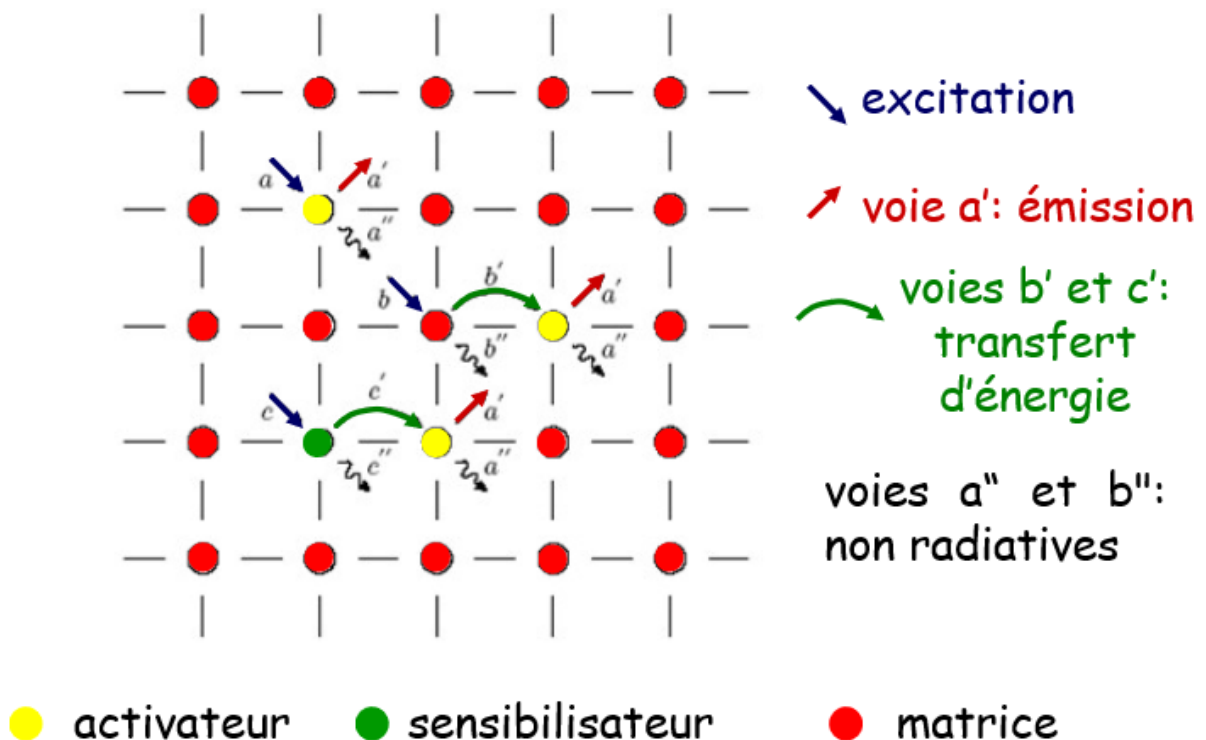


Figure I.10 : Le transfert d'énergie [13].

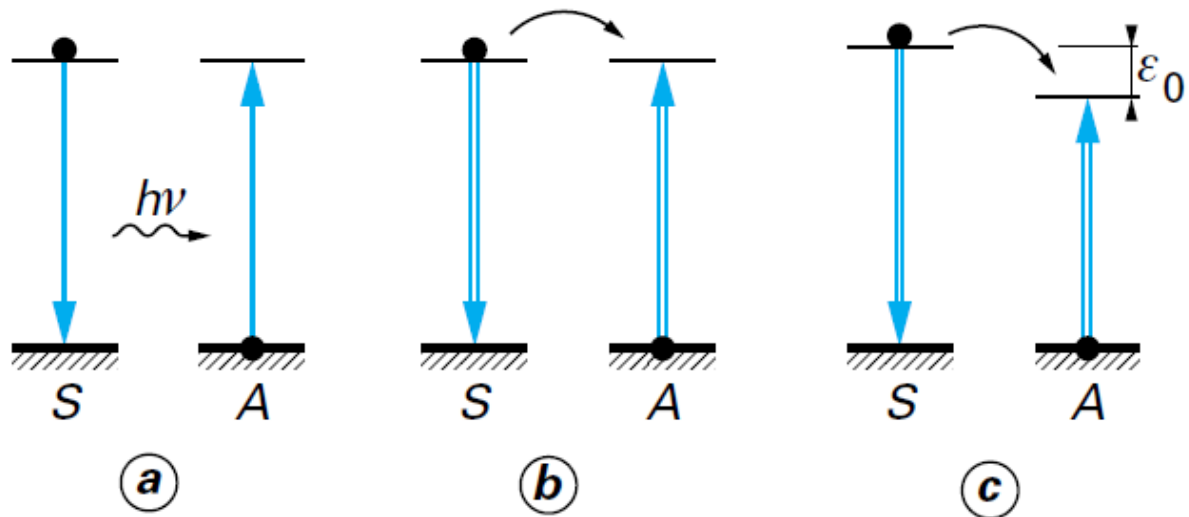


Figure I.11 : Les différents types de transfert d'énergie [10].

- Résonnant radiatif**, où un photon réel est émis par le sensibilisateur et absorbé ensuite par l'accepteur,
- Résonnant non radiatif**, où l'échange d'énergie d'une même énergie se fait sans l'échange d'un photon réel,
- Non résonnant non radiatif**, où l'échange se fait généralement avec l'émission de plusieurs phonons qui compensent la non résonance [10].

I.2.2. 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.12.a [10, 14].

Il existe un deuxième type de relaxation, c'est la relaxation croisée non résonante présentée par la figure I.12.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 [10, 14].

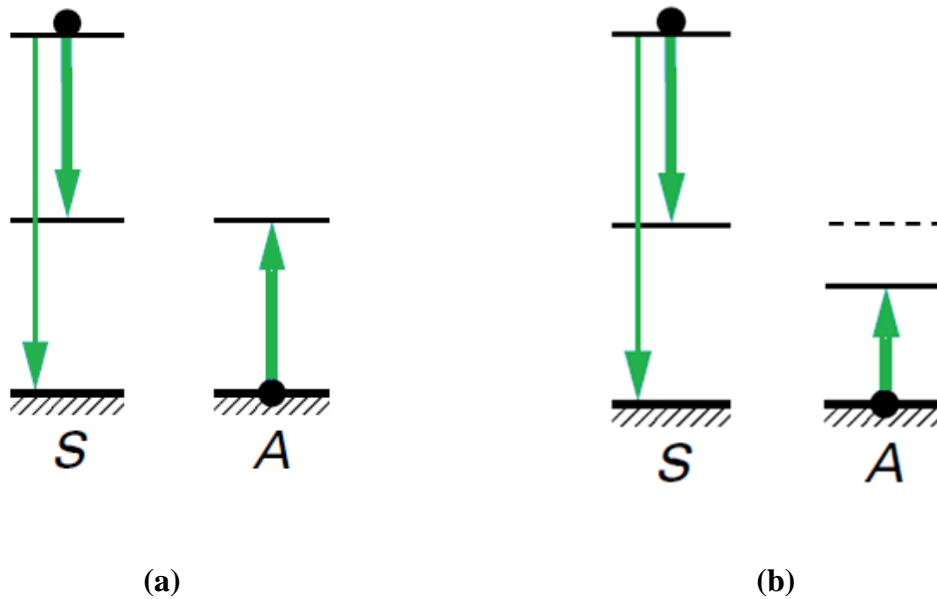


Figure I.12 : Relaxation croisée (a) résonante et (b) non résonante [14].

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

I.3.1. Spectroscopie de l'ion Sm^{3+}

L'ion Sm^{3+} présente la configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^5$ avec ${}^6\text{H}_J$ comme états fondamentales. Le diagramme énergétique de l'ion Sm^{3+} est représenté sur la figure I.13.a.

Sm^{3+} est un ion activateur qui présente principalement une émission due aux transitions ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ et $11/2$). La transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ est située dans le domaine 550-575 nm, la transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ dans le domaine 580-610 nm, la transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ dans le domaine 625-660 nm et la transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ dans le domaine 680-720 nm. La transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ est souvent la plus intense et confère aux matériaux dopés en ions Sm^{3+} une fluorescence orange-rouge [6]. Les positions des niveaux 4f de l'ion samarium trivalent sont données dans le tableau I.2.

Parmi les propriétés du Sm^{3+} est la relaxation croisée entre ces niveaux 4f, figure I.13.b au-dessus. Quand sa concentration augmente dans une matrice, le phénomène de quenching peut se produire. D'après la littérature, les concentrations de quenching de Sm^{3+} sont faibles $< 6 \text{ mol}\%$ [17].

Tableau I.2 : Les positions des niveaux d'énergie de l'ion Sm^{3+} ; (*) : niveau émetteur [2].

Niveau	Position du Niveau	Position du Niveau	Référence
W**	171.3 nm	58377.0 cm^{-1}	[16]
V	174.5 nm	57307.0 cm^{-1}	\
U	175.5 nm	56980.0 cm^{-1}	\
T	181.6 nm	55066.0 cm^{-1}	\
S	183.2 nm	54585.0 cm^{-1}	\
R	185.5 nm	53908.0 cm^{-1}	\
Q*	188.8 nm	52966.0 cm^{-1}	\
P'	349.6 nm	28605.7 cm^{-1}	[17]
O'	365.6 nm	27355.4 cm^{-1}	\
$^4\text{K}_{11/2}$	^M 391.1 nm	^M 25567.1 cm^{-1}	\
	^N 376.9 nm	^N 26529.8 cm^{-1}	
$^4\text{F}_{9/2}$	400.4 nm	24974.2 cm^{-1}	\
$^4\text{L}_{13/2}$	407.3 nm	24550.4 cm^{-1}	\
$^6\text{P}_{3/2}$	407.8 nm	24520.1 cm^{-1}	\
$^6\text{P}_{5/2}$	420.4 nm	23788.8 cm^{-1}	\
$^4\text{G}_{9/2}$	437.6 nm	22854.2 cm^{-1}	\
$^4\text{F}_{5/2}$	451.9 nm	22129.1 cm^{-1}	\
$^4\text{I}_{13/2}$	464.0 nm	21553.1 cm^{-1}	\
$^4\text{I}_{11/2}$	476.7 nm	20976.7 cm^{-1}	\
$^4\text{I}_{9/2}$	485.5 nm	20599.5 cm^{-1}	\
$^4\text{G}_{7/2}$ *	499.8 nm	20008.6 cm^{-1}	\
$^4\text{F}_{3/2}$ *	530.3 nm	18857.2 cm^{-1}	\
$^4\text{G}_{5/2}$ *	559.9 nm	17860.2 cm^{-1}	\
$^6\text{F}_{11/2}$	955.2 nm	10469.1 cm^{-1}	\
$^6\text{F}_{9/2}$	1101.8 nm	9075.8 cm^{-1}	\
$^6\text{F}_{7/2}$	1264.2 nm	7910.1 cm^{-1}	\
$^6\text{F}_{5/2}$	1418.6 nm	7049.4 cm^{-1}	\
$^6\text{H}_{13/2}$	2002.1 nm	4994.7 cm^{-1}	\
$^6\text{H}_{11/2}$	2771.2 nm	3608.6 cm^{-1}	\
$^6\text{H}_{9/2}$	4366.3 nm	2290.3 cm^{-1}	\
$^6\text{H}_{7/2}$	9256.7 nm	1080.3 cm^{-1}	\
$^6\text{H}_{5/2}$	0.0	0.0	\

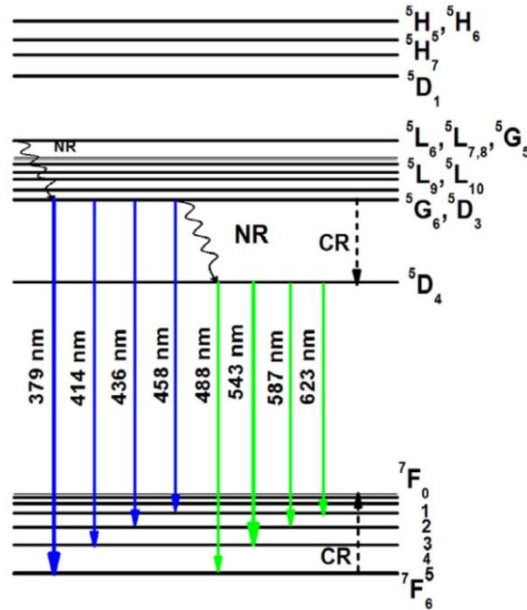


Figure I.14 : Diagramme énergétique de l'ion Tb³⁺. Les flèches continues (bleues et vertes), courbées, et discontinues indiquent les transitions radiatives, non-radiatives (NR) et la relaxation croisée (CR) respectivement [20].

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

Niveau	Position (nm)	Position (cm ⁻¹)	Référence
⁵ D ₂	308.9	32376.8	[17]
⁵ L ₁₀	369.4	27073.7	//
⁵ D ₃ *	380.6	26271.8	//
⁵ D ₄ *	488.3	20480.9	//
⁷ F ₀	1754.1	5700.9	//
⁷ F ₁	1830.2	5464.0	//
⁷ F ₂	1993.7	5015.9	//
⁷ F ₃	2297.4	4352.8	//
⁷ F ₄	2971.5	3365.3	//
⁷ F ₅	4712.8	2121.9	//
⁷ F ₆	102986.6	97.1	//

I.4. La luminescence et les luminophores

I.4.1. La luminescence

La luminescence est toute émission de lumière ‘ondes électromagnétiques UV, VIS ou IR’ provenant d’une substance qui ne provient pas du chauffage. Cette définition distingue la luminescence de l’incandescence qui est l’émission de lumière due à la température élevée d’une substance, telle qu’une ampoule à incandescence. Le mot luminescence est dérivé du mot latin « lumen », qui signifie « lumière » et le latin « escentia » qui signifie « le processus » et la luminescence est donc le processus de lumière [21].

Il existe de nombreux types de luminescence qui peuvent être classés par la source d’énergie qui initie le processus de luminescence. La figure I.15 donne un aperçu des divers types de luminescence et de leurs sources d’énergie d’excitation [21].

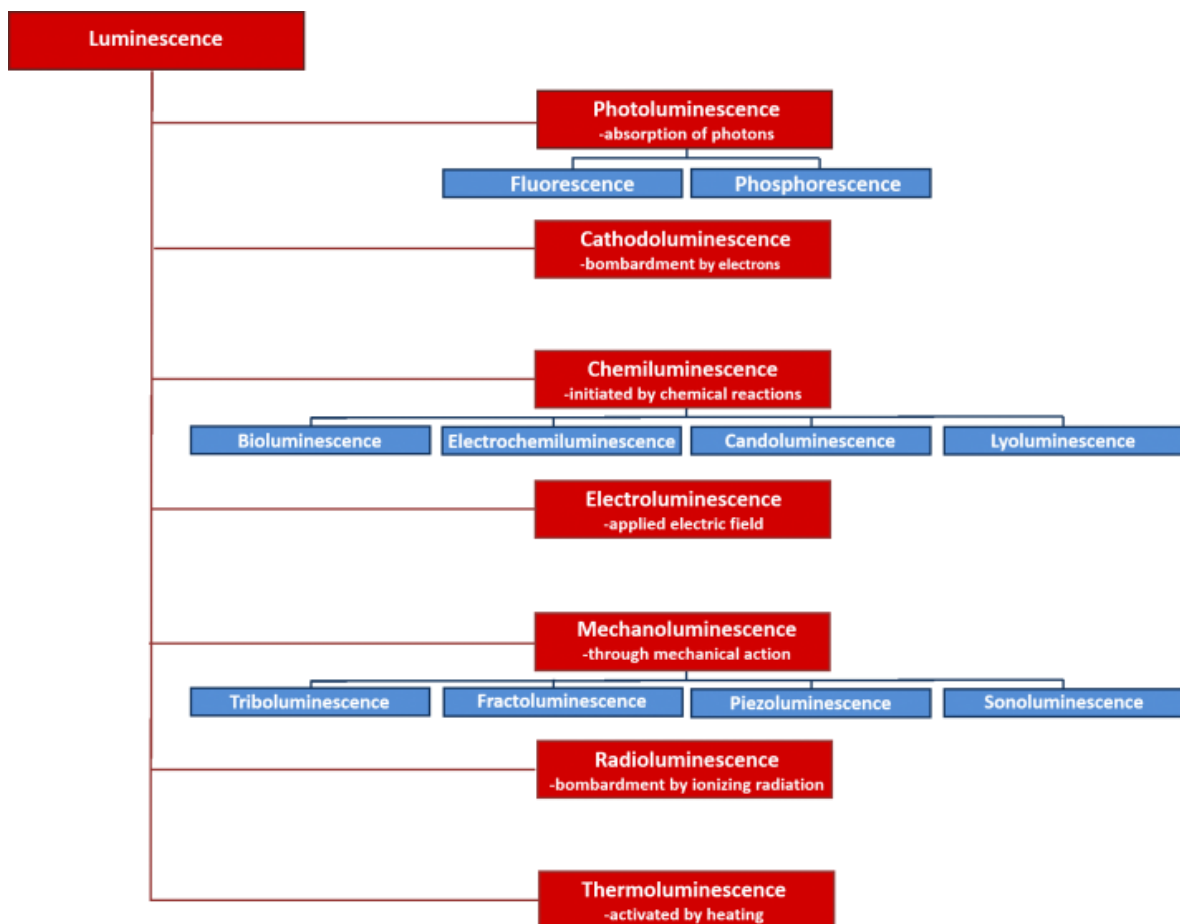


Figure I.15 : Les différents types de la luminescence et leurs sources d’énergie d’excitation [21].

Qu'est-ce que la photoluminescence ?

La photoluminescence est l'émission de lumière d'un matériau après l'absorption de la lumière. Le mot est une combinaison entre le mot dérivé latin *luminescence* et le préfixe grec, *photo-*, pour la lumière. Toute luminescence induite par l'absorption des photons est appelée photoluminescence. Elle est subdivisée en fluorescence et en phosphorescence [21].

La plus simple définition de la fluorescence et la phosphorescence (figure I.16 au-dessous) est que la fluorescence est une photoluminescence instantanée qui se produit très peu de temps ($\sim 10^{-8}$ s) après l'excitation d'une substance, tandis que la phosphorescence est une longue-photoluminescence vécue qui se poursuit longtemps après la fin de la l'excitation (de la fraction de seconde à plusieurs jours) [14, 21].

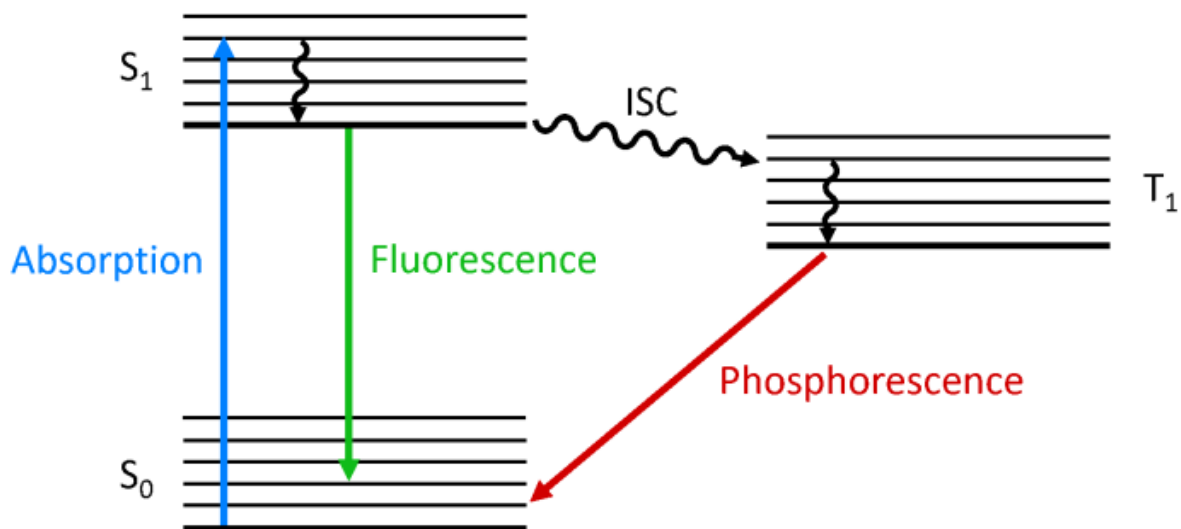


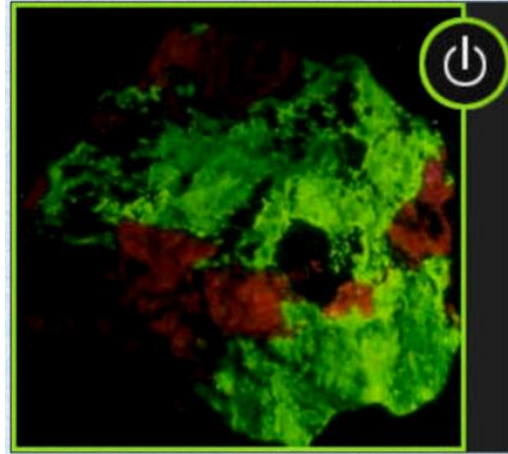
Figure I.16 : Différence entre fluorescence et phosphorescence [21]. S_0 : état fondamental, S_1 : état excité et T_1 : état intermédiaire et ISC : Croisement inter-système.

I.4.2. 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, électrons, photons, ...) et de la restituer sous forme d'énergie lumineuse comme le montre la figure I.17 suivante :



Naturel



Sous lumière UV

(a) Silicate de Zinc (Zn_2SiO_4 , la willémite) [22].

(b) Fluorescence du sulfate de terbium [3].

(c) Monocrystal $YAlO_3 : Sm^{3+}, Eu^{3+}$ [23].**Figure I.17** : Des Luminophores.

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 : Ce^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} , etc. ou des métaux de transition : Mn^{2+} , Cr^{3+} , etc.) incorporés dans cette matrice. Le choix du couple matrice hôte – ions dopants va conditionner les propriétés optiques du matériau [12].

Le mot "phosphore" a été inventé au début du 17^{ème} siècle pour désigner des roches qui émettaient de la lumière lorsqu'on les exposait au soleil. Il vient du grec « phos » qui signifie « lumière » et « phoros » qui signifie « qui porte »; ce sont des porteurs de lumière! On a coutume de distinguer la phosphorescence (émission lumineuse qui dure longtemps après que l'excitation qui est à sa source soit arrêtée) et la fluorescence qui désigne plutôt une émission

rapide. Ces deux notions furent réunies pour la première fois par un physicien allemand, Eilhardt Wiedemann, en 1888 sous le terme général de luminescence. La recherche scientifique sur les phosphores a débuté il y a 100 ans. Théodore Sidot fut le premier à synthétiser un phosphore de type ZnS qui fut pendant longtemps et est encore un phosphore important pour la télévision. À la fin du 19^{ème} siècle et au début du 20^{ème}, Philip E.A. Lenard et ses collègues développèrent de recherches très actives sur les phosphores. Ils établirent que c'étaient les impuretés métalliques introduites dans les phosphores qui étaient à l'origine de la luminescence. Depuis 1945, la recherche sur les phosphores et la luminescence de l'état solide s'est développée de façon considérable [2].

I.5. Intérêt et objectif du sujet

Les ions Ln trivalents ont suscité ces dernières années beaucoup d'applications pratiques dans des divers domaines : l'éclairage, les écrans et les lasers. La recherche de nouveaux luminophores compétitifs pour l'éclairage est toujours active. Cette application nécessite la fluorescence visible ou blanche des ions Ln. Le co-dopage permet de générer la lumière blanche, les deux ions $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ sont de bons candidats [24-25]. De plus un luminophore compétitif est basé sur le choix : matrice hôte/ions dopants qui doit être bien étudié.

Il est bien connu que Tb^{3+} est l'un des ions TR^{3+} les plus abondants, qui est largement utilisé pour les dispositifs optiques tels que les phosphores. Plusieurs bandes d'émission dans la région UV et violet de Tb^{3+} se chevauchent avec les bandes d'excitation de certains autres ions TR^{3+} (par exemple l'ion Sm^{3+}). Par conséquent, l'ion Tb^{3+} peut agir en tant que sensibilisateur dans les matériaux co-dopés avec les ions $\text{Tb}^{3+}/\text{TR}^{3+}$ [24].

Pour les matériaux co-dopés avec des concentrations précises des ions $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, la luminescence des ions Sm^{3+} augmente par le processus de transfert d'énergie $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ sous certaines longueurs d'onde d'excitation. Dans ces matériaux, la lumière blanche peut se produire à cause de la forte émission dans les régions bleues et vertes de Tb^{3+} et orange-rouge de Sm^{3+} [24] comme le montre la figure I.18.

Les phosphates de TR sont souvent utilisés comme luminophores. Après la découverte de la lumière blanche résultant de la combinaison des deux émissions simultanées de l'antimoine vers 480 nm et du manganèse vers 600 nm dans $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} : \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, les phosphates de TR ont trouvé leur application dans les lampes trichromatiques, pour l'optimisation de la composante bleue dans $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$ et la composante

verte dans $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$. Ces matériaux ont été aussi étudiés pour répondre à une nécessité écologique en essayant de supprimer le mercure dans les tubes fluorescents et dans le but de trouver des éléments générateurs de la couleur verte pour une application dans les panneaux à plasma couleur, comme c'est le cas des polyphosphates $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ et Y^{3+}) dopés Tb^{3+} [5].

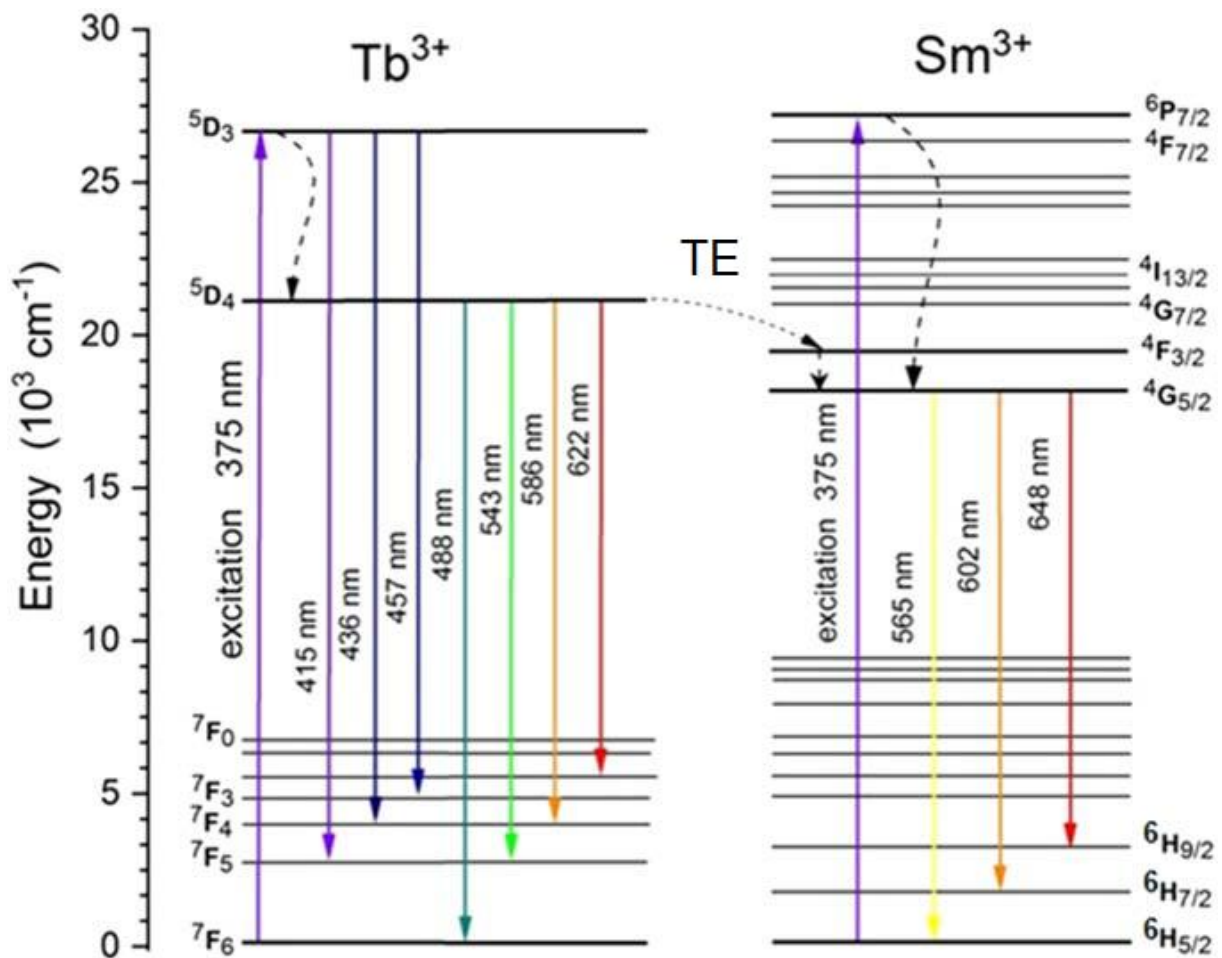


Figure I.18 : Digramme énergétique des ions $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, TE : transfert d'énergie [25].

Le développement de la recherche fondamentale sur la chimie des matériaux depuis de nombreuses décennies a permis de valoriser les phosphates comme matériaux de haute technologie, compte tenu des nombreuses applications découlant de leurs propriétés physico-chimiques : stabilité chimique, nombreuses formulations possibles, grande richesse structurale, etc. [5, 19].

Très récemment, la luminescence des Ln dans les monophosphates est étudiée pour générer une lumière blanche, après une excitation par une diode UV ou bleue. Beaucoup de

chercheurs s'intéressent aussi à l'émission des couleurs primaires bleu-vert-rouge par exemple $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ pour le rouge, $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ pour le vert et $\text{KCaPO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ pour le bleu. Il est plus difficile d'obtenir un blanc dans une seule matrice multi-dopée. On peut toutefois citer le phosphate $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ [5].

Pour notre étude, nous nous intéressons au ultraphosphate de gadolinium $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ comme matrice hôte à cause des propriétés regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques de $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$.

Matrice $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$:	Stœchiométrique, elle accepte une substitution totale de l'ion TR à l'ion neutre Gd^{3+} [10]
Nombre de site de la TR :	1 [26]
Distance $\text{Gd}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$	5.16 Å [26]
Assemblage des polyèdres GdO_8 :	Isolé [26] permettant un quenching par concentration élevé [27]
Largeur de la bande interdite :	~ 250 nm permettant l'existence de bandes d'excitation de l'activateur dans l'ultraviolet [19]
Stabilité thermique :	jusqu'à 800 °C [28]

L'objectif de ce mémoire est la synthèse et l'étude de la photoluminescence de $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopés et co-dopé par les ions Tb^{3+} et Sm^{3+} avec des concentrations molaires de 11% et 6% respectivement pour les applications en éclairage fluorescent en particulier LED.

1.6. Étude structurale de $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$

Les ultraphosphates sont des phosphates condensés (rapport oxygène phosphore est inférieur à 4). Cette classe renferme les composés dont l'anion possède un rapport O/P compris entre 5/2 et 3. Le déficit en oxygène dans l'anion est tel que certains tétraèdres PO_4 partagent trois de leurs sommets avec trois tétraèdres voisins [2].

La formule générale de l'anion ultraphosphate est :



m et n étant des entiers.

Les anions pour lesquels m = 1 et n = 2, 3, 4 et 6 sont connus; la formule générale de l'anion devient :



Par exemple : $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$, $\text{Ca}_3(\text{P}_5\text{O}_{14})_2$, ...

Dans la figure I.19 ci-après, on présente l'anion ultraphosphate de forme T comme exemple [2].

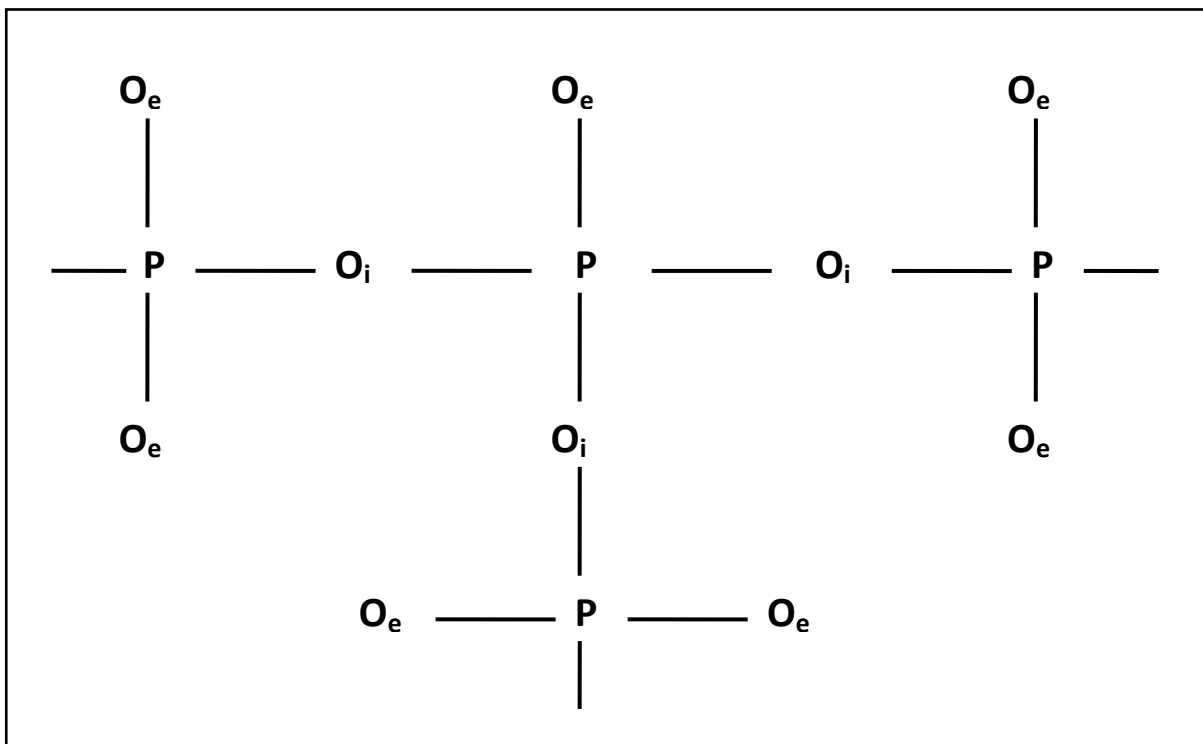


Figure I.19 : L'anion ultraphosphate de forme T à cause de la présence de phosphore relié à trois oxygènes de liaison « phosphore de branchement ». Le nombre de ces phosphores de branchement augmente avec la proportion de P_2O_5 dans l'ultraphosphate. L'oxygène commun qui assure la liaison phosphate-oxygène-phosphate (P-O-P) est dit oxygène intérieur O_i ou oxygène de liaison $\text{O}(\text{L})$ [2].

Les ultraphosphates cristallisent selon trois types de structures différents désignés par (I), (II) et (III) :

- **La forme (I)** : cette variété apparaît pour les huit premières TR: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd et Tb. Son groupe spatial est $P2_1/c$ (C^5_{2h}). La maille est pseudo-quadratique et l'angle β est voisin de 90° et elle renferme quatre unités $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$.
- **La forme (II)** : elle existe pour la deuxième série de TR: Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu et pour l'Yttrium. Les ultraphosphates de ce type cristallisent également dans le système monoclinique. Le volume de la maille est pseudocubique (il a doublé par rapport à la forme (I)) et l'angle β est légèrement plus grand. Deux groupes spatiaux sont possibles : Cc ou $C2/c$. On note que la maille élémentaire renferme huit groupes $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$.
- **La forme (III)** : elle apparaît pour les éléments Dy, Ho, Er et Y. La maille des sels de cette troisième variété est orthorhombique, avec des dimensions très voisines de celles de la forme (I). Ici deux groupes spatiaux sont possibles : $Pc2_1n$ ou Pcmn. La maille renferme quatre unités $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ [2].

Les ultraphosphates de gadolinium $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ (de forme I) [28-29] cristallisent dans le groupe spatial monoclinique $P2_1/c$. La maille est pseudo-quadratique avec les paramètres suivants :

$$a = 8.7411(3) \text{ \AA}; b = 8.8997(2) \text{ \AA}; c = 12.9308(5) \text{ \AA}; \beta = 90.07(2) ;$$

$$V = 1005.93(6) \text{ \AA}^3 \text{ et } Z = 4 \text{ [29].}$$

Le groupe spatial et le volume de la maille montrent qu'il y a quatre unités $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ par maille. L'assemblage des tétraèdres (PO_4) forme des anneaux à 8 cotes assemblés en rubans. La coordinence n des polyèdres TRO_n est 8 avec un seul type de site cristallographique de la TR. Les GdO_8 sont des anti-prismes à base carrée déformé peut être également décrits comme des prismes triangulaires bicapés et leur est isolés [26, 29].

La figure I.20 suivante représente la structure cristallographique de l'ultraphosphate de Gd :

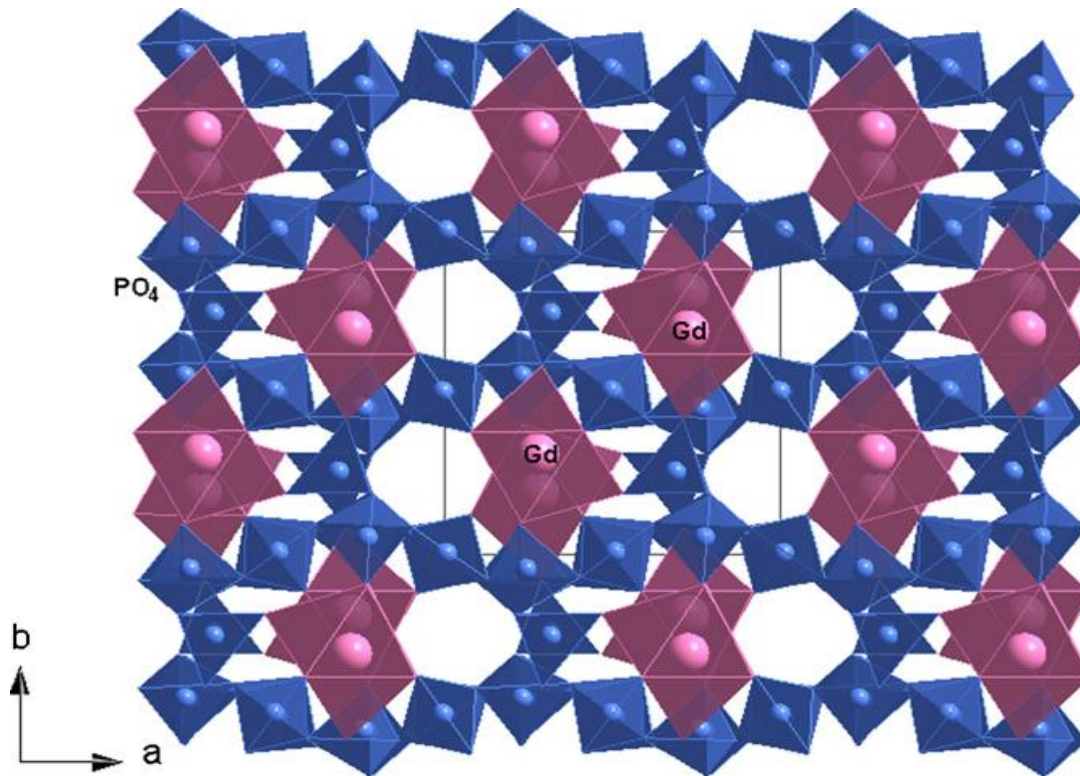


Figure I.20 : La structure de $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ projetée le long de l'axe c . La structure est des rubans hélicoïdaux formés par les tétraèdres PO_4 . Les dodécaèdres GdO_8 sont isolés les uns des autres et chaque atome d'oxygène est partagé avec un tétraèdre [29].

Bibliographie du chapitre I

- [1] https://fr.wikipedia.org/wiki/Terre_rare
- [2] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [3] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Samarium>
[https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_samarium\(III\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_samarium(III))
<https://fr.wikipedia.org/wiki/Terbium>
[https://en.wikipedia.org/wiki/Terbium\(III,IV\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Terbium(III,IV)_oxide)
- [4] Nicolas Charles, Johann Tuduri, Gaétan Lefebvre, Olivier Pourret, Fabrice Gaillard, et al.. Ressources en terres rares de l'Europe et du Groenland : un potentiel minier remarquable mais tabou ?. Sophie Decrée; Philippe Boulvais. Ressources métalliques : cadre géodynamique et exemples remarquables, ISTE Science Publishing Ltd; Wiley, 2021. hal-03138953.
- [5] M. A. Hassairi, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal en cotutelle avec l'Université de Sfax, France, 2015.
- [6] S. Sebai, Thèse de Doctorat, l'université Clermont Auvergne en cotutelle avec l'université Tunis El Manar, 2018.
- [7] H. Largot, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2020.
- [8] C. Marchal, Thèse de Doctorat, l'Université Joseph Fourier, Grenoble1, France, 2008.
- [9] A. Laouamri-Cheddadi, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2014.
- [10] F. AUZEL, " Propriétés optiques des terres rares ", Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique, pp. E 1980-1 - E 1980-17, 1980
- [11] Aristeo Garrido-Hernandez, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, France, 2015.
- [12] Erwan Leysour de Rohello, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France, 2020.
- [13] <https://slideplayer.fr/slide/9527000/>
- [14] I. Bouaziz et M. Benbrika, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2020
- [15] T. Suhasini, J. Suresh Kumar, T. Sasikala et al., Optical Materials 31 (2009) 1167–1172
- [16] R.T. Wegh, PhD thesis, University Utrecht, 1999.

- [17] G. H. Diek, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals, Interscience, publishers, 1968.
- [18] Ruijin Yu, Hyeon Mi Noh, Byung Kee Moon et al. Journal of luminescence 145 (2014) 717-722.
- [19] A. MBAREK, Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, France 2009.
- [20] C.R. Kesavulu, H.J. Kim, S.W. Lee, J. Kaewkhao, E. Kaewnuam, N. Wantana, Journal of Alloys and Compounds 704 (2017) 557-564.
- [21] <https://www.edinst.com/blog/photoluminescence-differences/>
- [22] <https://slideplayer.fr/slide/503087/>
- [23] Wang, Yuhao, Zhang, Peixiong, Liao, Jiayu, et al. Optical Materials Express, 2021, vol. 11, no 10, p. 3445-3454.
- [24] Phan Van Do, Vu Xuan Quang, Luong Duy Thanh, et al., Optical Materials 92 (2019) 174-180
- [25] D T Khan et al 2020 Mater. Res. Express 7 016507
- [26] A. Mbarek et al., Journal of Luminescence 145 (2014) 335–339
- [27] H. Bouden, I. Laidi, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2019
- [28] N. Maarouf, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2013.
- [29] H. Ettis, H. Naili, T. Mhiri, Materials Chemistry and Physics 102 (2007) 275–280.

Chapitre II

Travail expérimental et instrumentations

II.1. Méthodes de synthèse des ultraphosphates

Généralement, les performances optiques des luminophores dépendent des matériaux luminescents choisis (matrice hôte/dopants). En particulier, il est démontré depuis longtemps que les propriétés optiques des luminophores sont étroitement liées à leur morphologie, leur taille et leur cristallinité. La voie de synthèse ainsi que le profil du traitement thermique sont deux paramètres essentiels pour modifier la morphologie d'une poudre. Donc la qualité de la poudre dépend des procédures de sa préparation.

Plusieurs voies de synthèse sont exploitées pour la préparation des ultraphosphates de TR telles que la méthode des sels fondus, le procédé sol-gel, la méthode classique par voie solide et la méthode de flux, etc. [1-2].

- **La méthode classique par voie solide**

Cette technique classique par voie solide ou de céramisation consiste à faire réagir à haute température, pendant plusieurs heures, sous flux ou non, les oxydes (voir carbonates) nécessaires à la formation de la phase désirée. Cette voie de synthèse a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre. Cependant, les températures de calcination relativement élevées pour obtenir une phase pure et bien cristallisée entraînent généralement des morphologies hétérogènes et des gros grains.

Ainsi, d'autres méthodes ont été développées avec pour objectif une diminution de la température de cristallisation tout en obtenant une phase pure et l'obtention de morphologies originales [1-2].

- **La méthode de Flux**

En 1969, M. Beucher a effectué la synthèse des ultraphosphates de TR $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ (Ln = La - Lu, Y) par la méthode de flux en faisant réagir les oxydes Ln_2O_3 avec l'acide orthophosphorique H_3PO_4 en excès. La meilleure cristallisation est obtenue pour des rapports moléculaire $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ de l'ordre de 1/20 et des températures comprises entre 350°C et 750°C. Par la suite, l'ensemble des travaux publiés sur les ultraphosphates de TR firent appel à la méthode de flux pour préparer ces matériaux sous forme de monocristaux. Ce mode d'élaboration présente l'avantage d'être rapide, économique et conduit toujours aux monocristaux mais il présente néanmoins des inconvénients. En effet, il implique des températures de calcination relativement élevées. De plus, la granulométrie des poudres synthétisées est souvent non homogène et le produit final se révèle parfois multiphasé, ceci étant dû à la volatilisation d'une partie des réactifs de départ à haute température [1].

Nous la synthèse des échantillons, nous avons choisi la méthode de flux à cause de ses avantages.

II.2. Synthèses de GdP_5O_{14} dopés par les ions Ln

Nous avons synthétisé nos échantillons par la calcination d'un mélange d'oxydes de TR et d'acide ortho-phosphorique H_3PO_4 en excès dans un creuset en carbone vitreux (figure II.1.a) durant 2 jours ($\sim 50h$). La cristallisation est obtenue pour 10 ml de H_3PO_4 et la température de $450^\circ C$ avec une vitesse de montée de $5^\circ C/min$. Les produits de départ de hautes puretés utilisées pour la synthèse de nos échantillons sont indiqués dans le tableau II.1.

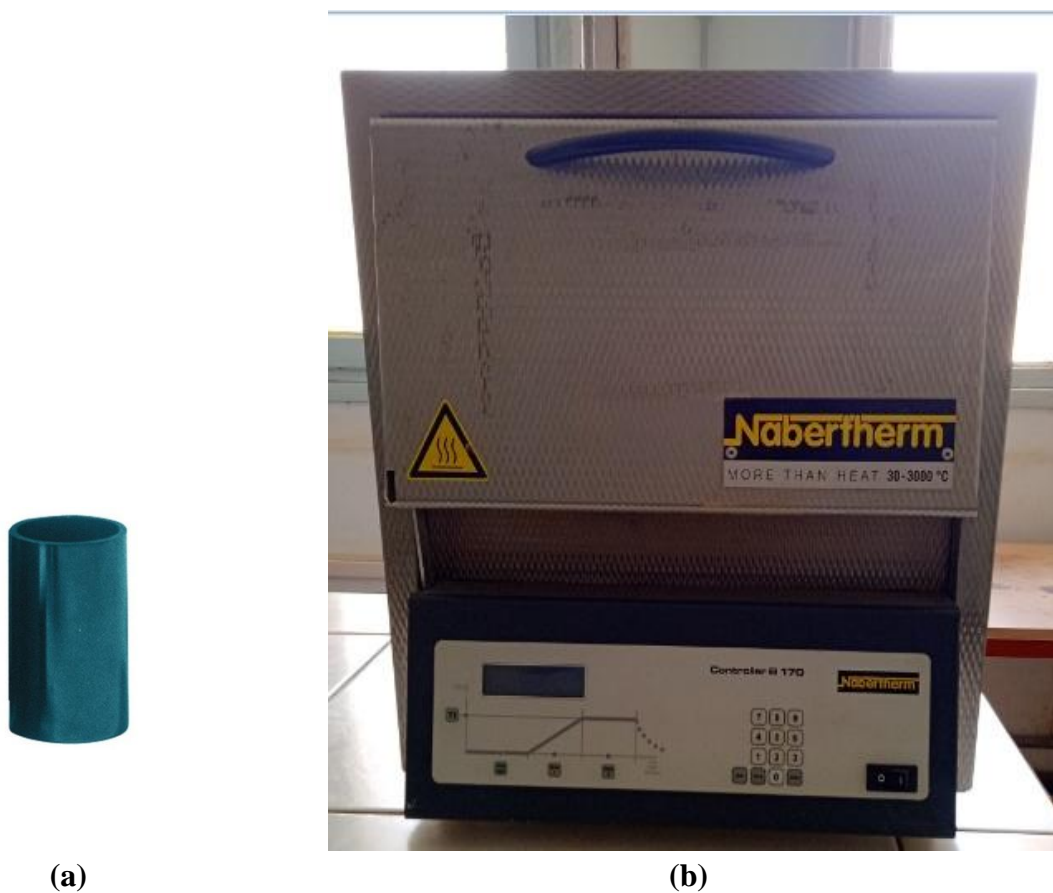
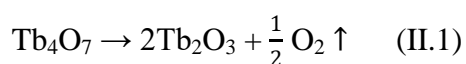
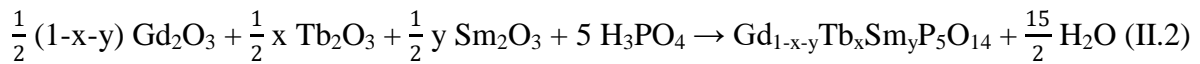


Figure II.1 : Creuset en carbone vitreux (a), Four Nabertherm (b).

Les ultraphosphates cristallisent selon les équations de réaction (II.1-2) suivantes :





Avec: $(x, y) = (0.11, 0), (0, 0.06)$ et $(0.11, 0.06)$

x et y étant des concentrations molaires.

Tableau II.1 : Produits commerciaux utilisés.

Produit de départ	Formule chimique	Marque	Pureté	Apparence
Oxyde de samarium	Sm ₂ O ₃	Rhone-poulenc	99.99%	Poudre jaune-blanche
Oxyde de gadolinium	Gd ₂ O ₃	Aldrich	99.9%	Poudre blanche
Oxyde de terbium	Tb ₄ O ₇	Aldrich	99.99%	Poudre noire
Acide ortho-phosphorique	H ₃ PO ₄	Panreac	50-51%	Liquide incolore

L'instrumentation utilisée durant la préparation des échantillons est :

- Four de type Nabertherm L 3/12/B 170 (T_{max} : 1200°C, Program Controller B170) présenté par la figure II.1.b. précédente.
- Balance de type FA20048-4N (max = 220 g, d = 0.1 mg) présentée par la figure II.2 disponible au Laboratoire de Physique des Couches Minces et Applications de l'Université de Biskra.
- Étuve de type Heraeus pour le séchage (T_{max} : 300°C), présentée par la figure II.3.



Figure II.2: Balance FA2004B.



Figure II.3: Étuve de type Heraeus.

Les monocristaux obtenus sont lavés à l'eau distillée chaude pour éliminer l'excédent d'acide phosphorique ; le lavage est répété 3 fois chaque 24h. On note que les phosphates de TR sont insolubles dans l'eau. Ensuite ils sont séchés à l'étuve à 110°C. Enfin, les cristaux transparents, fins et de taille millimétrique sont soigneusement broyés de manière à constituer des poudres homogènes ; pendant 3h en utilisant des mortiers en agate et en porcelaine. Ces étapes sont illustrées par la figure II.4.

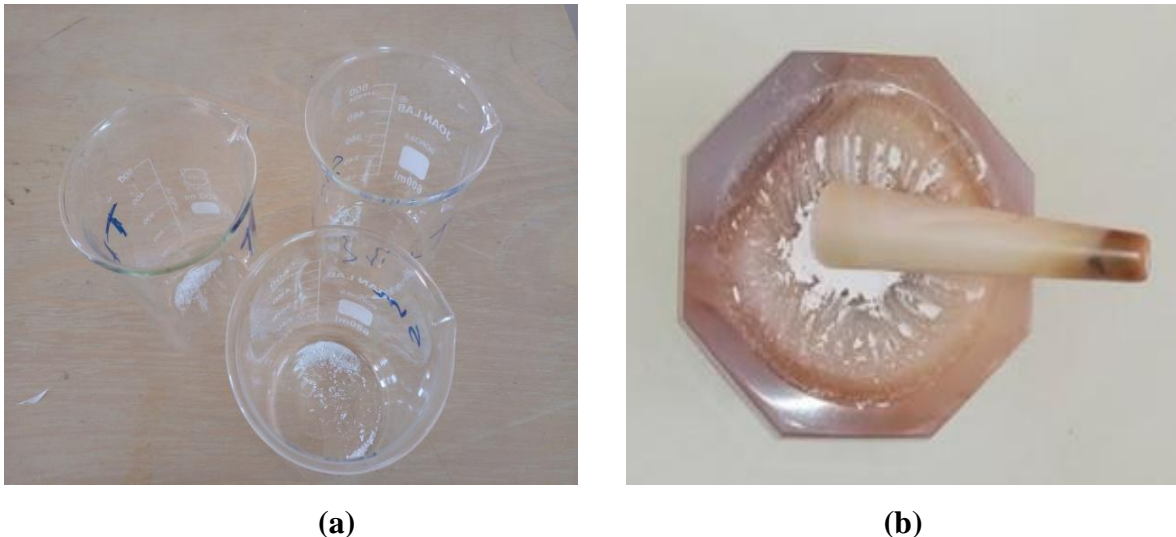


Figure II.4: Lavage des monocristaux (a) et broyage (b).

Malgré le caractère hygroscopique des ultraphosphates de TR, nous n'avons pas calciné les poudres à 600°C durant 5h.

II.3. Caractérisations structurales

II.3.1. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (Fourier Transformed Infra Red spectroscopy, FTIR) est une technique de caractérisations structurale basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par la matière analysée. Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique. L'intérêt de la spectrométrie Infrarouge réside dans le fait que chaque spectre est une empreinte caractéristique des fonctions chimiques contenues dans chaque composé. C'est une technique expérimentale très utilisée pour caractériser les phosphates [3-4].

La réflectance totale atténuée (ATR de l'anglais Attenuated Total Reflectance) est une technique non destructive en spectroscopie IR, ou plus précisément FTIR, permettant de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon. Elle est basée sur le principe optique de la réflectance, Cette méthode ne nécessite que très peu de préparation de l'échantillon, et permet d'analyser aussi bien les liquides que les solides [5].

L'échantillon à analyser est déposé sur un cristal avec un indice de réfraction élevé. Ainsi, lors de la pénétration du faisceau incident dans le cristal, celui-ci subit une réflexion totale atténuée à l'interface entre le cristal et l'échantillon, avant d'être capté par le détecteur (figure II.5) [5].

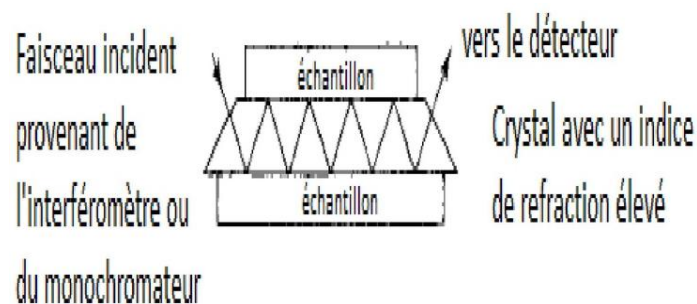


Figure II.5 : Principe d'ATR [5].

L'appareil utilisé est un 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.6. Il est caractérisé par un système optique standard avec fenêtres KBr pour la collecte de données sur une plage spectrale de 8300 - 350 cm^{-1} et une résolution optimale de 0.5 cm^{-1} . Le spectromètre est équipé de deux montages :

- L'ATR : qui nécessite le cristal.
- L'IR classique : qui nécessite des pastilles à base de KBr.

Cet 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 définie par l'équation II.3 [6].

- La Transmittance :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.3})$$

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

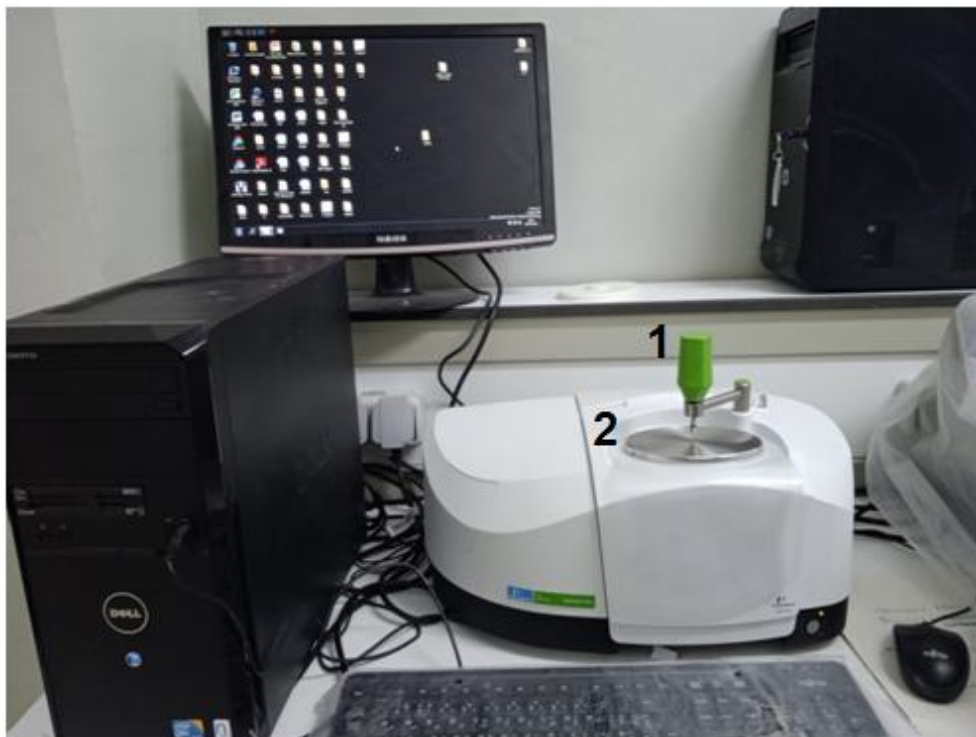


Figure II.6 : Spectromètre Perkin Elmer FTIR Spectrum Two [6].

Le principe de fonctionnement est présenté par la figure II.7 au-dessous. 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 le séparateur de rayons qui le divise en deux. Une partie est dirigée vers le miroir fixe et le reste passe à travers le séparateur 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 spectrogramme par une opération mathématique appelée Transformée de Fourier (TF) [6].

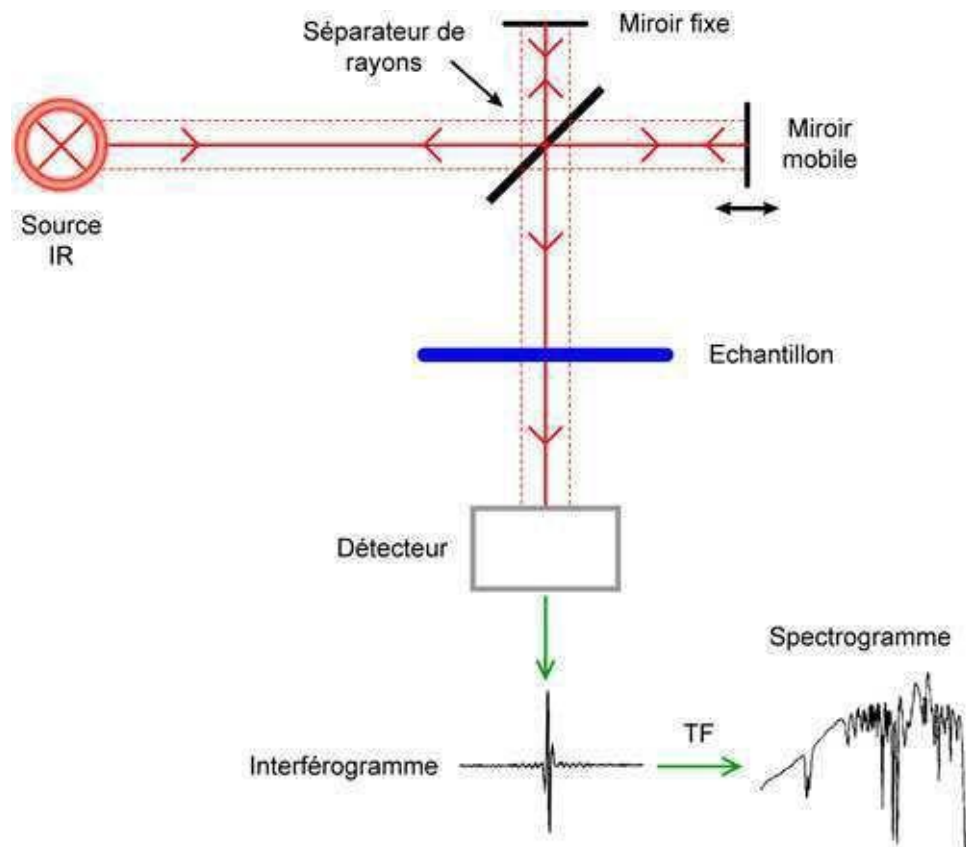


Figure II.7 : Principe de fonctionnement du spectromètre FTIR [3].

- **Mise en place de l'échantillon**

Avant de mesurer le spectre ATR, il faut s'assurer que le cristal est nettoyé. On enregistre le spectre de l'air ambiant (background), 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 (1 sur la figure II.6 précédente) jusqu'à ce que l'embout métallique touche l'assiette ovale (2 sur la figure II.6). 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 [6].

II.4. Caractérisations optiques

II.4.1. La photoluminescence

II.4.1.a. Principe

La photoluminescence est une puissante technique optique permettant de caractériser des matériaux. Son principe est simple: on excite le matériau à analyser à l'aide d'un rayonnement électromagnétique (généralement à une longueur d'onde monochromatique) et on détecte la lumière émise par ce dernier. Dans le cas des TR par exemple l'énergie du rayonnement d'excitation doit être égale à un niveau d'absorption de la TR. Les électrons situés dans les niveaux excités vont se désexciter en émettant de la lumière dont l'énergie correspond à la transition optique relative aux niveaux électroniques impliqués [3].

II.4.1.b. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est un spectromètre FluoroMax-4 de HORIBA Jobin Yvon présenté par la figure II.8, trouvable au LPPNM.

Cet appareil est un instrument d'analyse utilisé pour mesurer et enregistrer la fluorescence d'un échantillon. Lors de l'enregistrement de la fluorescence, la longueur d'onde d'excitation, d'émission ou les deux peuvent être balayées. Avec des accessoires additionnels, la variation du signal avec le temps, la température, la concentration, la polarisation, ou d'autres variables peuvent être contrôlés [7].

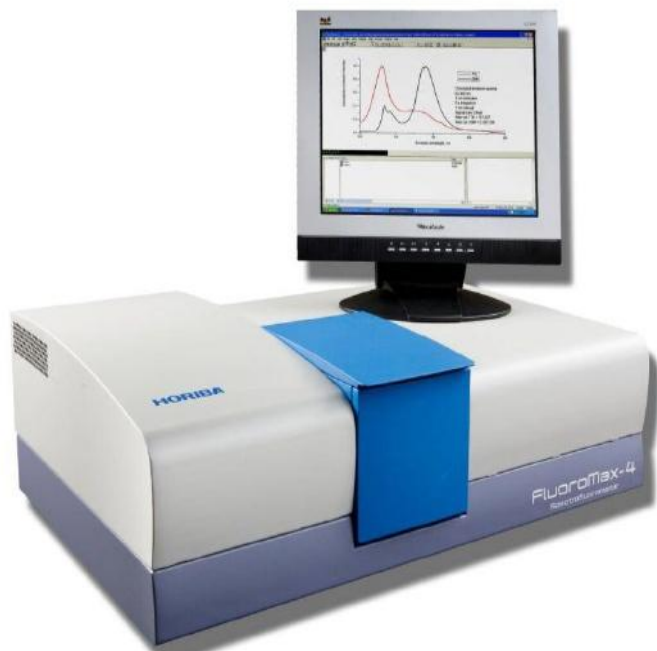


Figure II.8 : Spectrofluoromètre FluoroMax-4 [8].

La figure II.9 présente son schéma optique. La lampe Xe à arc sans ozone de puissance 150 W (1) émet des rayonnements (entre 240 nm et 850 nm) qui passent par un monochromateur d'excitation (2) qui permet de faire varier la longueur d'onde d'excitation. Nos poudres sont déposées sur un porte échantillon (3) (figure II.10) et fixées par quelques gouttes d'éthanol. La fluorescence de l'échantillon est collectée par un monochromateur d'émission (4). Ce dernier transmet le signal à un détecteur (5) qui convertit le rayonnement électromagnétique en courant électrique. Ce détecteur est un photomultiplicateur R928P avec une plage de réponse de 180 à 850 nm. Les spectres obtenus sont enregistrés et corrigés par le logiciel de traitement FluorEssence en moyen d'un ordinateur. La figure II.11 présente la courbe de correction utilisée (le spectre d'émission de la lampe Xe.). 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 [9].

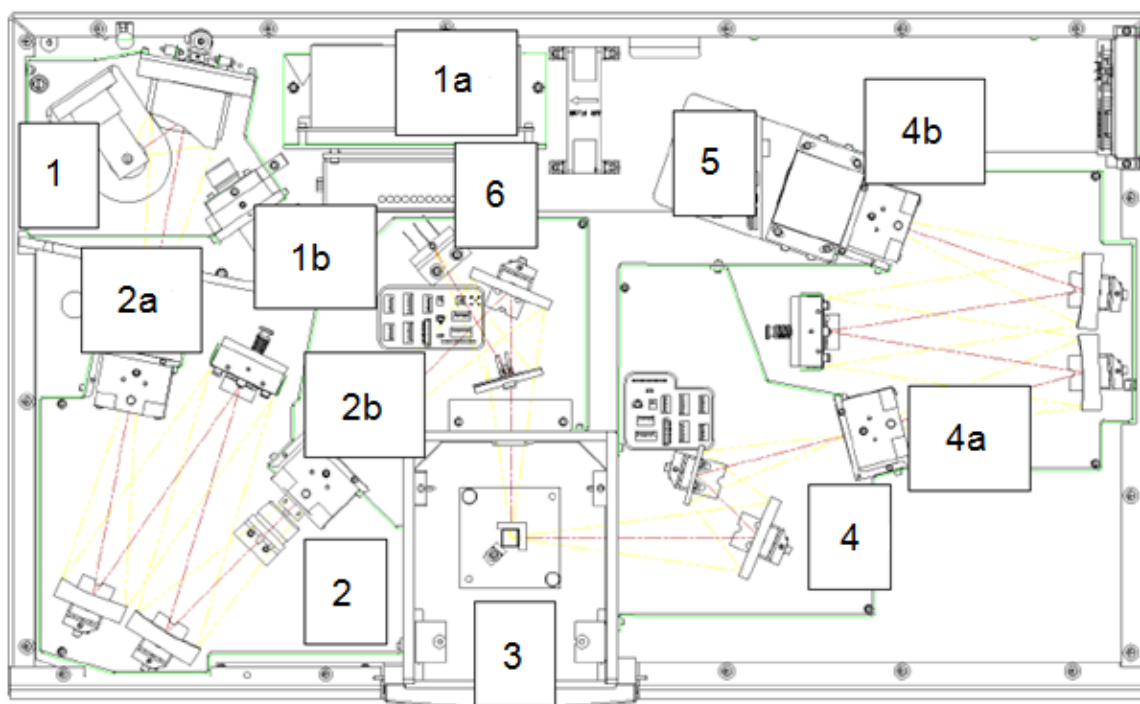


Figure II.9 : Schéma optique du FluoroMax-4 [8]. 1 : Lampe d'Xénon, 1a : Alimentation de la lampe, 1b : Xe flash lamp, 2 : Monochromateur d'excitation, 2a & 2b : Deux fentes, 3 : Chambre d'échantillon, 4 : Monochromateur d'émission, 4a & 4b : Deux fentes, 5 : Détecteur (photomultiplicateur), 6 : Détecteur de référence.



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

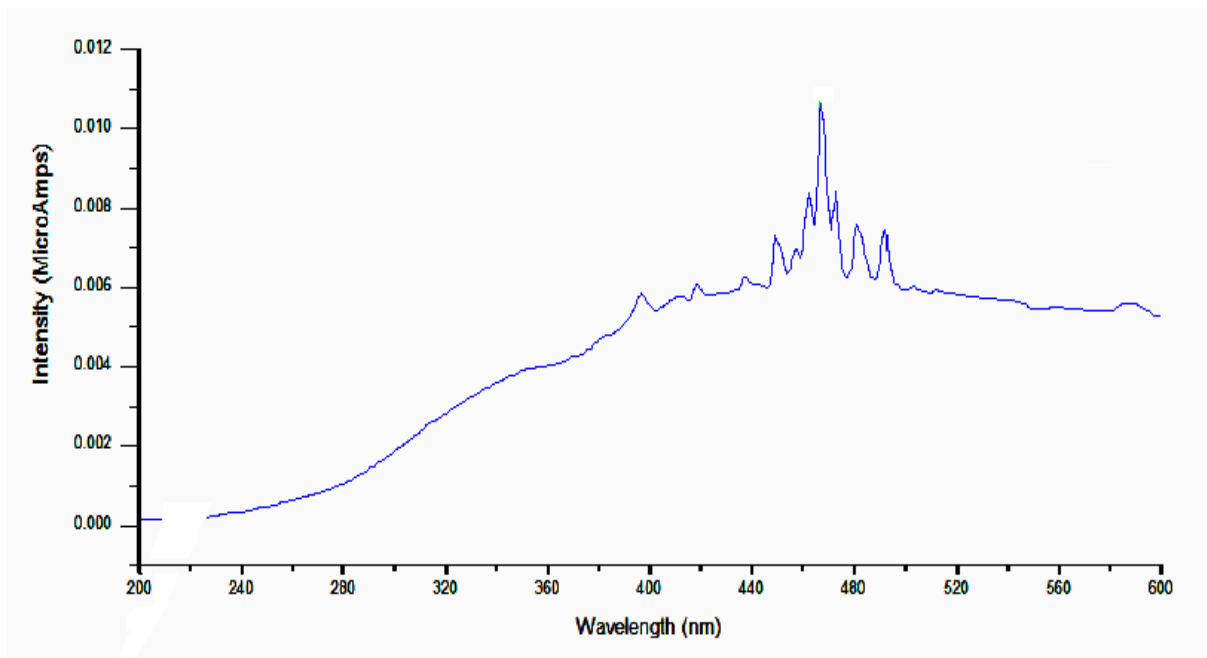


Figure II.11 : Courbe de correction [9].

Au cours des mesures, les largeurs des fentes sont ajustables via le logiciel et plusieurs filtres optiques de type "J1939 Cut-On" peuvent être utilisés afin d'affranchir le problème du second ordre (figure II.12).

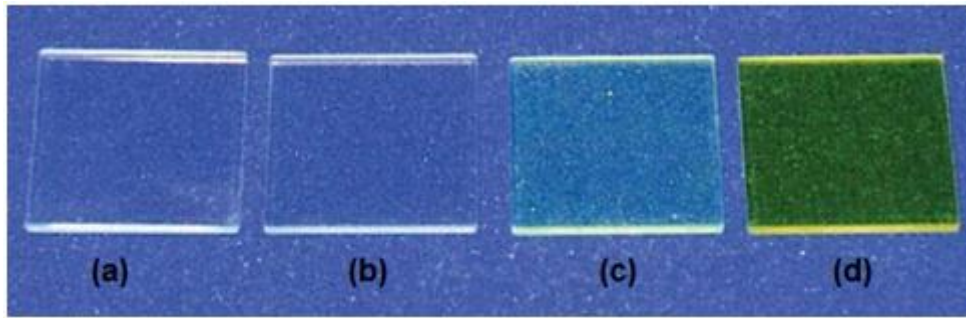


Figure II.12 : Filtres optiques de type "J1939 Cut-On" : (a) 370, (b) 399, (c) 450 et (d) 500 [9].

II.4.1.c. Spectres d'excitation et d'émission

Les spectres d'excitation et d'émission sont deux graphes qui comportent les propriétés de photoluminescence d'un échantillon. Ils sont définis dans le tableau II.2 et les conditions expérimentales de leur mesure sont indiquées dans le tableau II.3.

Tableau II.2 : Définition des spectres d'excitation et d'émission [7].

	Spectre d'excitation	Spectre d'émission
Axe des ordonnées	La variation du rendement quantique de la luminescence (la variation du rapport du nombre de photons émis par l'échantillon au nombre de photons absorbés)	L'intensité de la lumière émise par l'échantillon
Axe des abscisses	Longueur d'onde d'excitation	Les longueurs d'onde de l'émission de l'échantillon
Particularité	Il contient des niveaux d'énergie qui concernent l'émission en question	Il expose le chemin de désexcitation du matériau après l'excitation

Tableau II.3 : Conditions expérimentales d'acquisition des spectres d'excitation et d'émission [7-8].

	Spectre d'excitation	Spectre d'émission
Intervalle de l'axe des abscisses	240 nm - 600 nm	290 nm - 850 nm
Monochromateur d'excitation	Un balayage à l'aide du monochromateur d'excitation	La longueur d'onde d'excitation est fixe
Monochromateur d'émission	La longueur d'onde d'émission est fixe	Un balayage au moyen du monochromateur d'émission
Fentes	0.5/0.5 – 5 mm/5mm Les largeurs des fentes sont ajustées en fonction de l'intensité du spectre d'excitation ou d'émission	
Filtres	$\lambda_{Excitation} < \lambda_{Filtre} < \lambda_{Émission}$	
Température	RT	

Bibliographie du chapitre II

- [1] A. MBAREK, Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, France 2009.
- [2] M. A. Hassairi, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal en cotutelle avec l'Université de Sfax, France, 2015.
- [3] H. Largot, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2020.
- [4] <https://www.photoniques.com/articles/photon/pdf/2011/03/photon201153p68.pdf>
- [5] https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9flectance_totale_att%C3%A9nu%C3%A9
- [6] N. Taffa et M. Soukeur, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2021.
- [7] H. Bouden, I. Laidi, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2019.
- [8] http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/UserArea/Fluorescence/Manuals/FluoroMax4_4P_Manual_USB.pdf
- [9] M. Bouafia Meriem et S. Messaoud, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2021.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Caractérisation structurales des ultraphosphates de gadolinium

III.1.1. Travaux antérieurs

Jusqu'à présent, les ultraphosphates de TR de type $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ (Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) ont été synthétisés et caractérisés par différents chercheurs en utilisant différentes techniques [1-2]. Beucher [3] a préparé tous les ultraphosphates $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ et a effectué une étude cristallographique détaillée de ces composés. Il a signalé que les ultraphosphates de TR cristallisent sous trois formes différentes, monoclinique-I ($P2_1/c$), monoclinique-II ($C2/c$) et orthorhombique ($Pcmm$). Qing et al. ont étudié l'effet de la pression sur la transition de phase ferroélastique dans $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$. Hong et Pierce ont déclaré que les ultraphosphates de La-Gd ont une structure monoclinique-I et que les ultraphosphates de Tb–Lu ont une structure monoclinique-II. D'autre part, l'ultraphosphate de cérium présentait des structures triclinique et orthorhombique, mais avec un groupe spatial ($Pnc2$) différent de celui indiqué précédemment. Hong a étudié la structure cristalline de l' $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$. Parrot et al. ont étudié la corrélation entre la structure cristallographique et la résonance paramagnétique électronique de $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ et $\text{Gd}_x\text{Eu}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ [4].

En 2000, C.T. Dinh [5] dans une partie de sa thèse de doctorat, a étudié par spectroscopie Raman entre 200 et 1400 cm^{-1} , l'ensemble des phases présentes dans les systèmes $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ et $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Parmi les phases étudiées, on désigne l'ultraphosphate phase 1/5 synthétisé par réaction à l'état solide. En 2009, A. Mbarek [6] a synthétisé dans son travail de thèse $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ (Ln = La, Gd et Y) par la voie solide et par le procédé sol-gel. Leur caractérisation structurale est effectuée par DRX, IR, Raman et RMN. L'étude cristallographique a révélé l'existence des variétés monocliniques $C2/c$ pour $\text{EuP}_5\text{O}_{14}$ et $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ et invalidé l'existence de la variété orthorhombique $Pmna$ pour les ultraphosphates de TR de plus grands rayons ioniques.

III.1.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge en ATR

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

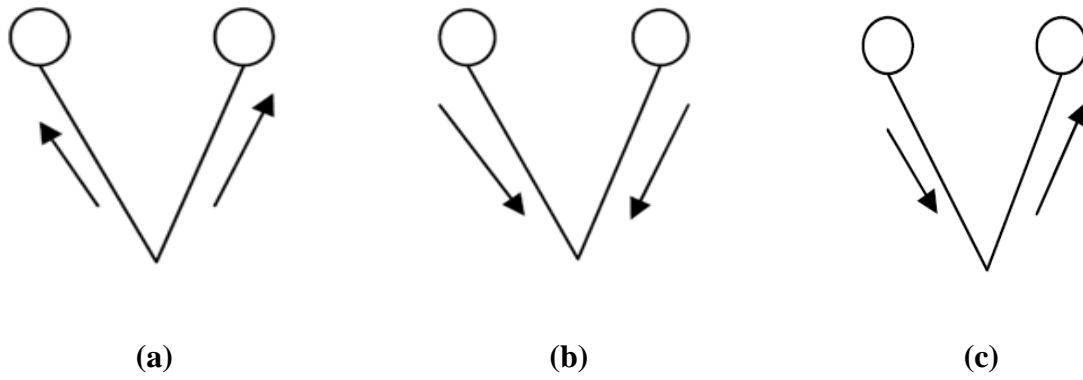
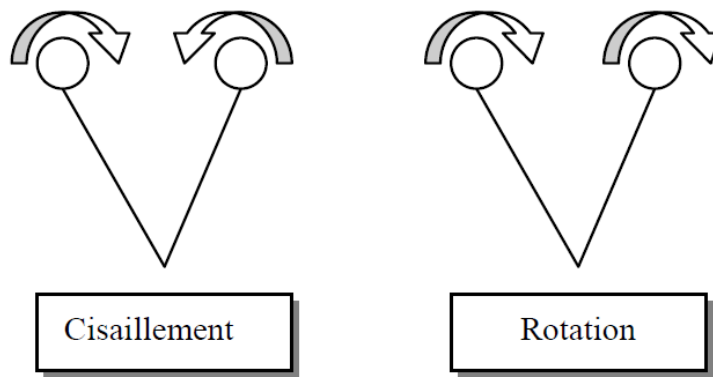
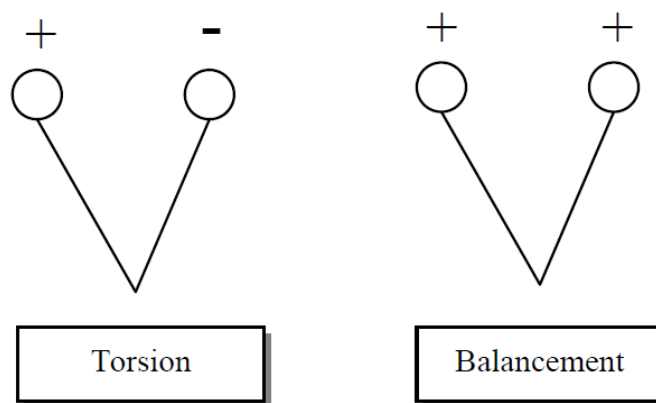


Figure III.1 : Le mode d'élongation symétrique (a) & (b) et (c) antisymétrique [7].



(a) Déformation dans le plan.



(b) Déformation hors plan.

(+) et (-) signifient que le groupe se déplace respectivement vers l'avant et vers l'arrière.

Figure III.2 : Le mode de déformation dans le plan (a) et hors plan (b) [7].

Seules les vibrations créant une modification du moment dipolaire seront actives en infrarouge [6-7]. On distingue deux principaux modes de vibrations dans une molécule qui peuvent donner lieu à l'absorption : Le mode d'élongation et le mode de déformation.

- 1) **Le mode d'élongation ou de valence (stretching)** présenté par la figure III.1 au-dessus : Dans ce mode de vibration il y a une variation de la longueur des liaisons atomiques sans la variation de l'angle entre ces liaisons.
- 2) **Le mode de déformation (bending)** (figure III.2 au-dessus) : Le contraire du précédent mode, il n'y a pas une variation de la longueur des liaisons mais l'angle entre ces liaisons varie.

Les modes de vibration de valence (élongation de la liaison ou stretching) des liaisons P-O (phosphate-oxygène) dans les phosphates condensés (de symbole ν) sont généralement classés selon l'ordre suivant ("s" signifiant symétrique et "as" asymétrique) :

$$\nu_{\text{as}}(\text{O-P-O}) > \nu_{\text{s}}(\text{O-P-O}) > \nu_{\text{as}}(\text{P-O-P}) > \nu_{\text{s}}(\text{P-O-P})$$

Les fréquences liées aux tétraèdres PO_4 "isolés" (vibrations O-P-O dites externes), situées vers $1240\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{as}}(\text{O-P-O})$) et $1020\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}}(\text{O-P-O})$), sont plus élevées que celles correspondant aux vibrations des liaisons P-O-P entre tétraèdres PO_4 condensés, dites liaisons internes ($\nu_{\text{as}}(\text{P-O-P})$ vers $890\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{s}}(\text{P-O-P})$ vers $660\text{-}790\text{ cm}^{-1}$) [8].

Les phosphates condensés englobent les ultraphosphates, les cyclophosphates et les polyphosphates à courte chaîne et à chaîne infinie. La vibration caractéristique des ultraphosphates $\nu(\text{P=O})$ apparaît dans une région où aucune vibration des polyphosphates n'est recensée [6].

Les modes de déformation angulaire de la liaison (bending), notés $\delta(\text{O-P-O})$ et $\delta(\text{P-O-P})$, dans le plan ou en dehors du plan, ainsi que les modes $\nu(\text{Ln-O})$ liés à la vibration d'élongation de la liaison Ln-O, sont généralement observés dans le domaine $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, donc à fréquences plus basses que pour les vibrations de valence. Ces modes sont très difficiles à attribuer avec précision à cause des superpositions [8].

Les ultraphosphates de gadolinium dopés et co-dopé par les ions Sm^{3+} et Tb^{3+} ont été caractérisés seulement par la spectroscopie FTIR. Les figures III.3-5 représentent les spectres enregistrés à température ambiante de ces échantillons directement après l'élaboration. Ils sont identiques et sont constitués de plusieurs bandes d'absorption situées entre 1500 et 400 cm^{-1} . Ces bandes sont numérotées de 1 à 6 et séparés par les lignes verticales pointillées dans la figure III.3.

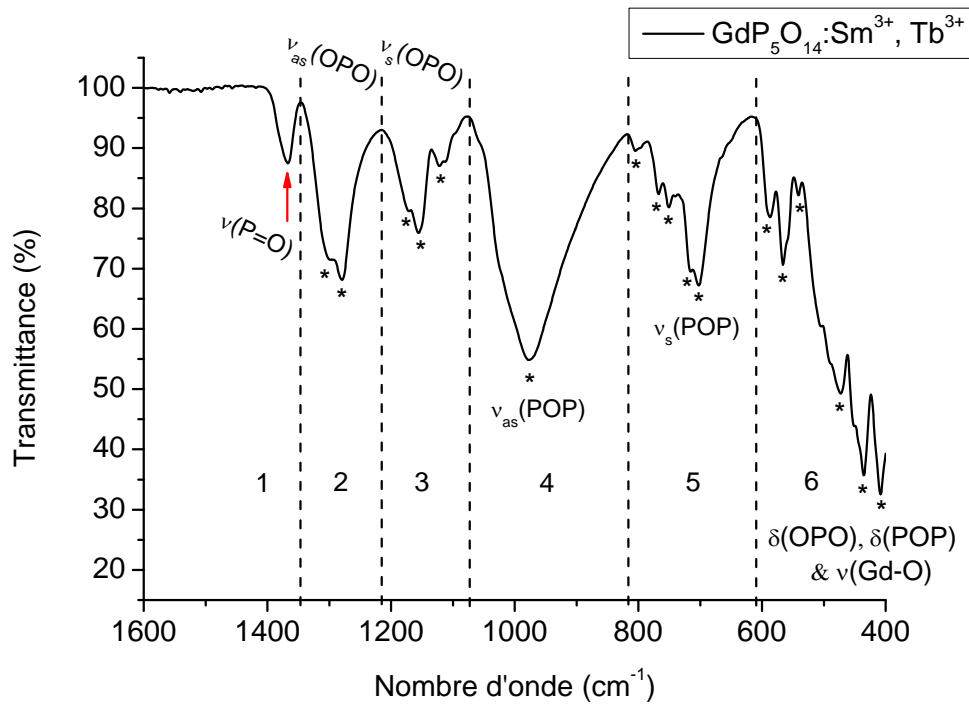


Figure III.3 : Spectre FTIR de $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ co-dopé par les ions Sm^{3+} et Tb^{3+} .

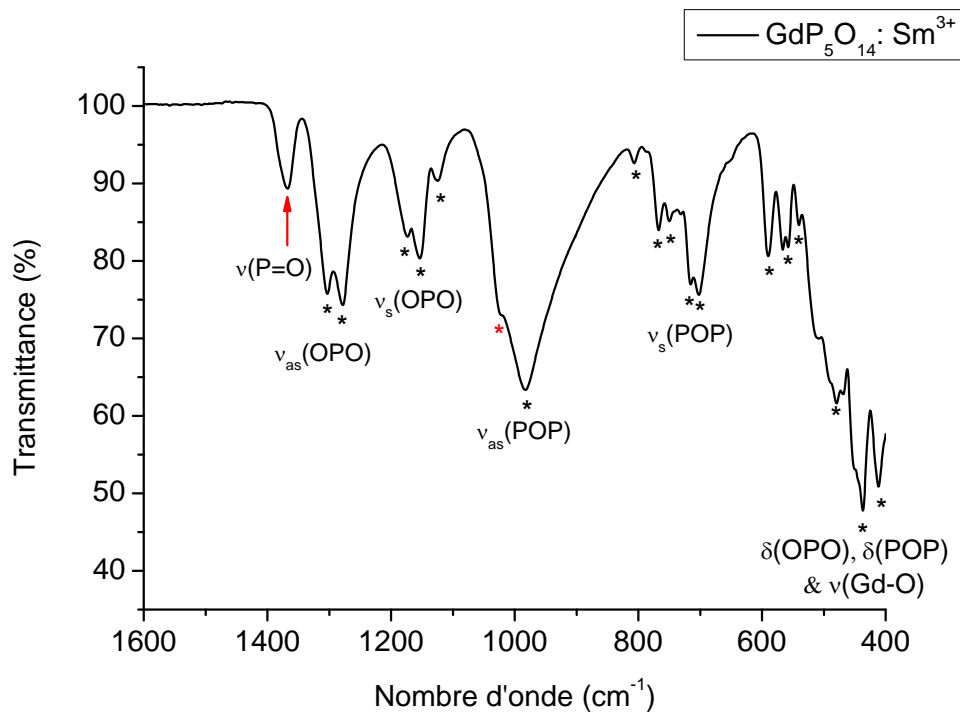


Figure III.4 : Spectre FTIR de $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopé par les ions Sm^{3+} .

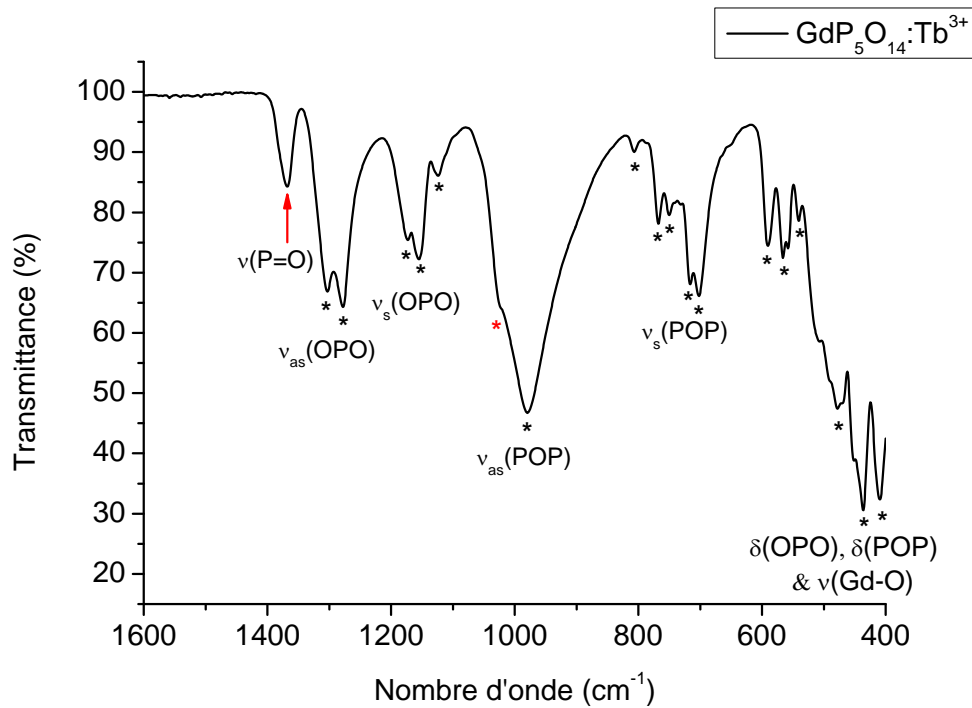


Figure III.5 : Spectre FTIR de $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopé par les ions Tb^{3+} .

On détecte une bande faible centrée vers 1367 cm^{-1} indiquée par une flèche verticale dans les 3 spectres, d'après les références, elle est attribuée au mode de vibration caractéristique des ultraphosphates $\nu(\text{P}=\text{O})$. Sa présence signifie la formation de la phase ultraphosphate P/O : 1/5. Une bande moyenne (numéro 2) piqués à 1299 et 1279 cm^{-1} indiquées par les étoiles attribuées, selon les références, au mode asymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{O-P-O})$. La troisième bande faible possède 3 sommets situés vers 1171 , 1156 et 1122 cm^{-1} , est attribuée au mode symétrique $\nu_{\text{s}}(\text{O-P-O})$. La bande large notée 4 est centrée vers 977 cm^{-1} . Elle est enregistrée dans les figures III.4-5 mais avec un autre sommet vers 1022 cm^{-1} notée par une étoile rouge. Cette bande est attribuée au mode de vibration $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$. D'après les références, elle doit avoir 2 sommets. La cinquième bande à plusieurs sommets à 805 , 767 , 751 , 715 et 702 cm^{-1} est attribuée au mode $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$. La dernière bande située entre 600 et 400 cm^{-1} est très large à plusieurs sommets. Elle est attribuée au mode de déformation $\delta(\text{OPO})$ et $\delta(\text{POP})$ et au mode de vibration $\nu(\text{Gd-O})$. Les positions des modes de vibration dans nos spectres concordent avec les fréquences liées aux tétraèdres PO_4 isolés et condensés indiqués au-dessus. De plus les résultats de l'attribution des bandes observées sur les spectres FTIR des échantillons sont présentés dans le tableau III.1, ils sont comparés avec d'autres références.

Donc, nos poudres sont cristallisées dans le groupe spatial monoclinique $P2_1/C$. Nos échantillons sont purs de type ultraphosphate (la forme I) et la méthode de flux a conduit aux monocristaux avec une très courte durée de ~ 50 h mais la diffraction de RX reste nécessaire. À noter que la durée 50 h n'est pas notre choix, elle est liée aux conditions du four.

Tableau III.1 : Attribution des bandes de vibrations observées sur le spectre FTIR de $GdP_5O_{14} : Sm^{3+}, Tb^{3+}$.

Attributions	Bandes	Fréquences / cm^{-1}	Références
ν (P=O)	Faible et fine	1367	Ce travail
		1369	[9]
		1370	[6]
ν_{as} (O-P-O)	Moyenne	1299, 1279	Ce travail
		1305	[9]
		1310, 1276	[6]
ν_s (O-P-O)	Moyenne	1171, 1156, 1122	Ce travail
		1160	[9]
		1174, 1153, 1127	[6]
ν_{as} (P-O-P)	Large	977	Ce travail
		987	[9]
		1023, 978	[6]
ν_s (P-O-P)	Moyenne	805, 767, 751, 715, 702	Ce travail
		807, 768, 750, 732	[9]
		810, 767, 746, 701	[6]
δ (O-P-O), δ (P-O-P) et ν (Gd-O)	Très large	587, 566, 541, 473, 435, 408	Ce travail
		591, 557, 517, 469	[9]
		590, 563, 475, 438, 407	[6]

Puisque ce sont des mesures expérimentales, il y a des différences de quelques cm^{-1} entre les positions de nos bandes et celles des références [6] et [9].

N. Maarouf [9] a élaboré $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ monodopés et co-dopés avec les ions Sm^{3+} et Eu^{3+} avec les concentrations molaires 0.25% et 0.5% respectivement par la méthode de Flux à 450°C durant 6 à 7 jours (~ 150 h) avec une montée de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Suivi par un traitement thermique à 700°C pendant 5 h. Les spectres FTIR mesurés directement après l'élaboration indiquent la formation des ultraphosphates mais les spectres FTIR mesurés après le traitement thermique indiquent l'apparition d'une phase minoritaire de polyphosphate dans les matrices mono-dopé Sm^{3+} et co-dopé $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$. En comparant nos résultats avec cette référence, notre durée de cristallisation ~ 50 h est très inférieure par rapport à 6 jours et on n'a pas détecté la phase polyphosphate sur les spectres FTIR.

Concernant le travail de A. Mbarek [6], l'ultraphosphate $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ non dopé et dopé par les ions Eu^{3+} et Tb^{3+} sont préparés par les voies solide et sol-gel. Nous avons utilisé les résultats des spectres FTIR des échantillons élaborés par la méthode sol-gel pour les comparés avec nos mesures. La caractérisation par RX montre que les domaines de stabilité thermique sont : $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$: voie solide ($450 - 700^\circ\text{C}$) et voie sol-gel ($350 - 600^\circ\text{C}$). Dans la méthode de Flux, nos ultraphosphates sont obtenus dès la température de 450°C , donc la voie sol-gel est la plus économique.

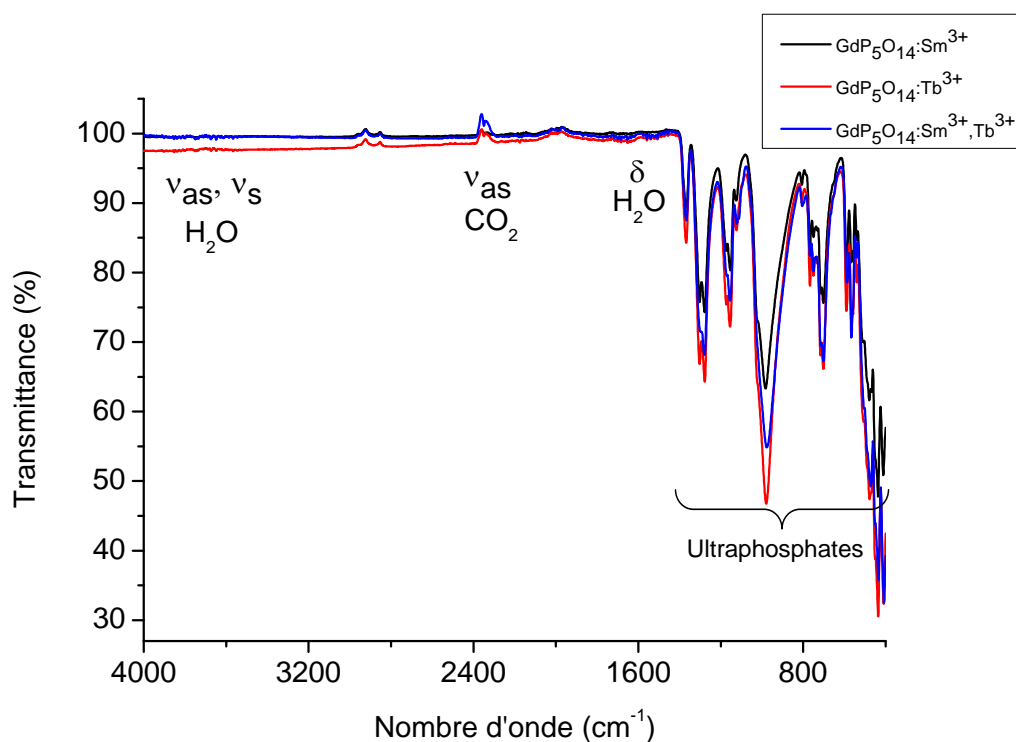


Figure III.6 : Spectres FTIR de $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopés et co-dopés par les ions Sm^{3+} et Tb^{3+} .

Nous n'avons pas traité thermiquement nos échantillons c'est pourquoi nous allons examiner tous l'intervalle de fréquences (figure III. 6 au-dessus). On remarque que les échantillons n'ont pas absorbé dans l'intervalle $4000-1400\text{ cm}^{-1}$.

On rappelle que les absorptions de la molécule H_2O sont vers 3756 cm^{-1} (ν_{as}), 3652 cm^{-1} (ν_{s}) et 1595 cm^{-1} (δ). Donc il n'y a pas de l'eau dans nos poudres mais le traitement thermique reste nécessaire.

III.2. Étude de la Photoluminescence

III.2.1. Travaux antérieurs

L'objectif de notre travail est d'élaborer des luminophores susceptibles d'être utilisés en éclairage fluorescent en particulier LED. Les phosphates de TR ont des applications diverses dans le domaine des matériaux lasers, les matériaux luminescents, les scintillateurs, etc. Après plusieurs tentatives de recherche de nouveaux matériaux lasers à base de néodyme dans les années 1970 [10]. L'effet laser a été mis en évidence dans l'ultraphosphate $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ [10] Ce composé stœchiométrique entre dans la réalisation de lasers miniaturisés pour l'optoélectronique. Également le phosphate laser à base de praséodyme $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ [11] a été étudié pour une application dans la télémétrie militaire ou civile. En 1975, la découverte du premier scintillateur ultrarapide, l'ultraphosphate de cérium $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$, dont l'émission 5d-4f de l'ion Ce^{3+} se situe dans l'ultraviolet avec une durée de vie de l'ordre de 12 ns, a ouvert la voie pour l'étude des matériaux scintillateurs rapides [6, 12].

En 2000, C.T. Dinh a étudié la luminescence de l' Eu^{3+} dans les phosphates d'yttrium et de gadolinium pour des applications en visualisation [5]. En 2009, A. Mbarek a conclu dans $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ que le processus de down-conversion est à l'origine du transfert d'énergie entre les ions Gd^{3+} et Eu^{3+} lorsque l'excitation est portée dans la bande d'absorption caractéristique de la matrice ultraphosphate [6]. Le travail de Hassairi en 2015 est consacré au développement de luminophores, de type orthophosphates GdPO_4 et ultraphosphates YP_5O_{14} activés par les ions Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} , aptes à émettre une lumière blanche [13].

L'intérêt des ultraphosphates réside à l'isolement des polyèdres LnO_n qui conduit à des distances minimales importantes comme 5.194 \AA , 5.160 \AA et 5.686 \AA , respectivement, dans $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$, $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ et $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$. Ceci se traduit par une absence d'interaction entre les ions actifs et il n'y aura pas de quenching par effet de concentration. On peut ainsi augmenter la

concentration en ions actifs permettant l'optimisation de l'intensité de fluorescence sans craindre des effets contraires, et même aller jusqu'à obtenir des matériaux concentrés avec des caractéristiques de luminescence optimales [6].

Très récemment la recherche s'est multipliée sur le co-dopage par $\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ dans les verres et les matrices cristallines [14]. Le but est de générer la lumière blanche pour des applications LED blanche.

III.2.2. $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}$ 6 mol%

La spectroscopie UV-Vis des ions Sm^{3+} incorporés dans différentes matrices comme les fluorures [14], les verres [15] ou les phosphates [8, 16-18] a été étudiée par différents auteurs.

Nos expériences d'excitation et d'émission ont été menées à la température ambiante en utilisant le dispositif expérimental décrit antérieurement (cf. paragraphe II.4.1.b).

Le spectre d'excitation de $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}$ 6 mol% pour voir l'émission à 593 nm correspondante à la transition principale ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ enregistré entre 240 et 490 nm en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda > 500$ nm), est présenté par la figure III.7. Ce spectre est constitué de pics pointus attribué aux transitions intra-configurationnelles $4f^5 \rightarrow 4f^5$ de l'ion Sm^{3+} . Ces pics sont ${}^4\text{H}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{11/2}$, ${}^4\text{D}_{7/2}$, P', O', ${}^4\text{K}_{11/2}^{\text{N}}$, ${}^4\text{K}_{11/2}^{\text{M}}$, ${}^4\text{L}_{13/2}$, ${}^6\text{P}_{5/2}$, ${}^6\text{P}_{3/2}$, ${}^4\text{G}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ et ${}^4\text{I}_{9/2}$ situés dans l'ultraviolet et le visible respectivement vers 304, 316, 331, 342, 358, 372, 387, 398, 412, 418, 439, 449, 459, 463, 474 et 480 nm ; ce sont les niveaux 4f de l'ion Sm^{3+} [18-19]. Nous avons observé dans ce spectre deux grands pics pointus situés vers 272 et 310 nm attribués respectivement aux niveaux ${}^6\text{I}_J$ et ${}^6\text{P}_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} [17] car notre matrice est un ultraphosphate à base de gadolinium. Par contre, nous avons attribué 'avec une grande précaution' le pic vers 249 nm au niveau ${}^6\text{D}_J : \text{Gd}^{3+}$ [17] car nous estimons que nous avons enregistré un bruit entre 267 nm et 240 nm.

Les luminophores activés par Sm^{3+} montrent habituellement une bande de transfert de charge (BTC) dans la région VUV [8]. Par exemple, elle est centrée vers 180 nm dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}$ 2% [18]. Normalement dans notre échantillon, on observe la BTC à des longueurs d'onde inférieures à 250 nm [19]. Peut être l'intensité importante du niveau ${}^6\text{I}_J$ a empêché le début de la BTC d'apparaître.

L'émission de l'échantillon $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}$ 6% est enregistrée sous excitation du niveau ${}^4\text{L}_{13/2}$ le plus absorbant. Le spectre associé présenté par la figure III.8 est enregistré entre 500 et 750 nm.

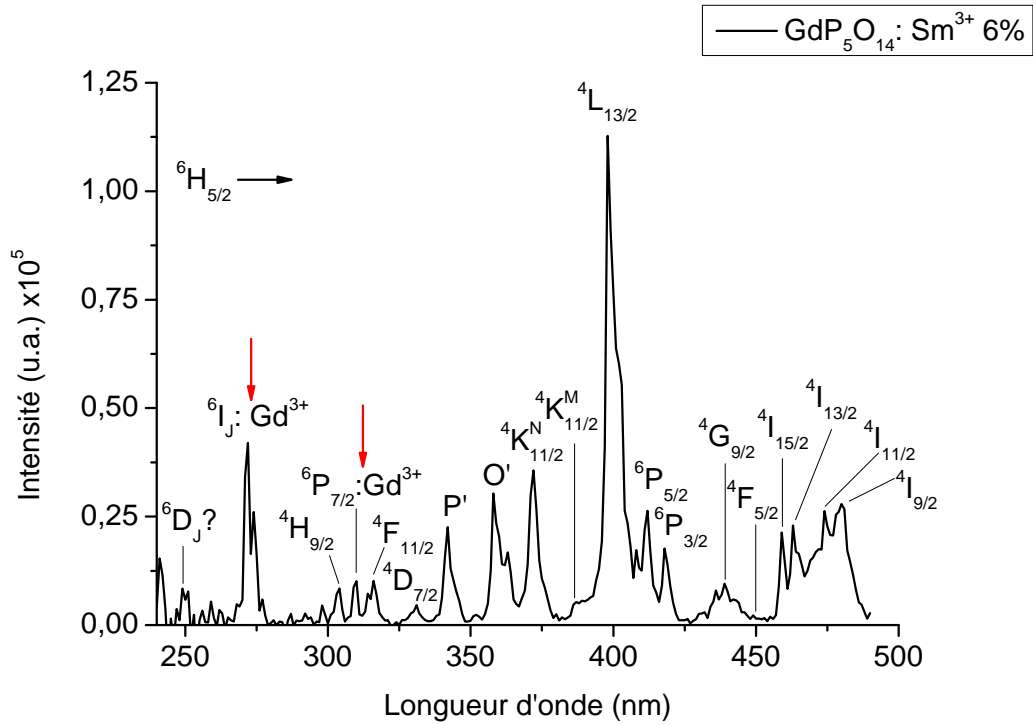


Figure III.7 : Spectre d'excitation de $\text{GdP}_5\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$ 6% pour voir l'émission à 593 nm (transition $^4G_{7/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$) en utilisant un filtre passe-haut $\lambda > 500 \text{ nm}$, $T = 300\text{K}$.

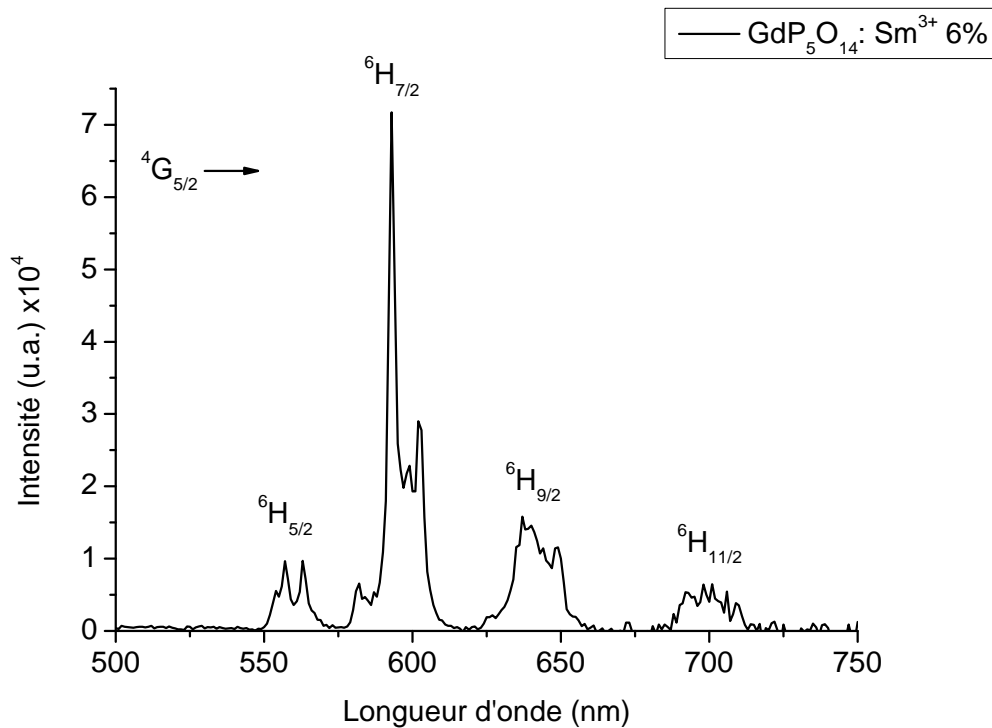


Figure III.8 : Spectre d'émission de $\text{GdP}_5\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$ 6% sous excitation à 389 nm (niveau $^4L_{13/2}$) en utilisant un filtre passe-haut $\lambda > 450 \text{ nm}$, $T = 300\text{K}$.

Il se compose de quatre bandes situées dans le visible vers 563, 593, 637 et 701 nm attribuées respectivement aux transitions électroniques ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^6H_{7/2}$, ${}^6H_{9/2}$ et ${}^6H_{11/2}$. Ainsi l'émission de Sm^{3+} est issue du niveau ${}^4G_{5/2}$ vers les multiplets de l'état fondamental 6H_J dont la transition principale ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ est la plus intense.

L'accord entre les positions des transitions électriques d'émission de l'ion Sm^{3+} dans notre ultraphosphate et dans d'autres références est indiqué par le tableau III.2.

Tableau III.2 : Position des transitions électriques d'émission de l'ion Sm^{3+} dans quelques phosphates, * les positions sont mesurées par projection sur l'axe des abscisses.

Échantillon	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$
GdP ₅ O ₁₄ :Sm ³⁺ 6% Ce travail	563 nm	593 nm	637 nm	701 nm
BaMgP ₂ O ₇ : Sm ³⁺ 2% [16]	566 nm	602 nm	647 nm	/
LaP ₅ O ₁₄ : Sm ³⁺ 2%* [18]	~ 556 nm	~ 594 nm	~ 638 nm	~ 694 nm

De plus, on a distingué deux types de transitions 4f-4f : TDE et TDM (cf. paragraphe I.1.4.3). Le tableau III.3 précise la nature des transitions de notre échantillon et les couleurs associées. Nous remarquons que la transition ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ est la plus intense donne une fluorescence de couleur orangée, ce qui lui permet d'être envisagée dans des matériaux appropriés dans le domaine de l'éclairage en tant que luminophore orangé [8].

Tableau III.3 : La nature des transitions et les couleurs des bandes d'émission dans $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}$ 6%

Transition	Nature [19]	ΔJ	Couleur (Annexe A)
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ 563 nm	TDM	0	Vert-jaune
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ 593 nm	Transition partiellement dipolaire magnétique et partiellement dipolaire électrique forcée	1	Orangé
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ 637 nm	Transition purement dipolaire électrique (TDE), sensible au champ cristallin	2	Rouge
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ 701 nm	TDE	3	

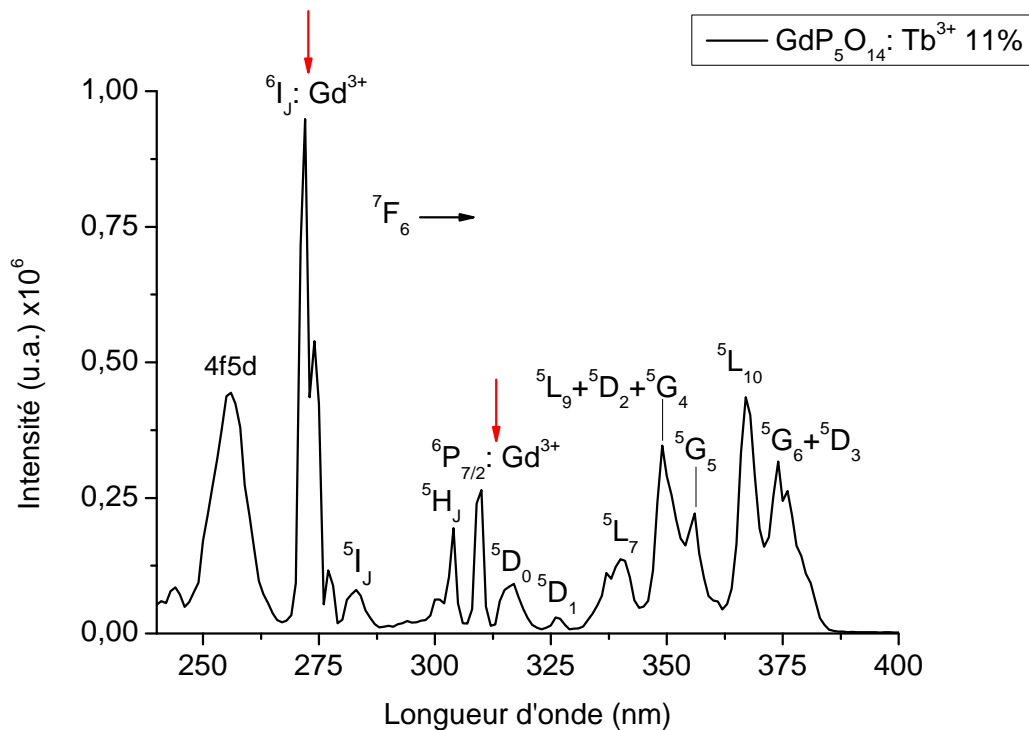
III.2.3. $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : \text{Tb}^{3+}$ 11 mol%

Concernant l'ion sensibilisateur Tb^{3+} , le spectre d'excitation de $\text{GdP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}$ 11 mol% pour voir l'émission à 541 nm correspondante à la transition principale ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ enregistré entre 240 et 430 nm est présenté par la figure III.9. Il se compose de deux parties : une bande intense centrée à 256 nm et des pics pointus situés dans l'UV. La bande est attribuée, selon les références regroupées dans le tableau III.4, à la transition inter-configuration $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$. Les pics pointus situés vers 283, 304, 317, 326, 340, 349, 356, 367 et 374 nm sont attribués aux transitions intra-configurationnelles $4f^8 \rightarrow 4f^8$, selon la référence [20], ce sont respectivement les niveaux : ${}^5\text{I}_J$, ${}^5\text{H}_J$, ${}^5\text{D}_0$, ${}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{L}_7$, ${}^5\text{L}_9+{}^5\text{D}_2+{}^5\text{G}_4$, ${}^5\text{G}_5$, ${}^5\text{L}_{10}$ et ${}^5\text{G}_6+{}^5\text{D}_3$. Nous avons aussi détecté deux grands pics vers 272 et 310 nm attribués respectivement aux niveaux ${}^6\text{I}_J$ et ${}^6\text{P}_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} [17].

Tableau III.4 : Position de la transition $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ dans quelques phosphates.

Échantillon	GdP ₅ O ₁₄ : Tb ³⁺ 11% Ce travail	LaP ₅ O ₁₄ : Tb ³⁺ 1.5% [20]	BaMgP ₂ O ₇ : Tb ³⁺ [16]
Transition $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$	256 nm	253 nm	256 nm

Dans les composés à base de gadolinium dopés Ln³⁺, la fluorescence intense des ions Ln³⁺ peut être obtenue par l'excitation de l'ion Gd³⁺. Ceci est relié par la migration de l'énergie d'excitation via les ions Gd³⁺ dans la matrice. Le processus de migration permet un transfert d'énergie efficace Gd³⁺ → Ln³⁺ même aux basses concentrations [14]. Au-dessous est notre discussion sur le processus du transfert d'énergie de Gd³⁺ vers Sm³⁺ (ou Tb³⁺) dans les phosphates GdP₅O₁₄ : Sm³⁺ (ou Tb³⁺).

**Figure III.9** : Spectre d'excitation de GdP₅O₁₄ : Tb³⁺ 11% pour voir l'émission à 541 nm (la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) en utilisant un filtre passe-haut $\lambda > 450$ nm, T = 300K.

Nous avons indiqué les niveaux d'énergie de l'ion Gd^{3+} par des flèches verticales rouges dans les figures III.7 et III.9. Leur apparition dans les spectres d'excitation des échantillons mono-dopés pour voir l'émission principale de Sm^{3+} à 593 nm (ou Tb^{3+} à 541 nm) démontre un transfert d'énergie efficace $Gd^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$ (ou Tb^{3+}). Ici Gd^{3+} est un ion sensibilisateur.

Le spectre d'émission de $GdP_5O_{14} : Tb^{3+}$ 11 mol% sous excitation à 367 nm (position du niveau 4f de Tb^{3+} le plus absorbant) est présenté par la figure III.10. Le spectre a de nombreux pics dans la plage de longueurs d'onde 420-700 nm qui représentent les émissions des bandes caractéristiques de la fluorescence de l'ion Tb^{3+} dans le domaine du visible. Ces pics sont situés à 437, 490, 542, 587 et 617 nm et attribués respectivement aux transitions intra-configurationnelles $4f^8 \rightarrow 4f^8$: $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ [16, 20]. Selon le spectre, c'est claire que la fluorescence $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ domine, en termes d'intensité, les quatre autres émissions. Leurs natures et leurs couleurs sont reportés dans le tableau III.5.

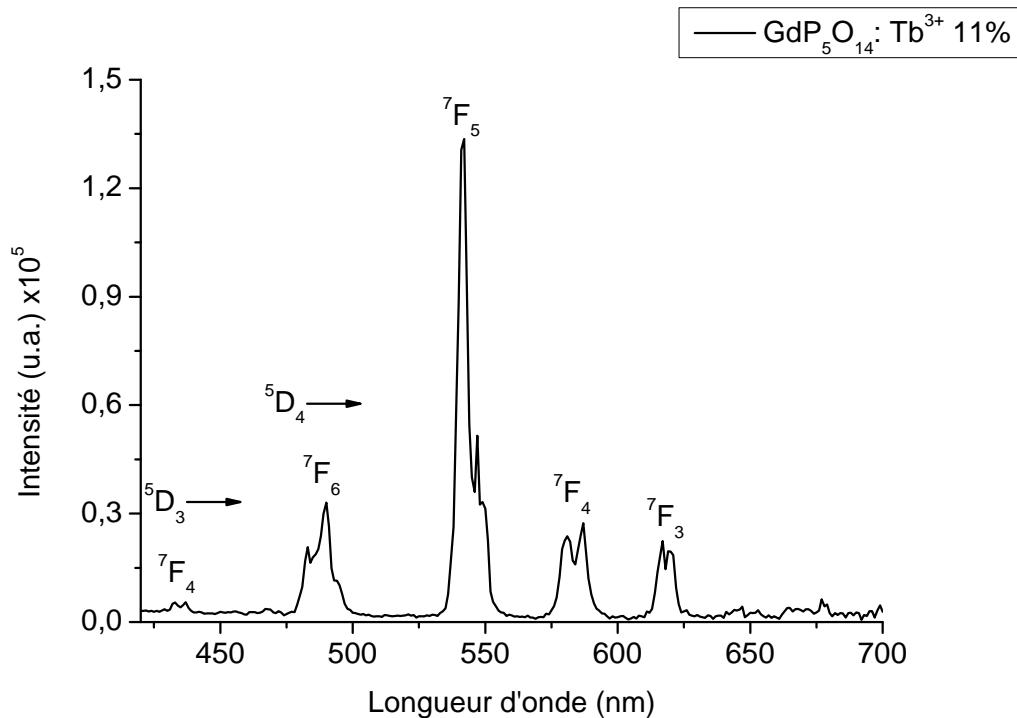


Figure III.10 : Spectre d'émission de $GdP_5O_{14} : Tb^{3+}$ 11% sous excitation à 367 nm (le niveau $^5L_{10}$) en utilisant un filtre passe-haut $\lambda > 450$ nm, T = 300K.

Tableau III.5 : Les transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ et les couleurs associées de l'ion Tb^{3+} dans LaP_5O_{14} .

Transition	Nature	ΔJ	Couleur (Annexe A)
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (490 nm)	TDE	2	Bleu-vert
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (542 nm)	TDM	1	Vert-jaune
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (587 nm)	TDM	0	Orangé-jaune
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (617 nm)	TDM	-1	Rouge-orangé

D'après la littérature, la bande d'émission de la fluorescence la plus intense dans les composés dopés par l'ion Tb^{3+} est celle correspondant à la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ située vers 540-550 nm, ce qui confère aux matériaux correspondants une fluorescence verte [6]. Dans notre travail, la transition la plus intense $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ est située à 542 nm et par conséquent l'échantillon $GdP_5O_{14} : Tb^{3+} 6\%$ est un luminophore vert pour les lampes fluorescentes [16].

Afin d'étudier les propriétés spectroscopique de l'ion Tb^{3+} , nous avons enregistré les spectres d'émission de $GdP_5O_{14} : Tb^{3+} 11\%$ sous différentes excitations et par la suite comprendre les voies de désexcitation et de transfert d'énergie dans cet échantillon, figure III.11 au-dessous. La différence entre les 3 spectres consiste à l'intensité, ils sont constitués de raies d'émission mentionnés auparavant, en plus la raie à 411 nm attribuée à la transition $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$ [21]. Nous avons remarqué que :

- Sous excitation à 256 nm (le maximum de la bande 4f5d) : l'émission est faible par rapport aux deux autres.

- Sous excitation à 272 nm (le niveau 6I_7 de l'ion Gd^{3+}) : une partie de l'énergie est transférée vers Tb^{3+} , son émission est enregistré sur la figure III.11 et reste à prouver que Gd^{3+} émit dans l'UV.

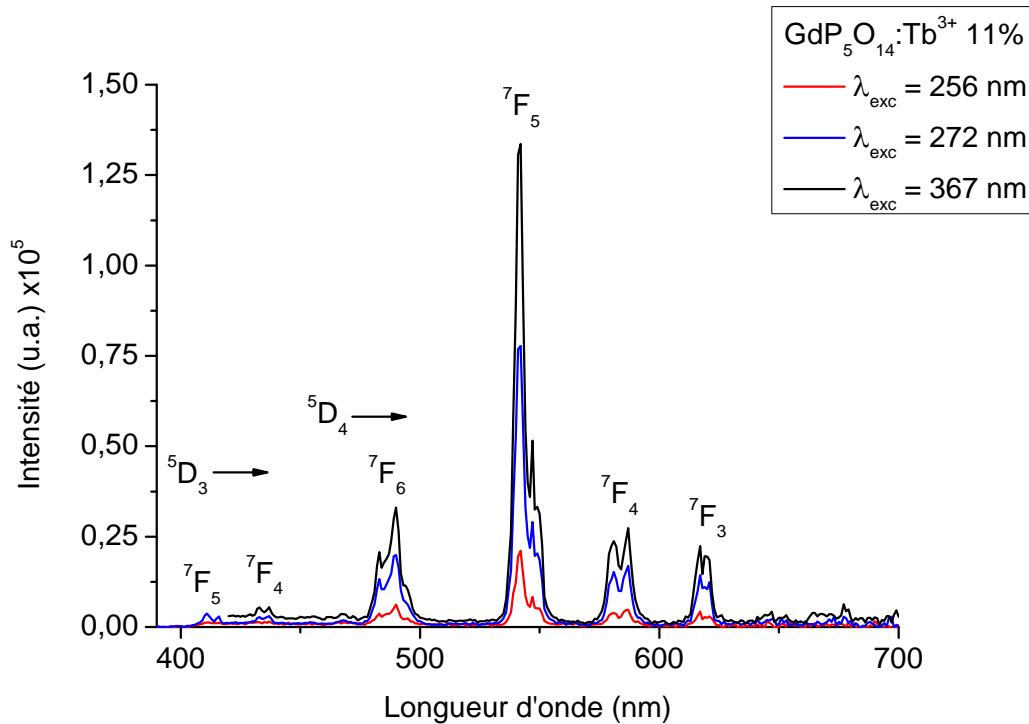


Figure III.11 : Spectre d'émission de $GdP_5O_{14} : Tb^{3+}$ 11% sous différentes excitations en utilisant des filtres passe-haut $\lambda > 370 \text{ nm}$ et $\lambda > 399 \text{ nm}$, $T = 300\text{K}$.

III.2.4. $GdP_5O_{14} : Sm^{3+}$ 6 mol%, Tb^{3+} 11 mol%

D'après la littérature consultée, il y a trois méthodes utilisées pour démontrer le transfert d'énergie :

- Le transfert d'énergie du donneur à l'accepteur n'apparaît que lorsqu'il y a chevauchement entre les bandes d'émission du donneur et bandes d'excitation de l'accepteur. La longueur d'onde d'excitation est définie à partir de la zone commune entre les spectres des 2 ions [14].

➤ La longueur d'onde d'excitation optimale est définie après la comparaison entre les spectres d'excitation des matrices mono-dopées S et A pour voir leur émission principale. Cette onde excite les 2 ions S et A [22].

➤ La méthode de comparaison [21] qui consiste à :

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.

Pour prouver le transfert d'énergie $Tb^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$, nous avons appliqué la méthode de comparaison. Nous avons enregistré et comparé les spectres d'excitation de $GdP_5O_{14} : Sm^{3+}$, Tb^{3+} et $GdP_5O_{14} : Sm^{3+}$ pour voir l'émission principale de l'ion A à 593 nm. Les spectres sont présentés par la figure III.12, ils sont constitués des niveaux 4f des ions Gd^{3+} , Sm^{3+} et Tb^{3+} . L'apparition des niveaux 4f de l'ion Tb^{3+} (S) indiqués par des flèches verticales noires et les niveaux 4f de Gd^{3+} indiqués par des flèches verticales rouges démontre le transfert d'énergie $Tb^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$ et $Gd^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$. Les autres spectres ne sont pas mesurés.

Dans le but de prouver la fluorescence visible de l'échantillon co-dopé sous excitation UV, nous avons comparé entre les spectres d'émission de $GdP_5O_{14} : Tb^{3+}$ et $GdP_5O_{14} : Sm^{3+}$, Tb^{3+} sous excitation du niveau 6I_J de l'ion Gd^{3+} à 272 nm. Les spectres sont présentés par la figure III.13, on remarque :

- La diminution de l'intensité d'émission de la matrice co-dopée,
- L'émission de Tb^{3+} ,
- Et l'apparition seulement de la raie d'émission à 593 nm de la transition principale ${}^5G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ de l'ion Sm^{3+} .

Donc sous excitation du niveau 6I_J de l'ion Gd^{3+} à 272 nm, les deux ions Sm^{3+} et Tb^{3+} ont émit. Afin que cet échantillon co-dopé soit compétitif, il faut étudier sa fluorescence en fonction de la concentration des ions S et A.

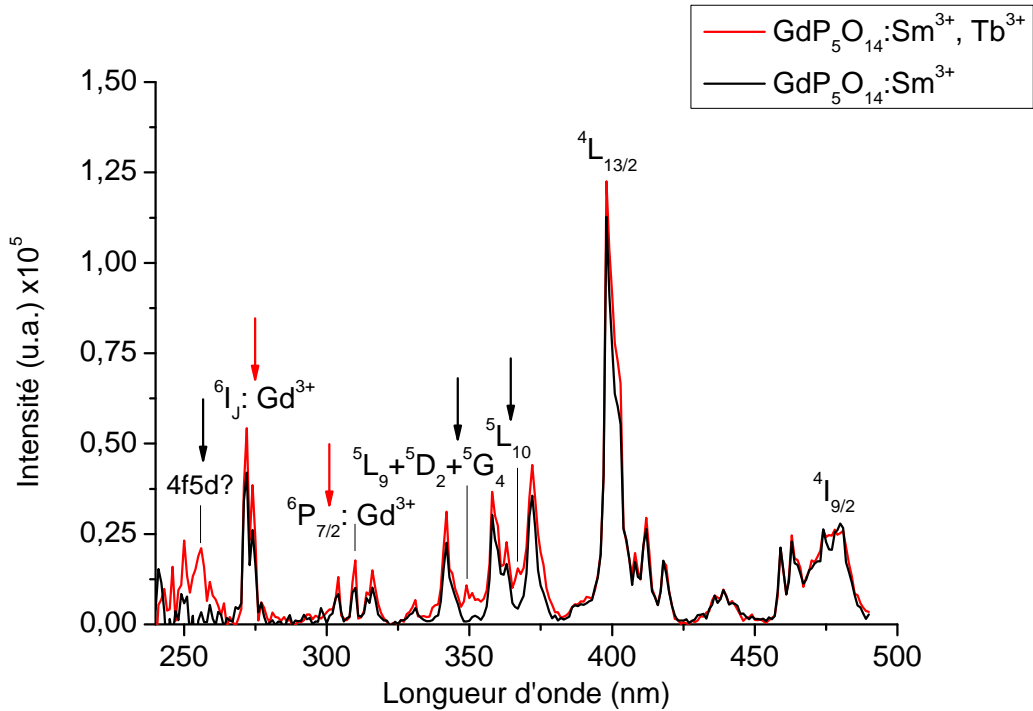


Figure III.12 : Spectre d'excitation de $\text{GdP}_5\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ et $\text{GdP}_5\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}$ pour voir l'émission à 593 nm en utilisant un filtre passe-haut $\lambda > 500 \text{ nm}$, $T = 300\text{K}$.

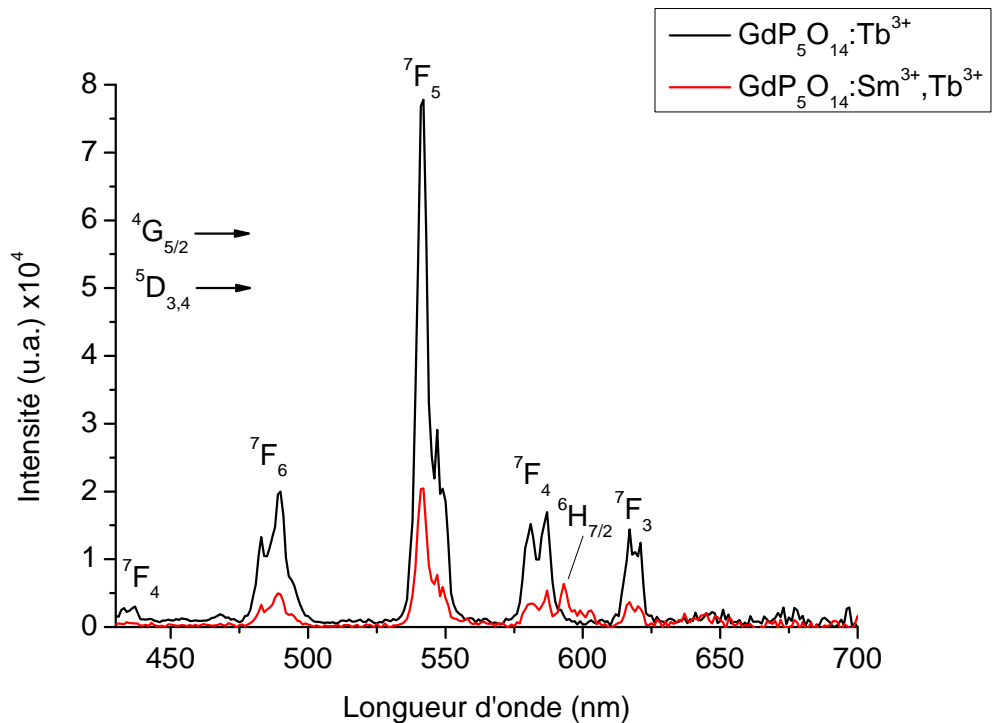


Figure III.13 : Spectres d'émission de $\text{GdP}_5\text{O}_{14}:\text{Tb}^{3+}$ et $\text{GdP}_5\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ sous excitation à 272 nm en utilisant des filtres passe-haut $\lambda > 370 \text{ nm}$, $T = 300\text{K}$.

D'après nos résultats, les transferts d'énergie de ${}^6P_{7/2}$ (Gd^{3+}) vers $({}^5D_0)$ Tb^{3+} et $({}^4F_{11/2})$ Sm^{3+} dans GdP_5O_{14} sont du type non radiatif résonant car il y a une résonance entre les positions énergétiques des niveaux suivants : ${}^6P_{7/2}$ (310 nm, 32258.06 cm^{-1}), 5D_0 (316 nm, 31645.57 cm^{-1}) et ${}^4F_{11/2}$ (317 nm, 31545.74 cm^{-1}). Le travail de la référence [14] est similaire à le notre, le processus de transfert d'énergie de Gd^{3+} vers Tb^{3+} et Sm^{3+} dans $KGdF_4$ est illustré par la figure III.14.

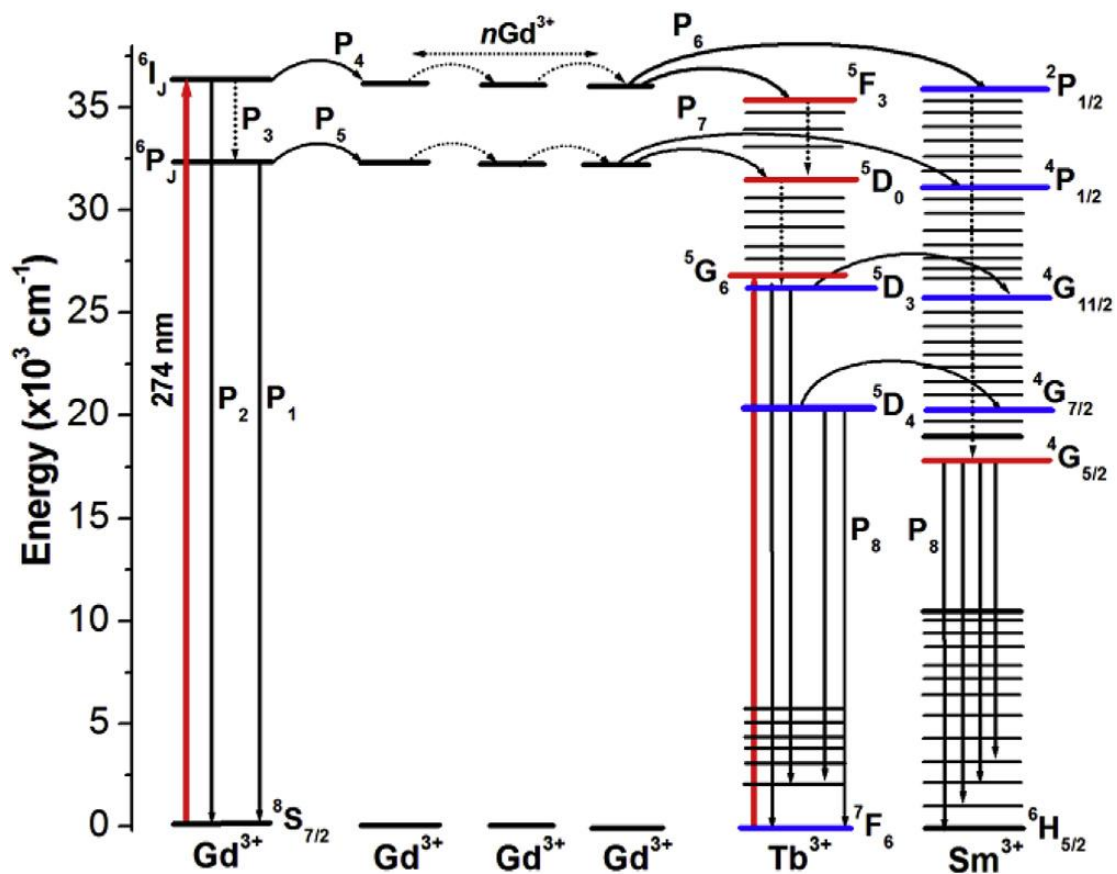


Figure III.14 : Modèle du transfert d'énergie de Gd^{3+} vers Tb^{3+} et Sm^{3+} dans $KGdF_4$ [14].

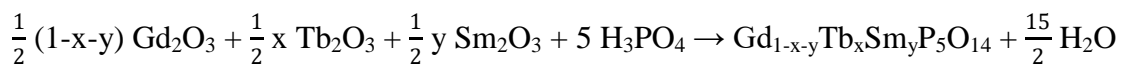
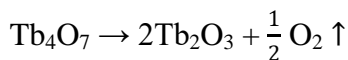
Bibliographie du chapitre III

- [1] A. Mbarek, D. Zambonb, Polyhedron Vol 196, (2021) p.115012
- [2] M. T. Averbuch-Pouchot and A. Durif, « Topics in phosphate chemistry », Word scientific, Singapore, 1996.
- [3] Bagieu-Beucher et Tranqui Duc., Bull. Soc. Fr. Minéral Cristallogr., Vol. 93, 505-508, 1970.
- [4] Yasemin Özdil, Master of Science, Middle East Tehnical University, Ankara, Turkey, 2004
- [5] Dinh Cong Tuan, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France, 2000.
- [6] A. MBAREK, Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, France 2009.
- [7] L. Guerbous, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, Algérie
- [8] S. Sebai, Thèse de Doctorat, l'université Clermont Auvergne en cotutelle avec l'université Tunis El Manar, 2018.
- [9] N. Maarouf, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2013.
- [10] H.G. Danielmeyer, H.P. Weber, J. Quant. Elect., QE-8 (10) (1972) 805.
- [11] M. Symanski, J. Karolczak, F. Kaczmarek, Appl. Phys., 19 (1979) 345.
- [12] D. Bimberg, D.J. Robbins, D.R. Wright, J.P. Jeser, Appl. Phys. Lett., 27 (1975) 67.
- [13] M. A. Hassairi, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal en cotutelle avec l'Université de Sfax, France, 2015.
- [14] Phan Van Do, Vu Xuan Quang, Luong Duy Thanh, et al., Optical Materials 92 (2019) 174-180
- [15] H. Largot, Thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2020.
- [16] Wani, J. A., Dhoble, N. S., Kokode, N. S., et al., Luminescence, 2017, vol. 32, no 2, p. 240-252
- [17] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [18] Hachani, S., Moine, B., El-Akrmi, A., et al., Journal of luminescence, 2010, vol. 130, no 10, p. 1774-1783.

- [19] Z. Roubi, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2018.
- [20] H. Bouden, I. Laidi, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2019
- [21] N. Taffa et M. Soukeur, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2021.
- [22] D T Khan et al 2020 Mater. Res. Express 7 016507

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était d'étudier la photoluminescence de l'ultraphosphate $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ activés par les ions Tb^{3+} et Sm^{3+} . Nous avons, en un premier lieu, défini le co-dopage par les deux ions Tb^{3+} et Sm^{3+} qui permet de générer la lumière blanche, leur concentration molaire était respectivement 6% et 11%. Le choix de la matrice phosphatée est basé sur ses propriétés physico-chimiques intéressantes. Par la suite, les échantillons ont été synthétisés sous forme de monocristaux par la méthode de Flux (450 °C, 50 h) selon les équations de réaction suivantes :



Avec: $(x, y) = (0.11, 0), (0, 0.06)$ et $(0.11, 0.06)$

x et y étant des concentrations molaires.

Après le séchage et le broyage, les poudres ont été caractérisées par FTIR. Les spectres indiquent qu'elles cristallisent dans le groupe spatial monoclinique $\text{P2}_1/\text{C}$. Ainsi la méthode de flux a conduit aux ultraphosphates de forme I avec une très courte durée.

Les spectres d'excitation de $\text{GdP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}$ (ou Tb^{3+}), enregistrés à la température ambiante, ont permis d'indexer les niveaux 4f des ions Gd^{3+} , Sm^{3+} et Tb^{3+} et la transition $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ de Tb^{3+} . Ces spectres d'excitation révèlent un transfert d'énergie efficace $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ (ou Tb^{3+}). Les spectres d'émission, enregistrés également à la température ambiante en utilisant la lampe Xe, indiquent que la fluorescence des ions Tb^{3+} (ou Sm^{3+}) se situe dans le visible. L'émission de Sm^{3+} est issue du niveau $^4\text{G}_{5/2}$ vers les multiplets de l'état fondamental $^6\text{H}_J$. La transition $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ à 593 nm est la plus intense donne une fluorescence de couleur orangée, ce qui lui permet d'être envisagée dans des matériaux appropriés dans le domaine de l'éclairage en tant que luminophore orangé. Celle de Tb^{3+} est issue des niveaux $^5\text{D}_3$ et $^5\text{D}_4$ respectivement vers les niveaux $^7\text{F}_4$ et $^7\text{F}_J$ ($J = 3, 4, 5, 6$). La transition la plus

intense ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ est située à 542 nm d'où l'échantillon $GdP_5O_{14} : Tb^{3+}$ 6% peut être considéré comme un luminophore vert pour les lampes fluorescentes.

Pour prouver le transfert d'énergie $Tb^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$, nous avons appliqué la méthode de comparaison. A cause de la résonance entre les positions énergétiques des niveaux suivants : 5D_0 (316 nm, 31645.57 cm^{-1}) : Tb^{3+} et ${}^4F_{11/2}$ (317 nm, 31545.74 cm^{-1}) : Sm^{3+} ; le transfert d'énergie $Tb^{3+} \rightarrow Sm^{3+}$ est du type non radiatif résonant.

Sous excitation du niveau 6I_1 de l'ion Gd^{3+} à 272 nm, les deux ions Sm^{3+} et Tb^{3+} ont émit. Donc $GdP_5O_{14} : Sm^{3+}$ 6 mol%, Tb^{3+} 11 mol% peut être considéré comme un phosphor prometteur sous excitation UV.

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 — 780	Rouge	650	primaire CIE 1931 : 700

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

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

Synthèse et photoluminescence des phosphates co-dopés Sm^{3+} et Tb^{3+}

Résumé

Ce travail que nous menons s'inscrit dans le cadre de recherche de luminophores compétitifs pour l'éclairage en particulier les diodes électroluminescentes. Il est dédié à la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés de photoluminescence et de transfert d'énergie dans $\text{Gd}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Sm}_y\text{P}_5\text{O}_{14}$ avec $(x, y) = (0.11, 0), (0, 0.06)$ et $(0.11, 0.06)$. Nous avons utilisé la méthode de Flux (450 °C, 50 h) pour élaborer les échantillons. Les monocristaux sont séchés et broyés par la suite. La caractérisées par FTIR indiquent que les poudres obtenues sont cristallisées dans le groupe spatial monoclinique $\text{P2}_{1/\text{C}}$. Les fluorescences des ions Sm^{3+} et Tb^{3+} correspondantes respectivement aux transitions ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) et ${}^5\text{D}_{3,4} \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) se situent dans le visible. Les transitions principales de Sm^{3+} et Tb^{3+} sont respectivement situées à 593 nm et 542 nm. Les transferts d'énergie non-radiatifs résonants $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ (ou Tb^{3+}) et $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ ont été démontrés. $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$: Sm^{3+} 6 mol% et $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$: Tb^{3+} 11 mol% peuvent être considérés des luminophores orangé et vert pour l'éclairage et les lampes fluorescentes et $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$: Sm^{3+} 6 mol%, Tb^{3+} 11 mol% est un phosphor prometteur sous excitation UV.

Mots clés: $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$; Tb^{3+} ; Sm^{3+} ; Flux; Photoluminescence; Transfert d'énergie.

Synthesis and Photoluminescence of Phosphates Co-doped with Sm^{3+} and Tb^{3+}

Abstract

This work that we are conducting is part of the search for competitive luminophores for lighting in particular light emitting diodes. It is dedicated to the synthesis, characterization and study of photoluminescence and energy transfer properties in $\text{Gd}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Sm}_y\text{P}_5\text{O}_{14}$ with $(x, y) = (0.11, 0), (0, 0.06)$ and $(0.11, 0.06)$. We used Flux method (450°C, 50 h) to develop the samples. Single crystals are then dried and ground. The characterized by FTIR indicate that the obtained powders are crystallized in the monoclinic spatial group $\text{P2}_{1/\text{C}}$. Sm^{3+} and Tb^{3+} ions fluorescences corresponding respectively to ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) and ${}^5\text{D}_{3,4} \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) are in the visible. Sm^{3+} and Tb^{3+} main transitions are at 593 nm and 542 nm respectively. Resonant non-radiative energy transfers $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ (or Tb^{3+}) and $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ have been demonstrated. $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$: Sm^{3+} 6 mol% and $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$: Tb^{3+} 11 mol% can be considered orange and green luminophores for lighting and fluorescent lamps and $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$: Sm^{3+} 6 mol%, Tb^{3+} 11 mol% is a promising phosphor under UV excitation.

Keywords: $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$; Tb^{3+} ; Sm^{3+} ; Flux; Photoluminescence; Energy transfer.