



HAL
open science

Propriétés de fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2(\text{Y}, \text{Gd})\text{F}_5$: analyse des couplages Eu^{3+} - Eu^{3+} et des mécanismes de division de photons

Hayat Kharbache

► **To cite this version:**

Hayat Kharbache. Propriétés de fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2(\text{Y}, \text{Gd})\text{F}_5$: analyse des couplages Eu^{3+} - Eu^{3+} et des mécanismes de division de photons. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2008. Français. NNT : 2008CLF21834 . tel-00728845

HAL Id: tel-00728845

<https://theses.hal.science/tel-00728845>

Submitted on 6 Sep 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : D. U.1834

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 568

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie, Science des Matériaux

Par

Hayat KHARBACHE

Diplômée d'Etudes Approfondies de Chimie

Propriétés de fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2(\text{Y,Gd})\text{F}_5$:
Analyse des couplages Eu^{3+} - Eu^{3+} et des mécanismes
de division de photons.

Soutenue publiquement le 25 juin 2008, devant la commission d'examen :

Monsieur	Philippe BOUTINAUD	Professeur	Président
Monsieur	Przemek DEREN	Directeur de Recherche	Rapporteur
Monsieur	Olivier GUILLOT-NOËL	Chargé de Recherche	Rapporteur
Monsieur	Damien BOYER	Maître de Conférences	Examineur
Monsieur	Rachid MAHIOU	Directeur de Recherche	Directeur de thèse
Monsieur	Driss ZAKARIA	Professeur	Directeur de thèse

REMERCIEMENT

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe de recherche "Matériaux pour l'optique" du Laboratoire des Matériaux Inorganiques (UMR-CNRS 6002) à l'Université Blaise Pascal sous la direction de Monsieur Rachid MAHIOU, Directeur de Recherche au CNRS. Pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant de m'intégrer au sein de son équipe et pour son soutien, ses encouragements, ses conseils judicieux et ses compétences qui m'ont été très utiles pour accomplir ce travail, je lui exprime mes plus sincères remerciements.

Je tiens à remercier Monsieur Driss ZAKARIA, Professeur au Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux à la faculté des sciences d'El Jadida au Maroc avoir permis de collaborer avec son laboratoire et pour avoir examiné mon manuscrit.

Je remercie vivement Monsieur Przemek DEREN, Directeur de Recherche à l'Institut des Basses Températures et de Recherches Structurales (ILTSR) à Wroclaw en Pologne et Monsieur Olivier GUILLOT-NOËL, Chargé de Recherche CNRS au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Leurs observations m'ont été précieuses pour amender ce mémoire.

Je tiens tout particulièrement à exprimé ma profonde reconnaissance à Monsieur Philippe BOUTINAUD, Professeur à l'ENSCCF d'avoir accepté d'examiner ce travail et de présider ce jury de thèse. Je remercie vivement aussi Monsieur Damien BOYER, Maître de Conférences pour l'intérêt qu'il a porté à l'avancement de ce travail et pour sa participation à ce jury de thèse.

J'ai grand plaisir à remercier Monsieur Daniel AVIGNANT, Professeur à l'Université Blaise Pascal pour son avoir aide pour la partie cristallographique et pour sa grande disponibilité.

Je suis très reconnaissante de l'aide précieuse apportée par les techniciens du Laboratoire des Matériaux Inorganiques de l'Université Blaise Pascal, mes remerciements s'adressent particulièrement à Madame Nathalie CAPERAA, Mademoiselle Elodie PETIT, et Messieurs Sithan CHOU et Joël CELLIER.

Je tiens à saluer tous les membres, jeunes chercheurs et stagiaires du laboratoire des Matériaux Inorganiques et plus particulièrement mes compagnons de bureau, Elise, Sophie, Lynda, Latifa et Nicolas avec qui j'ai passé de bons moments.

Je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement à mes parents, ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

Sommaire

Introduction générale.....	9
Bibliographie.....	12
Chapitre I : Généralités sur les propriétés optiques des fluorures dopés par des ions de terres rares	13
Introduction.....	13
I. - Propriétés des fluorures dopés par des ions de terres rares	13
II. - Choix des ions lanthanidiques utilisés	15
II. - 1. - Choix de Eu^{3+}	15
II. - 2. - Choix de Gd^{3+}	17
Bibliographie.....	19
Chapitre II : Synthèse et caractérisation.....	23
I. - Rappel des caractéristiques cristallographiques et structurales des phases K_2LnF_5	23
II. - Synthèse des phases K_2LnF_5 pures et dopées ($\text{Ln} : \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$).....	29
III. - Spectroscopies vibrationnelles Infra-rouge et Raman	30
Bibliographie.....	40
Chapitre III : Propriétés de luminescence de $\text{K}_2\text{YF}_5 : \text{Eu}^{3+}$	43
Introduction.....	43
I. - Fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans K_2YF_5	43
I. - 1. - Emission de la fluorescence.....	43
I. - 2. - Excitation de la fluorescence.....	56
I. - 3. - Déclin de la fluorescence	70
II. - Attribution	82
Bibliographie.....	94
Chapitre IV : Fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans K_2GdF_5	100
Introduction.....	100
I. - Emission de la fluorescence	101
II. - Excitation de la fluorescence.....	106
Bibliographie.....	110
Conclusion générale	112
Chapitre V : Annexes	116
Annexe 1 : Généralités sur les propriétés optiques des ions de terres rares.....	116
I. - Transitions électroniques.....	116
I. - 1. - Transition radiative	116
I. - 2. - Transition non radiative	117
I. - 3. - Transfert d'énergie	118
II. - Paire d'ion	123
II. - 1. - Paire modèle.....	124
II. - 2. - Calcul d'énergie des états propres de la paire.....	124
II. - 3. - Symétrie de la paire	127
II. - 4. - Dynamique de la fluorescence de la paire	127
Bibliographie.....	129
Annexe 2 : Propriétés spectroscopiques de l'ion Eu^{3+}	130
I. - Cas du groupe de symétrie C_1	131
II. - Cas du groupe de symétrie C_{2v}	132
III. - Cas de groupe de la symétrie D_{2h}	135
Annexe 3 : Techniques expérimentales pour l'analyse structurale.....	140
I. - Diffraction de rayon X.....	140
II. - Spectroscopie Infrarouge.....	140

III. - Spectroscopie de diffusion Raman.....	141
Annexe 4 : Appareillage utilisé pour l'étude optique	143
I. - Mise en place des échantillons	143
II. - Dispositif expérimental avec le laser YAG à colorant.....	143
III. - Dispositif expérimental avec la lampe à Xénon	145
IV. - Dispositif permettant l'étude VUV.....	146
Chapitre VI : Valorisation des compétences	154
Introduction	154
I. - Cadre général et enjeux de la thèse	154
I. - 1. - Présentation succincte de sujet de thèse.....	154
I. - 2. - Ma thèse dans son contexte.....	155
I. - 3. - Moi dans ce contexte.....	156
II. - Déroulement, gestion et coût du projet	157
II. - 1. - Préparation et cadrage du projet	157
II. - 2. - Conduite du projet.....	157
II. - 3. - Evaluation et prise en charge du coût du projet.....	157
III. - Compétences, savoir faire, qualités professionnelles et personnelles.....	159
III. - 1. - Compétences scientifiques et techniques	159
III. - 2. - Compétences professionnelles et méthodologiques	159
III. - 3. - Compétences personnelles.....	160
IV. - Résultat, impact de la thèse	161
Conclusion.....	161

Introduction

Introduction générale

La recherche et le développement de composés luminescents sont d'un intérêt pratique évident, puisqu'ils peuvent conduire à de nombreuses applications, notamment dans le domaine des luminophores pour l'éclairage, la visualisation ou le marquage, les matériaux pour application laser ou des scintillateurs pour les écrans radiologiques.

De nombreuses études ont été et sont encore consacrées aux systèmes émettant fortement dans le visible sous des excitations UV, VUV voire IR ou plus énergétiques comme les rayonnements X, γ ... Cet engouement a été fortement suscité par l'apparition de nouveaux dispositifs technologiques comme les écrans de grande dimension pour l'affichage ou la diffusion de l'information, les sources d'éclairage à économie d'énergie respectueuses de l'environnement ou les supports numérisables pour l'imagerie médicale susceptibles de remplacer à terme les films radiologiques par exemple ou les marqueurs fluorescents. Les applications récentes les plus spectaculaires comme les lampes fluorescentes compactes, les écrans à excitation plasma, la microtomographie numérique ou l'avènement des marqueurs à conversion infrarouge notamment pour les documents administratifs ou les billets de banque en sont les principales manifestations.

Pratiquement, un luminophore est constitué d'une matrice hôte (réseau d'accueil) et d'un centre actif émetteur de lumière qui intervient dans le réseau comme dopant ou constituant. Ce centre optiquement actif est généralement un cation. Porté dans un état excité, sous l'effet d'un apport d'énergie extérieur, le cation réintègre son état fondamental avec le plus souvent émission de lumière. Pour les ions trivalents des terres rares de structure électronique $4f^n$, les spectres de ces émissions se présentent sous la forme de raies caractéristiques de transitions entre états électroniques purs.

Dès que l'on se préoccupe d'une application, un paramètre important réside dans l'optimisation de la fluorescence de l'ion avec comme considération la bonne connaissance de la structure de la matrice hôte. L'accroissement du rendement des émissions de lumière passe souvent par l'augmentation de la concentration en ions actifs ou de la puissance de pompage externe. Dans les deux cas, très vite l'énergie absorbée par le système n'est plus entièrement

restituée par les ions absorbants dans la gamme spectrale désirée, mais se trouve transférée sur d'autres ions identiques ou non à partir desquels une portion de l'énergie peut être, réémise radiativement avec un décalage spectral, ou non réémise de façon radiative. Ces centres activés peuvent être, des impuretés ou des ions intrinsèques, agissant comme des pièges Stokes (à réponse spectrale de longueur d'onde plus grande que celle de la source excitatrice) ou anti-Stokes (à réponse spectrale de longueur d'onde plus courte que celle de la source excitatrice). Même avec des concentrations très faibles, ces centres peuvent fortement conditionner les propriétés optiques caractéristiques d'un matériau.

L'étape principale après la caractérisation du matériau est l'identification précise des centres émetteurs de lumière corrélativement avec leur environnement structural. La cartographie des niveaux électroniques et des canaux de transfert et de désexcitation qui en résulte est primordiale pour la compréhension des mécanismes d'émission de lumière.

L'utilisation de lasers spectralement fins rend possible l'excitation d'un centre optiquement actif, même en faible concentration. On peut ainsi mettre en évidence la présence de traces d'impuretés ainsi que la multiplicité et l'environnement des sites cristallographiques occupés dans la matrice.

Du fait de leur important rendement quantique de fluorescence et de leur forte stabilité chimique, les fluorures activés par des ions de terres rares représentent un bon exemple d'étude permettant à la fois d'appréhender les relations luminescence – structure, les mécanismes d'émission de lumière et les potentialités d'application dans des dispositifs nécessitant des excitations à haute énergie (VUV, X, ...), comme la génération de luminophores quantiques ou la dosimétrie.

Ce travail de recherche est consacré à l'étude des propriétés spectroscopiques de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2(\text{Y}, \text{Gd})\text{F}_5$. Le choix de ce matériau a été dicté par le fait qu'il présente, des émissions Stokes intenses lorsqu'il est activé par des ions de terres rares et des caractéristiques structurales particulières. Les composés K_2LnF_5 présentent pour toute la série $\text{Nd} \rightarrow \text{Lu}$ une structure à caractère unidimensionnel. Nous avons dans certaines parties de ce mémoire fait appel pour comparaison aux propriétés spectrales de Eu^{3+} dans $\text{Na}(\text{Y}, \text{Gd})\text{F}_4$ hexagonale. Nous nous sommes appuyés pour cela sur le fait que dans les deux

matériaux, les distances Eu-Eu sont identiques et que dans Na(Y,Gd)F_4 , l'ion Eu^{3+} est distribué sur trois sites cristallographiques avec des taux d'occupation différents.

Ce sont des points que nous considérerons lors de la discussion des résultats de luminescence.

En effet, au lieu de céder à la tentation de réaliser un catalogue des propriétés de chaque matériau, nous avons davantage privilégié l'aspect comparatif en mettant en évidence les caractéristiques principales pouvant être discutées.

Après un rappel général des propriétés structurales des deux matériaux ainsi que la méthode de préparation utilisée (chapitre II), une étude détaillée des propriétés spectroscopiques de l'ion Eu^{3+} est présentée dans le troisième chapitre. Volontairement, les propriétés de $\text{K}_2\text{YF}_5 : \text{Eu}^{3+}$ ont été en premier lieu explicitées car la structure ne contient qu'un site cristallographique. La topologie de distribution de dopage induite par le caractère unidimensionnel de la structure se traduit par l'apparition à basse température de raies satellites au voisinage des raies principales d'excitation ou des modifications dans les cinétiques de fluorescence comme cela a été observé par exemple dans K_2GdF_5 [1], $\text{K}_2\text{YF}_5 : \text{Tb}^{3+}$ [2] ou $\text{K}_2\text{YF}_5 : \text{Pr}^{3+}$ [3]. L'origine des ces structures fait cependant l'objet de controverse. En effet dans les systèmes dilués la formation de paires ou d'agrégats par couplage électronique (multipolaire ou échange) est souvent invoquée pour expliquer l'apparition de ces structures alors que les systèmes plus concentrés voir stœchiométriques, c'est plutôt la présence de sites inéquivalents induits par la présence de défauts ou d'impuretés dans le voisinage des sites qui est privilégiée.

Nous verrons que les résultats obtenus pour le composé stœchiométrique K_2EuF_5 ne vont pas forcément dans ce sens avec le contrepoint de $\text{NaYF}_4 : \text{Eu}^{3+}$ pour lequel des raies satellites ont été identifiées [4] mais dont l'origine a parfaitement été expliquée. Les propriétés spectrales et la dynamique de fluorescence de K_2EuF_5 seront discutées dans le cadre de quelques modèles physiques macroscopiques explicites de transfert d'énergie.

Enfin une partie de l'étude est consacrée aux propriétés d'émission de lumière de l'ion Eu^{3+} dans K_2GdF_5 sous excitation dans le domaine VUV-UV. Les canaux de désexcitation, cascade et division de photons impliquant les différents niveaux électroniques

de Gd^{3+} et Eu^{3+} sont identifiés et l'efficacité des mécanismes évaluée. L'ensemble de ces résultats est consigné dans le chapitre IV de ce manuscrit.

Bibliographie

- [¹] R. Mahiou, J. Metin, M.T. Fournier, J.C. Cousseins, B. Jacquier, J. Lumin., **43** (1989) 51.
- [²] P. Boutinaud, R. Mahiou, J.C. Cousseins, J. Lumin., **72-74** (1997) 318-320.
- [³] N. Martin, R. Mahiou, P. Boutinaud, J.C. Cousseins, J. Alloys Comp., **323-324** (2001) 303.
- [⁴] D. Zakaria, M.T. Fournier, R. Mahiou, J.C. Cousseins, J. Alloys Comp., **188** (1992), 250.

Chapitre I :

Généralités sur les propriétés optiques des fluorures dopés par des ions de terres rares

Chapitre I : Généralités sur les propriétés optiques des fluorures dopés par des ions de terres rares

Introduction

Avant d'aborder les descriptions structurales des matériaux étudiés nous présentons ci-dessous quelques propriétés des fluorures et les principales caractéristiques des ions Eu^{3+} et Gd^{3+} .

I. - Propriétés des fluorures dopés par des ions de terres rares

Les fluorures ont des caractéristiques spécifiques qui leur permettent d'avoir des propriétés luminescentes particulières :

- une large bande interdite qui rend l'émission à partir des niveaux d'énergie élevés possible, par exemple pour Tm^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} une émission permise $5d \rightarrow 4f$ a été observée dans divers fluorures autour de 170 nm dans le VUV [¹⁻²]. La large bande interdite permet à certains cristaux comme par exemple BaF_2 d'avoir des propriétés de scintillation. Elle est nécessaire pour éviter la réabsorption de l'émission ultraviolette $2p(\text{F}) \rightarrow 5p(\text{Ba})$ produite quand on a des trous formés dans les niveaux de cœur $5p$ (Ba) sous rayonnement X ou γ [³].

- Un effet néphélauxétique faible et une force de champ cristallin modérée. En raison de son électronégativité très élevée, le fluor est un élément qui induit le plus faible effet néphélauxétique (abaissement des niveaux d'énergie par comparaison avec leurs positions dans l'ion libre à cause d'une diminution des répulsions électroniques due à un accroissement de la covalence). Le champ cristallin dans les fluorures est inférieur à celui présent dans les oxydes, mais plus fort que dans d'autres halogénures.

Dans les oxydes, l'effet néphélauxétique et l'éclatement par l'effet du champ cristallin déplacent fortement la position des niveaux formés à partir des orbitales externes. Dans les fluorures la plus haute énergie du premier niveau $5d$ des ions lanthanides permet l'existence d'émissions de raie à partir des niveaux $4f$ usuellement situés dans les bandes $5d$. Donc dans ces fluorures avec des nombres de coordination élevés tels que dans BaLiF_3 , BaY_2F_8 , BaSiF_6 ,

la substitution du baryum par Eu^{2+} donne lieu à une émission à partir du premier niveau excité $4f^7$ (${}^6P_{7/2}$) au lieu de la transition de bande habituelle $5d \rightarrow 4f$ [4]. De façon similaire, dans LaF_3 , YF_3 et $\alpha\text{-NaYF}_4$ l'excitation dans les états $5d$ de Pr^{3+} mène à peupler le niveau supérieur $4f^2$ (1S_0) situé à 46700 cm^{-1} (214 nm) [5]. YF_3 : Pr présente une luminescence particulière dans le visible à partir de ce niveau avec un rendement quantique qui dépasse 1 une émission à deux photons se produit par un processus en cascade (${}^1S_0 \rightarrow {}^1I_6$ suivie après une transition non radiative sur 3P_0 par une transition ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_j, {}^3F_j$) [6].

- Des temps de vie des niveaux excités des configurations nd^N et $4f^N$ longs : les transitions dipolaires électriques sont permises lorsque les orbitales des états initiaux et finaux ont des parités opposées ($\Delta l = 1 ; 3$ (l : moment orbital angulaire quantique)) et si le moment de spin reste inchangé ($\Delta S=0$). Cependant, les transitions de parités interdites peuvent se produire en raison du mélange entre les états de parités opposées. De part le caractère ionique des liaisons constituées par le fluor, les probabilités de transitions $nd \rightarrow nd$ pour les éléments de transition et de transitions $4f \rightarrow 4f$ pour les ions lanthanidiques sont plus faibles que dans les oxydes. Ceci a comme conséquence des propriétés d'absorption plus faibles et des temps de vie plus longs des états excités ($\tau = 1/p^{\text{rad}}$; p^{rad} : somme des taux de désexcitation des transitions radiatives issues d'un même état excité). Le temps de vie de l'état ${}^4F_{3/2}$ de Nd^{3+} à partir duquel a lieu l'émission laser à $1,06 \mu\text{m}$ s'élève à $700 \mu\text{s}$ dans LaF_3 , alors qu'il est de l'ordre de $260 \mu\text{s}$ dans Y_2O_3 , $220 \mu\text{s}$ dans LaCl_3 et $60 \mu\text{s}$ dans $\gamma\text{-LaS}_3$. Les temps longs de déclin sont favorables à des processus d'"up-conversion" (conversion anti-Stokes) qui sont responsables par exemple de la conversion infrarouge/visible.

- De faibles énergies de phonons : la stabilité thermique de la luminescence dépend de l'énergie du niveau émetteur, du changement de la distance d'équilibre cation-anion induite par la transition électronique et des énergies de phonons [7-8]. Dans les fluorures les énergies de phonon sont inférieures à celles observés dans les oxydes et plus élevées que dans d'autres halogénures. Typiquement pour la plupart des réseaux hôtes, les énergies de phonons les plus élevées se situent dans le domaine de 400 à 500 cm^{-1} (CaF_2 : 465 cm^{-1} LiYF_4 : 490 cm^{-1}). Les énergies de phonons relativement faibles dans les fluorures sont favorables à une meilleure stabilité. L'extinction de l'émission $5d \rightarrow 4f$ de Ce^{3+} dans LiYF_4 ($\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$) commence seulement à environ 900 K [9].

La probabilité des transitions non-radiatives entre les niveaux 4f des ions lanthanides (transitions multi-phonons) diminue avec l'augmentation du gap avec le prochain niveau d'énergie inférieure et avec la diminution des énergies de phonons. Typiquement la probabilité pour un déclin non-radiatif devient négligeable quand l'énergie du gap dépasse 4 à 5 fois les énergies de phonons les plus élevées de la matrice hôte [10]. En raison de la faible énergie de phonons et du faible éclatement par le champ cristallin des niveaux J dans les fluorures pour les ions Ln^{3+} avec des niveaux étroitement espacés tels que dans Ho^{3+} et Er^{3+} , cette condition est remplie pour différents niveaux qui dans les oxydes ont un déclin principalement non-radiatif. C'est le cas du niveau émetteur dans le vert $^4\text{S}_{3/2}$ de Er^{3+} qui est séparé du prochain niveau le plus bas par 3000 cm^{-1} [11]. Les rendements les plus élevés pour la conversion du rayonnement infrarouge en lumière visible (up-conversion) ont été obtenus pour YF_3 et NaYF_4 dopés avec Yb^{3+} et Er^{3+} [12-13]: l'énergie des deux photons IR ($\lambda = 970 \text{ nm}$) absorbés par l'ytterbium est transférée à un ion erbium qui est excité dans les états $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$.

II. - Choix des ions lanthanidiques utilisés

II. - 1. - Choix de Eu^{3+}

Un ion porté dans un état excité, sous l'effet d'un apport d'énergie extérieur réintègre son état fondamental avec le plus souvent émission de lumière. Dans le cas des ions de terres rares trivalents de structure électronique $4f^n$ les spectres de ces émissions se présentent sous la forme de raies caractéristiques de transitions entre états électroniques purs. Dans le cas des fluorures, ces raies sont particulièrement fines du fait des faibles élargissements induits par les vibrations du réseau cristallin.

Parmi ces différents ions, l'ion Eu^{3+} qui présente généralement une intense fluorescence rouge correspondant à la transition d'émission $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ située à 620 nm environ est souvent utilisé comme centre actif dans les luminophores rouges dans de nombreuses applications industrielles. 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 ponctuelle dans de nombreux matériaux et plus spécialement dans ceux qui contiennent des cations terres rares dont les rayons ioniques sont voisins de celui d' Eu^{3+} . L'utilisation d'une sonde ponctuelle en luminescence permet de déterminer la symétrie d'un site cristallographique donné et constitue en ce sens une méthode d'analyse structurale plus fine que la diffraction des rayons X. Elle permet bien évidemment de confirmer la symétrie

locale mais elle peut aussi mettre en évidence une faible distorsion du site, indécélable par les méthodes radiocristallographiques qui sont des méthodes globales.

Une méthode très simple permet de connaître le nombre de sites occupés par l'activateur : la raie correspondant à la transition entre deux niveaux pour lesquels $J = 0$ ne peut être décomposée par l'effet du champ cristallin. Généralement, si pour deux niveaux de ce type on observe n raies, n sera le nombre de sites occupés par l'activateur.

En principe, les transitions à partir ou vers les niveaux d'énergie f sont possibles pour l'ion Eu^{3+} et dépendent de la structure cristalline et plus particulièrement de la symétrie du site occupé par Eu^{3+} . La Figure I. 1 présente la position globale des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} dans LaF_3 [14].

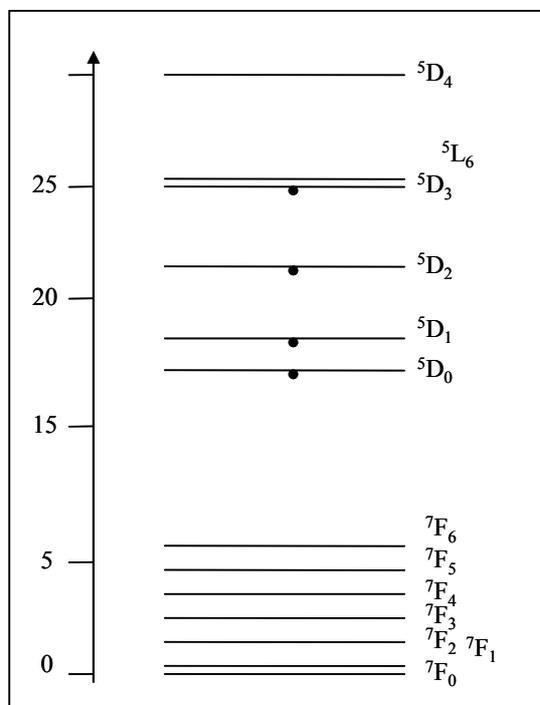


Figure I. 1: Niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} dans LaF_3 [14]

Par conséquent, avec un choix de matrice approprié on peut contrôler la couleur de l'émission d' Eu^{3+} avec toutefois un domaine restreint entre le jaune et le rouge. En effet, une émission orange peut être observée si la transition la plus intense est ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ce qui n'est possible que si l'ion Eu^{3+} est dans un site centro-symétrique. Pour un site non centro-symétrique, c'est l'émission rouge généralement qui domine (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). Le Tableau I. 1 présente la nature des principales transitions de l'ion Eu^{3+} .

La couleur globale de l'émission dépendra du rapport d'intensité entre ces différentes transitions et par conséquent donc de la symétrie du site de la terre rare et de sa concentration.

Tableau I. 1: Caractéristiques de quelques transitions principales observées pour Eu^{3+} .

Transitions	Nature	ΔJ	Couleur	Symétrie du site
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	Dipolaire Magnétique	1	Verte	Centro-symétrique
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	Dipolaire Electrique	0	Jaune	C_s, C_n, C_{nv}
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	Dipolaire Magnétique	1	Orange	Centro-symétrique
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	Dipolaire Electrique	2	Rouge	Non Centro-symétrique
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	Dipolaire Electrique	4	Rouge-proche IR	Non Centro-symétrique

II. - 2. - Choix de Gd^{3+}

L'ion gadolinium Gd^{3+} est connu comme étant un sensibilisateur et un bon relais pour augmenter le rendement lumineux, et avec sa configuration électronique de couche $4f^7$ à moitié remplie, il occupe une position particulière dans le groupe des ions terres rares. Aucune transition d'absorption ou de fluorescence n'est observable dans le visible et l'infrarouge. Les termes de l'ion libre ${}^8\text{S}$ et ${}^6\text{P}$ sont décomposés par le couplage spin-orbite en des multiplets caractérisés par un moment angulaire J . bien que le couplage Russel-Saunders (\vec{L}, \vec{S}) ne soit plus strict, les premiers états de la configuration ont bien un caractère ${}^8\text{S}$ et ${}^6\text{P}$ [15].

Ainsi, au premier ordre il n'y aura pas de décomposition du niveau fondamental ${}^8\text{S}$ par l'action d'un champ cristallin. Des études de résonance paramagnétique électronique (RPE) de $\text{LaF}_3:\text{Gd}^{3+}$ [16] ont montré, néanmoins, que la levée de dégénérescence du terme fondamental s'étendait sur un domaine d'énergie de l'ordre de 0,1 à 0,3 cm^{-1} .

Les premiers niveaux émetteurs sont les niveaux ${}^6\text{P}_{7/2}$ et ${}^6\text{P}_{5/2}$ situés respectivement à environ 32000 et 32800 cm^{-1} . Dans certains matériaux [17] des fluorescences très intenses

peuvent aussi être observées à partir des niveaux supérieurs ${}^6I_{7/2}$, ${}^6D_{9/2}$ et même ${}^6G_{7/2}$ situés respectivement à 36000 cm^{-1} , 39800 cm^{-1} et 49200 cm^{-1} environ.

Sur la Figure I. 2, nous avons représenté les positions globales des niveaux d'énergie de l'ion Gd^{3+} dans LaF_3 [14]

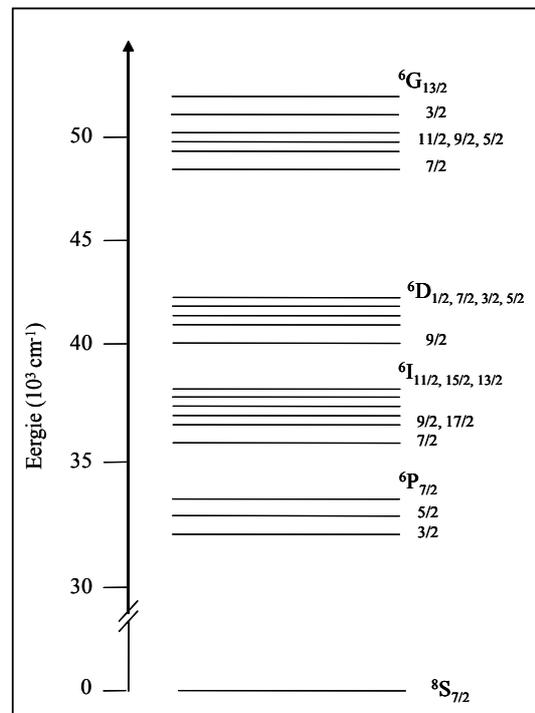


Figure I. 2 : Niveaux d'énergie de l'ion Gd^{3+} dans LaF_3 [14]

Bibliographie

- [¹] K.H. Yang, J. A. De Luca, Appl. Phys. Lett., **29** (1976) 499.
- [²] J. Becker, J.Y. Gesland, N.Y. Kirikova, J.C. Krupa, V.N. Makhov, M. Runne, M. Queffellec, T.V. Uvarova, G. Zimmerer, J. Lumin., **78** (1998) 91.
- [³] C.W. Van Eijk, J. Lumin., **60-61** (1994) 936.
- [⁴] C. Fouassier, B. Latourrette, J. Portier, P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., **11** (1976) 933.
- [⁵] W.A. Hargreaves, J. Phys. : Condens. Matter., **4** (1992) 6141.
- [⁶] W.W. Piper, J.A. De Luca, F.S. Ham, J. Lumin., **8** (1974) 344.
- [⁷] C.W. Struck, W.H. Fonger, J. Lumin., **10** (1975) 1.
- [⁸] K.C. Bleijenberg, G. Blasse, J. Solid State Chem., **28** (1979) 303.
- [⁹] L.J. Lyu, D.S. Hamilton, J. Lumin., **48-49** (1991) 251.
- [¹⁰] G. Blasse, Mater. Chem. Phys., **16** (1987) 201.
- [¹¹] M.J. Weber, Phys. Rev., **157** (1967) 262.
- [¹²] F. Auzel, D. Pecile, J. Lumin., **8** (1973) 32.
- [¹³] A. Bril, J.L. Sommerdijk, A.W. de Jager, J. Electrochem. Soc., **122** (1975) 660.
- [¹⁴] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak and R. S. Rana, A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF₃ (Argonne National Laboratory, Argonne Illinois), (1988).
- [¹⁵] B. G. Wybourne, Phys. Rev., **148** (1966) 317.
- [¹⁶] G.H. Dieke dans "Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals " éd. par H. M. Crosswhite et H. Crosswhite (Wiley-Interscience, New-York), (1968) 250.
- [¹⁷] R. Mahiou, J. Metin, J.C. Cousseins, J. Lumin., **45** (1999) 363.

Chapitre II :
Synthèse et caractérisation
des phases K_2LnF_5
($Ln = Eu, Gd, Y$)

Chapitre II : Synthèse et caractérisation

I. - Rappel des caractéristiques cristallographiques et structurales des phases K_2LnF_5

Si les premiers travaux relatifs aux composés K_2LnF_5 furent initiés semble-il dans les années 70 par des chercheurs russes, l'existence formelle de composés correspondant à cette stoechiométrie $2KF+1LnF_3$ ne fut définitivement établie qu'avec la publication de la structure du fluorure K_2SmF_5 en 1973, structure établie à partir des données de la diffraction X sur monocristal [1]. A peu près simultanément A. Cousson effectua une recherche systématique des fluorures de formule K_2LnF_5 [2] et conclut à l'existence de tels composés pour $Ln = Pr \rightarrow Yb$, l'étude du composé au lutécium n'ayant pas été faite en raison du coût trop élevé du trifluorure de départ LuF_3 . Cette investigation lui permit de constater que les diffractogrammes X des composés K_2PrF_5 et K_2NdF_5 étaient fondamentalement différents de ceux des autres représentants de cette famille, tous isotypes de K_2SmF_5 . Ce résultat fut confirmé quelques années plus tard par J. Metin et ses collaborateurs [3] qui montrèrent que le composé K_2NdF_5 est en fait dimorphe avec une variété basse température α de type K_2SmF_5 et une forme haute température β de type K_2PrF_5 non encore caractérisée sur le plan structural à ce jour. La transition entre les deux variétés polymorphiques α et β se situe aux environs de $578^\circ C$.

En 1982, N.V. Podberezskaya et ses collaborateurs [4] affinèrent la structure du fluorure K_2ErF_5 à partir des données de la diffraction X sur monocristal, dans le groupe d'espace non conventionnel $Pc2_1n$, confirmant ainsi l'isotypie de ce fluorure avec l'archétype K_2SmF_5 . Un an plus tard, Yu.A. Kharitonov et ses collaborateurs déterminèrent la structure du composé K_2YF_5 [5] à partir des données de la diffraction neutronique sur monocristal et affinèrent celle-ci dans le groupe non centrosymétrique $Pna2_1$. Ils confirmèrent ainsi l'isotypie de K_2YF_5 avec K_2SmF_5 et par voie de conséquence la validité de la structure de l'archétype mais aussi l'analogie de comportement cristallographique de l'yttrium avec les terres rares en milieu fluoré déjà établie [6].

Enfin en 1985, K. Güde et C. Hebecker [7] confirmèrent les résultats de J. Metin [2] en synthétisant tous les membres de cette famille de fluorures K_2LnF_5 , hormis le composé au lutécium et affinèrent la structure du composé K_2GdF_5 dans le groupe centrosymétrique $Pnam \equiv D_{16}^{2h}$ ($n^\circ 62$), à partir des données de la diffraction X sur monocristal. En fait après

avoir établi par une étude en chambre de Weissenberg que les conditions d'existence des plans $h0l$ ($h = 2n$) et $0kl$ ($k + l = 2n$) étaient compatibles avec les groupes spatiaux Pnam (n°62) et Pna2₁ (n°33), ces auteurs affinèrent la structure cristalline dans le groupe centrosymétrique jusqu'à un facteur de reliabilité pondéré $R_w = 0,077$ en introduisant les paramètres de déplacement thermique anisotrope pour tous les atomes. Dès lors ils ne jugèrent pas utile de tester l'hypothèse non-centrosymétrique.

Le Tableau II. 1 récapitule les caractéristiques cristallographiques de ces phases K₂LnF₅ proposées par ces auteurs. Ces données seront analysées et commentées après l'examen de la structure cristalline de l'archétype K₂YF₅.

Tableau II. 1 : Caractéristiques cristallographiques des phases K₂LnF₅ (Ln = Pr → Yb)

Phases	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	Z
K ₂ PrF ₅ (hex.)	6,454(3)	-	3,807(3)	137,33	1
K ₂ NdF ₅ (hex.)	6,453(1)	-	3,807(1)	137,29	1
K ₂ NdF ₅ (orth.)	10,837(2)	6,648(1)	7,537(1)	543,00	4
K ₂ SmF ₅ (orth.)	10,814(4)	6,645(2)	7,453(2)	535,56	4
K ₂ EuF ₅ (orth.)	10,818(6)	6,630(3)	7,420(4)	532,19	4
K ₂ GdF ₅ (orth.)	10,814(4)	6,623(1)	7,389(3)	529,21	4
K ₂ TbF ₅ (orth.)	10,789(9)	6,612(6)	7,361(7)	525,11	4
K ₂ DyF ₅ (orth.)	10,808(4)	6,602(3)	7,315(5)	521,96	4
K ₂ HoF ₅ (orth.)	10,791(1)	6,600(1)	7,279(2)	518,41	4
K ₂ ErF ₅ (orth.)	10,796(3)	6,588(1)	7,254(1)	515,93	4
K ₂ TmF ₅ (orth.)	10,775(1)	6,589(1)	7,231(3)	513,37	4
K ₂ YbF ₅ (orth.)	10,750(5)	6,564(2)	7,194(4)	507,63	4

Le Tableau II. 2 reproduit les valeurs des coordonnées atomiques obtenues par Yu.A. Kharitonov et ses collaborateurs [5] dans le groupe d'espace Pna2₁.

Tableau II. 2 : Coordonnées atomiques pour le composé K_2YF_5 d'après Y.A. Kharitonov [5]

Atomes	Sites	x	y	z
Y	4a	0,4970(2)	0,4342(2)	0*
K (1)	4a	0,1687(4)	0,4687(5)	0,7465(5)
K (2)	4a	0,1722(4)	0,4562(4)	0,2559(3)
F (1)	4a	0,488(2)	0,104(1)	-0,007(1)
F (2)	4a	0,193(1)	0,160(1)	0,016(1)
F (3)	4a	0,169(1)	0,123(2)	0,514(1)
F (4)	4a	0,438(1)	0,343(1)	0,709(1)
F (5)	4a	0,418(2)	0,359(1)	0,282(1)

* Coordonnée fixée arbitrairement à 0 pour bloquer l'origine.

Dans cette structure les ions Y^{3+} sont heptacoordinés par les ions fluors F^- sous la forme d'un prisme droit à base triangulaire monocapé (Figure II. 1). Les atomes F(4), F(2) et F(5) d'une part et F(5), F(1) et F(4) d'autre part forment les faces triangulaires du prisme droit et l'atome F(3) constitue le sommet capant la face rectangulaire F(4) F(5) F(4) F(5)

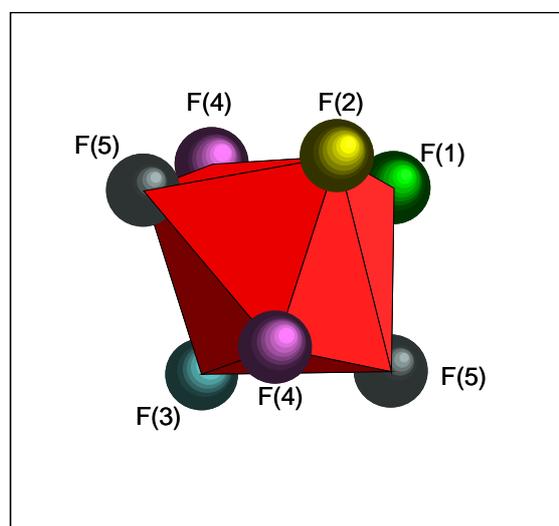
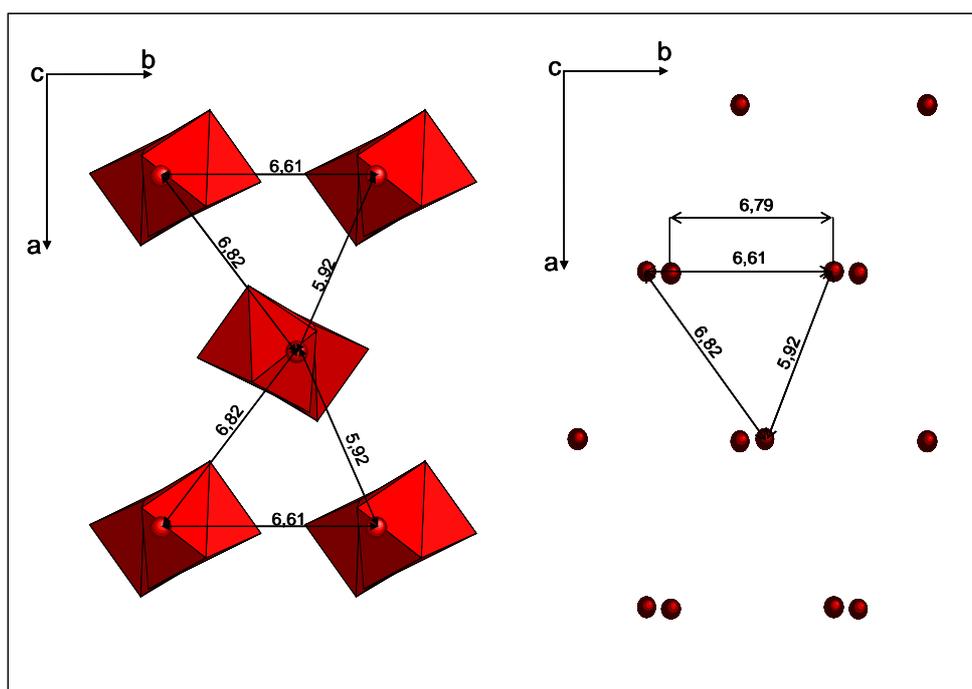


Figure II. 1 : Polyèdre $(YF_7)^{4-}$ dans K_2YF_5

Ces polyèdres $(YF_7)^{4-}$ s'enchaînent par mise en commun d'arêtes F(4)-F(5) pour former des chaînes infinies $(YF_7)^{4-}$ parallèles à la direction cristallographique [001] et disposées les unes par rapport aux autres selon un empilement pseudo hexagonal avec des distances inter-chaînes variant de 5,92 Å à 6,82 Å (Figure II. 2).

**Figure II. 2** : Projection partielle de la structure K_2YF_5 suivant [001] montrant l'empilement pseudo hexagonal des chaînes infinies $(YF_7)^{4-}$

Dans ces chaînes deux arêtes consécutives F(4)-F(5) font entre elles des angles de $23^{\circ}92'$ et impliquent des distances de contact F(4)-F(5) égales à 2,56 Å. Au sein de ces chaînes les angles formés par 3 atomes d'yttrium successifs sont égaux à 153° (Figure II.3) et les distances entre ces atomes sont toutes égales à 3,73 Å. Ces chaînes sont reliées entre elles par les ions K^+ en coordinence 9. La figure II.4 représente les projections de la structure complète sur les plans xOy et xOz.

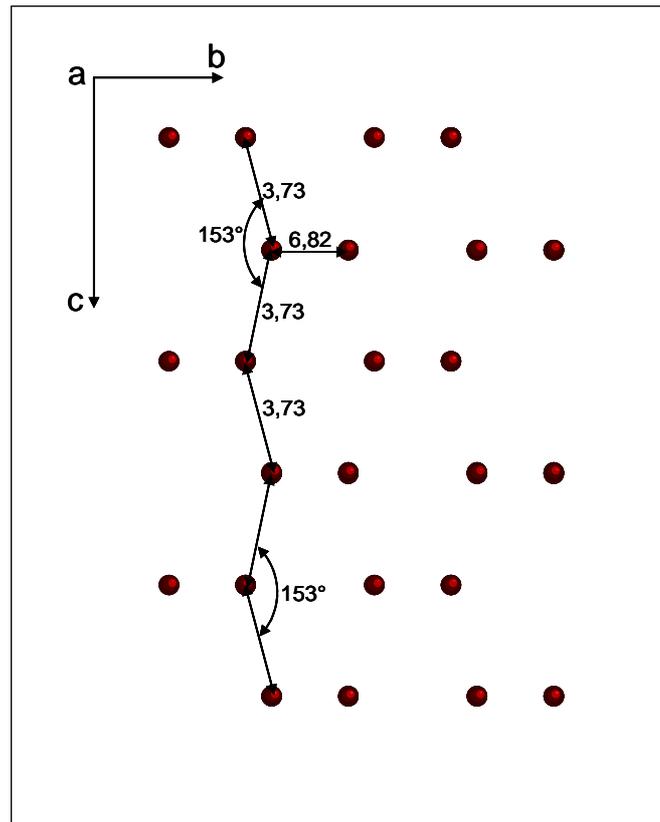


Figure II. 3 : Vue partielle du réseau des ions Y^{3+} formant des chaînes plissées suivant $[001]$

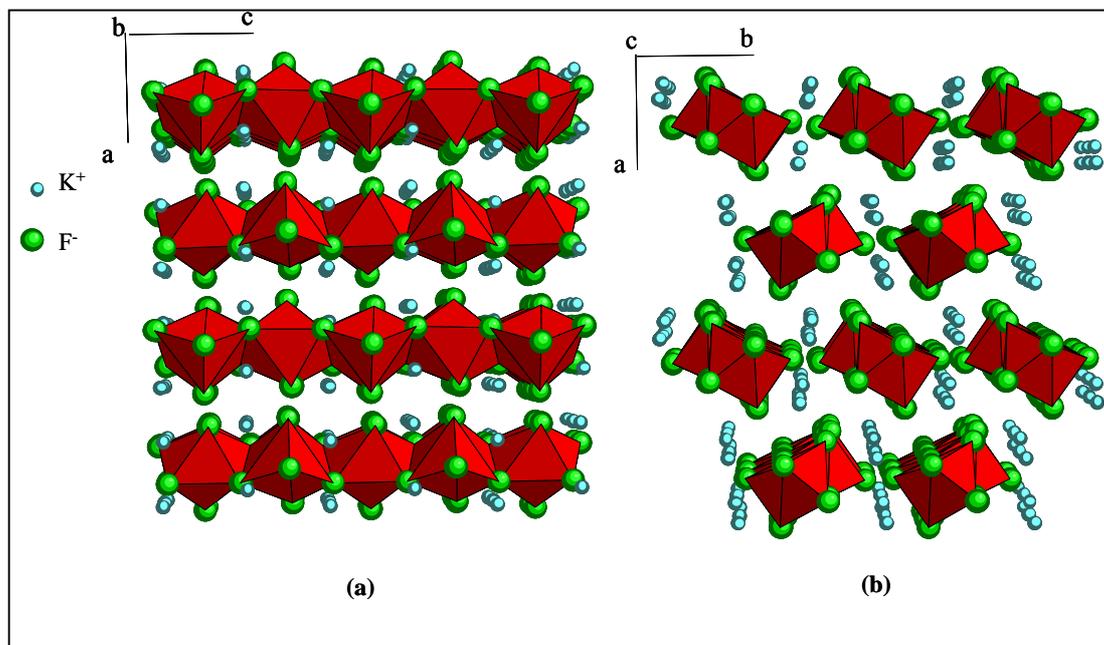


Figure II. 4 : Projections de la structure K_2YF_5 sur les plans xOz (a) et xOy (b)

Après cette brève description de la structure cristalline de l'archétype K_2YF_5 nous pouvons revenir à présent sur les données cristallographiques du tableau II.2. Nous constatons que les paramètres de maille a et b ne varient que très peu d'une terre rare à l'autre et que la variation du paramètre c est par contre plus sensible.

Ceci s'explique par le caractère monodimensionnel de la structure avec des chaînes $(LnF_5)_\infty^{2-}$ qui se développent le long de l'axe c .

La variation du paramètre c est donc directement corrélée à la variation des rayons ioniques des terres rares. Ceci se répercute aussi sur les distances $Ln^{3+}-Ln^{3+}$ dans la chaîne qui passent de 3,855 Å dans le cas de Sm^{3+} à 3,720 Å pour l'erbium. Par contre les distances interchaînes sont très sensibles à la taille des ions Ln^{3+} puisqu'elles s'échelonnent pour les plus courtes, de 5,92 Å à 6,86 Å pour le samarium et de 5,89 Å à 6,82 Å pour l'erbium. Les variations du paramètre c ne se répercutent que très faiblement sur les angles $Ln^{3+}-\hat{L}n^{3+}-Ln^{3+}$ dans la chaîne, passant de $153^\circ 79'$ pour le samarium à $152^\circ 12'$ pour l'erbium. Ces valeurs correspondent aux deux seuls représentants de la famille des fluorures K_2LnF_5 ($Ln =$ terres rares) dont les structures ont été affinées à partir de la diffraction X sur monocristal.

Nous pouvons enfin remarquer à propos de cette série de fluorures de formule K_2LnF_5 que les valeurs reportées par Yu.A. Kharitonov pour le composé K_2YF_5 , soit $a = 10,791$ Å ; $b = 6,607$ Å, $c = 7,263$ Å, $V = 517,82$ Å³ s'insèrent parfaitement parmi les valeurs du tableau II. 1 entre l'holmium et l'erbium.

En utilisant la relation proposée par S. Siekierski [8]

$$Z_Y(V) = Z_{Ln'} + \frac{V_{Ln'} - V_Y}{V_{Ln'} - V_{Ln''}}$$

où Ln' et Ln'' sont les deux terres rares encadrant l'yttrium, V_{Ln} et V_Y étant les volumes molaires respectifs, nous obtenons pour l'yttrium remplacé dans la série des éléments lanthanidiques un numéro atomique fictif égal à 67,2 qui se situe parmi les valeurs les plus élevées, en parfait accord avec celles déjà rencontrées parmi les composés fluorés [8].

II. - Synthèse des phases K_2LnF_5 pures et dopées (Ln : Eu^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+})

Les composés K_2LnF_5 ont été préparés par synthèse directe dans l'état solide, à partir du mélange stoechiométrique des fluorures de départ KF et LnF_3 . Le fluorure de potassium KF relativement hygroscopique a été déshydraté à 400 °C pendant 8 heures avant emploi.

Les mélanges réactionnels ont ensuite été introduits dans des tubes en platine ou nickel scellés sous argon. Les températures de réaction ont été déterminées à partir des diagrammes d'équilibre liquide \leftrightarrow solide disponibles et/ou des informations incluses dans la référence [9].

La durée des étapes réactionnelles a été suffisamment longue pour permettre aux échantillons d'atteindre l'équilibre thermodynamique et la répartition la plus homogène possible des ions dopants. Les produits se présentent sous la forme de poudres blanches bien cristallisées et la pureté a été contrôlée par diffraction X (Figure II. 5).

Dans le cas de la phase K_2EuF_5 nous avons procédé à l'affinement des paramètres de maille en utilisant la procédure dite de "Profile matching" du programme FULLPROF [10]. Les valeurs ainsi obtenus $a = 10,818(6)$ Å, $b = 6,630(3)$ Å, $c = 7,420(4)$ Å sont en excellent accord avec celles données dans le tableau II. 1.

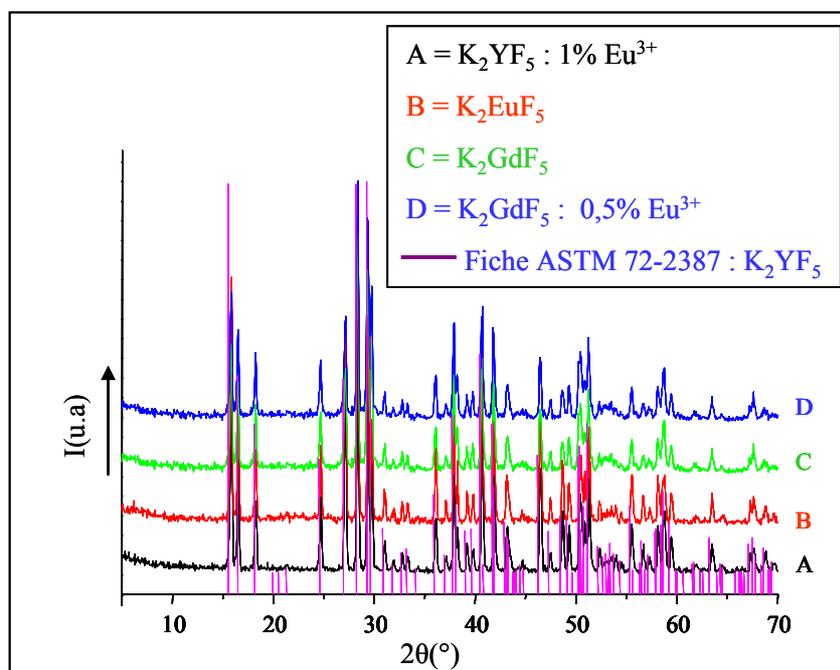


Figure II. 5: Diffractogrammes X des phases K_2LnF_5 (Ln = Eu^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+})

III. - Spectroscopies vibrationnelles Infra-rouge et Raman

❖ Généralités

L'interprétation des spectres Infra Rouge et Raman, dans le domaine des basses fréquences, d'un solide cristallisé peut être réalisée à l'aide de la méthode de Bhagavantam et Venkatarayudu [¹¹⁻¹²].

La méthode dite du groupe facteur consiste à traiter la maille élémentaire d'un cristal comme s'il s'agissait d'une molécule polyatomique isolée.

Partant du sous-groupe abélien des translations τ du groupe G il est possible de former le groupe facteur représenté symboliquement par G/τ qui est isomorphe du groupe ponctuel des opérations $\{R/O\}$ qui définit les classes cristallines.

Avec ce formalisme, un groupe spatial peut être représenté par $G = U \otimes \tau$ où le symbole \otimes représente le produit semi-direct et U le groupe de la maille élémentaire ou groupe facteur déduit du groupe spatial.

Il s'ensuit que les représentations irréductibles de U incluent toutes les représentations irréductibles de G qui sont invariantes dans les translations élémentaires.

Nous savons par ailleurs que lorsque l'on utilise la théorie des groupes à des fins spectroscopiques et particulièrement dans la spectroscopie infra-rouge, seules les représentations du groupe spatial qui sont dérivées des représentations irréductibles du groupe facteur sont à prendre en considération.

Les vibrations d'un cristal peuvent être classées selon les représentations irréductibles du groupe facteur U correspondant.

La distribution des vibrations parmi les représentations irréductibles du groupe facteur peut être déterminée par la méthode de WINSTON et HALFORD [¹³]

Si h est le nombre d'opérations du groupe facteur U et le produit $N_1 N_2 N_3$ l'ordre du groupe des translations (N_1, N_2, N_3 étant le nombre de mailles primitives dans chaque direction cristallographique), alors le nombre de vibrations d'espèce γ dans U est donné par la relation

$$n^\gamma = \frac{1}{N_1 N_2 N_3 h} \sum_{R,n} \chi R^{(\lambda)*} \chi R, n$$

où la sommation est étendue à toutes les opérations des groupes facteur et de translation.

On a donc :

$$n^\gamma = \frac{1}{N_1 N_2 N_3 h} \sum_R \sum_n \chi R^{(\lambda)*} \chi R, n = \frac{1}{N_1 N_2 N_3 h} \sum_R \chi R^{(\lambda)*} \sum_n \chi R, n$$

étant donné que $\chi R^{(\gamma)}$ est indépendant des opérations du groupe de translation.

Comme χR est indépendant de la maille choisie, nous avons :

$$n^\gamma = \frac{1}{h} \sum_j k_j \chi_j^{(\gamma)*} \chi_j$$

où k_j est le nombre d'opération dans la $j^{\text{ème}}$ classe.

Le problème de la détermination des caractères χ_j se ramène donc au dénombrement des atomes qui se transforment en eux-mêmes lors d'une opération R de la classe j du groupe facteur.

Rappelons également que, dans ce contexte, si un atome se transforme en un atome dans une position similaire mais dans une autre maille élémentaire, il est considéré comme invariant.

Les caractères de la représentation du groupe facteur sont donnés par la relation :

$$\chi_j = m_j (2 \cos \phi_j \mp 1)$$

où $m_j(s)$ est le nombre d'atomes qui restent fixes ou qui sont transformés en atomes équivalents par une opération de classe j .

S'il y a, au total, s groupes d'atomes dans la maille primitive, les caractères des représentations associées à ces vibrations sont donnés par la formule :

$$\chi_j = m_j(s) (2 \cos \phi_j \mp 1)$$

où $m_j(s)$ est le nombre de groupes d'atomes qui se transforment en eux-mêmes ou en équivalents par une opération de la $j^{\text{ème}}$ classe.

Trois de ces mouvements externes de translation correspondent aux vibrations acoustiques. Comme seules les vibrations optiques présentent un intérêt spectroscopique, le caractère de la représentation peut être diminué de la contribution acoustique. Donc le caractère pour les vibrations optiques résultant d'un mouvement de translation des groupements atomiques est donné par la relation :

$$\chi_j(trans) = [m_j(s) - 1] (2 \cos \phi_j \pm 1)$$

Ces vibrations qui sont comptabilisées parmi les vibrations du réseau des cristaux ioniques sont appelées vibrations translatoires.

D'autres vibrations externes proviennent de l'ensemble des mouvements de rotation des groupements polyatomiques. Ainsi, s'il y a ν groupes monoatomiques, il y a $(s - \nu)$ groupes polyatomiques et les caractères correspondant pour les $3(s - \nu)$ degrés de liberté de rotation sont donnés par la relation :

$$\chi_j(\text{rot}) = m_j(s - \nu)(\pm 2 \cos \phi_j + 1)$$

où $m_j(s - \nu)$ est le nombre de groupements polyatomiques non linéaires qui demeurent invariants lors d'une opération de classe j .

Les mouvements considérés ici, qui sont tous des vibrations optiques sont répertoriés comme des vibrations rotatoires. L'ensemble des vibrations translatoires et rotatoires d'un cristal constitue les « modes de réseau » que l'on observe normalement dans l'infra-rouge lointain et en Raman.

Les modes de vibrations internes peuvent être déduits par différence. Les caractères des représentations associées aux vibrations internes des espèces polyatomiques présentes dans le cristal sont donnés par la relation :

$$\chi_j(\text{vib}) = [m_j - m_j(s)](2 \cos \phi_j \pm 1) - m_j(s - \nu)(\pm 2 \cos \phi_j \pm 1)$$

❖ Etude des phases K_2LnF_5 ($\text{Ln} = \text{Eu, Gd, Y}$)

A l'issue de l'étude par diffraction neutronique sur monocristal réalisée par Yu. A. Kharitonov il semble définitivement acquis que ces phases K_2LnF_5 cristallisent toutes dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace non centrosymétrique $\text{Pna}2_1 \equiv \text{C}_{2v}^9$ en dépit du résultat reporté par K. Güde et C. Hebecker et discuté dans le paragraphe précédent.

Dans ce groupe $\text{Pna}2_1$ il n'existe qu'un seul site cristallographique, le site 4a, de symétrie C_1 par conséquent.

Donc avec une unité formulaire K_2LnF_5 et un nombre de motifs par maille $Z = 4$, les 32 atomes de la maille sont en position générale et les 96 coordonnées normales au centre de la zone de Brillouin sont uniformément distribuées parmi les 4 représentations irréductibles du groupe C_{2v} . Par conséquent le spectre vibrationnel des phases K_2LnF_5 possède les propriétés de symétrie suivantes :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 23 \text{ A}_1 + 23 \text{ A}_2 + 22 \text{ B}_1 + 22 \text{ B}_2$$

Ces atomes possèdent donc $3N = 96$ degrés de liberté au total, parmi lesquels 6 sont des modes de réseau externes. Ces 6 modes externes englobent trois modes de réseau acoustiques considérés comme des modes translatoires et trois modes rotatoires. Il subsiste par conséquent $3N - 6 = 90$ modes de vibrations internes.

Le tableau II. 3 résume le dénombrement des modes de réseau et précise à quelles représentations irréductibles du groupe facteur C_{2v} ils sont associés.

La représentation $\Gamma_{\text{vib}} = 90 \quad 2 \quad 0 \quad 0$ correspondant aux modes internes se réduit en

$$\Gamma_{\text{vib}} = 23 A_1 + 23 A_2 + 22 B_1 + 22 B_2$$

Les mouvements de rotation des groupements LnF_7 se répartissent en :

$$\Gamma_{\text{rot}} = A_2 + B_1 + B_2$$

Les mouvements de translation des ions $(\text{LnF}_7)^{4-}$ et des cations K^+ sont répartis de la façon suivante :

$$\Gamma_{\text{trans}} = A_1 + B_1 + B_2$$

$$(\Gamma_{\text{ac}} = A_1 + B_1 + B_2)$$

Tableau II. 3 : Répartitions des différents modes de vibrations internes de l'ion $(\text{YF}_7)^{4-}$

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xy)$	$\sigma'_v(yz)$	$n^{\gamma}(\text{total})$	$n^{\gamma}(\text{trans})$	$n^{\gamma}(\text{rot})$	$n^{\gamma}(\text{vib})$
A₁	1	1	1	1	24	1	0	23
A₂	1	1	-1	-1	24	0	1	23
B₁	1	-1	1	-1	24	1	1	22
B₂	1	-1	-1	1	24	1	1	22
<hr/>								
m_j	32	0	0	0				
$\chi_j(\text{tot})$	96	0	0	0				
$\chi_j(\text{trans})$	3	-1	1	1				
$\chi_j(\text{rot})$	3	-1	-1	-1				
$\chi_j(\text{vib})$	90	2	0	0				

Le tableau II. 4 donne le diagramme de corrélation pour l'ion $(\text{LnF}_7)^{4-}$ et pour les cations K^+ .

Tableau II. 4 : Diagramme de corrélation entre le groupe de site C_1 et le groupe facteur C_{2v} .

Ions	Mouvements des ions	Groupe de site (C_1)	Groupe facteur (C_{2v})
$(\text{LnF}_7)^{4-}$	Vibrations internes	$A (T_x, T_y, T_z) (R_x, R_y, R_z)$ (IR, R)	$A_1 (T_z)$ (IR, R) $A_2 (R_z)$ (R) $B_1 (T_x) (R_y)$ (IR, R) $B_2 (T_y) (R_x)$ (IR, R)
$(\text{LnF}_7)^{4-}$	Librations	$A (T_x, T_y, T_z) (R_x, R_y, R_z)$ (IR, R)	$A_2 (R_z)$ (R) $B_1 (T_x) (R_y)$ (IR, R) $B_2 (T_y) (R_x)$ (IR, R)
$(\text{LnF}_7)^{4-}$ K^+	Translations	$A (T_x, T_y, T_z) (R_x, R_y, R_z)$ (IR+R)	$A_1 (T_z)$ (IR, R) $B_1 (T_x) (R_y)$ (IR, R) $B_2 (T_y) (R_x)$ (IR, R)

❖ Analyse des spectres :

Les Figures II.6, II. 7 et II. 8 représentent les spectres Raman obtenus à partir des phases pures ou légèrement dopées à l'euporium. Ces figures montrent que dès l'instant où l'ion Eu^{3+} est présent dans la matrice, des raies supplémentaires apparaissent sur ces spectres. Certaines d'entre elles peuvent être attribuées à des transitions Raman électroniques se produisant entre des niveaux Stark. Elles peuvent impliquer des états intermédiaires appartenant à des configurations excitées, de parité opposée, telle que la première configuration excitée $4f^{n-1}5d$.

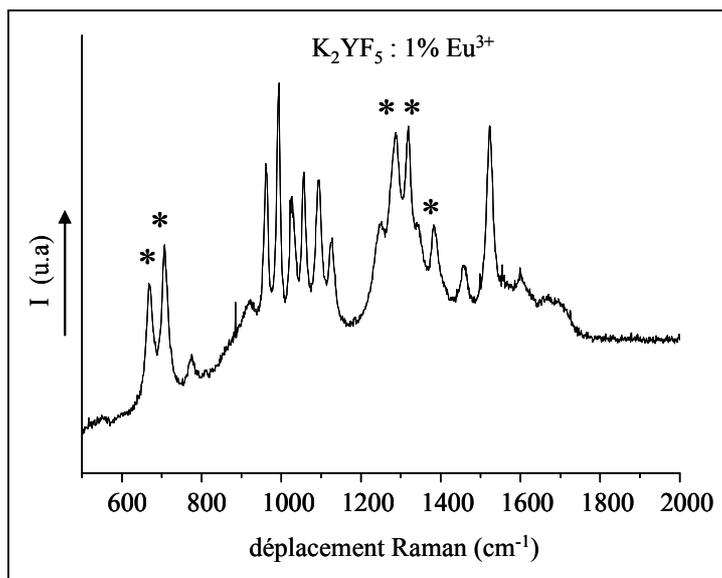


Figure II. 6 : Spectre de diffusion Raman de $K_2YF_5 : 1\% Eu^{3+}$, enregistré entre 500 et 2000 cm^{-1} à 300 K

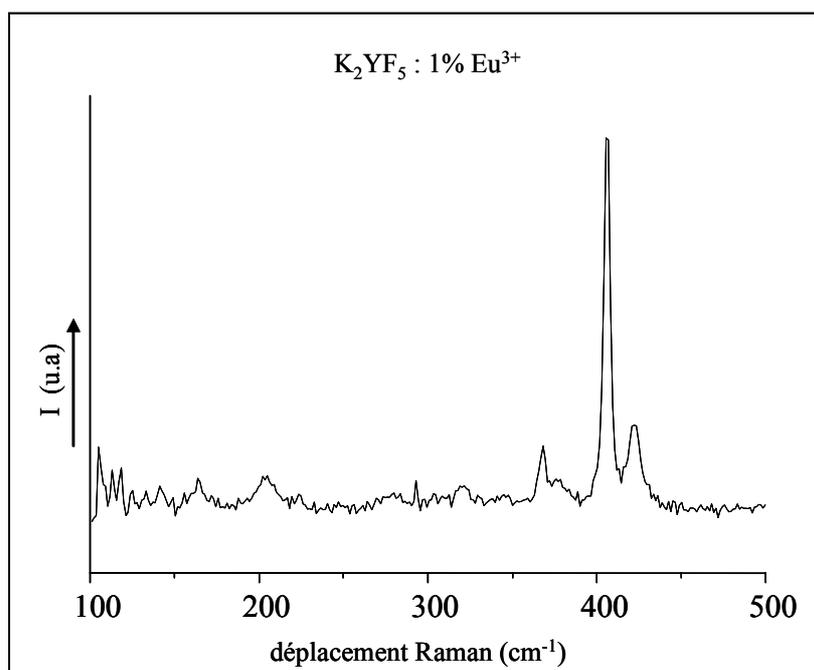


Figure II. 7 : Spectre de diffusion Raman de $K_2YF_5 : 1\% Eu^{3+}$, enregistré entre 100 et 500 cm^{-1} à 300 K

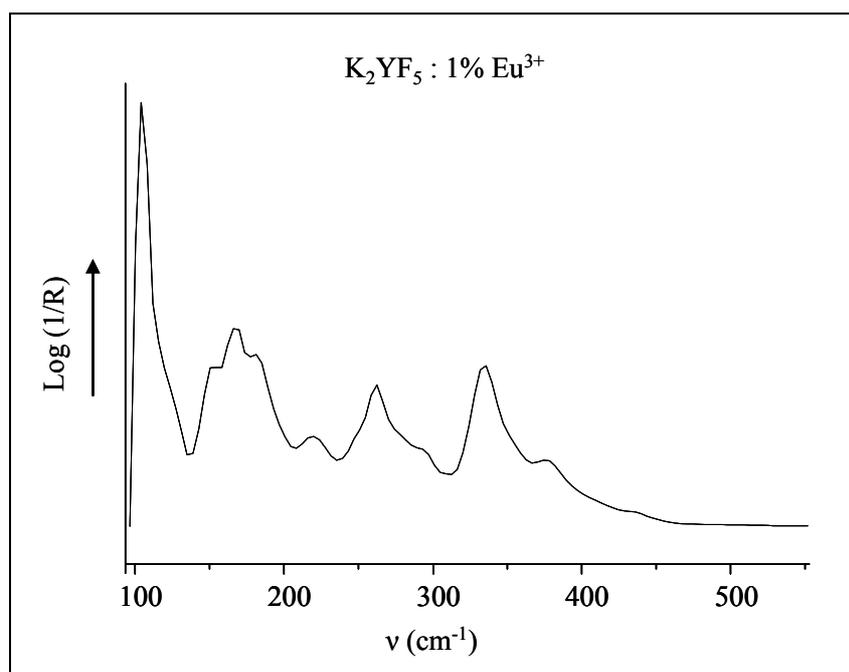


Figure II. 8 : Spectre Infra Rouge de K₂YF₅ : 1% Eu³⁺, enregistré entre 100 et 500 cm⁻¹ à 300 K

Parmi les ions terres rares trivalents, l'ion Gd³⁺ ne peut pas présenter d'effet Raman électronique en raison de sa configuration électronique 4f⁷ conduisant à un niveau fondamental ⁸S_{7/2} non dégénéré. Le premier multiplet excité ⁶P_{7/2} se situe environ à 30 000 cm⁻¹ au dessus et il est par conséquent impossible d'observer des transitions Raman électroniques dans le même domaine de fréquences que les pics Raman vibrationnels.

L'ion Y³⁺ n'ayant pas d'électron 4f ne peut pas engendrer d'effets Raman électroniques non plus. Malheureusement nous ne disposons pas, en l'état actuel, d'échantillon K₂YF₅ non dopé, tant et si bien que nous nous limiterons dans notre tentative d'assignation des fréquences Raman (et IR) au cas du composé K₂GdF₅ pur.

Le tableau II. 5 rassemble les fréquences observées sur les spectres des figures II. 9, II. 10 et II. 11.

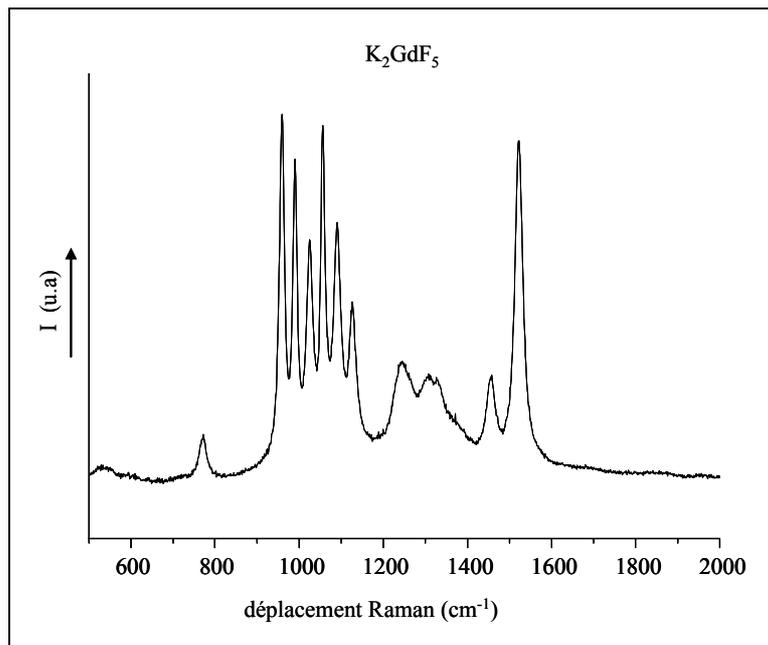


Figure II. 9 : Spectre de diffusion Raman de K_2GdF_5 , enregistré entre 500 et 2000 cm^{-1} à 300 K

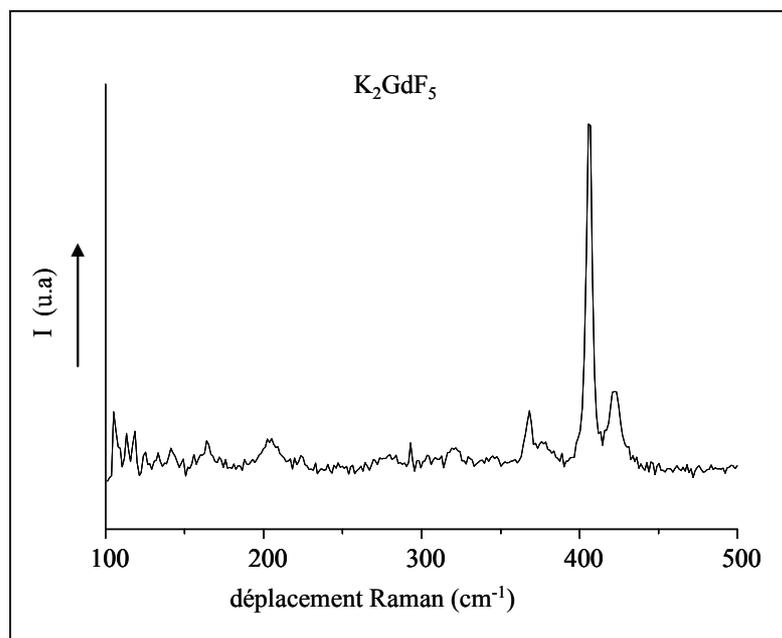


Figure II. 10: Spectre de diffusion Raman de K_2GdF_5 , enregistré entre 100 et 500 cm^{-1} à 300 K

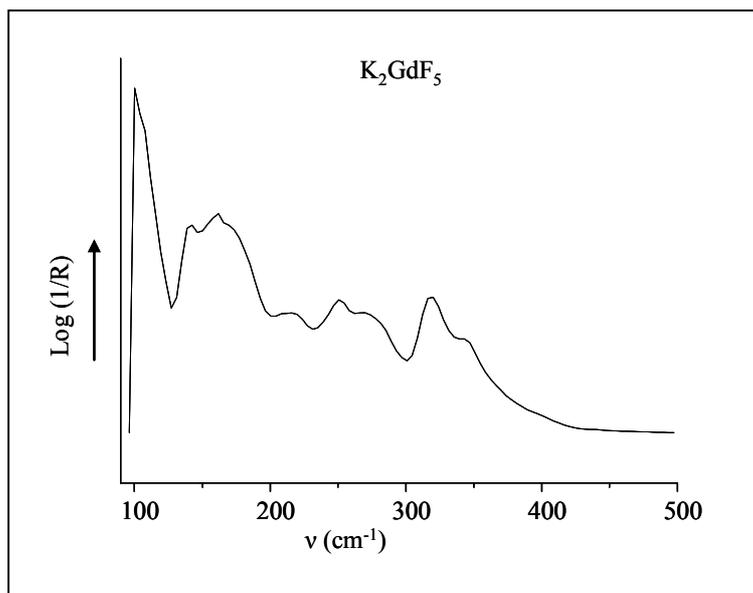


Figure II. 11 : Spectre Infra Rouge de K_2GdF_5 , enregistré entre 100 et 500 cm^{-1} à 300 K

Il est difficile de distinguer, à partir de spectres Raman et IR enregistrés sur poudre, les mouvements rotatoires et les mouvements translatoires et il est d'usage d'assigner les fréquences correspondantes aux modes externes ou modes de réseau.

Dans notre cas, et dans fluorures en général, nous pouvons considérer que ces mouvements correspondent aux fréquences inférieures à 150 cm^{-1} , les fréquences des mouvements translatoires étant à priori inférieures aux fréquences de libration.

Par ailleurs, par comparaison avec les résultats de M.A. Gusowski et al.^[14] il paraît vraisemblable que les fréquences situées aux environs de 450-400 cm^{-1} puissent être attribuées aux vibrations de liaisons symétriques Gd-F.

Les fréquences situées dans l'intervalle 368-162 cm^{-1} correspondent aux fréquences impliquant les atomes de fluor, les fréquences à 215 et 203 cm^{-1} peuvent être attribuées aux fréquences des angles Gd-F-K.

Compte tenu des fréquences de phonons généralement observées dans les fluorures, la coupure se situe aux environs du 450-500 cm^{-1} , des signaux correspondant aux fréquences supérieures ne peuvent provenir de mouvements vibratoires et sont vraisemblablement attribuables à la fluorescence d'éléments lanthanidiques accompagnant le gadolinium ou l'yttrium dans les trifluorures de départ. Ceci se traduit par un gap allant de 423 à 769 cm^{-1} dans la liste des fréquences observées pour le composé K_2GdF_5 .

Tableau II. 5 : Fréquences vibrationnelles de K_2GdF_5

Fréquences Raman (cm^{-1})	Fréquences Infra-Rouge (cm^{-1})	Attribution	
1524	-	} Fluorescence d'ions lanthanidiques incorporés étant qu'impuretés	
1457	-		
1329	-		
1307	-		
1245	-		
1125	-		
1087,5	-		
1053	-		
1021	-		
986	-		
957	-		
769	-		
423	-		} Vibrations de valence symétriques de l'ion $(GdF_7)^{3-}$
406	-		
368	-	} Vibrations de déformation des l'ions $(GdF_7)^{3-}$	
-	344		
-	318		
-	269		
-	251		
-	215		
203	-	} Modes externes	
-	169		
164	-		
-	162		
-	142		

Bibliographie

- [¹] R.I. Bouchkova, Y.N. Saf'yanov, S.A. Kuz'min, N.V. Belov, Dokl. Akad. Nauk SSSR., **212** (1973) 357.
- [²] A. Cousson, Thèse de l'Université de Clermont Ferrand (1973).
- [³] J. Metin, D. Chatonier, D. Avignant, J.C. Cousseins., Rev. Chim. Minér., **18** (1981) 650.
- [⁴] N.V. Podberezskaya, S.V. Borisov, V.I. Alekseev, M.N. Tzejtlin, H.M. Kurbanov, Zh. Strukt. Khim., **23** (1982) 158-160.
- [⁵] Yu. A. Kharitonov, Yu. A. Gorbunov, Yu. A. Maksimov, Kristallografiya, **28** (1983) 1031-1032.
- [⁶] D. Zambon, J. Metin, B. Picaud, D. Avignant, C. R. Acad. Sc., t **301**, série II, 17 (1985) 1235-1238.
- [⁷] K. Güde, C. Hebecker, Z. Naturforsch., **40b** (1985) 864.
- [⁸] S. Siekierski, J. Solid State Chem., **37** (1981) 279-283.
- [⁹] O. Greis, Reviews in Inorganic Chemistry, **4(2)** (1982) 87-101.
- [¹⁰] C. Frontera, J. Rodriguez Carvajal, Physica B, **335**, 1-4 (2003) 219-222.
- [¹¹] S. Bhagavantum, T. Venkatarayudu, "Theory of groups and its applications to physical problems", 3^{ème} edition, Andhra University, Waltair (1962).
- [¹²] S. Bhagavantum, T. Venkatarayudu, Proc., Indian Acad. Sc., **9A** (1939) 224.
- [¹³] H. Winston, R.S. Halford, J. Chem. Phys., **17** (1940) 607.
- [¹⁴] M.A. Gusowski, A.Gagor, M. Trzebiatowska-Gusowska, W. Ryba-Rmanowski, J. Solid State Chem., **179** (2006) 3145-3150

Chapitre III :

Propriétés de luminescence de

$K_2YF_5 : Eu^{3+}$

Chapitre III : Propriétés de luminescence de $\text{K}_2\text{YF}_5 : \text{Eu}^{3+}$

Introduction

Au chapitre précédent, la description structurale des composés $\text{K}_2\text{YF}_5 : \text{Eu}^{3+}$ montre que l'ion terre rare occupe un seul site cristallographique, mais nous avons souligné que des divergences existaient quant à la symétrie du site de la terre rare. L'analyse infrarouge a montré que la symétrie la plus probable était C_1 au lieu de C_{2v} ou D_{2h} , nous allons donc dans un premier temps analyser les spectres de fluorescence et les comparer à la prédiction théorique en nombre de transitions pour une symétrie C_1 . Les études antérieures menées au laboratoire par M. El-Fettah [1] n'ont pas permis de répondre complètement à cette question du fait de la faible résolution du laser utilisé à l'époque et de l'absence de mesures à très basse température.

Les spectres d'émission, d'excitation et les déclins de la fluorescence de l'ion europium dans les composés $\text{K}_2\text{YF}_5 : \text{Eu}^{3+}$ ont été enregistrés à température ambiante et à basse température (15 K) en utilisant soit un laser à colorant pompé par un laser YAG : Nd^{3+} à impulsions, soit une lampe au Xénon. Une autre source d'excitation à haute énergie a été aussi utilisée, en l'occurrence le rayonnement Synchrotron.

Pour exciter sélectivement les niveaux 5D_J ($J=0,2$) ou le niveau 5L_6 de l'ion Eu^{3+} , un mélange Rhodamine 590+610 a été utilisé, alors que l'excitation dans le niveau 5D_1 est produite en utilisant le LDS 698 comme colorant. A cet ensemble est adjointe, en sortie, une cellule raman, cellule remplie d'hydrogène sous une pression de 30 atmosphères. Elle permet de multiplier très avantageusement les possibilités d'excitation à partir d'une raie laser donnée en utilisant les décalages Stokes et anti-Stokes générés par la molécule d' H_2 (décalage de 4155 cm^{-1}). Les signaux sont ensuite séparés spectralement à l'aide de prismes de Pellin-Broca associés à une série de filtres et de diaphragmes (annexe 4).

I. - Fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans K_2YF_5

I. - 1. - Emission de la fluorescence

Les spectres d'émission haute résolution enregistrés à basse température (15 K) pour le composé $\text{K}_2\text{YF}_5 : 1\% \text{Eu}^{3+}$, sous une excitation à 397 nm (transition d'absorption ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), traduisent toutes les transitions provenant des quatre niveaux émetteurs ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_1$ et ${}^5\text{D}_0$ vers les composantes Stark ${}^7\text{F}_J$ ($J=0-6$) de l'état fondamental de l'ion europium. Les enregistrements obtenus sont présentés sur les Figures III.1, III. 2 et III. 3.

Par analogie avec des résultats antérieurs obtenus pour des fluorures similaires [1-2-3-4-5] nous avons attribué chaque groupement de raies. Celles résultant du niveau ${}^5\text{D}_3$ sont situées entre 414 et 498 nm, celles provenant du niveau ${}^5\text{D}_2$ sont localisées entre 462 et 570 nm, celles issues du niveau ${}^5\text{D}_1$ entre 525 et 664 nm et celles provenant du niveau ${}^5\text{D}_0$ entre 578 et 705 nm.

Le tableau III. 1 reporte les longueurs d'onde des différentes raies d'émission observées à basse température (15 K) pour le composé $\text{K}_2\text{YF}_5 : 1\% \text{Eu}^{3+}$, après une excitation à 397 nm (transition d'absorption ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$).

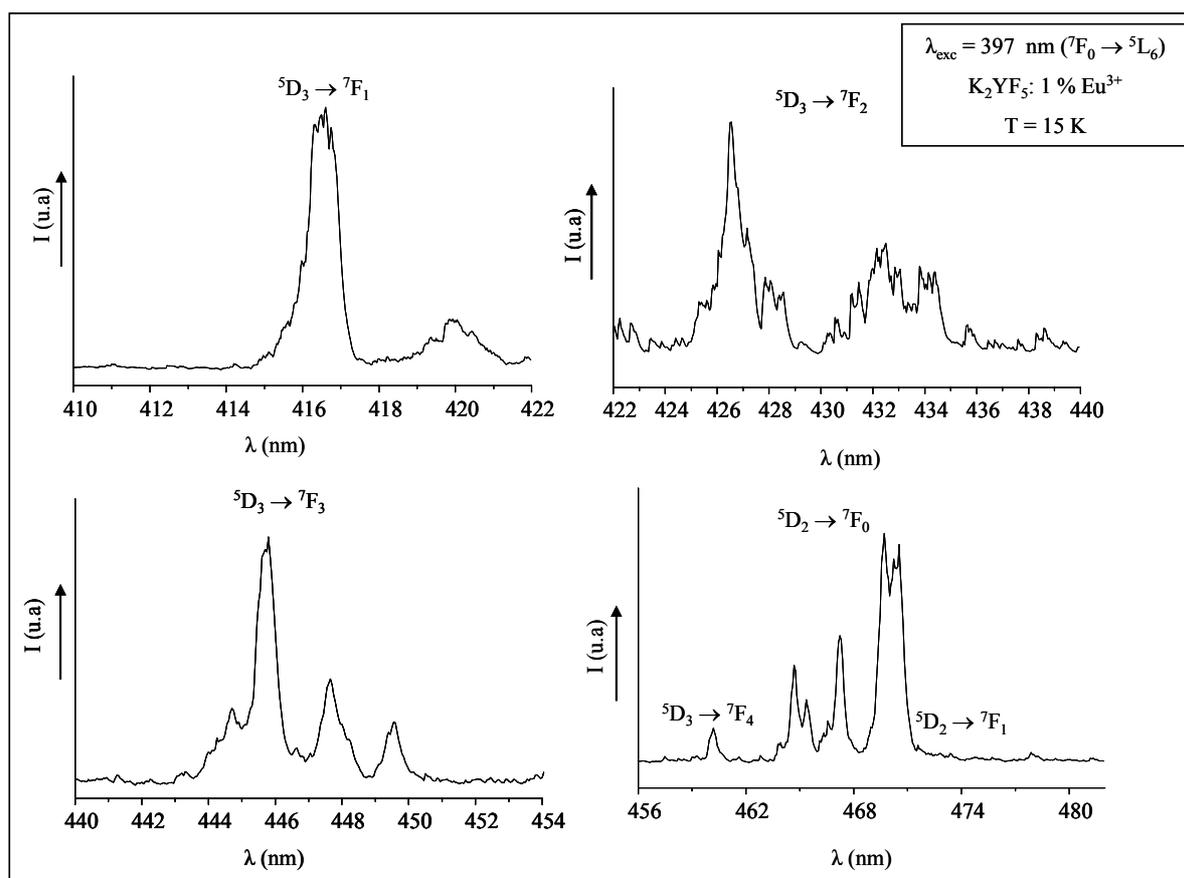


Figure III. 1 : Spectres haute résolution des émissions de la fluorescence relative aux transitions ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=1-4$) et ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=0,1$) dans $\text{K}_2\text{YF}_5 : 1\% \text{Eu}^{3+}$ à 15 K

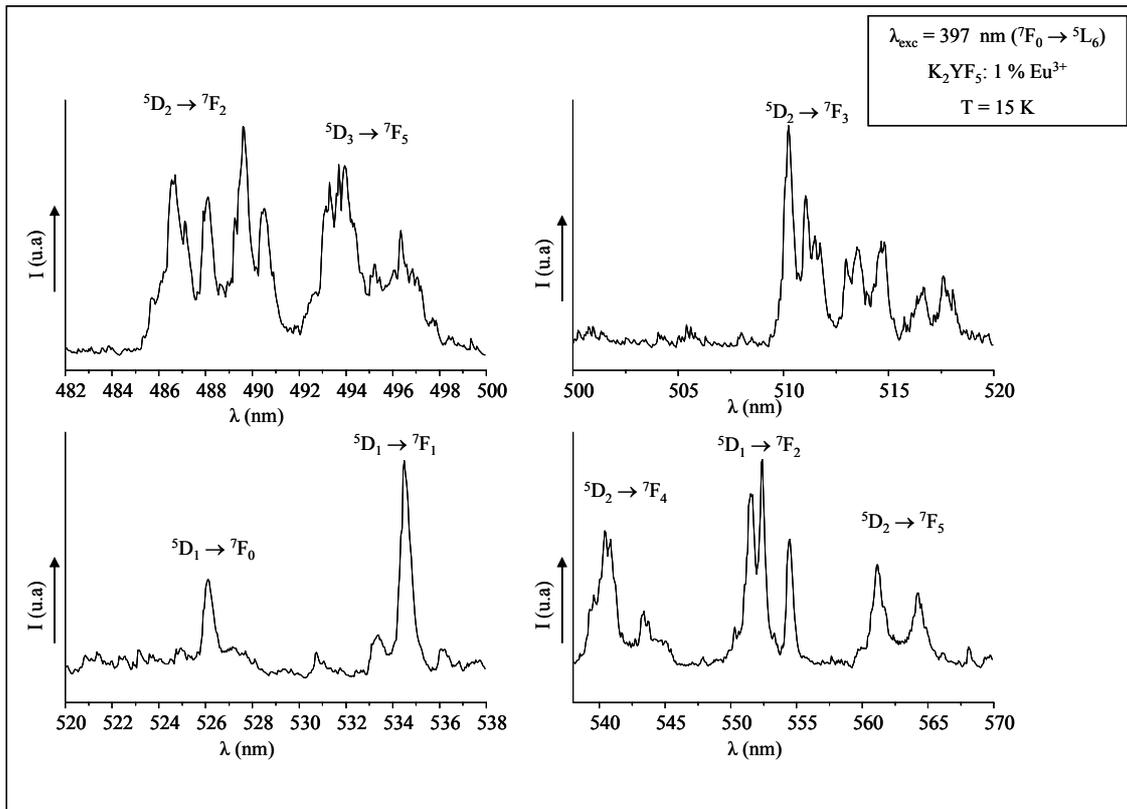


Figure III. 2 : Spectres haute résolution des émissions de la fluorescence relative aux transitions ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$, ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_{J(J=2-5)}$ et ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{J(J=0-2)}$ dans $K_2YF_5 : 1\% Eu^{3+}$ à 15 K

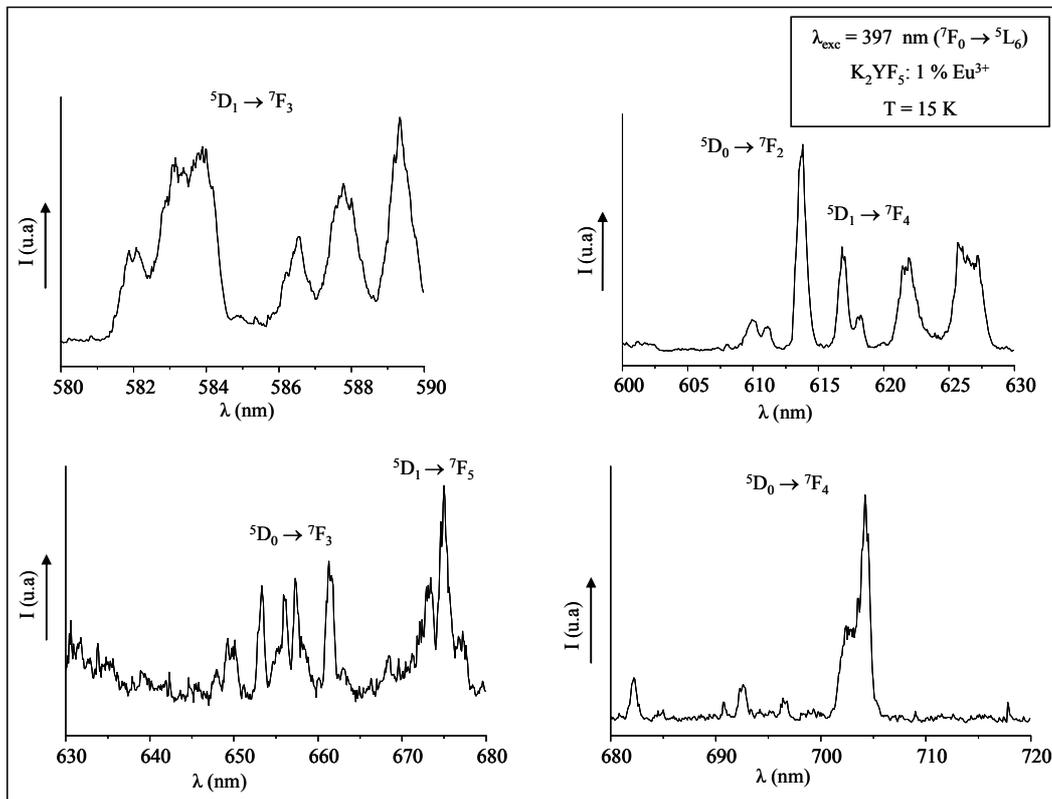


Figure III. 3 : Spectres haute résolution des émissions de la fluorescence relative aux transitions ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{J(J=3-5)}$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{J(J=1-4)}$ dans K_2YF_5 : 1% Eu^{3+} à 15 K

L'excitation sélective dans le niveau 5D_2 de l'ion Eu^{3+} dans K_2YF_5 : 1% Eu^{3+} produit des émissions à partir des niveaux excités 5D_3 , 5D_2 , 5D_1 et 5D_0 vers ${}^7F_{J(J=0-4)}$ (Figure III. 4).

L'observation des émissions à partir du niveau 5D_3 après excitation dans le niveau 5D_2 peut s'expliquer dans le cadre d'un transfert d'énergie d'un ion Eu^{3+} vers un autre ion Eu^{3+} proche voisin. Cependant à ces concentrations, si l'on admet que les centres Eu^{3+} sont équidistribués dans la matrice, la large distance entre premiers voisins exclurait une telle possibilité. Nous discuterons de ce point par la suite.

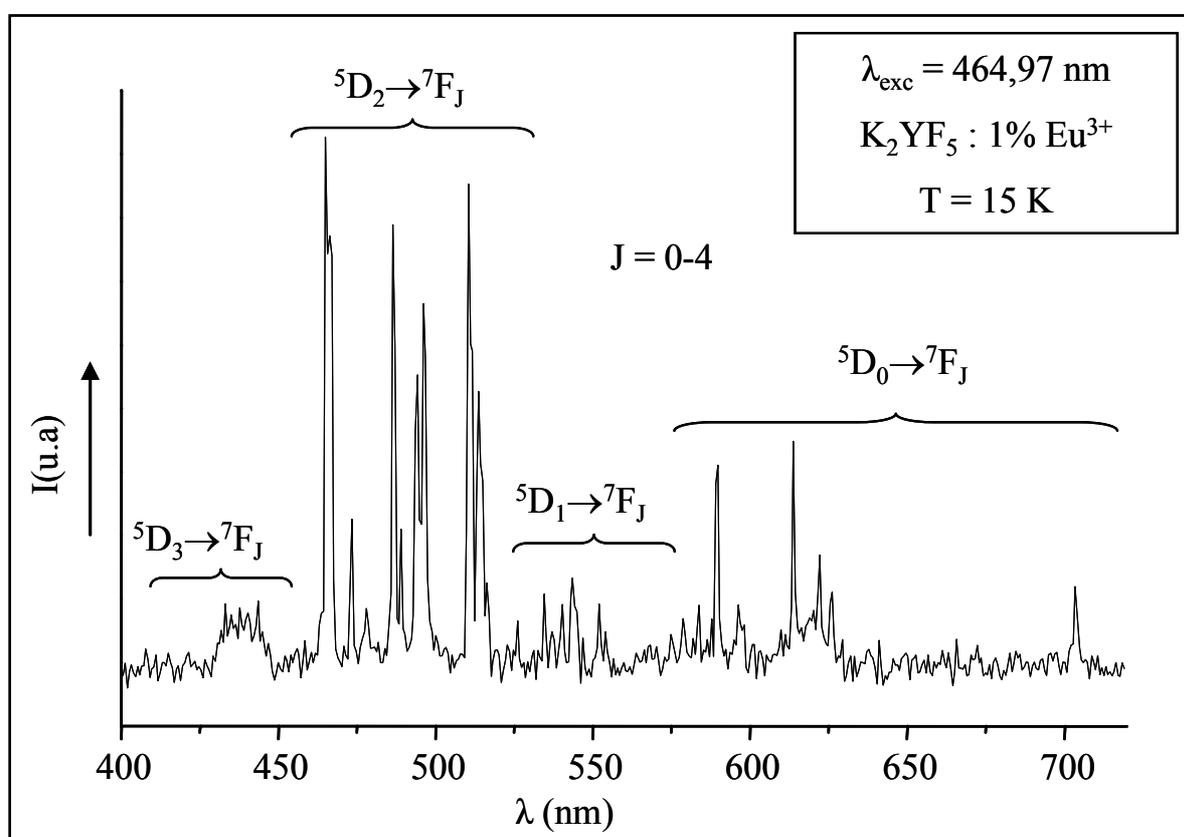


Figure III. 4 : Spectre d'émission de la fluorescence à 15 K de l'ion Eu^{3+} dans K_2YF_5 : 1% Eu^{3+} ($\lambda_{exc} = 464,97$ nm ; délai : 0,2 ms)

Tableau III. 1 : Positions des transitions d'émission de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{F}_5$ à 15 K après excitation à 397 nm

Transition	Longueur d'onde (nm)	Energie (cm^{-1})	Nombre de raies observées
${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	414,2	24143	12
	415,1	24090	
	415,6	24062	
	415,9	24044	
	416,3	24021	
	416,4	24015	
	416,6	24004	
	416,7	23998	
	418,5	23895	
	419,4	23844	
	419,9	23815	
	420,4	23787	
${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	425,4	23507	15
	425,8	23485	
	426,0	23474	
	426,5	23447	
	427,1	23414	
	427,9	23370	
	428,4	23343	
	430,6	23223	
	431,2	23191	
	431,5	23175	
	432,9	23100	
	433,8	23052	
	434,1	23036	
	434,4	23020	
435,7	22952		
${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	443,2	22563	13
	443,9	22528	
	444,2	22512	
	444,7	22487	
	445,7	22437	
	445,8	22432	
	446,6	22391	
	447,4	22351	
	447,6	22341	
	448	22321	
	448,2	22312	
	449,4	22252	
	449,5	22247	

${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_0$ ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_1$	460,2	21730	19
	461,6	21664	
	462,8	21608	
	463,8	21561	
	463,9	21556	
	464,7	21519	
	465,3	21491	
	466,1	21454	
	466,3	21445	
	466,5	21436	
	467,2	21404	
	468,9	21326	
	469,7	21290	
	470,3	21263	
	470,5	21254	
	471,6	21204	
	473,4	21124	
	472,8	21151	
	477,9	20925	
${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$ ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_2$	485,4	20602	27
	485,7	20589	
	486,2	20568	
	486,6	20551	
	486,7	20546	
	487,1	20530	
	487,6	20509	
	487,9	20496	
	488,1	20488	
	489,2	20441	
	489,6	20425	
	490,1	20404	
	490,5	20387	
	490,8	20375	
	492,6	20300	
	493,2	20276	
	493,3	20272	
	493,7	20255	
	493,9	20247	
	495,2	20194	
	496,1	20157	
	496,3	20149	
	496,8	20129	
497,1	20117		
497,7	20092		
498,5	20060		
499,4	20024		
${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_3$	504,1	19837	33
	504,3	19829	
	505,1	19798	
	505,4	19786	

	505,6	19778	
	505,8	19770	
	506,3	19751	
	508,0	19685	
	508,5	19666	
	509,4	19631	
	510,3	19596	
	510,7	19580	
	511,2	19562	
	511,5	19550	
	511,8	19539	
	512,2	19524	
	512,7	19505	
	512,9	19497	
	513,5	19474	
	513,9	19459	
	514,3	19444	
	514,6	19433	
	514,8	19425	
	515,3	19406	
	515,8	19387	
	516,1	19376	
	516,4	19365	
	516,7	19354	
	517,2	19335	
	517,3	19331	
	517,6	19320	
	517,8	19312	
	518,1	19302	
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$	526,1	19008	3
	527,2	18968	
	530,7	18843	
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$	533,3	18751	3
	534,5	18709	
	536,2	18650	
${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_4$	539,6	18532	8
	540,6	18498	
	540,8	18491	
	541,7	18460	
	543,4	18403	
	543,8	18389	
	545	18349	
	547,9	18251	
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$	550,3	18172	5
	551,6	18129	
	552,4	18103	
	553,3	18073	
	554,5	18034	
${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_5$	559,8	17863	7
	561,2	17819	

	564,2	17724	
	564,5	17715	
	566,1	17665	
	568,1	17602	
	569,7	17553	
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	578,8	17277	1
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$	581,8	17188	16
	582	17182	
	582,9	17156	
	583	17152	
	583,2	17147	
	583,3	17144	
	583,6	17135	
	583,7	17133	
	583,7	17132	
	583,9	17126	
	583,9	17126	
	586,2	17059	
	586,5	17050	
	587,5	17021	
587,8	17013		
588	17007		
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	589,3	16969	3
	596,3	16770	
	601,2	16633	
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	611	16367	5
	613,7	16295	
	621,9	16080	
	625,8	15979	
	626,5	15962	
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$	609,9	16396	5
	616,9	16210	
	618,2	16176	
	621,4	16093	
	627,2	15944	
${}^4D_0 \rightarrow {}^7F_3$	647,8	15437	7
	649,6	15394	
	649,7	15392	
	653,1	15312	
	654,9	15269	
	658,5	15186	
	661,2	15124	
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$	656,1	15242	12
	657,3	15214	
	662,9	15085	
	668,4	14961	
	671,8	14885	
	672,1	14879	
	672,5	14870	
	672,8	14863	

	673,1	14857	
	673,4	14850	
	674,6	14824	
	674,9	14817	
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	682,2	14658	7
	684,9	14600	
	690,7	14478	
	692,6	14438	
	696,5	14375	
	702,7	14231	
	704,2	14200	

Bien que le nombre de transition soit important, nous pouvons affirmer que la symétrie C_1 est respectée. En effet, en plus d'enregistrer la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ le fait de dénombrer cinq composantes Stark pour la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ va au profit d'une symétrie C_1 au lieu de C_{2v} (voir annexe 2). Nous avons voulu préciser cela en enregistrant les spectres d'émission de la fluorescence de la phase stœchiométrique K_2EuF_5 .

Sur la Figure III. 5, nous avons représenté les enregistrements obtenus à 300 K et à 15 K sous une excitation dans le niveau 5D_2 à $\lambda_{exc} = 466,3$ nm. Les fluorescences observées entre 570 nm et 720 nm correspondent aux relaxations à partir du niveau 5D_0 vers les composantes Stark ${}^7F_{J(J=0-4)}$ de l'état fondamental de l'ion Eu^{3+} .

Nous noterons que l'abaissement de la température de 300 K à 15 K produit un spectre d'émission bien résolu.

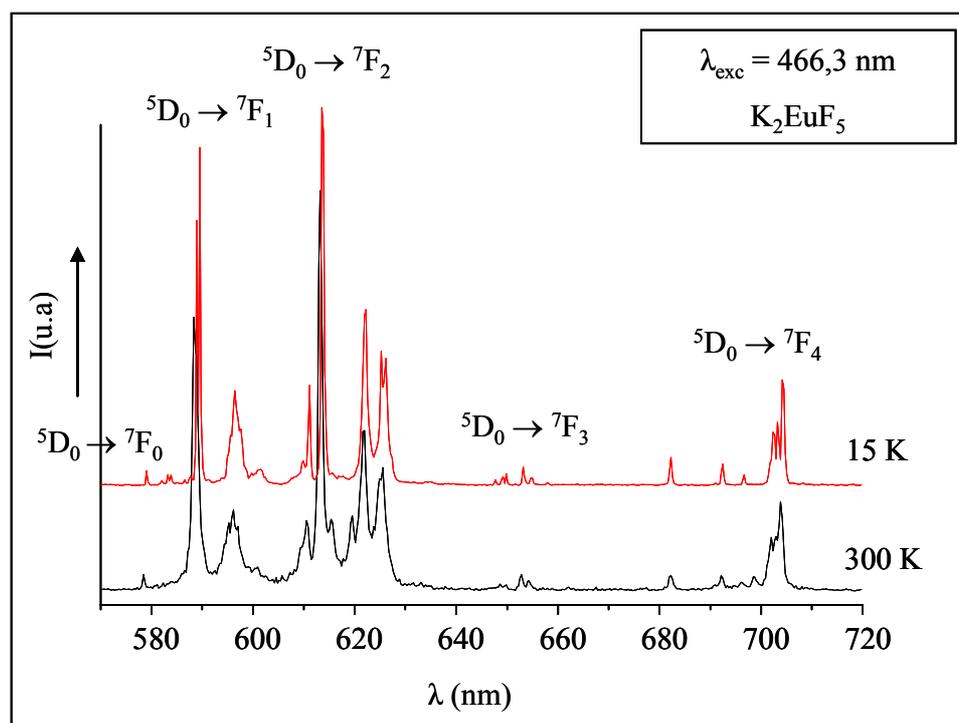


Figure III. 5 : Spectres d'émission de la fluorescence à 300 K et à 15 K de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 ($\lambda_{\text{exc}} = 466,3 \text{ nm}$)

Des spectres d'émission haute résolution ont été enregistrés à température ambiante et à basse température (15 K) pour le composé K_2EuF_5 , après excitation à 466,3 nm, afin d'analyser plus finement la distribution spectrale relative à chaque transition d'émission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{J(J=0-4)}$ de l'ion Eu^{3+} (Figures III. 6, III. 7, III. 8 et III. 9).

Les tableaux III. 2 résument les positions des transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{J(J=0-4)}$ de K_2EuF_5 à 300 K et à 15 K.

Sous les diverses excitations dans les niveaux ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_2$ ou ${}^5\text{D}_0$, aucune transition à partir des niveaux ${}^5\text{D}_2$ et ${}^5\text{D}_1$ vers l'état fondamental n'a été observée dans K_2EuF_5 . Cependant, lorsque l'on résout les spectres à temps court après l'impulsion laser, on voit apparaître par exemple sous excitation dans le niveau ${}^5\text{D}_2$ les transitions issues du niveau ${}^5\text{D}_1$ (notés par des astérisques sur la Figure III. 6) avec des intensités qui restent très faibles.

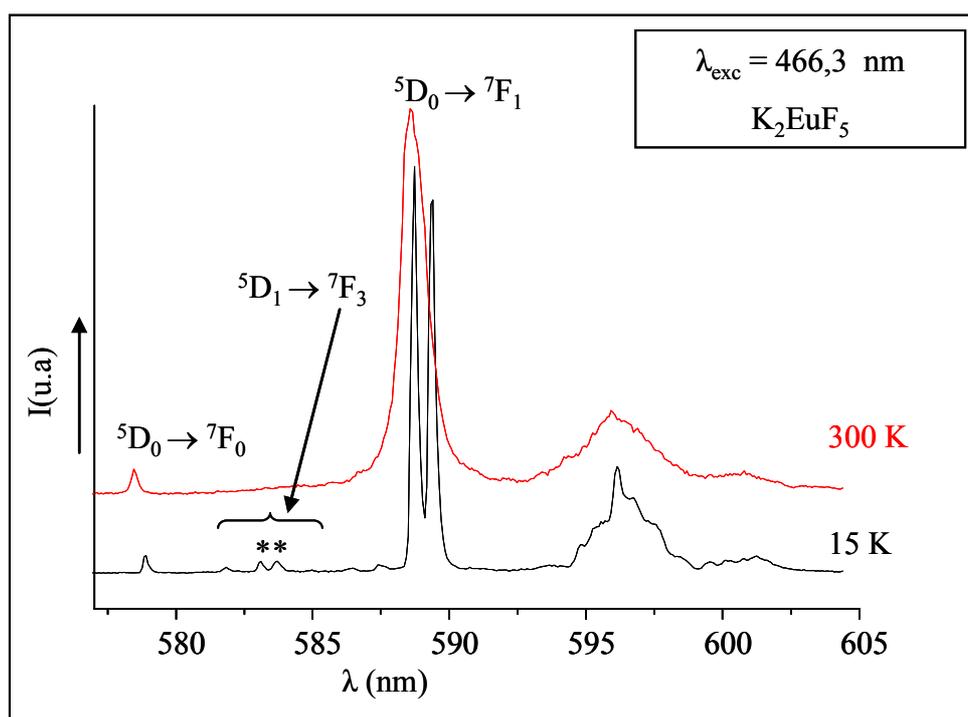


Figure III.6 : Spectres d'émission à haute résolution des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-1}$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 300 K et à 15 K ($\lambda_{\text{exc}} = 466,3 \text{ nm}$, délai = 0,5 ms).

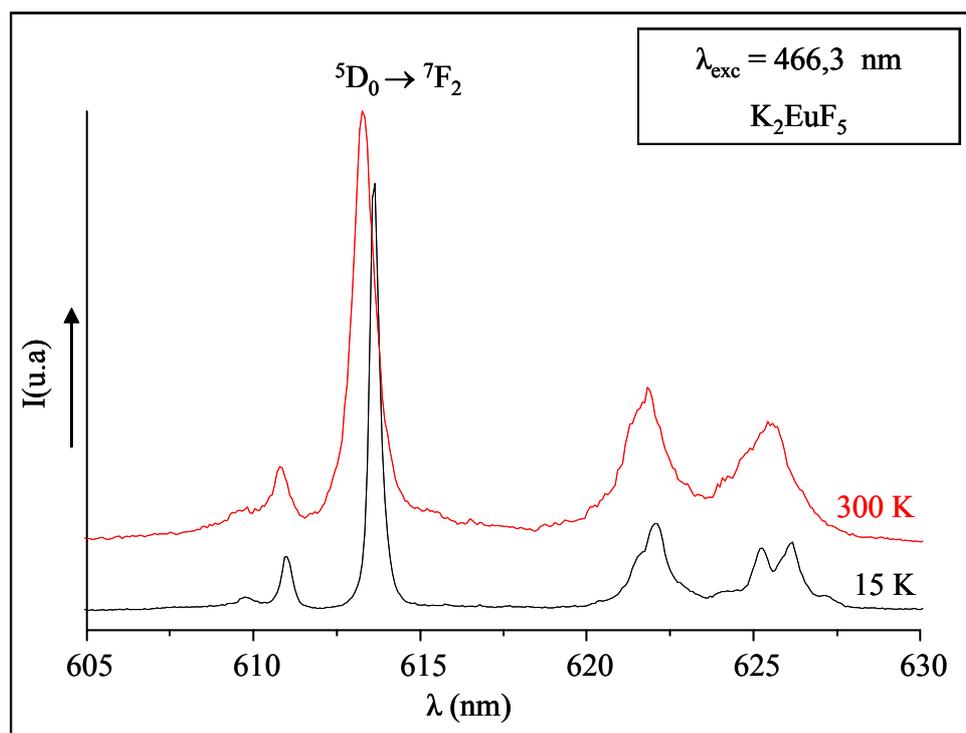


Figure III.7 : Spectres d'émission à haute résolution ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 300 K et à 15 K ($\lambda_{\text{exc}} = 466,3 \text{ nm}$; délai = 0,5 ms).

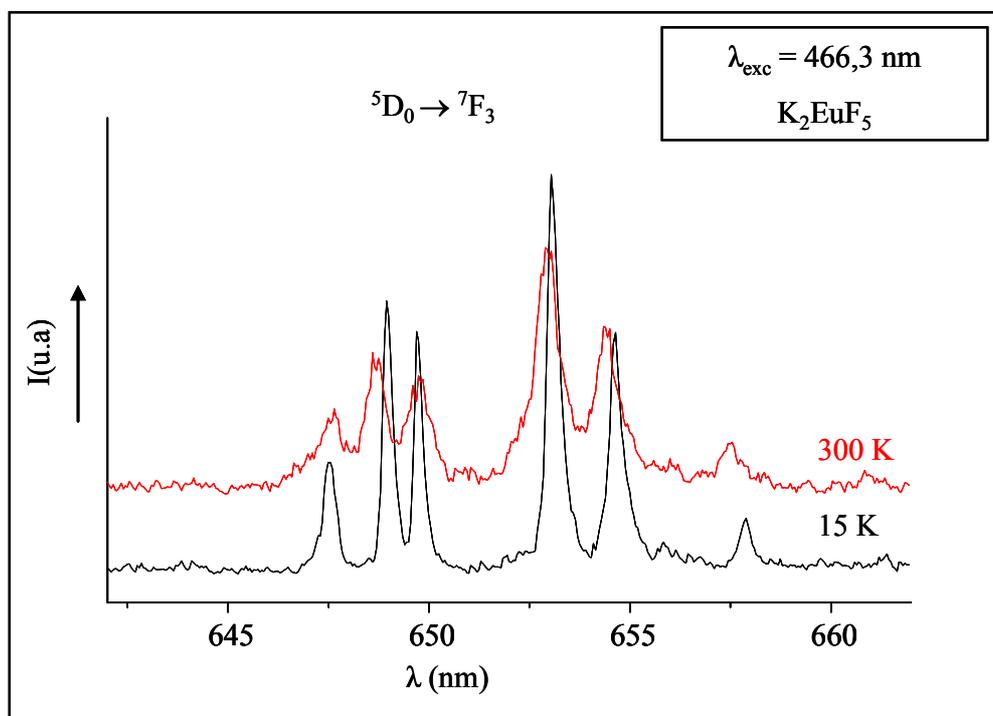


Figure III.8 : Spectres d'émission à haute résolution ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 300 K et à 15 K ($\lambda_{\text{exc}} = 466,3 \text{ nm}$; délai = 0,5 ms).

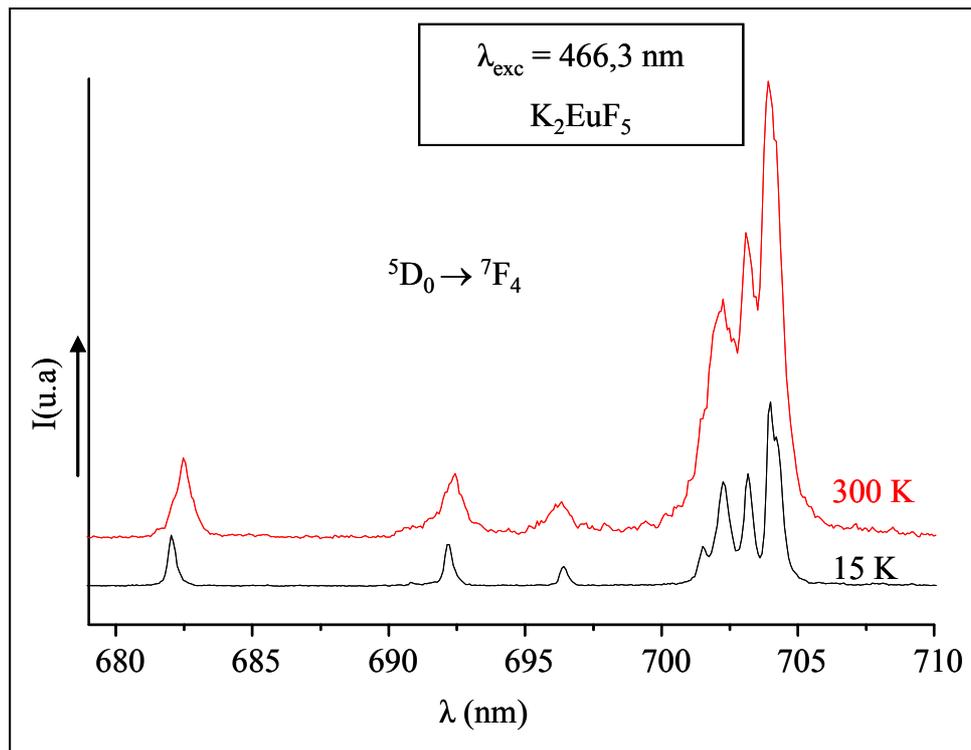


Figure III.9 : Spectres d'émission à haute résolution ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 300 K et à 15 K ($\lambda_{\text{exc}} = 466,3 \text{ nm}$; délai = 0,5 ms).

Tableau III. 2 : Positions des transitions d'émission de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 300 K et 15 K, $\lambda_{\text{exc}} = 466,3 \text{ nm}$

Transition	Longueur d'onde (nm)		Energie (cm^{-1})		Nombre de raies	
	300 K	15 K	300 K	15 K	300 K	15 K
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	578,5	578,9	17286	17274	1	1
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$	-	583,1 583,7	-	17150 17132	-	2
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	588,6 595,9	588,7 589,4 596,2	16989 16781	16987 16966 16773	2	3
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	610,8 613,2 621,8 625,5	611 613,5 622 625,1 626,1	16372 16308 16082 15987	16367 16300 16077 15997 15972	4	5
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	647,6 648,7 649,7 652,9 654,4 657,5	647,5 648,9 649,8 653,1 654,6 657,9	15442 15415 15392 15316 15281 15211	15444 15411 15389 15312 15276 15200	6	6
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	682,5 692,4 696,3 702,3 703,2 703,9	682,1 692,2 696,5 701,5 702,2 703,1 704	14652 14442 14362 14239 14220 14206	14661 14447 14357 14255 14241 14223 14204	6	6

I. - 2. - Excitation de la fluorescence

En balayant le rayonnement excitateur autour des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, nous avons enregistré les spectres d'excitation de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 et dans $\text{K}_2\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{F}_5$ à température ambiante et à basse température (15 K).

Sur les Figures III.10 et III.11, nous avons présenté les spectres d'excitation $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_0$ de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans les phases $\text{K}_2\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{F}_5$ et K_2EuF_5 enregistrés à température ambiante. Les positions des principales raies d'excitation sont reportées dans le Tableau III. 3.

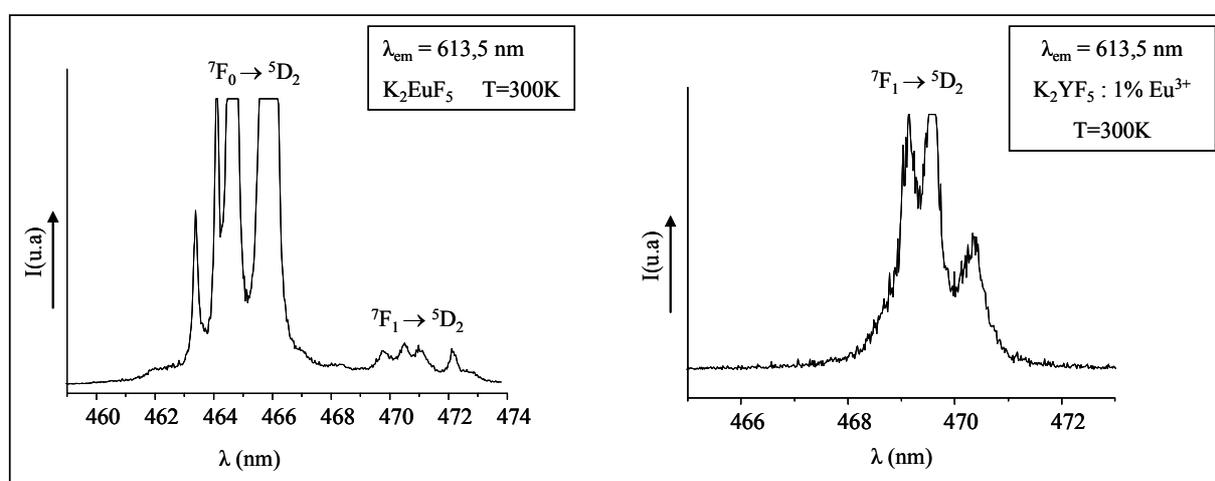


Figure III. 10 : Spectres d'excitation $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_2$ de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{F}_5$ et K_2EuF_5 à 300 K.

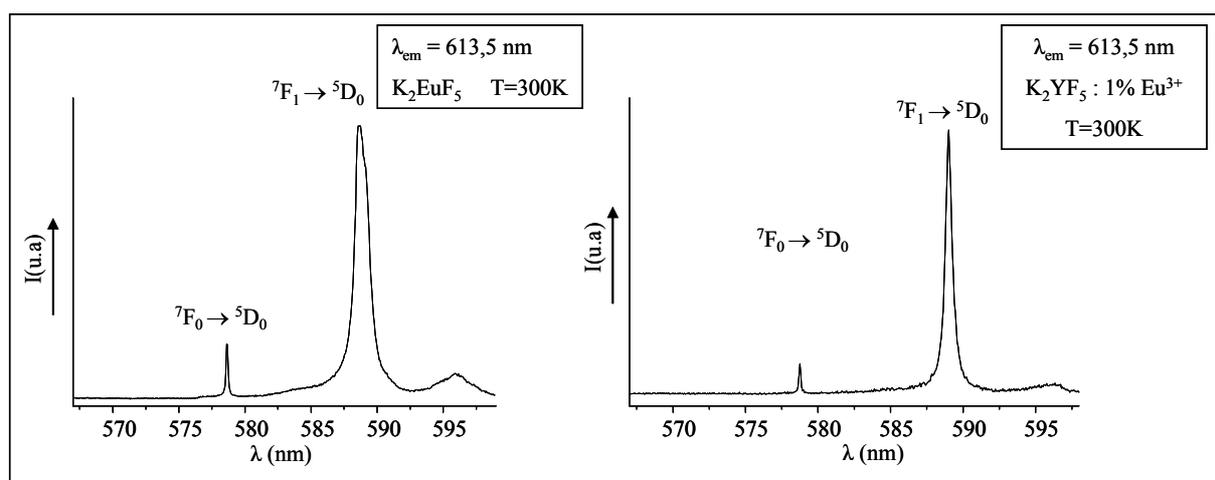


Figure III. 11 : Spectres d'excitation $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_0$ de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{F}_5$ et K_2EuF_5 à 300 K.

Tableau III. 3 : Positions des raies d'excitation de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{F}_5$ et K_2EuF_5 à 300 K.

$\text{K}_2\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{F}_5$			K_2EuF_5		
Transition	Longueur d'onde (nm)	Energie (cm^{-1})	Transition	Longueur d'onde (nm)	Energie (cm^{-1})
$^7F_1 \rightarrow ^5D_2$	469,03	21321	$^7F_1 \rightarrow ^5D_2$	469,77	21287
	469,14	21316		470,49	21254
	469,57	21296		470,98	21232
	470,34	21261		472,14	21180
$^7F_0 \rightarrow ^5D_0$	578,73	17278	$^7F_0 \rightarrow ^5D_0$	578,65	17281
$^7F_1 \rightarrow ^5D_0$	588,95	16998	$^7F_1 \rightarrow ^5D_0$	588,67	16987
	589,3	16969		589,04	16977
	596,25	16771		595,96	16780

Dans le matériau faiblement dopé, comme dans le matériau concentré, nous avons enregistré un seul pic positionné vers 578,7 nm qui correspond à la transition $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$, trois raies situées entre 588 et 598 nm correspondant à la transition $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$, trois pics pour la transition $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ et cinq raies dans la gamme spectrale 469-473 nm pour la transition $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (Figure III. 11, III. 12, III. 13, III. 14, et III. 15).

Sur les Figures III. 12 et III. 13 nous avons représenté la superposition de deux spectres d'excitation relatifs aux transitions $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ et $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} enregistrés aux températures de 300 K et 15 K pour le composé K_2EuF_5 .

L'analyse de ces spectres montre, dans un premier temps que l'abaissement de la température de 300 K à 15 K produit un spectre bien structuré avec un déplacement des cinq composantes Stark des transitions vers les basses énergies. On note à basse température l'apparition de pics supplémentaires de faible intensité distribués de part et d'autre des composantes principales. Ces pics supplémentaires ont été également observés sur le spectre d'excitation enregistré pour le composé faiblement dopé K_2YF_5 dopé 1% en ion Eu^{3+} à 15 K comme le montrent les Figures III. 14 et III. 15.

Les Tableaux III. 5 et III. 6 résument les positions des composantes Stark relatives aux deux transitions ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{1,2}$ pour l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 aux températures de 300 K et 15 K. Le Tableau III. 7 résume les positions des composantes Stark relatives à la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ dans $\text{K}_2\text{YF}_5 : 1\% \text{Eu}^{3+}$ aux mêmes températures 300 K et 15 K. Dans ces tableaux, les raies supplémentaires qui apparaissent à basse température sont indiquées en gras.

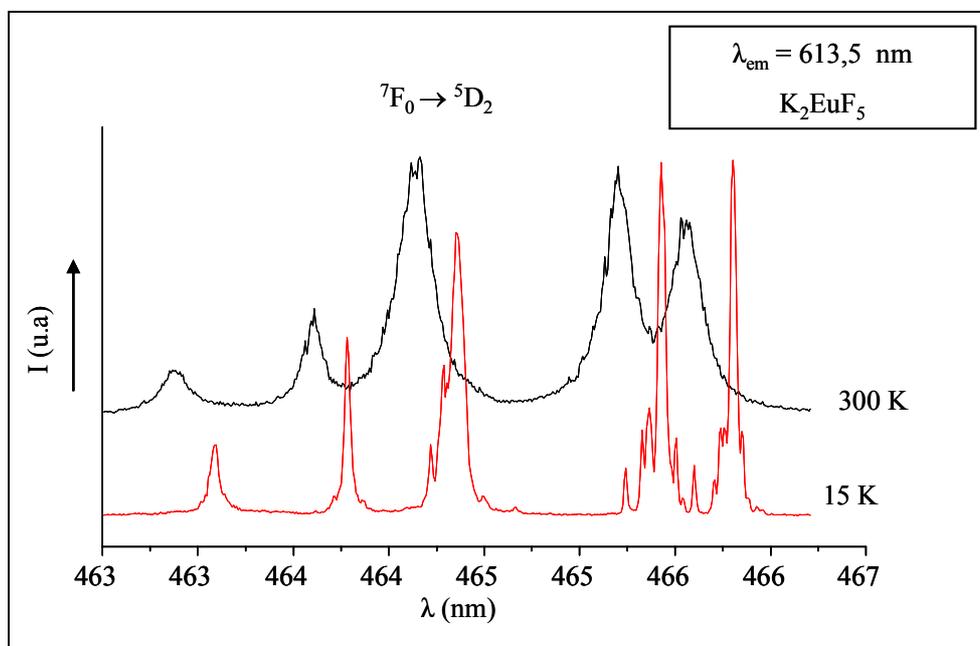


Figure III. 12 : Spectres d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ à 300 K et 15 K de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 ($\lambda_{\text{em}} = 613,5 \text{ nm}$; délai = 0,5 ms)

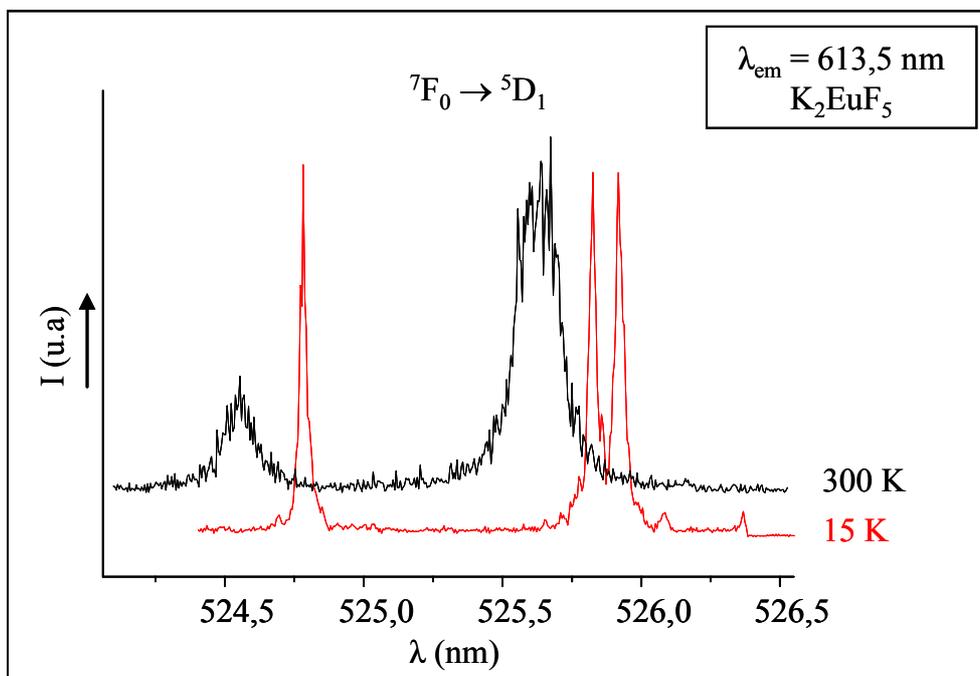


Figure III. 13 : Spectres d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 300 K et à 15 K ($\lambda_{\text{em}} = 613,5 \text{ nm}$; délai = 0,5 ms)

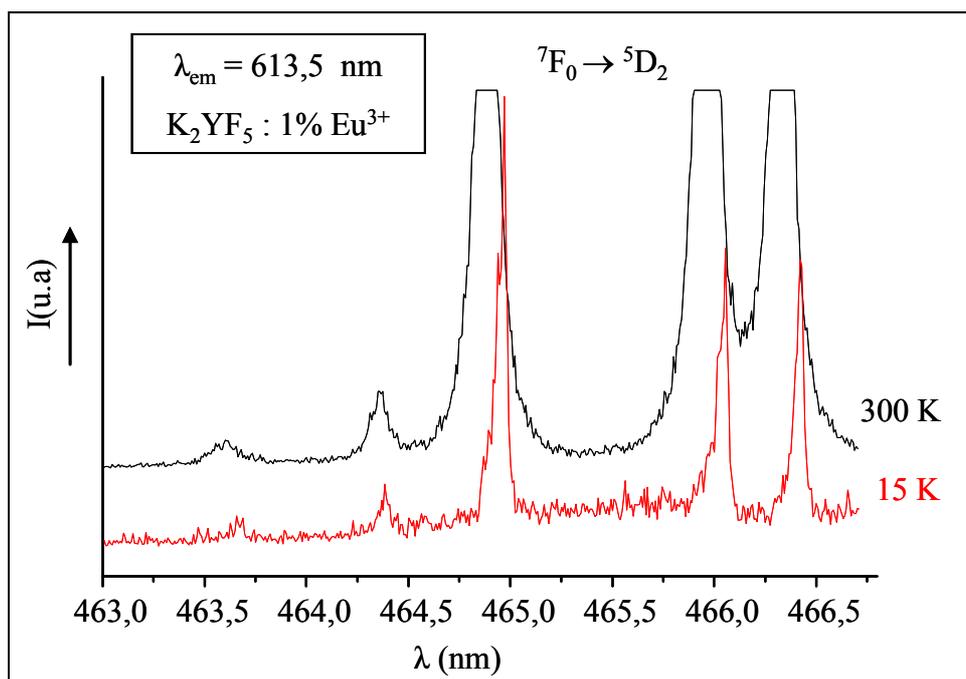


Figure III. 14 : Spectres d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ à 300 K 15 K de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{F}_5$ ($\lambda_{\text{em}} = 613,5 \text{ nm}$; délai = 0,5 ms)

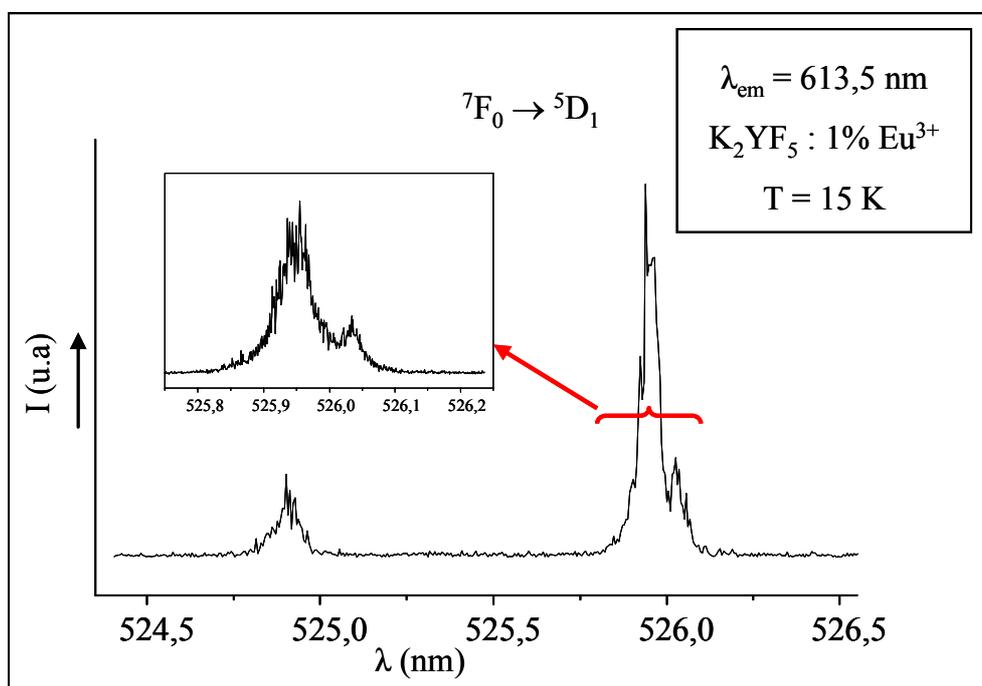


Figure III. 15 : Spectres d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{F}_5$ à 15 K ($\lambda_{\text{em}} = 613,5 \text{ nm}$; délai = 0,5 ms)

Tableau III. 5 : Positions des raies d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 300 K et à 15 K

Transition	Longueur d'onde (nm) à 300 K	Energie (cm^{-1}) à 300 K	Longueur d'onde (nm) à 15 K	Energie (cm^{-1}) à 15 K
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	524,55	19064	524,61	19062
			524,73	19057
			524,78	19056
			524,85	19053
			525	19048
			525,65	19024
	525,63	19024	525,72	19021
			525,77	19020
			525,82	19018
			525,91	19015
			525,99	19012
			526,09	19008
			526,37	18998

Tableau III. 6 : Positions des raies d'excitation $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 300 K et à 15 K

Transition	Longueur d'onde (nm) à 300K	Energie (cm^{-1}) à 300K	Longueur d'onde (nm) à 15 K	Energie (cm^{-1}) à 15 K
$^7F_0 \rightarrow ^5D_2$	463,37	21581	463,59	21570
			464,21	21541
	464,10	21547	464,28	21538
			464,36	21535
			464,72	21518
			464,78	21515
	464,64	21522	464,86	21511
			464,99	21505
			465,17	21497
			465,73	21471
			465,82	21467
			465,87	21465
	465,7	21473	465,92	21462
			466,0	21459
			466,05	21456
			466,09	21455
			466,20	21450
		466,24	21448	
466,05	21456	466,30	21445	
		466,34	21443	
		466,43	21439	

Tableau III. 7 : Positions des raies d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{F}_5$ à 300 K et à 15 K

Transition	Longueur d'onde (nm) à 300 K	Energie (cm^{-1}) à 300 K	Longueur d'onde (nm) à 15 K	Energie (cm^{-1}) à 15 K
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	463,59	21571	463,67	21567
	464,36	21535	464,39	21534
			464,87	21511
			464,89	21510
	464,88	21511	464,96	21507
			465,93	21462
			465,98	21460
	465,96	21461	466,04	21457
			466,31	21445
		466,33	21444	
	466,33	21444	466,41	21440

Les résultats présentés jusqu'à présent ont été focalisés sur la localisation des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} dans K_2YF_5 et dans K_2EuF_5 . Nous avons mentionné l'apparition de raies satellites qui apparaissent à basse température, de part et d'autre des raies principales d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{1,2}$. Dans ce qui suit, nous nous focaliserons sur les propriétés spectrales de ces satellites en nous concentrant sur la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, plus propice pour mener une telle étude.

La Figure III. 16 reproduit le spectre d'excitation global ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 15 K. On voit apparaître du côté des courtes longueurs d'onde une série de raies que nous avons attribuée à des structures vibroniques. Leur extension jusqu'à environ 350 cm^{-1} par rapport à la raie principale est en accord avec la valeur de la fréquence de coupure de phonons observée sur le spectre Infrarouge (Figure III. 17).

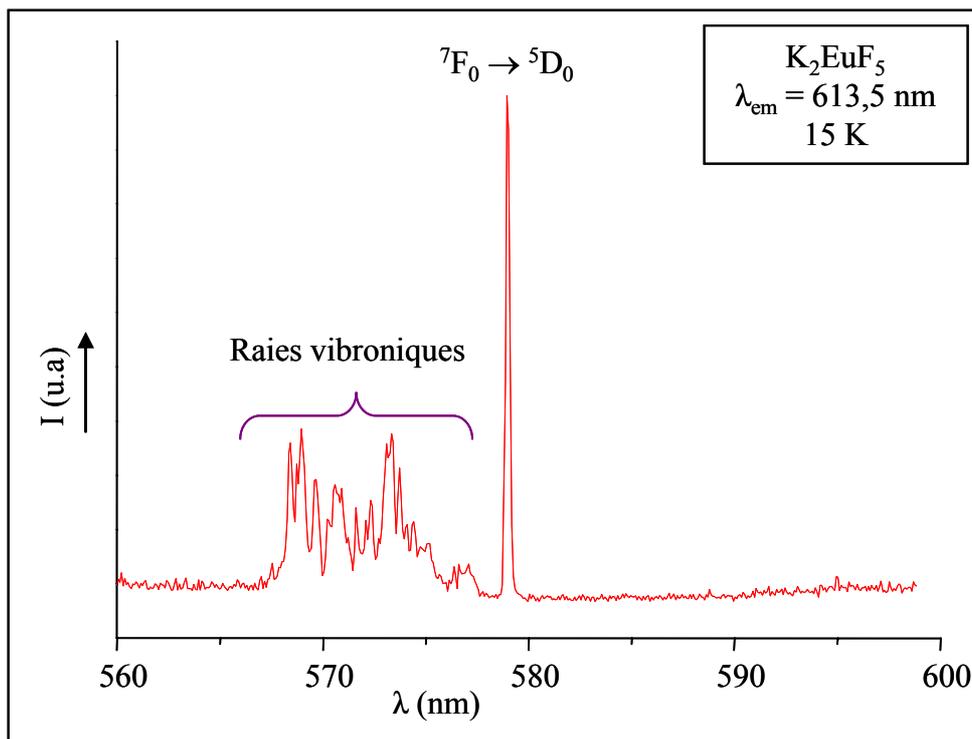


Figure III. 16: Spectre d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, enregistré entre 560 et 600 nm, de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 15 K.

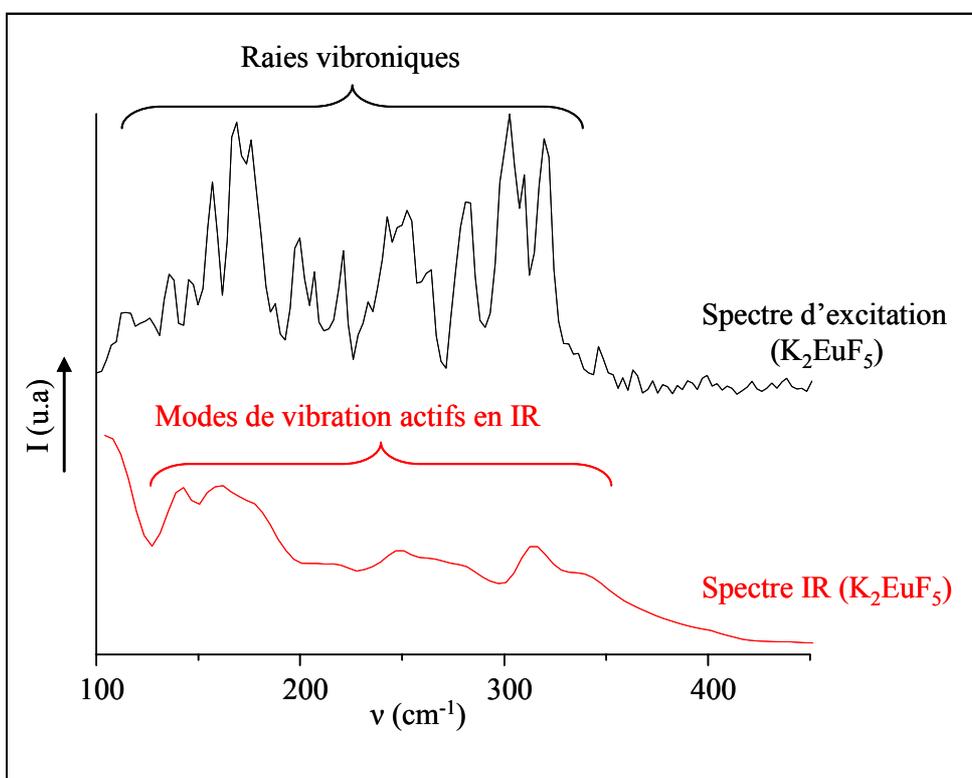


Figure III. 17: Superposition de (a) : spectre d'excitation ($\lambda_{\text{em}} = 613,5 \text{ nm}$) avec (b) : spectre IR (basse fréquence), enregistrés pour le composé K_2EuF_5

Nous présentons, sur les Figures III. 18 et III. 19, les spectres d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans les phases K_2EuF_5 et K_2YF_5 : 1% Eu^{3+} enregistrés à basse température (15 K). Nous observons, sur le spectre d'excitation enregistré pour le composé K_2EuF_5 , une raie intense à 578,948 nm qui correspond à la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ et comme pour les transitions ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{1,2}$ des raies satellites notées S_i et S'_i ($i = 1-4$) distribuées symétriquement de part et d'autre sur les ailes de cette transition principale, les positions des ces dernières étant présentées dans le Tableau III. 8. Notons bien que ces raies satellites s'étendent de part et d'autre de la raie principale dans une gamme d'énergie qui va jusqu'à environ 9 cm^{-1} .

Le nombre de ces raies satellites diminue dans le composé faiblement dopé (K_2YF_5 dopé 1% Eu^{3+}), seulement trois raies satellites situées à 578,76 ; 578,89 et à 579,18 nm sont observées de part et d'autre de la raie principale (579,038 nm) (Figure III. 19).

Nous avons représenté sur la Figure III. 20 la superposition des spectres d'excitation de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ enregistrés pour le composé K_2EuF_5 à 15 K et à 70 K. L'analyse de ces derniers montre que l'intensité des raies satellites (S_i et S'_i ; $i = 1-4$) dépend de la température, elle augmente lorsque la température diminue. On note que les raies satellites s'éteignent lorsque la température devient supérieure à 100 K. Un dédoublement de la raie satellite S_2 a été observé à des températures inférieures à 70 K.

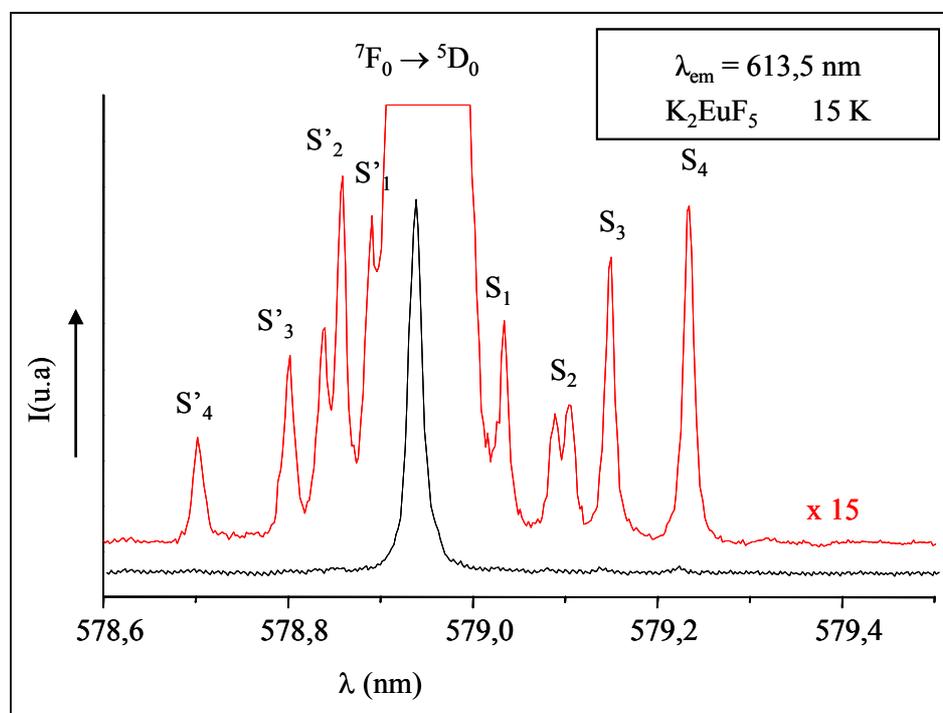


Figure III. 18: Spectres d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 15 K (délai = 0,5 ms).

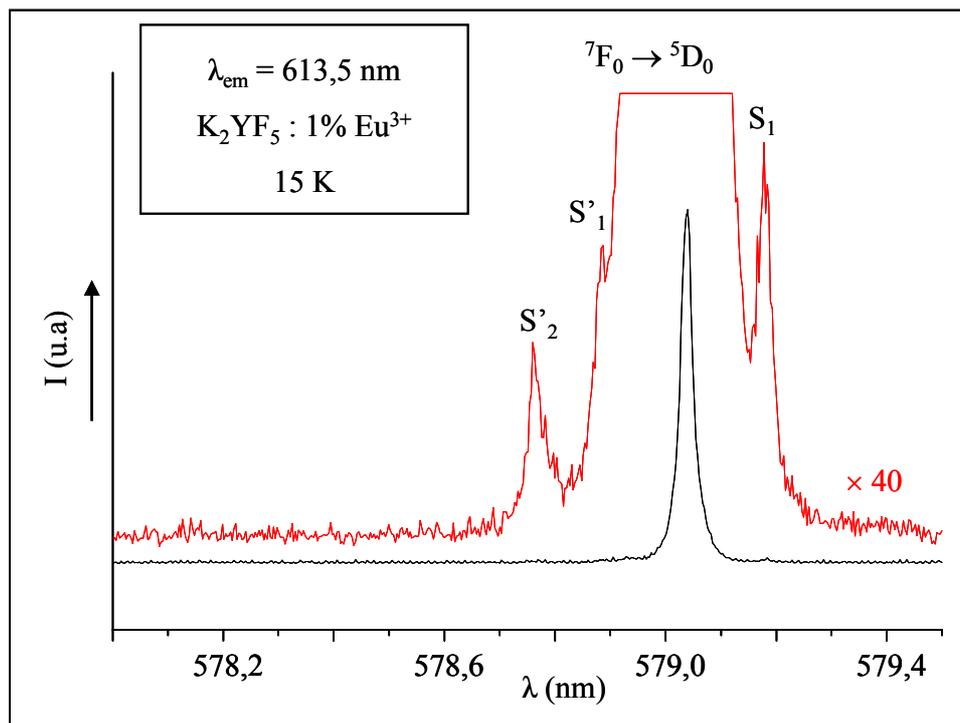


Figure III. 19: Spectres d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{F}_5$ à 15 K (délai = 0,5 ms)

Tableau III.8: Positions des raies satellites enregistrées au voisinage de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 15 K, ($\lambda_{\text{em}} = 613,5 \text{ nm}$)

Transition	Longueur d'onde (nm)	Energie (cm^{-1})
S'_4	578.702	17280
S'_3	578.801	17277
S'_2	578.839	17276
S'_1	578.859	17275
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	578.934	17273
S_1	579.032	17270
S_2	579.100	17268
S_3	579.148	17267
S_4	579.234	17264

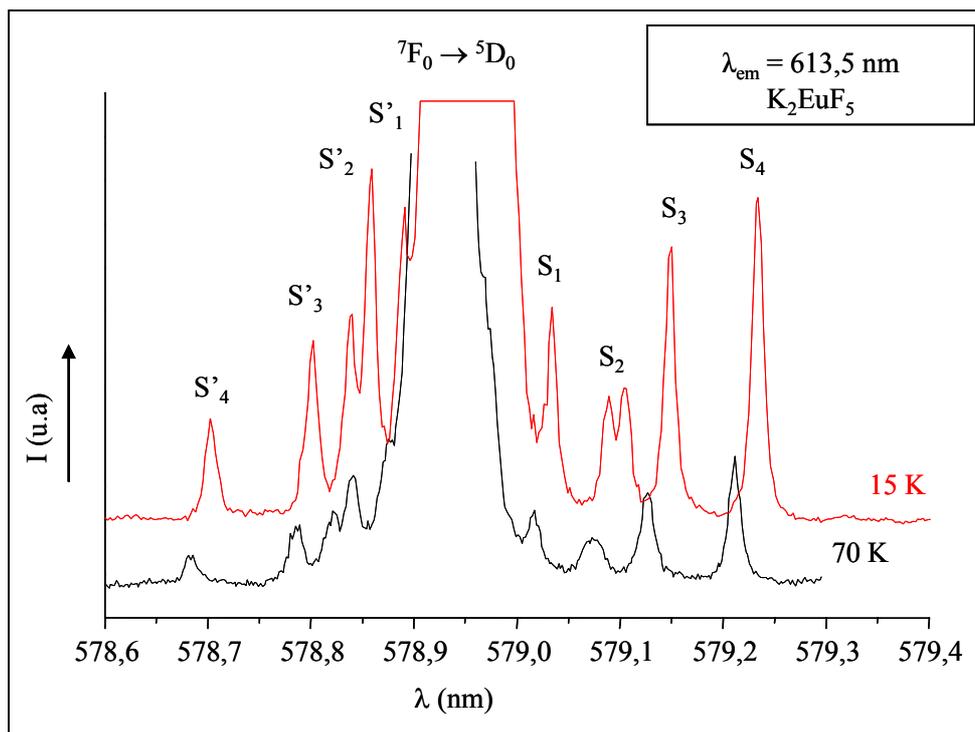


Figure III. 20: Spectres d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 15 K et 70 K (délai = 0,5 ms)

Les spectres d'émission de la fluorescence enregistrés à temps long (délai = 0,5 ms) après l'impulsion laser en excitant dans les raies satellites (S_i et S'_i ; $i = 1-4$) sont assez similaires à celui obtenu en excitant dans la raie principale ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$. Cependant, un dédoublement des composantes Stark a été observé sur le spectre d'émission enregistré à temps court (délai = 0,007 ms) comme montre la superposition des deux spectres d'émission présentés sur la Figure III. 21, Ce dédoublement est nettement observé sur le spectre à haute résolution où on observe cinq composantes Stark pour la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ à temps court (délai = 0,007 ms) au lieu des trois attendues (Figure III. 22) et huit composantes Stark pour la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ à temps court au lieu de cinq comme indiqué au début de ce chapitre (Figure III. 23).

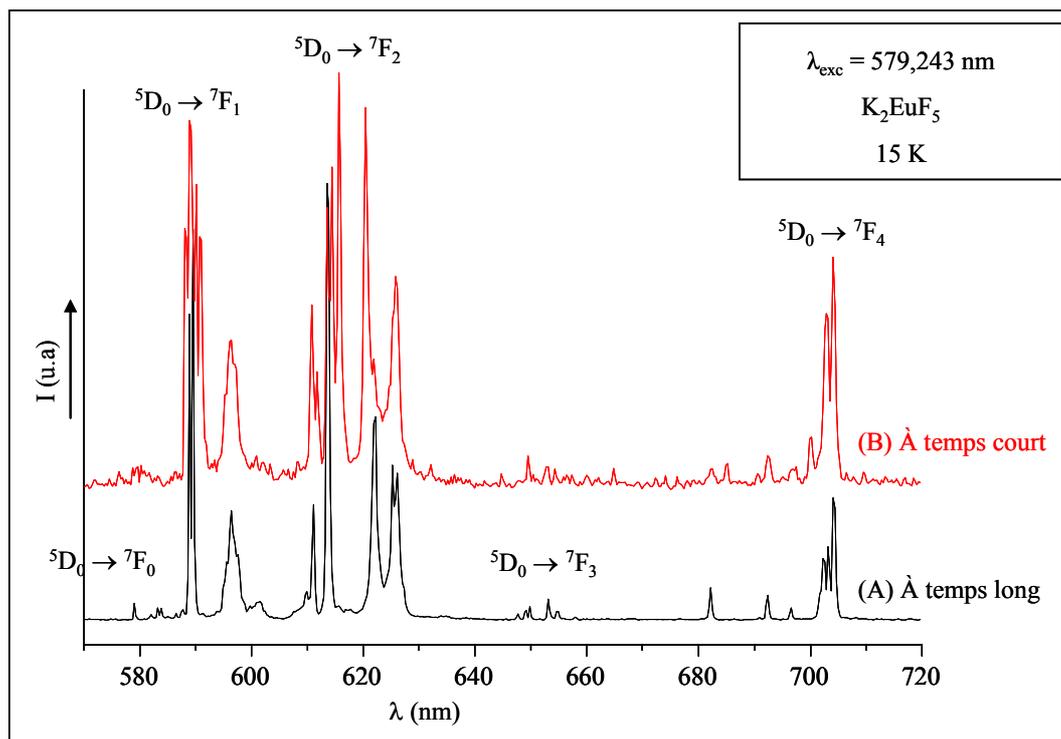


Figure III. 21 : Spectres d'émission à 15 K de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 , (A) à temps long (délai = 0,5 ms), (B) à temps court (délai = 0,007 ms, $\lambda_{\text{exc}} = 579,234$ nm)

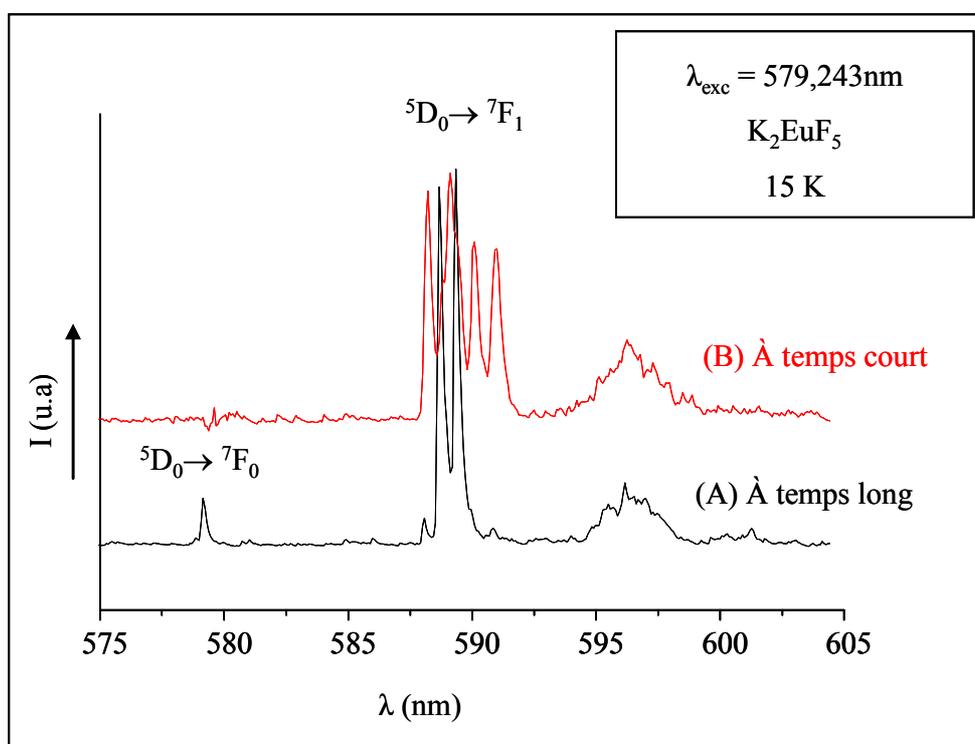


Figure III. 22: Spectres d'émission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ à haute résolution de l'excitation ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 , (A) à temps long (délai = 0,5 ms), (B) à temps court (délai = 0,007 ms, $\lambda_{\text{exc}} = 579,234$ nm, $T = 15$ K)

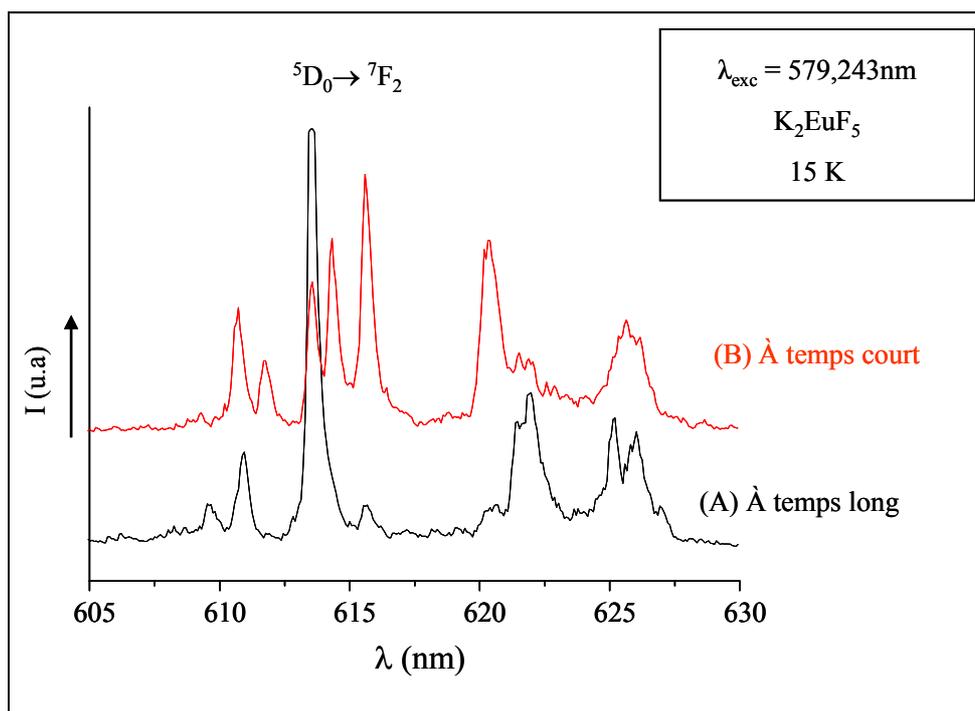


Figure III. 23: Spectres d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ à haute résolution de l'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 , (A) à temps long (délai = 0,5 ms), (B) à temps court (délai = 0,007 ms, $\lambda_{\text{exc}} = 579,234$ nm, $T = 15$ K)

La différence de distribution est encore plus visible si l'on s'intéresse aux spectres enregistrés à temps court après impulsion laser en excitant dans les raies satellites.

Nous avons en effet déjà observé des évolutions dans les répartitions spectrales des raies satellites apparaissant dans les spectres d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ à basse température selon la longueur d'onde d'émission sélectionnée dans la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ comme montre la Figure III. 24. Nous voyons par exemple deux situations assez extrêmes, l'une où l'on enregistre que les satellites se trouvant à plus courte longueur d'onde que la raie principale ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ et l'autre où cette fois les raies satellites n'apparaissent qu'à plus grande longueur d'onde.

Dans le cas de l'émission à 590,1 nm (premier pic apparaissant à temps court à plus grande longueur d'onde que la transition d'émission principale ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ sur la Figure III. 22) on voit apparaître une raie d'excitation relativement intense centrée vers 579,41 nm. L'excitation dans cette structure produit le spectre d'émission reporté sur la Figure III. 25.

Nous voyons que le nombre de transitions est beaucoup plus faible que celui qu'aurait un ion europium inséré en site C_1 .

A ce stade de la présentation de nos résultats, il apparaît clairement que les raies satellites ont leurs propres réponses spectrales et des dynamiques de fluorescence différentes par rapport aux raies principales de fluorescence, comme le prouve leurs évolutions en fonction du temps de résolution après impulsion laser. C'est ce que nous allons voir dans ce qui suit en analysant les déclin de la fluorescence.

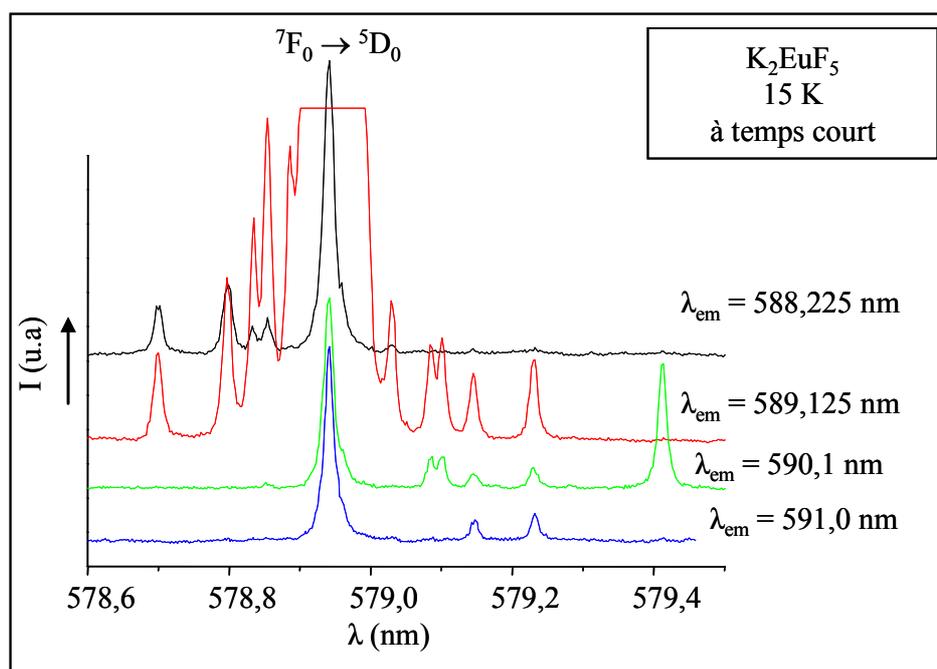


Figure III. 24: Superposition des spectres d'excitations relatifs à la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de l'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ enregistrés à temps court (délai = 0,007 ms) pour K_2EuF_5 à 15 K

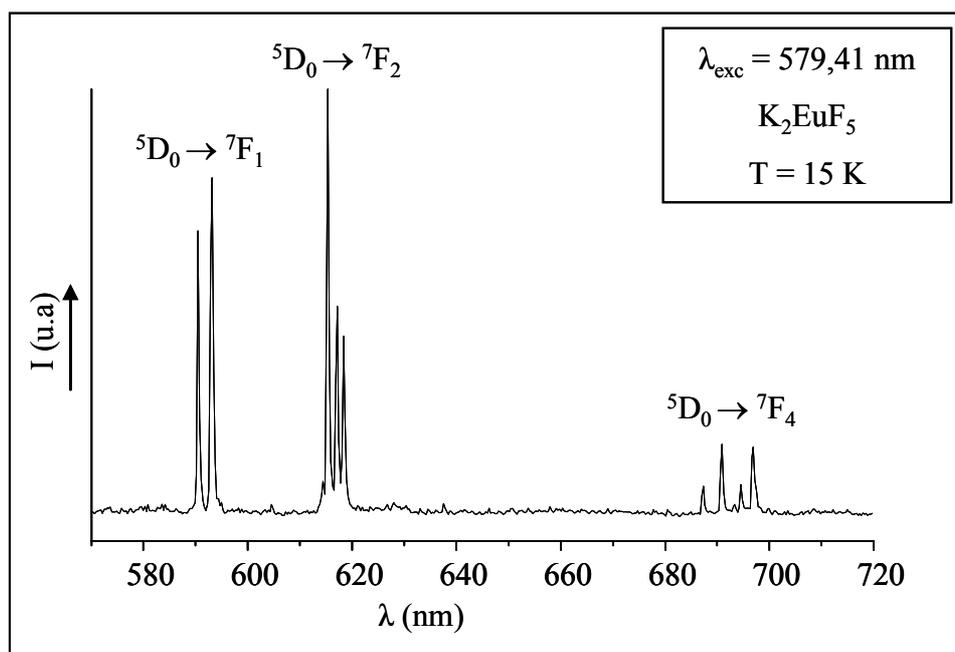


Figure III. 25 : Spectre d'émission de la fluorescence enregistré à temps court (délai = 0,007 ms) à 15 K de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 ($\lambda_{\text{exc}} = 579,41 \text{ nm}$)

I. - 3. - Déclin de la fluorescence

Quand des ions luminescents sont portés dans un état excité, ils regagnent spontanément le niveau fondamental au bout d'un temps défini par la durée de vie moyenne de cet état excité. Une partie de la désexcitation correspond à la fluorescence.

La variation de l'intensité du signal de l'émission spontanée en fonction du temps est appelée courbe de déclin de fluorescence. En l'absence de toute interaction avec l'environnement, le déclin des ions isolés est exponentiel.

Les décroissances temporelles de l'intensité d'émission des fluorescences de l'ion Eu^{3+} dans K_2YF_5 ont été étudiées en utilisant le rayonnement fourni par le laser à colorant.

Excitation dans le niveau $^5\text{L}_6$

Les déclins des fluorescences issues des niveaux $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{F}_5$ ont été étudiés sous excitation dans le niveau absorbant le plus intense (transition $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$) à température ambiante et à basse température 15 K.

Ce choix s'explique par le fait que l'on souhaitait accéder aux temps de déclin des états excités supérieurs à $^5\text{D}_0$.

L'ensemble des déclin enregistrés pour l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{F}_5$ est reporté sur la Figure III. 26. Le Tableau III. 9 regroupe les valeurs des constantes de temps à 300 K et à 15 K obtenues à partir de l'ajustement des déclin en utilisant la somme ou la différence de deux exponentielles.

Le caractère non exponentiel des déclin de la fluorescence issue des niveaux $^5\text{D}_3$ et $^5\text{D}_2$ traduit à la fois l'émission radiative de ces niveaux vers l'état fondamental, les retombées non radiatives vers les niveaux d'énergie qui leur sont inférieurs ainsi que les transferts d'énergie qui les connectent aux états électroniques d'autres ions Eu^{3+} voisins via des processus de relaxation croisée.

De même, les montées initiales enregistrées sur les déclin des fluorescences à partir de $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_0$ traduisent les fonctions de remplissage à partir des niveaux supérieurs. L'analyse de tels mécanismes n'étant pas l'objet de cette thèse, nous signalerons qu'une étude approfondie a déjà été menée au laboratoire sur le fluorure $\text{LiNaY}_2\text{F}_8 : \text{Eu}^{3+}$ [6] en fonction de la température et de la concentration en ions Eu^{3+} .

Nous nous contenterons donc de souligner que les différentes constantes de temps se rallongent globalement lorsque la température est abaissée et que les fluorescences issues des niveaux $^5\text{D}_3$, $^5\text{D}_2$ et $^5\text{D}_1$ diminuent en intensité et leurs temps de déclin se raccourcissent au fur et à mesure que la concentration en ions Eu^{3+} augmente et qu'elles deviennent pratiquement éteintes dans le matériau stœchiométrique K_2EuF_5 .

Tableau III. 9 : Constantes de déclin des émissions de la fluorescence relatives aux transitions $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{F}_5$ à 300 K et à 15 K. ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$).

Transition	300 K		15 K	
	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)
$^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_1$	0,07	0,7	0,3	1,86
$^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_0$	0,3	1,1	0,29	1,87
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$\tau_m = 0,9$	$\tau = 1,7$	$\tau_m = 1,6$	$\tau = 3,3$
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$\tau_m = 1,8$	$\tau = 6,5$	$\tau_m = 4,8$	$\tau = 5,8$

Les mêmes constatations concernent les déclinés enregistrés sous excitation dans le niveau 5D_2 . A partir de ces déclinés nous estimons donc les durées de vie radiatives des niveaux 5D_2 , 5D_1 et 5D_0 à environ 2, 3 et 6 ms respectivement.

La Figure III. 27 représente le déclin de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 enregistré sous excitation dans les pics principaux d'absorption relatifs à la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$. A température ambiante, le déclin est exponentiel et décline avec la constante de temps de 4,8 ms. Par contre, dès que la température est abaissée de 100 K environ, le déclin devient non exponentiel et il se raccourcit globalement pour présenter une décroissance à temps court de l'ordre de 0,5 ms et une constante de temps de l'ordre de 3,8 ms dans la queue du déclin.

Par contre lorsque l'excitation est produite dans l'une des raies satellites apparaissant sur les ailes des raies d'excitation principales, les déclinés de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sont exponentiels avec une constante de temps de l'ordre de 5 ms et ils présentent ou non selon la raie satellite choisie une montée initiale relativement courte, typiquement 0,15-0,18 ms. Ces observations sont illustrées sur les Figures III. 28 et III. 29 où nous avons reporté des déclinés enregistrés pour la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ en excitant sélectivement dans les raies principales ou les raies satellites autour des transitions ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{1,2}$.

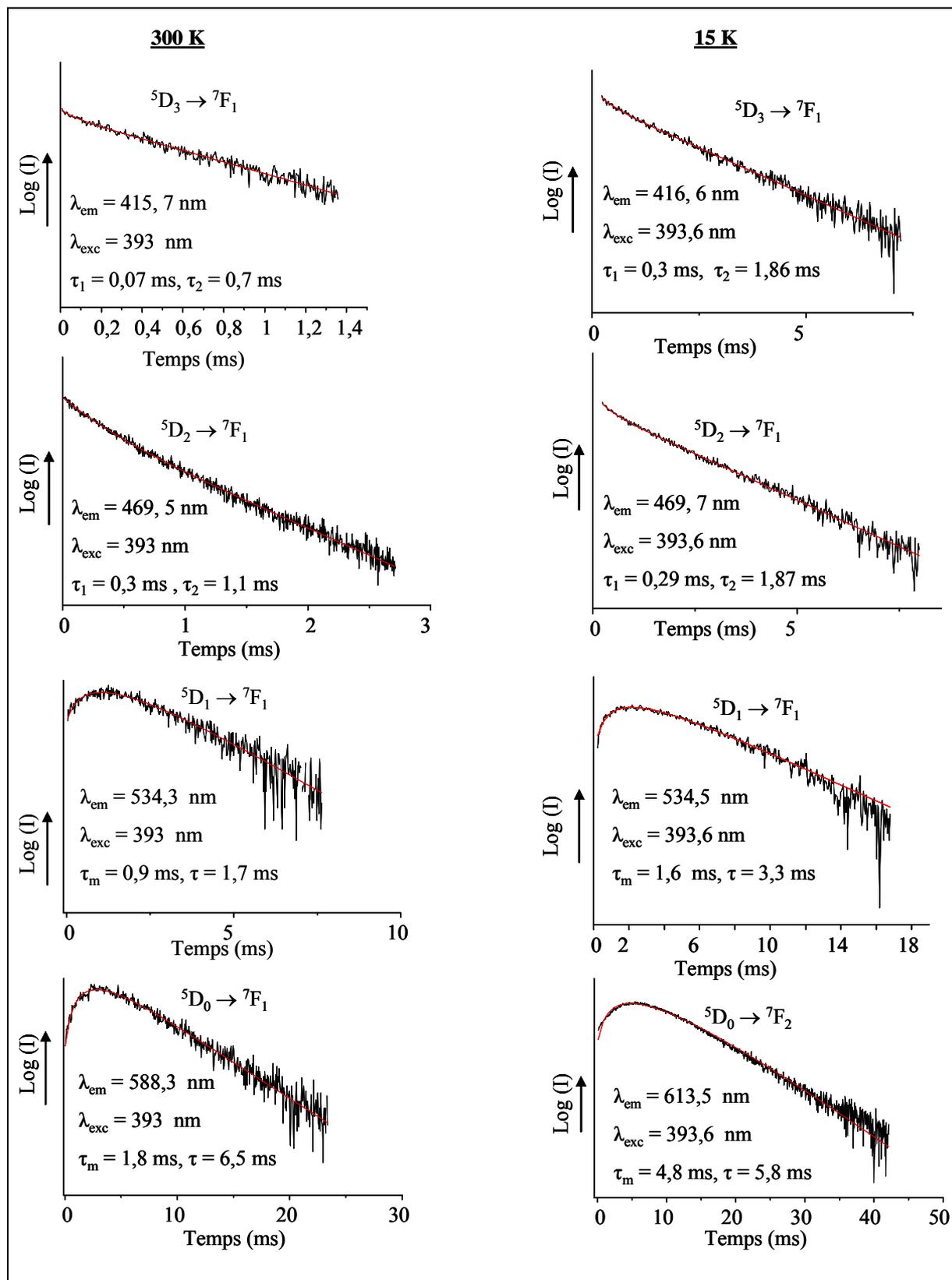


Figure III. 26 : Déclins de la fluorescence ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{F}_5$ à 300 K et 15 K ($\lambda_{exc} = 397$ nm)

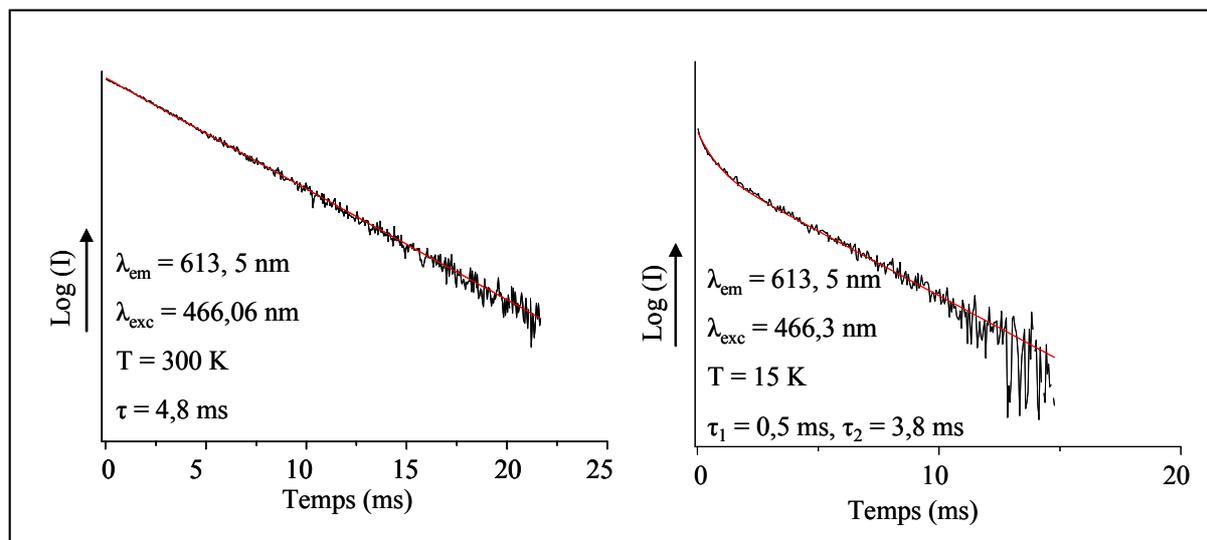


Figure III.27 : Déclins de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ après excitation dans le niveau 5D_2 de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 300 K et à 15 K

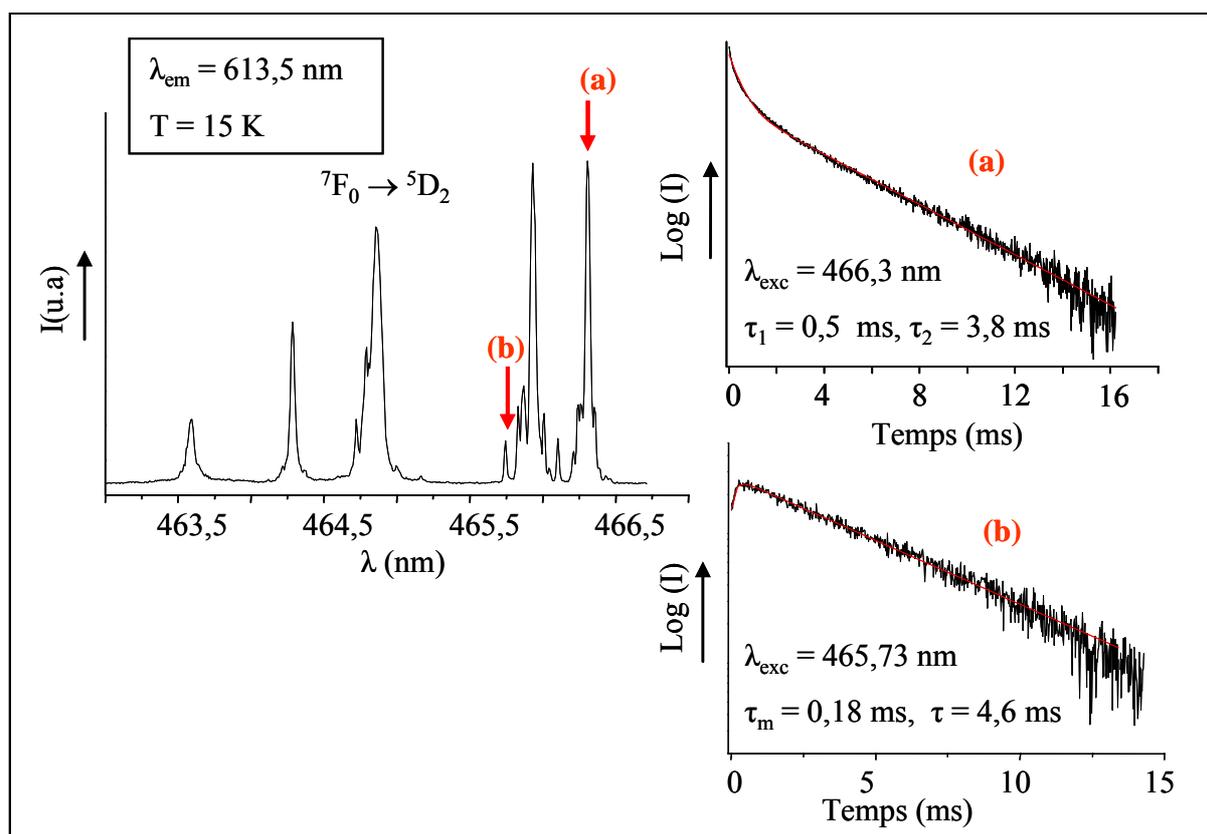


Figure III.28 : Déclins de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sous excitation 466,3 nm (a) et 465,74 nm (b), dans K_2EuF_5 à 15 K

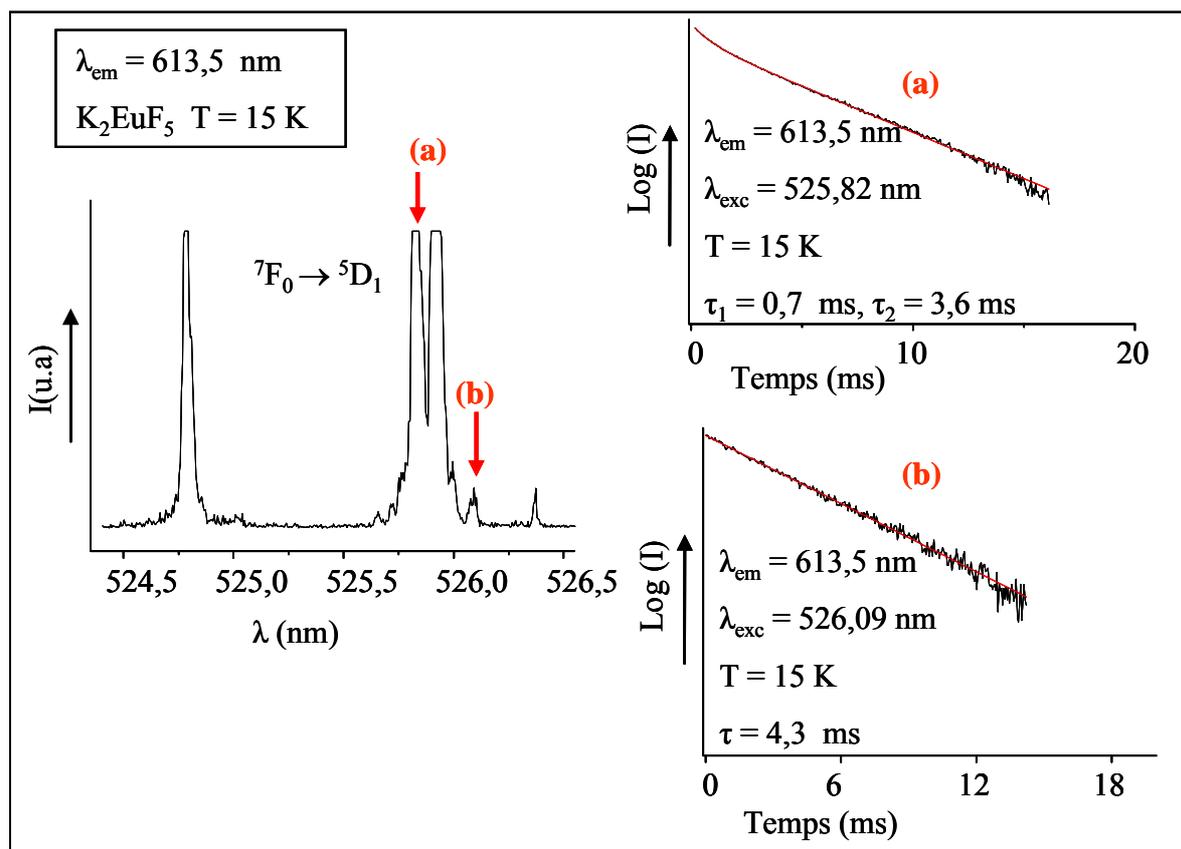


Figure III.29 : Déclins de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sous excitation 525,82 nm (a) et 526,09 nm (b), dans K_2EuF_5 à 15 K

Les observations effectuées sous excitation dans les niveaux 5D_2 et 5D_1 se retrouvent lorsque l'excitation est produite dans le niveau 5D_0 comme montre la Figure III. 30.

La Figure III. 31 reproduit les évolutions temporelles de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 15 K après excitation dans chacune des raies satellites (S_i et S'_i ; $i = 1-4$) soit du côté des basses énergies, soit du côté des hautes énergies, les déclins enregistrés ont un profil assez analogue caractérisé par une décroissance exponentielle à temps long avec une valeur de l'ordre de 5 ms et un temps de montée à temps court de l'ordre de 0,16 ms

Nous voyons donc que les profils des déclins de la fluorescence dépendent de la longueur d'onde d'excitation selon que celle-ci est produite dans la raie principale où dans les raies satellites.

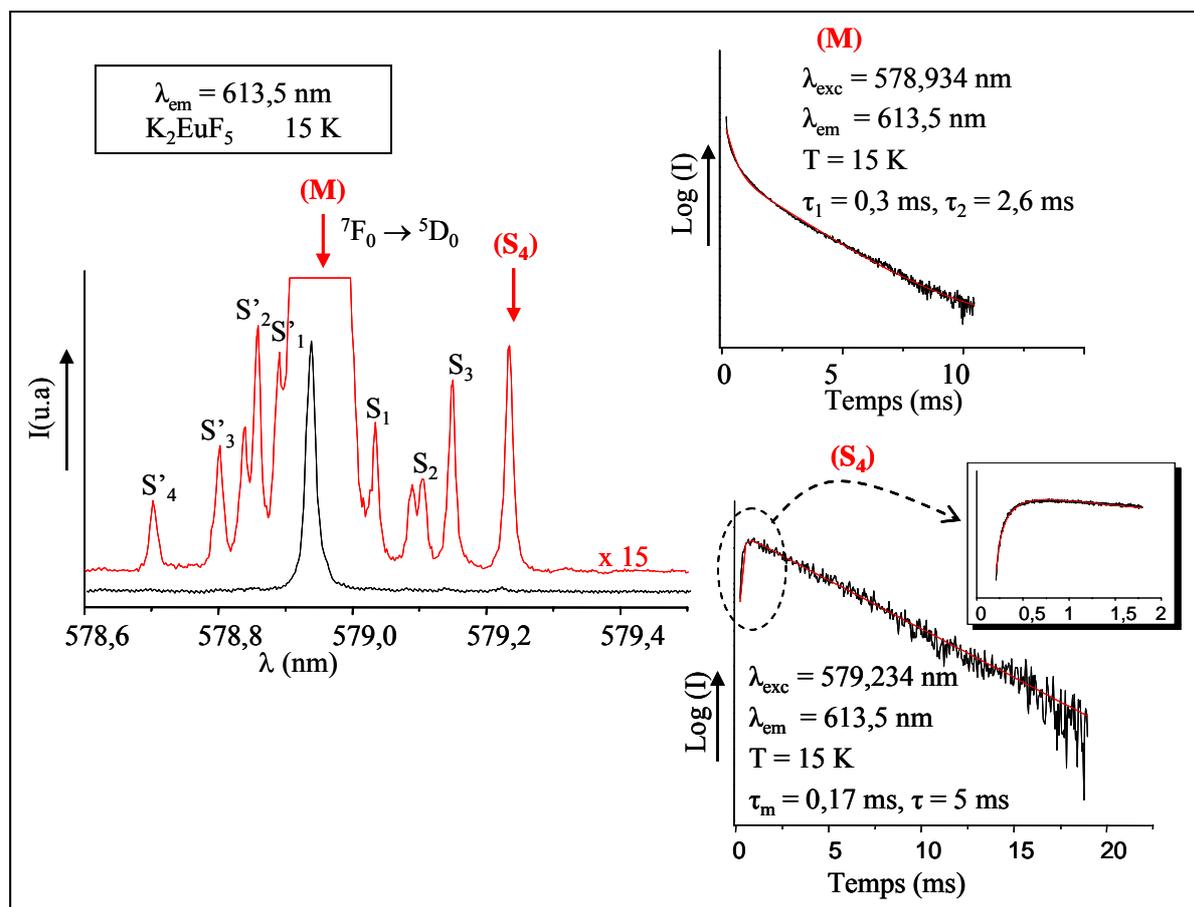


Figure III. 30 : Déclins de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ après excitation dans la raie principale (M) et dans la raie satellite (S_4) de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 15 K

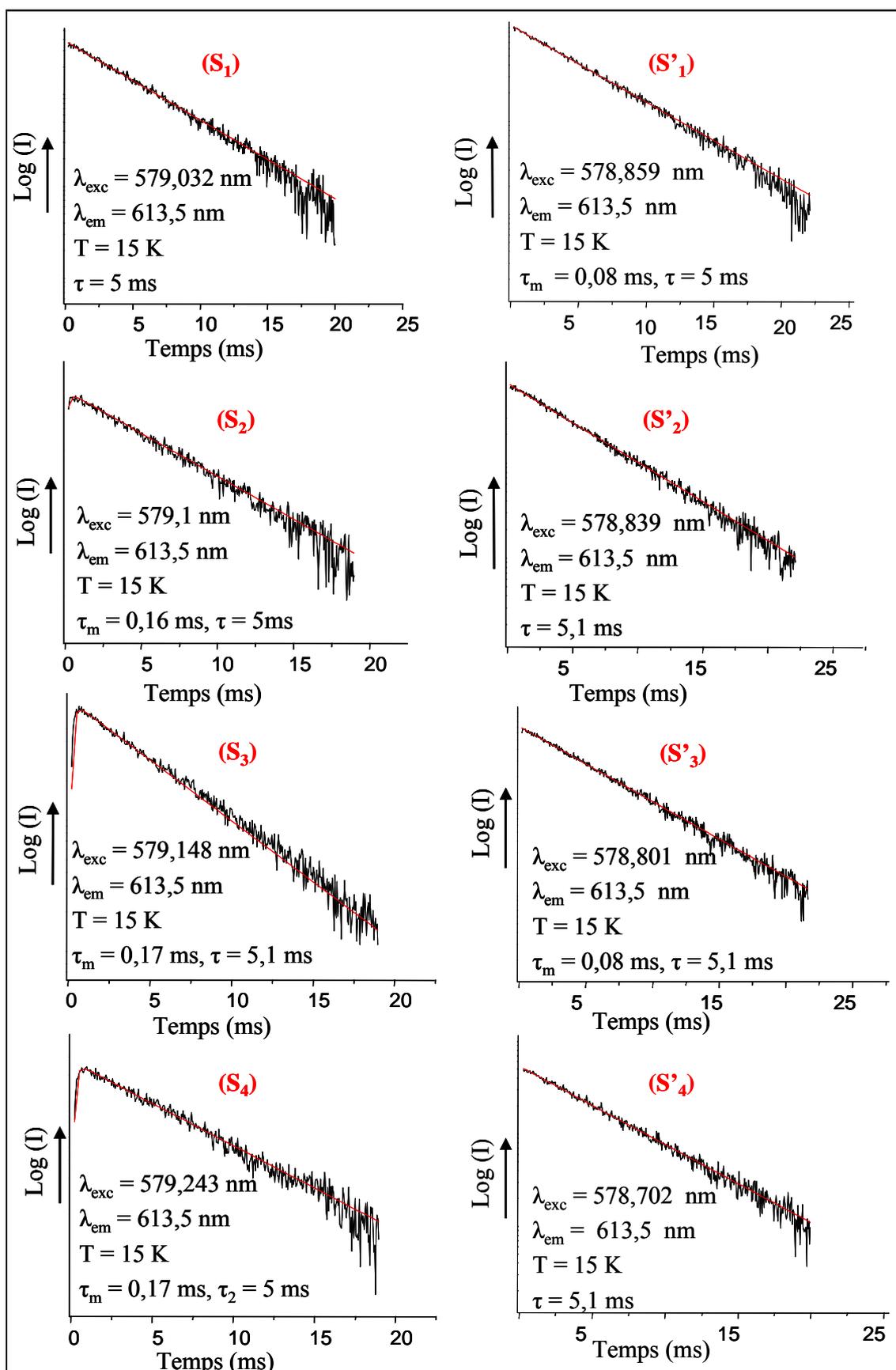


Figure III. 31 : Déclins de la fluorescence ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ après excitation dans les raies satellites $(S_i-S'_i ; i = 1-4)$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 15 K

En balayant la longueur d'onde excitatrice à l'intérieur de la raie principale (M), nous avons enregistré les déclin de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à basse température (15 K). La Figure III. 32 présente l'évolution temporelle de cette fluorescence. Comme nous l'avons déjà souligné, lorsque l'excitation est produite au centre de la raie principale le déclin est non exponentiel. Ce dernier change d'allure et évolue vers un profil purement exponentiel lorsque la longueur d'onde excitatrice se décale soit vers les basses énergies soit vers les hautes énergies comme le montre la Figure III. 32.

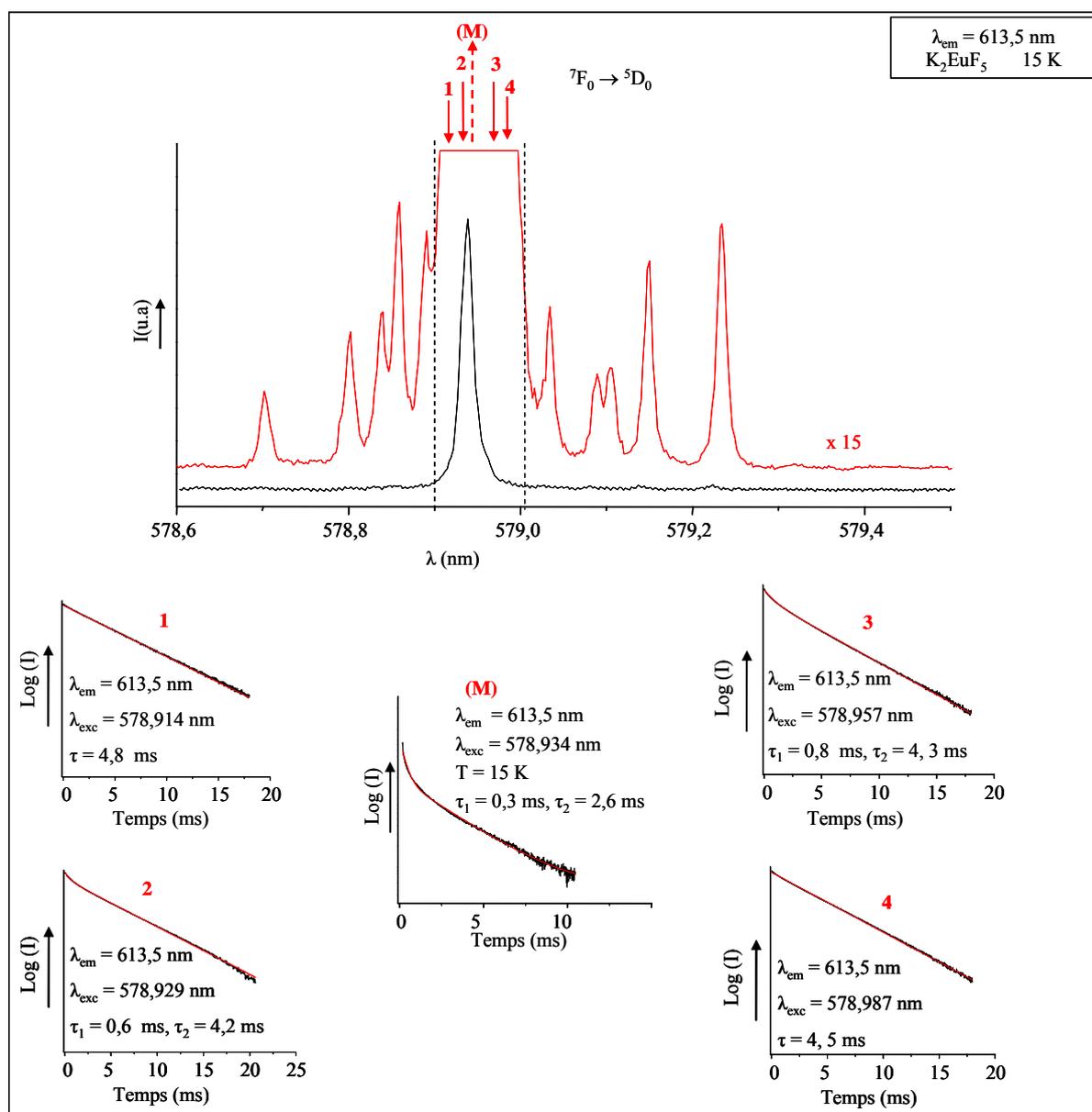


Figure III. 32 : Evolution temporelle de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ après balayage de la longueur d'onde excitatrice à l'intérieur de la raie principale ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 15 K

Dans le cas du matériau dilué, l'excitation dans le centre de la raie ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ produit un déclin de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ purement exponentiel avec une constante de temps de 6 ms environ et l'excitation dans les raies satellites conduit à des déclins non exponentiels comme le montre la Figure III. 33 avec une décroissance à temps court de l'ordre de 0,3 ms.

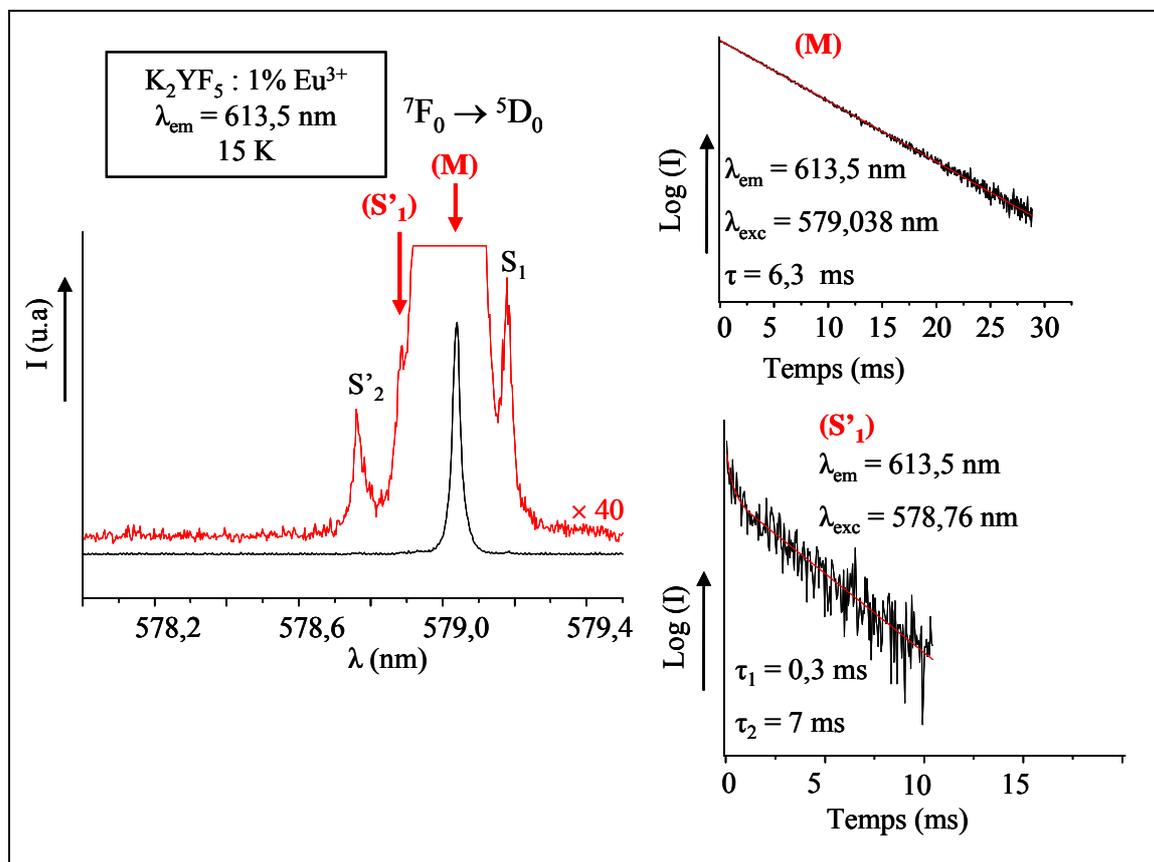


Figure III. 33: Déclins de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans $\text{K}_2\text{YF}_5 : 1\% \text{Eu}^{3+}$ à 15 K après excitation à 579,038 nm (M) et à 578,76 nm (S'_1)

Des différences se produisant selon la longueur d'onde d'excitation, sélectionnée à l'intérieur de la raie d'excitation principale ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, nous avons voulu analyser ce que cela pouvait produire en balayant la longueur d'onde d'émission autour d'une raie propre de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ en fixant la longueur d'onde d'excitation au centre de la transition ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2YF_5 .

Comme le montre la Figure III. 34, nous voyons que les très faibles variations sont observées notamment sur la partie du déclin à temps long. Ceci s'explique par le fait que la

résolution du monochromateur utilisé n'est pas suffisante pour une telle étude. Cependant, nous pouvons considérer que cette évolution est faible.

Nous avons souligné dans ce qui précède le fait que la résolution des spectres d'excitation à temps court produisait des spectres d'émission caractéristiques différents de ceux intégrés dans le temps (Figure III. 25). La figure III. 35 reproduit les déclin de la fluorescence $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ enregistrés sous les excitations dans les raies satellites apparaissant du côté des courtes longueurs d'onde.

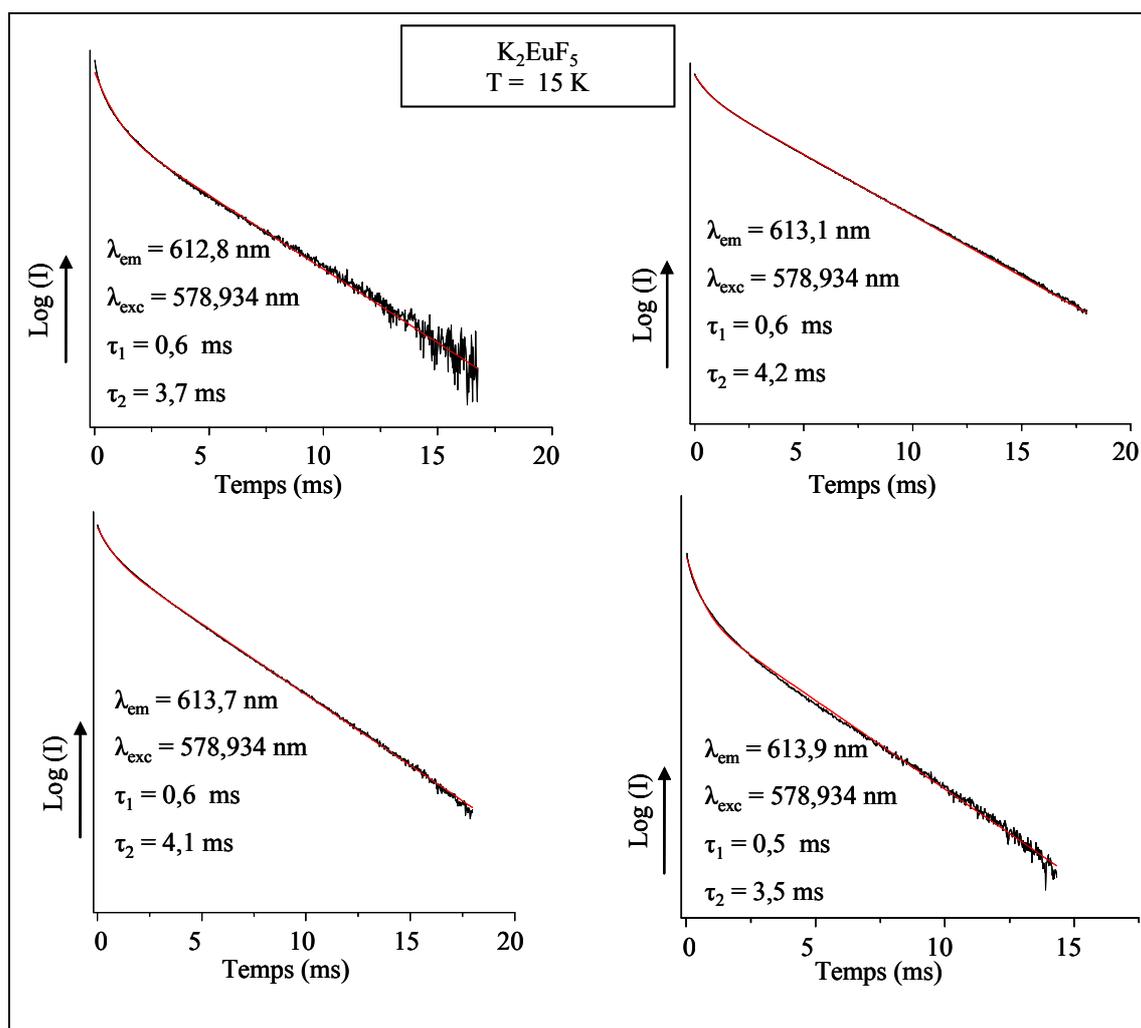


Figure III. 34 : Déclin la fluorescence $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ après excitatrice à 578,934 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_0$) de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 15 K

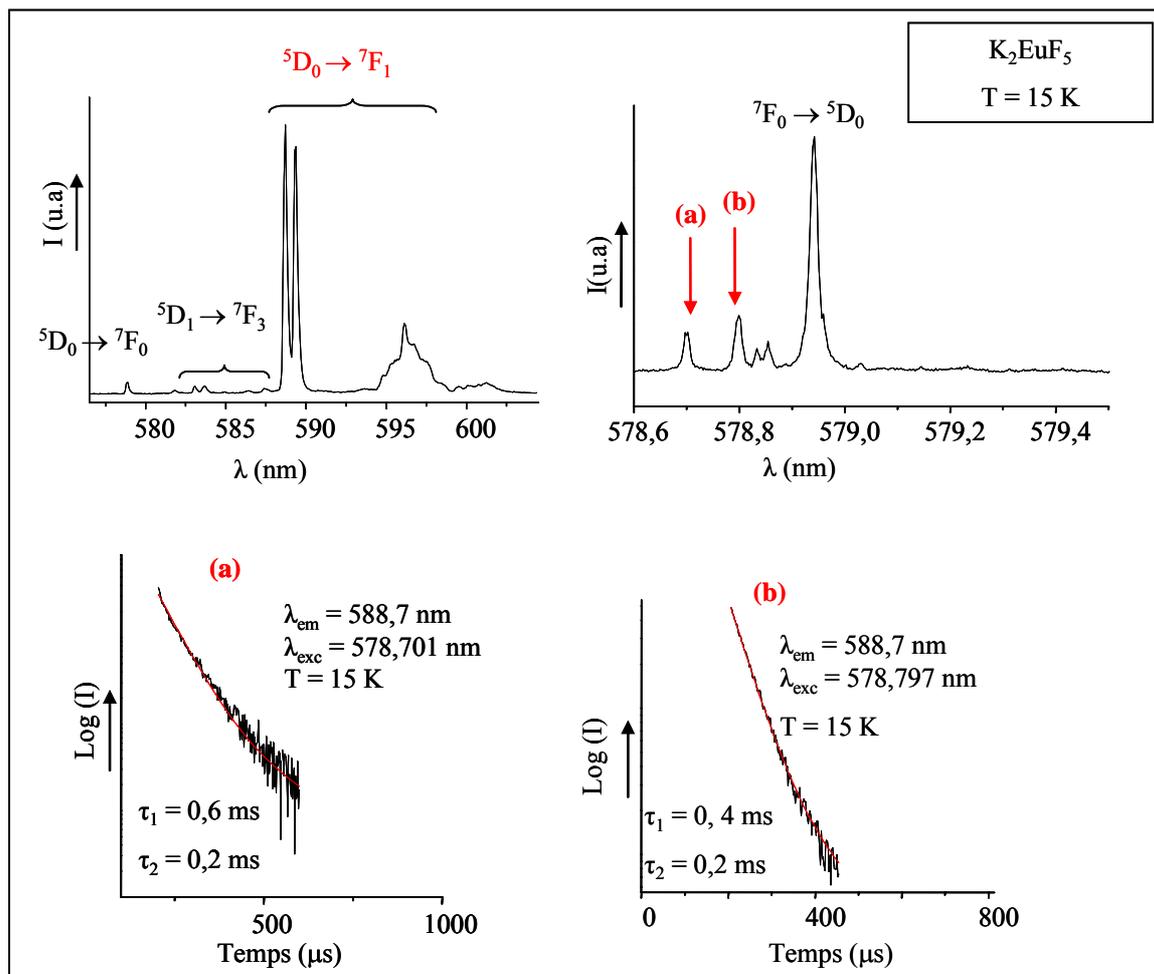


Figure III. 35: Déclins de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 15 K après excitation à 578,701 nm (a) et à 578,797 nm (b)

II. - Attribution

L'analyse des spectres d'émission et d'excitation de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans K_2YF_5 a permis d'identifier les composantes Stark des principaux niveaux électroniques des états fondamental et excités.

Dans le Tableau III. 10 sont consignées les positions relevées pour Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 15 K. On remarque que les éclatements des différents multiplets ne sont pas symétriques par rapport aux barycentres comme le montre le schéma qui accompagne le Tableau III. 10. Bien que la symétrie du site soit C_1 , symétrie confirmée à priori par le dénombrement des composantes Stark (voir annexe 2), une telle observation est une indication d'un champ cristallin s'appliquant sur l'ion Eu^{3+} fortement anisotrope.

L'analyse des spectres d'excitation ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_{0,1,2}$ enregistrés à basse température fait apparaître à la fois dans les matériaux dilués et dans les matériaux concentrés et stœchiométriques des structures qui se distribuent de part et d'autre des raies principales. Ces raies induisent des fluorescences et des cinétiques de fluorescence particulières. Nous avons exclu que ces structures puissent être dues à des sites europium dont les niveaux électroniques sont perturbés par la présence dans leur voisinage d'impuretés chimiques ou de défauts cristallographiques. Généralement ce type de sites perturbés joue le rôle de piège pour la fluorescence et véhicule la majeure partie de la fluorescence observée à basse température [7], ce qui n'est pas le cas ici. Nous avons aussi exclu que ces raies supplémentaires soient dues à des structures vibroniques, celles-ci se produisant à des énergies largement supérieures à celles relevées pour ces structures ($< 14 \text{ cm}^{-1}$ contre $> 140 \text{ cm}^{-1}$ pour les raies vibroniques)

Nous avons alors voulu explorer d'autres possibilités d'interprétation. La première a consisté à envisager des signatures de couplage d'ions Eu^{3+} avec des impuretés oxygène sous forme OH^- ou O^{2-} . Il est en effet bien connu que ce type d'anions pollue fréquemment les fluorures par la forte possibilité de substitution du fluor par OH^- ou O^{2-} avec une lacune de fluor du fait de rayons ioniques très voisins. C'est une situation déjà observée dans $\text{NaYF}_4 : \text{Eu}^{3+}$ [8-9].

La Figure III. 36 reproduit le spectre ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans NaYF_4 à 30 K. Les positions des différentes raies d'excitation sont reportées dans le Tableau III. 11.

L'excitation dans ces différents pics d'excitation produit les spectres reportés à la Figure III. 37. Nous voyons que les distributions diffèrent selon la longueur d'onde d'excitation. D. Zakaria et al [10] ont montré que seul le spectre obtenu sous excitation à 579,6 nm était intrinsèque à l'ion Eu^{3+} dans NaYF_4 . Les pics notés S sur les spectres d'excitation et d'émission reportés aux Figures III. 36 et III. 37 respectivement ont été attribués à des signatures de paires $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$ [10]. D'ailleurs un traitement sous fluor [10] conduit à la disparition de ces raies supplémentaires [10]. Ceci n'est pas le cas dans K_2YF_5 : Eu^{3+} .

Partant de ce constat et en nous appuyant sur les résultats obtenus pour les ions Gd^{3+} [11], Tb^{3+} [12] et Pr^{3+} [13] dans K_2YF_5 nous avons attribué les raies supplémentaires apparaissant sur les spectres d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{0,1,2}$ de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans K_2YF_5 à des signatures de paires.

En effet dans K_2YF_5 : Gd^{3+} des fluorescences anti-Stokes intenses sont observées à partir des niveaux ${}^6G_{7/2}$, ${}^6D_{9/2}$ et ${}^6I_{7/2}$ supérieurs à ${}^6P_{7/2}$ même dans les matériaux dilués. C'est par exemple ce que nous voyons aussi dans K_2YF_5 faiblement dopé à Eu^{3+} , comme signalé au début de ce chapitre où nous enregistrons une émission à partir de 5D_3 sous excitation dans le niveau 5D_2 .

La décroissance temporelle à partir du niveau 5D_3 de l'ion Tb^{3+} dans K_2YF_5 caractéristique de la relaxation croisée ${}^5D_3, {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6, {}^7F_{0,1}$ est décrite en considérant une distribution anisotrope des centres Tb^{3+} le long de l'axe \bar{c} se traduisant par des centres Tb^{3+} isolés et d'autres appariés avec leur proches voisins. La dynamique de la fluorescence anti-Stokes de Pr^{3+} dans K_2YF_5 à partir de 3P_0 sous excitation dans 1D_2 est décrite en terme de transfert d'énergie par "up-conversion" en considérant des niveaux de paires distribués à l'intérieur des raies principales d'absorption.

Tableau III.11: Positions énergétiques des composantes Stark des principaux niveaux électroniques de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 15 K

Niveau	Composantes Stark (cm^{-1})	Distribution des composantes Stark
${}^7\text{F}_0$	0	————— 0 ——— E (cm^{-1})
${}^7\text{F}_1$	289 307 501	212 $\left\{ \begin{array}{l} \text{=====} \\ \text{-----} \\ \text{=====} \end{array} \right.$ 366
${}^7\text{F}_2$	907 976 1197 1279 1302	395 $\left\{ \begin{array}{l} \text{=====} \\ \text{=====} \\ \text{-----} \\ \text{=====} \\ \text{=====} \end{array} \right.$ 1132
${}^7\text{F}_3$	1865 1885 1963 1999 2074	209 $\left\{ \begin{array}{l} \text{=====} \\ \text{-----} \\ \text{=====} \\ \text{=====} \\ \text{=====} \end{array} \right.$ 1957
${}^7\text{F}_4$	2613 2829 2917 3020 3035 3053 3074	461 $\left\{ \begin{array}{l} \text{=====} \\ \text{=====} \\ \text{-----} \\ \text{=====} \\ \text{=====} \\ \text{=====} \end{array} \right.$ 2934
${}^5\text{D}_0$	17275	—————
${}^5\text{D}_1$	19015 19018 19056	41 $\left\{ \begin{array}{l} \text{=====} \\ \text{-----} \\ \text{=====} \end{array} \right.$ 19030
${}^5\text{D}_2$	21445 21462 21511 21538 21570	125 $\left\{ \begin{array}{l} \text{=====} \\ \text{-----} \\ \text{=====} \\ \text{=====} \\ \text{=====} \end{array} \right.$ 21505

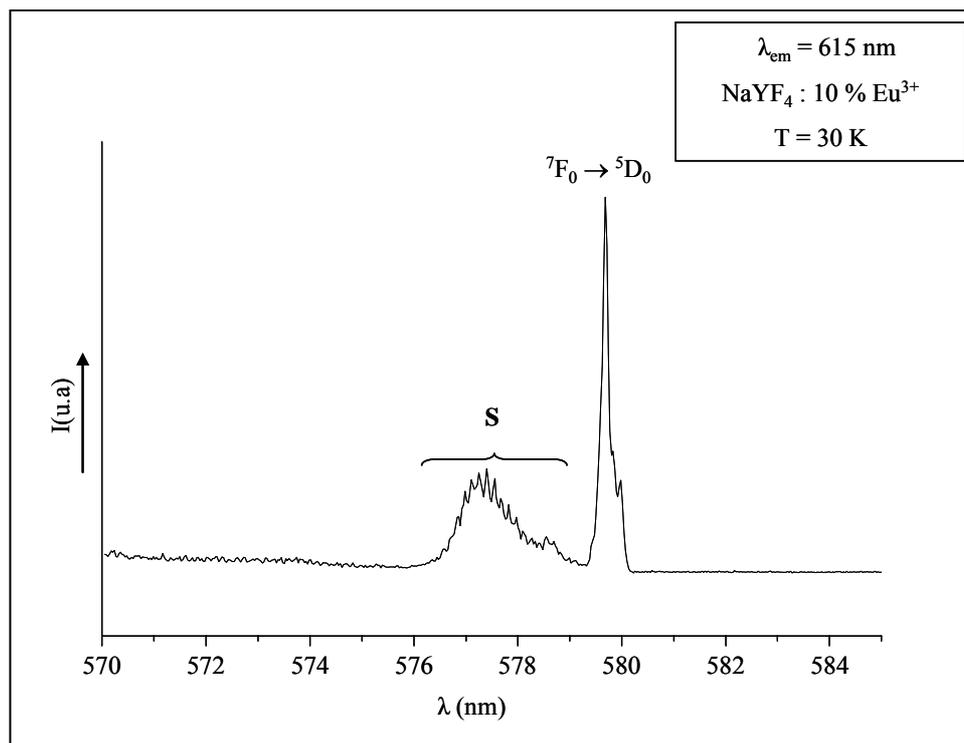


Figure III. 36 : Spectres d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans la phase $\text{NaYF}_4 : 10\% \text{Eu}^{3+}$ à 30 K

Tableau III. 11 : Positions des raies d'excitation de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'ion Eu^{3+} dans $\text{NaYF}_4 : 10\% \text{Eu}^{3+}$

Longueur d'onde (nm)	Energie (cm^{-1})
577,3	17322
578,6	17283
579,6	17253
579,9	17244

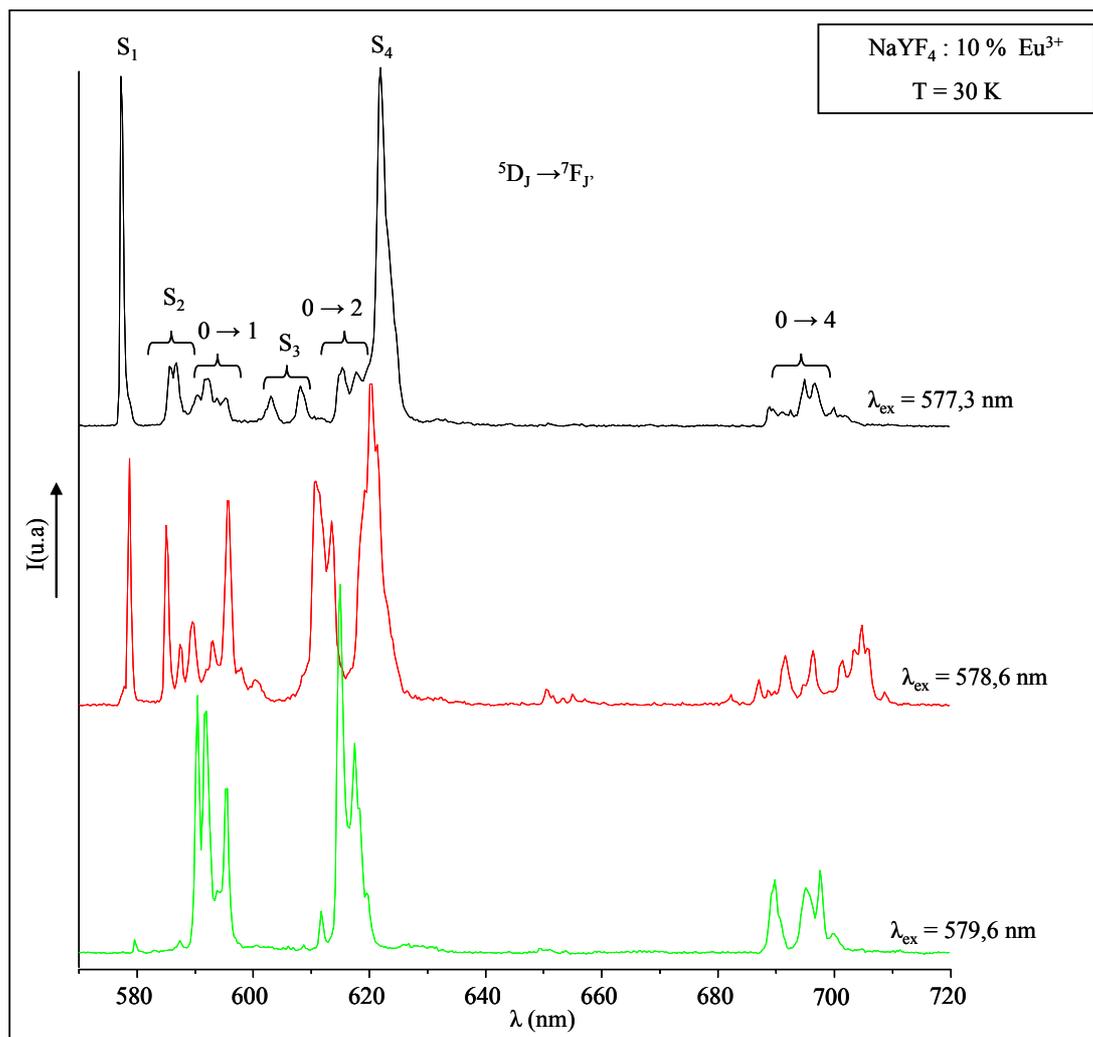


Figure III. 37 : Spectres d'émission de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans NaYF_4 dopé 10 % en ions Eu^{3+} enregistrés à 30 K

La question essentielle ici est de savoir pourquoi ces paires apparaissent aussi clairement, notamment dans le matériau stœchiométrique K_2EuF_5 .

Très peu de travaux sont référencés dans la littérature sur ce sujet. Nous signalerons cependant la mise en évidence de paires Eu^{3+} dans Y_2O_3 [14-15] et dans le YAG [15]. Dans ces deux cas les décalages spectraux des signaux de paires par rapport aux niveaux intrinsèques sont attribués essentiellement à des modifications locales de champ cristallin induites par une différence de rayons ioniques entre Eu^{3+} et Y^{3+} .

La situation est différente dans un composé stœchiométrique, notamment lorsque la terre rare est sur un seul site cristallographique. Des signaux de paires ont bien été observés

sur les bandes d'absorption ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ de l'ion Er^{3+} dans $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [16], leur observation à été expliquée par un couplage entre Er^{3+} dans deux sites différents octaédrique et dodécaédrique sur lesquels l'ion Er^{3+} se positionne dans $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Dans le cas de K_2EuF_5 , l'ion Eu^{3+} est sur un site unique. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'exemple comparable.

Il est tentant alors d'attribuer les décalages observés aux interactions entre ions Eu^{3+} (voir annexe 1). Dans un tel schéma, à chaque niveau électronique intrinsèque sont associés deux niveaux propres à la paire. Les interactions les plus fortes correspondent nécessairement à des paires formées par des ions premiers voisins et il en résulte le décalage spectral le plus important.

Dans le cas de K_2EuF_5 , l'ion Eu^{3+} est en symétrie C_1 et la structure est unidimensionnelle. Si l'on décrit la structure en considérant cette fois non plus un seul polyèdre mais une paire de polyèdres, la symétrie de cette paire serait non plus C_1 mais approximativement C_{2h} .

Dans une telle symétrie, le nombre de transitions est :

0	pour	$J = 0 \leftrightarrow J = 0$
1	pour	$J = 0 \leftrightarrow J = 1$
2	pour	$J = 0 \leftrightarrow J = 2$

Si l'on se reporte à la Figure III. 25 nous voyons que nous enregistrons :

$0 : {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $2 : {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et $4 : {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ce qui pourrait correspondre aux deux niveaux propres à une paire Eu^{3+} en symétrie C_{2h} . Le décalage de ces composantes du côté des basses énergies par rapport au barycentre des niveaux ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ intrinsèque s'expliquerait, comme nous l'avons mentionné auparavant, du fait du caractère anisotrope du site de la terre rare.

Dynamique de la fluorescence

Comme nous l'avons déjà signalé, nous ne nous sommes pas particulièrement intéressés à développer un modèle pouvant expliquer tous les modes de déclin à partir des niveaux

5D_J ($J = 0,3$) dans les matériaux dilués. Des études similaires ont par exemple été faites pour $\text{LiNaY}_2\text{F}_8 : \text{Eu}^{3+}$ [6]. Le modèle développé tient compte des relaxations non radiatives

monocentre et de l'existence de relaxations croisées intercentres ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_2 \rightarrow {}^5D_1$; ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^7F_4$ et ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$; ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^7F_3$.

De manière générale, si l'on considère une suite de niveaux d'énergie croissante, l'intensité $I_j(t)$ de la fluorescence du j -ème niveau excité par une impulsion laser brève dans un des niveaux qui lui sont supérieurs est représentée par une combinaison de termes exponentiels

$$I_j(t) = \sum a_i^j \exp(-t/\tau_i)$$

où τ_i est la durée de vie du i -ème niveau et les constantes a_i^j sont déterminées par les conditions initiales.

Ainsi pour un système à deux niveaux (τ_1, τ_2) excité sur le niveau supérieur l'intensité de la fluorescence du niveau inférieur est proportionnelle à l'expression :

$$I(t) = [\exp(-t/\tau_1) - \exp(-t/\tau_2)]/(\tau_2 - \tau_1)$$

avec l'hypothèse $\tau_2 \gg \tau_1$

Dans notre cas, nous nous sommes effectivement contentés d'une décomposition par une somme ou une différence d'exponentielles décroissantes. Nous n'accorderons donc pas trop de sens physique par exemple aux valeurs des constantes de temps estimées dans les montées initiales des déclins, même si nous pouvons, comme nous l'avons déjà affirmé, considérer que ces valeurs correspondent aux durées de vie radiatives du niveau immédiatement supérieur, notamment pour les faibles concentrations.

Le mode de déclin exponentiel de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 avec une constante de temps de $\sim 4,5$ ms entre 300 K et 100 K plus courte que celle mesurée dans un matériau dilué (~ 7 ms pour la concentration 0,5 %) est caractéristique d'une diffusion rapide.

La constante de diffusion D peut-être estimée à partir de la relation $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + 4\pi D N_A R_A$ (1. 10) reportée en annexe 1 où R_A , N_A et τ_0 ont été définis.

L'analyse chimique a permis d'estimer une concentration en impureté de l'ordre de 500 ppm (terres rares essentiellement), avec R_A limité aux premiers voisins ($R_A = 0,371$ nm) on arrive à $D = 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Au dessus de 100 K, le déclin de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ devient non exponentiel et prend la forme reportée à la Figure III. 33 avec les constantes de temps 0,3 ms et 2,6 ms au

début et dans la queue du déclin respectivement lorsque l'excitation est produite au centre de la raie d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ à 15 K.

L'existence de paires dans le matériau dont la signature spectrale est l'indication de transfert d'énergie se produisant entre premiers voisins nous a conduit à envisager le mode de déclin non exponentiel comme une manifestation d'un processus de diffusion limitée.

Généralement un tel processus est décrit par les équations d'évolution temporelle décrites par YOKOTA et TANIMOTO (équation 1. 7 ; Annexe 1) ou HEBER (équation 1. 8 ; Annexe 1). Aucune de ces deux équations n'a permis de reproduire correctement le déclin expérimental. Nous avons donc essayé d'ajuster le déclin en considérant les effets de monodimensionalité comme cela a été appliqué, dans le cas de K_2GdF_5 par exemple, par Mahiou et al [¹⁷]. Nous avons successivement utilisé les deux modèles suivants :

$$I(t) = I_0 \exp(-\alpha t - \beta \sqrt{t})$$

proposé par WIETING et al [¹⁸] où α est un coefficient caractéristique du transfert tridimensionnel et de la désexcitation monocentre et β du transfert direct entre premiers voisins se produisant à temps court,

$$I(t) = I_0 \exp[-t/\tau_0 - 3(\pi^2 w/4)^{1/3} C_A^{2/3} t^{1/3}]$$

proposé par B. Movaghar et al [¹⁹] où w est la probabilité de saut entre deux ions adjacents et C_A la concentration en centres accepteurs (les impuretés en première approximation).

Aucun de ces deux modèles n'a donné satisfaction comme le montre la Figure III. 38

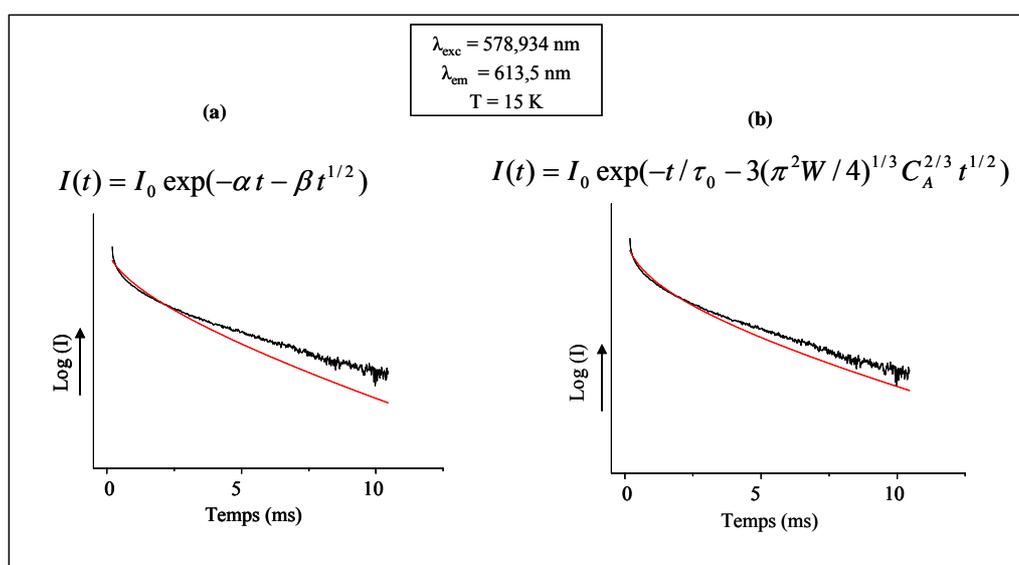


Figure III. 38 : Ajustement numérique du déclin de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, après excitation dans raie principale ($\lambda_{\text{exc}} = 578,934 \text{ nm}$), en utilisant les modèles proposés par : (a) : Wieting et al. [¹⁸] et (b) : Movaghar et al. [¹⁹]

Cibert et al [20] ont développé un modèle pour le composé unidimensionnel CsNiF₃. Il tient compte d'un transfert rapide à une dimension entre ions « normaux » et d'un piégeage lent. Les pièges ou les impuretés découpent la chaîne d'ions en un ensemble de segments indépendants et de longueurs aléatoires (Figure III. 39)

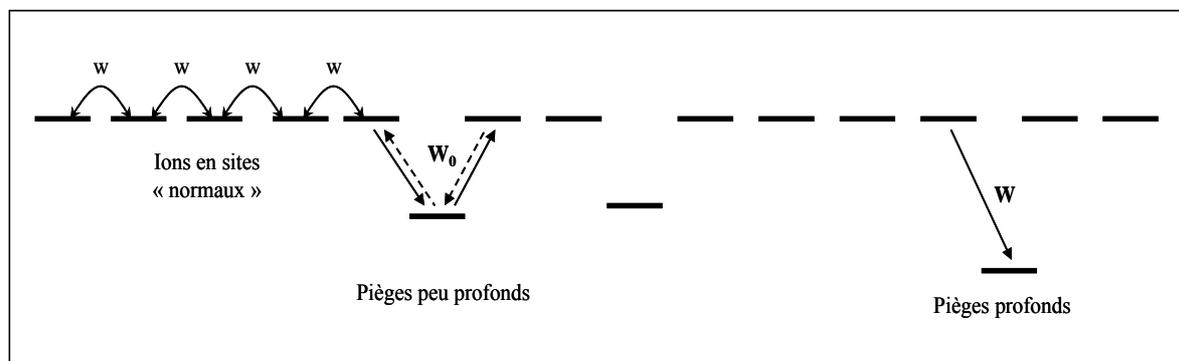


Figure III. 39 : Représentation schématique du modèle de diffusion rapide et de piégeage (système à deux niveaux)

Le déclin est alors donné par la relation :

$$I(t) = I_0 \int_0^{\infty} x e^{-x} e^{-2WCt/x} dx$$

où le seul paramètre ajustable est WC avec W la probabilité de piégeage et C la concentration en impuretés.

Ce modèle a été aussi appliqué avec succès au cas de GdCl₃ dans sa phase ferromagnétique [21]

La Figure III.40 montre le quasi bon accord entre les points expérimentaux et le modèle théorique. Nous déterminons ainsi une valeur de $WC = 276 \text{ s}^{-1}$, avec C estimée à 500 ppm on arrive à une probabilité de piégeage W de $552 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$.

Par cette méthode, on arrive à déterminer une valeur limite supérieure du temps de saut w^{-1} entre deux ions adjacents (cas où l'excitation est directement piégée au niveau du premier voisin) de $1,8 \mu\text{s}$.

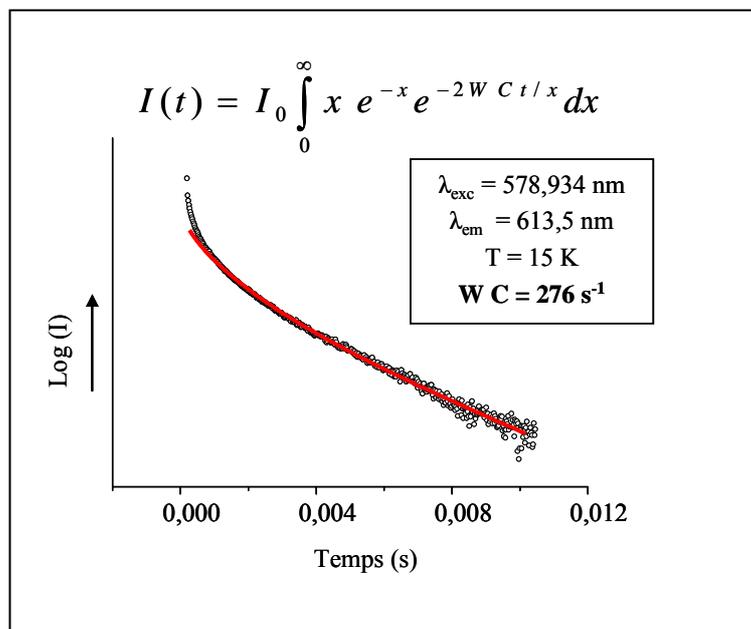


Figure III. 40 : Ajustement numérique de déclin de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, après excitation dans raie principale ($\lambda_{exc} = 578,934$ nm), en utilisant le modèle proposé par Cibert et al [²⁰]

Nous avons signalé qu'en résolvant aux temps courts les spectres de fluorescence, nous enregistrons des signaux caractéristiques que nous avons attribués dans ce qui précède à des signatures de paires.

L'interaction à l'intérieur de la paire est suffisamment forte pour raccourcir notablement les déclin de fluorescence. Cette interaction est forcément de courte portée de type échange ou multipolaire d'ordre élevé.

Nous avons ajusté les déclin de la fluorescence enregistrés à temps court (Figure III. 35) dans un premier temps par le modèle de INOKUTI - HIRAYAMA (relation 1.6 de l'annexe 1) pour une interaction de type dipôle - dipôle, dipôle - quadrupole et quadrupole - quadrupole. Nous avons reporté sur la Figure III. 41 l'ajustement obtenu en prenant pour ($W_0 = \tau_0^{-1}$), la valeur mesurée dans le matériau dilué, à savoir 6,5 ms, et toujours la même concentration de 500 ppm en impureté (dans K_2EuF_5 , la concentration en ion Eu^{3+} est de $7,761 \cdot 10^{21}$ ions/cm³). Les ajustements pour les trois types d'interaction sont assez proches, bien que celui correspondant à une interaction de type dipôle - dipôle soit le meilleur. En utilisant la relation [²²] $R_0 = 2 (3/4\pi N_0)^{1/3}$ où N_0 est la concentration critique de transfert

déterminée à partir des ajustements des déclin on arrive à des distances critiques de transfert de 2,2 Å ; 1,8 Å et 1,4 Å pour les trois types d'interaction à 15 K.

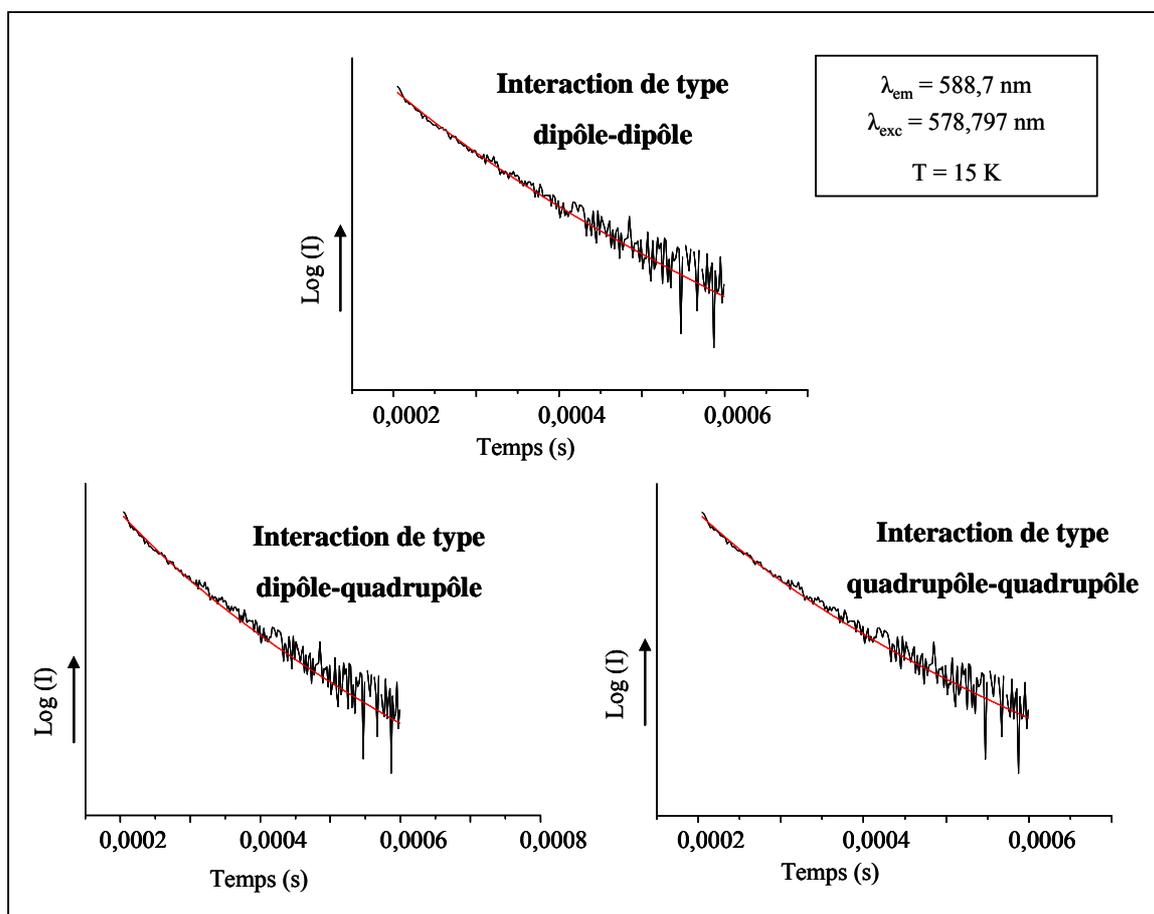


Figure III. 41 : Ajustement numérique du déclin de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 à 15 K après excitation à 578,797 en utilisant le modèle proposé par INOKUTI - HIRAYAMA

Rapportée aux distances inter-cationiques, cela veut dire que dans ce cas l'excitation est piégée après transfert dès le premier voisin. La probabilité de transfert P entre premiers voisins dans cette description est obtenue à partir de la relation :

$$P = w_0 (R_0 / R)^n$$

avec $R = 3,7 \text{ \AA}$, $w_0^{-1} = 6,5 \text{ ms}$ et les valeurs de R_0 obtenues précédemment on arrive à

$$P_{d-d} = 6,6 \text{ s}^{-1}$$

$$P_{d-q} = 0,47 \text{ s}^{-1}$$

$$P_{q-q} = 1,9 \text{ ms}^{-1}$$

Nous voyons que ces valeurs sont très éloignées de la valeur de w trouvée en considérant un transfert unidimensionnel. Nous avons donc considéré le cas où ce transfert se produit par interaction d'échange (super échange plus précisément). Pour cela, nous avons utilisé, l'équation de DEXTER [23] qui a été appliquée par exemple à LiEuF_4 [24]

$$P_{\text{exch}} = P_T \exp[2(R_{\text{max}} - R_{\text{pm}})/L]$$

où R_{max} correspond au rayon maximum de la sphère d'influence dans le cas d'une interaction d'échange, à savoir $5,2 \text{ \AA}$ [23], R_{pm} la distance entre premiers voisins ($3,7 \text{ \AA}$ ici) et L le rayon de Bohr effectif de l'ion Eu^{3+} qui est de l'ordre de $0,3 \text{ \AA}$ [25] et P_T est la probabilité de transfert par diffusion obtenue à partir de la relation [26] :

$$P_T = ND/R^2$$

où N est le nombre de voisins sur lesquels il y a transfert et R la distance à ces voisins.

Avec $N = 2$; $D = 4,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (même si cette valeur est valable à 300 K) et R limité aux premiers voisins, on arrive à $P_T = 6,6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. A partir de là, P_{exch} vaut $2,3 \text{ s}^{-1}$.

Nous retrouvons là aussi une valeur éloignée de w . Toutes ces différences peuvent s'expliquer peut-être par le fait que les transferts d'énergie sont longs dans K_2EuF_5 parce que se produisant dans une direction et de ce fait l'extinction de la fluorescence caractéristique d'un processus de diffusion rapide est pratiquement inexistante dans K_2EuF_5 . C'est effectivement ce que l'on constate, puisque la constante de déclin passe de $6,5 \text{ ms}$ dans le matériau dilué à $4,5 \text{ ms}$ dans le matériau stœchiométrique, et que l'intensité d'émission de la fluorescence ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ augmente de façon quasi monotone avec l'accroissement de la concentration en ions Eu^{3+} jusqu'à environ 90% , au delà, on enregistre une légère diminution.

Bibliographie

- [¹] M. El Fettah, thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, (1992).
- [²] P. Pocher, P. Caro, *J. Chem. Phys.*, **65** (1976) 89.
- [³] P. Pocher, P. Caro, *J. Chem. Phys.*, **68** (1978) 4176.
- [⁴] D. Zambon, thèse de Doctorat d'état, Clermont Ferrand (1987).
- [⁵] D. Zakaria, thèse de Doctorat d'état, Clermont Ferrand (1991).
- [⁶] D. Zambon, J. Metin, J.C. Cousseins, M.T. Fournier, *J. Less Common Metals.*, **143** (1988) 345-362.
- [⁷] R. Mahiou, thèse de Doctorat d'état, Clermont Ferrand, (1987).
- [⁸] D. Zakaria, R. Mahiou, D. Zambon, M.T. Fournier, *Eur. J. Sol. Stat. Inorg. Chem.*, **28** (1991) 109.
- [⁹] D. Zakaria, M.T. Fournier, R. Mahiou, J.C Cousseins, *J. of Alloys Comp.*, **188** (1992) 250.
- [¹⁰] D. Zakaria, R Mahiou, D. Avignant, M. Zahir, *J. of Alloys Comp.*, **65** (1997) 257.
- [¹¹] R. Mahiou, J. Metin, J.C. Cousseins, *J. Lumin.*, **45** (1990) 363-365.
- [¹²] P. Boutinaud, R. Mahiou, J.C. Cousseins, *J. Lumin.*, **318** (1997) 72-74.
- [¹³] N. Martin, R. Mahiou, P. Boutinaud, J. C. Cousseins, *J. of Alloys Comp.*, **303** (2001) 323-324.
- [¹⁴] R.B. Hunt Jr., R.G. Pappalardo, *J. Lumin.*, **34** (1985) 133-146.
- [¹⁵] A. Lupei, V. Lupei, *Optical materials* **24** (2003) 181.
- [¹⁶] A. Lupei, V. Lupei, E. Osiac, *J. Phys. Cond. Mater.*, **10** (1998) 9701.
- [¹⁷] R. Mahiou, J. Metin, M.T. Fournier, J.C. Cousseins, *J. Lumin.*, **43** (1989) 51.
- [¹⁸] R.D. Wieting, M.D. Fayer, D.D. Dlott, *J. Chem. Phys.*, **69** (1978) 1996.
- [¹⁹] B. Movaghar, G.W. Saner, D. Würtz, *J. Stat. Phys.*, **27** (1982) 473.
- [²⁰] J. Cibert, M.C. Terrille, Y. Merle d'Auligné, *J. Phys.*, **C7**, Suppl. Coll (1985) 135.
- [²¹] R. Mahiou, B. Jacquier, C. Madej, *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 5931.
- [²²] G. Blasse, *Philips Res. Rep.*, **24** (1969) 131.
- [²³] D.L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953) 836.

[²⁴] J.P.M. van Vliet, D. Van der Voort, G. Blasse, *J. Lumin.*, **42** (1989) 305.

[²⁵] J.T. Weber, D.T. Cromer, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 4116.

[²⁶] G.E. Venikouas, R.C. Powell, *J. Lumin.*, **16** (1978) 29.

Chapitre IV :

Fluorescence de l'ion Eu^{3+}

dans K_2GdF_5

Chapitre IV : Fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans K_2GdF_5

Introduction

Dans ce qui précède, nous avons montré que le transfert d'énergie avait un caractère unidimensionnel dans K_2EuF_5 comme dans K_2GdF_5 [1]. Les processus de transfert $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ se produisant dans $\text{K}_2\text{GdF}_5 : \text{Eu}^{3+}$ analysés par R. Mahiou et al [2] rendent bien compte de ce caractère unidimensionnel. Une attention particulière est portée actuellement au développement de luminophores à rendement quantique supérieur à 1.

R. T. Wegh et al.[3] ont montré que le couple $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ est un bon candidat permettant l'émission de deux photons rouges avec un rendement quantique de l'ordre de 190 % à partir d'un seul photon VUV absorbé grâce au mécanisme de division de photons par transfert d'énergie au sein de la matrice $\text{LiGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}$. Le mécanisme de ce processus est illustré sur le digramme des niveaux d'énergie $\text{Gd}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ (Figure IV.1). En effet pour chaque ion Gd^{3+} excité dans le niveau ${}^6\text{G}_J$ ou au-delà, deux photons rouges résultant des transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ à partir de deux ions Eu^{3+} peuvent être émis. Le premier ion Eu^{3+} est porté dans le niveau ${}^5\text{D}_0$ suite au transfert d'énergie par relaxation croisée (étapeⓐ), de l'énergie correspondant à la transition ${}^6\text{G}_J \rightarrow {}^6\text{P}_J$ de Gd^{3+} . Ce transfert d'énergie est possible car l'énergie de la transition ${}^6\text{G}_J \rightarrow {}^6\text{P}_J$ de Gd^{3+} correspondant à celle de la transition ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} , le second Eu^{3+} est excité par un transfert direct de l'énergie localisée sur les niveaux ${}^6\text{P}_J$ de Gd^{3+} vers les états hauts en énergie de Eu^{3+} . Après désexcitation non-radiative, l'ensemble des niveaux ${}^5\text{D}_J$ est alors peuplé (étapeⓑ), l'étape ⓐ permettant l'émission à partir des niveaux ${}^5\text{D}_0$ et l'étape ⓑ l'émission à partir des niveaux ${}^5\text{D}_J$ des ions europium. L'efficacité de ce processus dépend de la concentration en europium et du choix de la matrice hôte [4-5-6].

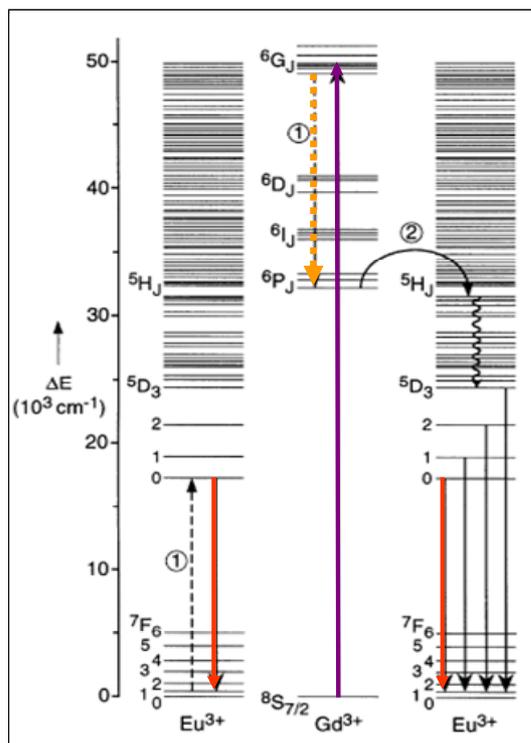


Figure IV. 1 : Mécanisme de division de photons par transfert d'énergie en deux étapes permettant l'émission de deux photons de l'ion Eu^{3+} après excitation dans le niveau $6G_J$ de Gd^{3+}

En principe le mécanisme de division de photons par transfert d'énergie, décrit dans la figure IV. 1, devrait pouvoir être étendu à tous les fluorures de gadolinium dopés avec des ions Eu^{3+} du fait que la position des niveaux d'énergie $4f^n$ est approximativement la même dans tous les fluorures.

Dans cette partie du manuscrit, nous allons voir si le transfert d'énergie en deux étapes, après excitation dans VUV, a bien lieu dans nos composés, à savoir $\text{K}_2\text{GdF}_5 : \text{Eu}^{3+}$ et s'il est efficace.

L'excitation sous VUV nécessite un rayonnement de haute énergie, c'est pour cette raison que nous avons réalisé les expériences au synchrotron DESY à Hambourg sur la ligne Superlumi de HASYLAB en Allemagne.

I. - Emission de la fluorescence

Les spectres d'émission du composé $\text{K}_2\text{GdF}_5 : \text{Eu}^{3+}$ ont été enregistrés à température ambiante et à basse température après excitation dans les niveaux $6G_J$ et $6I_J$ des ions Gd^{3+} .

Les Figures IV. 2 et IV. 3 présentent la superposition des spectres d'émission des composés $\text{K}_2\text{GdF}_5 : 2\% \text{Eu}^{3+}$ et $\text{K}_2\text{GdF}_5 : 0,5\% \text{Eu}^{3+}$ respectivement, après excitation dans les niveaux ${}^6\text{G}_{7/2}$ et ${}^6\text{I}_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} à température ambiante. Les spectres ont une allure assez analogue, ils traduisent les retombées à partir des niveaux excités ${}^5\text{D}_J$ ($J=0-3$) vers les composantes Stark ${}^7\text{F}_J$ ($J=0-4$) de l'état fondamental de l'ion Eu^{3+} . Le rapport d'intensité des émissions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ et ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J / {}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_J$) est un peu plus élevé après excitation dans le niveau ${}^6\text{G}_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} comparé à celui obtenu après excitation dans le niveau ${}^6\text{I}_{7/2}$. C'est une première indication d'un mécanisme de division de photons se produisant sous excitation dans le niveau ${}^6\text{G}_{7/2}$ de Gd^{3+} .

Il est possible d'estimer le rendement quantique interne de conversion en calculant l'intégrale des intensités des émissions de l'ion Eu^{3+} . Pour cela, il est supposé que tous les ions Gd^{3+} , aussi bien excités dans le niveau ${}^6\text{I}_{7/2}$ que dans le niveau ${}^6\text{G}_{7/2}$, relaxent via les ions Eu^{3+} , induisant l'ensemble des émissions ${}^5\text{D}_J$ ($J=0-3$) \rightarrow ${}^7\text{F}_J$ ($J=0-4$). Cette hypothèse implique qu'une migration d'énergie se mette en place via les niveaux ${}^6\text{G}_J$, ce qui semble confirmer l'absence de transitions radiatives à partir de ces niveaux sur les enregistrements réalisés à température ambiante.

Après excitation des niveaux ${}^6\text{G}_{7/2}$ (Gd^{3+}), le transfert d'énergie vers les ions Eu^{3+} peut se faire soit par un transfert direct vers les hauts niveaux de l'euprimum situés autour de $50\,000 \text{ cm}^{-1}$ engendrant les émissions à partir des niveaux ${}^5\text{D}_J$ ($J=0-3$), soit par une relaxation croisée suivie d'un transfert direct (étapes ① et ②; Figure IV. 1) produisant une augmentation significative de l'intensité relative des émissions à partir de ${}^5\text{D}_0$.

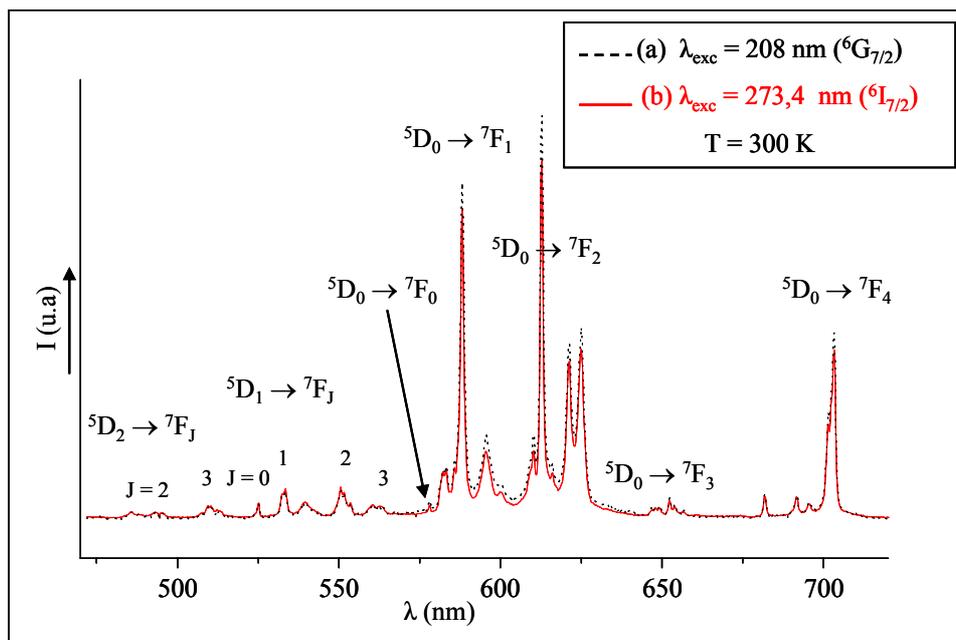


Figure IV. 2 : Spectres d'émission de K_2GdF_5 : 2% Eu^{3+} à 300 K après excitation

(a) ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_{7/2}$ (208 nm) et (b) ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_{7/2}$ (273, 4 nm)

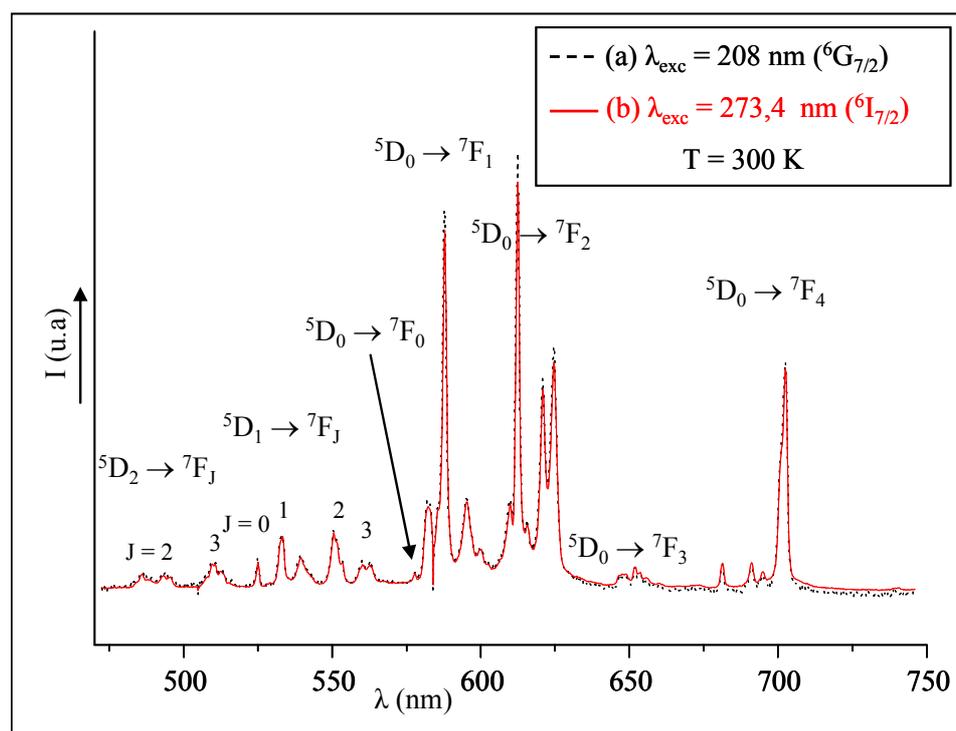


Figure IV. 3 : Spectres d'émission de K_2GdF_5 : 0,5% Eu^{3+} à 300 K après excitation

(a) ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_{7/2}$ (208 nm) et (b) ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_{7/2}$ (273, 4 nm)

Wegh et al [3] ont proposé l'équation suivante :

$$\frac{P_{RC}}{P_{RC} + P_{TD}} = \frac{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6G_J} - R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6I_J}}{R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6I_J} + 1}$$

où P_{RC} et P_{TD} sont, respectivement, les probabilités de relaxation croisée et de transfert direct d'énergie à partir des niveaux 6G_J (Gd^{3+}) vers les ions Eu^{3+} et, $R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6G_J}$ et $R(^5D_0/^5D_{1,2,3})_{^6I_J}$ correspondent, respectivement, aux rapports d'intensité $^5D_0/^5D_{1,2,3}$ des émissions après excitation dans les niveaux 6G_J (Gd^{3+}) et 6I_J (Gd^{3+}), pour calculer le rendement quantique de conversion interne afin de vérifier l'efficacité du mécanisme de division de photons par transfert d'énergie.

Pour le spectre d'émission enregistré pour le composé $K_2GdF_5 : 2\% Eu^{3+}$ après excitation dans le niveau $^6G_{7/2}$, le rapport des intensités d'émission $^5D_0/^5D_{1,2,3}$ est égal à 11, tandis qu'après excitation dans le niveau $^6I_{7/2}$ ce rapport est le l'ordre de 9. En utilisant la relation mentionnée auparavant, un rapport $P_{RC}/(P_{RC}+P_{TD})$ égal à 0,2 est obtenu. Autrement dit, 20% des ions Gd^{3+} excités dans le niveau $^6G_{7/2}$ relaxent vers les ions Eu^{3+} via un transfert d'énergie en deux étapes, donnant lieu à l'émission de deux photons visibles.

Un rendement quantique de conversion interne de l'ordre de 120% est estimé pour le composé K_2GdF_5 dopé 2% en ion europium et de l'ordre 110% pour le composé dopé 0,5% en ion europium.

Ces résultats montrent que le mécanisme de division de photons par transfert d'énergie a bien lieu à température ambiante dans nos composés ($K_2GdF_5 : Eu^{3+}$), cependant, l'efficacité de ce processus reste moins bonne à température ambiante en comparant avec d'autres fluorures $LiGdF_4 : 5\% Eu^{3+}$ (190%) [4], $KGdF_4 : 1\% Eu^{3+}$ (175%) et $NaGdF_4 : 1\% Eu^{3+}$ (160%) [5]. Ceci peut être expliqué par un autre mécanisme de transfert d'énergie qui se produit au sein de la matrice K_2GdF_5 dopé Eu^{3+} , un transfert d'énergie entre deux ions de terres rares de même nature ($Eu^{3+}-Eu^{3+}$; $Gd^{3+}-Gd^{3+}$) favorisé par le caractère unidimensionnel de la structure.

La superposition des spectres d'émission enregistrés pour le composé $K_2GdF_5 : 0,5\% Eu^{3+}$ après excitation dans le niveau $^6G_{7/2}$ de l'ion gadolinium à température ambiante et à basse température (10 K) respectivement, est présentée sur la Figure IV. 4. En comparant les deux spectres d'émission, on observe sur l'enregistrement à 10 K l'apparition d'une raie supplémentaire correspondant à la transition $^6G_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ du gadolinium. On observe aussi, une augmentation de l'intensité de la première composante Stark de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, cela est dû à la contribution d'une des composantes Stark $^5G_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} au

même endroit que celle de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de l'ion Eu^{3+} . Ces observations indiquent que la probabilité de relaxation croisée (étape①) diminue avec l'abaissement de la température.

La transition ${}^6G_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ de l'ion gadolinium a été aussi observée sur le spectre d'émission enregistré pour le même composé après excitation dans le niveau ${}^6I_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} [7] (Figure IV. 5). En effet, le peuplement du niveau ${}^6G_{7/2}$ est effectué, après excitation dans le niveau ${}^6I_{7/2}$, par l'absorption de deux photons par le mécanisme A.P.T.E [7], soit directement à partir du niveau ${}^6I_{7/2}$, soit à partir de ${}^6P_{7/2}$ après relaxation. L'observation en plus de la fluorescence ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ indique qu'une cascade de photons à l'intérieur de Gd^{3+} se produit. Le spectre d'émission enregistré à 10 K pour $\text{K}_2\text{GdF}_5 : 0,5\% \text{Eu}^{3+}$ dans la gamme spectrale 250-550 nm (Figure IV. 6) montre bien la présence de la transition ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} en plus des transitions provenant des niveaux 5D_3 et 5D_2 vers ${}^7F_{J(J=0-4)}$ de l'ion Eu^{3+} .

Notons qu'après excitation dans les niveaux ${}^6G_{7/2}$ et ${}^6I_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} plusieurs mécanismes de transfert d'énergie entrent en compétition au sein de la matrice $\text{K}_2\text{GdF}_5 : 0,5\% \text{Eu}^{3+}$, non seulement un transfert d'énergie des Gd^{3+} vers les ions Eu^{3+} mais aussi un transfert d'énergie entre les ions Gd^{3+} et un transfert d'énergie entre des ions Eu^{3+} proches voisin (paires) ou plus éloignées.

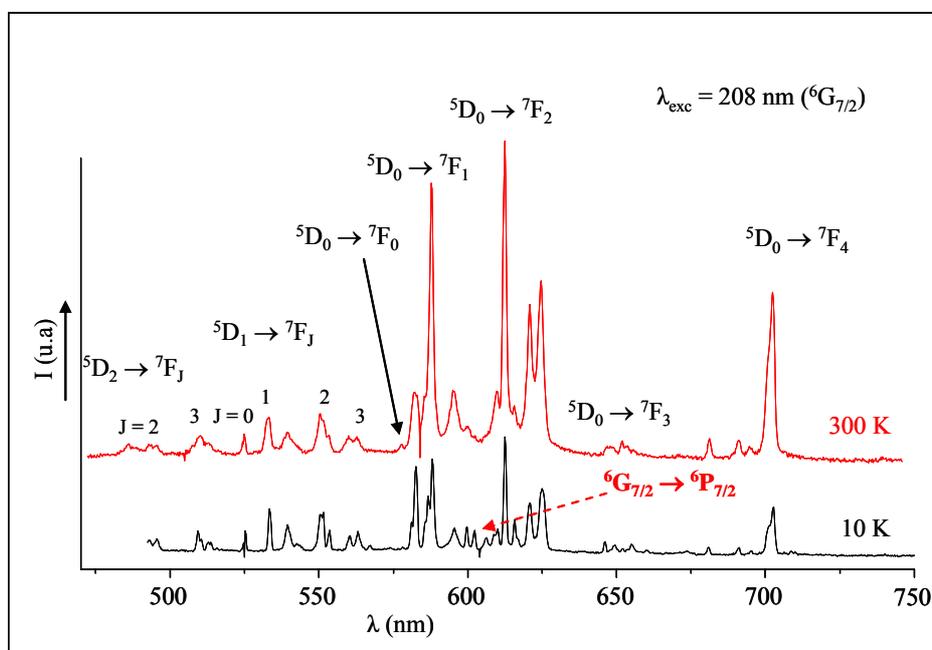


Figure VI. 4 : Spectres d'émission de $\text{K}_2\text{GdF}_5 : 0,5\% \text{Eu}^{3+}$ enregistrés à 300 K et à 10 K après excitation ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_{7/2}$ (208 nm)

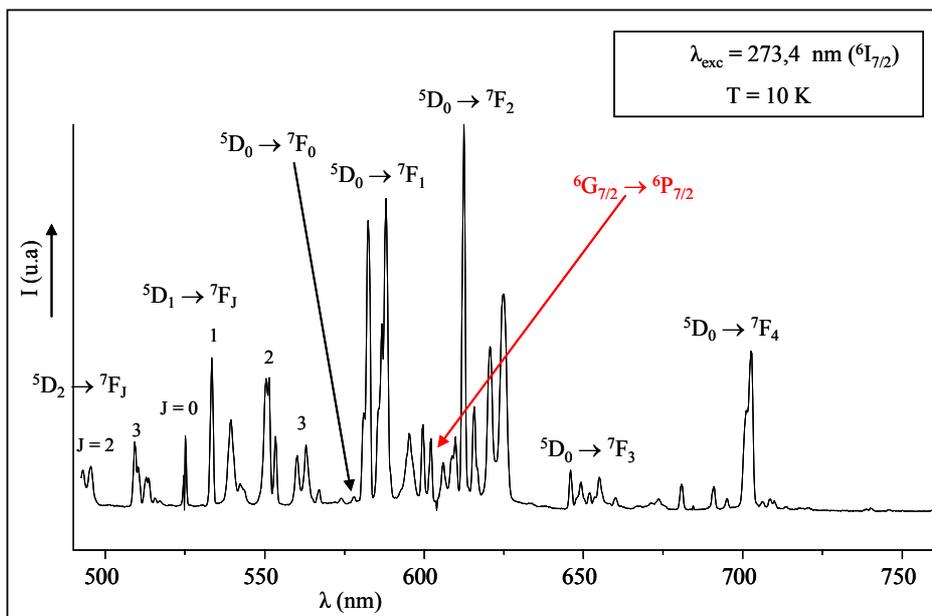


Figure IV. 5 : Spectres d'émission de $\text{K}_2\text{GdF}_5 : 0,5\% \text{Eu}^{3+}$ enregistrés à 10 K après excitation ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_{7/2}$ (273,4 nm)

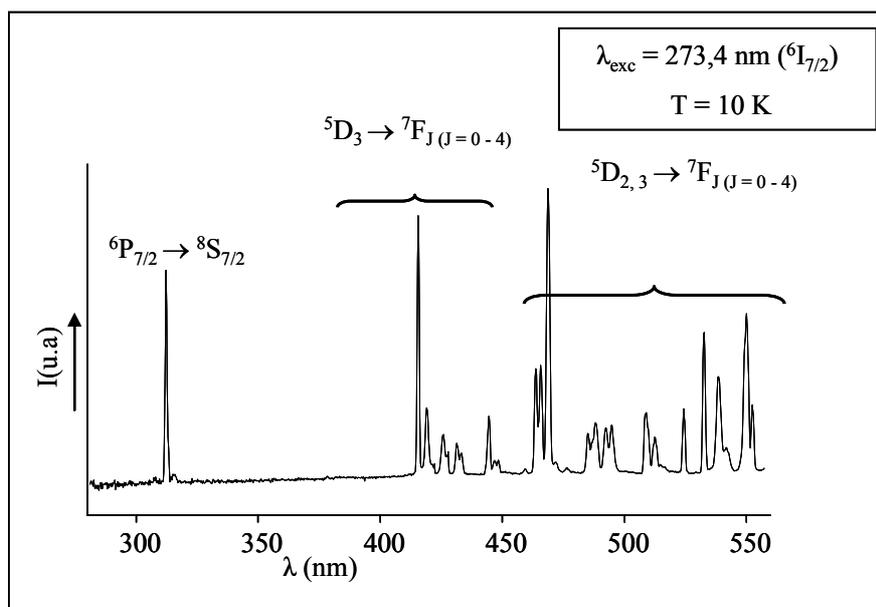


Figure IV. 6 : Spectre d'émission de $\text{K}_2\text{GdF}_5 : 0,5\% \text{Eu}^{3+}$ enregistré à 10 K après excitation ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_{7/2}$ (273,4 nm)

II. - Excitation de la fluorescence

Sur les Figures IV. 7 et IV. 8 sont présentées les superpositions des spectres d'excitation du composé $\text{K}_2\text{GdF}_5 : 0,5\% \text{Eu}^{3+}$, en monitorant la raie d'émission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (624 nm) de l'ion Eu^{3+} et la raie d'émission ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} , enregistrés à 300 K et 10 K respectivement.

En normalisant les spectres d'excitation par rapport à la transition ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_{9/2}$, nous avons calculé le rapport d'intensité des transitions $({}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_{7/2}) / ({}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{7/2})$ de Gd^{3+} pour chaque émission, à 624 nm de l'ion Eu^{3+} et à 313 nm de l'ion Gd^{3+} , aux deux températures ambiante et 10 K.

A 300 K comme à 10 K, le rapport d'intensité des transitions $({}^6G_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}) / ({}^6I_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2})$ de Gd^{3+} de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (Eu^{3+}) est supérieur au même rapport obtenu en enregistrant ce spectre pour la fluorescence ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ de Gd^{3+} . Ce rapport est de l'ordre de 1,78 à 300 K et de 1,49 à 10 K lorsque l'émission est à 615 nm (Eu^{3+}) alors qu'il est de 1,49 à 300 K et de 0,98 à 10 K lorsque l'émission est à 312 nm. Ceci indique que l'excitation dans le niveau ${}^6G_{7/2}$ de Gd^{3+} produit une sensibilisation de l'ion Eu^{3+} par division de photons.

Le rendement quantique calculé pour ce composé est d'environ 1,24 à 300 K alors qu'il est de l'ordre de 1,52 à 10 K. cela prouve que le mécanisme de division de photons est plus efficace à basse température qu'à température ambiante, même si comme nous l'avons signalé la cascade de photons au sein de Gd^{3+} coexiste à basse température.

Ainsi la structure unidimensionnelle semble être un handicap pour envisager un luminophore à rendement quantique supérieur à 1. Nous n'avons pas pu réaliser les mesures sur des échantillons plus concentrés en Eu^{3+} du fait de la panne du dispositif à Hasylab. D'autre part, les conditions de synthèse peuvent influencer sur le rendement de conversion.

Nous voyons par exemple que pour un matériau comme $NaGdF_4$, dopé à 5% en ions Eu^{3+} , on trouve un rendement supérieur à celui publié [5].

La Figure IV. 9 compare les intensités des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-4$) de l'ion Eu^{3+} après excitation dans les niveaux ${}^6G_{7/2}$ et ${}^6I_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} dans $NaGdF_4 : 5\% Eu^{3+}$ à 300 K

En normalisant les spectres d'émission par rapport aux transitions ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$, le rapport des intensités des émissions à partir de 5D_0 et 5D_1 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J / {}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$) est plus élevé après excitation de niveau ${}^6G_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} comparé à celui après excitation dans l'état ${}^6I_{7/2}$ (Gd^{3+}).

En calculant l'intégrale des intensités sur les spectres d'émission, le rapport des intensités d'émission ${}^5D_0/{}^5D_1$ après excitation dans le niveau ${}^6I_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} est égal à 4, tandis qu'après excitation dans le niveau ${}^6G_{7/2}$ ce rapport vaut 8. L'efficacité du mécanisme de transfert d'énergie en deux étapes, (Figure IV. 1), peut être déterminée en utilisant l'équation proposée par Wegh et al [3], un rapport égal à 0,8 est obtenu. Autrement dit, environ 80% des ions Gd^{3+} excités dans le niveau ${}^6G_{7/2}$ relaxent vers les ions Eu^{3+} via un transfert d'énergie en deux étapes, donnant lieu à l'émission de deux photons. Un rendement quantique interne de

l'ordre de 180 a été estimé pour le composé NaGdF_4 dopé 5% Eu^{3+} , supérieur donc de 20% à celui reporté dans la littérature

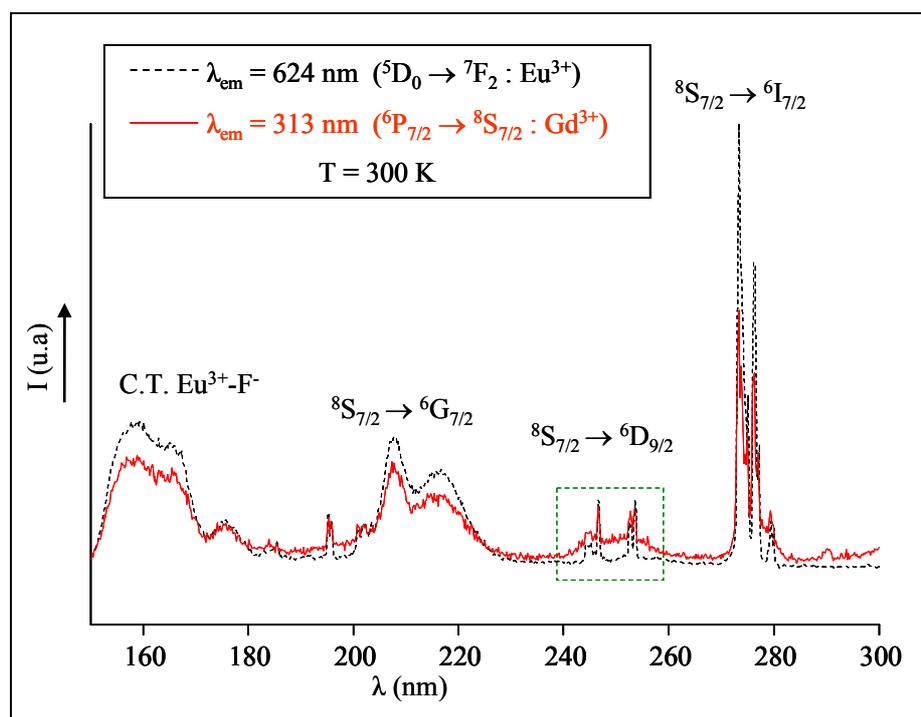


Figure IV. 7 : Spectres d'excitation de $\text{K}_2\text{GdF}_5 : 0,5\% \text{Eu}^{3+}$ enregistrés en monitorant la raie ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ de l'ion Eu^{3+} et la raie ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} à 300 K

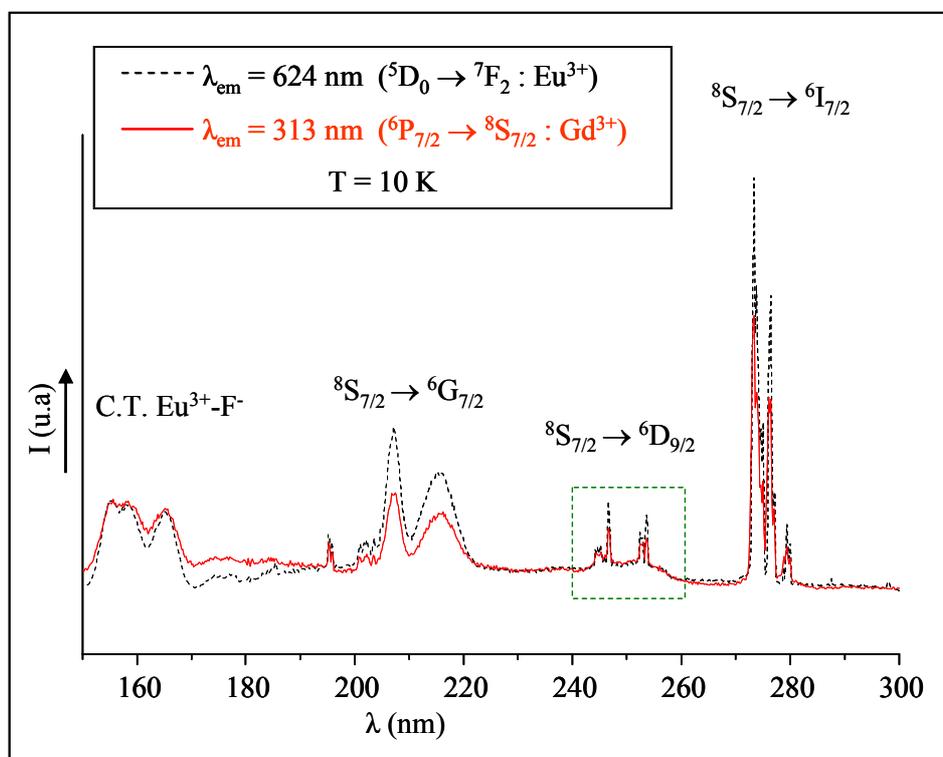


Figure IV. 8 : Spectres d'excitation de $\text{K}_2\text{GdF}_5 : 0,5\% \text{Eu}^{3+}$ enregistrés en monitorant la raie ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ de l'ion Eu^{3+} et la raie ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} à 10 K

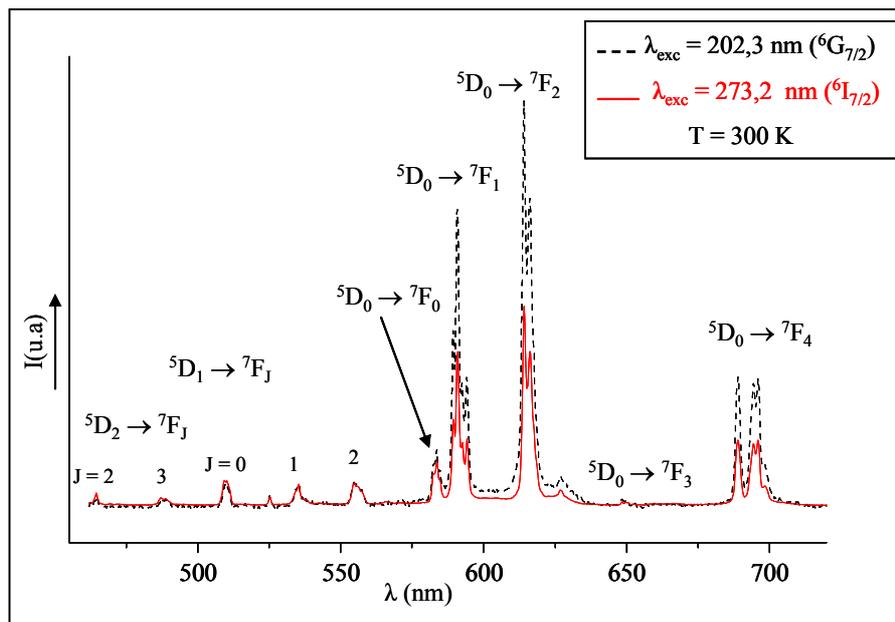


Figure IV. 9 : Spectres d'émission normalisés de $\text{NaGdF}_4 : 5\% \text{Eu}^{3+}$ à 300 K après excitation dans les niveaux ${}^6\text{G}_{7/2}$ et ${}^6\text{I}_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+}

Bibliographie

- [¹] R. Mahiou, J. Metin, M.T. Fournier, J.C. Cousseins, B. Jacquier, *J. Lumin.*, **43** (1989) 51.
- [²] R. Mahiou, A. Aamili, D. Zambon, J.C. Cousseins, *J. Chim. Phys.*, **10** (1990) 1803.
- [³] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam , A. Meijerink, *J. Lumin.*, **82** (1999) 93-104.
- [⁴] S. Lepoutre, D. Boyer. R. Mahiou, *J. Lumin.*, **128** (2008) 635-641.
- [⁵] F. You, S. Huang, S. Liu, Y. Tao, *J. Lumin.*, **110** (2004) 95-99.
- [⁶] B. Liu, Y. Chen, C. Shi, H. Tang, Y. Tao, *J. Lumin.*, **101** (2003) 155-159.
- [⁷] R. Mahiou, J. Metin, J.C. Cousseins. *J. Lumin.*, **45** (1990) 363-365.

Conclusion générale

Ce travail de thèse, nous a permis de mettre expérimentalement en évidence les contraintes qui induisent une topologie structurale particulière sur les propriétés de fluorescence d'un ion de terre rare comme Eu^{3+} .

L'usage combiné de la spectroscopie de fluorescence induite par laser et de la mesure des cinétiques de fluorescence nous a permis de préciser les environnements cristallographiques dans lesquels sont engagés les ions émetteurs en plus d'identifier les couplages qui les associent à leurs proches voisins et les chemins de désexcitation radiative et de transfert d'énergie.

L'analyse des spectres de fluorescence ${}^5\text{D}_{0-2} \leftrightarrow {}^7\text{F}_1$ de l'ion Eu^{3+} dans K_2YF_5 , a permis de confirmer une symétrie C_1 pour le site d'occupation de la terre rare, en accord avec ce que le dénombrement des modes de vibration infrarouge laissait prévoir.

A côté des transitions d'excitation ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_{0-2}$ principales apparaissent à basse température des structures que nous avons attribuées à des signatures de paires caractéristiques de paires $\text{Eu}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$. Leurs observations dans le matériau stœchiométrique même avec des intensités faibles est à notre connaissance très rare, voire jamais reporté avec une telle distinction spectrale pour l'ion Eu^{3+} .

Associée à une durée de vie du niveau ${}^5\text{D}_0$ dans le matériau concentré voisine de la durée de vie radiative, nous avons considéré cette observation comme une manifestation du caractère unidimensionnel de la structure cristalline de $\text{K}_2(\text{Y}, \text{Eu})\text{F}_5$.

Nous avons discuté de la dynamique de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans K_2EuF_5 en terme de transfert d'énergie se produisant le long de l'axe c à partir d'un modèle phénoménologique basé sur un transfert à une dimension limité par un piègeage lent.

S'il paraît évident qu'il faille impliquer des interactions d'ordre multipolaire élevé ou l'échange électronique, les ajustements des déclin de la fluorescence spécifique que nous avons attribués aux paires ne nous ont pas permis de préciser la nature de cette interaction.

L'étude du mécanisme de division de photons par transfert d'énergie en deux étapes des ions gadolinium vers les ions europium au sein du composé $\text{K}_2\text{GdF}_5 : \text{Eu}^{3+}$ dans le domaine du visible et du VUV montre que ce mécanisme a bien lieu. Cependant, son efficacité reste moins bonne que ce qui est reporté pour d'autres fluorures. Nous avons proposé que cela résultait de la limitation par la compétition existante entre différents mécanismes de transfert d'énergie, un transfert des ions Gd^{3+} vers les ions Eu^{3+} (quantum-

cutting) et un transfert entre les ions Gd^{3+} par le processus A.P.T.E favorisé par le caractère unidimensionnel de la structure de K_2YF_5 .

Chapitre V :
Annexes

Chapitre V : Annexes

Annexe 1 : Généralités sur les propriétés optiques des ions de terres rares

Ce paragraphe est consacré, après un rappel général des différents types de transitions qui existent dans les matériaux dopés par des ions de terres rares, à une étude détaillée des différents mécanismes des transferts d'énergie qui peuvent y avoir au sein de la matrice hôte.

I. - Transitions électroniques

Il existe dans les matériaux dopés aux ions de terre rare, différents types de transitions électroniques : les transitions radiatives, et non radiatives.

I. - 1. - Transition radiative

a) Emission spontanée de photons

Une fois dans son état excité et sans aucune action, extérieure, les ions de terre rare reviennent spontanément dans leur état d'énergie minimum. Il y a alors émission de lumière ; c'est le phénomène d'émission spontanée.

La variation de population des ions entre les niveaux d'énergie E_1 et E_2 peut s'écrire :

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_1 = -\frac{dN_2}{dt} \quad (1.1)$$

A_{21} est le coefficient d'Einstein qui correspond à la probabilité d'émission spontanée par unité de temps. Il s'exprime en s^{-1} et est inversement proportionnel à la durée de vie radiative du niveau d'énergie E_2 .

$$A_{21} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (1.2)$$

Il peut y avoir plusieurs niveaux d'énergie E_j en dessous du niveau excité E_m . Les ions peuvent alors effectuer des transitions spontanées vers chacun de ces niveaux. On peut ainsi définir pour chacune de ces transitions une probabilité d'émission spontanée A_{mj} . La

probabilité totale de désexcitation est la somme de toutes ces probabilités, et la durée de vie radiative est :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mj}} \quad (1.3)$$

b) Emission stimulée de photons

Le passage d'un électron sur un niveau inférieur par émission stimulée est provoqué par l'arrivée d'un photon de même énergie que celle susceptible d'être libérée par l'atome excité.

Pour obtenir l'émission stimulée d'atomes, la population N_2 du niveau d'énergie E_2 doit être supérieure à celle du niveau fondamental N_1 . Ceci est obtenu en peuplant le niveau supérieur par une excitation extérieure, appelée pompage, conduisant à un phénomène d'inversion de population ; l'équilibre thermique se trouve détruit. En effet, pour un écart d'énergie important entre les niveaux excité et émetteur, la distribution de Boltzmann ($\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{-\Delta E}{KT}}$) répartirait essentiellement la population sur le niveau inférieur E_1 .

I. - 2. - Transition non radiative

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique, un ion de terre rare présent dans une matrice va absorber ce rayonnement et faire passer ses électrons d'un état fondamental E_1 à un niveau excité E_2 . Une fois dans son état excité, l'électron peut retrouver son état initial par deux processus :

- radiatif comme décrite ci-dessus,
- non radiatif.

Lorsqu'un ion se désexcite de façon non radiative, l'énergie de la transition est transférée à la matrice. Cette énergie est absorbée par les vibrations des atomes présents dans le milieu. Ces vibrations sont quantifiées et caractéristiques de la matrice hôte.

La probabilité totale de relaxation W_T d'un état excité i vers un état quelconque j est donnée par la somme des probabilités de relaxation radiative A_{ij} et non radiative $W_{NR_{ij}}$:

$$W_T = \sum_j (A_{ij} + W_{NR_{ij}}) \quad (1.4)$$

La probabilité de relaxation W_T est inversement proportionnelle à la constante de temps du déclin de fluorescence ou durée de vie moyenne τ selon la relation (1.5), alors que la relaxation non radiative $W_{NR\ ij}$ est principalement liée à la relaxation multiphonon [1] et aux transferts d'énergie.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}} = W_T \quad (1.5)$$

I. - 3. - Transfert d'énergie

Nous avons vu que la probabilité de transition non radiative est liée aux relaxations multiphonon et aux transferts d'énergie entre différents ions. Ces mécanismes d'interaction entre ions voisins sont en fonction de la distance inter-ionique qui diminue avec l'augmentation de la concentration. Lors du processus de transfert d'énergie, un ion donneur va céder son énergie à un ion accepteur sans émission radiative. Ce transfert d'énergie peut s'effectuer entre ions identiques ou non. Il existe différents types d'interaction entre les ions conduisant au dépeuplement d'un niveau excité [2].

I. - 3. - 1. - Transfert d'énergie résonant

Dans ce cas, on considère que les deux ions proches voisins présentent des niveaux d'énergie identiques. L'ion donneur D dans son état excité va relaxer vers son état fondamental, ou un niveau inférieur. L'ion accepteur A va alors absorber l'énergie libérée et ainsi passer de son niveau fondamental vers de ses niveaux excités. Cette énergie peut être transférée entre ions de terres rares de proche en proche, jusqu'à la rencontre d'une impureté dans ce cas l'énergie est perdue et ne conduit pas à une émission de photons.

a) Transfert donneur – accepteur sans diffusion

Dans ce processus, l'énergie est transférée directement d'un ion donneur à un ion accepteur. L'expression de l'intensité de l'émission du donneur $I_D(t)$ en fonction du temps a été donnée par INOKUTI et HIRAYAMA [3]:

$$I_D(t) = I_D(0) \exp[-t/\tau_0 - f(t)] \quad (1.6)$$

$$\text{Avec } f(t) = 4/3 \pi \Gamma(1 - 3/n) N_A R_0 (W_0 t)^{3/n}$$

où N_A : est la concentration en ions accepteurs,

R_0 : la distance critique définie comme la distance donneur-accepteur pour laquelle la probabilité de transfert donneur accepteur est égale à la probabilité intrinsèque d'émission radiative du donneur. R_0 est relié à la concentration critique N_0 exprimée en ions par cm^3 par l'expression :

$$R_0 = 2 \times \left(\frac{3}{4\pi N_0} \right)^{1/3}$$

W_0 : est le taux de transfert entre le donneur et l'accepteur lorsqu'ils occupent des sites premiers voisins distants de R_0 .

n un paramètre qui peut prendre les valeurs 6, 8, ou 10 selon que l'interaction est de type dipôle-dipôle, dipôle-quadrupole ou quadrupole-quadrupole.

$\Gamma(1 - 3/n)$ est l'intégrale d'EULER, elle prend les valeurs suivantes pour :

$$n = 6 \quad \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi} = 1,77$$

$$n = 8 \quad \Gamma(5/8) = 1,43$$

$$n = 10 \quad \Gamma(8/10) = 1,3$$

La constante de couplage C entre donneur D et l'accepteur A s'écrit sous la forme :

$$C = W_0 R_0$$

S'il s'agit de transfert par échange, c'est-à-dire à courte distance, $f(t)$ prend une forme légèrement différente :

$$f(t) = 4/3 \pi N_A R_0^3 \gamma^{-3} g(e^\gamma W_0 t)$$

$$\text{avec } \gamma = 2R_0 / L$$

L : rayon de Bohr effectif

$$g(x) = 6x \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-x)^m}{m!(m+1)^4}$$

Dans les deux cas le déclin de la fluorescence de l'ion donneur n'est pas exponentiel. A temps court, commençant comme $\exp(-f(t))$, ceci signifie que la fluorescence est tout d'abord gouvernée par les transferts vers les ions accepteurs proches voisins. Au temps long le terme $\exp(-w_R t)$ l'emporte, car les ions donneurs restant excités n'ont plus d'ions

accepteurs voisins proches pour transférer leur excitation et le déclin de la fluorescence tend à devenir exponentiel avec la constante de temps W_R^{-1} .

b) Transfert donneur – accepteur avec diffusion

❖ Diffusion limitée

Lorsque la probabilité de diffusion de l'énergie excitatrice entre les ions donneurs n'est plus négligeable devant la probabilité de transferts donneur-accepteur, il y a superposition de deux mécanismes. Cette situation recouvre à peu près tous les cas de transferts. Le nombre de travaux concernant ce sujet est à la mesure du problème posé par la résolution de l'équation d'évolution. Nous ne présenterons que les plus importants.

YOKOTO et TANIMOTO [4] ont étudié théoriquement l'effet de la diffusion sur le transfert d'énergie résonant non radiatif de nature dipolaire électrique. Ils ont traité le comportement asymptotique du déclin de l'ion donneur $I_D(t)$, lorsque t tend vers l'infini en utilisant la méthode de la longueur de diffusion de FERMI. Par la méthode d'approximation de PADE, ils ont calculé l'expression de l'intensité d'émission de la fluorescence $I_D(t)$ valable quel que soit le temps t .

$$I_D(t) = I_D(0) \exp \left\{ -W_R t - 4/3\pi^{3/2} N_A (Ct)^{1/2} \frac{(1 + 10,87x + 15,50x^2)^{3/4}}{1 + 8,743x} \right\} \quad (1.7)$$

avec : $x = DC^{-1/3}t^{2/3}$

D : constante de diffusion

C : constante de couplage donneur-accepteur

N_A : concentration en ion accepteur

HEBER [5] s'est placé dans le cas où les interactions responsables du transfert d'énergie sont de courte portée. Il a supposé, en outre, que la probabilité de transfert d'énergie entre les ions D et A est plus grande que la probabilité de migration entre les ions donneurs. Il a d'abord traité le phénomène de la diffusion seule avec l'équation de diffusion classique en supposant qu'à $t = 0$ la probabilité d'excitation du donneur est distribuée uniformément à travers le cristal. En suite il a introduit les accepteurs comme les pièges absorbants ayant un rayon de sphère d'influence R_A . Dans ces conditions, il a abouti à l'expression de $I_D(t)$ suivante :

$$I_D(t) = I_D(0) \exp \left\{ (W_R - 4\pi D N_A R_A) t + 8\pi N_A R_A^2 (Dt/\pi)^{1/2} \right\} \quad (1.8)$$

avec : N_A la concentration en ion accepteur

R_A : le rayon de la sphère d'influence entourant chaque accepteur. Toute énergie atteignant la surface d'une sphère de rayon R_A autour de l'accepteur est immédiatement piégée

D : constante de diffusion

Ces deux traitements, concernant les processus de diffusion et de transfert d'énergie vers les ions accepteurs, conduisent à un déclin non exponentiel des ions donneurs. A temps suffisamment long, seule la diffusion intervient et le déclin devient exponentiel.

❖ Diffusion rapide

Lorsque la distance moyenne séparant les donneurs est faible et que la probabilité pour que l'énergie d'excitation migre à travers les ions donneurs est grande, la diffusion peut être beaucoup plus rapide que les transferts vers les accepteurs.

GANDRUD et MOSS [6] ont été les premiers à étudier ce cas de figure. Ils ont supposé que les donneurs ont tous la même probabilité d'être excités :

$$W_{DD}(r_{kj}) = W_{DD}(r_{jk}) \text{ et } \rho_j(t) = \rho_k(t) = \rho(t)$$

L'expression de l'équation d'évolution devient après sommation sur l'ensemble des donneurs et en introduisant un coefficient de diffusion D [7] (caractéristique des transferts entre donneurs seulement) pour tenir compte d'un temps non nul de diffusion :

$$I_D(t) = I_D(0) \exp[-(W_R + 4\pi DN_A R_A)t] \quad (1.9)$$

où les paramètres W_R , D , N_A et R_A sont ceux définis précédemment.

Le déclin de l'émission de ce donneur est alors exponentiel et la durée de vie τ de sa fluorescence vérifie la relation :

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + 4\pi DN_A R_A \quad (1.10)$$

I. - 3. - 2. - Processus de relaxation croisée et auto-extinction

Ce type de transferts d'énergie intervient entre deux ions identiques [8]. Dans ce cas, le même type d'ions joue le rôle de donneur et d'accepteur. Deux types de transferts sont susceptibles d'exister (figure V. 1)

a) Diffusion

Il peut y avoir diffusion de l'énergie entre ions donneurs dans le cas où les niveaux résonnants sont rigoureusement identiques. Si la propagation de l'énergie se fait sur une grande distance à l'intérieur de la matrice et cela dépend de la concentration en ions actifs, les chances pour l'excitation de rencontrer un piège augmente et peuvent conduire à une extinction par concentration, ces pièges peuvent être soit des défauts du réseau, soit des impuretés (les centres poisons ne jouent qu'un rôle secondaire).

b) Auto – extinction

Dans le cas où les niveaux résonnants du donneur et de l'accepteur sont différents, on a une dissipation de l'énergie optique absorbée.

Généralement, ces deux processus s'accompagnent d'une diminution de la durée de vie de l'ion, lorsque la concentration de cet ion augmente, et d'une augmentation de la non exponentialité du profil du déclin.

I. - 3. - 3. - Transferts d'énergie non résonnant non radiatif

Ce type de transfert est observé dans le cas où la différence d'énergie entre les niveaux excité et fondamental de l'ion donneur $D^* - D$ d'une part et celle de l'ion accepteur $A^* - A$ d'autre part, ne sont pas identique, on assiste alors à un processus de transfert d'énergie assisté de phonons (Figure V. 2)

On observe deux phénomènes différents :

- émission de un ou plusieurs phonons si : $A^* - A < D^* - D$
- absorption de un ou plusieurs phonons si : $A^* - A > D^* - D$

ORBACH [⁹] a été le premier à développer ce type de transfert, puis MIYAKAWA et DEXTER [¹⁰] ont effectué un traitement théorique pour ce type de transfert, ainsi que pour les relaxations non radiatives par multiphonons entre les niveaux électroniques des ions concernés. Ils ont montré que les probabilités de ces deux processus diminuent avec l'augmentation du gap en suivant approximativement une loi exponentielle.

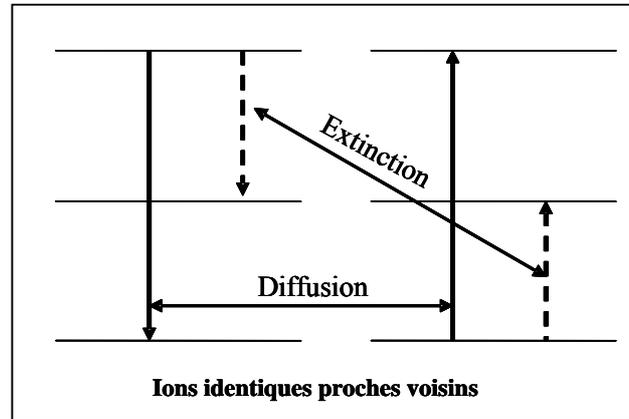


Figure V. 1 : Processus de relaxation croisée.

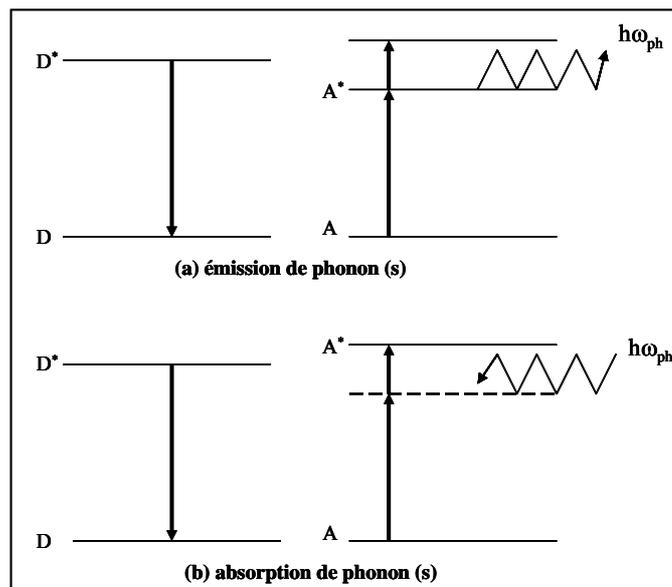


Figure V. 2 : Processus de transfert d'énergie assisté de phonons

II. - Paire d'ion

La paire d'ions est une sorte de pseudo-molécule diatomique qui résulte d'une très grande interaction (super échange) entre deux ions les plus proches voisins. Une telle interaction engendre d'autres niveaux d'énergie propres à la paire. Ces derniers peuvent être déterminés si nous connaissons toutes les interactions qui interviennent et leur nature.

La paire d'ions est un phénomène très complexe surtout pour les ions qui possèdent un

grand nombre de niveaux d'énergie, c'est le cas des ions de terres rares. Afin d'avoir une idée plus précise de ce phénomène nous allons utiliser un modèle très idéalisé (la paire modèle)

II. - 1. - Paire modèle

Dans ce modèle, nous allons supposer le cas de deux ions A et B de même nature, ne possédant chacun que deux niveaux d'énergie non dégénérés. Soient H_A et H_B leur hamiltoniens qui tiennent compte du champ cristallin. L'hamiltonien global de la paire $A - B$ est :

$$H = H_A + H_B + H_{AB}$$

avec H_{AB} l'hamiltonien d'interaction coulombienne entre les électrons de l'ion A et ceux de l'ion B . Dans le cas terres rares, il est toujours bien plus faible que les hamiltoniens H_A et H_B , donc nous pouvons faire un calcul de perturbation, avec H_{AB} l'hamiltonien perturbateur, pour déterminer les niveaux d'énergie de la paire AB .

II. - 2. - Calcul d'énergie des états propres de la paire

a) Energie du niveau fondamental

Le niveau fondamental de la paire AB est constitué par la contribution des niveaux fondamentaux des ions A et B .

$$E_{AB} = \langle AB | H | AB \rangle = \langle AB | H_A + H_B + H_{AB} | AB \rangle$$

$$E_{AB} = E_A + E_B + \langle AB | H_{AB} | AB \rangle$$

avec la fonction d'onde $| AB \rangle$.

b) Energie des niveaux de la paire simplement excitée

Ces niveaux font intervenir un niveau fondamental d'un ion isolé et un niveau excité de l'autre ion. La base formée par ces états $| A^* B \rangle$, $| AB^* \rangle$ n'est pas orthogonale du fait que ces états sont très proches l'un de l'autre. Donc un changement de base est nécessaire. En diagonalisant la matrice carrée d'ordre 2 de H bâtie sur $| AB^* \rangle$ et $| A^* B \rangle$ suivante :

$$\begin{vmatrix} E_A + E_{B^*} + V_{AB^*} & U \\ U & E_{A^*} + E_B + V_{A^*B} \end{vmatrix}$$

où $V_{AB} = \langle AB^* / H_{AB} / AB^* \rangle$ et $V_{A^*B} = \langle A^*B / H_{AB} / A^*B \rangle$ représentent l'interaction de coulomb entre la répartition de charge associées à l'état $|A\rangle$ et $|B\rangle$ respectivement.

$U = \langle A^*B / H_{AB} / AB^* \rangle$ correspond à l'interaction entre les répartitions de charges transitoires, il porte généralement le nom d'intégrale de résonance.

Nous obtenons les états propres :

$$|\varphi^+\rangle = \cos \alpha |A^*B\rangle + \sin \alpha |AB^*\rangle$$

$$|\varphi^-\rangle = \sin \alpha |A^*B\rangle - \cos \alpha |AB^*\rangle$$

où

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2}{W_{A^*B} + W_{AB^*}}$$

avec

$$W_{A^*B} = E_{A^*} + E_A + V_{A^*B}$$

$$W_{AB^*} = E_{B^*} + E_B + V_{AB^*}$$

ce qui conduit aux énergies suivantes.

$$E^\pm = \frac{1}{2(W_{A^*B} + W_{AB^*})} \pm \frac{U}{\sin 2\alpha}$$

Deux cas limites peuvent être discutés, qui révèlent le rôle fondamental joué par les deux grandeurs, U intégrale de résonance et $\gamma = |W_{A^*B} - W_{AB^*}|$ écart à la résonance.

- $2|U| \gg |W_{A^*B} - W_{AB^*}|$

C'est le cas où les deux ions sont strictement identiques :

$$|W_{A^*B} - W_{AB^*}| \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad \operatorname{tg} 2\alpha \rightarrow \infty \quad \text{soit} \quad \alpha = \pi/4$$

Ce qui conduit à :

$$\varphi_S = |\varphi^+\rangle = 1/\sqrt{2} (|A^*B\rangle + |AB^*\rangle)$$

$$\varphi_A = |\varphi^-\rangle = 1/\sqrt{2} (|A^*B\rangle - |AB^*\rangle)$$

$$E_A^S = E^\pm = 1/2(W_{AB^*} + W_{A^*B}) \pm U$$

Les fonctions d'onde sont donc les combinaisons linéaires symétrique et antisymétrique des fonctions d'onde localisées. Dans ce cas l'excitation, pour la paire simplement excitée, est délocalisée de façon cohérente sur les deux ions A et B . on parle

souvent de base délocalisée lorsqu'il s'agit des fonctions φ_S et φ_A . L'écart $2U$ porte le non d'éclatement t de DAVYDOV [11]

$$\bullet \quad 2|U| \langle \langle |W_{A^*B} - W_{AB^*}| \rangle \rangle$$

L'écart à la résonance γ s'interprète de façon évidente lorsque la paire est constituée de deux espèces ou bien que les deux ions de la paire occupent des sites non équivalents dans le cristal. Dans ces cas γ est très grand et toujours bien plus grand que U .

$$\text{Donc} \quad tg 2\alpha \rightarrow 0 \quad \text{soit} \quad \alpha = 0 \text{ ou } \pi/2$$

Pour $\alpha = 0$

$$|\varphi^+\rangle = |A^*B\rangle \quad , \quad |\varphi^-\rangle = |AB^*\rangle$$

$$W^+ = W_{A^*B} \quad , \quad W^- = W_{AB^*}$$

Pour $\alpha = \pi/2$

Les Rôles de A et B sont inversés.

$$|\varphi^+\rangle = |AB^*\rangle \quad , \quad |\varphi^-\rangle = |A^*B\rangle$$

$$W^+ = W_{AB^*} \quad , \quad W^- = W_{A^*B}$$

L'excitation reste localisé sur l'un des deux ions A et B . Ces deux cas représentent des situations où la description en termes de paire perd de l'intérêt.

c) Energie du niveau de la paire doublement excitée

Ce niveau de la paire fait intervenir les deux états excités des ions A et B avec la fonction d'onde correspondante $|A^*B^*\rangle$:

$$E_{A^*B^*} = E_{A^*} + E_{B^*} + \langle A^*B^* | H_{AB} | A^*B^* \rangle$$

Cas particulier

Dans le cas où interaction entre les ions A et B est pratiquement nulle les niveaux d'énergie de la paire se déduisent par une simple addition des écarts entre les niveaux des ions isolés. Donc

❖ L'état fondamental de la paire aura les fonctions d'onde $|AB\rangle$ avec $E_{AB} = E_A + E_B$

❖ Les états simplement excités auront $|AB^*\rangle$, $E_{AB^*} = E_A + E_{B^*}$ et

$$|A^*B\rangle, E_{A^*B} = E_{A^*} + E_B$$

❖ L'état doublement excité aura $|A^*B^*\rangle$, $E_{A^*B^*} = E_{A^*} + E_{B^*}$

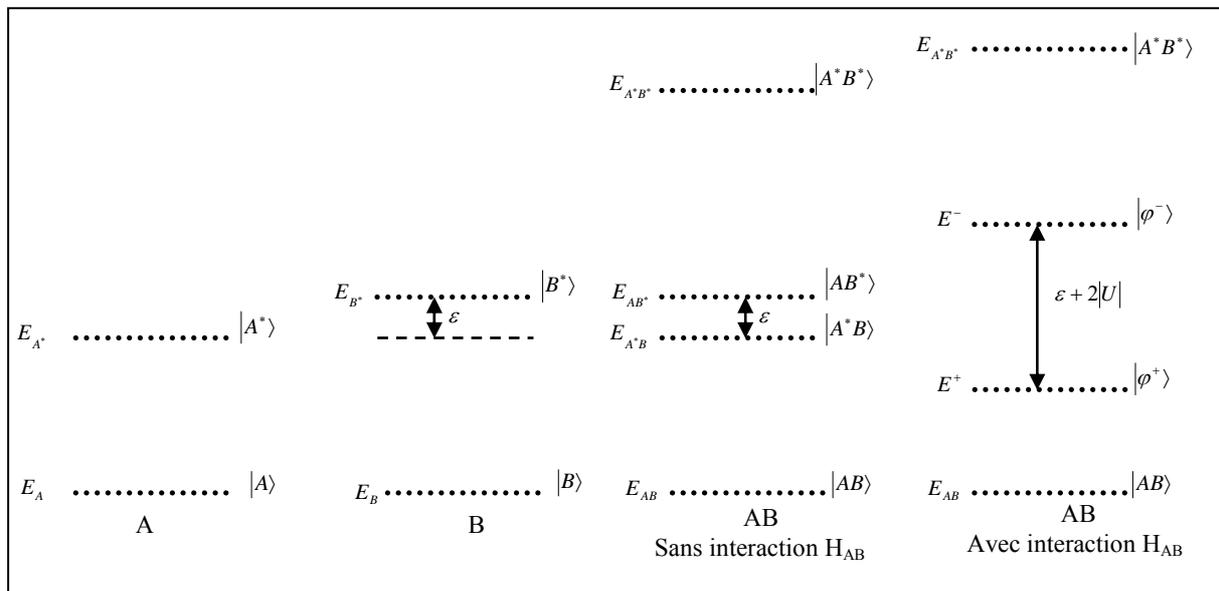


Figure V. 3 : Détermination des niveaux de la paire modèle AB avec et sans interaction à partir des niveaux des ions isolés A et B .

II. - 3. - Symétrie de la paire

La paire d'ions dans un cristal, induit un nouveau site cristallographique, donc un groupe ponctuel de symétrie différent de celui des ions A et B isolés. Ce groupe ponctuel est formé par les opérations de symétrie et du cristal qui laissent la paire inchangée. Nous avons donc un abaissement de la symétrie et les fonctions d'onde de la paire sont celles qui se transforment comme une représentation irréductible de ce groupe.

La connaissance de la symétrie de la paire est importante puisqu'elle nous renseigne sur la nature des transitions optiques et nous donne accès aux règles de sélection.

Signalons au moins que seules les transitions d'émission et d'absorption du type :

$$|A_i B_j\rangle \rightarrow |A_k B_l\rangle \quad \text{avec} \quad \begin{array}{ll} \{i \neq k\} & \text{ou} \quad \{i = k\} \\ \{j = l\} & \text{ou} \quad \{j \neq l\} \end{array}$$

Sont possibles. Donc, les domaines spectraux des paires sont quasiment les mêmes que ceux des ions isolés.

II. - 4. - Dynamique de la fluorescence de la paire

Dans le système « paire d'ions » l'excitation va d'un ion à l'autre de façon cohérente et oscillante, avec une probabilité $P(t)$ qui dépend du temps [12].

$$P(t) = \sin^2 2\alpha \times \sin^2(Ut / h \sin 2\alpha)$$

ce qui montre clairement que l'excitation oscille avec une période

$$T = h \sin 2\alpha / 2U$$

Avec h constante de Planc

Cela implique, d'après Kenkre [13], les lois des taux de transfert différentes de celles qui apparaissent pour des transferts incohérents.

Si les ions sont des terres rares, les durées de vie des paires peuvent être déduites de celles des ions isolés et elles suivent des règles relativement simples.

En effet, si au niveau A^* on associe la durée de vie τ_{A^*} et au niveau B^* : τ_{B^*} on obtient alors []:

Pour la durée de vie $\tau_{A^*B^*}$ du niveau doublement excité on a la relation :

$$1/\tau_{A^*B^*} = 1/\tau_{A^*} + 1/\tau_{B^*} + W_{A^*B^*}$$

Pour les niveaux simplement excités, deux cas sont possibles selon la valeur de ε :

Si $\varepsilon = 0$

$$1/\tau_{A^*B} = 2/\tau_{A^*} + W_{A^*B}$$

$$1/\tau_{AB^*} = 2/\tau_{B^*} + W_{AB^*}$$

Si $\varepsilon \gg 0$

$$1/\tau_{A^*B} = 1/\tau_{A^*}$$

$$1/\tau_{AB^*} = 1/\tau_{B^*}$$

$W_{A^*B^*}$, W_{A^*B} et W_{AB^*} , qui représentent les taux de transfert, viennent de la perturbation liée à l'interaction entre les deux ions A et B . si les deux ions identiques ($\varepsilon = 0$) on voit que les niveaux $|A^*B^*\rangle$, $|A^*B\rangle$ ou bien $|AB^*\rangle$ ont des durées de vie voisines de la moitié de celles des niveaux $|A^*\rangle$ et $|B^*\rangle$.

Généralement, le déclin de la fluorescence de la paire est exponentiel avec les constantes du temps décrites ci-dessus

Dans le cadre de la paire modèle, tous les problèmes relatifs aux transferts d'énergie résonnants ou non résonnants peuvent être traités sauf ceux qui nécessitent des ions isolés possédant plus de deux niveaux excités tels que l'extinction de la fluorescence, l'absorption coopérative ou la « Up-conversion » [14].

Bibliographie

- [¹] : C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, M. J. Weber, Phys. Rev. B., **16** (1977) 1
- [²] : S. Hüfner, Optical spectra of rare earth compounds, Academic press (1978)
- [³] : M. Inokuti. F. Hirayama, J. Chem. Phys., **43** (1965) 1978
- [⁴] : M. Yokota. O. Tanimoto, J. Phys. Soc. Japan., **22** (1967) 779
- [⁵] : J. Heber, Phys. Stat. Sol. (b), **48** (1971) 319
- [⁶] : W. B. Gandrud. H. W. Moss, J. Chem. Phys., **49** (1968) 2170
- [⁷] : T. Forster, dans « Modern Quantum Chemistry », Part III Edité par O. Sinanoglu (Acad. Press. Inc., New-York) (1965) 93
- [⁸] : F. Auzel, dans « Radiation less Processes » (Ed. B. di Bartolo, Plenum Press, New-York) (1980) 213
- [⁹] : R. Orbach dans « conf. Properties of Ions in Crystals » (Wiley-Interscience, New-York) (1967) 445
- [¹⁰] : T. Miyakawa. D. L. Dexter, Phys. Rev. B1 (1970) 2961
- [¹¹] : A. S. Davydov, Zh. Eksperium. i. Teor. Fiz., **18** (1948) 210
- [¹²] : J. C. Vial, Thèse de doctorat d'état, Oct. (1982)
- [¹³] : V. M. Kenkre, in « energy transfert processes in condensed matter » Edit. B. Di Bartolo, Plenum Press, New-York et London NATO ASI SERIES, Series B: Physics, **114** (1984)
- [¹⁴] : F. Auzel, C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci., **263** (1966) 819

Annexe 2 : Propriétés spectroscopiques de l'ion Eu^{3+}

Lorsque l'ion Eu^{3+} est inséré comme dopant dans un matériau, la symétrie de l'environnement n'est plus sphérique, ainsi les représentations D^J ne sont plus irréductible et deviennent des représentations réductibles dans le groupe de symétrie du site où l'ion est inséré

Les caractères d'une représentation réductible D^J de R_3 sont donnés par la formule de Bethe :

$$\chi^J(R_\alpha) = \frac{\sin(2J+1)\alpha/2}{\sin \alpha/2}$$

avec α angle de rotation

pour $\alpha = 0$ l'opération identité (E), nous avons $\chi(0) = 2J + 1$

Pour déterminer les transitions permises entre les différentes composantes Stark des états de l'ion Eu^{3+} , nous devons considérer les règles de sélections suivantes :

❖ Règles de sélection entre niveaux J :

Lorsque le site n'est pas centrosymétrique, le champ cristallin s'exprime par des termes dipolaires impairs qui mélangent les configurations f^n et $f^{n-1}d$. Ainsi, les transitions dipolaires électriques peuvent être permises et on parle de transitions dipolaires électriques forcées.

Si pour une symétrie de site d'un ion luminogène avec centre d'inversion apparaît une transition dipolaire électrique, cela signifie qu'il ya abaissement de la symétrie du site.

Judd et Ofelt [1-2] ont montré que les transitions permises à l'ordre dipolaire électrique vérifiaient les règles de sélection suivantes : $\Delta S = 0$; $\Delta L \leq 6$; $\Delta J \leq 6$

Lorsque $J = 0$ pour l'état initial ou pour l'état final, les transitions telles que $\Delta J = 2, 4$ ou 6 et la transition $0 \leftrightarrow 0$ sont interdites dans le cas d'un site centrosymétrique. Cependant, ces interdictions sont levées dans les groupes de symétrie C_s , C_n et C_{nv} .

Pour des transitions dipolaires magnétiques, on aura :

$\Delta S = 0$ (règle moins stricte à cause du couplage spin-orbite)

$\Delta J = 0$ ou ± 1 avec la transition $0 \leftrightarrow 0$ interdite

❖ Règle de sélection entre niveaux Stark :

L'intensité d'une transition est proportionnelle au carré de l'élément de matrice :

$$T_{if} = \iiint \psi_i^* T \psi_f d\tau$$

Ψ_i est la fonction d'onde représentative de l'état initial. C'est une base pour la représentation irréductible Γ_i associée au niveau d'énergie de départ.

Ψ_f est la fonction d'onde représentative de l'état final. C'est une base pour la représentation irréductible Γ_f associée au niveau d'énergie final.

T est l'opérateur induisant la transition entre les états initial. C'est aussi une fonction qui peut servir de base à une représentation Γ_T qui dépend de la nature de l'opérateur (dipolaire électrique ou dipolaire magnétique). Pour que le transition existe, il faut que l'élément de matrice soit tel que :

$$\Gamma_{if} \neq 0$$

C'est-à-dire que le produit direct doit contenir la représentation totalement symétrique du groupe de symétrie considéré. On a donc :

$$\Gamma_T \otimes \Gamma_i = \Gamma_f$$

I. - Cas du groupe de symétrie C_1

Les résultats obtenus pour la réduction $R_3 \rightarrow C_1$ sont regroupés dans les tableaux 1,2 et 3

Tableau V. 1 : Table de caractères de groupe C_1

C_1	E
A	1

Tableau V. 2 : Caractère des représentations réductibles D^j de R_3

	E
D^0	1
D^1	3
D^2	5
D^3	7
D^4	9

Tableau V. 3 : Décomposition des représentations réductibles D^J de R^3 en représentation irréductibles du groupe de symétrie C_1

	Décomposition des représentations irréductibles du groupe C_1	Nombre de niveau Stark observables
D^0	A	1
D^1	3A	3
D^2	5A	5
D^3	7A	7
D^4	9A	9

Comme C_1 est le groupe de symétrie le plus bas, toutes les transitions dipolaires magnétiques (DM) et dipolaires électriques (DE) sont permises.

Dans le tableau 4, nous présentons la nature des transitions permises et le nombre de raies théoriques observables, dans le cas de la symétrie C_1 .

Tableau V. 4 : Nature des transitions permises dans le cas d'une symétrie C_1

J	Ion libre	Transitions permises	Nature	Nombre de raies théoriques
$0 \rightarrow 0$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	$A \leftrightarrow A$	DE	1
$0 \rightarrow 1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	2 ($A \leftrightarrow A$)	DM	3
$0 \rightarrow 2$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	3 ($A \leftrightarrow A$)	DE	5
$0 \rightarrow 3$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	4 ($A \leftrightarrow A$)	DE	7
$0 \rightarrow 4$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	5 ($A \leftrightarrow A$)	DE	9

II. - Cas du groupe de symétrie C_{2v}

Nous présentons ci-dessous la table de caractère de ce groupe ainsi que la décomposition en représentations irréductibles

Tableau V. 5 : Table de caractère du groupe de symétrie C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	Y, R_x	yz

La réduction et la décomposition des représentations de R_3 en représentations irréductibles de C_{2v} nous donne les résultats reportés dans les tableaux 6, et 7

Tableau V. 6 : Caractères des représentations réductibles D^J de R_3

D^J	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
D^0	1	1	1	1
D^1	3	-1	-1	-1
D^2	5	1	1	1
D^3	7	-1	-1	-1
D^4	9	1	1	1
D^5	11	-1	-1	-1
D^6	13	1	1	1

Tableau V. 7 : Décomposition en représentation irréductibles du groupe C_{2v}

D^J	Décomposition en représentations irréductibles du groupe C_{2v}	Nombre de niveaux Stark
D^0	A_1	1
D^1	$A_2 + B_1 + B_2$	3
D^2	$2A_1 + A_2 + B_1 + B_2$	5
D^3	$A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 2B_2$	7
D^4	$3A_1 + 2A_2 + 2B_1 + 2B_2$	9
D^5	$2A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2$	11
D^6	$4A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2$	13

Dans le cas du groupe C_{2v} , la table de caractères nous indique que A_1 se transforme comme z , A_2 comme R_z , B_1 comme (x, R_y) et B_2 comme (y, R_x) .

Les transitions dipolaires électrique (DE) et magnétiques (DM) permises pour la symétrie C_{2v} sont présentées dans les tableaux 8 et 9

Tableau V. 8 : Transitions DE et DM permises pour la symétrie C_{2v}

C_{2v}	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	DE	DM	DE, DM	DE, DM
A_2	DM	DE	DE, DM	DE, DM
B_1	DE, DM	DE, DM	DE	DM
B_2	DE, DM	DE, DM	DM	DE

Tableau V. 9 : Nature des transitions permises pour l'ion Eu^{3+} et nombre de raies théoriques pour le groupe C_{2v}

$J \leftrightarrow J$	Ion libre	transitions permises	Nature des transitions permises	Nombre de raies théoriques
$0 \leftrightarrow 0$	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_0$	$A_1 \leftrightarrow A_1$	DE	1
$0 \leftrightarrow 1$	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_1$	$A_1 \leftrightarrow A_2$ $A_1 \leftrightarrow B_1$ $A_1 \leftrightarrow B_2$	DM DM + DE DM + DE	3
$0 \leftrightarrow 2$	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_2$	2 ($A_1 \leftrightarrow A_1$) $A_1 \leftrightarrow A_2$ $A_1 \leftrightarrow B_1$ $A_1 \leftrightarrow B_2$	2 DE DM DM + DE DM + DE	4
$0 \leftrightarrow 3$	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_3$	$A_1 \leftrightarrow A_1$ 2 ($A_1 \leftrightarrow A_2$) 2 ($A_1 \leftrightarrow B_1$) 2 ($A_1 \leftrightarrow B_2$)	DE 2 DM 2 (DM + DE) 2 (DM + DE)	5

$0 \leftrightarrow 4$	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_4$	$3 (A_1 \leftrightarrow A_1)$ $2 (A_1 \leftrightarrow A_2)$ $2 (A_1 \leftrightarrow B_1)$ $2 (A_1 \leftrightarrow B_2)$	3 DE 2 DM $2 (\text{DM} + \text{DE})$ $2 (\text{DM} + \text{DE})$	7
$0 \leftrightarrow 5$	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_5$	$2 (A_1 \leftrightarrow A_1)$ $3 (A_1 \leftrightarrow A_2)$ $3 (A_1 \leftrightarrow B_1)$ $3 (A_1 \leftrightarrow B_2)$	2 DE 3 DM $3 (\text{DM} + \text{DE})$ $3 (\text{DM} + \text{DE})$	8

III. - Cas de groupe de la symétrie D_{2h}

La table de caractère de ce groupe est présentée dans le tableau V. 10, alors que les résultats obtenus pour la réduction R3 en D_{2h} sont présentées dans les Tableaux V. 11 et V. 12.

Tableau V. 10 : Table de caractères du groupe de symétrie D_{2h}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	Rz
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	Ry
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	Rx
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

Tableau V. 11 : Caractères des représentations irréductibles DJ de R3

	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	σ(xy)	σ(xz)	σ(yz)
D ⁰	1	1	1	1	1	1	1	1
D ¹	3	-1	-1	-1	3	-1	-1	-1
D ²	5	1	1	1	5	1	1	1
D ³	7	-1	-1	-1	7	-1	-1	-1
D ⁴	9	1	1	1	9	1	1	1
D ⁵	11	-1	-1	-1	11	-1	-1	-1
D ⁶	13	1	1	1	13	1	1	1

Tableau V. 12 : Décomposition des représentations réductibles DJ de R3 en représentations irréductibles du groupe D_{2h}

D ^J	Décomposition en représentations irréductibles du groupe D _{2h}	Nombre de niveaux Stark
D ⁰	A _{1g}	1
D ¹	B _{1g} + B _{2g} + B _{3g}	3
D ²	2A _{1g} + B _{1g} + B _{2g} + B _{3g}	5
D ³	A _{1g} + 2B _{1g} + 2B _{2g} + 2B _{3g}	7
D ⁴	3A _{1g} + 2B _{1g} + 2B _{2g} + 2B _{3g}	9
D ⁵	2A _{1g} + 3B _{1g} + 3B _{2g} + 3B _{3g}	11
D ⁶	4A _{1g} + 3B _{1g} + 3B _{2g} + 3B _{3g}	13

Dans le cas du groupe D_{2h}, la table de caractères nous indique que B_{3u} se transforme comme x, B_{2u} comme y, B_{1u} comme z, B_{3g} comme Rx, B_{2g} comme Ry et B_{1g} comme Rz.

Les transitions dipolaires électrique (DE) et magnétiques (DM) permises pour la symétrie D_{2h} sont présentées dans les Tableaux V. 13 et V.14

Tableau V. 13 : Transitions DE et DM permises pour la symétrie D_{2h}

D_{2h}	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}
A_g		DM	DM	DM		DE	DE	DE
B_{1g}	DM		DM	DM	DE		DE	DE
B_{2g}	DM	DM		DM	DE	DE		DE
B_{3g}	DM	DM	DM		DE	DE	DE	
A_u		DE	DE	DE		DM	DM	DM
B_{1u}	DE		DE	DE	DM			DM
B_{2u}	DE	DE		DE	DM	DM		DM
B_{3u}	DE	DE	DE		DM	DM	DM	

Tableau V. 14 : Nature des transitions permises pour l'ion Eu^{3+} et nombre de raies théoriques pour le groupe D_{2h}

$J \leftrightarrow J$	Ion libre	transitions permises	Nature des transitions permises	Nombre de raies théoriques
$0 \leftrightarrow 0$	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_0$	$A_g \leftrightarrow A_g$	-	0
$0 \leftrightarrow 1$	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_1$	$A_g \leftrightarrow A_{1g}$ $A_g \leftrightarrow B_{2g}$ $A_g \leftrightarrow B_{3g}$	DM DM DM	3
$0 \leftrightarrow 2$	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_2$	2 ($A_g \leftrightarrow A_g$) $A_g \leftrightarrow A_g$ $A_g \leftrightarrow B_{2g}$ $A_g \leftrightarrow B_{3g}$	- DM DM DM	0
$0 \leftrightarrow 3$	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_3$	$A_g \leftrightarrow A_g$ 2 ($A_g \leftrightarrow A_{1g}$) 2 ($A_g \leftrightarrow B_{1g}$) 2 ($A_g \leftrightarrow B_{2g}$)	- 2 DM 2 DM 2 DM	0
$0 \leftrightarrow 4$	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_4$	3 ($A_g \leftrightarrow A_g$) 2 ($A_g \leftrightarrow B_{1g}$) 2 ($A_g \leftrightarrow B_{2g}$) 2 ($A_g \leftrightarrow B_{3g}$)	- 2 DM 2 DM 2 DM	0
$0 \leftrightarrow 5$	${}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_5$	2 ($A_g \leftrightarrow A_g$) 3 ($A_g \leftrightarrow B_{1g}$) 3 ($A_g \leftrightarrow B_{2g}$) 3 ($A_g \leftrightarrow B_{3g}$)	- 3 DM 3 DM 3 DM	0

Bibliographie

[¹] : B. R. Judd, Phys. Rev., **127** (1962) 750

[²] : G. S. Ofelt, J. Chem. Phys., **37** (1962) 511

Annexe 3 : Techniques expérimentales pour l'analyse structurale

I. - Diffraction de rayon X

Les diffractogrammes X des poudres ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D501 fonctionnant en configuration Bragg-Brentano. La longueur d'onde utilisée correspond à la radiation $K\alpha$ du cuivre située à 1,5406 Å.

On utilise ici la configuration Bragg-Brentano avec un montage en « θ - 2θ ». Le tube à rayons X reste fixe tandis que l'échantillon et le détecteur tournent. Le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau (Figure V.1).

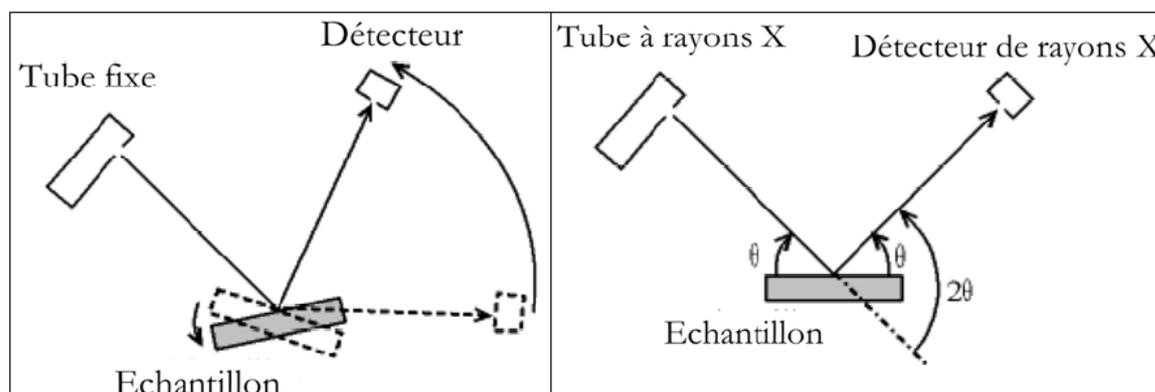


Figure V. 1 : Configuration Bragg-Brentano avec un montage en « θ - 2θ »

II. - Spectroscopie Infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier NICOLET 5700 dans la gamme de fréquences comprises entre 50 et 4000 cm^{-1} . La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet de connaître les fonctions chimiques présentes au sein du matériau. Selon la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption.

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source.

Un nouveau type de montage tel que le montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR) peut être utilisé. Cette technique présente l'avantage de ne pas être destructrice, contrairement à l'IR classique nécessitant souvent la réalisation de pastilles KBr. Elle requiert l'utilisation d'un cristal à travers lequel le faisceau IR passe pour atteindre l'échantillon. Ce cristal doit être à haut indice de réfraction afin de minimiser l'« angle critique » et d'assurer une profondeur de pénétration du faisceau suffisante.

III. - Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une des principales méthodes non-destructives d'analyse chimique. Elle consiste à soumettre le matériau à un faisceau de lumière monochromatique. Cette radiation peut ensuite être transmise, réfléchiée, absorbée et/ou diffusée dans toutes les directions.

Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence que la radiation incidente. Les autres sont de fréquences différentes en raison de l'effet Raman. L'écart de fréquence étant caractéristique de la molécule, la spectrographie des photons diffusés permet d'analyser le matériau étudié.

Plus précisément, ce phénomène, qui résulte d'une interaction lumière-matière, met en jeu différents niveaux d'énergie vibrationnels d'une molécule. Après excitation par la lumière et passage à un niveau de plus haute énergie, le système revient sur le niveau électronique initial, soit sur le niveau vibrationnel de départ, soit un autre niveau vibrationnel. Si le système revient sur le niveau vibrationnel de départ, les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents et sont donc à la même fréquence. Si le système revient sur un niveau vibrationnel plus faible, les photons diffusés ont plus d'énergie que les photons incidents et sont donc à une fréquence plus élevée (Effet Raman Stokes).

Enfin, si le système revient sur un niveau vibrationnel plus élevé, les photons diffusés ont perdu de l'énergie par rapport aux photons incidents, ils sont donc à une

fréquence plus faible (Effet Raman anti-Stokes).

Les deux effets Raman (Stokes et anti-Stokes) n'apparaissent pas dans les mêmes proportions car ils ne concernent pas les mêmes populations de molécules. À l'équilibre thermique, la relation de distribution de Boltzmann permet de mesurer la quantité de molécules dans chaque niveau vibrationnel (en fonction de son énergie). On observe alors que la population décroît exponentiellement en fonction de l'énergie considérée. L'effet Raman Stokes partant d'un niveau d'énergie moins élevé concerne donc une population beaucoup plus grande que celle de l'effet Raman anti-Stokes.

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge pour la caractérisation structurale des molécules. Elles sont basées sur le même principe physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule. Toutefois, leurs règles de sélection sont différentes : pour que la diffusion Raman se produise, il faut que la polarisabilité de la molécule change pendant la vibration.

De ce fait, certaines vibrations peuvent être actives en infrarouge et inactives en Raman et inversement ou encore actives dans les deux cas.

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un spectromètre T64000 commercialisé par Jobin Yvon équipé d'un microscope confocal OLYMPUS. La source d'excitation utilisée est un laser spectra physics stabilite 2017 à argon ionisé, émettant à 100 mW et la longueur d'onde retenue est la raie verte à 514,53 nm. La détection est assurée par un détecteur multicanal refroidi à l'azote liquide (caméra CCD). La gamme spectrale étudiée est comprise entre 100 et 3600 cm^{-1} .

Annexe 4 : Appareillage utilisé pour l'étude optique

I. - Mise en place des échantillons

Les matériaux étudiés sont déposés sur un porte-échantillon de cuivre, lui-même fixé à l'extrémité de l'échangeur d'un cryogénérateur à hélium de type CRYOMECH GB15. Ce dispositif permet de réaliser des mesures à des températures pouvant varier entre 15 K et 300 K. Afin de garantir la reproductibilité des mesures, l'ensemble cryostat – échantillon est maintenu fixe par rapport au système d'analyse.

II. - Dispositif expérimental avec le laser YAG à colorant

Les spectres d'émission ont été enregistrés en utilisant comme source excitatrice un laser à colorant pompé par un laser YAG : Nd^{3+} à impulsions (figure V.2). La fluorescence est analysée à angle droit par rapport à l'excitation grâce à un monochromateur JOBIN-YVON HR 1000 équipé d'un réseau de 1200 traits par mm et de dispersion inverse de 8 Å par mm. Les photons sont détectés par la photocathode d'un photomultiplicateur (PM) HAMAMATSU R1104. Un système d'échantillonnage du signal (BOXCAR PAR 162/164) (figure V.3) permet de résoudre les spectres avec un délai supérieur à 500 ns après l'impulsion laser. Le signal électrique fourni par le PM est échantillonné puis traité à l'aide d'une carte d'acquisition KEITHLEY DAS-1600. La manipulation est automatisée et pilotée par un ordinateur qui permet d'une part de commander le balayage en longueur d'onde du laser à colorant et du monochromateur, et d'autre part de contrôler l'acquisition des données.

Les spectres d'excitation ont été enregistrés avec le même dispositif expérimental en utilisant le laser à colorant.



Figure V. 1 : Laser à colorant pompé par un laser YAG : Nd³⁺ à impulsions



Figure V. 2 : Système d'échantillonnage du signal (Monochromateur et Boxcar PAR 162/164)

Un mélange de colorants rhodamine 590 - rhodamine 610, qui permet de couvrir une plage de longueurs d'onde comprises entre 567 et 599 nm, est utilisé pour exciter l'euprium trivalent dans les états 5D_0 et 5D_2 , alors que l'excitation dans le niveau 5D_1 nécessite l'utilisation LDS 698 comme colorant. Pour l'excitation dans l'état 5D_2 , une cellule Raman (enceinte en acier inox remplie par de l'hydrogène sous une pression de 30 bars) est placée à la sortie du laser à colorant. La raie anti-Stokes 1 (459-480 nm) est alors sélectionnée pour réaliser l'excitation sélective du niveau 5D_2 (Figure V. 3).

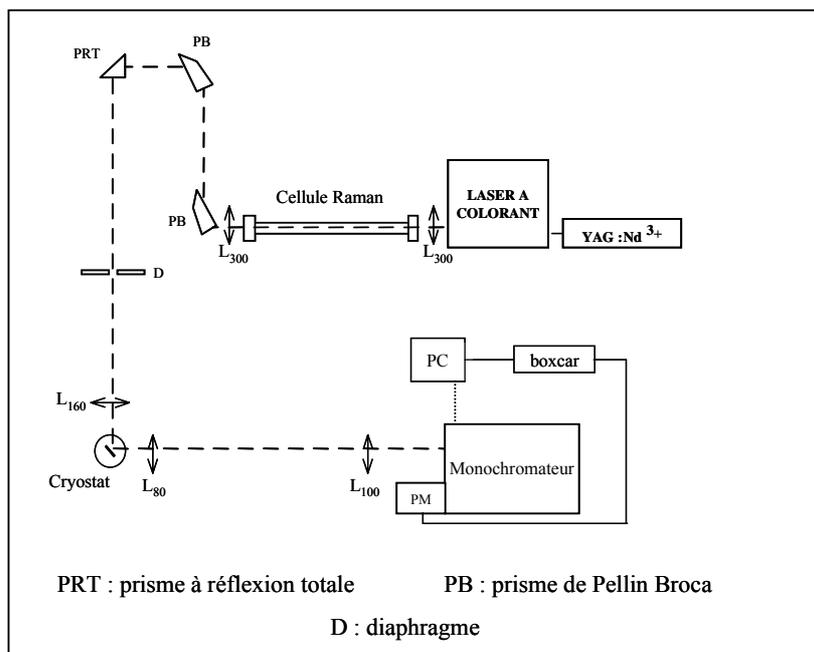


Figure V. 3 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de fluorescence avec la cellule Raman

Les déclins de fluorescence sont enregistrés en utilisant le laser à colorant. Le signal fourni par le photomultiplicateur est transmis à un oscilloscope numérique LECROY de type 9310 A qui permet de mesurer des déclins sur une gamme de temps allant de $0,1 \mu\text{s}$ à 1s. Cet appareil permet également de réaliser une acquisition sur un grand nombre d'impulsions laser et la moyenne calculée permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. Les résultats de l'acquisition sont ensuite traités à l'aide du logiciel ORIGIN 6.1 que nous avons également utilisé pour les spectres d'émission et d'excitation.

III. - Dispositif expérimental avec la lampe à Xénon

La source excitatrice est une lampe Xénon de 400W dont on sélectionne la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur TRIAX 180 Jobin-Yvon équipé de deux réseaux 600tr/mm et 1400 tr/mm. La fluorescence émise par l'échantillon est focalisé sur un faisceau de fibres optiques relié à un monochromateur TRIAX 550 Jobin-Yvon équipé de trois réseaux (150 tr /mm, 1200 tr/ mm et 2400 tr/ mm) et d'une caméra CCD SYMPHONY 1024 x 256 pixels refroidie à l'azote liquide. L'ensemble du dispositif est donc adapté pour l'excitation entre 200 et 800 nm pour la détection en émission entre 250 et 1000 nm.

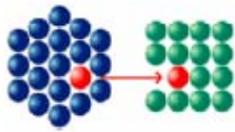
IV. - Dispositif permettant l'étude VUV

Les mesures réalisées dans le domaine du VUV ont été effectuées au synchrotron allemand DESY situé à Hambourg: la ligne de lumière utilisée a été la ligne Superlumi d'Hasylab. Les spectres d'excitation et d'émission ont été enregistrés à température entre 300 K et 8 K.

Les spectres d'émission ont été enregistrés dans la gamme de longueur d'onde 450 -750 nm en utilisant un monochromateur-spectrographe SpectraPro-308 (Acton Research Corporation) équipé d'une caméra CCD (Princeton Instruments) refroidie à l'azote liquide en guise de détecteur. Pour les spectres d'excitation, la luminescence a été détectée par un photomultiplicateur HAMAMATSU R6358P PMT sur une gamme de longueur d'onde 150 - 320 nm. Les spectres d'excitation ont été enregistrés à l'aide d'un monochromateur inclus dans un montage McPherson 15° (résolution de 0,32 nm).

Chapitre VI :

Valorisation des compétences



Association Bernard Gregory
www.abg.asso.fr



Valorisation des compétences
«un nouveau chapitre de la thèse ®»

Hayat KHARBACHE

Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales

Université Blaise Pascal

Laboratoire des Matériaux Inorganiques

Equipe luminescence

Mentor : Maria BACHMANN

**« Propriétés de fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans
 $\text{K}_2(\text{Y,Gd})\text{F}_5$: Analyse des couplages Eu^{3+} - Eu^{3+} et
des mécanismes de division de photons »**

Directeurs de thèse :

Mr Rachid Mahiou (Clermont-Ferrand)

Mr Driss Zakaria (El Jadida, Maroc)



Soutenance le 25 Juin 2008



SOMMAIRE

Introduction.....	154
I. - Cadre général et enjeux de la thèse	154
I. - 1. - Présentation succincte de sujet de thèse.....	154
I. - 2. - Ma thèse dans son contexte.....	155
I. - 3. - Moi dans ce contexte.....	156
II. - Déroulement, gestion et coût du projet	157
II. - 1. - Préparation et cadrage du projet	157
II. - 2. - Conduite du projet.....	157
II. - 3. - Evaluation et prise en charge du coût du projet.....	157
III. - Compétences, savoir faire, qualités professionnelles et personnelles.....	159
III. - 1. - Compétences scientifiques et techniques	159
III. - 2. - Compétences professionnelles et méthodologiques	159
III. - 3. - Compétences personnelles.....	160
IV. - Résultat, impact de la thèse	161
Conclusion.....	161

Chapitre VI : Valorisation des compétences

Introduction

Une thèse est non seulement une formation ou un travail vers un objectif précis, mais peut également être considérée comme un projet professionnel. Au sein de ce document nous tacherons de mettre en avant les compétences, le savoir faire et les qualités professionnelles et personnelles qui ont été développés au cours de cette thèse.

I. - Cadre général et enjeux de la thèse

I. - 1. - Présentation succincte de sujet de thèse

La recherche et le développement de composés luminescents sont d'un intérêt pratique évident, puisqu'ils peuvent conduire à de nombreuses applications, notamment dans le domaine des luminophores pour l'éclairage, la visualisation ou le marquage ou des scintillateurs pour les écrans radiologiques.

De nombreuses études ont été et sont encore consacrées aux systèmes émettant fortement dans le visible sous des excitations UV (Ultraviolet), VUV (Ultraviolet du vide) voire IR (Infrarouge) ou plus énergétiques comme les rayonnements X, γ ... Cet engouement a été fortement suscité par l'apparition de nouveaux dispositifs technologiques comme les écrans de grande dimension pour l'affichage ou la diffusion de l'information, les sources d'éclairage à économie d'énergie respectueuses de l'environnement ou les supports numérisables pour l'imagerie médicale susceptibles de remplacer à terme les films radiologiques par exemple ou les marqueurs fluorescents. Les applications récentes les plus étonnantes comme les lampes fluorescentes compactes, les écrans à excitation plasma, la microtomographie numérique ou l'avènement de marqueurs à conversion infrarouge, notamment pour les documents administratifs ou les billets de banque en sont la manifestation.

Pratiquement, un luminophore est constitué d'une matrice hôte (ou réseau d'accueil) et d'un centre actif émetteur de lumière qui intervient dans le réseau comme dopant ou constituant. Ce centre optiquement actif est généralement un cation. Porté dans un état excité,

sous l'effet d'un apport d'énergie extérieure, le cation réintègre son état fondamental avec le plus souvent émission de lumière. Ces centres actifs (ions terres rares), générateurs d'émissions de lumière, trouvent déjà de nombreuses applications dans des domaines aussi divers que la télévision couleur, les écrans radiologiques, les lampes fluorescentes, les marqueurs, les fibres optiques ou les matériaux laser.

Dès que l'on se préoccupe d'une application, un paramètre important réside dans l'optimisation de la fluorescence de l'ion avec comme considération la bonne connaissance de la structure de la matrice hôte. L'accroissement du rendement des émissions de lumière passe souvent par l'augmentation de la concentration en ions actifs. Dans ce cas, très vite l'énergie absorbée par le système n'est plus entièrement restituée par les ions absorbants dans la gamme spectrale désirée, mais se trouve transférée sur d'autres ions identiques ou non à partir desquels une portion de l'énergie peut être perdue. Ces centres activés peuvent être, des impuretés ou des ions intrinsèques, agissant comme des pièges de la lumière.

Pour appréhender celles-ci, l'étape principale après la caractérisation du matériau est l'identification précise des centres émetteurs de lumière corrélativement avec leur environnement structural et l'étude des mécanismes de transfert d'énergie.

Du fait de leur important rendement quantique de fluorescence et de leur forte stabilité chimique, les fluorures activés par des ions de terres rares ont été et sont encore largement utilisés comme matériaux fluorescents dans ces diverses applications sans pour autant répondre toujours parfaitement aux contraintes d'applications liées aux nouvelles technologies notamment en terme de perte ou de diminution de rendement lumineux ou d'efficacité de conversion.

Mon travail de thèse a consisté à réaliser des luminophores à rendement quantique supérieur à 1. Pour atteindre ce but, nous nous sommes intéressés à explorer les propriétés d'émission de fluorures, identifier les mécanismes de cette émission et ceux de transfert d'énergie. Nous avons aussi cherché à étudier la possibilité d'améliorer les propriétés d'émission et de rendement lumineux dans les matériaux simplement activés par des centres terres rares.

I. - 2. - Ma thèse dans son contexte

Le laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI) développe ses activités de recherche au sein de l'Université Blaise Pascal, ses principales activités se regroupent autour des trois thèmes suivants :

- ❖ Matériaux pour l'optique
- ❖ Hydroxydes Doubles Lamellaires
- ❖ Synthèse sous atmosphère de fluor

Mon sujet de thèse s'inscrit dans le thème : Matériaux pour l'optique, qui consiste à étudier la possibilité d'améliorer les propriétés d'émission et de rendement lumineux dans des composées luminescents.

Le laboratoire, où mes travaux de recherches se déroulent, a une grande connaissance à la fois, dans l'élaboration des matériaux inorganiques, dans les caractérisations structurales, spectroscopiques et optiques, ce qui m'a permis de mener à bien mon sujet de thèse. De plus, j'ai bénéficié de la plupart des instruments scientifiques et techniques existant au laboratoire ce qui m'a conféré une certaine autonomie dans mon programme de travail. J'ai bénéficié également de l'accès à un instrument non disponible au laboratoire, en l'occurrence le rayonnement synchrotron (source de lumière hautement énergétique) à Desy en Allemagne pour mener à bien mes travaux de thèse.

I. - 3. - Moi dans ce contexte

Ma première expérience durant mon stage de DEA, a commencé au sein de la même équipe de recherche au LMI (Laboratoire des Matériaux Inorganiques) où je suis actuellement. Cette période m'a permis de développer des connaissances dans le domaine de la chimie des matériaux luminescents. J'ai pu également prendre conscience de l'ensemble des compétences scientifiques et humaines qui ont été mises à ma disposition tout le long de mon stage. Cela a renforcé mes priorités pour le choix de mon sujet de thèse.

A l'issue de mon DEA, j'ai travaillé dans le cadre d'un contrat confidentiel sur un projet industriel intitulé « La synthèse par voie sol-gel de système photochromique et son application sur des stores ». C'était un stage d'une durée de 5 mois, financé par la société HECXEL. Au vu de l'absence de résultats probants, la société n'a pas souhaité poursuivre les expérimentations sur un travail de thèse. Alors, le directeur du laboratoire m'a proposé de travailler sur un autre sujet tout en faisant appel à des financements extérieurs.

J'ai obtenu pour cela une bourse de l'AUF (Agence Universitaire de la Francophonie). La particularité de ma thèse est liée au fait qu'elle est menée en co-direction franco-marocaine, les équipes française et marocaine ont pu à ce titre renforcer leur collaboration et leurs échanges scientifiques.

II. - Déroulement, gestion et coût du projet

II. - 1. - Préparation et cadrage du projet

Première chose à noter, il n'y a pas de risque Zéro quand on commence à travailler sur un sujet de thèse. En effet, il faut toujours envisager une possibilité d'échec ou des difficultés qui sont souvent liées aux pannes d'appareils qui retardent d'autant l'avancement du sujet, ou bien au sujet lui-même qui n'est pas viable, le laboratoire peut alors proposer un autre sujet à la personne concernée.

En ce qui concerne mon sujet de thèse plus précisément, il y avait peu de littérature dont des informations insuffisantes pour obtenir des résultats rapidement. Ceci nous a poussés à multiplier les stratégies de synthèse et de caractérisation en utilisant les instruments disponibles au laboratoire.

Suite à une panne d'appareil au cours de ma deuxième année de thèse, le travail sur un composé a dû être momentanément interrompu. Afin de minimiser la perte de temps nous avons commencé l'étude des autres composés.

II. - 2. - Conduite du projet

Les différentes étapes de sujet et le planning de travail de ma thèse ont été décidés avec mon responsable de thèse lors de notre première réunion.

La première étape a été consacrée à la recherche bibliographique et à la documentation scientifique et technologique. La seconde partie rassemble l'ensemble du processus de synthèse des échantillons et leurs caractérisations physico-chimiques et optiques.

Des réunions de recherche ont été organisées régulièrement afin de faire progresser le sujet, discuter sur les problèmes rencontrés et bien sûr réorienter la suite du sujet. Entre autre des discussions scientifiques avec des enseignants-chercheurs et des techniciens du laboratoire m'ont aidé à faire le point sur l'avancement de ma thèse.

II. - 3. - Evaluation et prise en charge du coût du projet

Les différentes recherches au sein de notre laboratoire ont pu se développer de façon satisfaisante grâce, non seulement, aux compétences humaines et techniques, mais aussi en grande partie grâce au soutien financier du MENRT (Ministère de l'Education Nationale et

de la Recherche Technologie), du CNRS et d'autres sources de financements comme les contrats européens, les contrats régionaux et les contrats industriels.

Mes travaux de thèse sont effectués en co-direction entre le Laboratoire des Matériaux Inorganiques à Clermont Ferrand et le Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux à El Jadida au Maroc avec un financement de l'AUF. Je travaille en alternance entre les deux laboratoires avec une durée de 8 mois en France et 3 mois au Maroc.

Les personnes qui travaillent directement avec moi sont mes deux directeurs de thèse, qui guident mon travail, une technicienne et un enseignant-chercheur qui m'aident pour le fonctionnement de certains appareils.

Il est difficile de chiffrer les dépenses associées au projet. Une somme de 72 000 euros (dont ma bourse de 21 000 €) a permis, d'après mes estimations, de couvrir les besoins pour les trois années de thèse. Le tableau suivant résume donc le coût de projet de ma thèse :

Type	Temps (mois)	Coût brut estimé (en euro)
<u>Humain :</u>		
Moi	36	21 000 €
Directeur de thèse en France	6	12 000 €
Directeur de thèse au Maroc	3	8 000 €
Enseignant –chercheur	2	5 000 €
Technicienne	1	2 500 €
<u>Infrastructure :</u>		
Matériel –Produit		8 000 €
Eau- gaz- Electricité- photocopie		7 000 €
<u>Déplacement associé au Projet :</u>		
Congrès nationaux et internationaux		3 000 €
Déplacement France \Leftrightarrow Maroc		4 000 €
Soutenance de la thèse		2 000 €
Total		72 500 €

III. - Compétences, savoir faire, qualités professionnelles et personnelles

Cette thèse constitue pour moi une expérience professionnelle majeure. Elle me permet d'avoir aujourd'hui des compétences et connaissances à la fois scientifiques, techniques et méthodologiques.

III. - 1. - Compétences scientifiques et techniques

Par ce projet de recherche, j'ai développé une expertise scientifique en élaboration de matériaux, en caractérisation de ces matériaux et en évaluation des propriétés de luminescence.

- **Matériaux** : élaborer des matériaux, en particulier des fluorures sous forme de poudres par voie solide, et par voie sol-gel (DEA)
- **Luminescence** : étude des propriétés optiques des centres émetteurs (émission, excitation sous régime pulsé et continu), appréhension des mécanismes de désexcitation, mesure de déclin et de rendements de photoluminescence.
- **Méthodes d'analyses** : caractérisation de matériaux par différentes techniques d'analyse.

III. - 2. - Compétences professionnelles et méthodologiques

- **Conduite de projet** : conduire un projet de thèse à son terme nécessite d'être capable de mener à bien les différentes tâches particulières, sans perdre les grandes lignes du projet. ceci est une condition nécessaire pour atteindre le but visé de la thèse.

Comme je l'ai mentionné auparavant, une littérature liée à mon sujet de thèse était peu abondante ce qui m'a poussé à multiplier les stratégies d'étude et évaluer les difficultés à surmonter afin d'aboutir à des résultats satisfaisants.

- **Travail en équipe, Gestion du temps**: le fait de travailler en équipe est un enrichissement, cela permet de se compléter et de s'entraider pour avoir de meilleurs résultats.

J'ai travaillé principalement avec mes deux directeurs de thèses, une technicienne et un enseignant – chercheur ce qui m'a permis d'avoir des avis, des idées et des retours sur ma recherche.

La thèse est maintenant limitée à une durée de 3 ans, durée qui comprend la réalisation des manipulations, les caractérisations et la rédaction du manuscrit. J'ai géré mon temps à l'aide d'un planning dans lequel j'ai noté les principales tâches à effectuer et leurs durées estimées.

- **Transmission des connaissances, encadrement :** au cours de ma thèse, j'ai eu l'opportunité d'exercer la fonction de tuteur à la bibliothèque de l'université, mon travail consistait à orienter et à aider les nouveaux étudiants dans leur recherche documentaire.

Dans le cadre de l'enseignement supérieur, j'ai encadré des travaux dirigés (TD) en première année de licence. Au cours de cette expérience, j'ai appris comment enseigner et comment organiser le déroulement des séances. J'ai apprécié le contact avec les étudiants à travers les interactions partagées sur les sujets enseignés.

- **Communication :** j'ai eu également l'occasion de participer à des congrès au cours desquels j'ai présenté mes travaux de thèse sous forme de communications orales ou de communication par affiche. Cette expérience m'a permis d'être en relation avec différents publics.

III. - 3. - Compétences personnelles

Les différentes expériences vécues durant ma thèse m'ont permis de développer et mettre en place différentes qualités personnelles :

- L'adaptation :

L'adaptation a été fortement nécessaire, du fait de mon origine marocaine, pour l'intégration dans l'équipe, dans la société française, dans l'environnement universitaire et dans le monde de la recherche. J'ai toujours réussi ce challenge grâce à mes efforts personnels et aussi à l'accueil de mon entourage.

- La curiosité :

Mon sujet de DEA a porté sur le développement et la synthèse de matériaux luminescents, ceci m'a donné la volonté de développer mes connaissances dans ce domaine en poursuivant ma formation par une thèse.

- Analyse et synthèse :

Cette thèse m'a permis également de découvrir et certainement de développer ma capacité d'analyse et de synthèse, notamment durant la rédaction des articles scientifiques.

IV. - Résultat, impact de la thèse

La thèse est une première expérience professionnelle extrêmement enrichissante et formatrice. C'était l'occasion pour moi de mener à bien un projet scientifique qui pourrait permettre dans l'avenir une ouverture :

- vers d'autres disciplines scientifiques comme la biologie où la fluorescence permet des analyses quantitatives et qualitatives et la médecine où l'absorption privilégiée de l'énergie par des cellules « atypiques » peut-être recherchée

- vers l'industrie des luminophores pour les lampes fluorescentes et différents écrans de visualisation, et les matériaux pour laser dont les applications sont reconnues dans de nombreux domaines.

Après réflexion, je me trouve face aux trois possibilités pour mes perspectives d'emploi : la recherche, l'enseignement ou l'industrie. Je compte privilégier la piste de maître de conférences car le côté recherche et enseignement m'attire particulièrement. Cependant, afin d'améliorer mon dossier je pense prendre le temps de réaliser un post-doctorat en France ou à l'étranger. Ceci ne m'empêchera pas de travailler dans des entreprises sur un sujet industriel.

Conclusion

Le nouveau chapitre de la thèse était un bon exercice pour moi. Il m'a permis de prendre conscience de mes compétences, mes qualités personnelles et mes savoir-faire développés au cours de ma thèse et qui seront certainement utiles par la suite dans ma vie professionnelle.

Résumé

La spectroscopie de fluorescence induite par laser et par rayonnement synchrotron a été utilisée pour analyser l'intense émission de l'ion Eu^{3+} dans les fluorures K_2YF_5 et K_2GdF_5 . L'utilisation conjuguée de la spectroscopie résolue dans le temps, de la variation de la concentration en ions Eu^{3+} et de la température a permis d'identifier les niveaux électroniques de l'ion Eu^{3+} après excitation dans les niveaux $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_0$.

Les répartitions spectrales de la fluorescence se corrént parfaitement avec un ion Eu^{3+} inséré dans un site de symétrie C_1 .

A basse température, en dessous de 100 K, des structures satellites apparaissent de part et d'autre des raies principales d'excitation $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_{0-2}$. L'analyse des évolutions spectrales et temporelles des fluorescences à partir du niveau $^5\text{D}_0$ sous excitation sélective dans les raies principales d'excitation et dans les raies satellites en fonction de la température et de la concentration en ion Eu^{3+} a permis d'attribuer les structures supplémentaires à des signatures de paires $\text{Eu}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ y compris dans le composé K_2EuF_5 dont l'existence est favorisée par le caractère unidimensionnel de la structure cristallographique,

Des mécanismes de cascade et de division de photons impliquant les ions Gd^{3+} et Eu^{3+} ont été identifiés dans K_2GdF_5 : Eu^{3+} sous excitation VUV. Finalement le caractère unidimensionnel de la structure s'avère être un handicap pour réaliser des luminophores à rendement quantique supérieur à l'unité

Mots clés : Fluorures, Europium trivalent, Fluorescence, Paires Eu-Eu, division de Photons.

Abstract

Laser or synchrotron radiation induced luminescence spectroscopy was used to analyze the intense fluorescence of Eu^{3+} ions embedded in K_2YF_5 and K_2GdF_5 .

The use of Time Resolved Spectroscopy in combination with the variation of both temperature and Eu^{3+} concentration leads to the identification of the electronic levels of Eu^{3+} ion after excitation in the $^5\text{D}_2$, $^5\text{D}_1$ and $^5\text{D}_0$ manifolds.

The spectral features of the Eu^{3+} fluorescence agree with an Eu^{3+} ion located on lattice site of point symmetry C_1 .

At low temperature, below 100 K, weak extra lines extending over a range of few wavenumbers were observed on both sides of the main $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_{0-2}$ excitation lines. Recording the luminescence spectra and luminescence decays under excitation in the main and satellite lines has suggested the attribution of the extra lines to signature of Eu^{3+} pairs, the occurrence of which is favoured by the one-dimensional character of the crystal structure.

Photon cascade and quantum cutting involving Gd^{3+} and Eu^{3+} ions have been evidenced in K_2GdF_5 : Eu^{3+} under VUV excitation. The 1-D character of the structure seems to be unfavourable for the design of phosphors exhibiting quantum yield higher than unity

Keywords: Fluorides, Trivalent europium, Fluorescence, Eu-Eu pairs, Quantum-cutting.