



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Med Khider Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

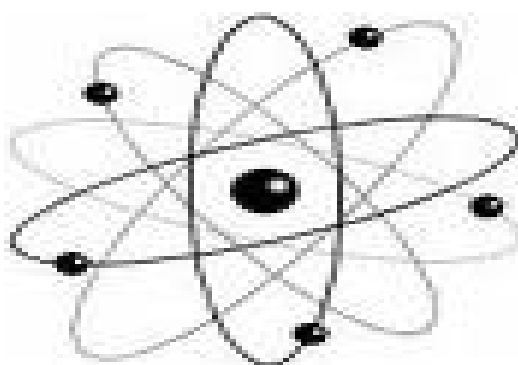


Département des Sciences de la Matière

Domaine des Sciences de la Matière

Filière de Physique

Spécialité Physique Énergétique et Énergies Renouvelables



Mémoire de fin d'étude en Master

Intitulé :

**Spectroscopie UV-Vis des ions Sm^{3+}
et Eu^{3+} dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$**

Présenté par:

Zoulikha Roubi

Devant le Jury Composé par :

M. Mourad Baazouzi

M.C. « B »

Université Med Khider- Biskra

Président

M^{lle} Souad Hachani

M.C. « B »

Université Med Khider- Biskra

Rapporteur

M. Mohamed Toufik Soltani

Professeur

Université Med Khider - Biskra

Examineur

Année Universitaire
2017-2018

الاهداء

أولاً وقبل كل شيء ، أود أن أشكر الله سبحانه وتعالى على إعطائي القوة والمعرفة والقدرة
والفرصة لهذه المذكرة والمثابرة وإكماله بصورة مرضية .

أود أن أشكر عائلتي خاصة والديّ على التشجيع و الصبر و المساعدة على مر السنين
وشكر خاص لإخوتي .

أخيراً ، ولكن ليس آخرأ ، أود أن اشكر صديقاتي إيمان ، هند و صبرينة على الأوقات
الرائعة التي أمضيها معا ...



Remerciements

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique Photonique et Nanomatériaux Multifonctionnels « LPPNM », Je tiens à remercier Monsieur Mohamed Toufik Soltani Directeur du laboratoire. Je tiens à remercier Monsieur Rachid Makhloufi, Chef du département des Sciences de la Matière de l'Université Mohamed Khider de Biskra. Je tiens aussi à remercier Monsieur Djamel Belamri, Responsable de la filière Physique.

L'élaboration des échantillons de type ultraphosphates de lanthane dopés par les ions samarium et europium a été effectuée au Laboratoire des Matériaux, Centre National de Recherches en Sciences des Matériaux (CNRSM), Tunisie, sous la direction de Monsieur Mokhtar Férid, Professeur et Directeur général du CNRSM, je tiens à lui adresser mes remerciements.

Toutes les mesures des spectres de ce travail ont été réalisées à l'Institut Lumière Matière, ILM, Université Lyon 1, sous la direction de Monsieur Bernard Moine, Directeur de recherche, je tiens à lui adresser mes remerciements.

Je veux présenter un remerciement chaleureux à mon encadreur Mademoiselle Souad Hachani, Maitre de conférence "B" à l'université de Biskra, pour m'avoir suivi durant mon travail de mémoire, pour ses conseils précieux et la compétence de son encadrement.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Mourad Baazouzi, Maitre de conférence "B" à l'université de Biskra, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de mémoire.

Mes remerciements les plus élogieux à Monsieur Soltani Mohamed Toufik, Professeur à l'université de Biskra, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Mes grands remerciements vont à tous ceux qui m'ont présenté leur aide.

Table des matières

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

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Notions de base	4
I.1.1. Le domaine VUV dans le spectre électromagnétique	4
I.1.2. Qu'est-ce que la Luminescence?	5
I.1.3. Le rendement supérieur à	7
I.2. Les luminophores	7
I.3. Les ions Lanthanides : définition et découverte	8
I.3.1. Applications	10
I.3.1.a. Les lampes fluorescentes	11
I.3.1.b. Les Écrans Plasma	12
I.4. Spectroscopie des ions lanthanides	13
I.5. Interaction entre ions lanthanide	17
I.5.1. Le transfert d'énergie	18
I.5.1.a. Le transfert radiatif résonant	18
I.5.1.b. Le transfert non radiatif résonant	18
I.5.1.c. Le transfert non radiatif non résonant	18
I.5.2. La relaxation croisée	20
I.5.3. Extinction de fluorescence (Quenching)	21
I.6. Échantillons étudiés	22
I.6.1. Le Quantum Cutting utilisant les paires d'ions (Sm^{3+} , Eu^{3+})	22
I.6.2. Sélection de la matrice $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$	25
I.7. Spectroscopies des ions Sm^{3+} et Eu^{3+}	25

I.7.1. Spectroscopies des ions Sm^{3+}	25
I.7.2. Spectroscopies des ions Eu^{3+}	28
I.8. Caractéristiques structurales de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$	29
Références Bibliographiques	32

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Synthèse des ultraphosphates	34
II.2. Spectroscopie ultraviolet-visible	35
II.2.1. Spectre d'excitation	35
II.2.1.a. Définition	35
II.2.1.b. Mesure du spectre	36
II.2.2. Spectre d'émission	36
II.2.2.a. Définition	36
II.2.2.b. Mesure du spectre	38
II.3. Déclin de fluorescence	38
II.3.a. Définition	38
II.3.b. Mesure du Déclin	39
Références Bibliographiques	40

Chapitre III: Résultats et discussion

III.1. Introduction	41
III.2. Spectroscopie UV-Vis	42
III.2.1. $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+} 2\%$	42
III.2.1.a. Spectre d'excitation	42
III.2.1.b. Spectre d'émission	42
III.2.2. $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+} 4\%$	46
III.2.2.a. Spectre d'excitation	46
III.2.2.b. Spectre d'émission	47
III.2.3. $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+} 2\%, \text{Eu}^{3+} 4\%$	50
III.2.3.a. Spectre d'excitation	50
III.2.3.b. Spectre d'émission	52
III.2.4. $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+} x\%$	54
III.2.5. $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+} 2x\%$	56

III.2.6. $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}x\%, \text{Eu}^{3+}2x\%$	57
III.3. Déclin de fluorescence	60
Références bibliographiques	66
Conclusion générale	67
Annexe A	69
Annexe B	70
Résumé	73

Table des figures

I.1 : Spectre électromagnétique	4
I.2 : Origine des termes phosphorescence et fluorescence	6
I.3: Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski	6
I.4 : Luminophores sous excitation UV (254 nm)	7
I.5: Position des Lanthanides dans le tableau Périodique	9
I.6 : 150 ans d'histoire de TR	10
I.7 : Principe de fonction d'un tube fluorescent	12
I.8 : Principe d'un Écran Plasma	13
I.9 : Niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$	15
I.10: Diagramme d'énergie partiel des ions Ln^{3+}	15
I.11 : Diagramme de la coordonnée de configuration pour l'ion Eu^{3+}	17
I.12 : Schéma des différents types de transferts d'énergie	19
I.13 : La relaxation croisée	20
I.14 : Diagrammes des niveaux d'énergie des ions I et II (imaginaires)	23
I 15 : Diagramme des niveaux d'énergie et différents transferts d'énergie possibles entre l'ion Sm^{3+} et l'ion Eu^{3+}	24
I.16 : Les principales voies de la relaxation croisée à partir du niveau $^4\text{G}_{5/2}$ de l'ion Sm^{3+}	26
I.17 : Structure cristalline de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$	31
I.18 : L'arrangement des tétraèdres PO_4 en rubans	31
II.1 : Méthode de Flux	34
II.2 : Dispositif expérimental de la spectroscopie d'excitation et d'émission	37
II.3 : La courbe de correction	37
III.1 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$: $\text{Sm}^{3+}2\%$ pour voir l'émission à 600 nm	43
III.2 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$: $\text{Sm}^{3+}2\%$ sous excitation à 405 nm	44
III.3 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$: $\text{Eu}^{3+}4\%$ pour voir l'émission à 620 nm	46
III.4 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$: $\text{Eu}^{3+}4\%$ sous excitation à 400 nm	48
III.5 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$: $\text{Sm}^{3+}2\%$, $\text{Eu}^{3+}4\%$ pour voir l'émission à 620	51
III.6 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$: $\text{Sm}^{3+}2\%$, $\text{Eu}^{3+}4\%$ sous excitation à 470 nm	52
III.7 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$: $\text{Sm}^{3+x}\%$ pour voir l'émission à 600 nm	54
III.8 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$: $\text{Sm}^{3+x}\%$ sous excitation à 405 nm	55

III.9 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}2x\%$ pour voir l'émission à 620 nm..... 56

III.10 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}2x\%$ sous excitation à 400 nm 57

III.11 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+x}\%$, $\text{Eu}^{3+}2x\%$ pour voir l'émission à 620 nm . 58

III.12 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+x}\%$, $\text{Eu}^{3+}2x\%$ sous excitation à 470 nm 59

III.13 : Déclins de fluorescence de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}2\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}2\%$, $\text{Eu}^{3+}4\%$ à 562 nm
..... 60

III.14 : Déclins de fluorescence de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}4\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}4\%$, $\text{Eu}^{3+}8\%$ à 562 nm
..... 61

III.15 : Déclins de fluorescence de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}8\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Sm}^{3+}8\%$, $\text{Eu}^{3+}16\%$ à 562 nm
..... 62

III.16 : Déclins de fluorescence de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}2x\%$ ($x = 2, 4$ et 8) à 610 nm 65

Liste des tableaux

I.1 : Différents types de la luminescence	5
I.2 : Domaines d'application des luminophores	11
I.3 : Règles de sélection pour les transitions f-f	16
I.4 : Les propriétés électroniques des ions Sm^{3+} et Eu^{3+}	26
I.5 : Les caractéristiques de la transition principale des ions Sm^{3+} et Eu^{3+}	26
I.6 : Les positions des niveaux d'énergie de l'ion Sm^{3+}	27
I.7 : Propriétés des transitions de luminescence observées dans les composés activés par l' Eu^{3+}	28
I.8 : Les positions des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+}	29
I.7 : Caractéristique structurale de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$	30
II.1 : Les caractéristiques du monochromateur Jobin-Yvon Triax 320	36
III.1 : Position de la BTC l'ion Sm^{3+} dans quelques phosphates de TR	43
III.2 : Les longueurs d'onde d'émission en nm de l'ion Sm^{3+} dans quelques phosphates de TR	45
III.3 : La nature et la couleur des transitions d'émission de l'ion Sm^{3+} dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$	45
III.4 : Position de la BTC l'ion Eu^{3+} dans quelques phosphates de TR	47
III.5 : Les longueurs d'onde d'émission en nm de l'ion Eu^{3+} dans quelques phosphates de TR	49
III.6 : La nature et la couleur des transitions d'émission de l'ion Eu^{3+} dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$	49
III.7: Durée de vie à 562 nm et taux de transfert d'énergie dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$	63

Introduction générale

L'éclairage fluorescent et les écrans de visualisations sont les deux applications les plus importantes dans lesquelles la fluorescence des ions terres rares est utilisée. Dans ces deux cas les luminophores sont utilisés pour convertir une radiation dans le VUV ($10 \text{ nm} < \lambda < 200 \text{ nm}$) en lumière Visible. En ce qui concerne le domaine de l'éclairage, de nombreuses études sont menées [1-5] dans le but de supprimer le mercure 'nocif pour l'environnement' [6] utilisé comme source de photons UV et le remplacer par un autre gaz rare comme le xénon, et de chercher un nouveau luminophore pour la conversion VUV-Visible à rendement quantique supérieur à un en appliquant le processus de 'Quantum Cutting, QC' [5].

Notre travail s'inscrit dans le cadre de recherche de nouveaux matériaux à rendement quantique supérieur à un sous excitation VUV pour les lampes fluorescentes sans mercure et les écrans à Plasma PDP et 3D-PDP [3]. Il est consacré à l'étude spectroscopique dans le domaine spectrale UV-Vis des ions Sm^{3+} et Eu^{3+} dans l'ultraphosphate de lanthane $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopés et co-dopés par les ions Sm^{3+} et Eu^{3+} avec les concentrations molaires de $x\%$ et $2x\%$ respectivement ($x = 2, 4$ et 8). Cette étude spectroscopique consiste à prouver le transfert d'énergie $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ quand la concentration augmente et étudier le quenching de la fluorescence par concentration. Ce qui résulte à déterminer la concentration optimale (limite) pour obtenir l'intensité de luminescence maximale dans nos échantillons.

Le choix des ions (Sm^{3+} , Eu^{3+}) est basé sur la fluorescence rouge de l'ion Eu^{3+} et l'intérêt de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ sélectionnée par la méthode de Dorenbos [7] s'explique par ces propriétés physico-chimiques suivantes :

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

Ce mémoire se compose de trois chapitres :

- ✓ ***Le premier chapitre "Étude bibliographique"*** : comporte la définition des ions lanthanides (propriétés, transitions, applications, ...), l'explication du processus du QC, la spectroscopie de Sm^{3+} et Eu^{3+} , les luminophores, l'extinction de fluorescence (quenching) et les caractéristiques structurales des ultraphosphates.

- ✓ ***Le deuxième chapitre "Techniques expérimentales"*** : concerne la description du dispositif de mesure des spectres d'excitation et d'émission, la méthode de mesure de ces spectres et le mesure du déclin de fluorescence.

- ✓ ***Le troisième chapitre "Résultats et discussion"*** : expose les résultats et les discussions.

Références bibliographiques

- [1] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [2] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, *Optical Materials* 31 (2009) 678–684.
- [3] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, *J. Lumin* 130, 1774–1783, 2010.
- [4] L. Beauzamy, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, France, 2007.
- [5] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, *Progress in Materials Science* 55, 353–427, 2010.
- [6] Communiqué du Syndicat de l’Eclairage: « Les lampes à décharge et l’environnement », 2nde édition, Novembre 1997.
- [7] P. Dorenbos, *J. Lumin* 91, 155-176, 2000.

Chapitre 7

Étude bibliographique

I.1. Notions de base

I.1.1. Le domaine VUV dans le spectre électromagnétique

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

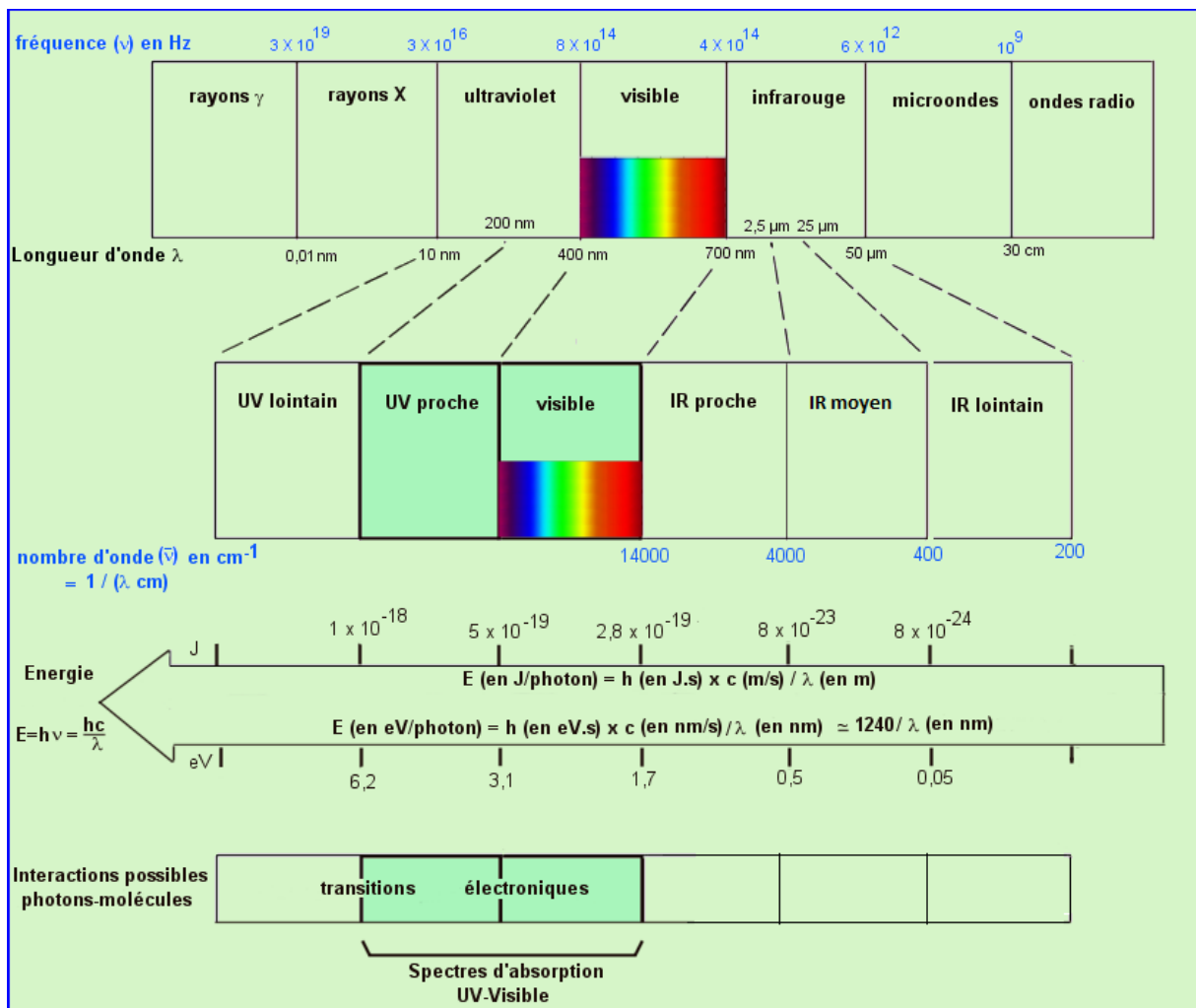


Figure I.1 : Spectre électromagnétique [2].

Le domaine VUV est un domaine spectral qui se situe entre 10 et 200 nm soit 6.20 et 124 eV. Ces radiations sont fortement absorbées par l'oxygène moléculaire de l'air c'est pourquoi il faut travailler sous vide ou sous atmosphère inerte. Son nom VUV vient de l'anglais "vacuum ultra-violet", soit en français UVV "ultraviolet du vide" [3-4].

I.1.2. Qu'est-ce que la Luminescence?

Le mot luminescence, qui vient du latin (lumien = la lumière) a été d'abord introduit par le physicien Eihardt Wiedemann en 1888 pour décrire "Tous ces phénomènes de lumière qui n'est pas uniquement conditionné par la hausse de température" e.g. vers luisants, lampes fluorescentes, etc. La luminescence est le contraire de l'incandescence qui est conditionnée par la hausse de température e.g. soleil, lampes à incandescence halogènes, etc. [5].

La luminescence est plus précisément définie comme suit : l'émission spontanée de radiation des espèces électroniquement excitées ou des espèces vibrationnellement excitées pas en équilibre avec leur environnement [5]. Les différents types de luminescence sont classés selon le type d'excitation dans le tableau I.1 suivant :

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

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

La fluorescence et la phosphorescence sont deux cas particuliers de la luminescence (Figure I.2-3). Le mode d'excitation est l'absorption d'un ou plusieurs photons, qui mène l'espèce d'absorption dans un état électronique excité. L'émission spontanée de photons accompagnant la dé-excitation est alors appelée la photoluminescence qui est un des effets physiques possibles résultant de l'interaction de lumière avec la matière.

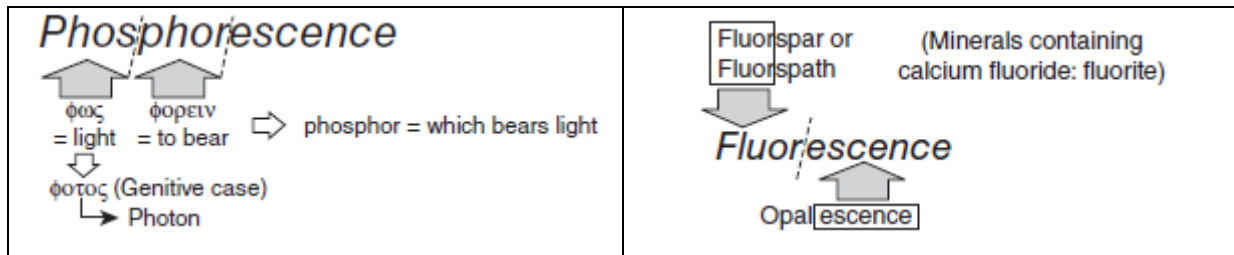


Figure I.2 : Origine des termes phosphorescence et fluorecence [5].

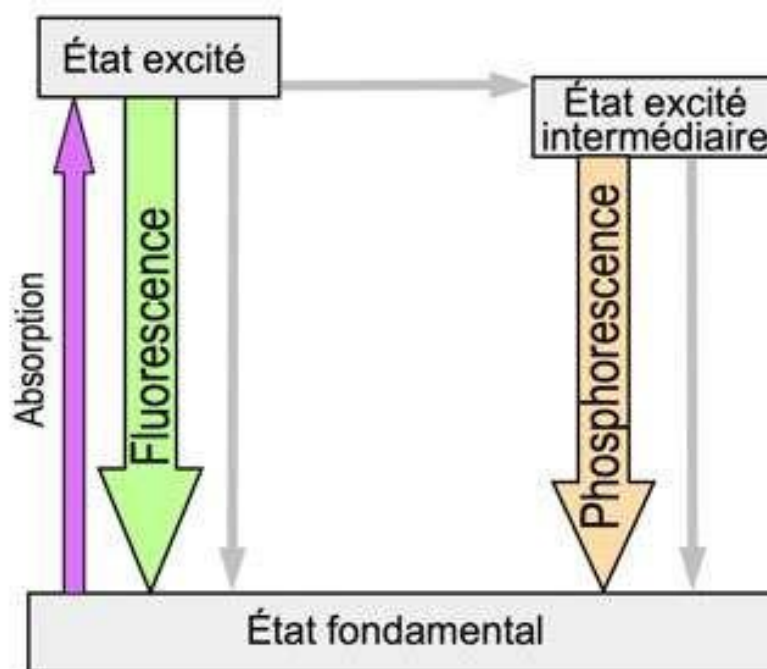


Figure I.3 : Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski montrant la différence entre fluorescence et phosphorescence. Les flèches grises représentent des transitions non radiatives [6].

La distinction entre la fluorescence et la phosphorescence est la suivante : dans le cas de la fluorescence, l'état excité, atteint lors de l'absorption de lumière, est l'état à partir duquel il y a émission de lumière (après un temps t de l'ordre de 10^{-8} s), alors que dans le cas de la phosphorescence, les espèces passent de l'état excité initial - atteint lors de l'absorption - à un autre état excité, et c'est à partir de cet état intermédiaire qu'elles retournent à l'état fondamental en émettant de la lumière. C'est pourquoi la phosphorescence est visible plus ou moins longtemps après interruption de l'illumination (t pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours) [6].

I.1.3. Le rendement supérieur à 1

Ce rendement est le rendement quantique, c'est-à-dire un rapport entre deux nombres de photons. Il représente l'efficacité d'émission d'un phosphore donné et il est défini par la relation suivante :

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

Le QC dont on expliquera ultérieurement permis d'avoir des phosphores à rendement quantique supérieur à 1 c'est-à-dire un nombre de photons émis > un nombre de photons absorbés [4,7].

I.2. Les luminophores

Généralement, les luminophores (appelés aussi phosphores ou matériaux luminescents) sont des matériaux qui exposent le phénomène de luminescence.

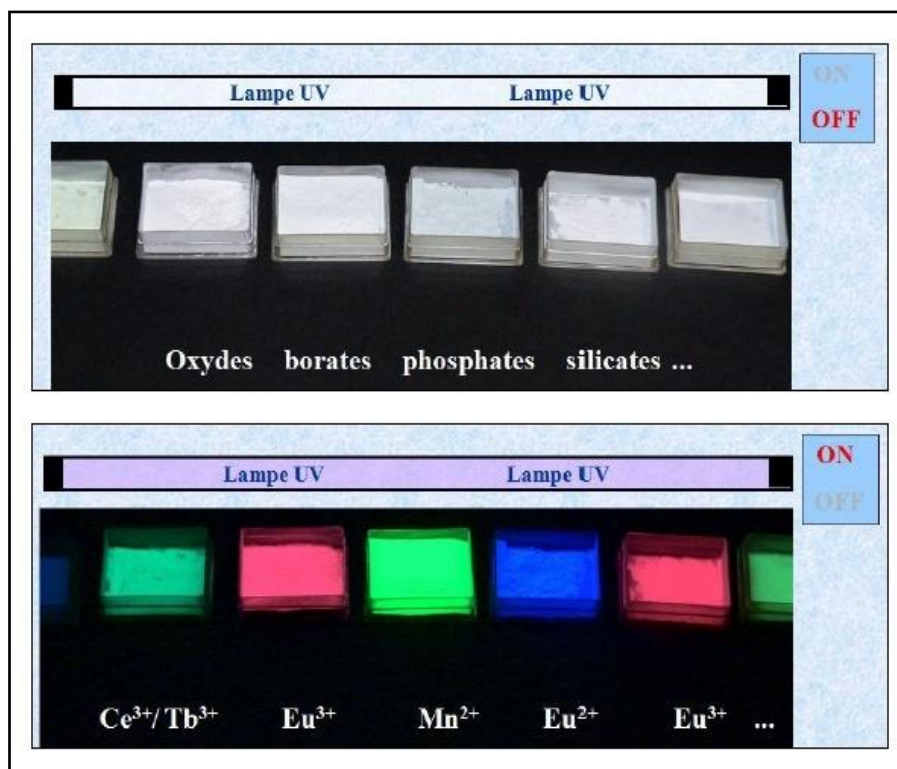


Figure I.4 : Luminophores sous excitation UV (254 nm) [9].

Après l'absorption de l'énergie fournis par une source excitatrice (bombardement par des électrons ou des rayonnements hautement énergétiques (VUV, UV, rayons X et γ), le matériau émet des rayonnements UV, Vis ou IR [4,7].

Ces matériaux se présentent sous forme de cristaux, poudres, verres, monocristaux et fibres. Ils sont composés d'une matrice hôte optiquement inerte (ZnSiO_4 , LaPO_4 , ...) et des ions dopants incorporés dans cette matrice au cours de la synthèse. Le dopage peut être par les ions de transition (le manganèse, le chrome, ...) ou par les ions de terre rare (europium, terbium, ...). Donc, ce sont ces dopants qui déterminent la lumière émise par le matériau comme l'indique la figure I.4 précédente.

Le dopage par des ions de terres rares au sein de ces matrices ouvre de nouveaux horizons d'applications telles que la détection infrarouge, les lasers solides, les amplificateurs à fibre optique, les afficheurs 2D et 3D, les convertisseurs de fréquence pour les cellules solaires et l'imagerie médicale [8].

Le mot "phosphore" a été inventé au début du 17^{ème} siècle pour désigner des roches qui émettaient de la lumière lorsqu'on les exposait au soleil. Il vient du grec « phos » lumière et « phoros » qui porte; ce sont des porteurs de lumière! 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. A 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 [7].

I.3. Les ions Lanthanides : définition et découverte

• Définition :

Les Lanthanides (Ln) aussi appelés les terres rares (TR) sont les 15 éléments du tableau périodique dont le numéro atomique Z est compris entre 57 (lantane) et 71 (lutécium), auxquels on ajoute l'Yttrium ($Z= 39$) et le Scandium ($Z= 21$). On désigne par TR tout les éléments du bloc f (couche 4f incomplète) sauf le lutécium qui appartient au bloc d [10] (figure I.5).

Ces éléments se rencontrent le plus fréquemment sous le degré d'oxydation +III, mais il est possible de les obtenir sous les degrés d'oxydation +II et +IV. L'importance des ions Ln consiste en leur luminescence dans l'Infrarouge, le Visible et l'Ultraviolet.

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

Figure I.5 : Position des Lanthanides dans le tableau Périodique [11].

• Découverte

Le nom « terre rare » vient du fait qu'on les a découverts à la fin du 18ème siècle et au début du 19ème siècle dans des minerais (d'où le nom de « terres », utilisé à l'époque en français pour les oxydes). Comme les TR ont des propriétés chimiques très voisines, on les trouve en mélange dans un même minerai et il est difficile de les séparer les unes des autres : *terres rares* signifiait donc « *minerais rares* » [12]. L'organigramme de la figure I.6 présente l'élément TR, l'année de sa découverte et le découvreur.

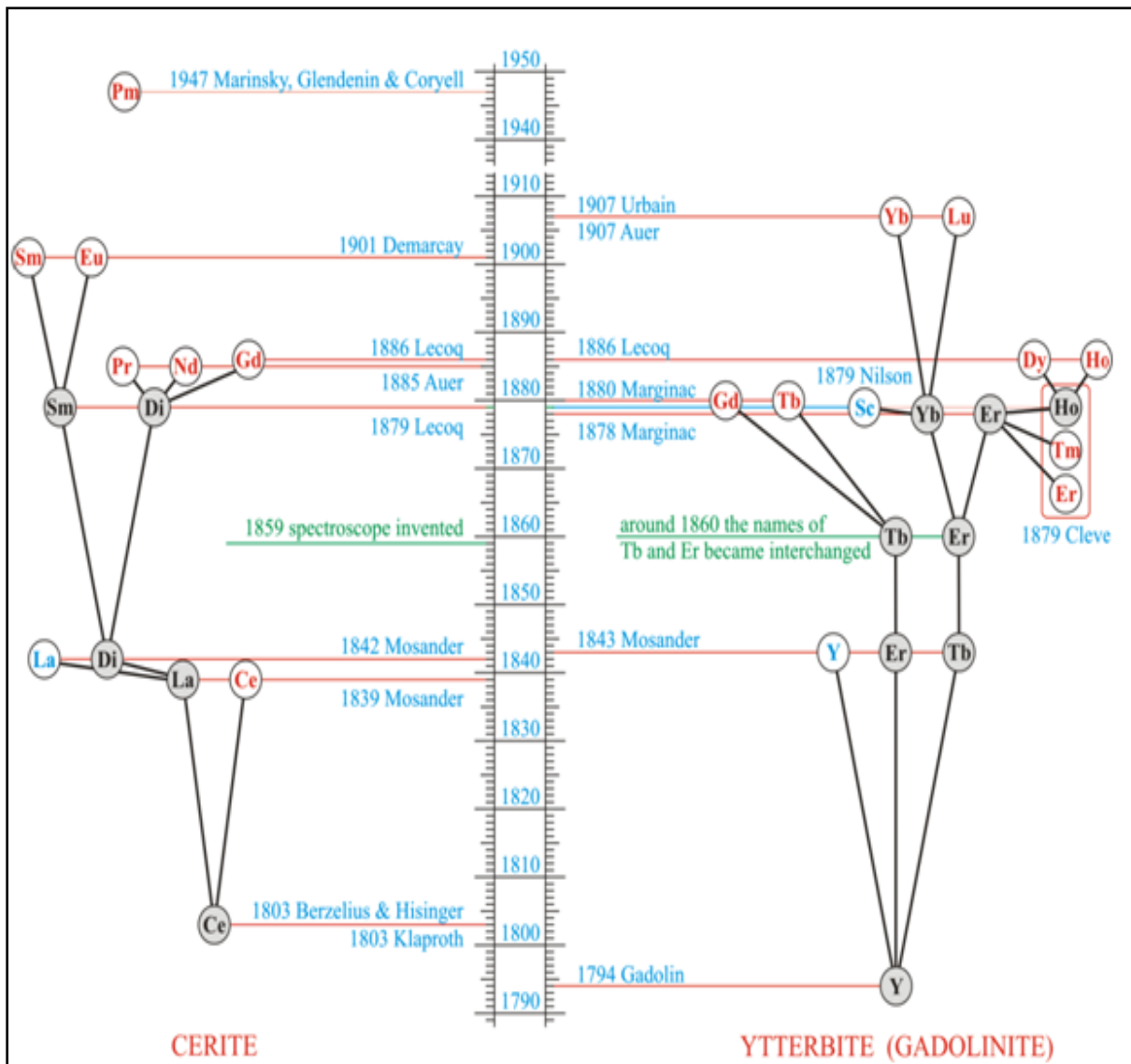


Figure I.6 : 150 ans d'histoire de TR. Les compositions complexes des deux minéraux de départ cerite et gadolinite (ytterbite) sont révélées dans l'organigramme des découvertes des éléments [10].

I.3.1. Applications

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

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

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

I.3.1.a. Les lampes fluorescentes

Le tube fluorescent appelée couramment « néon », ils renferment un mélange de gaz rare (argon par exemple) et de vapeur de mercure. La figure 1.7 illustre un exemple de ce tube. Les électrodes placées aux extrémités du tube, chauffent et émettent des électrons. Ces électrons en se déplaçant d'une électrode à l'autre, heurtent les atomes de mercure et leur communiquent une énergie. Les atomes de mercure libèrent ensuite cette énergie sous forme de rayonnement ultra-violet. Cette lumière est transformée en lumière visible proche du blanc, par la couche fluorescente (phosphore) qui tapisse la surface interne du tube [10,14].

Le mercure est nocif pour l'environnement, donc son remplacement par un gaz rare comme Xe est nécessaire. De plus, la vaporisation des ions Hg retarde l'émission de la lumière. Puisque le gaz rare émet des rayonnements VUV, il faut remplacer le luminophore pour la conversion UV-Vis -utilisé dans la lampe à Hg- par un nouveau luminophore pour la conversion VUV-Vis. Le rendement de mercure (énergie émise par énergie absorbée) est supérieur à celui de l'Xe. Trouver des luminophores VUV de rendement supérieur à 1 est utile pour les tubes à xénon sans mercure et ceci est possible en appliquant le QC [4,7].

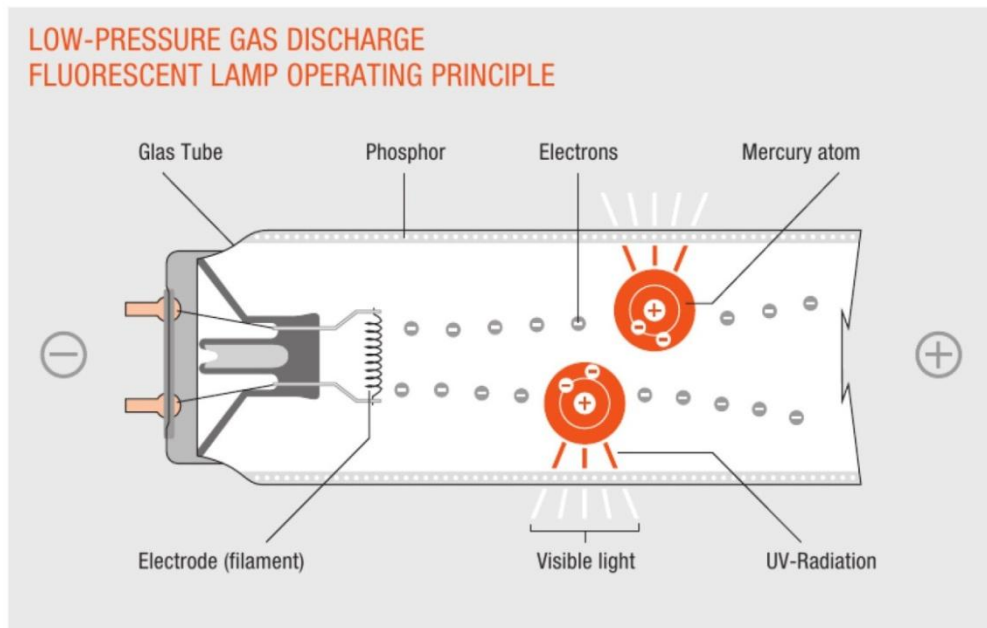


Figure I.7 : Principe de fonction d'un tube fluorescent [15].

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

I.3.1.b. Les Écrans Plasma

Un écran plasma (PDP, Plasma Display Panel) est un système d'affichage dont le principe est représenté par la figure I.8. Un écran plasma est composée de deux plaques de verre; entre lesquelles se trouvent des centaines de milliers de capsules remplies d'un mélange gazeux constitué d'xénon et un autre gaz rare (en général du néon) qui s'illuminent lorsqu'elles sont soumises à une impulsion électrique. Pour obtenir un pixel, il faut trois capsules de couleurs primaires (rouge, vert, bleu). Des électrodes vont soumettre une impulsion électrique, ce qui excitera le mélange gazeux qui passera à l'état de Plasma. Les phosphores

contenues par ces capsules convertissent les rayonnements VUV (147 nm, 172 nm) émis par l'Xe en lumière visible. En modulant l'impulsion électrique entre les électrodes et la fréquence de l'excitation, il est possible de définir l'intensité lumineuse (256 valeurs), ce qui permet d'obtenir des pixels de 256^3 couleurs [10,16].

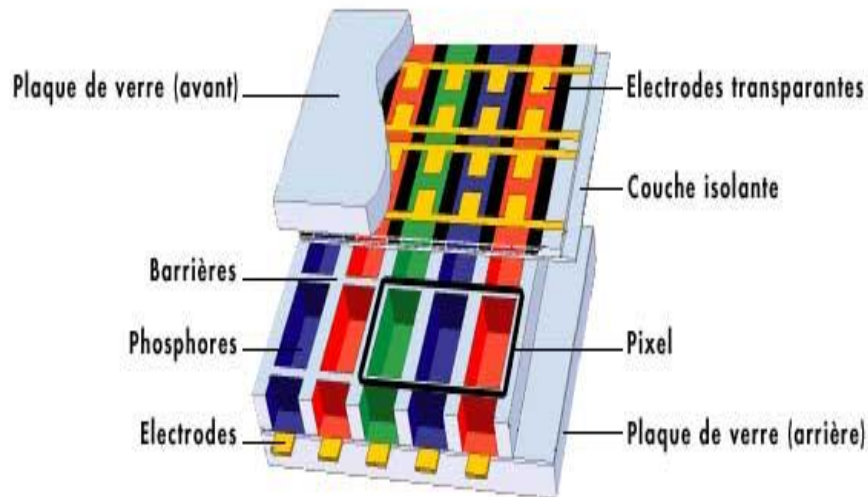


Figure I.8 : Principe d'un Écran Plasma [16].

À l'heure actuelle, les écrans plasma ont un rendement énergétique très faible, l'autre problème des luminophores des PDPs actuels est leur dégradation progressive sous irradiation VUV. De plus, pour l'instant, l'intérêt se porte sur les PDPs 3D parce qu'ils satisfont les exigences d'affichages tridimensionnelles de haute qualité. Donc il faut trouver de nouveaux luminophores, ayant un fort rendement et très stables sous irradiation VUV. Ceci est possible en utilisant le processus de QC [10].

I.4. Spectroscopie des ions lanthanides

- **Configuration électronique**

L'intérêt que suscitent les propriétés spectroscopiques des TR est une conséquence de leur structure électronique. Les Ln ont la structure de l'xénon à laquelle s'ajoutent des électrons 4f, 5d et 6s [17], soit :

$$\left(\begin{array}{l} \text{Ln} = [\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2 \quad (0 \leq n \leq 14) \\ \text{Ln}^{3+} = [\text{Xe}] 4f^n \quad (\text{ions trivalents}) \\ \text{Avec Xe} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 \end{array} \right)$$

D'après la configuration électronique, les électrons des orbitales 4f, profondes, sont écrantés par ceux des orbitales 5S et 5P pleines, et sont donc assez peu sensibles à l'environnement local. Cela confère aux ions Ln des propriétés optiques quasiment indépendantes de l'environnement. Les spectres de luminescence des ions Ln montrent donc des raies fines et ressemblent aux spectres d'ions libres ou des atomes [10].

• Niveaux d'énergie et Notations spectroscopiques

Les niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ des ions Ln sont dégénérés en $\frac{14!}{n!(14-n)!}$ micro états. Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet de quatre perturbations : l'interaction noyau-électron, la répulsion inter-électronique, le couplage spin-orbite et le champ cristallin (figure I.9).

L'interaction noyau-électron : configuration $4f^n$, la répulsion inter-électronique provoque un éclatement des niveaux d'énergie qui conduit aux termes ^{2S+1}L de l'ion libre qui sont dégénères chacun $(2S+1)(2L+1)$ fois, le couplage spin-orbite éclate ces termes en les décomposant en multiplets $^{2S+1}L_J$ (le nombre maximal de sous niveaux est $2S+1$ niveaux $^{2S+1}L_J$ si $S < L$ et $2L+1$ niveaux $^{2S+1}L_J$ si $S > L$) et l'effet du champ cristallin divise ces termes en sous niveaux Stark et peut partiellement ou totalement lever la dégénérescence de chaque multiplet $^{2S+1}L_J$ selon la symétrie du champ cristallin. Si J est entier, il y aura au maximum $2J+1$ sous niveaux Stark, si J est demi- entier, il y aura au plus $J + \frac{1}{2}$ sous niveaux [7,10,17].

Dieke et Crosswhite ont observé et déterminé expérimentalement les niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ de tous les Ln^{3+} dans le cristal LaCl_3 . Leur diagramme d'énergie (figure I.10) est devenu une référence [7].

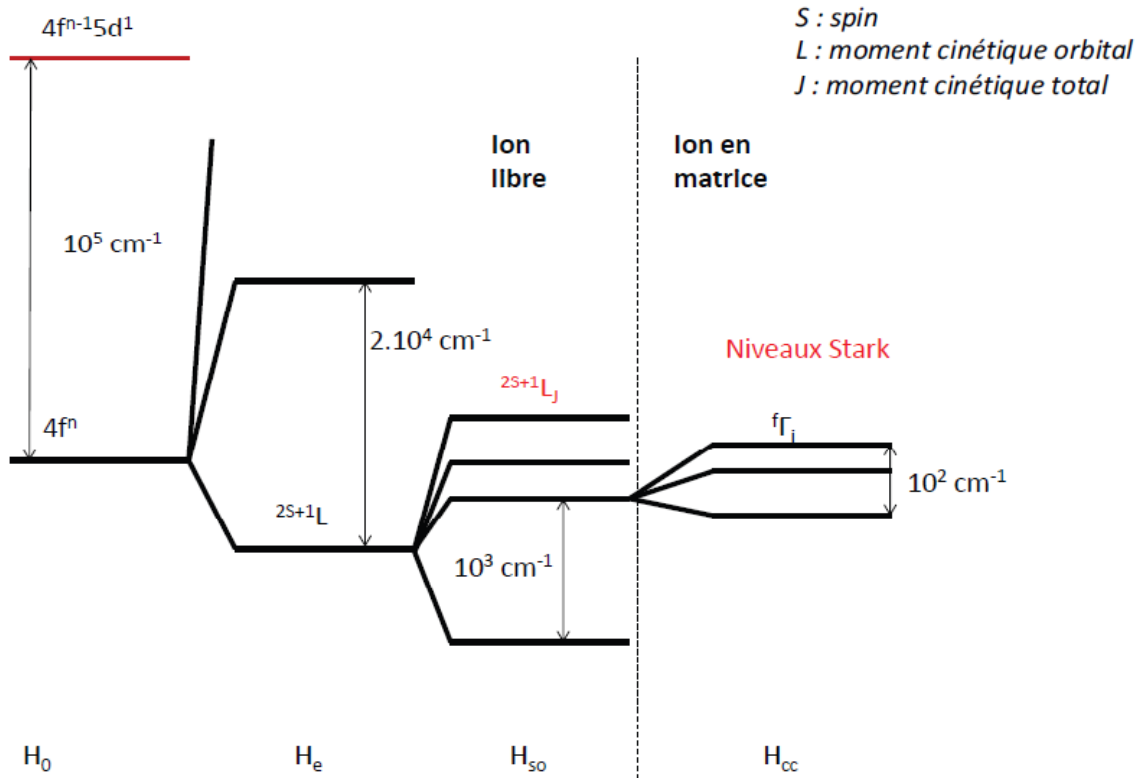


Figure I.9 : Niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ [18].

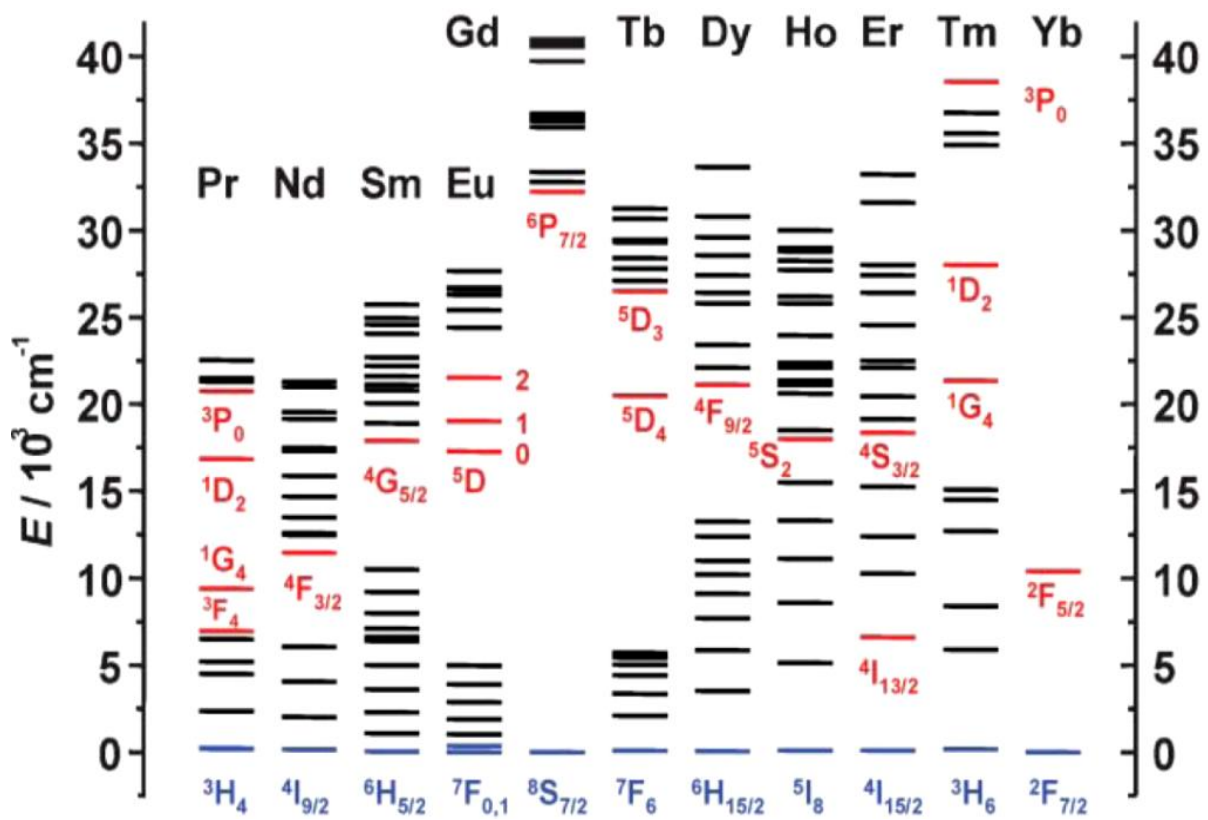


Figure I.10 : Diagramme d'énergie partiel des ions Ln^{3+} . Les niveaux émetteurs sont indiqués en rouge et les niveaux fondamentales en bleu [19].

• **Les transitions intraconfigurationnelles $4f^n \leftrightarrow 4f^n$**

Les transitions 4f-4f engendrent des spectres constitués de raies fines qui sont seulement et légèrement modifiées par la nature des anions ou des agents complexant par rapport à ceux des ions libres. Ces transitions électriques observées dans les ions TR sont le résultat de l'interaction du champ oscillant de la radiation avec ce que l'on considère comme un dipôle électrique ou magnétique oscillant dans l'atome. La probabilité de les observer (transitions de type dipolaire électrique et dipolaire magnétique) entre l'état fondamental et les états excités sous l'action de radiations électromagnétiques est liée aux règles de sélection indiquées dans le tableau I.3.

Les transitions dipolaires électriques (TDE) sont interdites entre niveaux de même parité et elles deviennent partiellement permises par un mélange avec une parité opposée. Elles doivent, de plus obéir aux règles de sélection. Par contre, Les transitions dipolaires magnétiques (TDM) sont permises à l'intérieur d'une même configuration ou entre configurations de même parité, elles sont beaucoup plus faibles que les TDE.

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

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

• **La bande de transfert de charge**

BTC sont les initiales de 'Bande de Transfert de Charge' résultante de la transition d'un électron des anions environnants (l'orbitale 2p du ligand O^{2-}) vers une orbitale 4f des ions Ln. La bande d'absorption correspondante est large (environ 4000 cm^{-1} ou plus) et elle représente une forte intensité car la transition est permise. À partir de la BTC sont peuplés les

niveaux 4f excités, dont les courbes de configuration coupent celles relatives à l'état de transfert de charge auprès de son minimum comme le montre la figure I.11 :

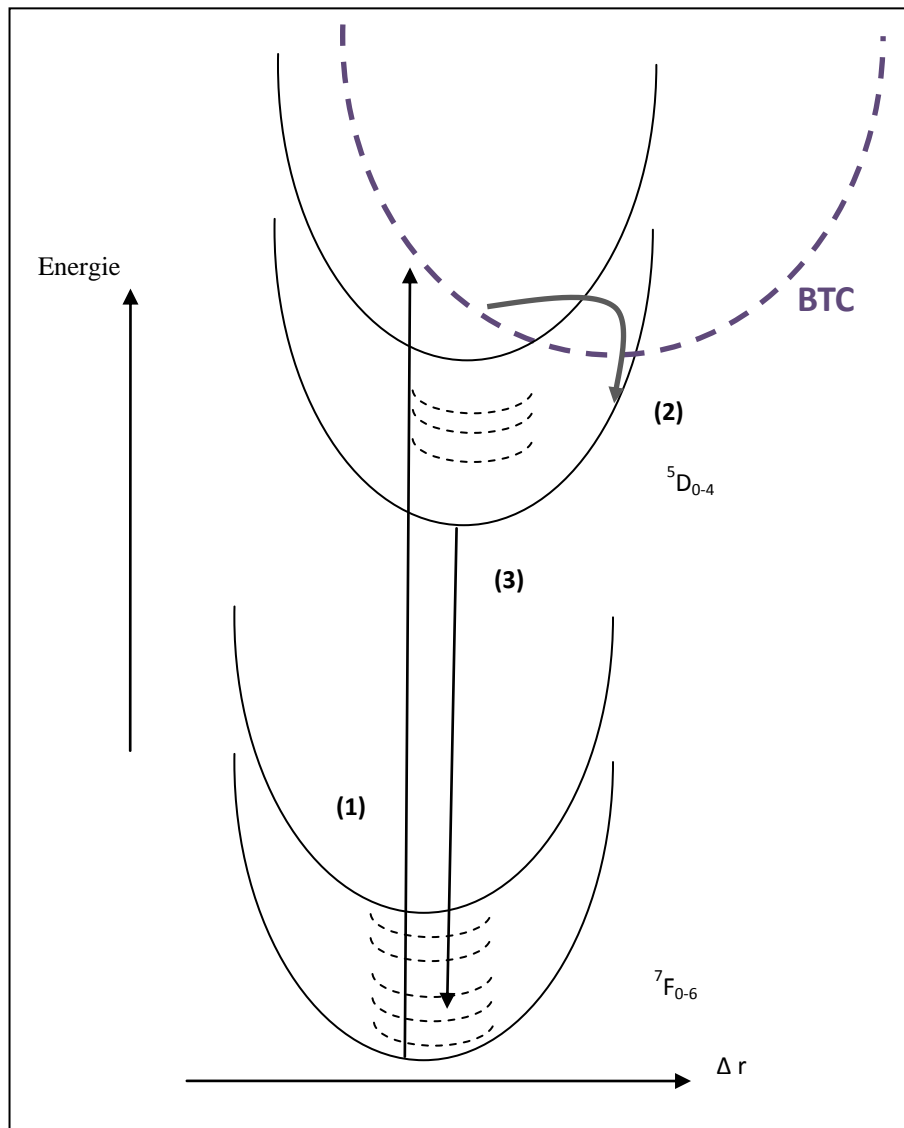


Figure I.11 : Diagramme de la coordonnée de configuration pour l'ion Eu^{3+} , l'énergie en fonction de la position d'équilibre de l'ion : (1) Excitation dans BTC, (2) Peuplement des niveaux ${}^5\text{D}_J$ et (3) Transition radiative de l'état ${}^5\text{D}_J$ vers ${}^7\text{F}_J$ [1,13].

I.5. Interaction entre ions lanthanides

Lorsque la concentration en ions TR est augmentée dans une matrice hôte, soit pour un même type d'ion, soit pour des types différents (co-dopage), des interactions ion-ion se produisent. Généralement, le phénomène se produit lorsque la distance moyenne des deux ions atteint quelque 2 nm, c'est-à-dire en supposant une répartition uniforme, lorsque la

concentration des ions atteint quelque 10^{27} m^{-3} . Si les ions se trouvent en amas, l'interaction peut se produire dès $10^{23} \text{ ions} \cdot \text{m}^{-3}$ [20].

I.5.1. Le transfert d'énergie

Il existe trois types de transferts d'énergie :

- a) Le transfert radiatif résonant.
- b) Le transfert non radiatif résonant.
- c) Le transfert non radiatif non résonant.

Pour mieux expliquer le phénomène de transfert d'énergie entre les ions, on va considérer deux types d'ion TR :

- Le donneur (le sensibilisateur S) : c'est l'ion qui donne l'énergie.
- L'accepteur (activateur A) : c'est l'ion qui absorbe de l'énergie.

I.5.1.a. Le transfert radiatif résonant

Dans ce type de transfert, l'ion sensibilisateur S cède son énergie à un autre ion activateur A d'où l'égalité du taux d'énergie échangée entre les deux ions. La longueur d'onde d'émission λ de l'ion S est égale à l'onde d'absorption de l'ion A (schéma (a) de la figure I.12). Comme on remarque aussi le recouvrement total entre le spectre d'absorption de A et le spectre d'émission de S [7].

I.5.1.b. Le transfert non radiatif résonant

Lors de ce transfert l'ion S se désexcite vers son état fondamental et cède son énergie à l'ion A sans émission de photons (schéma (b), figure I.12). Il aura par conséquent un recouvrement total entre le spectre d'émission de l'ion S et le spectre d'absorption de l'ion A [7].

I.5.1.c. Le transfert non radiatif non résonant

L'ion activateur A absorbe l'énergie transférée par l'ion sensibilisateur S (émission de phonons). Le transfert aura lieu avec une faible probabilité et il dépend de la température (schéma (c), figure I.12). On note qu'il y a une différence entre l'énergie cédée par S et celle absorbée par A et la différence sera dissipée par la matrice [7].

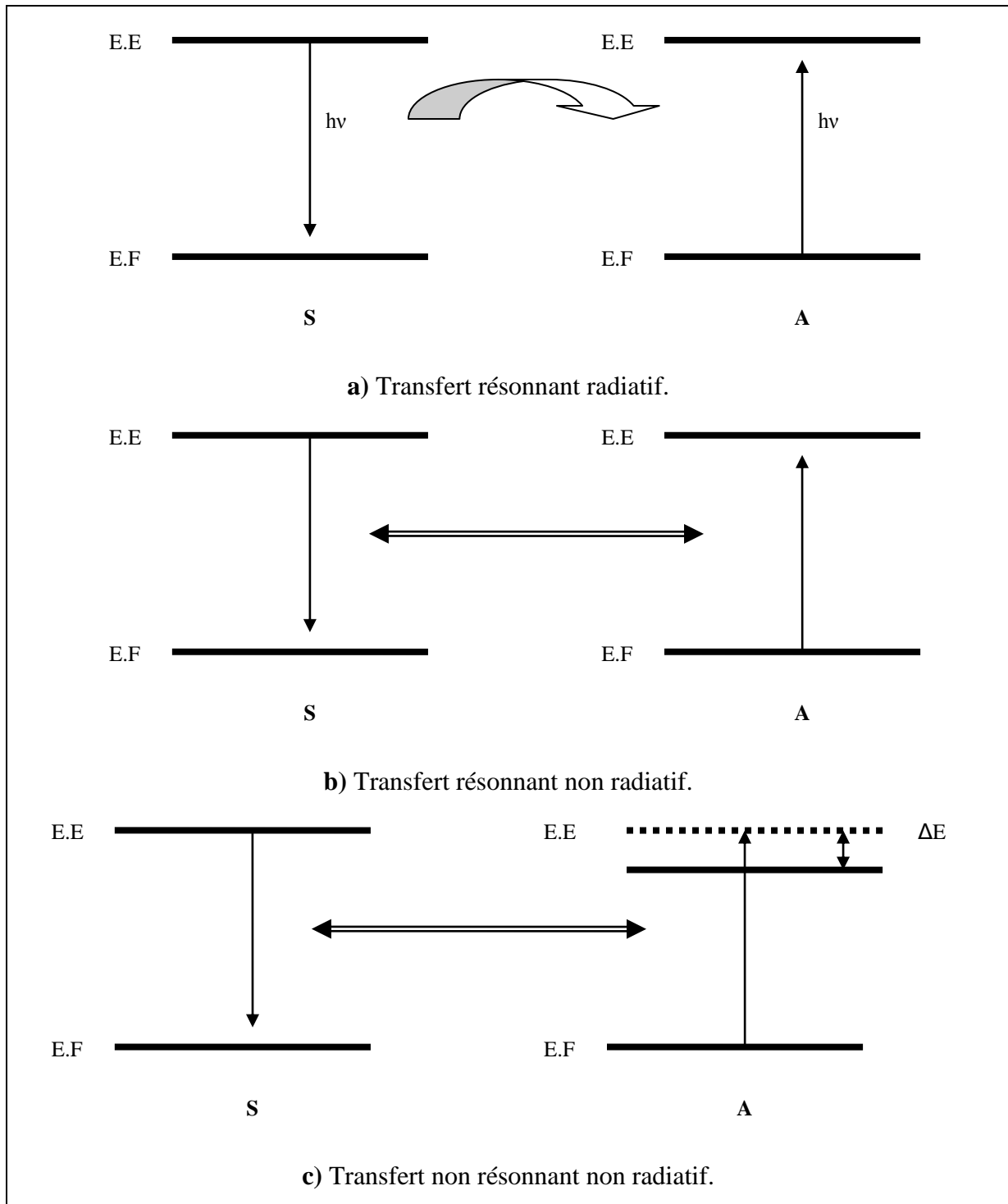


Figure I.12 : Schéma des différents types de transferts d'énergie.

E.F : état fondamental et E.E : état excité.

1.5.2. 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 selon la figure I.13 suivante :

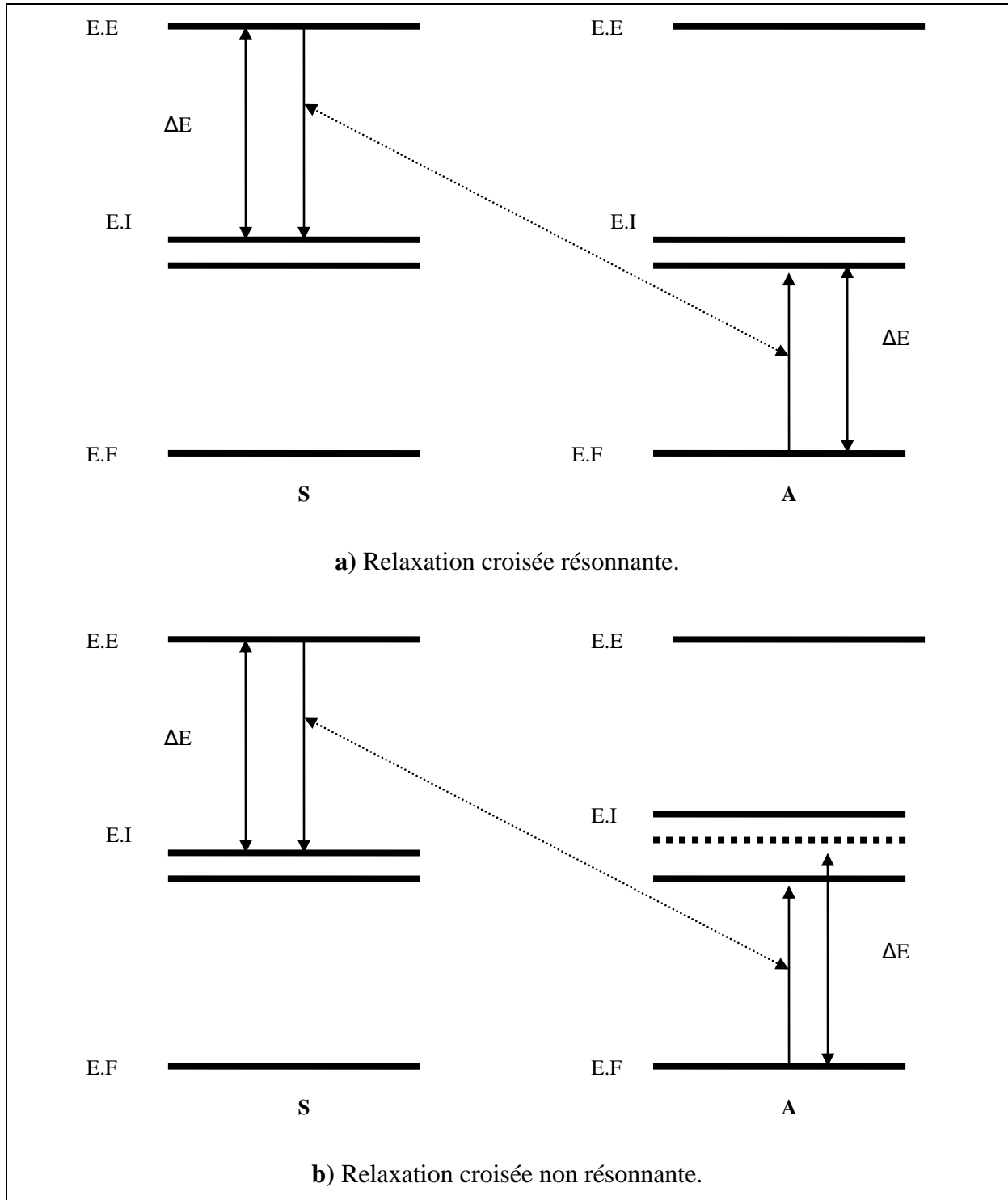


Figure I.13 : La relaxation croisée.

E.F : état fondamental, E.E : état excité et E.I : état intermédiaire.

Cet effet appelé relaxation croisée provoque l'auto-extinction par concentration (self-quenching). C'est la cause principale de la limitation à la concentration en ions actifs que l'on peut mettre dans une matrice hôte. La relaxation croisée peut exister dans le cas d'un co-dopage lorsque les conditions de résonance existent [20].

Il existe deux types de relaxation croisée :

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

La relaxation croisée résonante se produit lorsque le sensibilisateur S est suffisamment proche de l'activateur A. L'ion S se désexcite de l'état excité vers l'état intermédiaire et transfère par conséquent une partie de son énergie à l'ion A qui va se trouver dans un état excité. Cette relaxation est résonante car le taux de transfert d'énergie ΔE est le même (figure I.13.a) et lorsque le taux de l'énergie est différent la relaxation est non résonante (figure I.13.b) [7].

I.5.3. Extinction de fluorescence (Quenching)

Le mot anglais 'Quenching' se réfère à n'importe quel processus qui diminue l'intensité de fluorescence émise par le matériau c.à.d. extinction de fluorescence. Une variété de processus peut aboutir au quenching par exemple la concentration [21].

Si l'ion sensibilisateur et l'ion activateur sont de la même espèce, ils ont les mêmes niveaux d'énergie et possèdent des transitions résonnantes avec une intégrale de recouvrement maximale. Il peut donc très facilement y avoir transfert d'énergie. Or, nous avons vu que la probabilité d'avoir un transfert d'énergie dépend de la distance qui sépare l'ion S de l'ion A. Ainsi, lorsque la concentration en ions dopants d'une même espèce est importante, la distance entre ceux-ci devient faible et il peut y avoir transfert d'énergie. On observe alors une migration de l'énergie dans le cristal d'ion en ion, avec la possibilité de se terminer par une relaxation non radiative à cause, par exemple, d'un défaut cristallin. Il s'agit du phénomène de quenching par concentration : à partir d'un seuil plus la concentration en ions dopants est importante, plus le nombre de photons émis est faible [22]. Le même phénomène peut se produire pour des types d'ions différents (co-dopage) à cause du transfert d'énergie et la relaxation croisée. Le quenching est provoqué par l'augmentation de la concentration en ions S et A au delà d'une valeur limite.

e.g. la relaxation croisée qui mène au quenching par concentration dans le cas de l'ion samarium est présentée par la figure I.16 ultérieure.

I.6. Échantillons étudiés

Les échantillons considérés dans notre travail sont les ultraphosphates de lanthane monodopés et codopés par les ions Sm^{3+} et Eu^{3+} :

$\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+} \times \text{mol}\%$, $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+} 2x \text{ mol}\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+} \times \text{mol}\%$, $\text{Eu}^{3+} 2x \text{ mol}\%$ avec $x = 2, 4, 8$.

• Choix des dopants et de la matrice

Dans un tube fluorescent ou un écran plasma, nous avons besoin de trois phosphores pour générer trois couleurs primaires que sont : rouge, vert et bleu. Le choix des dopants (Sm^{3+} , Eu^{3+}) est basé sur la fluorescence rouge de l'ion Eu^{3+} . On note que Sm^{3+} est l'ion Sensibilisateur et Eu^{3+} est l'ion Activateur. Concernant la matrice $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$, elle est sélectionnée par la méthode de P. Dorenbos [7,23].

Ce travail suit le travail de S. Hachani et al. publié dans les références [7,23]. En premier lieu, les dopants sont sélectionnés en appliquant les conditions d'avoir un bon QC dans le visible. Ensuite, le transfert d'énergie $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ est prouvé dans les matrices YPO_4 , LaP_3O_9 et $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ pour les concentrations de S et A équivalentes et varient entre 1 mol% et 2 mol%. Aussi, ils sont étudiés la possibilité d'avoir un QC [7,23].

Dans notre travail, nous nous intéressons à étudier l'efficacité du transfert d'énergie $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ dans la matrice $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ en augmentant la concentration de 2, 4 à 8mol%. La concentration de A est maintenue le double par rapport à la concentration de S selon les conditions d'avoir un bon QC [7,23].

I.6.1. Le Quantum Cutting utilisant les paires d'ions (Sm^{3+} , Eu^{3+})

• Le processus de Quantum Cutting

Le processus de découper un photon de grande énergie (photons situés dans l'UV ou le VUV) en deux photon moins énergétique (photons situés dans le Vis) est appelé en anglais "Quantum Cutting" soit en français "division de photons" [7,24]. Ce processus présenté par la figure I.14 possède trois types de formes :

- Le QC utilisant un seul ion (figure I.14.a).
- Le QC utilisant des paires d'ions (down-conversion) (figure I.14.b, c et d).
- Le QC utilisant l'absorption de la matrice.

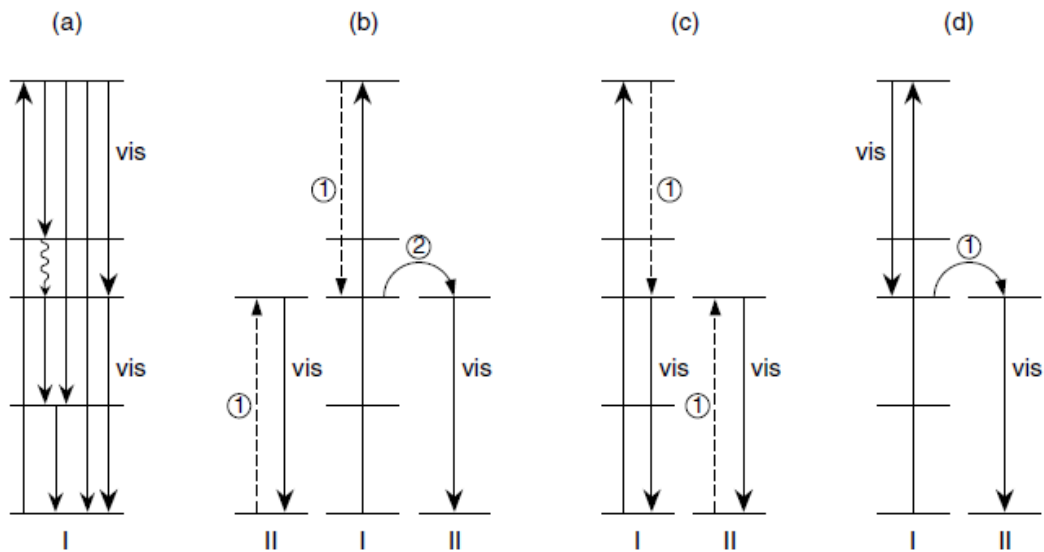


Figure I.14 : Diagrammes des niveaux d'énergie des ions I et II (imaginaires). (a) QC utilisant un seul ion. (b), (c) et (d) QC utilisant des paires d'ion. ① et ② sont les étapes de transfert d'énergie. Le QC utilisant l'absorption de la matrice n'est pas présenté [7,24].

Le diagramme des niveaux d'énergie de la figure I.14.b est celui de notre modèle de pair d'ions (Sm^{3+} , Eu^{3+}). Le QC passe par les étapes suivantes (figure I.15) :

(1) Excitation du Sm^{3+} dans la bande $4f^45d$ se résulte en une forte absorption suivie d'une relaxation vibrationnelle jusqu'au niveau 57000 cm^{-1} ou le niveau 53000 cm^{-1} .

(2) Relaxation croisée entre les ions Sm^{3+} et Eu^{3+} due aux transitions $Q \rightarrow P'$ et ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$.

(3) Emission du premier photon rouge : ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ de l'ion europium.

(4) L'état excité P' relaxe vers l'état ${}^4G_{5/2}$, ensuite nous auront soit l'émission du second photon orange-rouge : ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ de l'ion samarium ou bien l'étape (5) suivante :

(5) Transfert d'énergie à un autre ion Eu^{3+} d'où l'émission du second photon rouge.

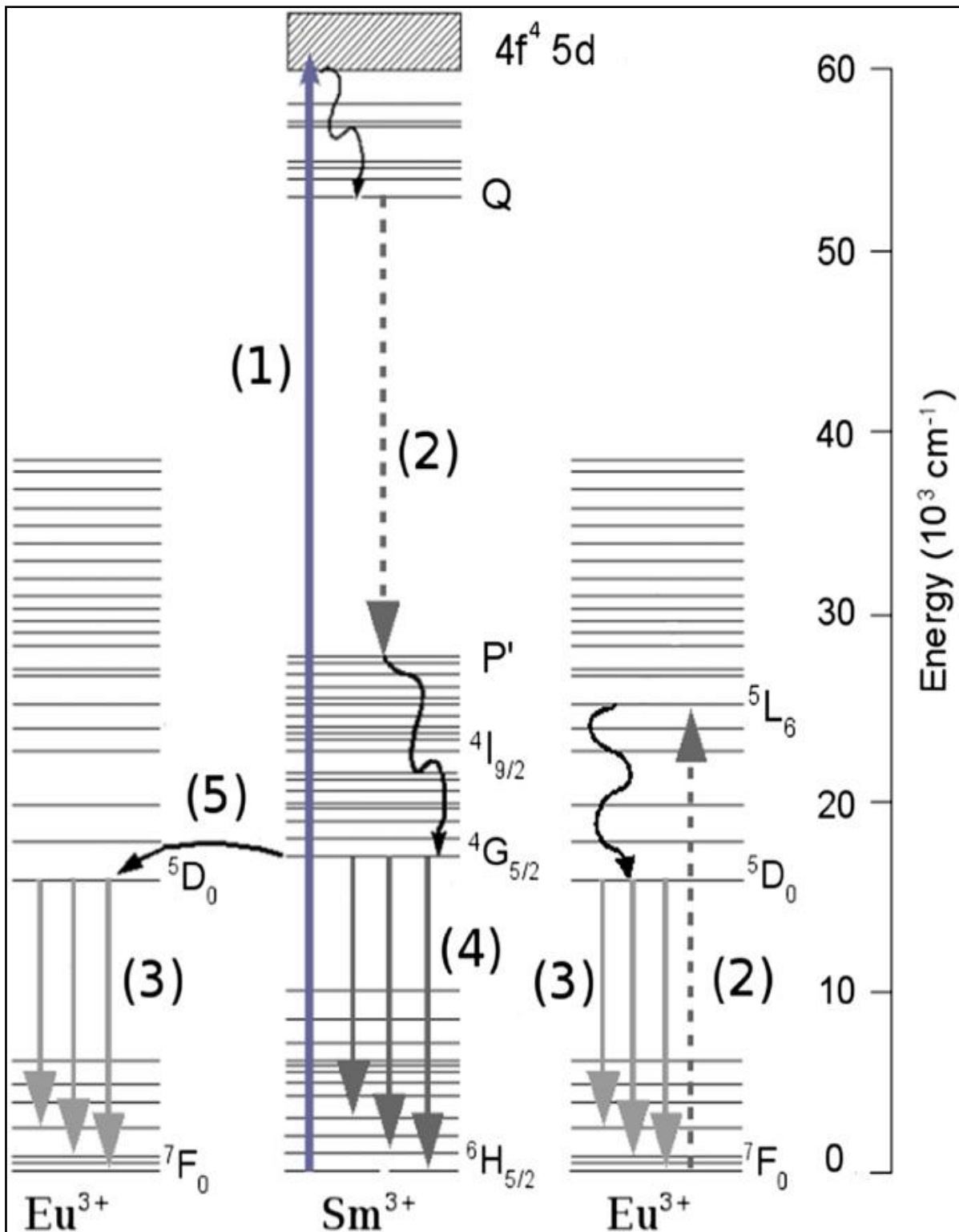


Figure I 15 : Diagramme des niveaux d'énergie et différents transferts d'énergie possibles entre l'ion Sm^{3+} et l'ion Eu^{3+} [7,23].

I.6.2. Sélection de la matrice $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$

$\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ figure parmi les matrices appropriées pour le modèle (Sm^{3+} , Eu^{3+}) [7,23]. Des travaux antérieurs [25] ont montré que les matrices phosphatées, lorsqu'elles sont dopées par des ions TR répondent favorablement aux conditions requises pour être employées en éclairage et visualisation. Le choix de notre matrice est basé sur ses propriétés suivantes :

- C'est une matrice stœchiométrique (matériau auto-activée), elle accepte une substitution totale de l'ion TR à l'ion neutre La^{3+} . On note que les ions optiquement neutres typiques auxquels les ions TR peuvent se substituer sont : La^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Y^{3+} [20].
- Un seul site de la TR dans la structure cristalline [7, 25].
- Un assemblage de polyèdres LaO_8 isolé [7] permet un quenching par concentration élevé.
- La distance moyenne $\text{La}^{3+}\text{-La}^{3+}$ est égale à 5.24 nm [26].
- Elle possède une large bande interdite égale à 8.1 eV (154 nm) [7].
- Elle est caractérisée par une stabilité thermique à haute température (jusqu'à 850 °C) [7].
- Elle absorbe dans le VUV [7].

I.7. Spectroscopies des ions Sm^{3+} et Eu^{3+}

I.7.1. Spectroscopies des ions Sm^{3+}

Le samarium possède 62 électrons distribués selon la configuration électronique suivante : $[\text{Xe}] 6\text{S}^2 4\text{f}^6$ et $[\text{Xe}] 4\text{f}^5$ pour l'état trivalent. Ces propriétés électroniques sont regroupées dans le tableau I.4. Son niveau fondamental est $^6\text{H}_{5/2}$ et possède 3 niveaux émetteurs : $^4\text{G}_{7/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$ et $^4\text{G}_{5/2}$ situés respectivement à des énergies égales à : 20080 cm^{-1} , 18933 cm^{-1} et 17951 cm^{-1} qui donnent lieu à des émissions dans le visible [7]. On note que son niveau émetteur $^4\text{G}_{5/2}$ est caractérisé par le phénomène de relaxation croisée (quenching) [27] comme le montre la figure I.16. Le tableau I.5 expose les caractéristiques de sa transition principale et ses niveaux d'énergie sont présentés dans le tableau I.6.

Ln	Sm ³⁺	Eu ³⁺
Configuration électronique	[Xe]4f ⁵	[Xe]4f ⁶
Nombre de termes ^{2S+1} L dans 4f ⁿ	73	119
Nombre de multiplets ^{2S+1} L _J dans 4f ⁿ	198	295
Nombre de niveaux dans 4f ⁿ	2002	3003

Tableau I.4 : Les propriétés électroniques des ions Sm³⁺ et Eu³⁺ [10,30].

Ln	Sm ³⁺	Eu ³⁺
Etat Excité	⁴ G _{5/2}	⁵ D ₀
Etats fondamentales	⁶ H _J	⁷ F _J
λ (nm)	590	620
Approximatif de l'émission la plus intense		
Couleur de l'émission	Orange	Rouge

Tableau I.5 : Les caractéristiques de la transition principale des ions Sm³⁺ et Eu³⁺ [10,19].

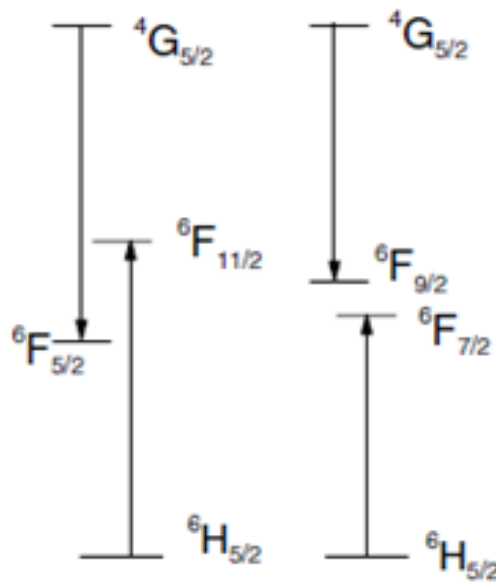


Figure I.16 : Les principales voies de la relaxation croisée à partir du niveau ⁴G_{5/2} de l'ion Sm³⁺ [27].

Niveau	Position du Niveau	Position du Niveau	Référence
W**	171.3 nm	58377.0 cm ⁻¹	[28]
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	[29]
O'	365.6 nm	27355.4 cm ⁻¹	∥
⁴ K _{11/2}	^M 391.1 nm	^M 25567.1 cm ⁻¹	∥
	^N 376.9 nm	^N 26529.8 cm ⁻¹	
⁴ F _{9/2}	400.4 nm	24974.2 cm ⁻¹	∥
⁴ L _{13/2}	407.3 nm	24550.4 cm ⁻¹	∥
⁶ P _{3/2}	407.8 nm	24520.1 cm ⁻¹	∥
⁶ P _{5/2}	420.4 nm	23788.8 cm ⁻¹	∥
⁴ G _{9/2}	437.6 nm	22854.2 cm ⁻¹	∥
⁴ F _{5/2}	451.9 nm	22129.1 cm ⁻¹	∥
⁴ I _{13/2}	464.0 nm	21553.1 cm ⁻¹	∥
⁴ I _{11/2}	476.7 nm	20976.7 cm ⁻¹	∥
⁴ I _{9/2}	485.5 nm	20599.5 cm ⁻¹	∥
⁴ G _{7/2} *	499.8 nm	20008.6 cm ⁻¹	∥
⁴ F _{3/2} *	530.3 nm	18857.2 cm ⁻¹	∥
⁴ G _{5/2} *	559.9 nm	17860.2 cm ⁻¹	∥
⁶ F _{11/2}	955.2 nm	10469.1 cm ⁻¹	∥
⁶ F _{9/2}	1101.8 nm	9075.8 cm ⁻¹	∥
⁶ F _{7/2}	1264.2 nm	7910.1 cm ⁻¹	∥
⁶ F _{5/2}	1418.6 nm	7049.4 cm ⁻¹	∥
⁶ H _{13/2}	2002.1 nm	4994.7 cm ⁻¹	∥
⁶ H _{11/2}	2771.2 nm	3608.6 cm ⁻¹	∥
⁶ H _{9/2}	4366.3 nm	2290.3 cm ⁻¹	∥
⁶ H _{7/2}	9256.7 nm	1080.3 cm ⁻¹	∥
⁶ H _{5/2}	0.0	0.0	∥

Tableau I.6 : Les positions des niveaux d'énergie de l'ion Sm³⁺; (*) : niveau émetteur [7].

I.7.2. Spectroscopies des ions Eu^{3+}

L'euporium, est un atome qui possède 63 électrons distribués selon la configuration électronique $[\text{Xe}] 6s^2 4f^7$ et celle de son état trivalent est : $[\text{Xe}] 4f^6$. Ces propriétés électroniques sont regroupées dans le tableau I.4 précédent. Son niveau fondamental est $^7\text{F}_0$ et ses niveaux émetteurs sont : $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$ et $^5\text{D}_3$ situés aux énergies 17267 cm^{-1} , 19030 cm^{-1} , 21504 cm^{-1} et 24390 cm^{-1} respectivement et qui donnent lieu à des émissions dans le visible [7].

Eu^{3+} est caractérisé par l'émission d'une intense fluorescence rouge sous irradiation UV (tableau I.5 précédent). Cette fluorescence est observée dans les matrices-hôtes cristallines ou dans les verres. Les propriétés des transitions d'émission $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ sont rassemblées dans le tableau I.7.

En principe, les transitions à partir ou vers les niveaux 4f sont possibles pour l'ion Eu^{3+} et dépendent de la structure cristalline, en particulier de la symétrie du site occupé par l' Eu^{3+} . Par conséquent, avec un choix approprié de la matrice hôte, la couleur de l'émission peut être modulée sur un domaine restreint allant du vert au rouge [25].

Non seulement sa luminescence rouge mais aussi ces pics pointus (raies fines), attribués aux transition $4f \leftrightarrow 4f$ dans les spectres d'absorption et de luminescence, sont un caractère typique à l'ion Eu^{3+} [31]. Ces niveaux d'énergie sont rassemblés dans le tableau I.8.

Transition	Intervalle de longueur d'onde (nm)	Intensité relative
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	570-585	très faible à forte
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	585-600	forte
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	610-630	forte à très forte
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	640-660	très faible à faible
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	680-710	moyenne à forte

Tableau I.7 : Propriétés des transitions de luminescence observées dans les composés activés par l' Eu^{3+} [31].

Niveaux	Position du Niveau	Position du Niveau	Référence
5H_4	318.0 nm	31479.5 cm^{-1}	[29]
5H_7	319.0 nm	31395.5 cm^{-1}	\\
5H_3	320.0 nm	31284.2 cm^{-1}	\\
$^5L_{10}$	354.3 nm	28224.5 cm^{-1}	\\
5L_9	366.0 nm	27328.2 cm^{-1}	\\
5D_4	368.0 nm	27182.8 cm^{-1}	\\
5L_8	368.0 nm	27172.3 cm^{-1}	\\
$^5G_{2-6}$	375.0 nm	26658.5 cm^{-1}	\\
5L_7	382.0 nm	26190.5 cm^{-1}	\\
5L_6	395.9 nm	25256.7 cm^{-1}	\\
$^5D_3^*$	410.0 nm	24390.2 cm^{-1}	\\
$^5D_2^*$	465.0 nm	21504.1 cm^{-1}	\\
$^5D_1^*$	525.5 nm	19030.0 cm^{-1}	\\
$^5D_0^*$	579.1 nm	17267.4 cm^{-1}	\\
7F_6	2024.9 nm	4938.6 cm^{-1}	\\
7F_5	2558.2 nm	3909.0 cm^{-1}	\\
7F_4	3475.6 nm	2877.2 cm^{-1}	\\
7F_3	5313.6 nm	1882.0 cm^{-1}	\\
7F_2	9569.4 nm	1045.0 cm^{-1}	\\
7F_1	26304.7 nm	380.2 cm^{-1}	\\
7F_0	0.0	0.0	\\

Tableau I.8 : Les positions des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} ; (*) niveau émetteur [7].

I.8. Caractéristiques structurales de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$

Les ultraphosphates $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ cristallisent selon trois types de structures différents désignés par (I), (II) et (III) [7].

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

L'ultraphosphate de La (ou pentaphosphate de La) cristallise selon la forme (I), son groupe spatial est $P2_1/c$ (C^5_{2h}). La maille est pseudoquadratique et l'angle β est voisin de 90° et elle renferme quatre unités LaP_5O_{14} [7].

Sa structure cristalline est présentée par la figure I.17. Les paramètres cristallographiques sont :

$$a = 13,18(1) \text{ \AA}, b = 9,112(3) \text{ \AA}, c = 8,820(3) \text{ \AA}, \text{ l'angle } \beta = 90,38(5)^\circ \text{ et } Z = 4 \text{ [32].}$$

L'assemblage des tétraèdres (PO_4) est en rubans (figure I.18) d'où la formation des rubans $(P_5O_{14})_n$ à l'aide des tétraèdres dans la structure cristalline. On note également que l'ion La^{3+} est isolé et il occupe un seul site antiprismatique à base carrée déformé qui peut être décrit comme un prisme triangulaire bicappé [7]. La distance moyenne $La^{3+}-La^{3+}$ est égale à $5,246 \text{ \AA}$ [26].

Ultraphosphate LaP_5O_{15}	Assemblage des tétraèdres (PO_4)	Nombre de site de la TR	Coordiance n	Polyèdre de coordination de la TR	Assemblage des polyèdres LaO_8
La forme (I) (Ln = La- Tb)	Anneaux à 8 cotes, assemblés en rubans	1	8	Antiprisme à base carrée déformé peut être d'écrit comme un prisme triangulaire bicappé	isolés

Tableau I.7 : Caractéristique structurale de LaP_5O_{14} [7].

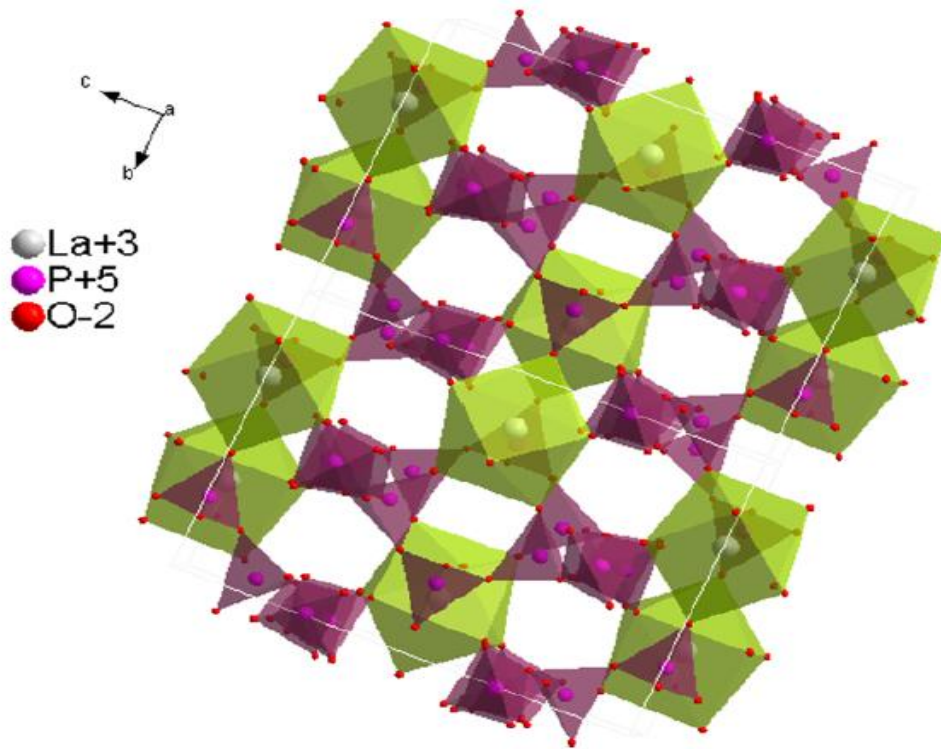


Figure I.17 : Structure cristalline de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ [26].

(Les polyèdres LaO_8 sont indiqués en vert et les tétraèdres PO_4 en Pourpre)

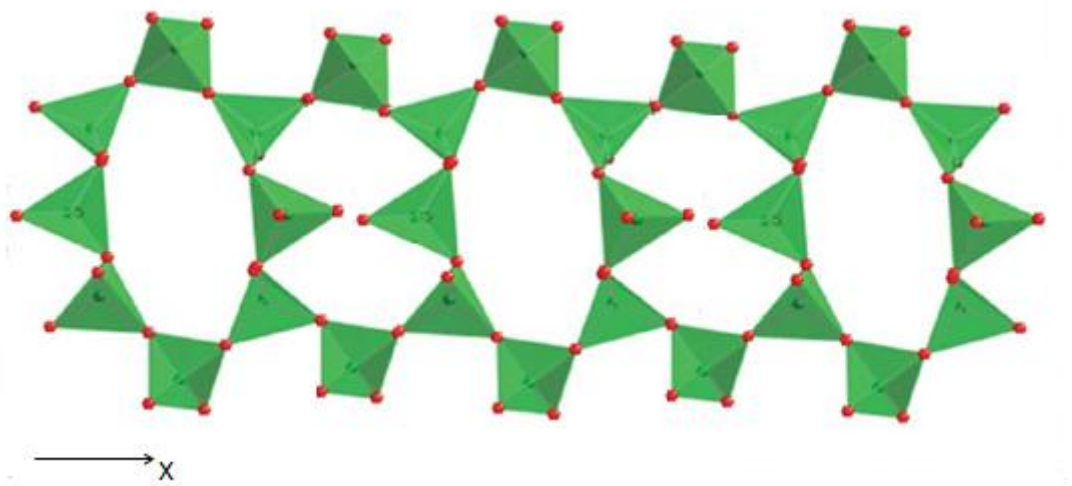


Figure I.18 : L'arrangement des tétraèdres PO_4 en rubans [33].

(Les tétraèdres PO_4 sont indiqués en vert et les ions O^{2-} en rouge).

Références Bibliographiques

- [1] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectre_%C3%A9lectromagn%C3%A9tique
- [2] http://jean-jacques.auclair.pagesperso-orange.fr/ftirUV/spectre_electro.htm
- [3] <https://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet>
- [4] L. Beauzamy, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, France, 2007.
- [5] Bernard Valeur, Mário Nuno BERBERAN-SANTOS, Molecular Fluorescence: Principles and Applications, 2nd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [6] <https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/physique-luminescence-tous-etats-1498/page/3/>
- [7] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [8] Noha Hakmeh, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France, 2014.
- [9] S. Remitha , Mémoire de Master 2, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2015.
- [10] L. Haddouche , Mémoire de Master 2, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2017.
- [11] Xiao Yan, PhD Thesis, Wolfson Centre for Materials Processing Brunel University, London, 2012.
- [12] https://fr.wikipedia.org/wiki/Terre_rare
- [13] Aristeo GARRIDO-HERNANDEZ, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, France, 2015.
- [14] <https://sitelec.org/cours/abati/fluor.htm>
- [15] <https://www.ledvance.fr/produits/connaissance-des-produits/lampes-fluorescentes/connaissances-professionnelles/principe-de-fonctionnement-de-la-decharge-de-gaz-a-basse-pression/index.jsp>
- [16] <http://www.clubic.com/article-74302-2-choisir-televiseur-ecran-plat.html>
- [17] Laouamri-Cheddadi Amel, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2014.
- [18] Nora Abdellaoui, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, France, 2015.
- [19] Bünzli, J.-C. G.; Piguet, C., Chem. Soc. Rev. 2005, 34, 1048.
- [20] François AUZEL, " Propriétés optiques des terres rares ", Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique, pp. E 1980-1 - E 1980-17, 1980.
- [21] [https://en.wikipedia.org/wiki/Quenching_\(fluorescence\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Quenching_(fluorescence))
- [22] A. Guille, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, France, 2012.
- [23] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, J. Lumin 130, 1774–1783, 2010.

- [24] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, *Progress in Materials Science* 55, 353–427, 2010.
- [25] Aïcha MBAREK, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, France et Université de Sfax, Tunisie, 2009.
- [26] L. Marciniak, M. Stefanski, R. Tomala, D. Hreniak, and W. Streck, *J. Chem. Phys.* 143, 094701 (2015).
- [27] V. Venkatramu et al., *Optical Materials* 29 (2007) 1429–1439.
- [28] R.T. Wegh, PhD thesis, University Utrecht, 1999.
- [29] G. H. Diek, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Interscience, publishers, 1968.
- [30] Lakhdar Guerbous, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, Algérie.
- [31] Koen Binnemans, *Coordination Chemistry Reviews* 295 (2015) 1–45.
- [32] M. Beucher, « Les ultraphosphates », (Les éléments des terres rares. Inter. meeting), Paris - Grenoble, France, 1969.
- [33] Satyajit Phadke, Juan C. Nino and M. Saiful Islam, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 25388–25394.

Chapitre ٧٧

Techniques expérimentales

II.1. Synthèse des ultraphosphates

Les produits de base commerciaux de haute pureté utilisés dans la préparation de nos échantillons sont : La_2O_3 (Alfa Aesar 99.999%), Sm_2O_3 (Alfa Aesar 99.998%), Eu_2O_3 (Alfa Aesar 99.999%) et H_3PO_4 (Prolabo 85%). Ces échantillons ont été préparé en utilisant la méthode de Flux qui consiste à calciner, dans un creuset en carbone vitreux durant trois à quatre jours, un mélange d'oxyde de TR et d'acide phosphorique en excès à la température de 450°C (avec une montée de $5^\circ\text{C}/\text{min}$) (figure II.1) [1-2].

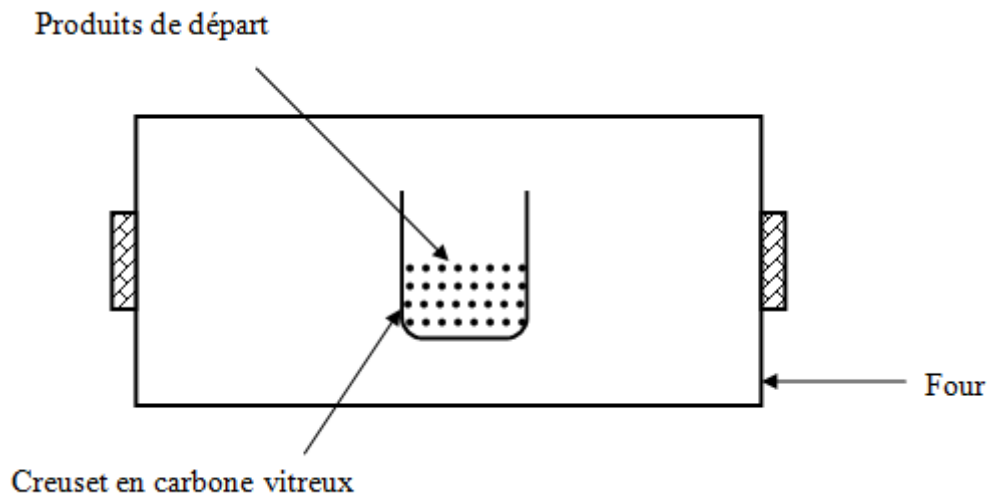
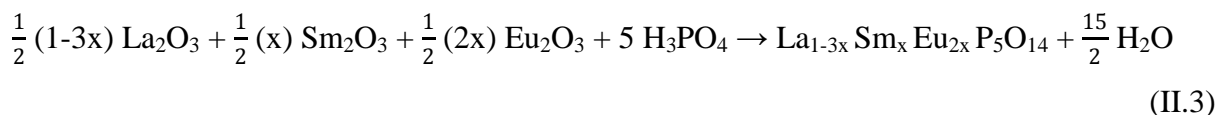
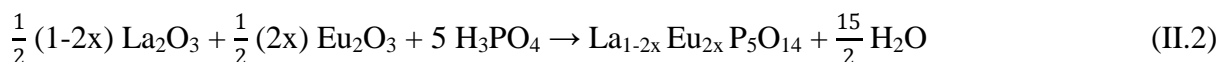
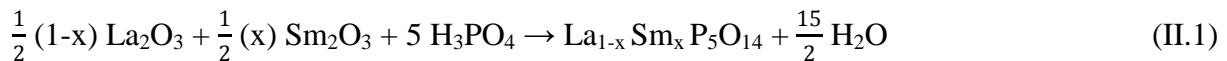


Figure II.1 : Méthode de Flux.

Pour faire sortir le mélange, on refroidit lentement le four, puis on élimine l'acide phosphorique collé aux cristaux par le lavage à l'eau distillée chaude. Ces cristaux transparents de différentes tailles entre 0.1 mm et 10 mm se forment selon les équations de réaction (II.1-3), ensuite ils sont séchés et finement broyés [1-2].



Avec : $x = 0.02, 0.04, 0.08$.

La caractérisation par FTIR et DRX montrent que nos poudres $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ sont cristallisées selon la forme (I) des ultraphosphates $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$: maille pseudoquadratique, groupe spatial $\text{P2}_1/\text{c}$ (C^5_{2h}).

II.2. Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie est l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Le principe de la spectroscopie ultraviolet-visible (ou spectrométrie ultraviolet-visible) est que l'échantillon à analyser est traversé par un rayonnement lumineux de longueur d'onde allant de 100-800 nm. Les photons issus du rayonnement transfèrent aux composés analysés (gazes, liquides ou solides) une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés. Ainsi une partie du rayonnement incident est absorbé. L'étude du rayonnement après passage à travers le composé analysé permet d'obtenir des informations sur sa nature. Cette spectroscopie non destructive et rapide fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Le spectre UV-Vis mesuré peut être un spectre d'absorption, d'excitation, d'émission, etc. [3-4].

II.2.1. Spectre d'excitation

II.2.1.a. Définition

Le spectre d'excitation est un graphe représentant la variation du rendement quantique de la luminescence (c.-à-d. la variation du rapport du nombre de photons émis par l'échantillon au nombre de photons absorbés) en fonction de la longueur d'onde d'excitation. La longueur d'onde d'émission étant fixée. Ce spectre indique l'absorption des niveaux d'énergie impliqués dans l'émission donnée. En général le spectre est centré sur un pic qui correspond à la longueur d'onde optimale pour exciter le matériau [5-6].

Le spectre d'excitation joue un rôle incontournable dans l'étude des phénomènes de luminescence. Il donne l'efficacité de l'excitation de l'émission, c'est-à-dire qu'il nous indique où est ce qu'il faut exciter pour observer l'émission en question. La différence entre le spectre d'excitation et le spectre d'absorption et que ce dernier indique toutes les absorptions du matériau qui conduisent à l'atténuation du faisceau incident, alors que le premier n'enregistre que l'absorption qui mène à une émission radiative [5].

II.2.1.b. Mesure du spectre

Les spectres d'excitation ont été enregistrés entre 180 nm et 520 nm à la température ambiante, à l'aide d'une lampe Xe (450 W, à spectre d'émission continu), le rayon incident passe par un monochromateur Jobin-Yvon Gemini 180 (monochromateur d'excitation) qui permet de faire varier la longueur d'onde d'excitation [1].

Nos poudres sont déposées sur un porte échantillon en cuivre ou en aluminium et fixées par quelques gouttes d'éthanol. La fluorescence de l'échantillon est collectée par une fibre optique reliée à un monochromateur Jobin-Yvon Triax 320 (monochromateur d'émission) qui possède trois réseaux comme le montre le tableau II.1. On note que plusieurs filtres optiques ont été utilisés afin d'affranchir le problème du second ordre [1].

Le monochromateur transmet le signal au Photomultiplicateur EMI 9789 qui convertit le rayonnement électromagnétique en courant électrique. Le dispositif expérimental de cette spectroscopie est illustré par la figure II.2. Les spectres obtenus sont enregistrés et corrigés par la courbe de correction présentée par la figure II.3 [1].

Réseau	Nombre de trait/mm	Blaze (nm)	Dispersion (nm/mm)
1	1200	330	2.64
2	1200	1000	2.64
3	300	250	10.56

Tableau II.1 : Les caractéristiques du monochromateur Jobin-Yvon Triax 320 [1].

II.2.2. Spectre d'émission

II.2.2.a. Définition

Le spectre d'émission est un graphe présentant la variation de l'intensité de l'émission en fonction de la longueur d'onde de cette émission. Lors de la mesure de ce spectre, la longueur d'onde du rayonnement excitateur doit être fixe. Pour mesurer le spectre d'émission, on commence par fixer la longueur d'onde excitatrice désirée à l'aide du monochromateur d'excitation et on effectue un balayage dans le domaine spectral qui nous intéresse au moyen du monochromateur d'émission [5].

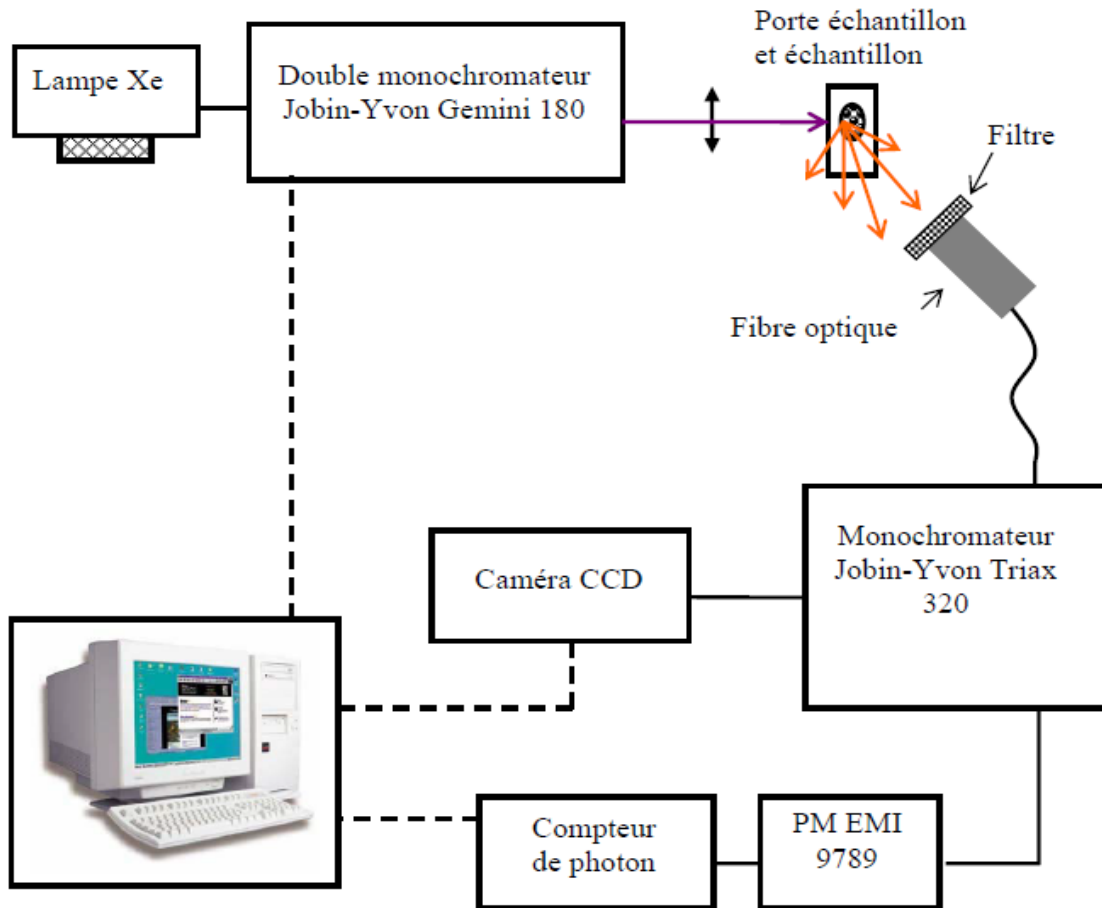


Figure II.2 : Dispositif expérimental de la spectroscopie d'excitation et d'émission [1].

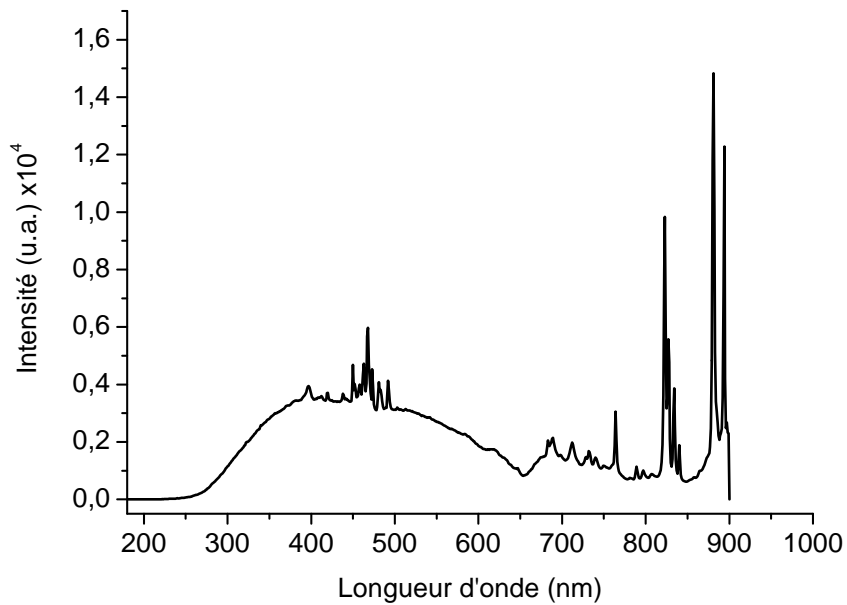


Figure II.3 : La courbe de correction.

Le spectre d'émission d'un matériau est l'intensité d'émission de ce matériau à différentes longueurs d'onde quand les dopants retournent à des niveaux d'énergie inférieurs. Ce spectre est en général centré sur plusieurs pics. Comme le spectre d'absorption, il est caractéristique du matériau et peut être utilisé pour son identification [7].

II.2.2.b. Mesure du spectre

Les spectres d'émissions sont enregistrés à la température ambiante par le Photomultiplicateur EMI 9789 ou par la caméra CCD présentés dans le dispositif expérimental de la figure II.2 précédente. Le PM n'est pas sensible à des longueurs d'ondes supérieures à 600 nm par contre la camera CCD sa sensibilité peut atteindre 1000 nm [1].

Pour l'acquisition des spectres d'émission, on excite l'échantillon avec une longueur d'onde précise. L'ouverture des fentes des deux monochromateurs varie de 0, 0.5, 1, 2 mm et des filtres optiques peuvent être utilisés [1].

II.3. Déclin de fluorescence

II.3.a. Définition

Supposons que la nature de l'état électroniquement excité ne change pas au cours du temps. Précisément, nous supposons que le moment de transition d'émission ne change ni d'amplitude, ni d'orientation. Ainsi, l'intensité de la fluorescence est une mesure de la population excitée seule. Dans le cas le plus simple, la fluorescence est émise d'un seul état excité. La désactivation de cet état peut être décrite par l'équation II.4 suivante [8]:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -kn(t) \quad (\text{II.4})$$

où k est la constante de vitesse de désactivation de l'état excité et $n(t)$ sa population. La résolution de cette équation différentielle donne la population $n(t)$, donc l'intensité $I(t)$ de la fluorescence qui lui est proportionnelle :

$$I(t) \propto -\frac{dn(t)}{dt} \Rightarrow I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (\text{II.5})$$

où τ est la durée de vie de fluorescence, égale à l'inverse de k . Ici, $I(t)$ correspond à l'intensité totale sur toute la bande spectrale. On note que $I(t)$ est appelée le déclin de fluorescence [8].

II.3.b. Mesure du Déclin

Les courbes de déclin de la fluorescence $I(t)$ sont obtenues en excitant l'ion luminescent dans un niveau 4f [9-10] en précisant la longueur d'onde d'émission. Dans le cas de l'ion Sm^{3+} les niveaux excités sont $^4\text{L}_{13/2}$ ou $^4\text{I}_{9/2}$ pour une émission précise des transitions $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$. Et l'ion Eu^{3+} est excité dans le niveau $^5\text{L}_6$ pour une émission précise des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$.

Pour le traitement des données, nous avons utilisé le logiciel ORIGINE 8 que nous avons également utilisé pour les spectres d'émission et d'excitation.

Références Bibliographiques

- [1] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [2] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, *Opt Mater* 31 (2009) 678–684.
- [3] <https://www.superprof.fr/ressources/physique-chimie/terminale-s/la-spectroscopie/spectrometrie-ultraviolet-visible.html>
- [4] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_ultraviolet-visible
- [5] Lakhdar Guerbous, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif, Algérie.
- [6] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectre_d%27excitation
- [7] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectre_d%27%C3%A9mission
- [8] Thomas Gustavsson, Jean-Claude Mialocq, "Spectroscopie de fluorescence résolue en temps" , Livre Aussois, 86 pages, 2007.
- [9] S. HRAIECH, Thèse de Doctorat, , Université Claude Bernard Lyon1, France, 2007.
- [10] D. Curie, *Luminescence cristalline*, Dunod, Paris, p. 135, 1960.

Chapter ٧٧

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Ce présent travail entre dans le cadre de recherche d'un nouveau luminophore pour la conversion VUV-Visible à rendement quantique supérieur à un en appliquant le QC [1-2]. Nous voulons étudier la spectroscopie UV-Vis des ultraphosphate $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ dopés et co-dopés par les ions (Sm^{3+} , Eu^{3+}) en variant leurs concentrations de (2%, 4%), (4%, 8%) à (8%, 16%), puis démontrer l'existence du transfert d'énergie entre ces deux ions en fonction de leurs concentrations. Aussi, nous voulons chercher la limite de la concentration en ions actifs que l'on peut mettre dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$.

Le phénomène de transfert d'énergie non radiatif entre les ions Sm^{3+} et Eu^{3+} a été étudié et démontré dans différents matériaux [3-5]. Il a été démontré dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ dans les références [1-2] pour des concentrations égales à 1mol% et 2 mol%. En premier lieu, nous allons mesurer le spectre d'excitation de la matrice co-dopée pour voir l'émission principale de l'ion Eu^{3+} . Ensuite, mesurer son spectre d'émission sous excitation dans le niveau $^4\text{I}_{9/2}$ de l'ion Sm^{3+} . Cette méthode est souvent utiliser pour prouver le transfert d'énergie entre les ions S et A [1-2]. Enfin, le mesure du déclin permet d'étudier le transfert et le quenching.

La concentration des dopants est un facteur important dans la performance du matériau luminescent [6]. Lorsque la concentration en ions TR est augmentée dans une matrice hôte, soit pour un même type d'ion, soit pour des types différents (co-dopage), des interactions ion-ion se produisent et peut mener au quenching de la luminescence [7]. La concentration optimale devrait être confirmée pour obtenir l'intensité de luminescence maximale d'une part et empêcher le quenching de ce produire d'autre part. Il n' y a pas de théorie pour prévoir la concentration du dopage maximale. Donc, cette concentration devrait être expérimentalement confirmée [6].

L'ion Sm^{3+} , Quoiqu'il présente des émissions fortes dans le visible, avec de longues durées de vie (msec) aux faibles concentrations, cet ion n'a pas eu beaucoup d'intérêt depuis plusieurs années, la raison principale est le quenching de sa luminescence par relaxation croisée aux niveaux intermédiaires. Cependant, au cours des dernières années, l'intérêt de l'utilisation de l'émission du Sm^{3+} s'est développé pour divers matériaux, particulièrement pour les phosphores dans l'orange-rouge [8].

Concernant l'ion Eu^{3+} , il est connu comme étant un donneur et il présente généralement une intense fluorescence rouge correspondante à la transition d'émission $^5\text{D}_0 \rightarrow$

7F_2 située à 620 nm environ est souvent utilisé comme centre actif dans les luminophores rouges dans de nombreuses applications [9].

III.2. Spectroscopie UV-Vis

III.2.1. LaP₅O₁₄ : Sm³⁺2%

III.2.1.a. Spectre d'excitation

Le spectre d'excitation de l'échantillon LaP₅O₁₄ : Sm³⁺2% pour voir l'émission à 600 nm correspondante à la transition principale ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ enregistré à la température ambiante entre 180 nm et 520 nm en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm) est présenté par la figure III.1.

Il se compose d'une bande large et intense et plusieurs pics pointus. La bande se situe dans l'UV à des longueurs d'onde inférieures à 250 nm. Elle est attribuée à la bande de transfert de charge (BTC) de l'ion Sm³⁺. Sa position est en accord avec les positions d'autre BTC des matrices rassemblées dans le tableau III.1. Les pics pointus situés vers 303.8, 316.5, 331.0, 342.0, 358.5, 372.0, 386.8, 398.0, 412.0, 418.8, 438.0, 448.7, 459.0, 463.0, 474.7, 478.5 et 497.7 nm sont attribués aux transitions électroniques intraconfigurationnelles $4f \rightarrow 4f$ que sont respectivement les transitions ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^3H_{9/2}$, ${}^4F_{11/2}$, ${}^4D_{7/2}$, P', O', ${}^4K_{11/2}^N$, ${}^4K_{11/2}^M$, ${}^4L_{13/2}$, ${}^6P_{3/2}$, ${}^6P_{5/2}$, ${}^4G_{9/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$ et ${}^4G_{7/2}$ [1,10]. Les pics correspondants aux transitions vers les niveaux : ${}^3H_{9/2}$, ${}^4F_{11/2}$, ${}^4D_{7/2}$, P', O', ${}^4K_{11/2}^N$, ${}^4K_{11/2}^M$ sont situés dans l'UV et ceux correspondants aux transitions vers les niveaux ${}^4L_{13/2}$, ${}^6P_{3/2}$, ${}^6P_{5/2}$, ${}^4G_{9/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$ et ${}^4G_{7/2}$ sont situées dans le visible. Le pic vers 398.0 nm attribué au niveau ${}^4L_{13/2}$ est le plus intense, nous allons exciter cet échantillon dans ce niveau.

III.2.1.b. Spectre d'émission

Le spectre d'émission de l'échantillon LaP₅O₁₄ : Sm³⁺2% sous excitation à 400 nm (le niveau ${}^4L_{13/2}$ le plus absorbant) enregistré à la température ambiante entre 500 et 850 nm en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm) est présenté par la figure III.2. Le spectre est constitué de quatre bandes d'émission centrées vers 561.9, 592.0, 637.0 et 692.9 nm attribuées respectivement aux transitions électroniques intraconfigurationnelles ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$). Ces positions sont en agrément avec les mesures publiées dans les références comme l'indique le tableau III.2.

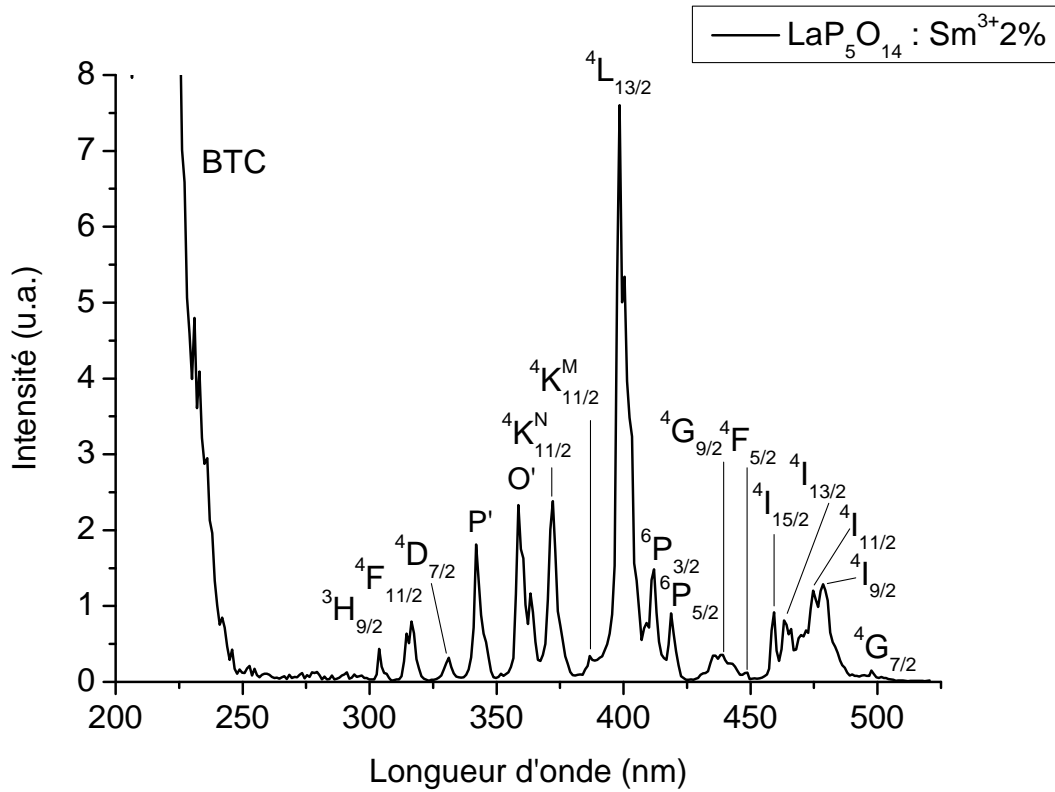


Figure III.1 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}2\%$ pour voir l'émission à 600 nm, filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm), $T = 300\text{K}$.

BTC : Sm^{3+} (nm)	Échantillon	Référence
$\lambda < 250$	$\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}2\%$	Ce travail
$\lambda_{\text{max}} = 210$	$\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}2\%$	[1]
$\lambda < 275$	$\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Sm}^{3+}2\%$	[11]
$\lambda < 275$	$\text{YPO}_4 : \text{Sm}^{3+}2\%$	[12]
$210 < \lambda < 240$	$\text{Ba}_3\text{La}_{0.95}(\text{PO}_4)_3 : \text{Sm}^{3+}5\%$	[13]

Tableau III.1 : Position de la BTC l'ion Sm^{3+} dans quelques phosphates de TR.

L'excitation à 405 nm est très efficace car l'intensité de notre émission est importante dans tout l'intervalle visible situé entre 500 et 750 nm dont la raie la plus intense est celle issue de la transition principale ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ qui se situe dans l'orangé-rouge vers 592 nm (Annexe A). Cette émission peut être utile dans la visualisation comme application. La raie d'émission contrée vert 637 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$) située dans le rouge avec une intensité égale au tiers de l'intensité de la raie principale est très utile dans l'éclairage et la visualisation. La dernière raie centrée vers 692.9 nm se situe aussi dans le rouge mais avec une faible intensité égale au dixième de l'intensité de la raie principale.

D'autres propriétés spectroscopiques sont présentées dans le tableau III.3. On distingue la nature [14] et la couleur (Annexe A) des transitions d'émission de l'ion Sm^{3+} .

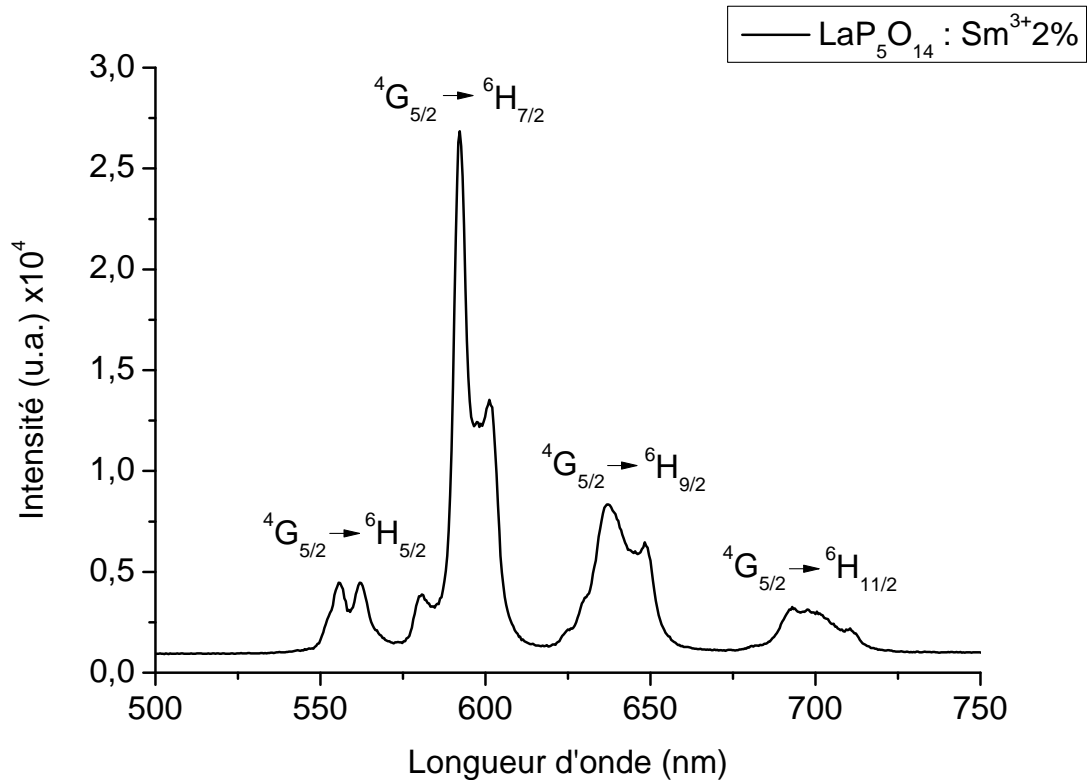


Figure III.2 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+} 2\%$ sous excitation à 405 nm (le niveau ${}^4L_{13/2}$), filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm), $T = 300\text{K}$.

Échantillon	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$
LaP ₅ O ₁₄ :Sm ³⁺ 2% Ce travail	561.9	592.0	637.0	692.9
LaP ₅ O ₁₄ :Sm ³⁺ 2% [1]	560	597	641	696
LaP ₃ O ₉ :Sm ³⁺ 2% [11]	561	595	642	695
YPO ₄ :Sm ³⁺ 2% [12]	560	599	643	703
Ba ₃ La _{0.95} (PO ₄) ₃ :Sm ³⁺ 5% [13]	563	600	647	/

Tableau III.2 : Les longueurs d'onde d'émission en nm de l'ion Sm³⁺ dans quelques phosphates de TR.

Transition	Nature	ΔJ	Couleur
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (561.9 nm)	Transition dipolaire magnétique (T.D.M)	0	Vert-Jaune
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (592.0 nm)	Transition partiellement dipolaire magnétique et partiellement dipolaire électrique forcée	1	Orangé-Rouge
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (637.0 nm)	Transition purement dipolaire électrique (T.D.E), sensible au champ cristallin	2	Rouge
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (692.9 nm)	Transition dipolaire électrique (T.D.E)	3	Rouge

Tableau III.3 : La nature et la couleur des transitions d'émission de l'ion Sm³⁺ dans LaP₅O₁₄.

Généralement, le rapport entre l'intensité de la T.D.E et celle la T.D.M peut être utilisé pour comprendre la symétrie de l'environnement local des ions 4f trivalent dans la matrice hôte considérée. Un rapport plus grand (ou inférieur) à 1 indique la nature asymétrique (ou symétrique) de la matrice. Plus grande l'intensité de la T.D.E, plus la nature asymétrique de la matrice [14]. D'après le spectre d'émission de la figure III.2, l'intensité de la T.D.E est le double par rapport à l'intensité de la T.D.M. Donc notre ultraphosphate de La a une nature asymétrique.

III.2.2. $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+} 4\%$

III.2.2.a. Spectre d'excitation

Le spectre d'excitation de l'échantillon $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+} 4\%$ pour voir l'émission principale à 620 nm de l'ion Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) enregistré à température ambiante entre 180 nm et 520 nm en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm) est présenté par la figure III.3 :

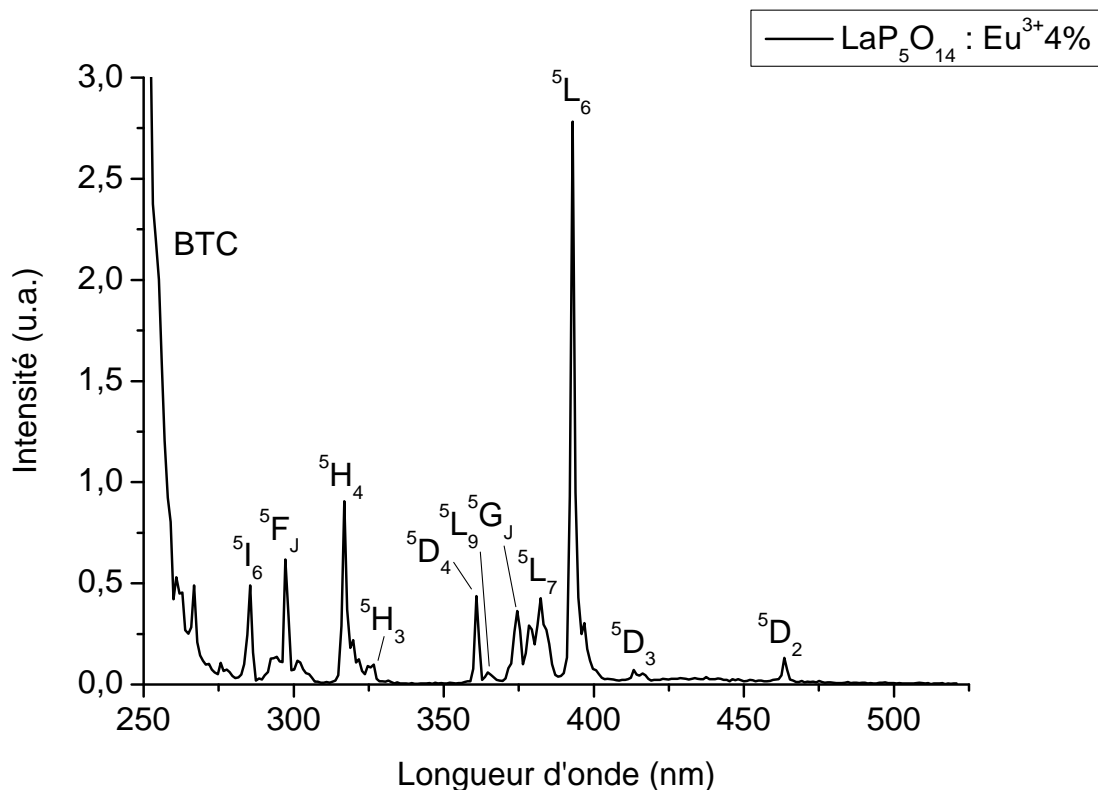


Figure III.3 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+} 4\%$ pour voir l'émission à 620 nm, filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm), $T = 300\text{K}$.

Ce spectre se compose de deux parties : la première partie est une bande intense située dans l'UV au-dessous de 275 nm attribuée à la BTC : $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. Nous avons rassemblés les positions des BTC de l'ion Eu^{3+} dans quelques phosphates de TR dans le tableau III.4. Selon ces références, notre position est en accord.

La deuxième partie du spectre située à des longueurs d'onde supérieures à 275 nm consiste à des pics pointus attribués aux transitions électroniques intraconfigurationnelles f-f de l'ion Eu^{3+} . Elles correspondent aux transitions : ${}^7F_0 \rightarrow {}^5I_6, {}^5F_7, {}^5H_4, {}^5H_3, {}^5D_4, {}^5L_9, {}^5G_7, {}^5L_7, {}^5L_6, {}^5D_3$ et 5D_2 situés respectivement vers 285.5, 297.0, 316.9, 326.6, 360.8, 364.7, 374.5, 382.0, 392.9, 413.0 et 463.5 nm [1,10]. Ces niveaux sont situés dans l'UV-Vis. L'excitation de l'ion europium peut être dans sa BTC (dans l'UV) ou bien dans le niveau 5L_6 le plus absorbant situé dans la couleur violet. Dans notre travail, nous allons exciter nos échantillons dans le niveau 5L_6 .

BTC : Eu^{3+} (nm)	Échantillon	Référence
$\lambda < 275$	$LaP_5O_{14} : Eu^{3+}4\%$	Ce travail
$175 < \lambda < 275$	$LaP_5O_{14} : Eu^{3+}1\%$	[1]
$\lambda < 280$	$LaP_3O_9 : Eu^{3+}4\%$	[11]
$\lambda < 275$	$YPO_4 : Eu^{3+}4\%$	[12]
$\lambda_{max} = 200$	$YP_5O_{14} : Eu^{3+}10\%$	[15]

Tableau III.4 : Position de la BTC l'ion Eu^{3+} dans quelques phosphates de TR.

III.2.2.b. Spectre d'émission

L'émission de l'ion Eu^{3+} sous excitation à 400 nm (le niveau 5L_6) est présentée par la figure III.4.

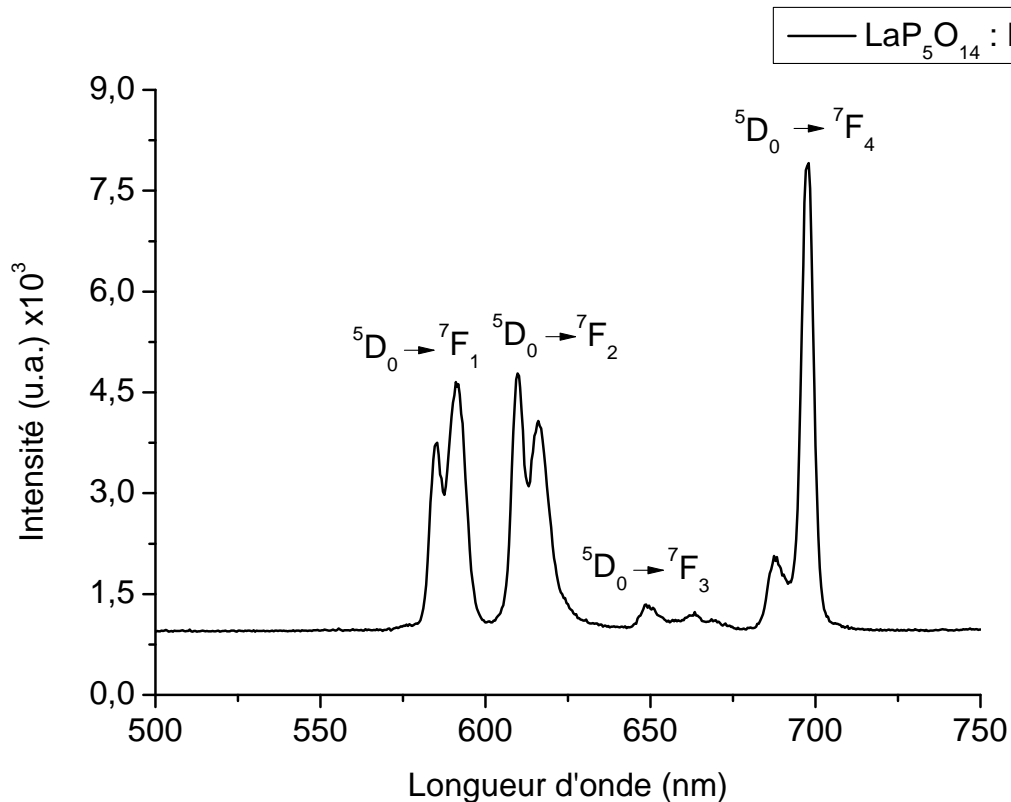


Figure III.4 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+} 4\%$ sous excitation à 400 nm (le niveau $^5\text{L}_6$), filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm), $T = 300\text{K}$.

Ce spectre est enregistré entre 500 et 850 nm à la température ambiante en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm). Il est constitué de quatre raies d'émission situées dans le visible vers 591.0, 609.7, 648.7 et 698.0 nm attribuées respectivement aux transitions électroniques $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$). Les positions de ces raies sont en accord avec les positions de raie d'émission de l'ion Eu^{3+} dans d'autre matrice comme le montre le tableau III.5.

La T.D.M $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ est largement indépendante de l'environnement, la T.D.E $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ est hypersensible et dépendante de l'environnement, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ est une transition interdite et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ est une T.D.E dépendante de l'environnement mais n'est pas hypersensible [16]. On note que nous n'avons pas enregistré la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ dans notre matrice. Cette transition est permise pour les groupes de symétrie C_s , C_n et C_{nv} [15]. D'autres propriétés spectroscopiques (nature, couleur et symétrie du site) [9] sont données dans le tableau III.6.

D'après notre spectre d'émission, l'émission la plus intense est celle de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ centrée vers 698.0 nm. Cette raie est très importante pour les applications envisagées car elle se situe dans la couleur rouge (couleur primaire). La seconde raie de la transition principale

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ située dans le rouge-orangé avec une intensité égal à trois cinquième de l'intensité de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, est aussi utile. En comparant les deux spectres d'émission des figures III.2 et III.4, l'émission entière de l'ion Sm^{3+} est plus intense que l'émission de l'ion Eu^{3+} dans cette matrice.

Échantillon	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
LaP ₅ O ₁₄ : Eu ³⁺ 4% Ce travail	/	591.0	609.7	648.7	698.0
LaP ₅ O ₁₄ : Eu ³⁺ 1% [1]	/	585-602	610-627	651	685-706
LaP ₃ O ₉ : Eu ³⁺ 4% [11]	/	590	614	653	696
YPO ₄ : Eu ³⁺ 4% [12]	/	591	618	649	696
YP ₅ O ₁₄ : Eu ³⁺ 10% [15]	579	593	613	651	701

Tableau III.5 : Les longueurs d'onde d'émission en nm de l'ion Eu^{3+} dans quelques phosphates de TR.

Transition	Nature	ΔJ	Couleur	Symétrie du site
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (591.0 nm)	Transition dipolaire magnétique (T.D.M)	1	Orangé	Centro-symétrique
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (609.7 nm)	Transition dipolaire électrique (T.D.E)	2	Rouge-Orangé	Non Centro-symétrique
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (698.0 nm)	Transition dipolaire électrique (T.D.E)	4	Rouge	Non Centro-symétrique

Tableau III.6 : La nature et la couleur des transitions d'émission de l'ion Eu^{3+} dans LaP₅O₁₄.

L'ion Eu^{3+} est souvent choisi comme centre actif dans les luminophores rouges utilisés dans de nombreuses applications industrielles. Les intensités relatives des transitions d'émission dépendent de la nature du site cristallographique de cet ion. Dans un site centro-symétrique (tableau III.6) les principales transitions observées sont de nature dipolaire magnétique (typiquement $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), au contraire si le site est non centro-symétrique les transitions de nature dipolaire électrique sont généralement plus intenses (typiquement $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) [9].

La spectroscopie de l'ion Eu^{3+} suscite également un intérêt tout particulier du fait de sa sensibilité extrême à l'environnement cristallin qui permet de l'utiliser comme sonde structurale dans de nombreux matériaux [9]. D'après le spectre de la figure III.4, les deux transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4}$ sont les plus intenses, donc le site de l'ion dopant est Non Centro-symétrique. On note qu'il y a un seul site cristallographique pour l'ion dopant dans la structure cristalline.

III.2.3. $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$: $\text{Sm}^{3+}2\%$, $\text{Eu}^{3+}4\%$

III.2.3.a. Spectre d'excitation

Le spectre d'excitation de l'échantillon $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$: $\text{Sm}^{3+}2\%$, $\text{Eu}^{3+}4\%$ pour voir l'émission à 620 nm de l'ion Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) enregistré à température ambiante entre 200 nm et 520 nm en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm) est présenté par la figure III.5. Ce spectre est constitué de pics pointus au-dessus 275 nm, ces pics sont attribués aux transitions f-f des ions Sm^{3+} et Eu^{3+} . Ces niveaux sont 285.5 nm ($^5\text{I}_6$: Eu^{3+}), 297.0 nm ($^5\text{F}_7$: Eu^{3+}), 316.9 nm ($^5\text{H}_4$: Eu^{3+}), 325.7 nm ($^5\text{H}_3$: Eu^{3+}), 342.0 nm (P' : Sm^{3+}), 360.8 nm ($^5\text{D}_4$: Eu^{3+}), 374.5 nm ($^5\text{G}_7$: Eu^{3+}), 382.0 nm ($^5\text{L}_7$: Eu^{3+}), 392.9 nm ($^5\text{L}_6$: Eu^{3+}), 397.8 nm ($^5\text{L}_{13/2}$: Sm^{3+}), 413.0 nm ($^5\text{D}_3$: Eu^{3+}), 463.5 nm ($^4\text{I}_{13/2}$: Sm^{3+} et $^5\text{D}_2$: Eu^{3+}) et 477.9 nm ($^4\text{I}_{9/2}$: Sm^{3+}). On note qu'aucune émission de l'ion Sm^{3+} n'est enregistrée à 620 nm (voir figure III.2). L'apparitions donc des niveaux d'énergie de l'ion Sm^{3+} dans le spectre d'excitation de la matrice co-dopée pour voir l'émission de la transition $\text{Eu}^{3+} : ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ indique qu'il y a un transfert d'énergie $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ correspond à l'étape 5 du diagramme des niveaux d'énergie du modèle (Sm^{3+} , Eu^{3+}) de la figure I.15 (cf. Chap. I, paragraphe I.6.1). Ce transfert est faible car l'intensité des niveaux d'énergie de l'ion Sm^{3+} est faible. Ceci est lié à la "faible" concentration des dopants [1-2]. Aussi, ce transfert est irréversible et les transferts $\text{Sm}^{3+}-\text{Sm}^{3+}$ (S-S) ne sont pas prévus car la concentration de Eu^{3+} est plus grande que la concentration de Sm^{3+} [1].

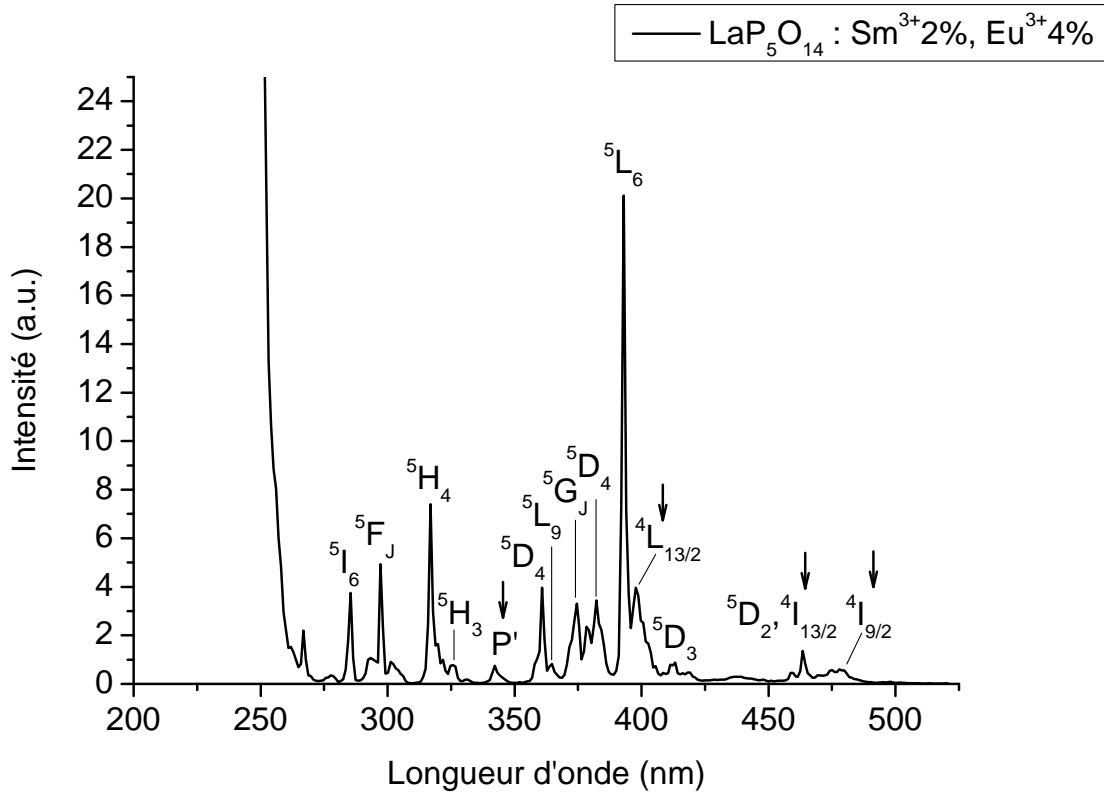


Figure III.5 : Spectre d'excitation de LaP₅O₁₄ : Sm³⁺2%, Eu³⁺4% pour voir l'émission à 620 nm (Eu³⁺ : ⁵D₀ → ⁷F₂), filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm), T = 300K. Les flèches indiquent les niveaux d'énergie 4f de l'ion Sm³⁺.

En comparant le spectre d'excitation de LaP₅O₁₄ mono-dopé Eu³⁺ de la figure III.3 avec le présent spectre de la matrice co-dopée Sm³⁺-Eu³⁺, on remarque que l'intensité des pics de l'ion Eu³⁺ dans le spectre de la matrice co-dopée est plus grande par rapport à ceux dans la matrice mono-dopée. Ceci laisse supposer que l'énergie absorbée par les niveaux d'énergie de l'ion Eu³⁺ a augmenté. On note que dans ce travail, tous les spectres sont enregistrés avec les mêmes conditions expérimentales.

D'après la théorie de Förster-Dexter du transfert d'énergie entre deux entités électrostatiquement interagissant, l'efficacité du transfert d'énergie dépend sur la distance entre le donneur et l'accepteur et sur le facteur de chevauchement [2]. Dans LaP₅O₁₄, la distance minimale entre La³⁺-La³⁺ est égal à 0.524 nm et en prenant on compte que la probabilité de transfert dans le cas des interactions dipôle-dipôle est proportionnel à D⁻⁶ (D est la distance entre Sm³⁺ et Eu³⁺) [2], ceci nous mène à prédire que le transfert d'énergie Sm³⁺ → Eu³⁺ augmente quand la concentration des ions augmente.

Considérant les matrices YPO_4 et LaP_3O_9 , la distance entre les ions TR est égal à 0.3755 nm pour le monophosphate d'Y et 0.4315 nm pour le polyphosphate de La. La probabilité de transfert est grande dans YPO_4 et LaP_3O_9 que dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$. De ce fait D^{-6} augmente quand la distance diminue.

III.2.3.b. Spectre d'émission

Le spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}2\%, \text{Eu}^{3+}4\%$ sous excitation à 470 nm (le niveau $^4\text{I}_{9/2}$) enregistré entre 500 et 850 nm à température ambiante en utilisant un filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm) est présenté par la figure III.6.

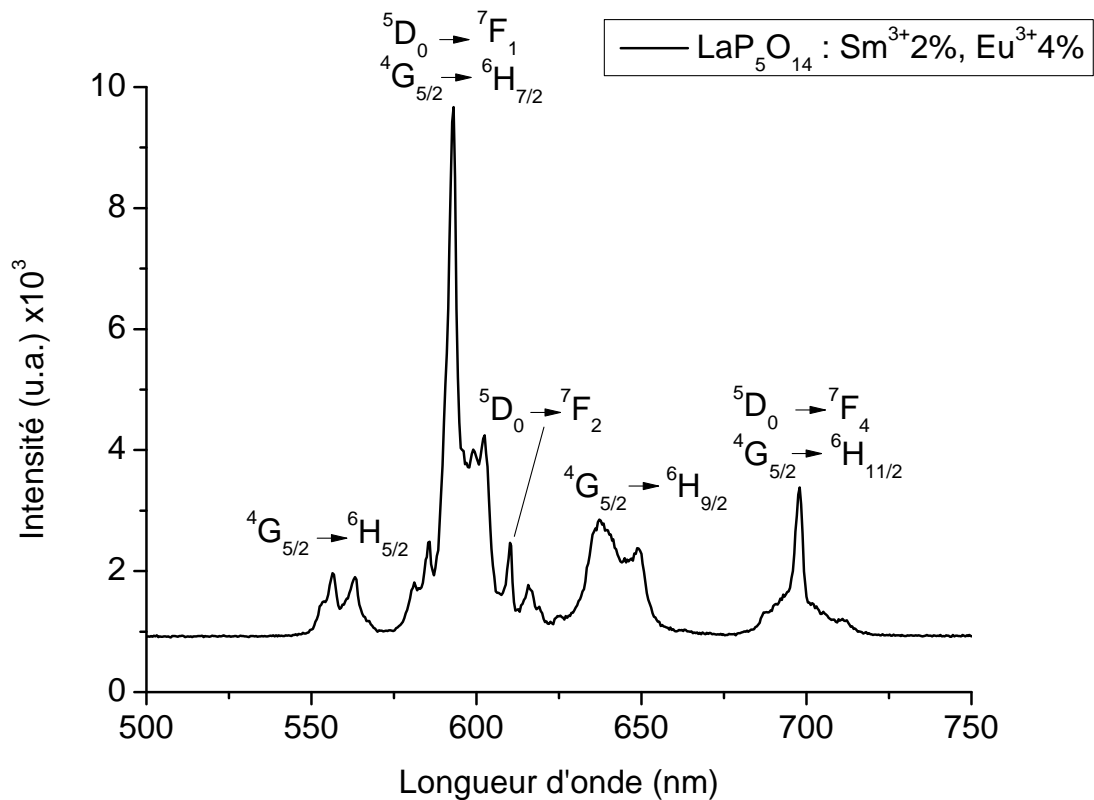


Figure III.6 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}2\%, \text{Eu}^{3+}4\%$ sous excitation à 470 nm (le niveau $^4\text{I}_{9/2}$), filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm), $T = 300\text{K}$.

L'excitation de cette matrice co-dopée dans le niveau $^4\text{I}_{9/2}$ de l'ion Sm^{3+} (donneur) permis de voir l'émission de cet ion détectable dans la matrice mono-dopée en même temps vérifier l'émission de l'ion accepteur (Eu^{3+}). On note qu'il n y a aucune émission de l'ion Eu^{3+} dans la

matrice mono-dopée sous excitation à 470 nm. Les mesures de ce spectre avec le spectre d'excitation précédent sont souvent utiliser pour prouver le transfert d'énergie $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Le présent spectre se compose de l'émission des deux types d'ions. Des raies d'émission attribuées aux transitions électroniques ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) de l'ion Sm^{3+} situées respectivement vers 556.0, 593.0, 637.0 et 698.0 nm et d'autre attribuées aux transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1,2,4$) de l'ion Eu^{3+} situées respectivement vers 593.0, 610.0 et 698.0 nm. L'appariation de l'émission de Eu^{3+} dans ce spectre indique qu'il y a lieu le transfert d'énergie $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ [1-2]. Une fois l'ion Sm^{3+} est excité dans le niveau ${}^4\text{I}_{9/2}$, il relaxe d'une manière non radiative jusqu'au niveau ${}^4\text{G}_{5/2}$. Puis, une partie de l'énergie est transférée à l'ion Eu^{3+} voisin qui le mène à l'état ${}^5\text{D}_0$ excité, suivi par une émission du aux transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,2,4}$. Le reste de l'énergie est émise via des transitions radiatives ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ de l'ion Sm^{3+} [1-2].

III.2.4. $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+x}\%$

Les spectres d'excitation et d'émission des échantillons $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+x}\%$ avec $x = 2, 4$ et 8 sont présentés par les figures III.7 et III.8 et sont enregistrés avec les mêmes conditions expérimentales des spectres précédents. On remarque dans les spectres d'excitation pour voir l'émission à 600 nm , quand la concentration augmente l'intensité des pics augmente c.à.d. l'absorption des niveaux d'énergie est proportionnelle à la concentration de l'ion dopant. Aussi la BTC devient plus forte quand la concentration augmente. Donc l'excitation reste efficace pour toutes les concentrations croissantes.

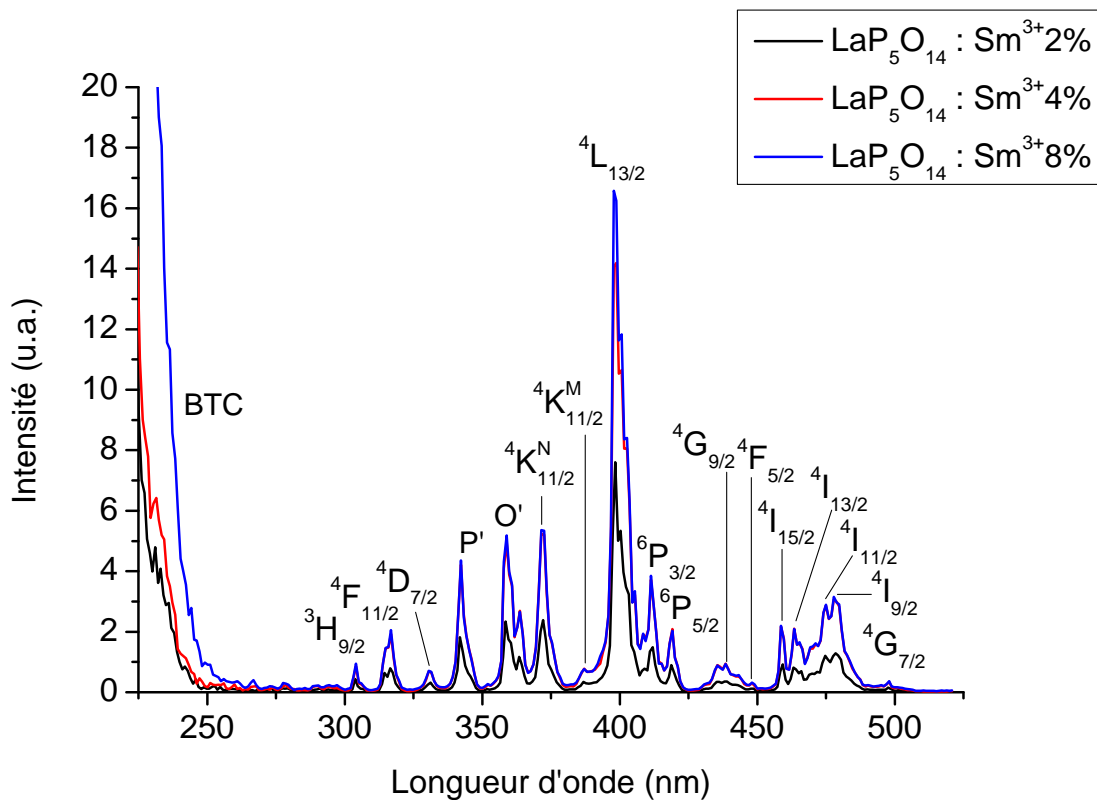


Figure III.7 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+x}\%$ pour voir l'émission à 600 nm , filtre passe-haut ($\lambda \geq 540 \text{ nm}$), $T = 300\text{K}$.

Concernant l'émission de ces échantillons sous excitation dans le niveau $^4\text{L}_{13/2}$ (400 nm), l'intensité d'émission augmente quand la concentration augmente de 2% à 4% . Mais en augmentant la concentration jusqu'à 8% , l'émission diminue considérablement. Cela est dû au phénomène de quenching de la fluorescence par concentration. En effet le Sm^{3+} est connu par

le quenching par concentration à la suite de la relaxation croisées entre ses niveaux intermédiaires (cf. chap. I, figure I.16). On note que l'assemblage des polyèdres LaO_8 est isolé ce qui nous mène à un quenching par haute concentration.

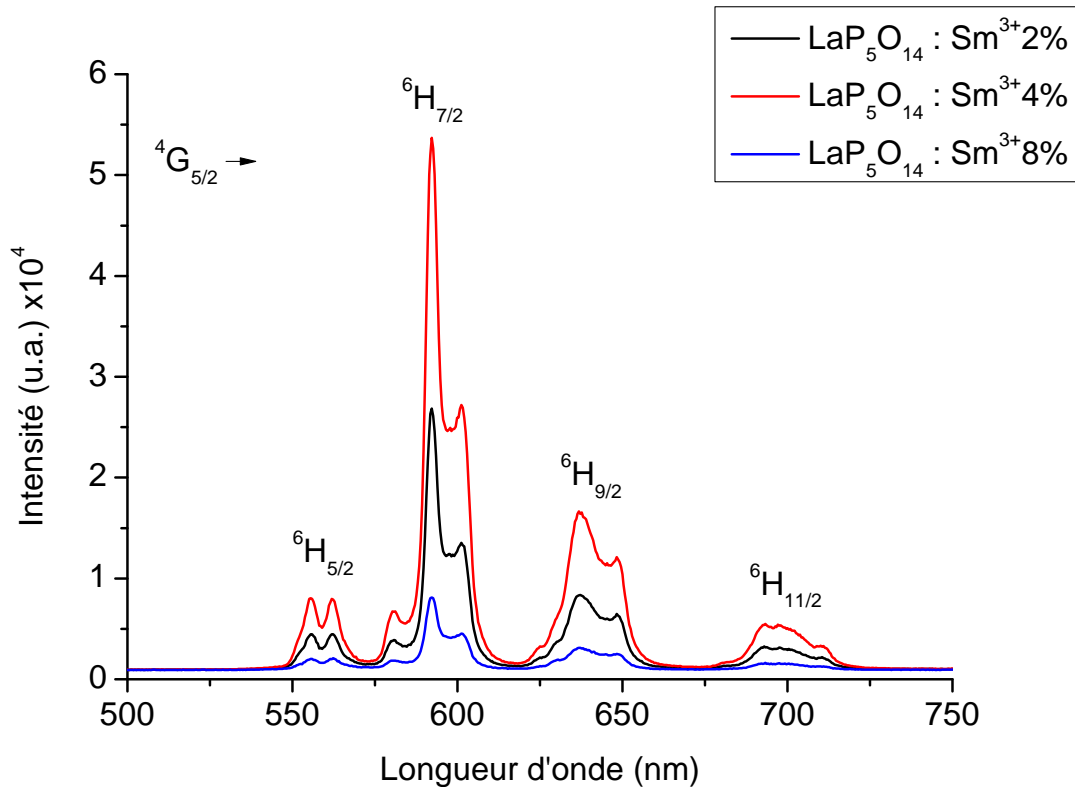


Figure III.8 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+x}\%$ sous excitation à 405 nm (le niveau $^4\text{L}_{13/2}$), filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm), $T = 300\text{K}$.

Le même comportement est détecté dans les échantillons $\text{YPO}_4 : \text{Sm}^{3+x}\%$ avec $x = 2, 4$ et 8 [12] où l'échantillon perd son efficacité d'émission et aussi d'excitation à la concentration $x = 8$. L'émission de $\text{YPO}_4 : \text{Sm}^{3+} 8\%$ détectée est faible par rapport à la fluorescence des deux autres matrices (à 2 et 4%) et son spectre d'excitation est plat. Un comportement différent dans les polyphosphates $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Sm}^{3+x}\%$ ($x = 2, 4$ et 8) [11] dont pas de quenching de la luminescence par relaxation croisée aux niveaux intermédiaires de l'ion Sm^{3+} . L'émission et l'excitation de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Sm}^{3+x}\%$ sont efficaces jusqu'à la concentration $x = 8$ (Annexe B).

III.2.5. $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}2x\%$

Les spectres d'excitation et d'émission des échantillons $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}2x\%$ avec $x = 4, 8$ et 16 (le double de la concentration de l'ion Sm^{3+}) sont présentés par les figures III.9 et III.10 et sont enregistrés avec les mêmes conditions expérimentales des spectres précédents.

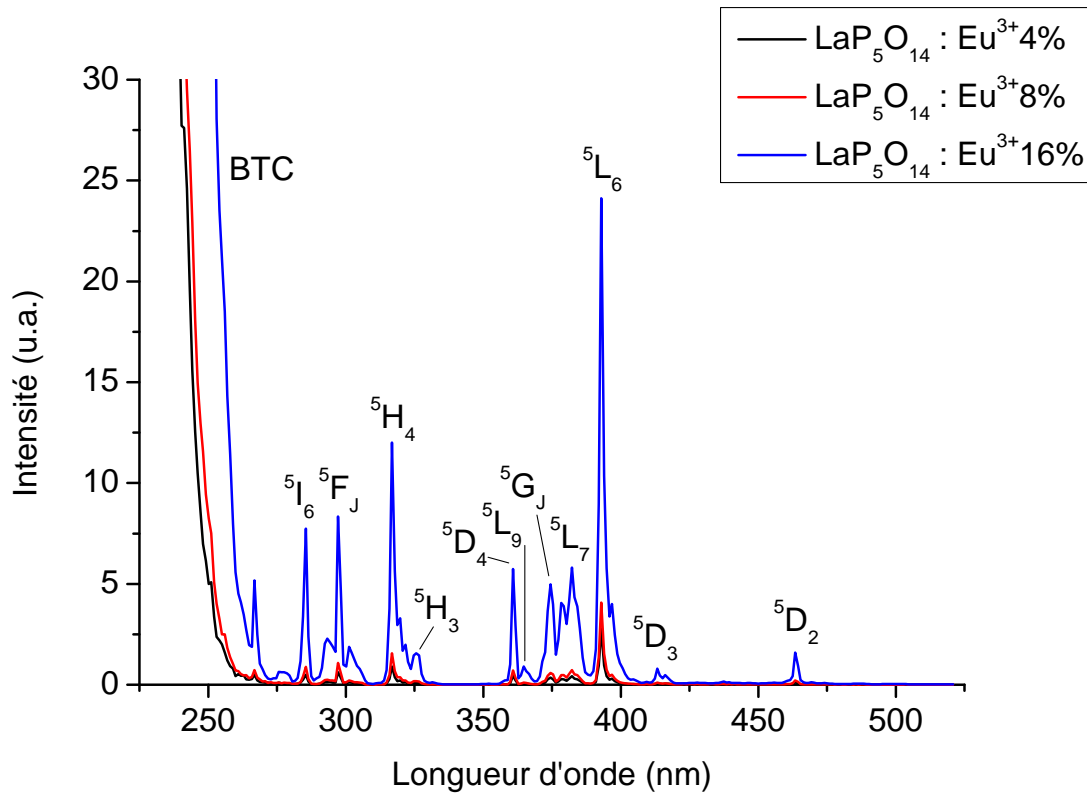


Figure III.9 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}2x\%$ pour voir l'émission à 620 nm, filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm), $T = 300\text{K}$.

Comme on peut le remarquer dans les spectres d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}2x\%$ pour voir l'émission principale de l'ion Eu^{3+} vers 620 nm. L'intensité des pics 4f et la BTC augmente quand la concentration augmente de 4% jusqu'à 16%. La même remarque pour l'émission de ces échantillons, en augmentant la concentration, la fluorescence augmente. Nos échantillons $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}2x\%$ sont efficace en excitation et en émission jusqu'à notre concentration maximale $2x = 16$. Ceci n'est pas surprenant dans le cas du dopage par l' Eu^{3+} car ce comportement est en accord avec l'étude des spectres d'excitation et d'émission des échantillons $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+} 2x\%$ [12] et $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Eu}^{3+}2x\%$ ($x = 2, 8$ et 16) [11]. L'intensité des pics d'excitation et d'émission est proportionnelle à la concentration.

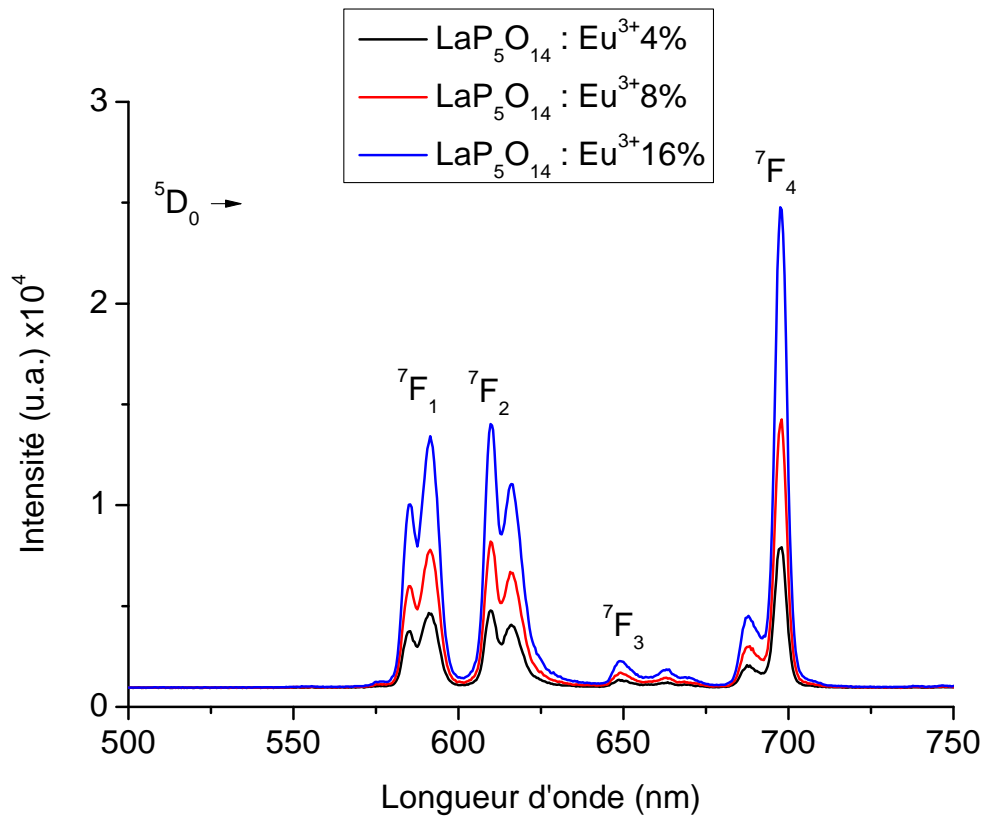


Figure III.10 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}2x\%$ sous excitation à 400 nm (le niveau $^5\text{L}_6$), filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm), $T = 300\text{K}$.

III.2.6. $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+x\%}, \text{Eu}^{3+}2x\%$

La figure III.11 représente les spectres d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+x\%}, \text{Eu}^{3+}2x\%$ pour voir l'émission à 620 nm ($\text{Eu}^{3+} : ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) enregistrés avec les mêmes conditions expérimentales que les spectres précédents.

La détection de quelques niveaux de l'ion Sm^{3+} indique qu'il y a un transfert d'énergie $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ pour les trois concentrations $x = 2, 4$ et 8. Concernant l'intensité des pics des deux types d'ions dopants et l'intensité de la BTC, elle est considérablement forte pour les concentrations en ($\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) égales à (2%, 4%) ensuite elle diminue pour les concentrations (4%, 8%). Enfin elle augmente dans le cas de (8%, 16%) pour être presque équivalente à l'intensité de (2%, 4%). De la sorte que les deux spectres pour $x = 2$ et 8 sont superposés et le spectre pour $x = 4$ est de faible intensité.

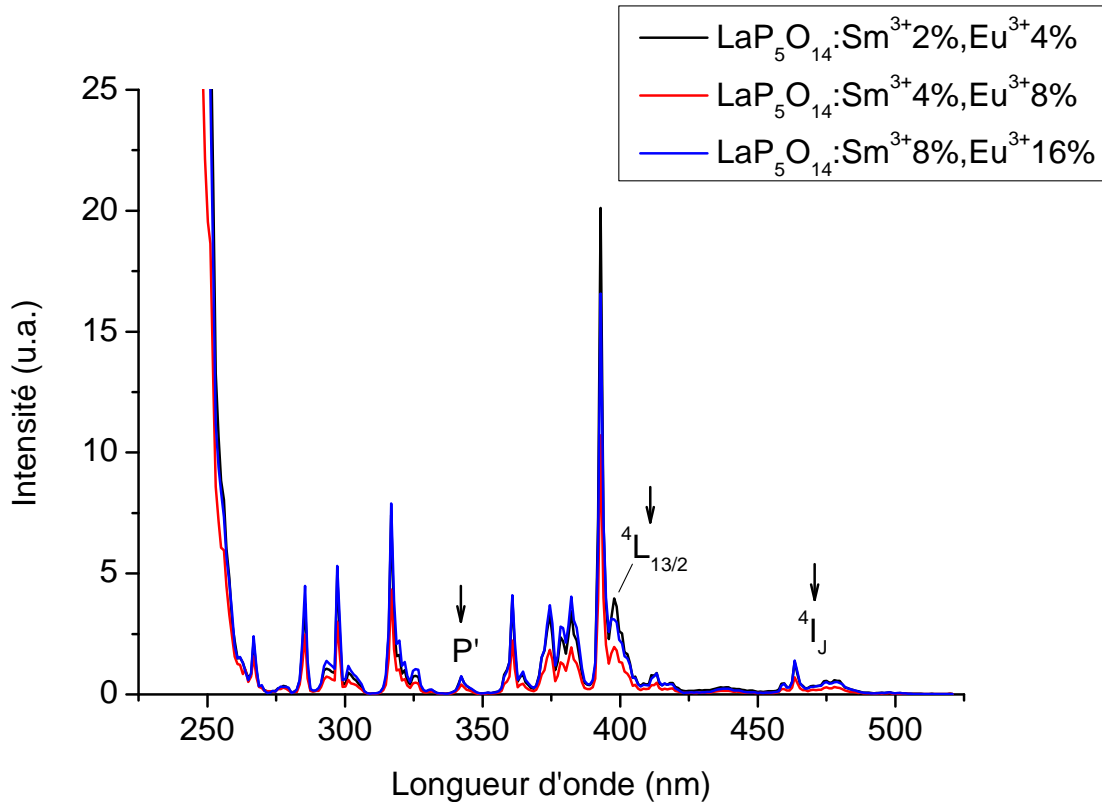


Figure III.11 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+x\%}, \text{Eu}^{3+2x\%}$ pour voir l'émission à 620 nm ($\text{Eu}^{3+} : ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm), $T = 300\text{K}$. Les flèches indiquent les niveaux d'énergie 4f de l'ion Sm^{3+} .

La figure III.12 représente les spectres d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+x\%}, \text{Eu}^{3+2x\%}$ sous excitation à 470 nm (le niveau $^4\text{I}_{9/2}$) enregistrés avec les mêmes conditions expérimentales que les spectres précédents. Les spectres indiquent que le transfert d'énergie $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ excise pour les trois concentrations $x = 2, 4$ et 8 car nous avons enregistré la fluorescence de l'ion Eu^{3+} correspondante aux transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2,4}$ et la fluorescence augmente avec la concentration. On remarque que l'intensité d'émission est proportionnelle à la concentration. Ceci est déjà prédit (D^{-6}) : le transfert d'énergie $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ augmente quand la concentration des ions augmente.

Les concentrations limites en ($\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) sont égales à (8%, 16%) avec la faible absorption des niveaux selon le spectre d'excitation à (4%, 8%). Ce résultat est en accord avec la structure cristallographique de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ d'où l'assemblage des polyèdres LaO_8 est isolé provoquant à un quenching par haute concentration.

Concernant les deux matrices YPO_4 et LaP_3O_9 , les concentrations limites en (Sm^{3+} , Eu^{3+}) sont égales à (4%, 8%). On note que dans le cas du monophosphate d'Y [12] il n'a pas de mesures pour (8%, 16%) et dans le cas de LaP_3O_9 [11], l'intensité des pics dans les spectres augmente quand la concentration des deux ions augmente et les concentrations (8%, 16%) provoque le quenching (Annexe B).

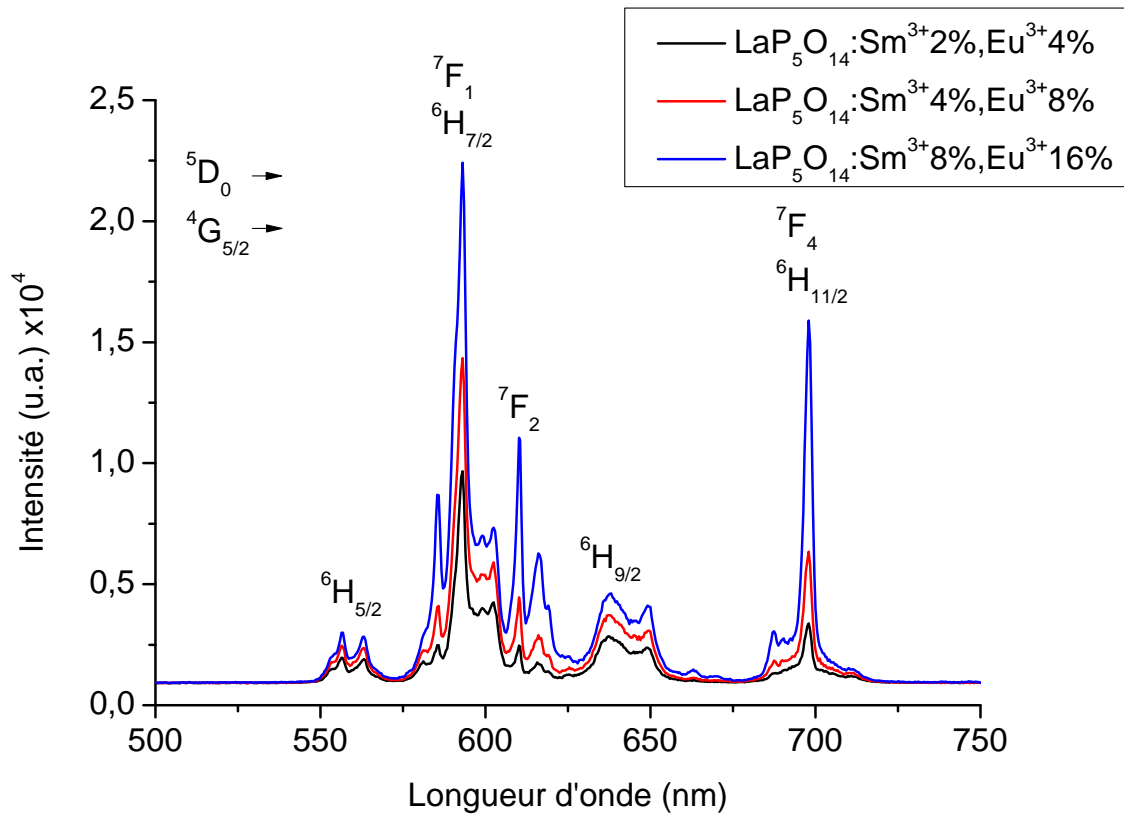


Figure III.12 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+x\%}, \text{Eu}^{3+2x\%}$ sous excitation à 470 nm (le niveau $^4\text{I}_{9/2}$), filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm), $T = 300\text{K}$.

III.3. Déclin de fluorescence

Les courbes de déclin de fluorescence de la transition ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (562 nm) dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}x\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}x\%, \text{Eu}^{3+}2x\%$ ($x = 2, 4$ et 8) sont présentées par les figures III.13-III.15 respectivement.

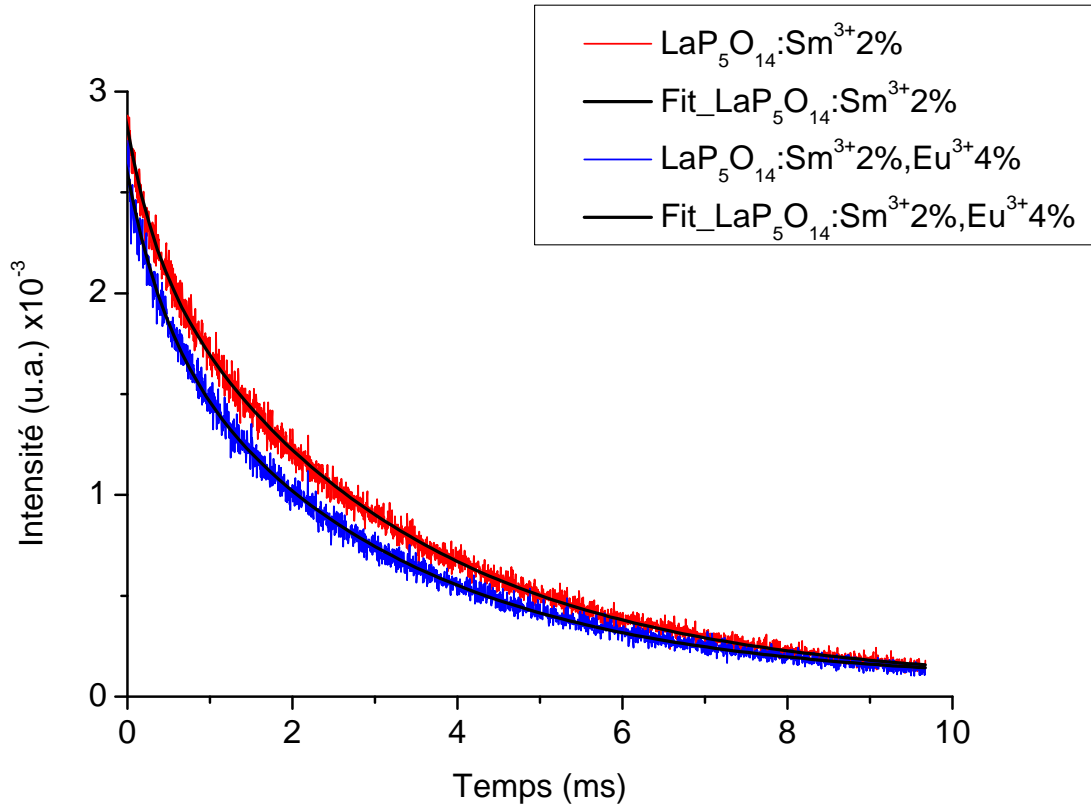


Figure III.13 : Déclins de fluorescence de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}2\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}2\%, \text{Eu}^{3+}4\%$ à 562 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$) sous excitation à 475 nm (${}^4I_{9/2}$).

Selon les courbes de simulation dans les figures III.13-III.15, tous les déclins de fluorescence suivent une fonction bi-exponentielle donnée par l'équation suivante :

$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + Y_0 \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$I(t)$: l'intensité de fluorescence,

A_1, A_2 : les intensités à deux différents intervalles de temps,

τ_1 et τ_2 : les durées de vie correspondantes aux deux intervalles de temps,

Y_0 : une constante,

t : le temps.

Dans ce cas, la durée de vie de l'état excité est égal à la durée de vie moyenne définie par la relation de Yaiphaba et al. [17-18] suivante :

$$\tau_{moy} = \frac{A_1\tau_1 + A_2\tau_2}{A_1 + A_2} \quad (III.2)$$

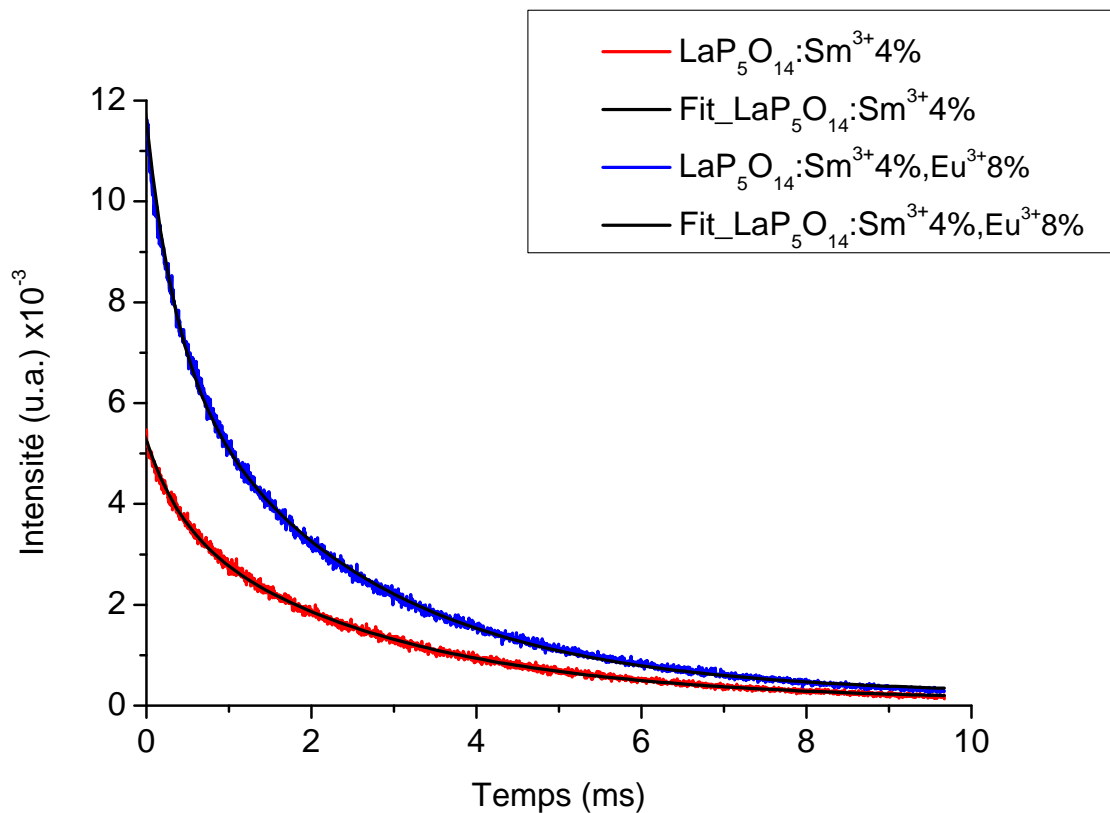


Figure III.14 : Déclins de fluorescence de LaP₅O₁₄ : Sm³⁺4% et LaP₅O₁₄ : Sm³⁺4%, Eu³⁺8% à 562 nm (⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2}) sous excitation à 475 nm (⁴I_{9/2}).

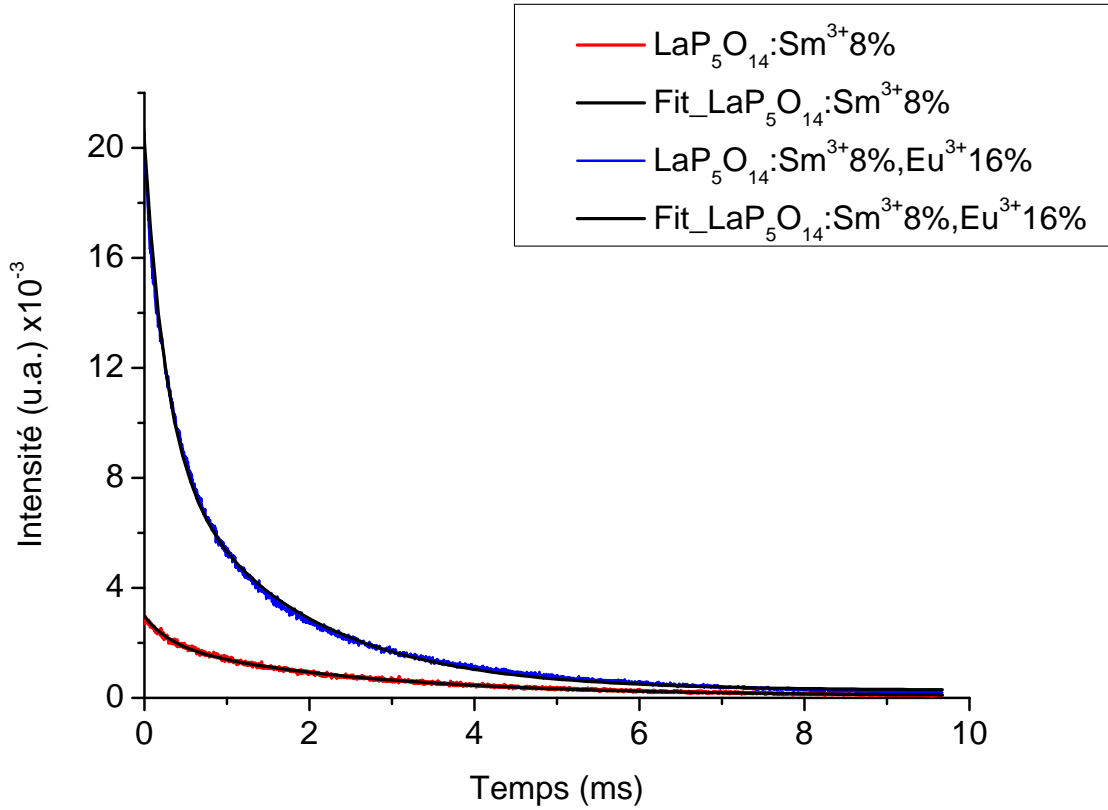


Figure III.15 : Déclins de fluorescence de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}8\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}8\%, \text{Eu}^{3+}16\%$ à 562 nm (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$) sous excitation à 475 nm (${}^4\text{I}_{9/2}$).

La fonction bi-exponentielle pour $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}2\%$ est donnée par l'équation suivante :

$$I(t) = 5.41702 \times 10^{-4} e^{-\frac{t}{349.6}} + 0.00221 e^{-\frac{t}{3110}} + 5.8379 \times 10^{-5} \quad (\text{III.3})$$

d'où : τ_1 et τ_2 sont égales à 349.6 μs et 3110.0 μs respectivement. On applique la relation (III.2), la durée de vie de l'état excité ${}^4\text{G}_{5/2}$ est $\tau_{\text{Sm}} = \tau_{\text{moy}} = 2.6$ ms. D'après la référence [1], les déclins de l'émission ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ à 558 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 399$ nm) ont les durées de vie 3.185, 2.564 et 2.188 ms respectivement dans les matrices $\text{LaP}_5\text{O}_{15}$, LaP_3O_9 et YPO_4 mono-dopés par $\text{Sm}^{3+}2\text{mol}\%$. On peut dire que notre valeur est au même ordre.

La fonction bi-exponentielle pour $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}2\%, \text{Eu}^{3+}4\%$ est donnée par l'équation suivante :

$$I(t) = 0.00184 e^{-\frac{t}{2976}} + 6.76475 \times 10^{-4} e^{-\frac{t}{449.3}} + 7.15504 \times 10^{-5} \quad (\text{III.4})$$

D'où : τ_1 et τ_2 sont égales à 2976 μs et 449.3 μs respectivement, d'où la durée de vie de l'état excité ${}^4G_{5/2}$ est $\tau_{\text{Sm,Eu}}$ égal à 2.3 ms.

On remarque que $\tau_{\text{Sm,Eu}} < \tau_{\text{Sm}}$, ceci indique que l'ion Sm^{3+} a transféré une partie de son énergie à un ion Eu^{3+} voisin. Donc il y a un transfert d'énergie $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ pour $x = 2$. La même remarque pour les deux autres concentrations $x = 4$ et 8 comme le montre le tableau III.7 qui présente toutes des durées de vie de l'état excité ${}^4G_{5/2}$ de l'ion Sm^{3+} dans nos matrices mono-dopées et co-dopées. Selon la référence [2], la durée de vie de ${}^4G_{5/2}$ à 645 nm (${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$) sous excitation à 480 nm (${}^4I_{9/2}$) est égal à 2.1 ms et 1.1 ms dans $\text{YPO}_4 : \text{Sm}^{3+2\%}$ et $\text{YPO}_4 : \text{Sm}^{3+4\%}, \text{Eu}^{3+4\%}$ respectivement. La diminution de la durée de vie indique le transfert d'énergie.

Échantillon	Durée de vie (ms)	Taux de transfert d'énergie
$\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+2\%}$	$\tau_{\text{Sm}} = 2.6$	$\eta_{\text{T}} = 12\%$
$\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+2\%}, \text{Eu}^{3+4\%}$	$\tau_{\text{Sm,Eu}} = 2.3$	
$\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+4\%}$	$\tau_{\text{Sm}} = 2.1$	$\eta_{\text{T}} = 24\%$
$\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+4\%}, \text{Eu}^{3+8\%}$	$\tau_{\text{Sm,Eu}} = 1.6$	
$\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+8\%}$	$\tau_{\text{Sm}} = 1.8$	$\eta_{\text{T}} = 50\%$
$\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+8\%}, \text{Eu}^{3+16\%}$	$\tau_{\text{Sm,Eu}} = 0.9$	

Tableau III.7 : Durée de vie à 562 nm et taux de transfert d'énergie dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+x\%}$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+x\%}, \text{Eu}^{3+2x\%}$ ($x = 2, 4$ et 8).

Nous avons calculer le taux de transfert d'énergie définie par la relation suivante [2] :

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_{Sm,Eu}}{\tau_{Sm}} \quad (\text{III.5})$$

Avec :

$\tau_{Sm,Eu}$ et τ_{Sm} sont les durée de vie de l'état excité de l'ion Sm^{3+} respectivement dans les matrices co-dopées et mono-dopées pour les mêmes longueurs d'onde d'émission et d'excitation.

Cette grandeur indique le pourcentage d'énergie transférée de l'ion Sm^{3+} à l' Eu^{3+} (tableau au-dessus). Il est proportionnelle à la concentration, se double pour $x = 4$ et devient important pour $x = 8$. Ce résultat est déjà prédit (D^{-6}) : le transfert d'énergie $Sm^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ augmente quand la concentration des ions augmente.

Puisque il n'y a pas de quenching dans nos matrices co-dopées, l'accroissement du taux de transfert d'énergie est en accord.

Concernant la durée de vie de l'état ${}^4G_{5/2}$ à 562 nm dans les matrices mono-dopées $LaP_5O_{14} : Sm^{3+}$, elle est décroissante quand la concentration accroit de 2%, 4% à 8% (tableau III.7). Ce décroissement de la durée de vie indique le quenching par concentration via la relaxation croisée aux niveaux intermédiaires de l'ion Sm^{3+} (figure I.16). Ce quenching est déjà observé dans les spectres de fluorescence de la figure III.8. On note que la concentration limite en Sm^{3+} est égal à 4 mol% dans ces matrices mono-dopées. Le même comportement est observé dans de $Ba_3La(PO_4)_3 : Sm^{3+}$ [13]. La durée de vie de $Ba_3La(PO_4)_3 : 0.30Sm^{3+}$ est égale à 0.46 ms, et pour une autre concentration $Ba_3La(PO_4)_3 : 0.01Sm^{3+}$, elle est égale à 2.86 ms.

La figure III.16 présente les déclins de fluorescence de $LaP_5O_{14} : Eu^{3+} 2x\%$ ($x = 2, 4$ et 8) enregistré à 610 nm (l'émission principale : ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) sous excitation à 393 nm (le niveau 5L_6). Selon la courbe de simulation, les déclins suivent une fonction mono-exponentielle donnée par l'équation suivante pour $x = 2$:

$$I(t) = 3.57721 \times 10^{-4} e^{-\frac{t}{4707}} + 2.80887 \times 10^{-5} \quad (\text{III.6})$$

Avec :

$I(t)$: l'intensité de fluorescence.

t : le temps.

La durée de vie de l'état 5D_0 est égal à 4.71, 4.73 et 5.27 ms pour $x = 2, 4$ et 8 respectivement. Nos durées de vie sont du même ordre que les durées de vie suivantes : $\tau = 4.585$ ms dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Eu}^{3+}1\%$, $\tau = 3.788$ ms dans $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}2\%$ et $\tau = 3.971$ ms dans $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}1\%$ (mesurées à partir des déclins de l'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $\lambda_{\text{exc}} = 393$ nm) [1].

On remarque aussi que notre durée de vie dans de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Eu}^{3+}2x\%$ est proportionnelle à la concentration et jusqu'au dopage égal à 16 mol% il n'y a pas de quenching.

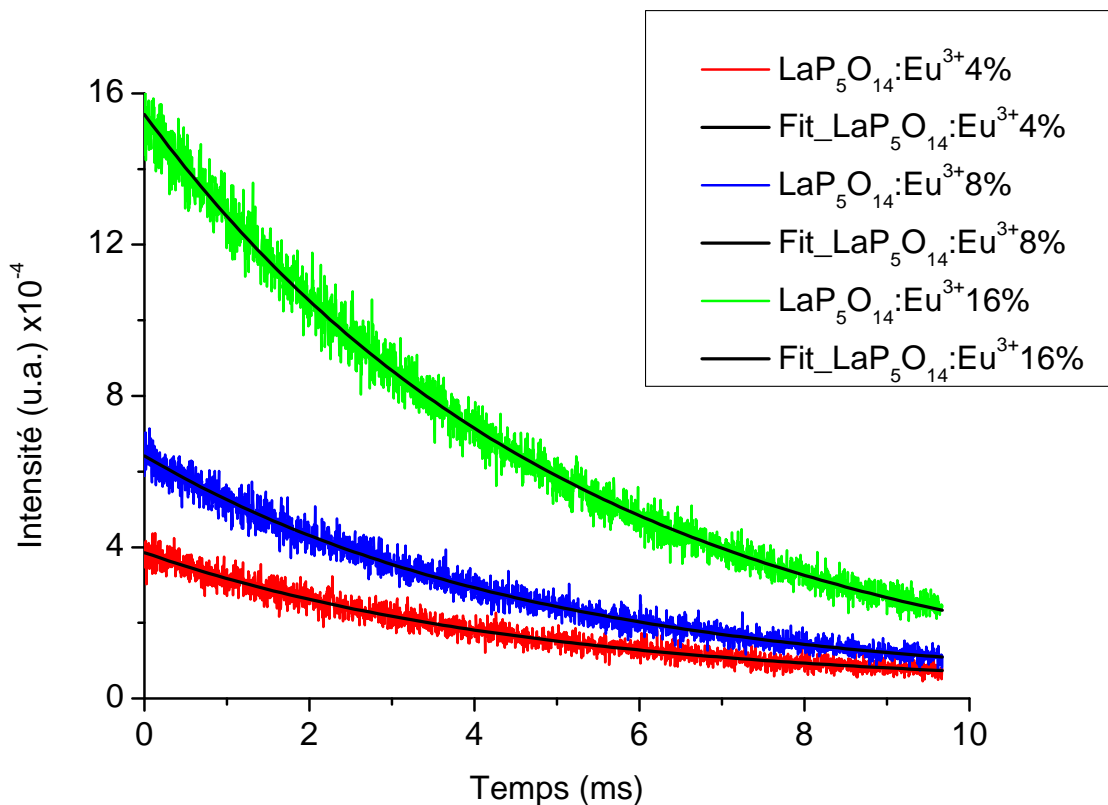


Figure III.16 : Déclins de fluorescence de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}:\text{Eu}^{3+}2x\%$ ($x = 2, 4$ et 8) à 610 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) sous excitation à 393 nm (5L_6).

Références bibliographiques

- [1] S. Hachani, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, 2009.
- [2] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M. Férid, *J. Lumin* 130, 1774–1783, 2010.
- [3] P.R. Biju, G. Jose, V. Thomas, V. P. N. Nampoore, N. V. Unnikrishnan, *Opticals Materials* 24 (2004) 671-677
- [4] Hai Lin, Dianlai Yang, Guishan Liu, Tiecheng Ma, Bin Zhai, Qingda An, Jiayou Yu, Xiaojun Wang, Xingren Liu, Edwin Yue-Bun Pun, *J. Lumin* 113 (2005) 121-128
- [5] Liqiong An, Jian Zhang, Min Liu, Shi Chen, Shiwei Wang, *Optical Materials* 30, p. 957-960, 2008.
- [6] Yue Tian, Baojiu Chen, Ruinian Hua, et al. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 109, 053511 (2011)
- [7] François AUZEL, " Propriétés optiques des terres rares ", *Techniques de l'Ingénieur, traité Électronique*, pp. E 1980-1 - E 1980-17, 1980
- [8] A. Lupei, V. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue, *Romanian Reports in Physics*, Vol. 63, No. 3, P. 817–822, 2011.
- [9] MBAREK, Thèse en cotutelle, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, France et Université de Sfax, Tunisie, 2009.
- [10] G. H. Dieke, « Spectra and energy levels of rare earth ions in crystal », Interscience Publishers, New York, 1968.
- [11] L. Haddouche, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2017.
- [12] R. BESSAIS, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2016.
- [13] Ruijin Yu, Hyeon Mi Noh, Byung Kee Moon, et al., *J. of Lumin* 145 (2014) 717–722
- [14] G.R. Dillip, P. Mohan Kumar , B. Deva Prasad Raju , S. J. Dhoble , *Journal of Luminescence* 134 (2013) 333–338.
- [15] Dinh Cong Tuan, PhD thesis, University Bordeaux1, France, 2000.
- [16] Koen Binnemans, *Coordination Chemistry Reviews* 295 (2015) 1–45
- [17] Yaiphaba N, Ningthoujam RS, Singh NS, Vatsa RK, Singh NR, *J Lumin* 130:174–180, 2010.
- [18] Guihuan Du, Weiwei Guo, Jabbar M. Khalaf Al-zyadi et al., *J Nanopart Res* (2013) 15:1619.

Conclusion générale

- Ce travail nous a permis d'étudier les propriétés spectroscopiques dans UV-Vis de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ mono-dopés et co-dopés par les ions Sm^{3+} et Eu^{3+} avec les concentrations x mol% et $2x$ mol% respectivement ($x = 2, 4$ et 8).
- Les spectres d'excitation des échantillons $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}2\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}4\%$ enregistrés à température ambiante entre 180 nm et 520 nm nous ont permis d'indexer les niveaux d'énergie 4f des ions Sm^{3+} et Eu^{3+} et la position de leur BTC.
- Les spectres d'émission de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}2\%$ et $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}4\%$ ont été enregistrés à température ambiante entre 500 nm et 850 nm en utilisant la lampe Xe. L'émission dans l'orange-rouge de l'ion Sm^{3+} est plus intense que celle de l'ion Eu^{3+} située dans le rouge.
- Les deux fluorescences principales à 610 nm et à 592 nm respectivement des deux ions : Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) et Sm^{3+} ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$) situées dans l'orange-rouge sont importantes pour les applications en éclairage et en visualisation.
- Dans la structure cristallographique de $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$, le seul site occupé par les ions TR est Non Centro-symétrique.
- Dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}x\%$, il y a un quenching par concentration et la concentration limite est $x = 4$. Par contre dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+}2x\%$, l'intensité de la fluorescence est proportionnelle à la concentration.
- Le transfert d'énergie non radiatif $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ a eu lieu dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}x\%$, $\text{Eu}^{3+}2x\%$.

- Il n'y a pas de quenching par concentration dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+x}\%$, $\text{Eu}^{3+2x}\%$: Le transfert d'énergie est proportionnel à la concentration.
- Le taux de transfert d'énergie η_T calculé à partir des durées de vie de l'état excité $^4\text{G}_{5/2}$ (Sm^{3+}) est proportionnel à la concentration.
- Dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+x}\%$, les durées de vie de l'état excité $^4\text{G}_{5/2}$ sont égales à 2.6, 2.1 et 1.8 ms pour $x = 2, 4$ et 8 respectivement. Ce décroissement de la durée de vie indique le quenching par concentration via la relaxation croisée.
- Dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Eu}^{3+2x}\%$, la durée de vie de l'état $^5\text{D}_0$ est proportionnelle à la concentration ($\tau = 4.71, 4.73$ et 5.27 ms pour $x = 2, 4$ et 8 respectivement).

Annexe A

Spectre visible

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

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

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

Annexe B

Spectres d'excitation et d'émission de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$

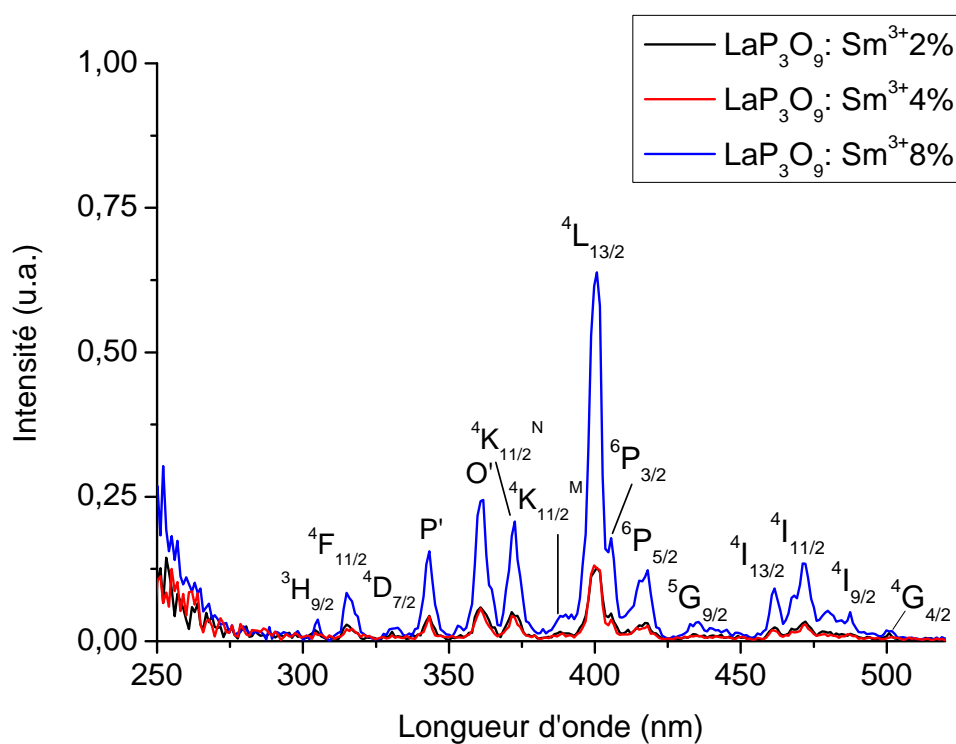


Figure B.1 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Sm}^{3+x}\%$ pour voir l'émission à 600 nm, filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm), $T = 300\text{K}$ & .

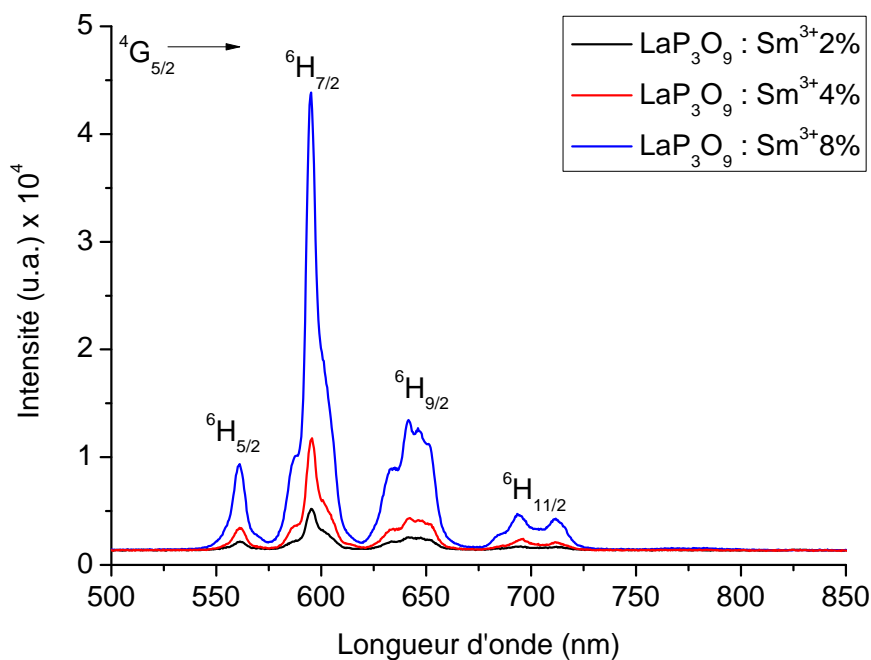


Figure B.2 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Sm}^{3+x}\%$ sous excitation dans le niveau $^4\text{L}_{13/2}$, filtre passe-haut ($\lambda \geq 540 \text{ nm}$), $T = 300\text{K}$ &.

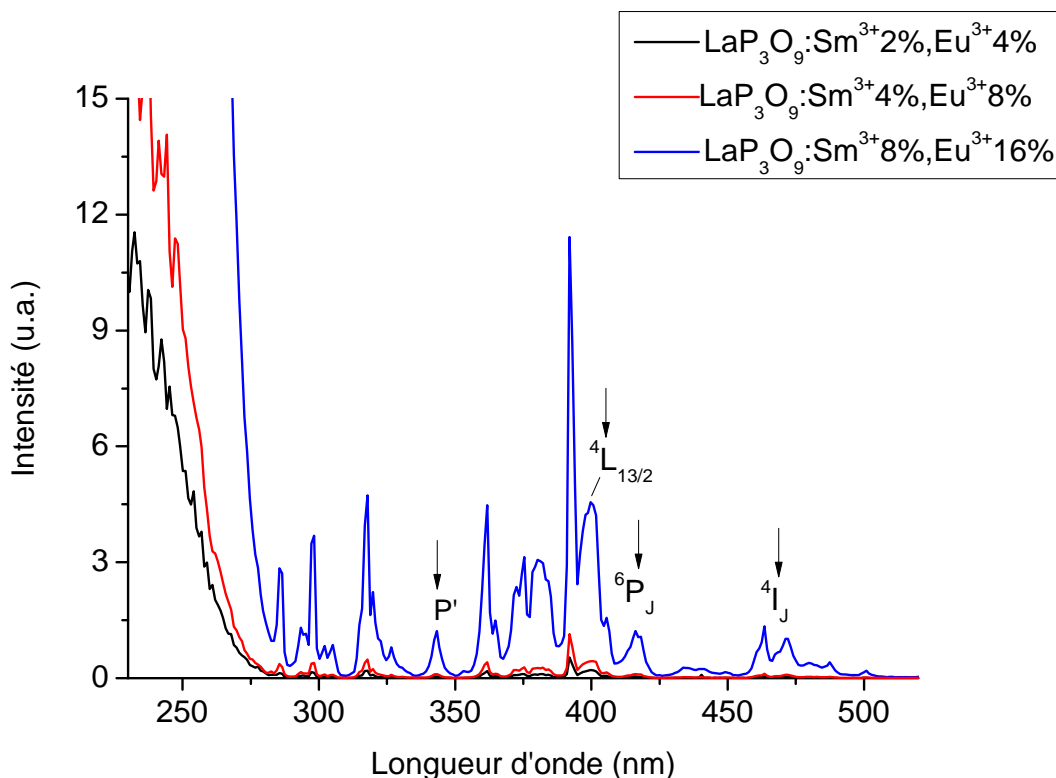


Figure B.3 : Spectre d'excitation de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Sm}^{3+x}\%$, $\text{Eu}^{3+2x}\%$ pour voir l'émission à 620 nm ($\text{Eu}^{3+} : ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), filtre passe-haut ($\lambda \geq 540 \text{ nm}$), $T = 300\text{K}$. Les flèches indiquent les niveaux d'énergie 4f de l'ion Sm^{3+} &.

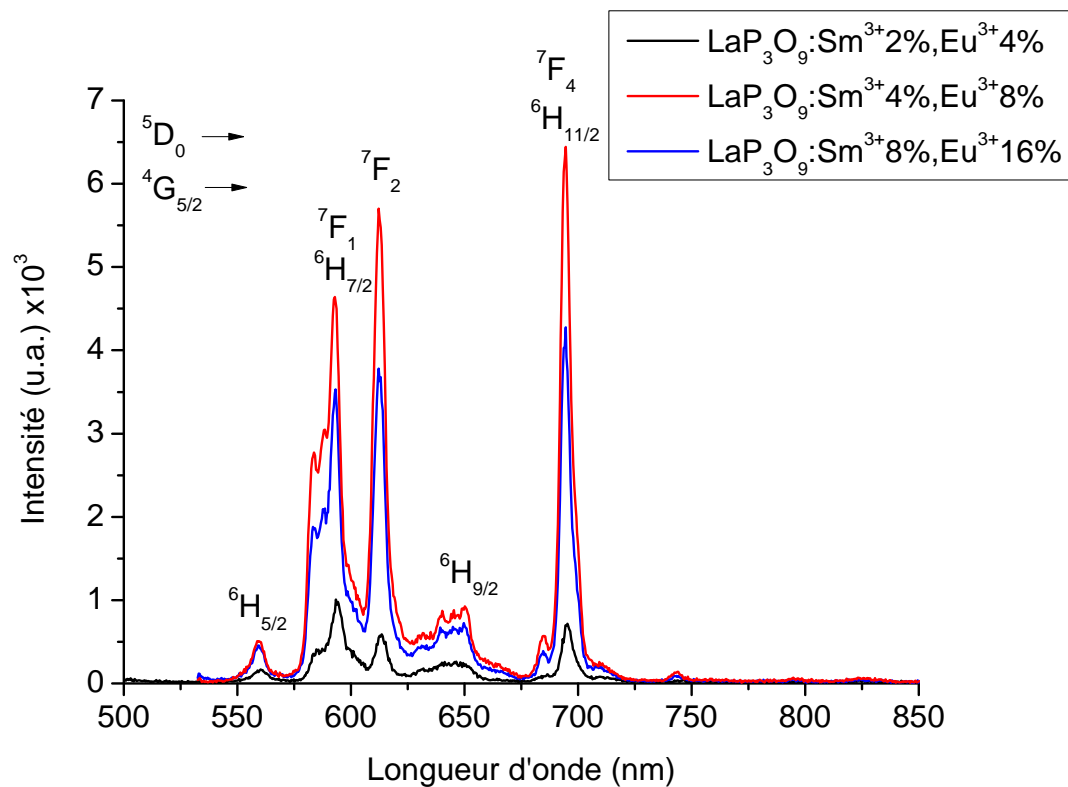


Figure B.4 : Spectre d'émission de $\text{LaP}_3\text{O}_9 : \text{Sm}^{3+x}\%, \text{Eu}^{3+2x}\%$ sous excitation à 470 nm (le niveau $^4\text{I}_{9/2}$), filtre passe-haut ($\lambda \geq 540$ nm), $T = 300\text{K}$ &.

& : L. Haddouche, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Algérie, 2017.

Spectroscopie UV-Vis des ions Sm^{3+} et Eu^{3+} dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$

Résumé :

Ce travail s'inscrit dans le cadre de recherche de nouveaux luminophores à rendement quantique supérieur à un pour l'éclairage et la visualisation. Il est consacré à l'étude des propriétés spectroscopiques dans l'UV-Vis de $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+} x \text{ mol}\%$, $\text{Eu}^{3+} 2x \text{ mol}\%$ ($x = 2, 4$ et 8). Les niveaux d'énergie 4f et la position de la BTC des ions dopants ont été indexés. Les émissions de ces ions Sm^{3+} et Eu^{3+} correspondantes aux transitions ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$) ont été observées dans l'orange-rouge et le rouge. La fluorescence de l'ion Sm^{3+} qui présente un quenching à $x > 4$ est plus intense à celle de l'ion Eu^{3+} qui est proportionnelle à la concentration. Il n'y a pas de quenching par concentration dans $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}x\%$, $\text{Eu}^{3+}2x\%$: Le transfert d'énergie $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ existe avec un taux de transfert η_T proportionnel à la concentration et des courtes durées de vie de l'état ${}^4\text{G}_{5/2}$.

Mots-Clés : Ultraphosphate de lanthane ; Sm^{3+} ; Eu^{3+} ; Excitation ; Emission ; Transfert d'énergie ; Quenching ; Durée de vie ; Taux de transfert.

UV-Vis Spectroscopy of Sm^{3+} and Eu^{3+} Ions Doped $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$

Abstract :

This work is part of the quest for new phosphors with a quantum yield greater than one for the lighting and the display. It is concerned with UV-Vis spectroscopy properties study of $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+} x \text{ mol}\%$, $\text{Eu}^{3+} 2x \text{ mol}\%$ ($x = 2, 4$ and 8). 4f energy levels and dopant ions CTB positions were indexed. The emission of these Sm^{3+} and Eu^{3+} ions corresponding to ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$) transitions, respectively, were observed in the orange-red and the red. In mono-doped matrices, Sm^{3+} fluorescence, which presents a quenching at $x > 4$ is more intense than that of Eu^{3+} which is proportional to concentration. There is no concentration quenching in $\text{LaP}_5\text{O}_{14} : \text{Sm}^{3+}x\%$, $\text{Eu}^{3+}2x\%$: $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer took place with energy transfer rate η_T proportional to concentration and short lifetimes of ${}^4\text{G}_{5/2}$ excited state.