



HAL
open science

Synthèse et caractérisation structurale et optique de phosphates dopés aux ions de terres rares

Mohamed Amine Hassairi

► **To cite this version:**

Mohamed Amine Hassairi. Synthèse et caractérisation structurale et optique de phosphates dopés aux ions de terres rares. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II; Université de Sfax (Tunisie), 2015. Français. NNT : 2015CLF22656 . tel-01343367

HAL Id: tel-01343367

<https://theses.hal.science/tel-01343367>

Submitted on 8 Jul 2016

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. 2656

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° : 856

THÈSE en COTUTELLE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

(Spécialité : Chimie-Physique)

PAR

Mohamed Amine HASSAIRI

(Master en Physique des Milieux Condensés de l'Université de Sfax, Tunisie)

Synthèse et caractérisation structurale et optique de phosphates dopés aux ions de terres rares

Soutenue publiquement le 16 décembre 2015 devant la commission d'examen :

Mr GUIDARA Kamel, Professeur à l'Université de Sfax, Tunisie : Président.

Mr LOUATI Bassam, Maître de Conférences à l'Université de Sfax, Tunisie : Rapporteur.

Mr BOUAZAOUI Mohamed, Professeur à l'Université de Lille 1 : Rapporteur.

Mr DAMMAK Mohamed, Professeur à l'Université de Sfax, Tunisie : Examineur.

Mme CHADEYRON Geneviève, Professeur à SIGMA Clermont : Examineur.

Mr ZAMBON Daniel, Professeur à l'Université Blaise Pascal : Examineur.

Dédicace

A mes parents

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Enfin, nous y voici ! Quelle aventure ...

Une thèse, bien entendu, c'est un travail de longue haleine, un défi que l'on se donne à soi-même. Mais c'est surtout une formidable histoire de relations, de rencontres et d'amitiés. Ce projet de recherche n'aurait pu aboutir sans la riche collaboration que j'ai pu avoir avec de nombreuses personnes ainsi que sans l'aide précieuse et le soutien infaillible qu'elles ont pu me procurer. Je désire leur témoigner ma gratitude via ces quelques lignes.

Le laboratoire de Physique appliquée (LPA) de la faculté des sciences de Sfax en Tunisie et le laboratoire des matériaux pour l'optique (MO) de l'institut de chimie de Clermont-Ferrand en France m'ont grand ouvert leurs portes afin que je puisse réaliser ce travail de thèse dans d'excellentes conditions.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait **M. Bassem LOUATI**, maître de conférences, et **M. Mohamed BOUZAOU**, professeur, pour bien voulu consacrer leur temps à juger ce travail et participer à ce jury de thèse. Je les prie d'accepter mes sincères remerciements.

Je tiens à exprimer toute ma sincère gratitude à **Mme. Geneviève CHADEYRON**, **M. Mohamed DAMMAK** et **M. Daniel ZAMBON**, qui ont su encadrer mon travail et me guider tout au long de ces trois années. Leur ouverture d'esprit, leurs conseils avisés, leur enthousiasme et leur écoute sont autant de sources d'admiration et d'inspiration pour moi. Je les remercie également pour toute leur disponibilité qu'ils ont pu m'accorder et pour leur aide précieuse dans le domaine de la luminescence ainsi que pour les corrections de mon manuscrit de thèse.

Je remercie **M. Kamel GUIDARA**, Professeur à la faculté des sciences de Sfax, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Je remercie vivement **M. Rachid MAHIOU**, directeur de Recherche - CNRS et Responsable de la thématique Matériaux pour l'Optique (MO) qui en plus de la direction du laboratoire, je le remercie pour ses aides techniques pour tout ce qui concerne les manipes de luminescence, ainsi que pour les nombreuses discussions intéressantes que nous avons pu avoir.

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

Bien entendu, je remercie également **MES PARENTS** pour la notion de travail qu'ils ont pu m'inculquer et pour m'avoir soutenu toutes ces années.

Je souhaite également remercier mes très chers collègues de bureau en Tunisie et également en France pour leur coopération efficace. Je voudrais remercier du fond du cœur **M. Tarak KALLEL** pour nos conversations très enrichissantes et surtout pour son esprit vif de camaraderie et de partage.

J'aimerais également remercier spécialement mes amis **Tarak, Abir, Nabil, Imen, Feres, Nozha, Mohamed, Laila, Souhaila, Farhat, Mariem, Ibrahim, Sihem, Aristéo, Olfa, Rachod, Elhem, Christophe, Nittaya, Ayoub, Aïcha, Maïmounato, Zied, Wahida, Faysal, Amira, Fathia....** et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail qu'ils trouvent ici met vifs remerciements.

Mohamed Amine HASSAIRI

« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information. »

A. Einstein

Sommaire

Introduction générale.....	11
Chapitre I: Etude bibliographique	
I. Introduction.....	18
II. Généralités sur les phosphates	18
II.1. Historique	18
II.2. Classification des phosphates	19
II.2.1. Les monophosphates	19
II.2.2. Les phosphates condensés	20
II.2.3. Les adduits.....	21
II.2.4. Les Hétéropolyphosphates	21
II.3. Propriétés et utilisations des phosphates	22
II.3.1. Propriétés magnétiques	22
II.3.2. Propriétés de transport	22
II.3.3. Propriétés non linéaires.....	23
II.3.4. Phosphates céramiques.....	23
II.3.5. Propriétés optiques des phosphates de terres rares.....	24
II.4. Les phosphates de terre rares de formulation LnPO_4 et $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ (Ln = lanthanides, Y)	26
II.4.1. Choix des orthophosphates de terre rares LnPO_4	26
II.4.2. Choix des ultraphosphates de terre rares $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$	29
III. Luminescence des ions terre rares	31
III.1. Propriétés physico-chimiques et optiques des ions lanthanidiques.....	34
III.2. Choix de l'ion Yb^{3+}	38
III.3. Choix de l'ion Er^{3+}	40
III.4. Choix de l'ion Tm^{3+}	41
III.5. Choix de l'ion Eu^{3+}	42
III.6. Influence de la méthode de synthèse sur les propriétés optiques	43
IV. Phénomène d'upconversion	44
IV.1. Définition.....	44
IV.2. Mécanismes d'upconversion.....	46
V. Applications des matériaux luminescents liées au phénomène d'upconversion	48
V.1. Applications biologiques	48

V.2. Les cellules solaires	48
V.3. Les LEDs.....	49
V.3.1. Définition.....	49
V.3.2. Les LEDs infrarouges	51
VI. Conclusion	52
Références	53

Chapitre II: Synthèse, caractérisation structurale et morphologique des matrices phosphates $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ et GdPO_4 non dopées et dopées par des ions de terres rares

I. Introduction.....	59
II. Méthodes d'élaboration	59
II.1. Synthèse de l'ultraphosphate $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ par voie solide	59
II.1.1. Principe de la méthode céramique	59
II.1.2. Synthèse de l'ultraphosphate $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$	60
II.2. Synthèse de GdPO_4 par voie solvothermale.....	62
II.2.1. Principe de la méthode solvothermale	62
II.2.2. Synthèse de la matrice GdPO_4 non dopée et dopée.....	63
III. Caractérisation structurale des matrices $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ et GdPO_4 non dopées et dopées ...	65
III.1. Diffraction de rayons X	65
III.1.1. Étude structurale de la matrice $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopée et dopée.....	67
III.1.2. Étude structurale des matrices de formulations GdPO_4 et $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}$	69
III.2. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR).....	78
III.2.1. Étude de la matrice $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopée et dopée	79
III.2.2. Étude de la matrice GdPO_4 non dopée et dopée.....	83
III.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	88
III.3.1. Étude des matrices $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopées et dopées	89
III.3.2. Étude des matrices GdPO_4 non dopées, dopées Eu^{3+} et tridopées Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+}	90
IV. Conclusion	93
Références	94

Chapitre III: Etude optique des matrices nanostructurées $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$

I. Introduction.....	97
II. Etude optique de la matrice $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$	97
II.1. Partie expérimentale	97
II.1.1 Dispositif expérimental avec la lampe à Xénon.....	97
II.1.2. Mesure des déclin de fluorescence	97
II.2. Spectres d'émission des composés $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$	99
II.3. Spectres d'excitation des composés $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$	102
II.4. Déclin de la fluorescence	104
III. Analyse des spectres d'émission par la théorie de Judd-Ofelt	106
III.1. Définition	106
III.2. Application de la théorie de Judd-Ofelt aux matrices $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$	109
III.2.1. Etude de l'environnement de l'ion Eu^{3+} : calcul du rapport A_{21}	109
III.2.2. Etude de l'environnement de l'ion Eu^{3+} par le calcul des paramètres de Judd-Ofelt	111
III.2.3. Calcul des rapports de branchement et de la durée de vie radiative du niveau émetteur $^5\text{D}_0$	113
IV. Conclusion	116
Références	117

Chapitre IV: Phénomènes d'upconversion et de transfert d'énergie dans l'ultraphosphate YP_5O_{14} et l'orthophosphate GdPO_4 dopés $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$

I. Introduction.....	121
II. Rappel sur le phénomène d'upconversion et ses principales applications.....	121
III. Partie expérimentale.....	124
IV. Etude de la matrice YP_5O_{14} codopée $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	125
IV.1. Luminescence de $\text{YP}_5\text{O}_{14}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ par upconversion	125
IV.2. Etude du rapport d'intensité des émissions Rouge/Vert en fonction de la concentration des ions terre rares.	126
IV.3. Etude du phénomène d'upconversion pour le composé YP_5O_{14} co-dopé $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	128
IV.3.1. Nombre de photons mis en jeu	128

IV.3.2 Transfert d'énergie entre les ions Er^{3+}	129
IV.3.3 Transfert d'énergie entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+}	130
V. Etude de la matrice YP_5O_{14} tridopée $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	132
V.1. Phénomène d'upconversion pour le composé YP_5O_{14} : $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	132
V.2. Transfert d'énergie entre les ions Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+}	134
V.2.1. Les mécanismes de transferts entre les ions Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+}	134
V.2.2. Détermination des nombres de photons mis en jeux pour chaque émission	136
V.3. Calcul des coordonnées trichromatiques de l'ultraphosphate YP_5O_{14} tridopé ..	138
VI. Etude optique de la matrice GdPO_4 activée par les ions Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+}	142
VI.1. Spectres d'émission des matrices GdPO_4 tridopées $\text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$	142
VI.2. Détermination du nombre de photons mis en jeu lors du processus de upconversion dans GdPO_4 $\text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$	145
VI.3. Calcul des coordonnées trichromatiques pour les échantillons tridopés GdPO_4 : $\text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$	147
VII. Conclusion.....	150
Références	151
 Conclusion générale.....	 153

Introduction Générale

La contrefaçon est partout et dans tous les domaines de notre vie quotidienne. Les marqueurs luminescents sont déjà largement utilisés dans le secteur de la monétique (billets de banque, cartes bancaires,..), celui des documents administratifs (carte d'identité, permis de conduire, passeports, visas,..) ou celui des œuvres d'art. La contrefaçon dépasse largement ces secteurs déjà bien connus ; en plus de celui du luxe; elle concerne maintenant celui des objets domestiques, des jouets, du mobilier, des pièces automobiles ou encore de la santé. Tous les secteurs économiques sont concernés. Selon l'OCDE (l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques), le commerce international de la contrefaçon a représenté la valeur de 250 milliards de dollars en 2007. Les saisies douanières dans l'Union européenne dépassent 100 millions d'articles contrefaits par an depuis 2004. Par exemple en France, les douaniers ont saisi presque 9 millions d'articles de contrefaçon en 2011 dont environ 30% de produits sont potentiellement dangereux pour la santé et la sécurité des consommateurs.

Ces quelques chiffres mettent en avant la pertinence de travailler sur des dispositifs de marquage difficiles à copier. Les luminophores de par leur grande variété de formulation peuvent offrir des solutions intéressantes en qualité de marqueurs. Les marqueurs luminescents les plus fréquemment rencontrés sont excitables dans le domaine de l'ultra-violet. Aujourd'hui on s'intéresse de plus en plus à des luminophores excitables dans le domaine de l'infrarouge par des dispositifs peu consommateurs en énergie et respectueux de l'environnement à savoir les diodes électroluminescentes.

Aussi, l'objectif de ce travail de thèse est d'explorer des formulations de luminophores (choix : matrices hôtes/ions dopants) qui offriront des caractéristiques photométriques spécifiques et qui de ce fait seront difficiles à copier.

Par ailleurs, pour une même formulation, le choix du protocole et des paramètres de synthèse retenus pour un même procédé (pH, T°C, pression, etc.) sont des facteurs qui sont fortement connectés aux propriétés d'émission de lumière des matériaux luminescents.

Nous avons choisi dans le cadre de ce travail de thèse d'illustrer ces aspects en travaillant sur des matrices phosphates. Ces dernières offrent de grandes variétés de formulations et de structures cristallines. Dans le cadre de cette étude nous avons focalisé notre attention sur une matrice ultraphosphate de formule YP_5O_{14} et une matrice orthophosphate de formule $GdPO_4$. La matrice YP_5O_{14} a été codopée et tridopée par les ions ytterbium, erbium et thulium trivalent afin de générer de la lumière blanche après excitation dans le domaine de l'infrarouge par le phénomène d'upconversion.

Nous avons également illustré le rôle de la morphologie des poudres sur les performances optiques des luminophores et sur leurs coordonnées trichromatiques en travaillant sur la synthèse par voie solvothermale de la matrice GdPO_4 . Cette dernière a été dopée par l'ion Eu^{3+} pour ses propriétés d'émission rouge mais également pour ses propriétés de sonde structurale. De plus afin d'étudier l'influence de la matrice hôte et de la morphologie des poudres sur le phénomène d'upconversion nous avons synthétisé les matrices GdPO_4 tridopées par voie solvothermale à pH acide et basique.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres.

Le premier chapitre de ce mémoire est une étude bibliographique qui reporte des généralités sur les matrices phosphates en focalisant sur les matériaux de types ultraphosphates et orthophosphates qui nous ont intéressés. Les principaux mécanismes d'upconversion sont également présentés ainsi que de manière générale la luminescence des ions lanthanides.

Le second chapitre est dédié à la synthèse des matrices étudiées à la fois par voie solide et par le procédé solvothermal. Les luminophores obtenus sont caractérisés d'un point de vue structural et morphologique.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés spectroscopiques de nanostructures de GdPO_4 dopés en ions Eu^{3+} . Les propriétés optiques sont analysées par le biais de la théorie de Judd-Ofelt.

Dans le dernier chapitre l'étude du phénomène d'upconversion sera présentée dans les matrices codopées $\text{YP}_5\text{O}_{14}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et dans les matrices tridopées $\text{YP}_5\text{O}_{14}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ainsi que dans l'orthophosphate $\text{GdPO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Les mécanismes de transferts d'énergie dans ces matériaux seront proposés. Nous discuterons également de l'influence de la matrice hôte sur les propriétés d'upconversion.

Cette thèse se terminera par une conclusion faisant la synthèse des résultats.

Chapitre I

Etude bibliographique

Sommaire

I. Introduction.....	11
II. Généralités sur les phosphates	18
II.1. Historique.....	18
II.2. Classification des phosphates	19
II.2.1. Les monophosphates	19
II.2.2. Les phosphates condensés.....	20
II.2.3. Les adduits	21
II.2.4. Les Hétéropolyphosphates.....	21
II.3. Propriétés et utilisations des phosphates.....	22
II.3.1. Propriétés magnétiques.....	22
II.3.2. Propriétés de transport	22
II.3.3. Propriétés non linéaires	23
II.3.4. Phosphates céramiques	23
II.3.5. Propriétés optiques des phosphates de terres rares	24
II.4. Les phosphates de terre rares de formulation LnPO_4 et $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ (Ln = lanthanides, Y) .	26
II.4.1. Choix des orthophosphates de terre rares LnPO_4	26
II.4.2. Choix des ultraphosphates de terre rares $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$	29
III. Luminescence des ions terre rares	31
III.1. Propriétés physico-chimiques et optiques des ions lanthanidiques	34
III.2. Choix de l'ion Yb^{3+}	38
III.3. Choix de l'ion Er^{3+}	40
III.4. Choix de l'ion Tm^{3+}	41
III.5. Choix de l'ion Eu^{3+}	42
III.6. Influence de la méthode de synthèse sur les propriétés optiques	43
IV. Phénomène d'upconversion	44
IV.1. Définition	44
IV.2. Mécanismes d'upconversion.....	46
V. Applications des matériaux luminescents liées au phénomène d'upconversion	48
V.1. Applications biologiques	48
V.2. Les cellules solaires.....	48
V.3. Les LEDs	49
V.3.1. Définition	49
V.3.2. Les LEDs infrarouges.....	51

VI. Conclusion	52
Références	53

I. Introduction

Les matrices phosphates sont connues pour leur grande variété de formulation. Aussi nous allons rappeler dans un premier paragraphe, les grandes familles de phosphates référencées dans la littérature avant de présenter plus particulièrement les matrices orthophosphates et ultraphosphates qui ont retenu notre attention dans le cadre de ce travail de thèse. Les ions de terres rares choisis comme ions dopants de ces matrices seront également présentés ainsi que le phénomène d'upconversion qui est le processus que nous avons retenu pour générer de la lumière blanche après excitation dans le domaine de l'infrarouge. Ce chapitre se termine par une brève description des diodes électroluminescentes (LEDs qui sont les sources envisagées pour l'excitation dans le domaine de l'infrarouge.

II. Généralités sur les phosphates

II.1. Historique

Il apparaît que l'alchimiste arabe Alchid Bechil, (XII^{ème} siècle) connaissait déjà le phosphore. Officiellement, il a été mis en évidence en 1669 dans l'urine humaine par un alchimiste allemand, Henning Brand. Il a isolé cet élément en manipulant une grande quantité d'urine par le biais d'évaporations et distillations successives. Par chauffage prolongé, il a remarqué la présence d'une matière solide sur les parois de ses cornues. Ce dépôt montrait la caractéristique d'émettre une lumière blanche dans le noir en présence d'air (d'où la nomenclature de phosphore: du grec phos, lumière et phoros, celui qui soutient). Vers 1690, l'anglais Robert Boyle a amélioré le procédé : l'adjonction de silicate libre des scories, à partir desquelles il était plus pratique d'obtenir le phosphore. Il est aujourd'hui extrait de roches ayant un fort volume de phosphates. Ces roches existent mondialement et le phosphore symbolise quantitativement le onzième élément le plus abondant des constituants de la croûte terrestre [1]. Il existe sous trois formes allotropiques: le phosphore jaune ou blanc, très toxique qui s'enflamme spontanément à 34°C en présence d'oxygène, le phosphore rouge obtenu à partir du précédent par chauffage prolongé et le phosphore violet ou noir obtenu par chauffage très prolongé sous pression élevée ; les dernières formes ne sont pas toxiques [2].

II.2. Classification des phosphates

Rigoureusement parlant, les phosphates sont des sels anioniques construits à base de tétraèdres PO_4 , ou également à la suite d'une condensation de plusieurs groupements PO_4 partageant un, deux ou trois atomes d'oxygène. De cette simple définition géométrique, on peut développer un nombre très important de géométries pour condenser les anions phosphoriques. Cependant, il existe quelques exceptions à cette définition. Plusieurs composés dans lesquels un seul ou plusieurs atomes d'oxygène de l'entité PO_4 sont substitués par d'autres atomes, tels que F, H ou S, peuvent être également considérés comme des phosphates, plus exactement des fluorophosphates, des hydrogénophosphates ou des thiophosphates.

Comme dans toutes les catégories de composés dans lesquels l'entité anionique peut se condenser, la classification des phosphates doit être appuyée sur la connaissance des différentes géométries des anions. Les phosphates sont actuellement classés en quatre familles:

- ❖ Les monophosphates
- ❖ Les phosphates condensés
- ❖ Les adduits
- ❖ Les hétéropolyphosphates.

II.2.1. Les monophosphates

Les sels dérivés de l'acide H_3PO_4 , nommés les monophosphates, sont caractérisés par une partie anionique très simple : un groupement $(\text{PO}_4)^{3-}$ isolé. Ces groupements se composent d'un atome de phosphore central entouré de quatre atomes d'oxygène localisés aux sommets d'un tétraèdre quasi régulier. Ces phosphates sont encore connus sous l'ancien nom d'orthophosphates. Parmi les différentes classes de phosphates, les monophosphates sont les plus abondants non seulement parce qu'ils étaient les premiers étudiés, mais encore parce qu'ils sont les plus stables et en conséquence les seuls phosphates qui existent dans la nature.

II.2.2. Les phosphates condensés

Cette famille est définie comme des sels constitués d'anions phosphatés condensés où chaque anion contient un ou plusieurs types de liaisons P–O–P. Au sein de cette famille, on peut distinguer trois types :

Les polyphosphates (fig. 1) : ce sont des enchainements linéaires formés de tétraèdres PO_4 . Ils présentent la formule suivante : $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$. La nomenclature dépend de la valeur de n ; pour n entre 2 et 5 on parle d'oligophosphates :

$n = 2$: $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ il s'agit du pyrophosphate ou diphosphate

$n = 3$: $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ il s'agit du triphosphate

$n = 4$: $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ il s'agit du tétraphosphate

$n = 5$: $[\text{P}_5\text{O}_{16}]^{7-}$ il s'agit de pentaphosphate.

Si n tend vers l'infini, on parle de polyphosphates à longues chaînes ou métaphosphates (ancienne nomenclature), dont l'enchaînement a souvent une allure hélicoïdale. Ils peuvent être décrits plus simplement par la formulation anionique $(\text{PO}_3)_n^{n-}$. On trouve à ce propos souvent dans la littérature des formules anioniques de type $(\text{PO}_3)_3^{3-}$ (tripolyphosphates) ou $(\text{PO}_3)_4^{4-}$ (tétrapolyphosphates).

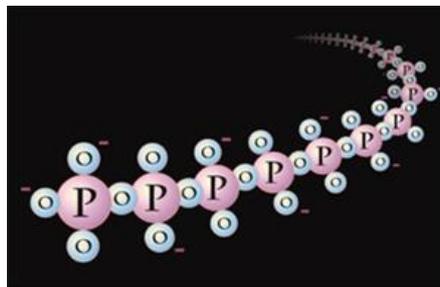


Figure 1. Chaîne linéaire de tétraèdres PO_4 formant un polyphosphate.

Les cyclophosphates : ce type de phosphates condensés correspond à l'association cyclique d'anions phosphatés partageant essentiellement des sommets : leur formule anionique est la suivante : $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$. La littérature donne des exemples d'anions de type $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ (cyclotriphosphate), $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ (cyclotétraphosphate), voire $\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}$ (cyclohexaphosphate).

Les ultraphosphates : ce sont des phosphates très riches en P_2O_5 dont les tétraèdres peuvent partager 3 sommets avec les autres voisins. Ils ont la formule anionique suivante:

$[P_{2m+n}O_{5m+3n}]^{n-}$. Dans le cas des éléments lanthanidiques, les anions les plus connus ont la formule $P_5O_{14}^{3-}$. On constate souvent une structuration en couches de ces phosphates particuliers.

II.2.3. Les adduits

Ce sont des composés contenant des anions phosphatés et d'autres anions (phosphatés ou non) formant des unités indépendantes.

II.2.4. Les Hétéropolyphosphates

Ce sont des associations d'anions phosphatés condensés formant des enchainements (finis ou infinis) pour lesquels les tétraèdres partagent soit des sommets soit des arêtes.

Pour la description de l'enchainement des tétraèdres, il est devenu conventionnel, notamment en RMN, d'utiliser le terme Q^n , n étant le nombre d'oxygènes pris par tétraèdre, ce qui revient à considérer également le nombre d'atomes de phosphore proche voisin d'un phosphore donné (fig. 2).

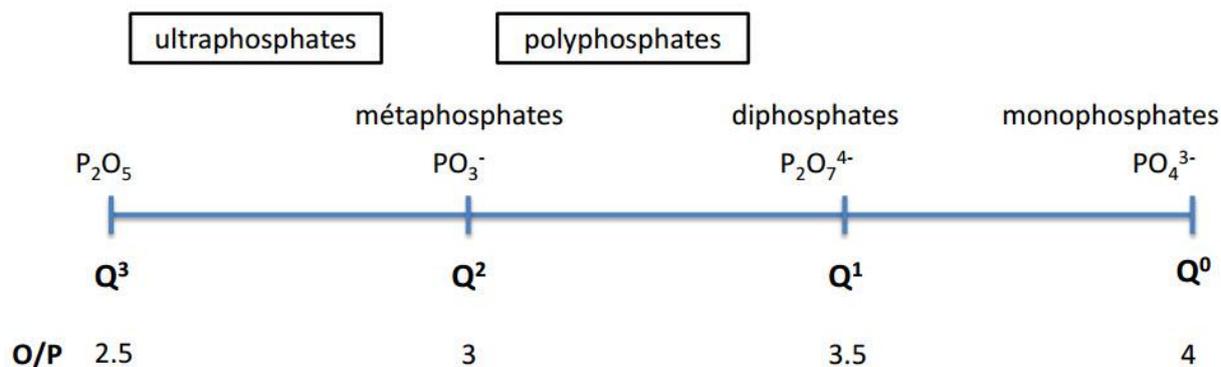


Figure 2. Etendue des domaines vitreux des phosphates et répartition des sites Q^n

On constate donc que phosphates conduisent à une très grande variété de structures cristallographiques ce qui est dû à la grande richesse de formulations chimiques possibles, ce qui permet d'adapter facilement le matériau étudié à la propriété optique désirée.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des deux composés, GdPO_4 de la famille des monophosphates et YP_5O_{14} appartenant à la famille des phosphates condensés (ultraphosphates).

II.3. Propriétés et utilisations des phosphates

Les matériaux phosphatés sont caractérisés par divers champs d'application : le marché industriel le plus important en terme de tonnage reste les engrais, avec par exemple les phosphates d'ammonium qui sont source d'azote et de phosphore, mais on connaît aussi des applications des phosphates dans les ciments. Cependant, le développement de la recherche fondamentale sur la chimie des matériaux depuis de nombreuses décennies a permis de valoriser les phosphates comme matériaux de haute technologie, compte tenu des nombreuses applications découlant de leurs propriétés physico-chimiques : stabilité chimique, nombreuses formulations possibles, grande richesse structurale, etc. Nous citerons ci-après quelques exemples d'applications de ces composés liés à certaines de leurs propriétés. Nous nous intéresserons aux propriétés optiques dans le paragraphe II.3.5.

II.3.1. Propriétés magnétiques

Les études les plus intéressantes sur les propriétés magnétiques des phosphates concernent la famille des composés lamellaires de formule $\text{BaM}_2(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) [3]. Par exemple, $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$ présente un ordre antiferromagnétique en dessous de 25 K.

II.3.2. Propriétés de transport

Les propriétés de transport des phosphates sont dominées depuis plusieurs années par la découverte de la haute conductivité ionique des matériaux de type Nasicon, dont une des formules les plus connues est $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, pour application l'élaboration d'électrolytes pour les batteries sodium/soufre [4]. Beaucoup d'études ont été dédiées aux relations entre les aspects structuraux, les transitions de phases et les mécanismes de transport, mais aussi sur la stabilité des Nasicon en milieu sodium fondu avec pour corolaire l'élaboration de phases vitreuses associées qui sont plus résistantes aux attaques chimiques par le sodium. Les matériaux possédant une haute conductivité protonique trouvent également des applications dans le domaine des électrolytes solides. Les phosphates avec des protons de structure, comme les groupes OH^- , H_2O ou H_3O^+ , tels que les phosphates de zirconium ou les

phosphates d'uranyle ont été largement étudiés comme conducteurs protoniques à température modérée. Récemment Li_3PO_4 ou d'autres phosphates alcalins ont démontré une conductivité protonique à haute température, sans protons structuraux. L'orthophosphate LaPO_4 , dans lequel les atomes de La peuvent être partiellement substitués par un cation divalent, est aussi un composé intéressant pour le transport de protons [5].

II.3.3. Propriétés non linéaires

Dans les années 1965 – 1975, plusieurs études ont été menées concernant les phénomènes optiques de non-linéarité afin d'établir les principes de sélection de matériaux efficaces. La plupart de ces composés sont des phosphates et des arsénates solubles dans l'eau qui ont été largement décrits dans la littérature [6]. Le plus connu est le dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 connu sous le sigle KDP. Plus récemment le phosphate double de potassium et titanyle KTiOPO_4 (appelé KTP) présente des propriétés physiques très attractives pour la génération de seconde harmonique (SHG) [7]. La grande valeur de SHG observée pour le KTP est due à la distorsion des octaèdres TiO_6 . La nécessité d'avoir une structure cristallographique non centrosymétrique a également été mise en exergue par les études dédiées à cette propriété de non-linéarité.

II.3.4. Phosphates céramiques

Une conséquence indirecte des études consacrées aux Nasicon a été la découverte de céramiques présentant des coefficients d'expansion proches de zéro [8-10]. Les propriétés cristallographiques de la phase $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ permettent de nombreuses substitutions cationiques conduisant à une modulation des coefficients d'expansion thermique le long des deux axes de la maille hexagonale de ce matériau. Le coefficient est proche de zéro par exemple pour le composé $\text{Na}_{1,5}\text{Zr}_{1,5}\text{Cr}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$. Les orthophosphates de terres rares connaissent par ailleurs un vif engouement dans le domaine des céramiques techniques. Cet intérêt est basé sur leurs propriétés intrinsèques : une stabilité thermique et une inertie chimique qui conduisent à une réfractarité élevée.

Les applications potentielles concernent les composites à matrice céramique pour lesquels l'utilisation d'orthophosphates de terres rares est possible en tant qu'interphase fibre-matrice permettant le renforcement mécanique du composite. Par ailleurs, le conditionnement des déchets nucléaires dans une matrice d'orthophosphates de terres rares pour

l'immobilisation d'actinides constitue une alternative à la vitrification de l'ensemble des produits de fission. De manière générale, les orthophosphates LnPO_4 sont les composés les plus stables thermiquement des systèmes $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ et font partie des phosphates les plus réfractaires. Certaines températures de fusion, par exemple 2072°C pour LaPO_4 ou 2045°C pour CePO_4 , sont de l'ordre de grandeur de la température de fusion de l'alumine (2050°C). YPO_4 présente quant à lui une température de fusion légèrement inférieure, 1995°C [11].

Cependant LaPO_4 présente une faible ténacité prouvant que ce matériau a un comportement fragile associé à une très faible résistance à la propagation de fissures. Les orthophosphates de lanthanides présentent des conductivités et des diffusivités thermiques relativement faibles, ce qui les apparente également à des matériaux réfractaires. Ils résistent par contre très mal aux chocs thermiques, encore moins que l'alumine.

II.3.5. Propriétés optiques des phosphates de terres rares

Dans le domaine de l'optique, la grande variété de formulation des phosphates permet d'obtenir des composés dont les propriétés optiques peuvent être optimisées ; les matériaux phosphatés sont ainsi connus comme luminophores pour les lampes fluorescentes, les scintillateurs ou comme matériaux à effet laser. Nous allons décrire ci-après quelques exemples caractéristiques.

II.3.5.1. Utilisation des phosphates de terres rares comme luminophores

Après la découverte de la lumière blanche résultant de la combinaison des deux émissions simultanées de l'antimoine vers 480 nm et du manganèse vers 600 nm dans l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ dopée à la fois par Sb^{3+} et Mn^{2+} [12], les phosphates de terres rares ont trouvé leur application dans les lampes trichromatiques, pour l'optimisation de la composante bleue dans $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$ et la composante verte dans $\text{LaPO}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ [13, 14]. Ces matériaux ont été aussi étudiés pour répondre à une nécessité "écologique" en essayant de supprimer le mercure dans les tubes fluorescents [15] et dans le but de trouver des éléments générateurs de la couleur verte pour une application dans les panneaux à plasma couleur, comme c'est le cas des polyphosphates $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}$ et Gd^{3+}) dopés Tb^{3+} [16].

Très récemment, les études concernant la luminescence d'ions lanthanidiques insérés dans des monophosphates se sont multipliées, l'idée étant de générer une lumière blanche, après une excitation par une diode UV ou bleue, émise par un matériau unique incorporant une association judicieuse d'ions actifs. Beaucoup de chercheurs s'intéressent aussi à l'émission des couleurs primaires bleu-vert-rouge. Nous pouvons citer à titre d'exemple les formulations $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2 : \text{Eu}^{3+}$ pour le rouge [17], $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{PO}_4)_7 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ pour le vert [18] et $\text{KCaPO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ pour le bleu [19]. Il est plus difficile d'obtenir un blanc pur (coordonnées trichromatiques $x = y = 0,33$) dans une seule matrice multidopée. On peut toutefois citer à titre d'exemple une formulation de type $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ [20].

II.3.5.2. Utilisation des phosphates de terres rares comme matériaux lasers

Les phosphates de terres rares ont aussi des applications importantes et diverses dans le domaine des matériaux lasers. Après plusieurs tentatives de recherche de nouveaux matériaux lasers à base de néodyme dans les années 1970, l'effet laser a été mis en évidence dans l'ultraphosphate $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ [21]. Ce composé stœchiométrique qui présente un seuil de pompage faible et un gain particulièrement élevé entre dans la réalisation de lasers miniaturisés pour l'optoélectronique. Dans le même ordre d'idée, citons également le cyclotétraphosphates $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ [22] $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ [23] et l'orthophosphate $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ [24] et les lasers utilisant les verres de phosphates dopés néodyme qui constituent les étages amplificateurs dans les expériences de fusion par confinement inertiel [25]. D'autres phosphates lasers à base de praséodyme ont été considérés tels que l'ultraphosphate $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ [26]. D'autre part le composé $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ dopé par l'erbium et l'ytterbium a été étudié pour les lasers à sécurité oculaire qui trouvent une application dans la télémétrie militaire ou civile notamment [27].

Au vu des quelques exemples de formules indiquées ci-dessus, il apparaît que les applications des phosphates de terres rares en tant que matériaux lasers concernent des matériaux à anions condensés de formule générale $\text{M}^I\text{LnP}_4\text{O}_{12}$, $\text{M}^I\text{Ln}(\text{PO}_3)_4$, $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ ou plus rarement $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ (Ln : terres rares ou yttrium, M^I : ion alcalin). Nous avons vu plus haut que, dans ces types structuraux, les tétraèdres PO_4 sont reliés par des oxygènes pontants pour donner des anions poly-condensés sous forme d'hélices (polyphosphates à longues chaînes), de cycles (cyclophosphates) ou des couches (ultraphosphates).

L'intérêt de ce type de matériaux réside dans le fait que les ions de terres rares se trouvent relativement éloignés les uns des autres puisqu'ils sont séparés par de gros anions. L'isolement des polyèdres LnO_n ($n = 6$ ou 8 selon le composé) conduit ainsi à des distances minimales terre rare – terre rare relativement importantes : $5,194 \text{ \AA}$ dans $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ [28], $5,610 \text{ \AA}$ dans YbP_3O_9 [29], $5,620 \text{ \AA}$ dans $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ [30], $5,686 \text{ \AA}$ dans $\text{YbP}_5\text{O}_{14}$ [31], $6,661 \text{ \AA}$ dans $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ [32]. Ceci se traduit par une quasi-absence d'interaction entre les ions actifs qui aurait pu le cas échéant conduire à une extinction de fluorescence par effet de concentration.

On peut ainsi augmenter la concentration en ions actifs permettant l'optimisation de l'intensité de fluorescence sans craindre des effets contraires, et même aller jusqu'à obtenir des matériaux concentrés avec des caractéristiques de luminescence optimales. On peut ainsi fabriquer des cristaux de petite dimension dont les caractéristiques laser sont identiques sinon supérieures à celle du YAG : Nd par exemple, matériau pour lequel il existe une très forte extinction par concentration. Par ailleurs, F. Auzel a clairement défini le rôle du champ cristallin sur le site cristallographique de Nd^{3+} afin de prédire le comportement du matériau concernant l'auto-extinction [33].

II.4. Les phosphates de terre rares de formulation LnPO_4 et $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ (Ln = lanthanides, Y)

II.4.1. Choix des orthophosphates de terre rares LnPO_4

Les orthophosphates de terres rares LnPO_4 sont donc divisés en deux groupes selon leur structure cristalline. Les orthophosphates constitués à partir des éléments de la première moitié de la série des lanthanides ($\text{Ln} = \text{La}$ à Gd) ont une structure conforme au minéral monazite. Ceux de la deuxième moitié de la série ($\text{Ln} = \text{Tb}$ à Lu) cristallisent dans une structure analogue à celle du xénotime. Cette répartition structurale dans la série des lanthanides est le résultat de la contraction lanthanidique. Le rayon ionique des cations lanthanides dans la majorité des composés cristallins diminue avec la croissance de leur masse atomique. La série xénotime inclut également l'orthophosphate d'yttrium YPO_4 . En effet, l'ion Y^{3+} est connu pour posséder des propriétés chimiques voisines des lanthanides ; d'ailleurs son rayon ionique est proche de celui de Ho^{3+} ou Er^{3+} .

Le xénotime et la monazite sont structurellement différents : le premier de symétrie quadratique, la seconde est de symétrie monoclinique. Cependant, il existe une relation entre les deux structures puisque la structure de la monazite peut résulter de la forme xénotime par

un déplacement au niveau du plan (100) et une légère rotation des tétraèdres PO_4^{3-} [34]. Cette différence structurale est liée à la différence de taille des ions de terres rares existant dans les deux phosphates et peut s'expliquer par les limites de dimensions d'ions imposées par les deux structures cristallines : les ions possédant un diamètre supérieur à 1,10 Å environ, c'est-à-dire les terres cériques, ne peuvent pas participer à la construction du réseau tétragonal de type xénotime et adoptent le type cristallin monoclinique de la monazite [35].

Les orthophosphates de terres rares anhydres [36] cristallisent sous la forme monazite lorsque le rayon ionique du lanthanide est supérieur à celui du gadolinium trivalent tandis qu'ils cristallisent sous la forme xénotime quand ce rayon est inférieur à celui de Gd^{3+} . Il faut également prendre en compte le fait que le rayon ionique de l'ion terre rare va dépendre de sa coordinence, comme cela a été rapporté par Shannon [37]. A titre d'exemple, nous donnons sur la fig. 3 une représentation de la maille monoclinique monazite de GdPO_4 , composé que nous avons étudié dans le cadre de ce travail.

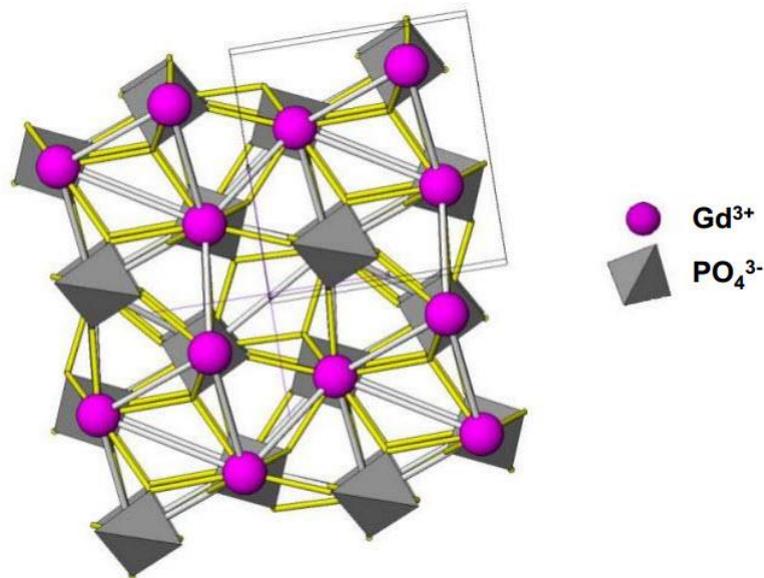


Figure 3. Maille monoclinique de GdPO_4

A ces matériaux anhydres, il convient de rajouter l'existence de monophosphates hydratés, plus particulièrement les rhabdophanes, de formulation $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$),

n étant souvent compris entre 0,5 et 1, et la weinschenkite, de même formulation, mais avec Ln = Tb-Lu, Y. Dans ce cas, la valeur de n est souvent égale à 2.

La forme rhabdophane $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ possède une maille primitive de structure hexagonale. Son groupe d'espace est P6222. L'élément lanthanidique est coordonné à huit atomes d'oxygène formant des polyèdres LnO_8 liés à des tétraèdres PO_4 . La structure est caractérisée par l'existence de larges tunnels parallèles à l'axe c dans lesquels l'eau présente dans le composé semble être localisée [38]. Plus le rayon ionique de l'élément lanthanide est petit, plus la quantité d'eau d'hydratation dans la forme rhabdophane est grande [39]. Pour certains auteurs, elle semble stabiliser la structure et est de type zéolitique [40, 41].

La monazite cristallise dans un système monoclinique, son groupe d'espace est $\text{P2}_1/\text{n}$. L'élément terre rare est coordonné à 9 atomes d'oxygène [42, 43]. Cette coordinence 9 du lanthanide forme un polyèdre qui peut être décrit comme un pentagone interpénétrant un tétraèdre. Ce polyèdre LnO_9 est lié au groupe phosphate PO_4 par mise en commun de deux atomes d'oxygène.

La forme weinschenkite possède une structure monoclinique de groupe d'espace I2/a . Cette structure, isomorphe de celle du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a été décrite par Kohlmann [44]. L'atome d'yttrium est coordonné à huit atomes d'oxygène dont deux appartiennent à des molécules d'eau. Les composés de type xénotime cristallisent dans le système tétragonal avec le groupe d'espace $\text{I4}_1/\text{amd}$ [45]. Ils contiennent 4 motifs par maille. Le lanthanide est coordonné à 8 atomes d'oxygène. Le polyèdre résultant, LnO_8 , peut être décrit comme deux tétraèdres orthogonaux interpénétrés formant un dodécaèdre déformé (D_{2d}) [46]. Le groupement phosphate forme aussi un tétraèdre déformé.

Les orthophosphates de terre rares LnPO_4 sont les composés le plus stables thermiquement du système $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Hikichi a mesuré les températures de fusion de certains orthophosphates [47] (tableau 1). Ceci démontre leurs potentialités en tant que composés réfractaires.

Tableau 1 : Températures de fusion de certains orthophosphates de terres rares

Composé	LaPO_4	CePO_4	PrPO_4	NdPO_4	SmPO_4	YPO_4	ErPO_4
Température de fusion ($^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$)	2072	2045	1938	1976	1916	1995	1896

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la matrice GdPO_4 activée par l'ion Eu^{3+} et également à la matrice tridopée $\text{GdPO}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$.

II.4.2. Choix des ultraphosphates de terre rares $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$

Les ultraphosphates de formule $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ (Ln = terre rare) se sont révélés être des matrices intéressantes pour des applications comme matériaux lasers tout solides [48, 49]. Ceux-ci sont souvent des matériaux concentrés en ions actifs, ce qui est lié aux caractéristiques cristallographiques comme nous l'avons évoqué précédemment (paragraphe II.3.5.1).

Très peu d'études optiques ont été dédiées aux ultraphosphates de terres rares, notamment concernant YP_5O_{14} . Outre les applications comme matériaux lasers, nous pouvons citer dans le cadre de ce chapitre introductif deux exemples caractéristiques :

- Les matériaux scintillateurs ; ils sont utilisés pour la détection des particules "hautes" énergies en les convertissant en lumière ultraviolette, visible ou infrarouge dont les longueurs d'ondes correspondent aux domaines de sensibilité des différents photodétecteurs (photomultiplicateur, photodiode, film photographique, caméra CCD, silicium amorphe...). La découverte du premier scintillateur ultrarapide à base de phosphate, l'ultraphosphate de cérium $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$ [50] où l'émission $5d \rightarrow 4f$ de l'ion Ce^{3+} se situe dans l'ultraviolet avec une durée de vie de l'ordre de 12 ns, a ouvert la voie pour l'étude des matériaux scintillateurs rapides pour lesquels les rendements optiques sont supérieurs à celui de $\text{BiGe}_5\text{O}_{12}$ (matériau référence pour les scintillateurs).
- Les travaux de Chen *et al.* [51] sont relatifs à l'étude de la luminescence de l'ion Tm^{3+} dans la phase concentrée $\text{TmP}_5\text{O}_{14}$. Ces auteurs reportent un phénomène d'upconversion conduisant à une fluorescence dans l'UV ($^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$, 347 nm ; $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$, 360 nm), et le bleu ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, 450 nm). L'émission provenant du niveau $^1\text{D}_2$ est la plus intense, sa durée de vie étant de l'ordre de 120 ns. Le mécanisme implique une absorption de deux photons « rouges » pour un ion donné et un transfert d'énergie coopératif entre deux ions.

Les ultraphosphates de lanthanides $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ cristallisent essentiellement selon trois types cristallographiques :

- Le type I : structure monoclinique de groupe d'espace $P2_1/c$, qui existe pour les lanthanides de taille élevée ($Ln = La - Tb$) [52].
- Le type II : structure monoclinique de groupe d'espace $C2/c$, qui existe pour les lanthanides de taille moyenne et de petite taille ($Ln = Eu - Lu, Y$) [53, 54].
- Le type III : structure orthorhombique de groupe d'espace $Pnma$, mise en évidence uniquement pour $Ln = Ho$ et Lu) [55] et pour $Ln = Y$ [56].

La forme $C2/c$ de YP_5O_{14} correspond à une forme basse température. Les paramètres de maille sont : $a = 12,919(2) \text{ \AA}$, $b = 12,796(4) \text{ \AA}$, $c = 12,457(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91,30(1)^\circ$, $Z = 8$. La structure est construite à partir de couches infinies de tétraèdres PO_4 liés par des polyèdres YO_8 isolés. La cohésion tridimensionnelle du réseau cristallin est assurée par des ponts Y-O-P. Deux sites cristallographiquement indépendants sont mis en évidence pour les ions Y^{3+} dans ce polymorphe monoclinique, conduisant à deux polyèdres de coordinations sensiblement différents, un antiprisme d'Archimède $Y(1)O_8$ et un dodécaèdre $Y(2)O_8$. Nous reportons sur la Figure 4 la structure de YP_5O_{14} monoclinique qui correspond à l'ultraphosphate que nous avons étudié. Une symétrie locale C_2 est identifiée pour chaque site Y^{3+} . Le second polymorphe, de structure orthorhombique $Pnma$, est une forme haute température. Les paramètres de maille sont : $a = 8,7128(2) \text{ \AA}$, $b = 12,7218(4) \text{ \AA}$, $c = 8,9377(3) \text{ \AA}$. Cette forme est isotype des analogues HoP_5O_{14} et ErP_5O_{14} .

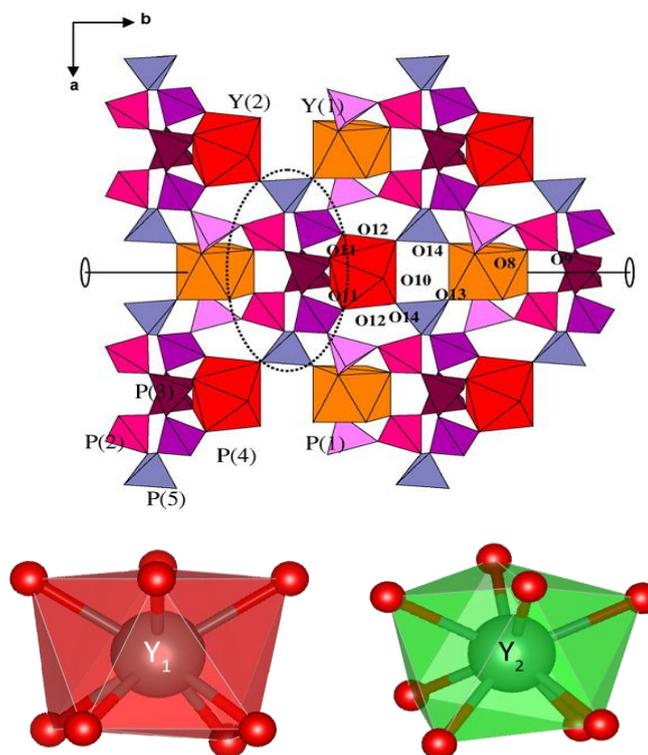


Figure 4. Structure monoclinique de l'ultraphosphate YP_5O_{14}

Bien que l'existence de l'ultraphosphate YP_5O_{14} a été mentionnée depuis longtemps [57-59] aucune étude optique approfondie concernant le transfert d'énergie entre trois ions simultanément en vue d'étudier des phénomènes d'upconversion n'a été réalisée jusqu'à ce jour. Dans la suite de ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du transfert d'énergie entre les ions Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} dans la matrice ultraphosphate YP_5O_{14} .

III. Luminescence des ions terre rares

On désigne par luminescence toute émission lumineuse, visible (380-770 nm) ou non (UV, IR...), qui résulte de la relaxation radiative d'états excités et dont l'excitation n'est pas d'origine thermique. Il s'agit donc de la désactivation d'une molécule excitée vers un état énergétique moins élevé. Il existe une multitude de processus d'excitation pour provoquer la luminescence. De plus à chaque type d'excitation correspond une dénomination particulière de la luminescence :

- Photoluminescence (rayonnement RX, UV, visible, IR),
- Cathodoluminescence (bombardement électronique),
- Radioluminescence (radiations nucléaires α , β , γ),
- Electroluminescence (champ électrique ou injection),
- Triboluminescence (contraintes mécaniques),
- Chimie- ou bioluminescence (réactions chimiques),
- Sonoluminescence (ondes acoustiques)...

Les lanthanides (ions de terre rares) sont uniques parmi les éléments, car ils présentent des propriétés identiques, évoluant lentement, du début à la fin de la sous-couche 4f. Une caractéristique intéressante de la plupart des ions lanthanides luminescents (à l'exclusion des ions Ce^{3+} et Eu^{2+} par exemple) est leurs raies d'émissions fines, qui va conduire à une grande pureté de la couleur de la lumière émise (figure 5). La couleur d'émission dépend de l'ion lanthanidique, mais est largement dépendante de son environnement. La figure 5 présente les émissions associées à plusieurs ions lanthanides.

Les ions qui ont retenu notre attention pour cette étude sont les suivants :

- Yb^{3+} : émission dans l'IR vers 980 nm,
- Er^{3+} : émission dans l'IR à 1,5 μm ,
- Tm^{3+} : émission en limite rouge-IR vers 800 nm,
- Eu^{3+} : émission dans le rouge vers 615-620 nm.

Nous décrirons de manière plus précise les caractéristiques optiques de ces quatre ions dans le paragraphe suivant.

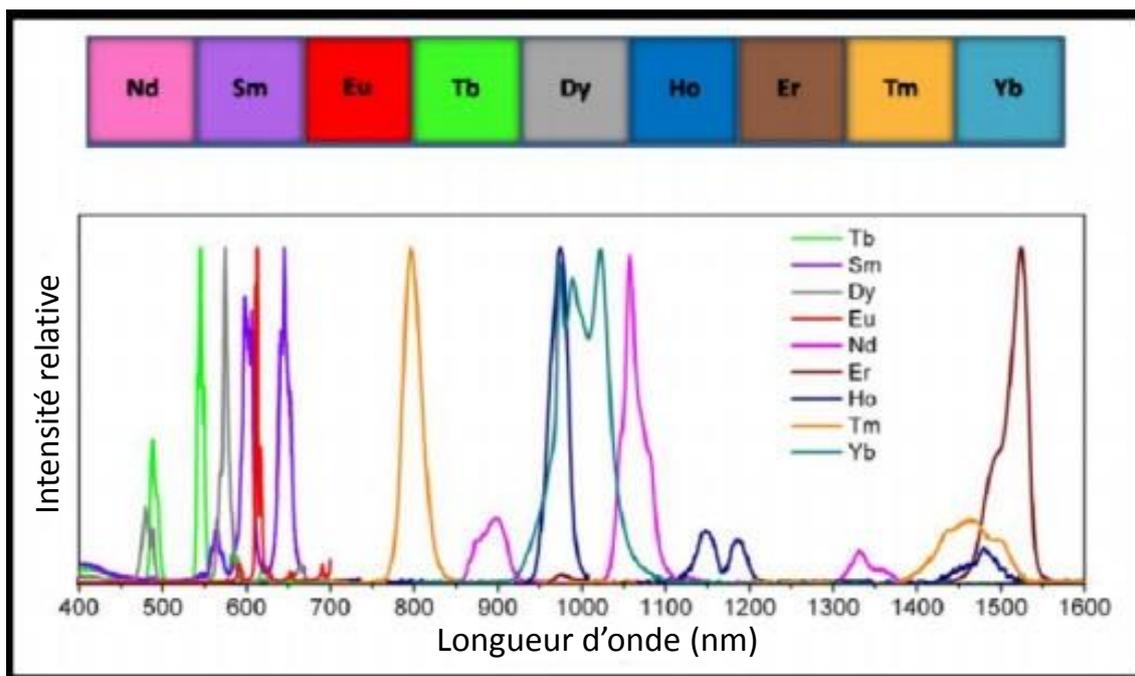


Figure 5. Bandes d'émission caractéristiques des quelques ions lanthanides fluorescents

En ce qui concerne les matrices phosphatées dopées en ions de terres rares, de nombreuses applications dans le domaine de l'optique sont liées aux différentes possibilités d'émission dans le visible de ces matrices. A titre d'exemple, nous donnons dans le tableau 2 quelques formulations commerciales de phosphates que l'on retrouve dans le domaine de l'éclairage, dont certaines sont dopées par des ions de transition. Notamment, les formules apatitiques de type fluoro- ou chlorophosphates ont été très longtemps utilisées dans les tubes fluorescents, tandis que l'orthophosphate de lanthane LaPO_4 dopé Ce, Tb est utilisé comme composante verte dans les lampes trichromatiques.

Tableau 2. Phosphates commerciaux pour l'éclairage

Formule commerciale	Couleur de l'émission	Longueur d'onde d'émission de la raie la plus intense en nm.
Ba₂P₂O₇ : Ti	Bleu – vert	494
Ca₅(PO₄)₃F : Sb	Bleue	482
Sr₂P₂O₇ : Sn	Bleue	460
Sr₅(PO₄)₃F : Sb, Mn	Bleue – verte	509
Sr₅(PO₄)₃Cl : Eu²⁺	Bleue	447
(Ca, Zn, Mg)₃(PO₄)₂ :Sn	Orange	610
Ca₅(PO₄)₃F : Sb, Mn	Blanche	-
(SrBaCa)₁₀(PO₄)₆Cl₂: Eu²⁺	Bleue	450
LaPO₄ : Ce,Tb	Verte	546

III.1. Propriétés physico-chimiques et optiques des ions lanthanidiques

Lorsque l'on se déplace de gauche à droite dans la classification périodique, l'effet d'écran dû à la présence des électrons f dans la sous-couche augmente légèrement moins vite que la charge du noyau. Ceci entraîne une augmentation faible de la charge effective du noyau et donc une diminution lente du rayon atomique. Contrairement au cas des ions de transition, cette contraction est régulière jusqu'à la fin de la série des éléments 4f et est appelée contraction lanthanidique. Les ions Ln³⁺ possèdent une configuration électronique à couche externe complète. Ils sont donc peu polarisables. Ils ne peuvent donc pas se prêter à la formation de liaisons covalentes, et donnent donc lieu à des interactions presque exclusivement électrostatiques. En dépit de leur tendance à donner des ions au degré d'oxydation (+3), du fait de la présence de cette couche externe complète, les terres rares possèdent des propriétés comparables à celle des alcalins et des alcalinoterreux, mais très différentes de celles des éléments d (tableau 3).

Tableau 3. Structure électronique des ions terres rares trivalents [60]

Élément	symbole	Numéro atomique (Z)	Configuration Ln^{3+}	Niveau fondamental Ln^{3+}
Lanthane	La	57	[Xe]	$^1\text{S}_0$
Cérium	Ce	58	[Xe]4f ¹	$^2\text{F}_{5/2}$
Praséodyme	Pr	59	[Xe]4f ²	$^3\text{H}_4$
Néodyme	Nd	60	[Xe]4f ³	$^4\text{I}_{9/2}$
Prométhium	Pm	61	[Xe]4f ⁴	$^5\text{I}_4$
Samarium	Sm	62	[Xe]4f ⁵	$^6\text{H}_{5/2}$
Europium	Eu	63	[Xe]4f⁶	$^7\text{F}_0$
Gadolinium	Gd	64	[Xe]4f ⁷	$^8\text{S}_{7/2}$
Terbium	Tb	65	[Xe]4f ⁸	$^7\text{F}_6$
Dysprosium	Dy	66	[Xe]4f ⁹	$^6\text{H}_{15/2}$
Holmium	Ho	67	[Xe]4f ¹⁰	$^5\text{I}_8$
Erbium	Er	68	[Xe]4f¹¹	$^4\text{I}_{15/2}$
Thulium	Tm	69	[Xe]4f¹²	$^3\text{H}_6$
Ytterbium	Yb	70	[Xe]4f¹³	$^2\text{F}_{7/2}$
Lutécium	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴	$^1\text{S}_0$

Cette couche 4f présente également une particularité intéressante : son extension spatiale est moins importante que les deux couches 5s et 5p qui lui sont pourtant inférieures en énergie (Figure 6).

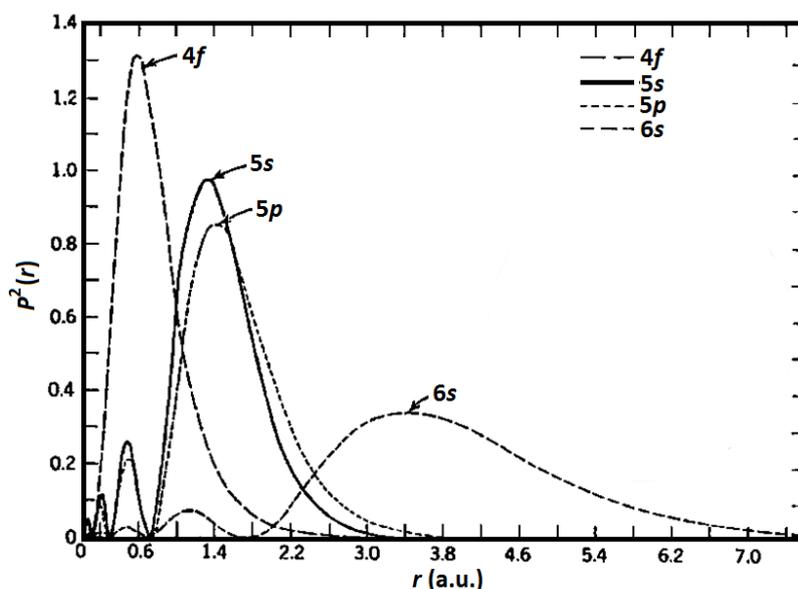


Figure 6. Probabilité de présence radiale des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5d, 5s, 5p et 6s

Ce confinement de l'orbital 4f est d'autant plus important que l'on avance dans la série des lanthanides. On parle de contraction lanthanidique. Les électrons de la couche 4f sont donc protégés des influences électrostatiques extérieures et du champ cristallin. Ce blindage électrostatique explique aussi la réactivité chimique peu différenciée des lanthanides et les difficultés de séparation et de purification qui en ont longtemps résulté.

Les orbitales f étant des orbitales profondes, elles subissent très peu l'influence de l'environnement. Le couplage spin-orbite est plus important que le champ cristallin. Par conséquent les états différant par leur valeur de J ($L-S \leq J \leq L+S$) sont suffisamment éloignés en énergie pour être séparés sur le spectre électronique. Le nombre de transitions peut donc être important. Ainsi, dans les complexes des terres rares, les bandes d'absorption dues aux transitions f-f ne subissent pas l'élargissement dû aux vibrations des ligands, et sont donc très étroites et bien résolues.

➤ Règles de sélection

Certaines « règles de sélection » régissent l'intensité des transitions optiques entre l'état fondamental et les états excités sous l'action de radiations électromagnétiques. Pour les lanthanides, les transitions dipolaires électriques sont interdites puisqu'il s'agit de transitions entre niveaux de même parité ($\Delta l = 0$). Dans le cas des transitions intraconfigurationnelles entre niveaux 4f, l'existence de ces raies s'explique par une interaction de configuration,

favorisée par le champ cristallin, qui mélange des niveaux issus de la configuration 4f à des niveaux issus des configurations excitées de parité opposée (configuration 5d par exemple). Les niveaux 4f ne sont donc plus tout à fait « purs » et les transitions ne sont plus strictement interdites par les règles de sélection sur la parité. On montre que plus la symétrie du site d'accueil est basse, plus ce mélange est important. En revanche, il est impossible dans un site situé sur un centre d'inversion : les transitions dipolaires électriques restent interdites dans ce cas. D'autre part, les transitions intraconfigurationnelles sont permises à l'ordre dipolaire magnétique, puisque l'opérateur correspondant est pair.

Une transition dipolaire électrique sera intense si elle est accompagnée par un grand changement du moment dipolaire c'est-à-dire il y a une redistribution de charge considérable durant la transition.

Une transition électronique suit également des règles de sélection; La première règle de sélection est que les transitions entre états de même parité sont interdites. En d'autres termes, les transitions f-f pures sont interdites, mais des transitions telles que s-p, p-d ou d-f seraient permises. Cela signifie qu'une transition est interdite si elle implique une redistribution des électrons dans le même type d'orbitale. Plus précisément, cette règle peut être exprimée sous la forme $\Delta l = \pm 1$ et elle est connue sous le nom de règle de Laporte.

La deuxième règle de sélection est que les transitions entre fonctions d'onde de spins différents sont interdites (interdiction de spin). Plus simplement, $\Delta S = 0$ est la condition nécessaire. Elle est appelée règle de sélection de spin ou encore règle de sélection de la multiplicité.

Les règles de sélection ne sont pas rigoureusement respectées. En particulier, ce sont généralement des bandes f-f en principe interdites selon la règle de Laporte qui donnent aux complexes leurs couleurs caractéristiques. Les raisons de cette relaxation des règles de sélection sont les suivantes :

➤ le couplage spin-orbite

Il mélange des termes de multiplicité de spin différents de sorte que des transitions interdites de spin peuvent acquérir une certaine activité. Il s'agit d'une levée de l'interdiction de spin. De telles transitions interdites de spin sont d'autant plus activées que le couplage spin-orbite est plus fort. Elles gardent quand même de très faibles intensités comparées aux transitions f-f permises de spin. Ce couplage a surtout pour effet de décomposer les niveaux et son importance est notable pour les ions dont le niveau fondamental ou un niveau excité est de type T.

➤ le couplage vibronique

Il rend active une transition orbitalement interdite. Exemple, cas d'une molécule avec centre de symétrie. Par couplage vibronique, il y a disparition temporaire du centre de symétrie par suite des mouvements de vibration.

➤ l'interaction de configuration

Dans le cas de complexes non-centrosymétrique, une interaction de configuration a lieu par mélange des orbitales f et d. Les transitions f-f sont alors permises.

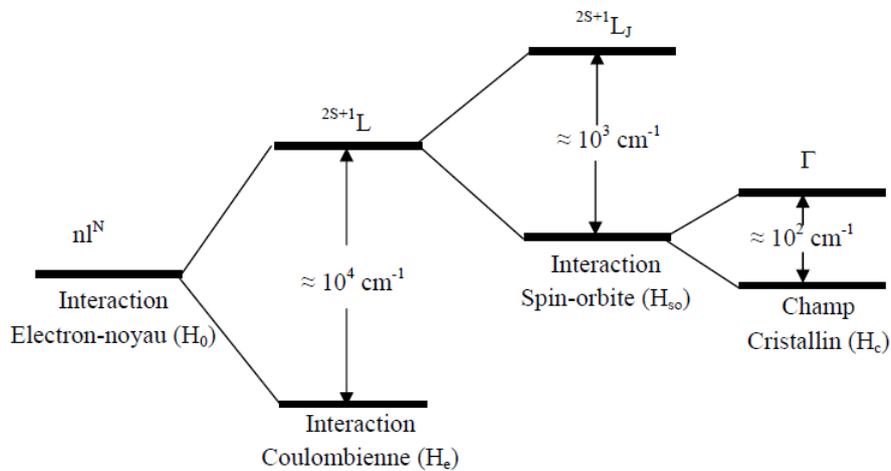


Figure 7. Eclatement de la configuration $4f^n$ de l'ion Ln^{3+}

III.2. Choix de l'ion Yb^{3+}

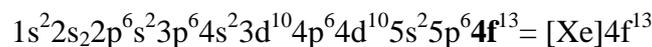
Typiquement, Yb^{3+} a souvent servi de donneur d'énergie, grâce à sa structure simple qui ne contient qu'un état excité, ce qui évite toute compétition avec d'autres mécanismes de dépeuplement du type AEE (absorption de l'état excité) de l'ion donneur. L'ion ytterbium possède 67 électrons. Les états énergétiques de l'ion libre (c'est à dire isolé des interactions extérieures), satisfont à l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$. Cependant, pour un tel système, la résolution complète de cette équation est impossible étant donné le trop grand nombre d'électrons. On la résout néanmoins en faisant l'approximation que les électrons périphériques (électrons 4f pour les terres rares) se déplacent indépendamment les uns des

autres dans un champ central de symétrie sphérique créé par le noyau et les électrons situés sur les couches internes complètes. C'est l'approximation du champ central.

Dans cette approximation, l'hamiltonien d'un ion libre de charge nucléaire Ze possédant N électrons périphériques s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{S}_i \cdot \vec{l}_i$$

Les indices i et j désignent les électrons, r_i la distance d'un électron au noyau et r_{ij} les distances interélectroniques. Les termes sont rangés ici par importance décroissante. Les deux premiers termes représentent l'énergie de configuration. C'est la somme des énergies cinétiques et potentielles des électrons. Elle donne lieu à la définition du concept d'orbitale électronique. La répartition des 67 électrons de l'ion Yb^{3+} dans l'ensemble des couches électroniques (constituées des orbitales Ψ_{n,l,m_l} à n et l constants) constitue la configuration électronique de l'ion. On la note :



La couche $4f$ est donc incomplète : il manque un électron. Les propriétés de cet unique électron célibataire dans la configuration $4f$ sont responsables des propriétés optiques de l'ion Yb^{3+} .

D'une manière générale, la répulsion électrostatique peut conduire à une levée partielle importante de la dégénérescence de la configuration. Mais dans le cas de l'ytterbium, la présence d'un seul électron non apparié ne justifie pas la prise en compte du terme de répulsion coulombienne (hamiltonien monoélectronique). Les niveaux d'énergie déterminés à ce stade de la décomposition de l'hamiltonien sont appelés les termes spectroscopiques ^{2S+1}L . L'ion Yb^{3+} se trouve alors dans un terme noté 2F ($L=3$ et $S=1/2$), dégénéré $(2S+1)(2L+1)=14$ fois. Insistons sur le fait que cette particularité (également partagée par l'ion Ce^{3+} de configuration $4f^1$) est à l'origine du diagramme énergétique très simple de l'ion Yb^{3+} en comparaison de celui des autres lanthanides (Figure 8).

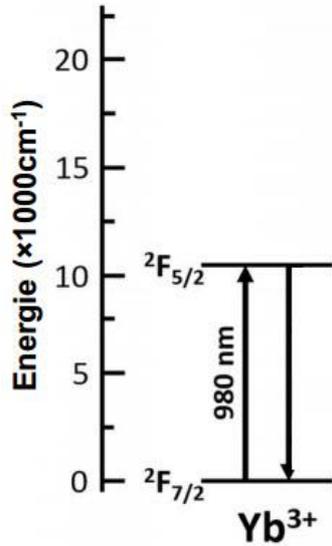


Figure 8. Digramme énergétique de l'ion libre Yb³⁺

Nous avons choisi cet ion pour sa capacité à absorber un rayonnement infrarouge et à le transférer par la suite vers les ions Er³⁺ et Tm³⁺ dont nous allons présenter ci-après les caractéristiques essentielles.

III.3. Choix de l'ion Er³⁺

La configuration électronique de l'erbium est $[\text{Xe}]4f^{11}5d^16s^2$. Il est caractérisé par un niveau 4f partiellement rempli qui est écranté par les électrons des couches externes.

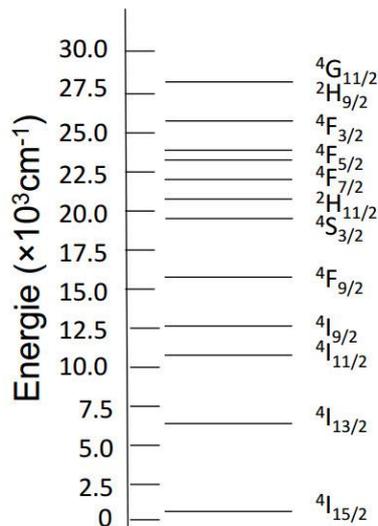


Figure 9. Digramme énergétique de l'ion libre Er³⁺

Ces niveaux d'énergie 4f sont ainsi relativement insensibles à l'environnement dans lequel est placé l'ion Er^{3+} . La forme globale des transitions optiques dépend alors peu de la matrice dans laquelle est introduit l'erbium. Lorsqu'il est incorporé dans une matrice solide, l'atome d'erbium perd trois électrons externes et se présente sous la forme d'un ion trivalent Er^{3+} . A cause des interactions spin-spin et spin-orbite entre les électrons du niveau 4f, des niveaux d'énergie électroniques fortement dégénérés sont formés. Certaines transitions entre ces différents niveaux sont interdites. Le champ cristallin produit par les atomes de la matrice dans lequel est introduit l'ion Er^{3+} conduit à la levée de la dégénérescence des niveaux électroniques (effet Stark) et à un recouvrement de certaines orbitales atomiques. Certaines transitions deviennent alors autorisées avec des temps de vie longs, de l'ordre de la milliseconde. La transition entre le premier état excité $^4\text{I}_{13/2}$ et le niveau fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ est particulièrement intéressante pour certaines applications, car elle produit des photons avec une longueur d'onde de 1,54 μm .

Dans le cadre de cette étude nous avons choisi cet ion pour ses propriétés d'émission dans le domaine du rouge issues de la transition $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et ses propriétés d'émission dans le domaine du vert issues des transitions $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Ces émissions associées à une émission bleue pourront conduire à de la lumière blanche après excitation dans le domaine de l'infrarouge.

III.4. Choix de l'ion Tm^{3+}

L'ion thulium (Tm^{3+} , 12 électrons sur la couche 4f) possède un diagramme énergétique très riche donnant lieu à des émissions allant du visible à l'infrarouge (figure 10).

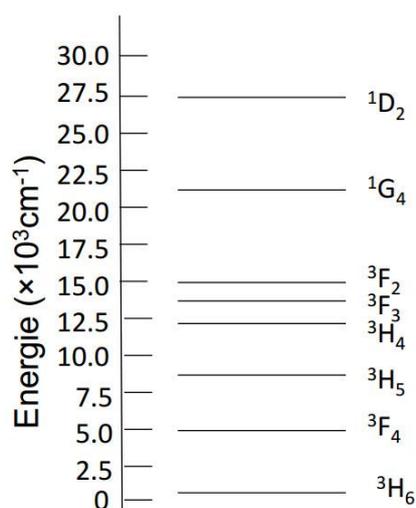


Figure 10. Diagramme énergétique de l'ion libre Tm^{3+}

Cet ion est un candidat prometteur pour fournir une émission bleue, grâce à la transition ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$. Cette émission représente la troisième couleur primaire du triangle RGB nécessaire pour l'obtention de la lumière blanche.

Les deux ions Er^{3+} et Tm^{3+} peuvent être sensibilisés par l'ion Yb^{3+} via un transfert d'énergie Yb-Er et Yb-Tm. Il est donc possible d'envisager de tridoper des matrices inorganiques pour obtenir de la lumière blanche. Il est connu que les émissions issues des ions Er^{3+} et Tm^{3+} sont notablement plus intenses lorsqu'ils sont sensibilisés par Yb^{3+} .

III.5. Choix de l'ion Eu^{3+}

L'ion Eu^{3+} , qui présente généralement une intense fluorescence rouge correspondant à la transition d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ située à 620 nm environ, est souvent choisi comme centre actif dans les luminophores rouges utilisés dans de nombreuses applications industrielles.

Les intensités relatives des transitions d'émission dépendent de la nature du site cristallographique de l'ion Eu^{3+} . Dans un site centro-symétrique les principales transitions observées sont de nature dipolaire magnétique (typiquement ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), au contraire si le site est non centro-symétrique les transitions de nature dipolaire électrique sont généralement plus intenses typiquement ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). La spectroscopie de l'ion Eu^{3+} suscite également un intérêt tout particulier du fait de sa sensibilité extrême à l'environnement cristallin qui permet de l'utiliser comme sonde structurale dans de nombreux matériaux.

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 radio cristallographiques 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 11 présente la position globale des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} dans $GdPO_4$.

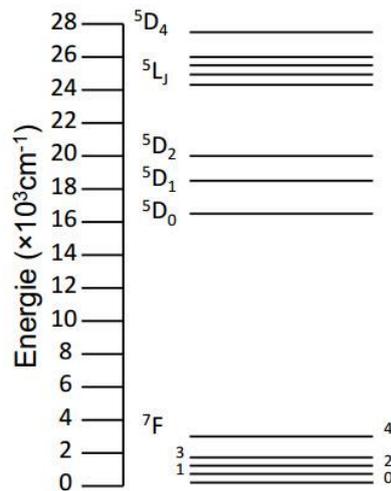


Figure 11. Niveaux d'énergie de l'ion Eu³⁺ dans GdPO₄ [61]

III.6. Influence de la méthode de synthèse sur les propriétés optiques

D'une manière générale, les performances optiques des luminophores dépendent à la fois des caractéristiques physiques des dispositifs, mais aussi et surtout des matériaux luminescents choisis. En particulier, il est démontré depuis longtemps que les propriétés optiques des luminophores sont étroitement liées à leur morphologie, leur taille et leur cristallinité.

Il existe un très grand nombre de voies de synthèses référencées dans la littérature et permettant de synthétiser des matrices phosphates [54, 62-68]. La méthode la plus couramment utilisée, qui permet d'obtenir le produit désiré en une seule étape, est la voie solide [54, 65]. Cette technique classique de céramisation consiste à faire réagir à haute température, pendant plusieurs heures, sous flux ou non, les oxydes (voir carbonates) nécessaires à la formation de la phase désirée. Cette voie de synthèse a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre. Cependant, les températures de calcination relativement élevées pour obtenir une phase pure et bien cristallisée entraînent généralement des morphologies hétérogènes et des gros grains.

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

Dans le cadre de ce travail de thèse nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la par voie solide des matrices ultraphosphates $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopées et dopées et également à la synthèse des matrices GdPO_4 non dopée et dopée par voie solvothermale

Un processus solvothermale peut être défini comme : « une réaction chimique dans un système fermé en présence d'un solvant (aqueux ou non) à une température supérieure à celle du point d'ébullition de ce dit solvant » [69]. En conséquence, ce procédé implique des pressions élevées permettant l'obtention du produit désiré à des températures largement inférieures à celles utilisées pour les autres voies de synthèses.

D'une manière générale, les voies hydrothermale (milieu aqueux) et solvothermale (milieu non aqueux) sont caractérisées par un traitement thermique à basse température sous pression, dans un autoclave fermé de manière hermétique, de précurseurs moléculaires en solution ; cette solution pouvant être à l'état supercritique. Ces voies permettent d'obtenir la phase désirée avec une cristallinité satisfaisante à de relativement faibles températures, sans calcination ultérieure. Ces techniques présentent également dans certains cas l'avantage d'obtenir en sortie de réacteur une suspension colloïdale du matériau souhaité permettant ainsi l'élaboration directe de revêtement par technique de spray par exemple.

En jouant sur les paramètres de synthèse comme le pH, il est aisé de modifier la morphologie des matrices issues de ces synthèses.

L'étude que nous avons menée sur la matrice $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ élaborée par voie solide et par voie solvothermale illustre le rôle de la morphologie des poudres luminescentes sur les propriétés optiques qui leur sont associées.

IV. Phénomène d'upconversion

IV.1. Définition

Le mécanisme de conversion de fréquence vers les hautes énergies, généralement mentionné dans la littérature sous le nom « upconversion », représente un processus qui permet d'avoir une émission à partir d'un état excité de l'ion actif localisé à une énergie plus élevée que celle des photons excitateurs. La fluorescence peut alors se produire à une longueur d'onde plus courte que celle des photons de l'excitation, du moins en ce qui concerne les émissions correspondant aux transitions vers l'état fondamental.

Jusqu'au milieu des années soixante, les transferts d'énergie étudiés sont tels que l'ion sensibilisateur (ou donneur) est dans un de ses états excités pendant que l'ion activateur (ou accepteur) est dans son état fondamental. Suite aux interactions entre ces deux ions, l'énergie

accumulée par le sensibilisateur est transférée vers l'activateur. Il en résulte une émission à partir de l'état excité de l'ion activateur.

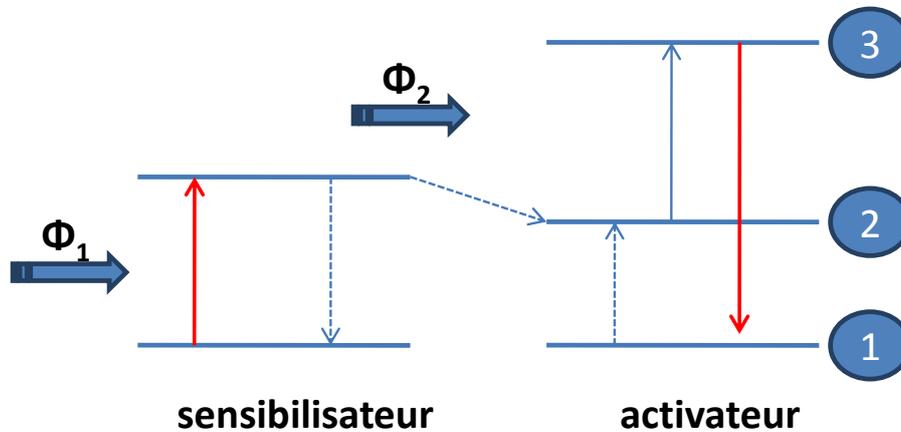
Ainsi un transfert d'énergie sensibilisateur - accepteur pouvait être suivi d'une Absorption dans l'Etat Excité (AEE) de l'ion accepteur. Il en résulte la population d'un état excité d'énergie élevée de l'ion activateur et donc une émission possible à plus courte longueur d'onde que celle des photons excitateurs. Les processus de transferts d'énergie nécessitent, comme l'AEE, la présence d'un état intermédiaire dans la structure énergétique des ions actifs. En conséquence, beaucoup d'ions qui présentent une «upconversion» importante par absorption successive de photons peuvent aussi justifier des mécanismes de transfert d'énergie conduisant à la conversion de fréquence vers les hautes énergies. L'avantage principal du Transfert d'Énergie par rapport à l'AEE est que, dans la plupart des cas, une seule longueur d'onde de pompage est nécessaire.

Les mécanismes de conversion de fréquence vers les hautes énergies trouvent des applications dans le domaine des matériaux permettant de visualiser l'infrarouge (IR), des détecteurs quantiques IR, des capteurs de température, des lasers solides compacts visibles ou ultraviolets (UV) ou des sources émettant dans les trois couleurs fondamentales pour les écrans [70].

Dans ce chapitre qui s'ouvre sur des observations théoriques permettant de comprendre le contexte de notre travail, nous allons répondre aux questions relatives au processus d'upconversion. Nous allons définir tout d'abord des mécanismes spécifiques de ce processus et présenter par la suite les caractéristiques des ions trivalents de terres rares, dont la configuration paraît parfaite pour la réalisation des systèmes d'upconversion de haute efficacité.

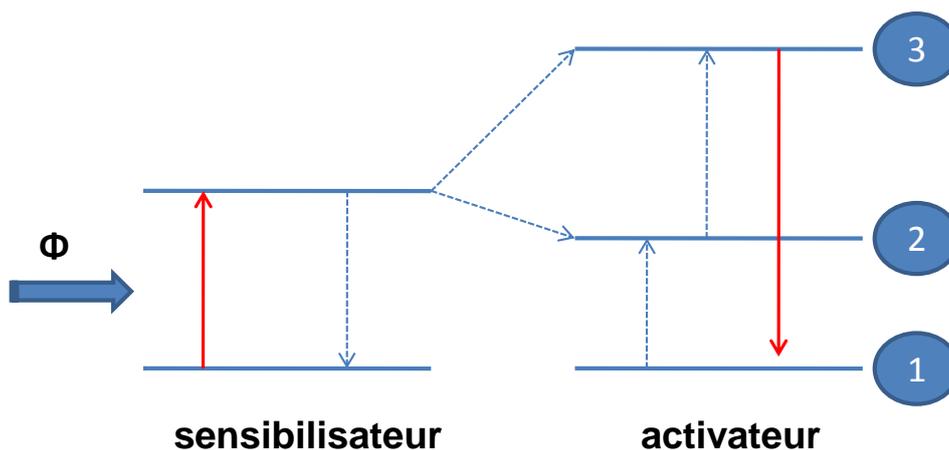
IV.2. Mécanismes d'upconversion

- Transfert d'énergie suivie de AEE (Absorption à l'Etat Excité):



L'ion sensibilisateur est le seul qui absorbe les photons du flux incident Φ_1 . En se relaxant, il cède son énergie à l'ion activateur qui se trouve initialement à son état fondamental, ce qui l'emmène au niveau excité (2). Après une absorption de l'état excité (2) d'un deuxième photon, le niveau (3) se peuple et se désexcite ensuite vers le niveau fondamental en libérant un photon d'énergie plus grande.

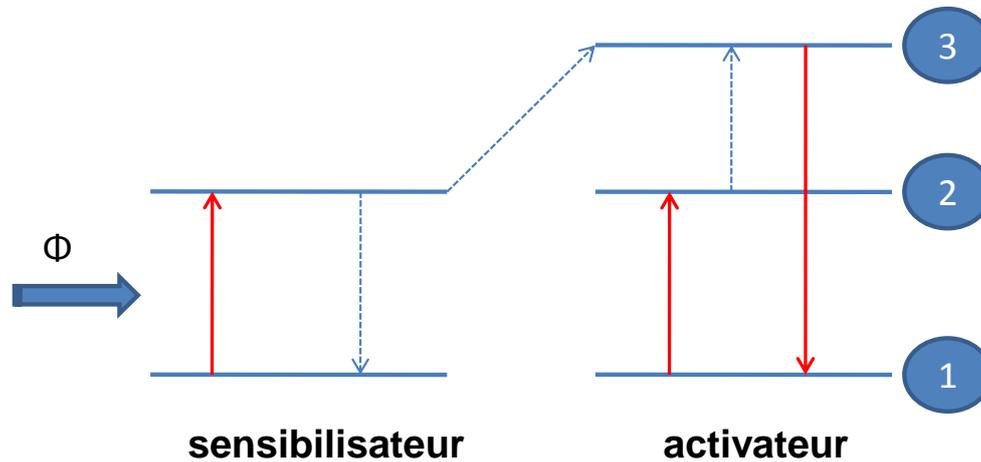
- Addition de photons par transfert d'énergie (APTE):



Comme pour le cas de l'AEE, l'ion sensibilisateur est le seul qui absorbe le photon émergent. Dans ce cas, deux transferts d'énergie vers l'ion activateur garantissent le mécanisme de upconversion. Le premier transfert assure l'excitation de l'ion activateur vers le

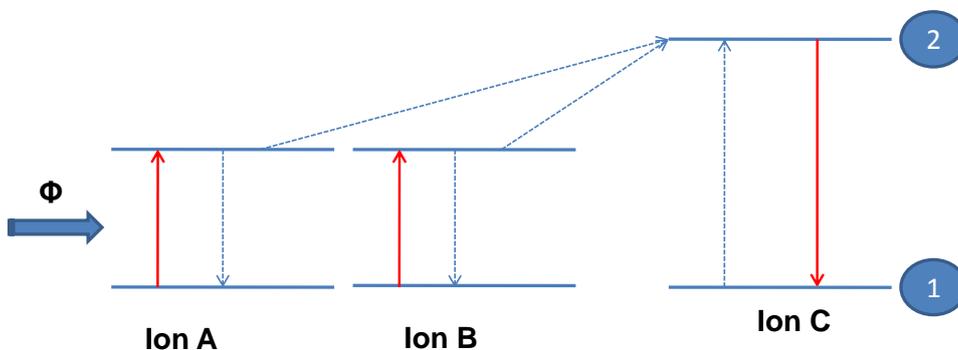
niveau (2) et le deuxième pour le peuplement du deuxième niveau excité (3). Finalement, un retour vers l'état fondamental émet de la lumière.

➤ Upconversion par relaxation croisée:



Contrairement aux deux modèles précédents, dans ce cas, l'ion sensibilisateur et l'ion activateur absorbent simultanément les deux un photon du flux émergent. Les deux ions se trouvent dans leurs niveaux excités (2). L'ion sensibilisateur se relaxe en donnant de l'énergie à l'ion activateur qui passe au deuxième état excité (3). Et en retournant à son état fondamental, ce dernier émet de la lumière.

➤ Sensibilisation coopérative:



Ce type de mécanisme nécessite l'existence de deux ions sensibilisateurs et un seul ion activateur. Les ions A et B absorbent en même temps, chacun, un photon du flux émergent. Ces deux ions se relaxent et leurs énergies libérées s'accumulent pour exciter l'ion C vers son état (2). Enfin, ce dernier revient à son état fondamental en libérant de la lumière.

V. Applications des matériaux luminescents liées au phénomène d'upconversion

V.1. Applications biologiques

Les matériaux émetteurs de la lumière visible, le plus souvent du vert ou du rouge, via le phénomène d'upconversion (Ln-UC) sont adaptés aux applications biologiques. L'excitation dans le domaine du proche infrarouge (980 nm) de la matière biologique, relativement insensible à ces longueurs d'onde, réduit les photo-dommages et permet une pénétration en profondeur [71], ce qui augmente le rapport signal sur bruit et améliore ainsi la détection. Un tel matériau dopé à la fois par différents ions de terre rares peut avoir une capacité d'effectuer de multiples analyses. Habituellement, pour augmenter l'hydrophilie, les matériaux Ln-UC sont revêtus d'une nano-couche de silice et ensuite la surface est fonctionnalisée par liaisons covalentes de l'anticorps adéquat [72]. Les Ln-UC offrent plusieurs avantages pour les colorants organiques et les protéines fluorescentes dans des applications en bio-imagerie. Leur durée de vie de luminescence très longue permet une détermination spatiale quantitative de la concentration intracellulaire.

Les Ln-UC ont également été appliqués dans le domaine de la thérapie du cancer. Qian et al [73] ont travaillé sur l'incorporation des nanoparticules de NaYF₄ dopées Er³⁺/Yb³⁺ dans un corps affecté par le cancer. Les nanoparticules sont injectées dans le sang. Après un certain temps, les nanoparticules quittent les cellules saines, mais restent dans les cellules cancéreuses pendant une durée plus longue. Ensuite, une excitation à 980 nm irradie les cellules malades du corps, ce qui active le photo-sensibilisateur restant dans les cellules cancéreuses, et libère l'oxygène actif (¹O₂) qui peut tuer les cellules cancéreuses [74].

V.2. Les cellules solaires

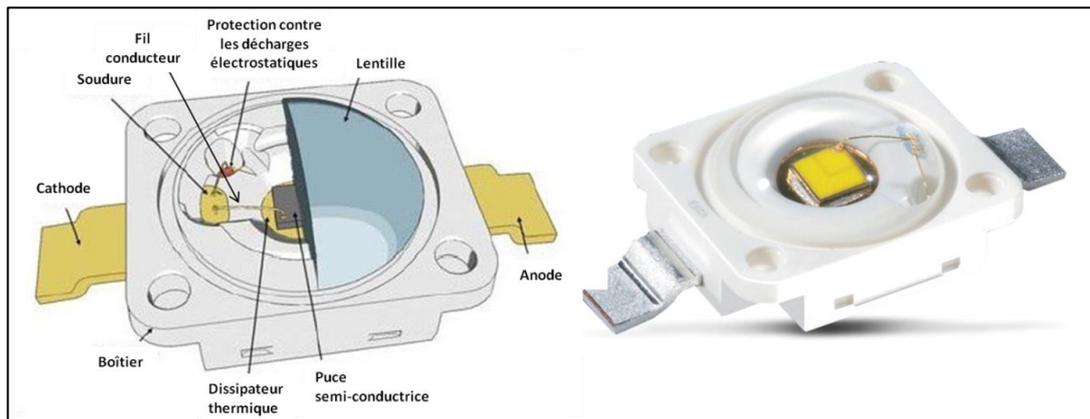
Les composés à base de lanthanides ouvrent de nouvelles possibilités pour l'amélioration de l'efficacité des cellules solaires en permettant de convertir la partie infrarouge du rayonnement solaire qui jusqu'à présent n'est pas convertie efficacement par la cellule [75, 76].

V.3. Les LEDs

V.3.1. Définition

Une LED (Light Emitting Diode) ou encore diode électroluminescente est un système d'éclairage basé sur un semi-conducteur. Une LED est un composant optoélectronique capable d'émettre de la lumière lorsqu'il est parcouru par un courant électrique. Une diode électroluminescente ne laisse passer le courant électrique que dans un seul sens de l'anode vers la cathode (le sens passant, comme une diode classique, l'inverse étant le sens bloquant), de plus elle produit un rayonnement monochromatique lorsqu'un courant la traverse. C'est lors de la recombinaison d'un électron et un trou dans un semi-conducteur qu'il y a émission d'un photon.

Une LED de puissance présente l'architecture présentée sur la figure 12.



**Figure 12. Schéma de principe d'une DEL de puissance Osram Golden DRAGON
Plus**

Les LEDs ont été inventées par l'ingénieur Américain Nick Holon Yak en 1960. Jusqu'aux années 1980, elles sont utilisées comme moyen de signalisation, de témoin marche/arrêt par exemple, ou élément de décoration dynamique.

La LED émet une lumière monochromatique. La couleur de la lumière dépend des matériaux utilisés pendant la production.

Dans les années 1990, le professeur Nakamura, de la société Nichia au Japon, a réalisé une LED émettant de la lumière blanche en combinant une LED bleue et un luminophore jaune, c'était une révolution ! Au début des années 2000, l'efficacité lumineuse et la technologie ont tellement progressé que les LEDs deviennent des sources de lumière à part entière.

Plusieurs solutions existent afin de produire de la lumière blanche en utilisant une diode bleue ou UV et un ou plusieurs luminophores

Les associations LED/Luminophore(s) les plus souvent rencontrées sont détaillées ci-dessous. La manière la plus courante est de recouvrir une LED bleue d'un luminophore émettant dans le jaune, souvent du YAG : Ce^{3+} , qui transforme une partie de la lumière bleue en lumière jaune. La combinaison de l'émission bleue non convertie par le luminophore et de l'émission jaune émise par ce dernier conduit à une émission de lumière blanche. La lumière blanche ainsi obtenue présente des caractéristiques de température de couleur (blanc froid) et d'indice de rendu de couleurs IRC qui ne sont pas optimales pour des applications comme l'éclairage grand public (Indice de rendu des couleurs (IRC): est la capacité d'une source lumineuse à restituer 8 couleurs normalisées sans en altérer les teintes. La lumière naturelle du jour présente un IRC de 100.

La température de couleur (T(K)) d'une source lumineuse caractérise la teinte du blanc. Elle décrit la couleur apparente émise et s'exprime en degrés Kelvin par référence au corps noir de Planck. Une teinte bleutée est dite « froide » tandis qu'une teinte jaunâtre sera dite «chaude».).

- En mélangeant les couleurs rouges, vertes et bleues (RGB), issues de trois luminophores distincts excités par une diode UV.
- En combinant une diode bleue avec deux luminophores émettant dans le vert et dans le rouge.

La figure 13 schématise différentes façons d'obtenir de la lumière blanche en combinant une LED UV ou bleue et un ou des luminophores.

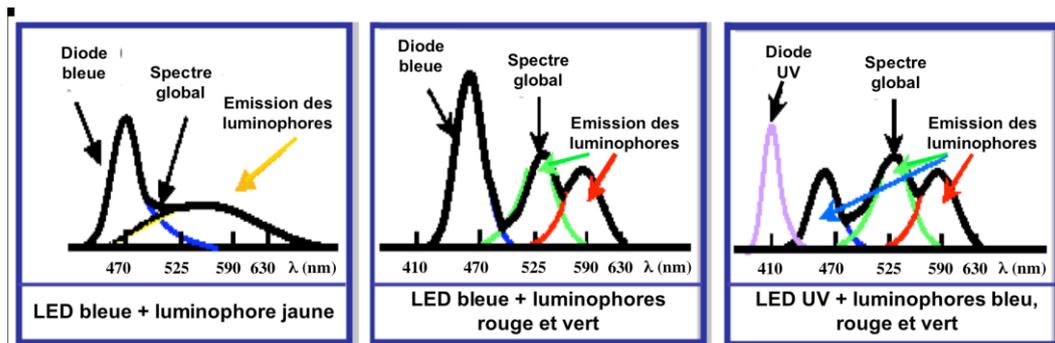


Figure 13. Obtention de la lumière blanche en combinant une LED et un luminophore

On s'intéresse aujourd'hui au développement de nouvelles combinaisons LEDs/Luminophores pour répondre à des applications comme le marquage anti-contrefaçon où l'objectif est de mettre au point des systèmes difficiles à copier. Aussi l'utilisation de luminophores tridopés excitable dans l'infrarouge et émettant une lumière visible sont particulièrement intéressants pour la vision nocturne par exemple.

V.3.2. Les LEDs infrarouges

Dans ce travail, nous avons souhaité synthétiser un luminophore capable d'émettre la lumière blanche après excitation avec une LED infrarouge. Une LED infrarouge fonctionne comme une LED bleue (décrite précédemment). La lumière infrarouge peut être utilisée pour transférer des données entre des appareils électroniques. Les téléphones mobiles, assistants numériques personnels (PDA), et certains ordinateurs portables peuvent avoir une LED et un récepteur conçu pour le transfert de données à courte portée infrarouge. Cela rend la technologie LED infrarouge bien adaptée aux applications telles que les systèmes de sécurité et des lunettes de vision nocturne. Beaucoup de caméras de sécurité et caméscopes utilisent des LED infrarouges pour fournir un mode de vision nocturne. Certaines entreprises vendent des lampes de poche avec une LED IR pour fournir un éclairage supplémentaire pour les appareils ou les dispositifs de vision de nuit.

Dans le cadre de ce travail nous avons synthétisé deux matériaux phosphates $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ et GdPO_4 dopés par des ions de terre rares Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} dans le but de générer de la lumière blanche après une excitation dans le domaine de l'infrarouge. Le composé $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ a été élaboré par la méthode classique solide-solide tandis que l'orthophosphate GdPO_4 a été synthétisé selon le protocole solvothermal.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes familles de phosphates ainsi que leurs principales applications notamment dans le domaine de l'optique. Les matrices ultraphosphates YPO_4 et orthophosphates $GdPO_4$ qui font l'objet de ce travail ont été décrites du point de vue cristallographique. Les ions dopants retenus ont été également présentés ainsi que la source d'excitation infrarouge qui a été choisie. Les mécanismes d'upconversion impliqués dans l'émission de la lumière des matrices tridopées : Yb, Er, Tm ont été également décrits.

Références

- [1] J.R. Van Wazer, Interscience Publishers, 93(1961).
- [2] S.S. Zumdahl, J.M. Gagnon, M. Rouleau, Chimie générale, Ed. De Boeck Université, (1999) 444.
- [3] R. David, thèse de Doctorat d'Université Lille 1, France (2014).
- [4] Crystallography Reports, 60 (2015) 5.
- [5] K. Amezawa et H. Maekawa, Solid State Ionics, 145 (2001) 233 - 240.
- [6] A. Yariv, Quantum Electronic, 2nd Edition, J. Wiley and Son Edit. (1975).
- [7] R.F. Belt, G. Gashurov et Y.S. Liu, Laser Focus, (1985) 110.
- [8] R. Roy, D.K. Agrawal, J. Alamo et R.A. Roy, Mat. Res. Bull., 19 (1984) 471.
- [9] G.E. Lenain, H.A. McKinstry, S.Y. Limaye et A. Woodward, Mat. Res. Bull., 19 (1984) 1451.
- [10] J. Alamo et R. Roy, J. Mater. Sci., 21 (1980) 444.
- [11] Y. Hikichi et T. Nomura, J. Amer. Cer. Soc., 70(10) (1987) C252 - C253.
- [12] K. H. Butler, Penn. State Univ. Press, Ed. (1980).
- [13] N. Hashimoto, Y. Takada, K. Sato et S. Ibuki, J. Lumin. 48 (1991) 893.
- [14] P. Iacconi, M. Junker, B. Guillot et D. Huguenin, Opt. Mater., 17 (2001) 409.
- [15] S. Erdei, L. Kovacs, M. Martini, F. Meinardi, F. W. Aigner et W. B. White, J. Lumin. 68 (1996) 27.
- [16] A. Mayolet, Thèse de Doctorat, Université de Paris XI Orsay, France (1995).
- [17] R. Yu, H. M. Noh, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, K. Jang, S. S. Yi, J. K. Jang, J. Alloys Compds. 576 (2013) 236.
- [18] C. H. Huang, W. R. Liu, T. W. Kuo et T. M. Chen, ChemM, 1 (2011) 9.
- [19] L. Guan, C. Liu, X. Li, G. Jia, Q. Guo, Z. Yang, G. Fu, Mat. Res. Bull. 46 (2011) 1496.
- [20] J. Wang, J. Wang, P. Duan, J. Lumin. 145 (2014) 1.
- [21] H. G. Danielmeyer et H. P. Weber, J. Quant. Elect., QE-8(10) (1972) 805.
- [22] T. Yamada, K. Otsuka et J. Nakano, J. Appl. Phys., 45(11) (1974) 5096.
- [23] S.R. Chinn et H.Y.P. Hong, Opt. Comm., 15 (1975) 345.
- [24] H.Y.P. Hong et S.R. Chinn, Mat. Res. Bull., 11 (1976) 421.
- [25] J. H. Campbell, T. I. Suratwala, C. B. Therness, J. S. Hayden, A. J. Thorne, J. M. Cimino, A. J. Marker, K. Takeuchi, M. Smolley et C. F. Ficini-Dorn, J. Non-Cryst. Solids, 342 (2000) 263.
- [26] M. Symanski, J. Karolczak et F. Kaczmarek, Appl. Phys., 19 (1979) 345.

- [27] A. F. Obaton, C. Parent, G. Le Flem, P. Thony, A. Brenier et G. Boulon, *J. Alloys and Compounds*, 300-301 (2000) 123.
- [28] H.Y.P. Hong, *Acta Cryst.*, B30 (1974) 468.
- [29] H. Y.-P. Hong, *Acta Cryst.*, B30(7) (1974) 1857.
- [30] H.Y.P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975) 635.
- [31] H.Y.P. Hong et J.W. Pierce, *Mat. Res. Bull.*, 9 (1974) 179.
- [32] H.Y.P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975) 1105.
- [33] F. Auzel, *Mat. Res. Bull.*, 14 (1979) 233.
- [34] S.V. Ushakov, K.B. Helean et al., *Journal of Materials Research* 16(9) (2001) 2623.
- [35] P. Pascal, *Monazite*. Paris, Editions Masson et C^{ie}. VII, (1956) 108.
- [36] M.K. Carron, C.R. Naeser, et al.. *US Geol. Surv. Bull.* 1036 (1958) 253.
- [37] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- [38] P. Morgan, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 186.
- [39] Y. Hikichi, J. Sasak et al., *J. Amer. Ceram. Soc.* 71(7) (1988) c354.
- [40] M. Et-Tabirou et A. Daoudi, *C.R. Acad. Sci. Série C* 291 (1980) 93.
- [41] Y. Hikichi, K. Hukuo et al. *Bull. Chem. Soc. Japan* 51(12) (1978) 3645.
- [42] G.W. Beall, L.A. Boatner et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43 (1981) 101.
- [43] D.F. Mullica, W.O. Milligan et al., *Inorg. Chim. Acta* 95 (1984) 231.
- [44] M. Kohlmann, H. Sowa et al. *Acta Cryst.* C50 (1994) 1651.
- [45] A. Hezel et S.D. Ross, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29 (1967) 2085.
- [46] W.O. Milligan, D.F. Mullica et al., *Inorg. Chim. Acta* 60 (1982) 39.
- [47] Y. Hikichi et T. Nomura, *J. Amer. Ceram. Soc.* 70(10) (1987) C252.
- [48] H.P. Weber, T.C. Damen, H.G. Danielmeyer, B.C. Tofield, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 534.
- [49] V.V. Ovsyankin, P.P. Feofilov, *Sov. Phys. JETP Lett.* 3 (1966) 322.
- [50] D. Bimberg, D.J. Robbins, D.R. Wright, J.P. Jeser, *Appl. Phys. Lett.*, 27 (1975) 67.
- [51] X.B. Chen, G. Y. Zhang, Y.H. Mao, Y.B. Hou, Y. Feng, Z. Hao, *J. Lumin.* 69 (1996) 15.
- [52] D. Tranqui, M. Bagieu, A. Durif, *Acta Cryst.*, B30 (1974) 1751.
- [53] H.Y.P. Hong, J.W. Pierce, *Mater. Res. Bull.*, 9 (1974) 179.
- [54] A. Mbarek, M. Graia, G. Chadeyron, D. Zambon, J. Bouaziz, M. Fourati, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 509.
- [55] D. Tranqui, M. Bagieu-Beucher, A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cryst.* 95 (1972) 437.
- [56] A. Mbarek, A. Oudahmane, M. El-Ghozzi, D. Avignant, *Acta Cryst.* E65 (2009) i22.
- [57] M. Beucher, *The rare earths elements*, International Meeting, Paris, Grenoble, 1969.

- [58] M. Bagieu-Beucher, D. Tranqui, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 93 (1970) 50.
- [59] A. Durif, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 94 (1971) 314.
- [60] K. Binnemans, Chem. Rev. 109 (9) (2009) 4283.
- [61] V. Kumar, S. Singh, R.K. Kotnala, S. Chawla, J. Lumin. 146 (2014) 486.
- [62] B.C. Hwang, S. Jiang, T. Luo, J. Watson, G. Sorbello et N. Peyghambarian, J. Opt. Soc. Am. B, 833 (2000) 17.
- [63] S. Hachani, B. Moine, A. El-akrmi, M.Férid, J. Lumin. 130 (2010) 1774.
- [64] M. Mesfara, M. Abdelhedi, M. Dammak, M. Ferid, J. Mol. Struct. 1028 (2012) 196.
- [65] J. Zhang, Y. Wang, L. Guo, F. Zhang, Y. Wen, B. Liu, Y. Huang, J. Solid State Chem. 184 (2011) 2178.
- [66] Y. Yu, F. Song, C. Ming, J. Liu, W. Li, Y. Liu, H. Zhao, Optics Comm. 285 (2012) 4739.
- [67] C. Ming, F. Song, L. An, X. Ren, Y. Yuan, Y. Cao, G. Wang, Opt. Mater. 35 (2012) 244.
- [68] H. Lai, H. Yang, Solid State Sciences, 13 (2011) 1654.
- [69] Thèse de Doctorat d'Université Hasna BOUCHARÉB, " Synthèse et étude structurale des phosphates mixtes des métaux à valence I et II », Mentouri, Constantine.
- [70] M-F. Joubert, Opt. Mater. 11 (1999) 181.
- [71] D. K. Chatterjee, R. A. Jalil, Y. Zhang, Biomaterials, 29 (2008) 937.
- [72] S.V. Eliseeva, J.-C.G. Bünzli, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 189.
- [73] H. S. Qian, H. C. Guo, P. C. -L. Ho, R. Mahendran, Y. Zhang, Small, 5 (2009) 2285.
- [74] B. A. Lindig, M. A. J. Rodgers, A. P. Schaap, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 5590.
- [75] M. Méndez, Y. Cesteros, L.F. Marsal, E. Martínez-Ferrero, P. Salagre, P. Formentín, J. Pallarès, M. Aguiló, F. Díaz, J.J. Carvajal, Opt. Mater. 33 (2011) 1120.
- [76] R. Chai, H. Lian, Z. Hou, C. Zhang, C. Peng, J. Lin, J. Phys. Chem. C (2010) 114 610.

Chapitre II

Synthèse, caractérisation structurale et morphologique des matrices phosphates $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ et GdPO_4 non dopées et dopées par des ions de terres rares

Sommaire

I. Introduction.....	59
II. Méthodes d'élaboration	59
II.1. Synthèse de l'ultraphosphate $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ par voie solide	59
II.1.1. Principe de la méthode céramique	59
II.1.2. Synthèse de l'ultraphosphate $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$	60
II.2. Synthèse de GdPO_4 par voie solvothermale.....	62
II.2.1. Principe de la méthode solvothermale	62
II.2.2. Synthèse de la matrice GdPO_4 non dopée et dopée.....	63
III. Caractérisation structurale des matrices $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ et GdPO_4 non dopées et dopées ...	65
III.1. Diffraction de rayons X	65
III.1.2. Étude structurale de la matrice $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopée et dopée.....	67
III.1.3 Étude structurale des matrices de formulations GdPO_4 et $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}$.....	69
III.2. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR).....	78
III.2.1. Étude de la matrice $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopée et dopée	79
III.2.2. Étude de la matrice GdPO_4 non dopée et dopée.....	83
III.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	88
III.3.1. Étude des matrices $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopées et dopées	89
III.3.2. Étude des matrices GdPO_4 non dopées, dopées Eu^{3+} et tridopées Yb^{3+}, Er^{3+} et Tm^{3+}	90
IV. Conclusion	93
Références	94

I. Introduction

Plusieurs voies de synthèse sont exploitées pour la préparation des ultraphosphates et des orthophosphates de terres rares telles que la méthode des sels fondus, le procédé sol-gel, la méthode Pechini, etc. Dans le cadre de ce travail de thèse nous avons synthétisé des ultraphosphates et des orthophosphates non dopés et dopés avec des ions terre rares. Nous avons sélectionné deux protocoles fréquemment utilisés pour la synthèse des matrices inorganiques : la réaction en phase solide (voie sèche) et la réaction solvothermale (voie humide). Chacune de ces méthodes de synthèse conduit à des composés de morphologies bien spécifiques. La caractérisation structurale et morphologique de ces composés phosphates a été menée par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Infra Rouge (IR) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

II. Méthodes d'élaboration

II.1. Synthèse de l'ultraphosphate $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ par voie solide

II.1.1. Principe de la méthode céramique

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisée dans l'industrie. Cette technique classique de céramisation consiste à faire réagir à haute température, pendant plusieurs heures, sous flux ou non, les oxydes (voir carbonates) nécessaires à la formation de la phase désirée. Cette voie de synthèse a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre. Cependant, les températures de calcination relativement élevées pour obtenir une phase pure et bien cristallisée entraînent généralement des morphologies hétérogènes et des gros grains. Cette méthode peut se décomposer en trois étapes :

- Mélange:

Le mélange d'oxyde de départ ou des précurseurs s'effectue en milieu sec ou encore en milieu alcoolique dans des mortiers d'agate (figure 1). Une meilleure homogénéisation des ingrédients est obtenue dans ce dernier cas.

Les produits de départ sont broyés à la main pendant plusieurs minutes.



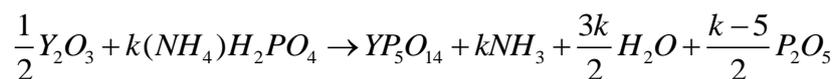
Figure 1. Mortier en agate

- Réaction à l'état solide:

À la fin du broyage, nous obtenons un mélange de précurseurs homogènes prêt à être traités thermiquement. Le mélange initial est ensuite placé dans une nacelle d'alumine et un traitement thermique approprié conduit à l'obtention du composé final.

II.1.2. Synthèse de l'ultraphosphate $Y P_5 O_{14}$

Des cristaux de l'ultraphosphate $Y P_5 O_{14}$ ont été synthétisés par la méthode classique à l'état solide. Les cristaux ont été préparés en faisant réagir l'oxyde d'yttrium $Y_2 O_3$ avec le dihydrogénophosphate d'ammonium $(NH_4)H_2PO_4$ selon l'équation de réaction suivante:



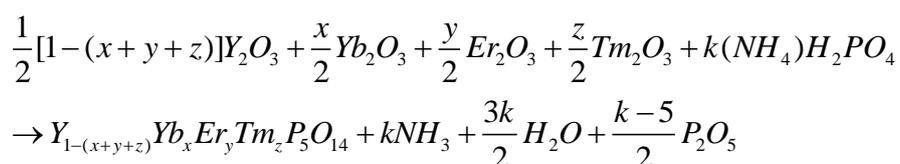
En accord avec les travaux de Aicha Mbarek [1], un excès de phosphate d'ammonium selon le

rapport $\frac{P}{Y} = 40$ a été choisi pour ces synthèses. Ce rapport est spécifique, car il permet

l'obtention d'ultraphosphates purs de structure monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$, voir chapitre 1). En effet, une synthèse avec un mélange initial pris dans les conditions stœchiométriques conduit systématiquement à l'obtention du polyphosphate $Y(PO_3)_3$. Le mélange a été préchauffé à $200^\circ C$ pendant 12 h. Puis la température est augmentée jusqu'à $450^\circ C$ et maintenue pendant deux jours avant de refroidir le composé à température ambiante. Il est important de ne pas dépasser $500^\circ C$ au risque de voir apparaître la forme orthorhombique de $Y P_5 O_{14}$ comme cela a été observé auparavant (thèse Aicha Mbarek). On obtient une poudre et des cristaux. Ces derniers sont obtenus lors de chaque synthèse à cause

du milieu liquide existant à 450°C généré par le large excès de phosphate d'ammonium agissant comme un flux. Les cristaux sont extraits du lot après plusieurs lavages à l'eau chaude nécessaires pour éliminer l'excédent d'acide phosphorique provenant du P₂O₅.

Bien que nous ne soyons pas réellement en présence d'une méthode en voie solide, nous avons de la même manière synthétisé les ultraphosphates YP₅O₁₄ dopés par les ions Yb³⁺, Er³⁺ et Tm³⁺, en substituant l'oxyde Y₂O₃ par des proportions souhaitées en oxydes d'ytterbium Yb₂O₃, d'erbium Er₂O₃ et de thulium Tm₂O₃, selon la réaction suivante :



Pour les caractérisations optiques des matrices, nous avons choisi de synthétiser deux séries d'ultraphosphates, à savoir une série codopée YP₅O₁₄ : Yb, Er et une série tridopée YP₅O₁₄ : Yb, Er, Tm. Les conditions de synthèse sont récapitulées dans le tableau 1.

Tableau 1. Conditions de synthèse retenues pour les matrices YP₅O₁₄ dopées élaborées par voie solide.

Matrices élaborées	Rapport P/Y	Température de cristallisation	Durée des calcinations
$Y_{(1-(x+y))}Yb_xEr_yP_5O_{14}$	40	400 ≤ θ ≤ 500	48h
$Y_{(1-(x+y+z))}Yb_xEr_yTm_zP_5O_{14}$	40	400 ≤ θ ≤ 500	48h

avec

$$\begin{cases} x = 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40 \\ y = 0.005, 0.01, 0.015, 0.02 \\ z = 0.005, 0.01, 0.015, 0.02 \end{cases}$$

II.2. Synthèse de GdPO₄ par voie solvothermale

II.2.1. Principe de la méthode solvothermale

La première étape du protocole de synthèse est similaire à celle du procédé de co-précipitation ; les précurseurs les plus fréquemment utilisés sont des nitrates. La solution obtenue après précipitation est introduite dans un autoclave. Les températures couramment utilisées sont dans la gamme 100-374°C [2]. Dans ce domaine de température, la pression varie exponentiellement pour passer de quelques bars jusqu'à 250 bars (figure 2). Ce type de synthèse se fait dans un autoclave à téflon (figure 3). L'autoclave se compose principalement d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon supportant les conditions solvothermales. Il s'établit à l'intérieur de l'autoclave un équilibre liquide-vapeur fournissant une pression autogène donnée avec une assez bonne approximation par la relation : $P=P_0.(T_0/T)^4$. Dans ces conditions, le solvant présente un pouvoir dissolvant plus grand qu'à pression atmosphérique. Les précurseurs métalliques se dissolvent partiellement dans le milieu liquide et la précipitation ou la cristallisation d'une combinaison mixte déplace les équilibres de dissolution jusqu'à transformation complète.

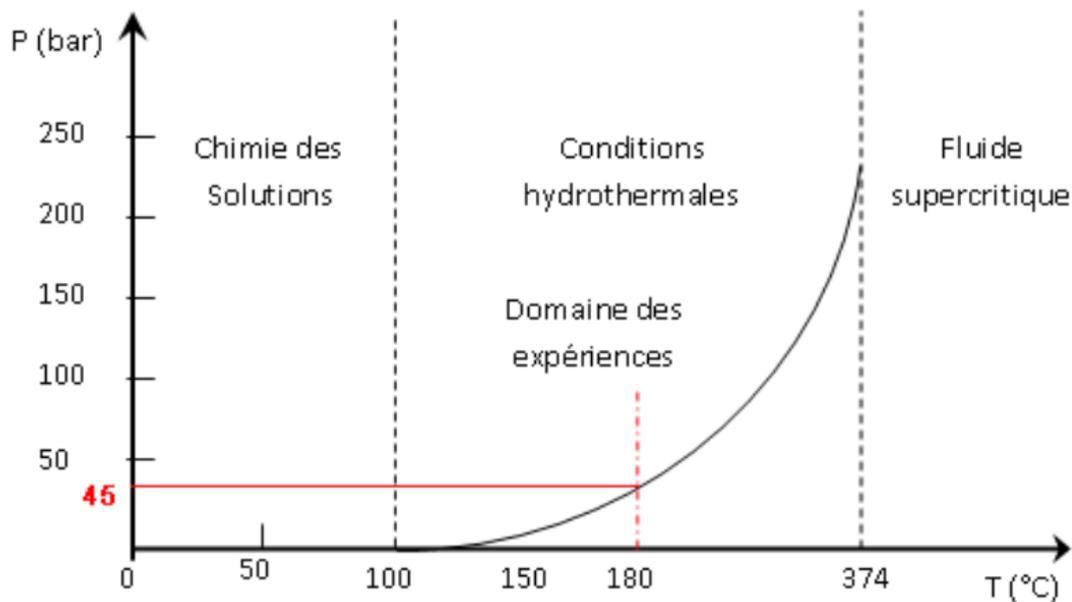


Figure 2. Conditions de température et de pression de la synthèse hydrothermale

Pour la synthèse de nos matrices monophosphates de formulation GdPO₄ non dopées et dopées en ions de terres rares, nous avons utilisé comme solvant un mélange d'eau et de glycérol.



Figure 3. Autoclave de 50 ml

II.2.2. Synthèse de la matrice $GdPO_4$ non dopée et dopée

L'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 et le dihydrogénophosphate d'ammonium $(NH_4)H_2PO_4$ ont été utilisés en tant que précurseurs. Gd_2O_3 a été transformé en nitrate après dissolution dans un mélange d'eau distillée et une petite quantité d'acide nitrique (HNO_3). Le mélange a été chauffé à $50^\circ C$ pendant 30 mn puis le glycérol $C_3H_8O_3$ est ajouté avec une quantité égale à $1/3$ du volume total de la solution. Le glycérol joue le rôle d'un solvant accélérateur pour la réaction.

Parallèlement, $(NH_4)H_2PO_4$ a été dissout dans l'eau dans un autre bécher. Ensuite, les deux solutions ont été mélangées et homogénéisées pendant 1 h. Pour contrôler la morphologie des échantillons, nous avons ajusté la valeur du pH à deux valeurs (1,6 et 12) avec de la soude ($NaOH$) (tableau 2). Les solutions finales ont été versées dans un autoclave chemisé en téflon (volume de 50 ml). L'autoclave a été fermé hermétiquement et chauffé à $160^\circ C$ pendant 3 h.

Des précipités blancs obtenus ont été recueillis par centrifugation à 4000 rpm pendant 20 minutes après trois lavages avec de l'eau distillée. Enfin, les précipités solides lavés ont été séchés dans une étuve à $80^\circ C$.

De la même façon, nous avons synthétisé la matrice $GdPO_4$ dopée par l'ion europium trivalent Eu^{3+} , de formulation $Gd_{0,95}Eu_{0,05}PO_4$. Le taux de dopage en ions Eu^{3+} a été fixé à 5% (ce pourcentage a été choisi d'après une étude bibliographique) pour tous les échantillons étudiés.

Afin d'accroître les propriétés optiques de ces matrices, un traitement thermique s'est avéré nécessaire ; ainsi les poudres séchées à l'étuve ont été traitées thermiquement à 750°C et 1000°C pendant 5h.

Pour faciliter la lecture du manuscrit, nous utiliserons dans la suite de ce mémoire les notations indiquées dans le tableau 2 pour les différents échantillons de formulations $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Dans une deuxième partie de notre travail, nous avons dopé la matrice GdPO_4 par les trois ions terre rares Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} avec les concentrations 35%, 1% et 1,5%, respectivement (leurs notations sont mentionnées au paragraphe III.1.3). Ce dopage a été réalisé afin d'étudier l'émission blanche pour ce type de matériau.

Tableau 2. Notations des différents échantillons de formulation $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$

Notation	Taux de dopage par Eu^{3+}	pH de la solution initiale
NW80	5%	1,6
NP80	5%	12
NW750	5%	1,6
NP750	5%	12
NWM1000	5%	1,6
NP1000	5%	12

Afin d'obtenir une émission de lumière blanche sous excitation par une diode laser IR, nous avons dopé la matrice GdPO_4 par les ions de terres rares Yb^{3+} , Er^{3+} , et Tm^{3+} . Les pH des solutions initiales ont été fixés à 1,6 ou 12, de même que pour les dopages en ions Eu^{3+} . Afin d'étudier l'effet de la matrice hôte sur les propriétés optiques des phosphates, nous avons conservé les mêmes taux de dopage en ions actifs que pour la matrice ultraphosphate YP_5O_{14} : Yb^{3+} , Er^{3+} , et Tm^{3+} à savoir : 35 % Yb^{3+} , 1% Er^{3+} et 1,5% Tm^{3+} . Il n'y a pas qu'un seul dopage pour GdPO_4 .

De manière similaire aux dopages en ions Eu^{3+} , les poudres obtenues ont subi des recuits à 750°C et 1000°C .

Pour simplifier la lecture du manuscrit, nous avons utilisé les abréviations reportées dans le tableau 3.

Tableau 3. Notations de différents échantillons synthétisés de formulation

$\text{GdPO}_4:35\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Er}^{3+}, 1,5\%\text{Tm}^{3+}$

Notation	dopage	pH de la solution initiale	Température de recuit (48h)
3NW750	35% Yb, 1%Er, 1,5% Tm	1,6	750°C
3NR1000	35% Yb, 1%Er, 1,5% Tm	1,6	1000°C
3ND750	35% Yb, 1%Er, 1,5% Tm	12	750°C
3NDM1000	35% Yb, 1%Er, 1,5% Tm	12	1000°C

III. Caractérisation structurale des matrices YP_5O_{14} et GdPO_4 non dopées et dopées

III.1. Diffraction de rayons X

En 1895, Wilhelm Conrad Röntgen a découvert de mystérieux rayons capables de passer à travers le corps humain [3]. Du fait de leur nature inconnue, il les a appelés rayons X. Les rayons X sont, en fait, des ondes électromagnétiques situées au-delà du bleu dans le spectre de la lumière. Ils sont situés entre les ultraviolets et les rayons gamma, c'est-à-dire de longueur d'onde comprise entre quelques dixièmes d'Angströms et quelques Angströms soit typiquement de l'ordre de grandeur des liaisons interatomiques.

Laué a suggéré que les cristaux ont des structures périodiques, et qu'il serait possible en utilisant les rayons X d'obtenir une figure de diffraction sur une plaque photographique. Ceci a été vérifié expérimentalement en 1912 par deux de ses étudiants, P. Knipping et W. Friedrich, qui ont obtenu le premier diagramme de diffraction d'un cristal, en utilisant les rayons X sur le sulfate de cuivre [4]. Cette expérience a permis de montrer que les rayons X

sont une onde électromagnétique au même titre que la lumière et qu'ils peuvent révéler la nature périodique des cristaux.

L'étape suivante a été faite par Sir William Henry Bragg qui a dessiné et construit le spectromètre d'ionisation de Bragg, ancêtre des diffractomètres modernes au milieu des années 1890. À la suite de l'expérience de Laüé de diffraction des rayons X sur un cristal, son fils Sir William Lawrence Bragg a compris la dualité onde-corpuscule des rayons X [5]. Cette vision lui a permis de déterminer en 1912 la loi de Bragg qui permet de déterminer la structure moléculaire des cristaux par diffraction des rayons X [6].

Les travaux de Bragg père/fils ont conduit à la résolution des premières structures cristallines, dont celles du sel (NaCl), du KCl, et du diamant. Les rayons X ont pu alors être utilisés comme un instrument pour la caractérisation systématique de la structure des cristaux et ont ainsi fondé une nouvelle branche de grande importance pour la science.

La méthode de diffraction des rayons X a été ensuite développée indépendamment par Debye & Scherrer (1916) [7] et par Hull (1917,1919) [8] et donc souvent appelée la méthode Debye Scherrer-Hull. Leurs articles ont donné les bases de la méthode d'exploitation des diagrammes de diffraction sur poudre.

Donc l'analyse des échantillons par diffraction des rayons X (DRX) est très utile pour définir la structure dans laquelle cristallisent nos matériaux. Dans ce cadre, nous avons analysé tous les échantillons élaborés par DRX. Les diffractogrammes X des poudres ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre X-Pert Pro de chez Philips (figure 5) fonctionnant en configuration Bragg-Brentano (figure 4a). La longueur d'onde utilisée correspond à la radiation K_{α} du cuivre située à 1,5406 Å.

La configuration Bragg-Brentano utilisée est un montage dit en « θ - θ » : l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage (figure 4b).

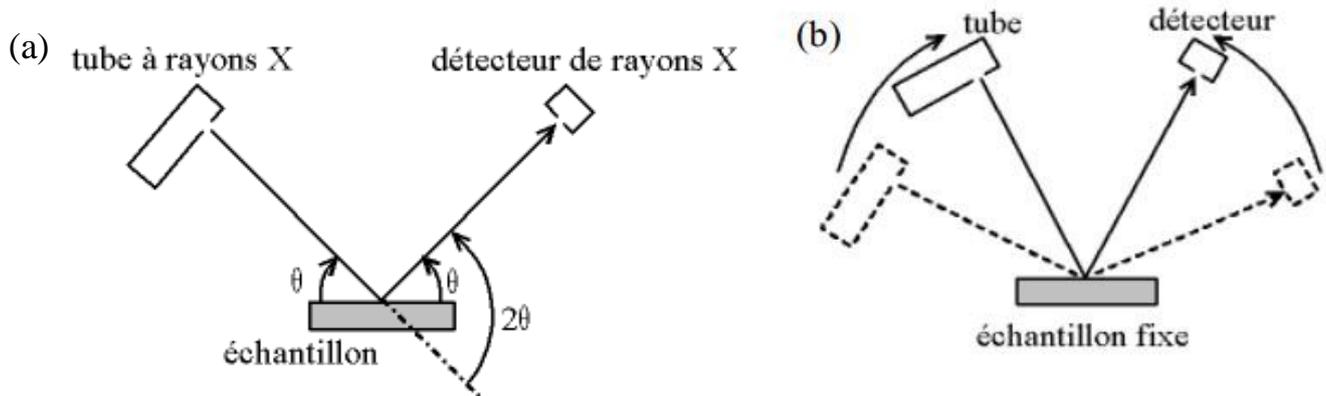


Figure 4. (a) Configuration Bragg-Brentano et (b) montage en « θ - θ »

Les mesures ont été réalisées sur un domaine angulaire de 10° à 120° en 2θ par pas de $0,0334^\circ$ avec un temps de comptage de 1,33 secondes.



Figure 5. Diffractomètre X'pert Pro de PHILIPS

III.1.1. Étude structurale de la matrice $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopée et dopée

Des cristaux de formulations $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopés et dopés avec différentes concentrations en ions de terre rares Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} ont été synthétisés par voie solide et ont été analysés par DRX. Sur la figure 6, nous avons représenté les diffractogrammes de

rayons X de l'ultraphosphate $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopé et du matériau dopé $35\% \text{Yb}^{3+}/1\% \text{Er}^{3+}/1,5\% \text{Tm}^{3+}$.

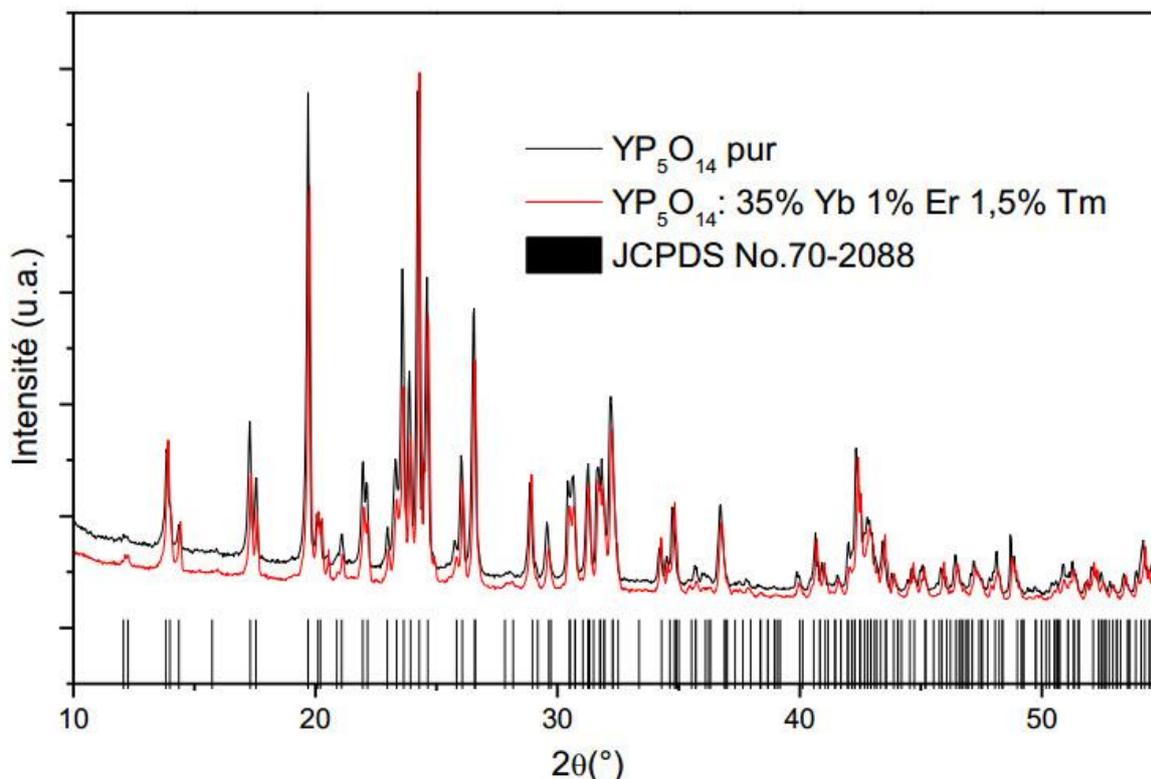


Figure 6. Diffractogrammes de rayons X de $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopé et dopé $35\% \text{Yb}^{3+}/1\% \text{Er}^{3+}/1,5\% \text{Tm}^{3+}$

Ces diffractogrammes montrent que nos échantillons cristallisent bien avec la structure monoclinique $C2/c$; en effet on retrouve sur ces diffractogrammes tous les pics de diffraction caractéristiques de la fiche JCPDS de la matrice $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopée (carte JCPDS N° 70-2088). Nous pouvons remarquer que l'échantillon dopé admet le même diffractogramme X que celui obtenu dans le cas de l'échantillon non dopé. En utilisant la méthode d'affinement Rietveld de profil, nous avons déterminé les paramètres de maille des matrices synthétisées (tableau 4). Nous pouvons conclure que les ions dopants et les taux de dopage choisis n'affectent pas la structure cristallographique initiale de l'échantillon.

Tableau 4. Données cristallographiques du composé YP₅O₁₄ non dopé et dopé

Echantillon	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	R _{wp} (%)	χ ²
YP ₅ O ₁₄	12,916(2)	12,808(4)	12,456(2)	91,29(1)	2060,106(8)	8,51	6,89
YP ₅ O ₁₄ [9]	12,919(3)	12,796(3)	12,457(1)	91,30(1)	2058,800(8)	-	-
YP ₅ O ₁₄ :35%Yb/1 %Er/1.5%Tm	12,859(2)	12,739(3)	12,404(2)	91,26(2)	2031,564(8)	10,70	11,70

D'après les valeurs enregistrées dans le tableau 3, nous pouvons remarquer la diminution du volume de la maille dopée (de 2060,106 Å³ à 2031,564 Å³) suite à l'incorporation des ions de terres rares dans la matrice YP₅O₁₄. Cette diminution est due à la différence des rayons ioniques entre les ions dopants et l'ion Y³⁺ (en coordinence 8 : 1.02 Å pour l'ion Y³⁺, 1.00 Å pour l'ion Er³⁺, 0.99 Å pour l'ion Tm³⁺ et 0,98 Å pour l'ion Yb³⁺).

Il faut également noter que, par suite de rayons ioniques très proches, les ultraphosphates d'ytterbium YbP₅O₁₄, d'erbium ErP₅O₁₄ et de thulium TmP₅O₁₄ admettent une structure monoclinique de groupe d'espace C2/c similaire à celle de YP₅O₁₄ (voir les rappels structuraux en chapitre 1), ce qui autorise dans notre cas l'obtention de taux de dopages élevés en terres rares de petit rayon ionique. Tous les diffractogrammes de rayons X des échantillons dopés n'ont pas été reportés ici mais présentent par conséquent tous la même allure.

III.1.2 Etude structurale des matrices de formulations GdPO₄ et GdPO₄ : Eu

Les matrices orthophosphates GdPO₄ non dopées et dopées 5% Eu³⁺ ont été analysées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de rayons X des matrices GdPO₄: 5% Eu³⁺ synthétisées en milieu acide (NW80) et en milieu basique (NP80) sont représentés sur la figure 7. Les diffractogrammes de rayons X montrent que les deux échantillons NP80 et NW80 cristallisent dans le système hexagonal et présentent la même signature que la matrice de structure rhabdophane GdPO₄, H₂O (carte JCPDS N ° 039-0232).

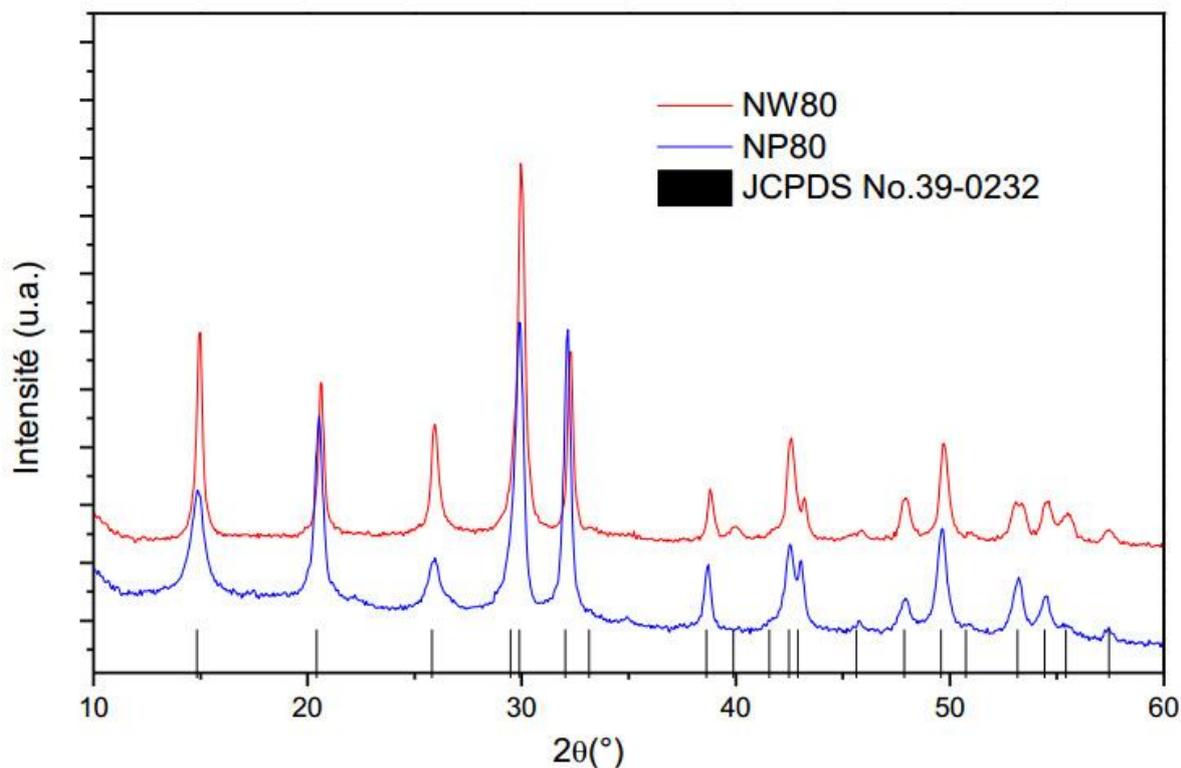


Figure 7. Diffractogrammes de rayons X des poudres GdPO₄:5%Eu NW80 et NP80

La détermination des paramètres de maille des deux échantillons a été menée dans le système hexagonal avec le groupe d'espace P₆22. Les paramètres de maille des deux composés, sont déterminés suite à un affinement de profil Rietveld. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5. Les jeux de paramètres de mailles sont très proches ce qui tend à prouver que les conditions de synthèse en milieu acide ou basique n'influent pas sur la structure cristallographique obtenue.

Tableau 5. Données cristallographiques des composés NP80 et NW80

Echantillon	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R _{wp} (%)	χ ²
NP80	6,915(2)	6,915(1)	6,316(3)	261,598(8)	11,22	2,64
NW80	6,907(2)	6,907(3)	6,317(2)	261,002(8)	13,41	2,50

Le traitement thermique réalisé à 750°C pour les deux composés NP80 et NW80 n'a pas d'effet sur la structure cristallographique. Ce résultat est illustré sur les figures 8 et 9. En effet on constate que la phase hexagonale est conservée pour les matrices NP750 et NW750.

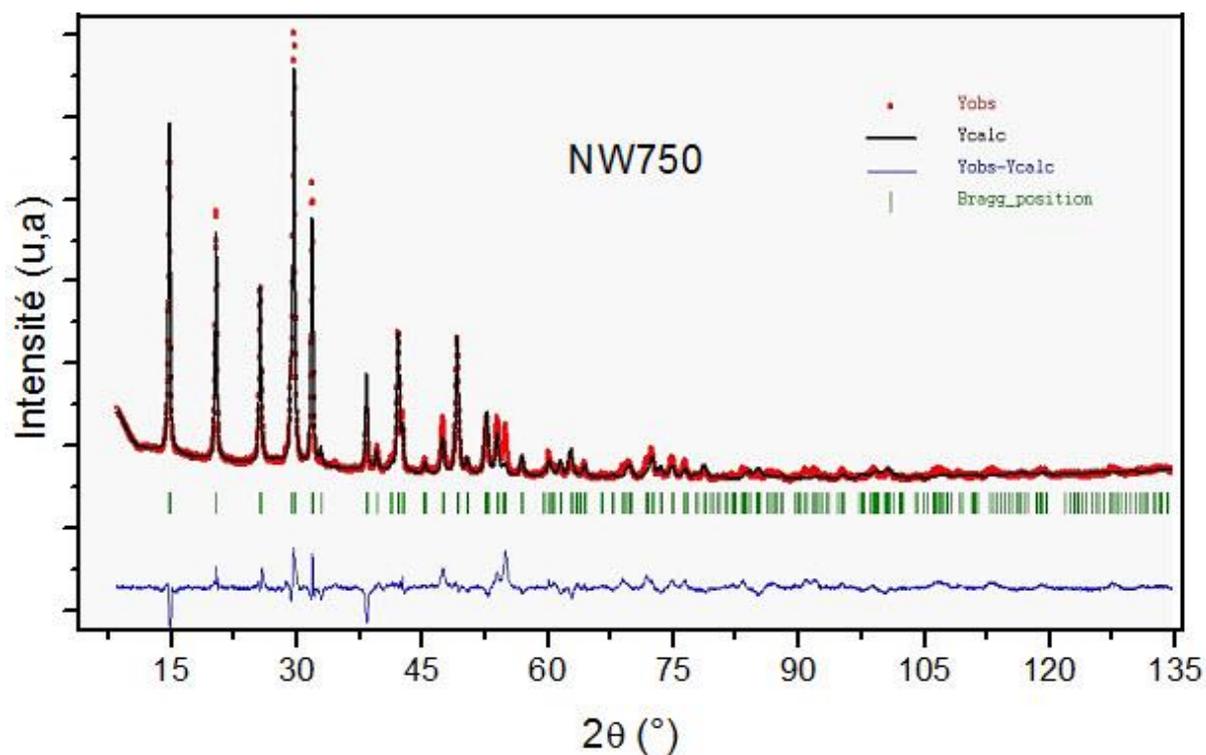


Figure 8. Diffractogramme de rayons X de la matrice $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}$ traitée à 750°C

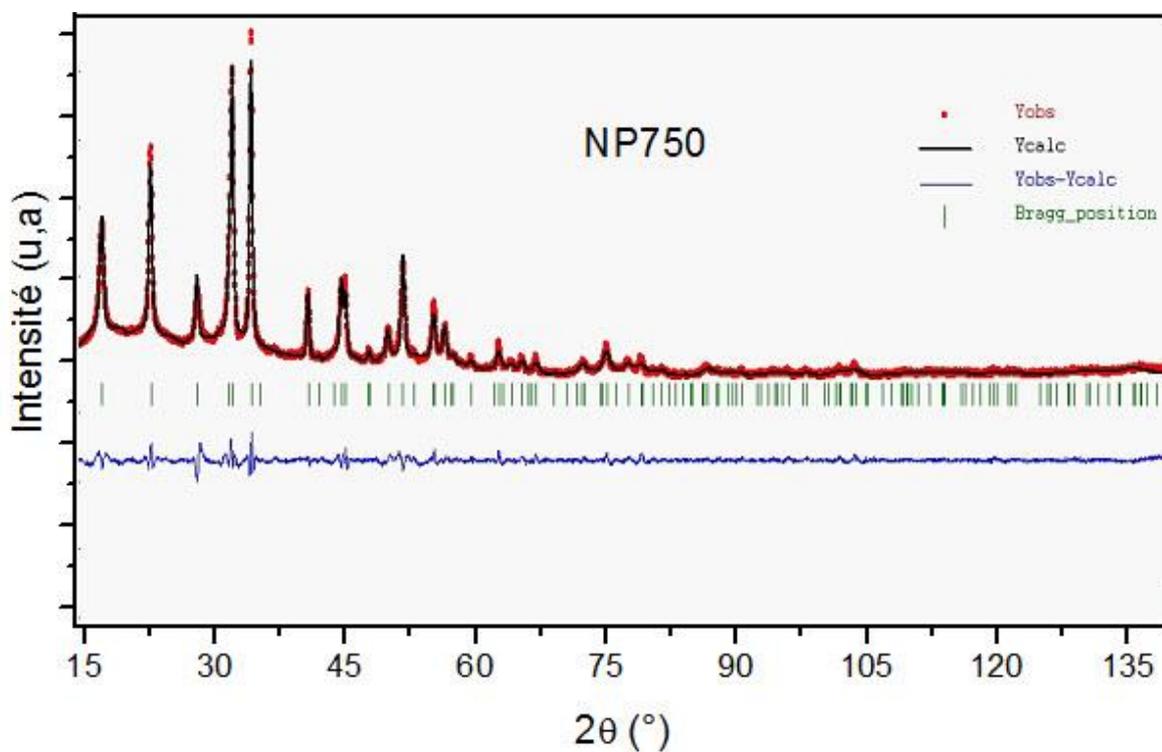


Figure 9. Diffractogramme de rayons X de la matrice $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}$ traitée à 750°C

Suite à un affinement de profil Rietveld, nous avons obtenu les paramètres de maille résolus dans le système hexagonal avec le même groupe d'espace $P6_22$. Les résultats de cette étude cristallographiques sont reportés dans le tableau 6. Aucun changement notable n'est observé par rapport aux échantillons en sortie d'étuve à 80°C.

Tableau 6. Données cristallographiques des composés NP750 et NW750

Echantillon	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R _{wp} (%)	χ^2
NP750	6,908(2)	6,908(2)	6,317(1)	261,092(8)	1,12	8,84
NW750	6,906(1)	6,906(3)	6,310(2)	260,644(8)	1,46	15,60

Enfin, comme nous l'avons indiqué au paragraphe II.2.2., les deux échantillons NP750 et NW750 ont été traités thermiquement à 1000°C pendant 5 heures. À cette température de calcination, la structure cristallographique des composés est modifiée comme le montrent les diffractogrammes de rayons X (figures 10 et 11).

L'affinement structural associé aux matrices NWM1000 et NP1000 a été résolu dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/n$. Ces propriétés cristallographiques sont en bon accord avec les données de la littérature décrivant la maille monoclinique de type monazite de la matrice $GdPO_4$ (carte JCPDS N° 01-84-0920) [10]. Les résultats cristallographiques sont regroupés dans le tableau 7. Nous constatons également que les données cristallographiques sont insensibles aux conditions de synthèse (pH = 1,6 pour l'échantillon NW et pH = 12 pour l'échantillon NP).

Ce changement du système hexagonal au système monoclinique est par conséquent lié à la disparition des molécules d'eau zéolitiques existant dans les espaces interstitiels de la structure rhabdophane hexagonale [11].

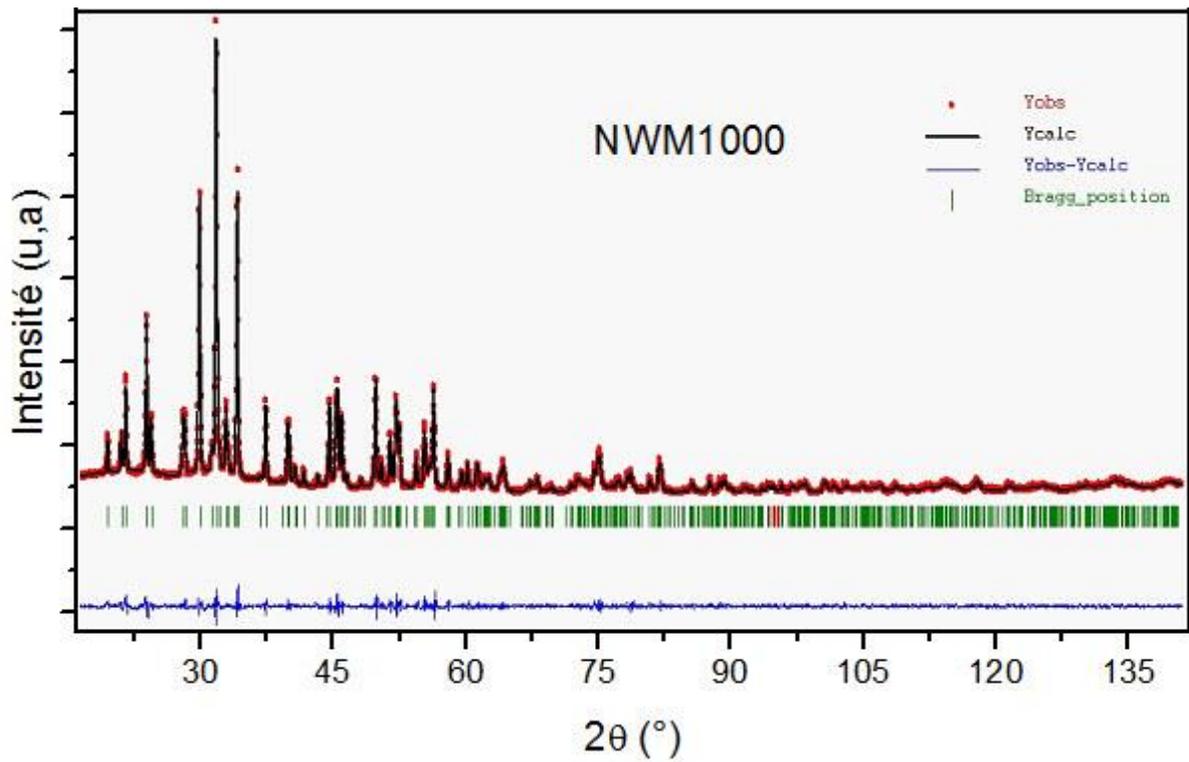


Figure 10. Diffractogramme de rayons X de la matrice $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}$ traitée à 1000°C

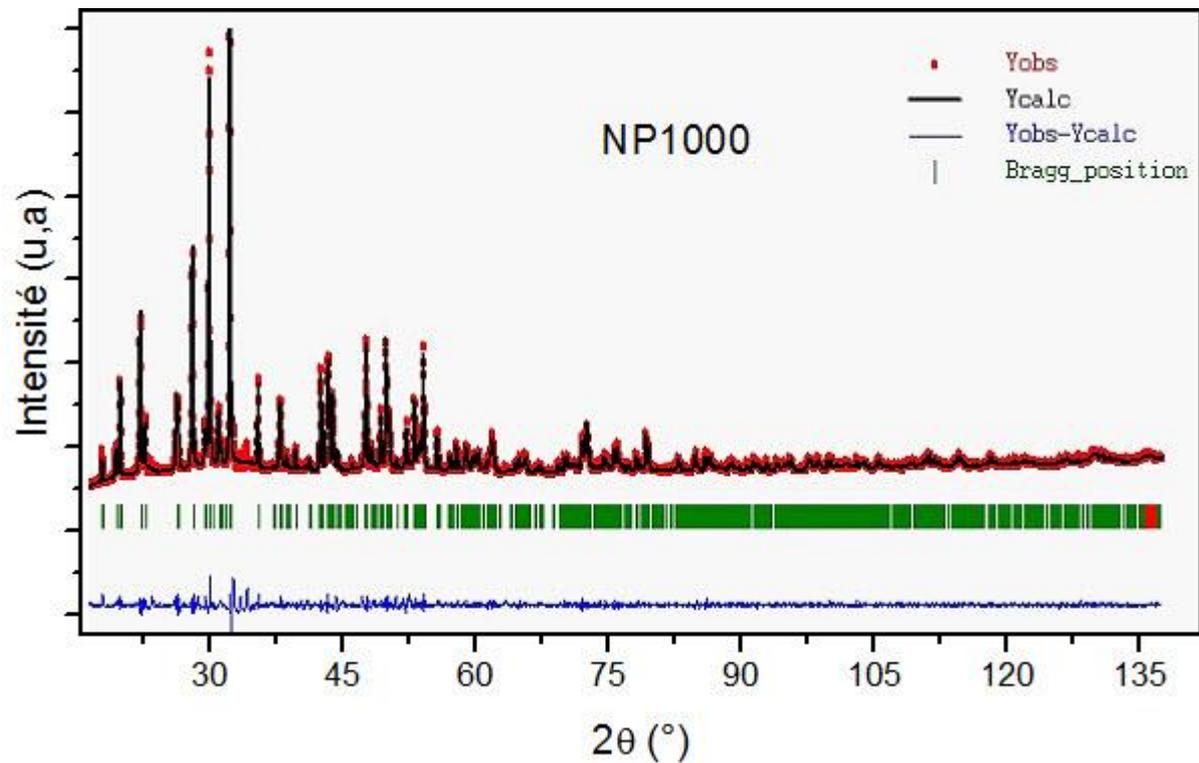


Figure 11. Diffractogramme de rayons X de la matrice $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}$ traitée à 1000°C

Tableau 7. Données cristallographiques des composés NP1000 et NWM1000

Echantillon	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	R _{wp} (%)	χ^2
NP1000	6,656(1)	6,851(3)	6,339(2)	103,99	280,531(8)	1,20	8,81
NWM1000	6,654(1)	6,850(2)	6,339(1)	104,009	280.404(8)	1,01	7,00

➤ *GdPO₄ tridopé Yb³⁺, Er³⁺ et Tm³⁺*

Les diffractogrammes de rayons X enregistrés pour les matrices 3NW750 et 3ND750 sont présentés sur les figures 12 et 13. Des différences dans les rapports d'intensité des pics de diffraction sont observées, probablement liées à des phénomènes d'orientations préférentielles dues à la morphologie nanofils.

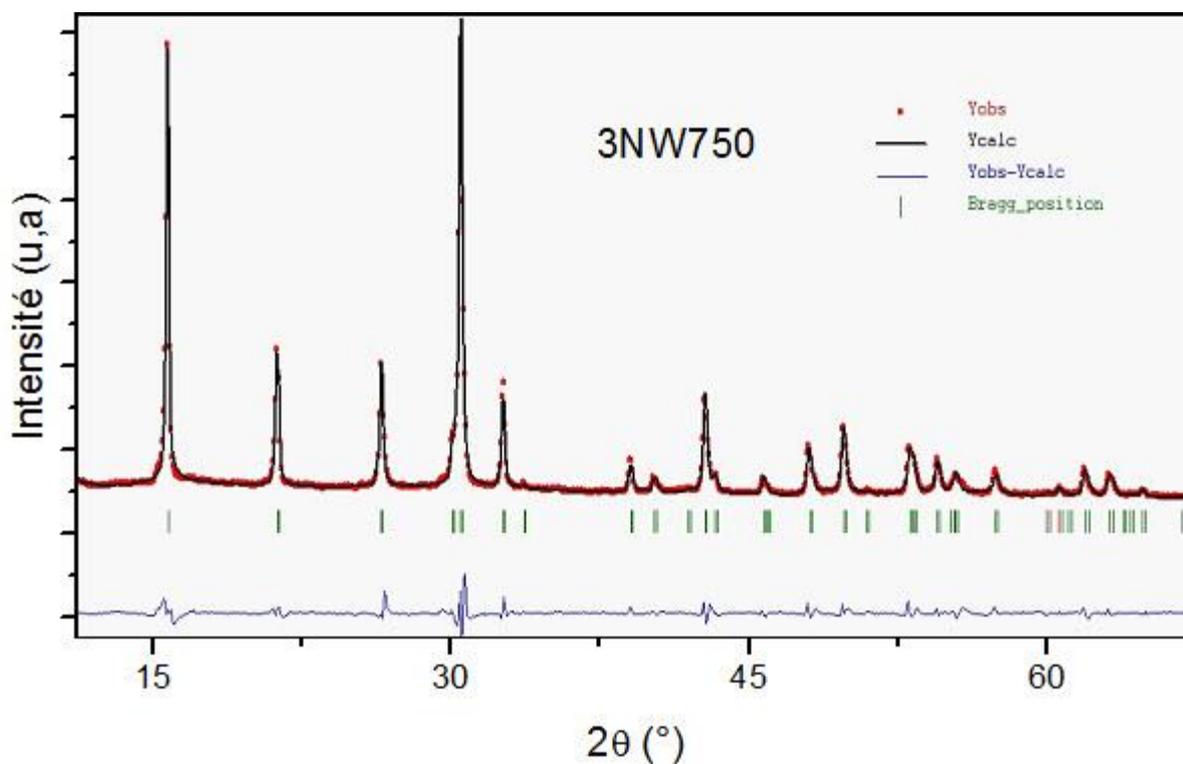


Figure 12. Diffractogramme de rayons X du composé 3NW750

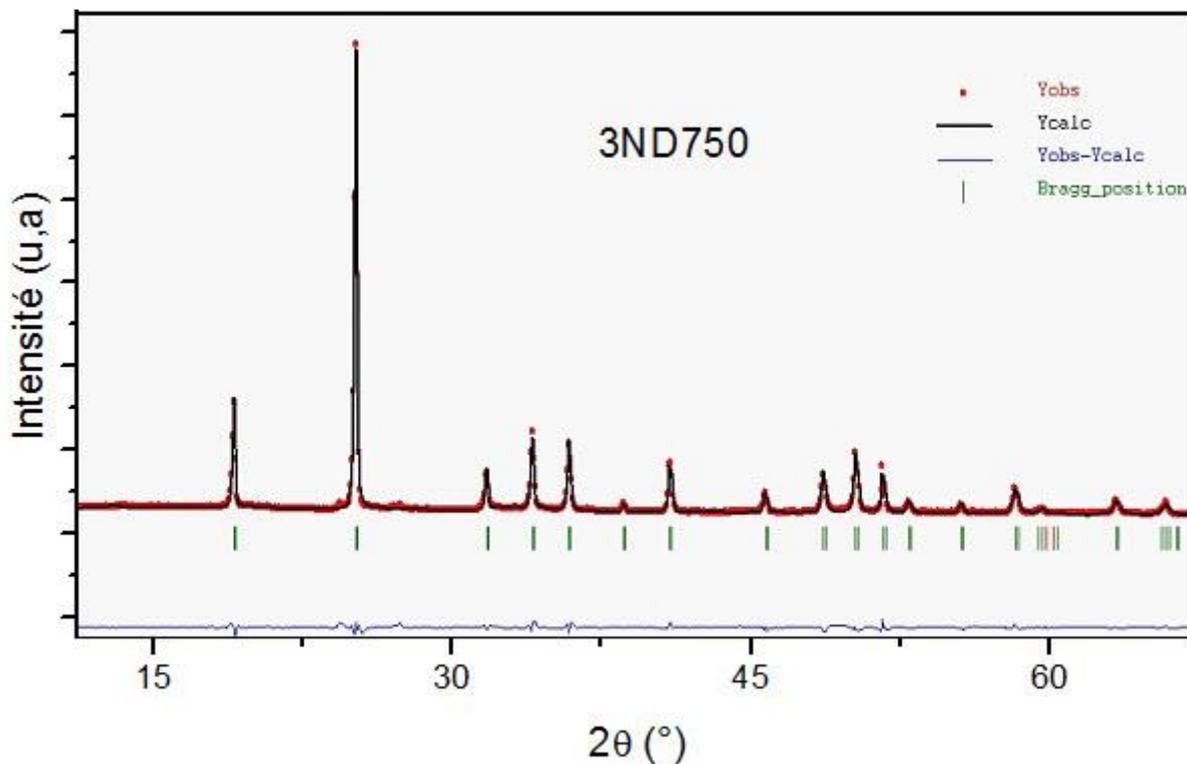


Figure 13. Diffractogramme de rayons X du composé 3ND750

Par un affinement de profil Rietveld, nous avons montré que ces deux matrices 3NW750 et 3ND750 cristallisent dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P6_22$. Les paramètres de maille de ces matrices sont donnés dans le tableau 8.

Tableau 8. Données cristallographiques des composés 3NW750 et 3ND750

Echantillon	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R _{wp} (%)	χ ²
3NW750	6,883	6,883	6,289	258,076	7,12	9,13
3ND750	6,834	6,834	6,302	255,000	2,53	10,50

Bien que les structures cristallographiques soient identiques pour ces deux composés, on observe des variations au niveau de l'intensité des pics de diffraction.

En comparant les résultats cristallographiques obtenus dans le cas des échantillons tridopés Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} avec ceux obtenus pour le même échantillon dopé avec l'ion Eu^{3+} , nous remarquons une diminution du volume de la maille élémentaire calculé par la méthode Rietveld ; en effet ce dernier passe de $\approx 261 \text{ \AA}^3$ pour les matrices dopées Eu^{3+} à $\approx 257 \text{ \AA}^3$ pour

la même matrice tridopée. Cette diminution est liée à la variation des rayons ioniques des ions substituant les ions Gd^{3+} dans la matrice hôte. En effet les ions Tm^{3+} , Er^{3+} et Yb^{3+} ont des rayons ioniques en coordinence 8 plus faibles que celui de l'ion Eu^{3+} . Signalons également que la structure hexagonale de type rhabdophane caractéristique de la forme hydratée de l'orthophosphate de gadolinium semble être conservée lors du tridopage Yb-Er-Tm bien que le taux de dopage, notamment en ions Yb^{3+} , soit important. En effet, aucune forme de type weinschenkite, c'est-à-dire un orthophosphate contenant 2 molécules d'eau de structure monoclinique, forme caractéristique des lanthanides de petit rayon ionique (voir chapitre 1 et [12]) n'est décelée dans les diffractogrammes de rayons X des figures 12 et 13.

➤ **Effet du recuit à 1000 °C**

Les deux composés 3NW750 et 3ND750, synthétisés en milieu acide et en milieu basique, respectivement, ont été traités thermiquement à 1000°C afin d'accroître leur cristallinité et les propriétés d'émission de lumière. Les poudres finales ont de même été caractérisées par diffraction des rayons X (figures 14 et 15). L'analyse de ces diffractogrammes indique que les structures des deux composés ont subi des changements suite au chauffage à 1000°C.

L'affinement structural de l'échantillon 3NR1000 a été résolu dans le système quadratique avec le groupe d'espace $I4_1/amd$ caractéristique des orthophosphates anhydres de petit rayon ionique (xénotime). Les paramètres de maille propres à cet échantillon coïncident avec les données de la littérature (carte JCPDS N° 96-900-1660) [13] avec $a = 6,915(3) \text{ \AA}$, $b = 6,915(2) \text{ \AA}$, $c = 6,055(2) \text{ \AA}$ et $V = 289,551(8) \text{ \AA}^3$ ($R_{wp}(\%) = 3,32$ et $\chi^2 = 11,60$).

Contrairement à la matrice 3NR1000, le composé 3NDM1000 présente une structure biphasée ; nous remarquons d'après le diffractogramme de rayons X l'existence de la phase quadratique type xénotime et la phase monoclinique type monazite, ce qui a déjà été reporté dans la littérature pour $GdPO_4$ [14]. Toutefois, comme le montre le diffractogramme de rayons X de la figure 15 la phase $GdPO_4$ quadratique est majoritaire.

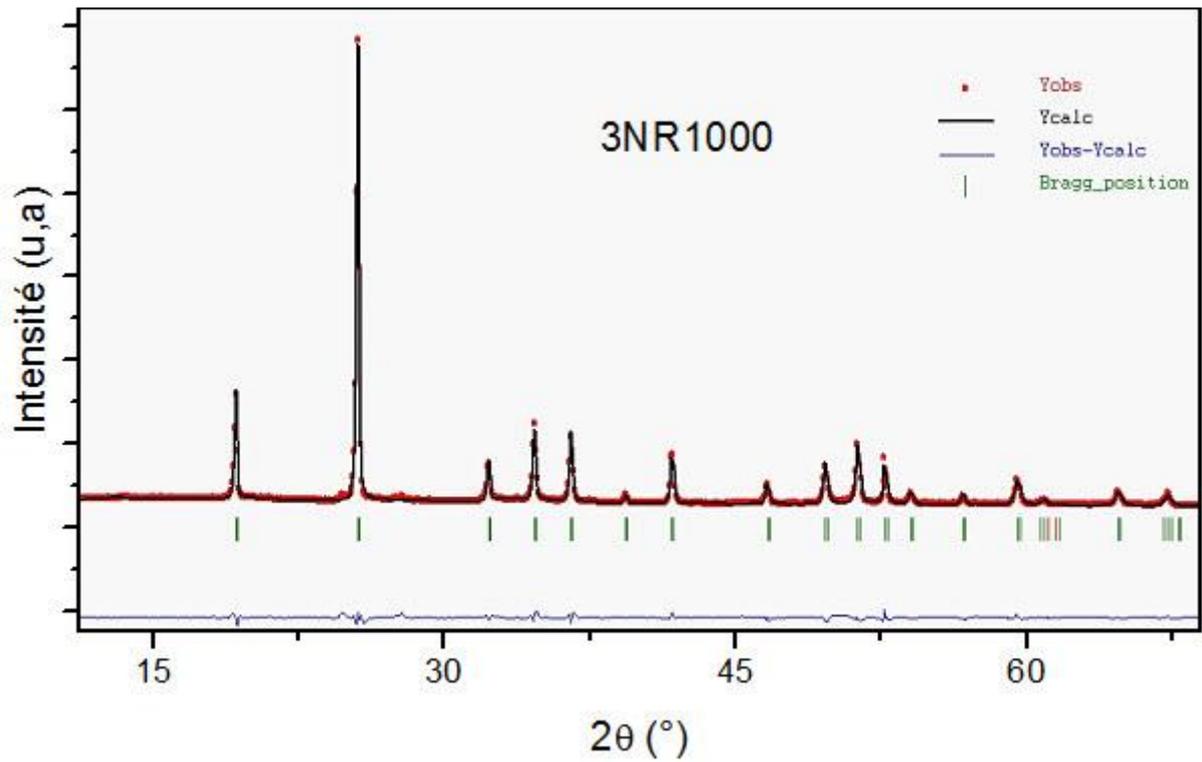


Figure 14. Diffractogramme de rayons X du composé 3NR1000

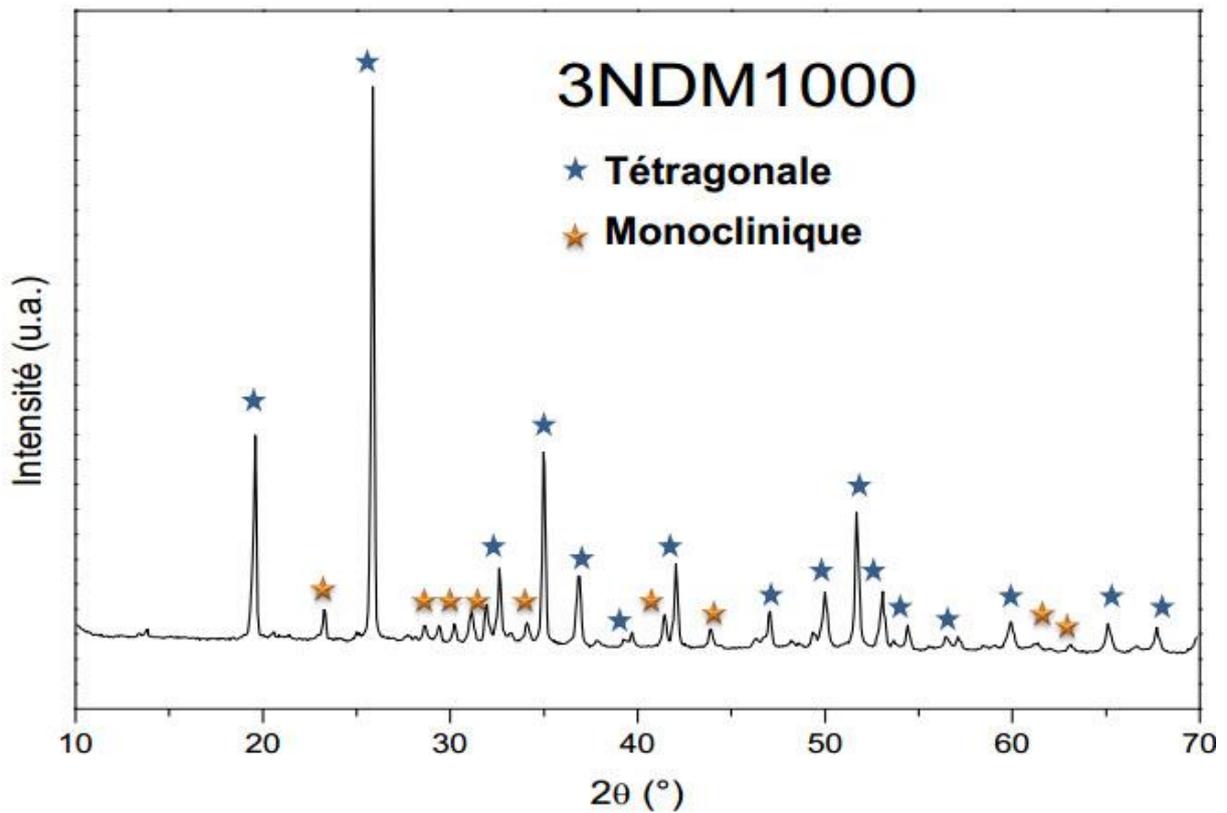


Figure 15. Diffractogramme de rayons X du composé 3NDM1000

III.2. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)

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.

La nécessité de réaliser de telles analyses sur des films, matériaux polymères notamment, a permis le développement de nouveaux types de montage tels que le montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR). 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.

Les deux principaux types de vibration que l'on trouve, dans une molécule ou un motif, et notamment dans les phosphates et qui peuvent donner lieu à l'absorption sont les vibrations de valence (stretching) et les vibrations de déformation (bending) ; leur domaine de fréquence est en corrélation directe avec les caractéristiques cristallographiques des composés. En effet, le nombre de bandes liées à un mode donné dépend étroitement de la symétrie ponctuelle de la molécule, du motif ou de l'ion étudié. Seules les vibrations créant une modification du moment dipolaire seront actives en infrarouge.

➤ Spectroscopie IRTF en mode ATR pour l'analyse des poudres

Le spectromètre utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 5700 (figure 16). Pour les spectres IR enregistrés dans le domaine spectral 400-4000 cm^{-1} , la résolution spectrale est fixée à 4 cm^{-1} pour 64 accumulations et pour ceux réalisés entre 900 et 1800 cm^{-1} la résolution spectrale est fixée à 4 cm^{-1} pour 128 accumulations.



Figure 16. Spectromètre à transformée de Fourier NICOLET 5700

III.2.1. Étude de la matrice $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopée et dopée

Tous les composés $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopés et dopés traités à 450°C ont été analysés par spectroscopie infrarouge. Les spectres ATR enregistrés pour la matrice hôte $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ pure et l'ultraphosphate dopé $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$: 35% Yb^{3+} , 1% Er^{3+} et 1,5% Tm^{3+} sont présentés à titre d'exemple sur la figure 17. Le tableau 9 regroupe les bandes d'absorption observées sur la figure 17 ainsi que leurs attributions. Ces résultats ont été comparés aux données connues de la littérature sur $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ et sur $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ qui possède une variété isostructurale de $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$, mais aussi aux données sur l'ultraphosphate $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ qui ne cristallise pas dans le même système monoclinique que $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ mais dont le comportement vibrationnel de l'anion $\text{P}_5\text{O}_{14}^{3-}$ peut être considéré comme similaire à celui observé dans la matrice $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ [1, 15].

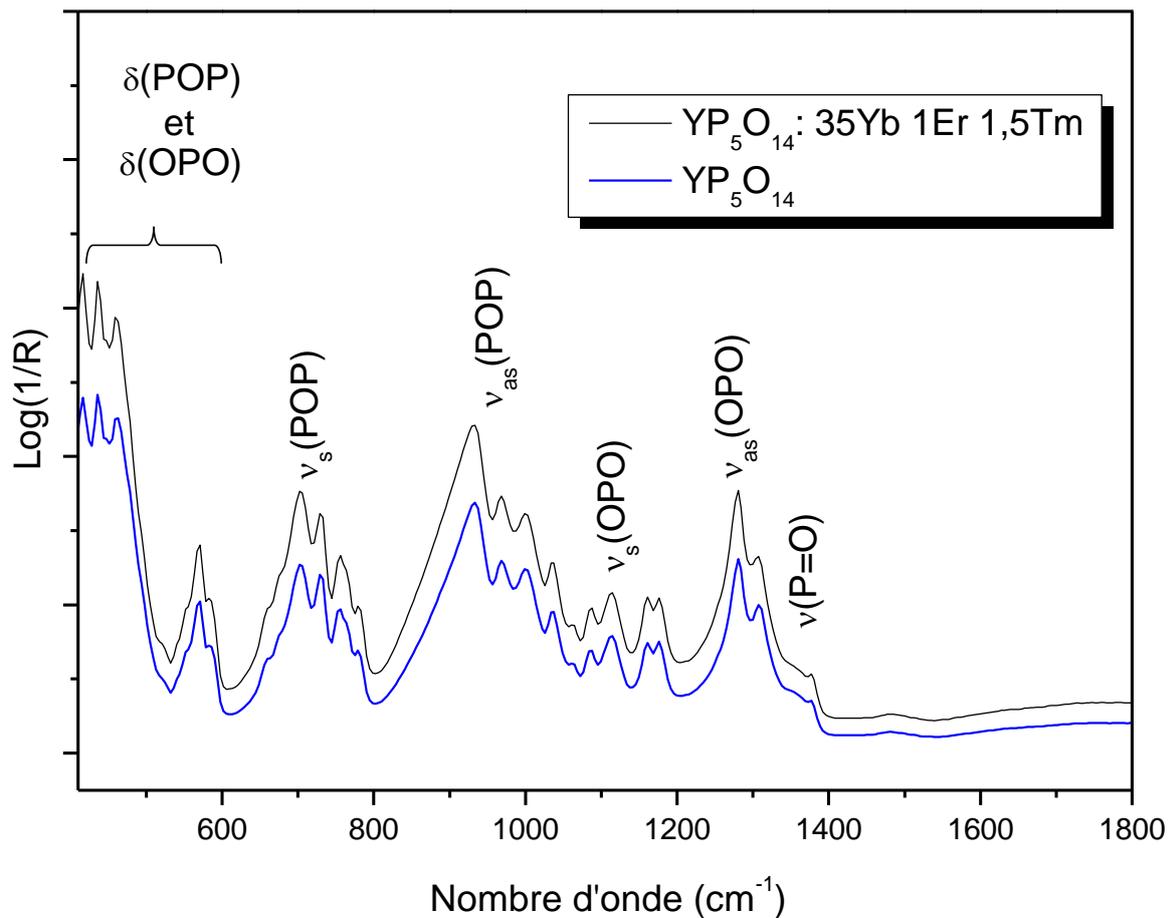


Figure 17. Spectres infrarouges de la matrice YP_5O_{14} non dopée et dopée

Les spectres IR de la figure 17 montrent qu'il n'y pas de différences entre la matrice non dopée et la matrice dopée. Nous observons les mêmes bandes de vibrations caractéristiques des vibrations P-O.

Tableau 9. Attribution des bandes de vibrations observées sur le spectre ATR de la matrice YP₅O₁₄

	YP ₅ O ₁₄	YP ₅ O ₁₄ [1]	GdP ₅ O ₁₄ [1]	LaP ₅ O ₁₄ [1]
Attributions	Fréquences (cm⁻¹)			
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1370	1370	1370	1360
$\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{P}-\text{O})$	1307	1317	1310	1301
	1280	1281	1276	1275
$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{P}-\text{O})$	1176	1157	1174	1171
	1160	1108	1153	1147
			1127	1127
$\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$	1037	1008	1023	1014
	1002	955	978	970
$\nu_{\text{s}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$	779	800	810	798
	755	784	767	748
	728	740	746	727
	705	700	701	693
$\delta(\text{P}-\text{O}-\text{P})$	570	565	590	586
	551	504	563	555
$\delta(\text{O}-\text{P}-\text{O})$	462	471	475	466
$\nu(\text{Y}-\text{O})$	435	445	438	430
	416	429	407	401
	401	412		

Les matériaux ultraphosphates sont caractérisés par des vibrations antisymétriques d'élongation du groupement phosphoryle ($\nu_{\text{s}}(\text{P}=\text{O})$), observées autour de 1370 cm⁻¹ dans nos échantillons. L'observation de cette bande est un bon critère pour différencier les ultraphosphates des autres phosphates comme les polyphosphates à longues chaînes ou les monophosphates qui peuvent apparaître si les conditions expérimentales de synthèse ne sont pas bien contrôlées.

Les bandes situées dans la gamme de fréquences 1100-1300 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations symétriques $(\text{O-P-O})_s$ (1100-1200 cm^{-1}) et antisymétrique $(\text{O-P-O})_{as}$ (1250-1300 cm^{-1}). Les bandes liées aux modes symétriques $(\text{P-O-P})_s$ et antisymétrique $(\text{P-O-P})_{as}$ impliquant des atomes d'oxygène pontants sont respectivement observées dans le domaine de fréquence 600-800 cm^{-1} et 940-1060 cm^{-1} . Les bandes de vibration apparaissant aux fréquences inférieures à 600 cm^{-1} sont attribuées aux mouvements symétrique et antisymétrique de flexion δ des liaisons P-O-P et O-P-O. Ces modes, qui sont très difficiles à attribuer précisément, peuvent aussi se chevaucher avec les fréquences de vibration Y-O et des modes externes.

Il faut noter l'absence des bandes caractéristiques des groupements $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ et YPO_4 qui pourraient apparaître en tant que sous-produits lors des différentes synthèses. En effet, le polyphosphate d'yttrium $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ est caractérisé par une bande de vibration antisymétrique $\nu_{as}(\text{O-P-O})$ située à 1250 cm^{-1} alors que l'orthophosphate d'yttrium YPO_4 présente une bande de vibration antisymétrique $\nu_{as}(\text{O-P-O})$ caractéristique au voisinage de 1050 cm^{-1} [16]. Les valeurs caractéristiques de cette vibration d'élongation antisymétrique pour les ultraphosphates sont plus élevées que celles de ces sous-produits. Il est donc aisé à ce niveau de différencier les différents groupements phosphatés condensés ou non.

Ces résultats permettent de confirmer l'absence d'impuretés de type orthophosphates ou polyphosphates dans le domaine de température de calcination où les ultraphosphates sont obtenus.

Nous avons signalé dans le chapitre 1 l'existence d'une forme orthorhombique de YP_5O_{14} (groupe d'espace Pnma). Le spectre IR de cette forme orthorhombique a été enregistré par Aicha Mbarek [1]. Son allure est très proche de celle de la forme monoclinique que nous avons obtenue mais une analyse fine des bandes de vibration permet de révéler l'existence de bandes de faible intensité vers 800-820 cm^{-1} caractéristiques de la forme orthorhombique. Des modifications sont aussi notées pour les autres groupements caractéristiques. Cette forme orthorhombique semble donc absente de nos synthèses. Nous pouvons confirmer l'unicité de la forme monoclinique de l'ultraphosphate d'yttrium.

Les spectres IR des échantillons dopés possèdent tous la même allure que celles représentées sur la figure 17. Ces spectres sont la preuve de la bonne incorporation des ions actifs sur les sites de l'yttrium trivalent.

III.2.2. Étude de la matrice GdPO_4 non dopée et dopée

Les spectres infrarouges des composés NW80 et NP80 sont présentés sur la figure 18. Les bandes de vibration des groupements P-O caractéristiques des monophosphates sont observées. Le chauffage à 750°C n'a aucune influence sur la position de ces bandes de vibration comme le montre la figure 19. Il est important de constater que les bandes de vibrations liées aux molécules d'eau sont toujours présentes pour les échantillons recuits à 750°C . A ce stade, bien que l'eau soit considérée comme zéolitique, nous ne pouvons pas conclure sur sa présence réelle pour les échantillons obtenus à 750°C . Il est possible que les molécules d'eau soient éliminées de leurs cavités de telle sorte que des phosphates anhydres soient obtenus à 750°C tout en maintenant en place le réseau cristallin hexagonal. Par la suite, les échantillons pourraient re-capter de l'eau au refroidissement. Seule une étude en spectroscopie IR suivie en température permettrait de conclure sur cette question. Toutefois, ces résultats de spectroscopie IR sont en bon accord avec les diffractogrammes de rayons X enregistrés pour ces échantillons et pour lesquels nous avons montré que la structure hexagonale de type rhabdophane était conservée lors de la calcination à 750°C .

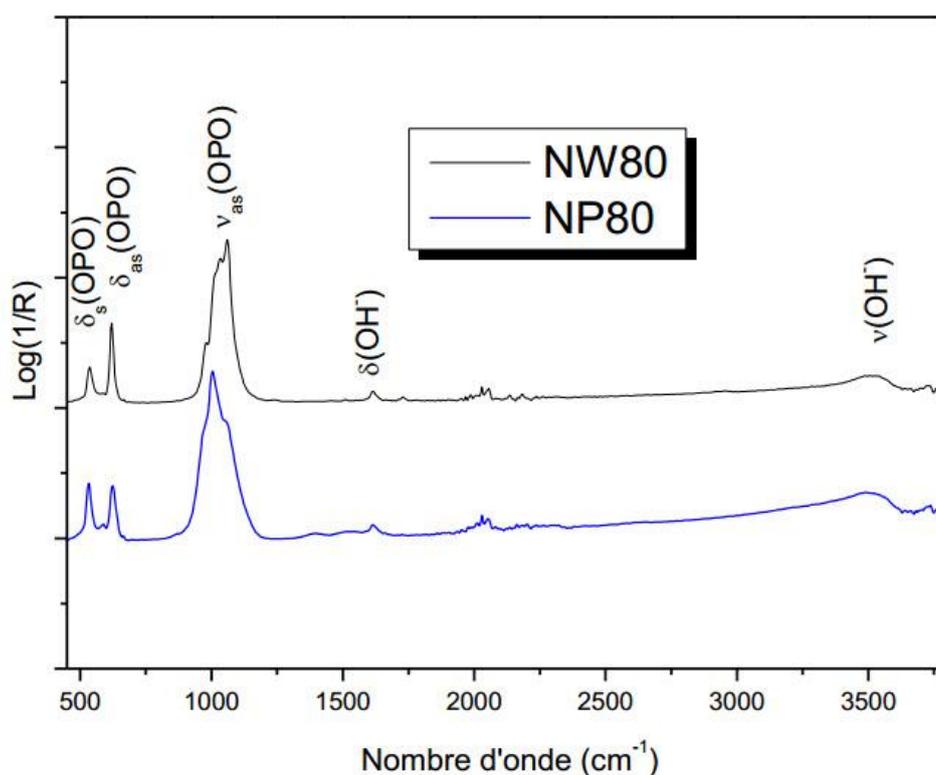


Figure 18. Spectres infrarouges des matrices $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}$ NW80 et NP80 séchés à 80°C

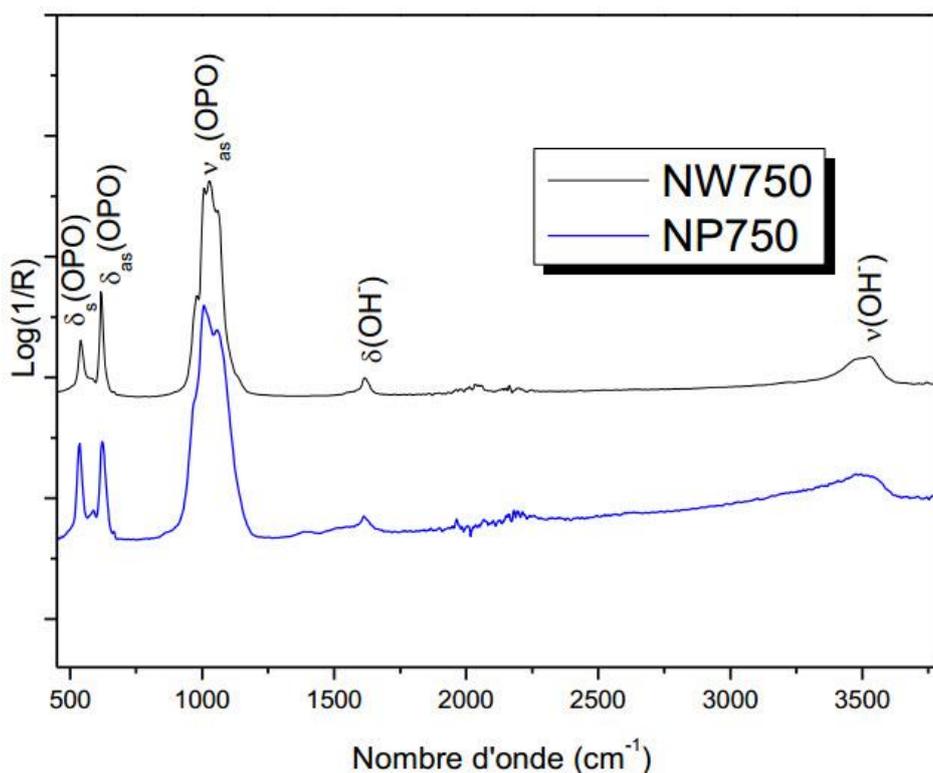


Figure 19. Spectres infrarouges des matrices GdPO₄:5%Eu NW750 et NP750 traitées thermiquement à 750°C

La bande de vibration située au voisinage de 1064 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations d'élongation antisymétriques $\nu_{as}(P-O)$ des groupements PO₄³⁻. Un léger épaulement vers 980 cm⁻¹ est attribué aux vibrations d'élongation symétriques $\nu_s(P-O)$. Les bandes de vibration situées à 536 cm⁻¹ et 620 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation symétriques $\delta_s(O-P-O)$ et antisymétriques $\delta_{as}(O-P-O)$ [17]. La présence des groupements OH est mise en évidence par l'existence des bandes de vibration d'élongation symétriques et antisymétriques situées entre 3360 et 3630 cm⁻¹ et des vibrations de déformation localisées aux environs de 1616 cm⁻¹ (tableau 10).

Tableau 10. Attribution des bandes d'absorption infrarouges pour la matrice GdPO₄ : Eu³⁺

	GdPO ₄	GdPO ₄ [18]
Attributions	Fréquences (cm ⁻¹)	
$\nu_s(\text{O-H})$	3360-3630	2700-3600
$\nu_{as}(\text{O-H})$		
$\delta(\text{H-O-H})$	1616	1620
$\nu_{as}(\text{P-O}), \text{PO}_4^{3-}$	1064	1070
$\delta_{as}(\text{O-P-O})$	620	630
$\delta_s(\text{O-P-O})$	536	520

La matrice GdPO₄ de structure hexagonale est constituée par un tétraèdre PO₄ et un polyèdre GdO₈ reliés entre eux pour former des chaînes de PO₄ et GdO₈. Les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons P-O-Gd et laissent un espace vacant, de diamètre minimal de 3,4 Å, pouvant recevoir les molécules d'eau [19].

Une étude plus détaillée des spectres infrarouges permet de mettre en évidence des différences entre les spectres enregistrés pour les deux pH de synthèse à savoir 1,6 et 12. Ce paramètre joue sur l'intensité des bandes de vibration des liaisons O-P-O et sur la forme de ces bandes de vibration. Rappelons que pour ces deux matrices les diffractogrammes X étaient similaires (figure 7).

Les spectres infrarouges associés aux échantillons recuits à 1000°C sont présentés à la figure 20.

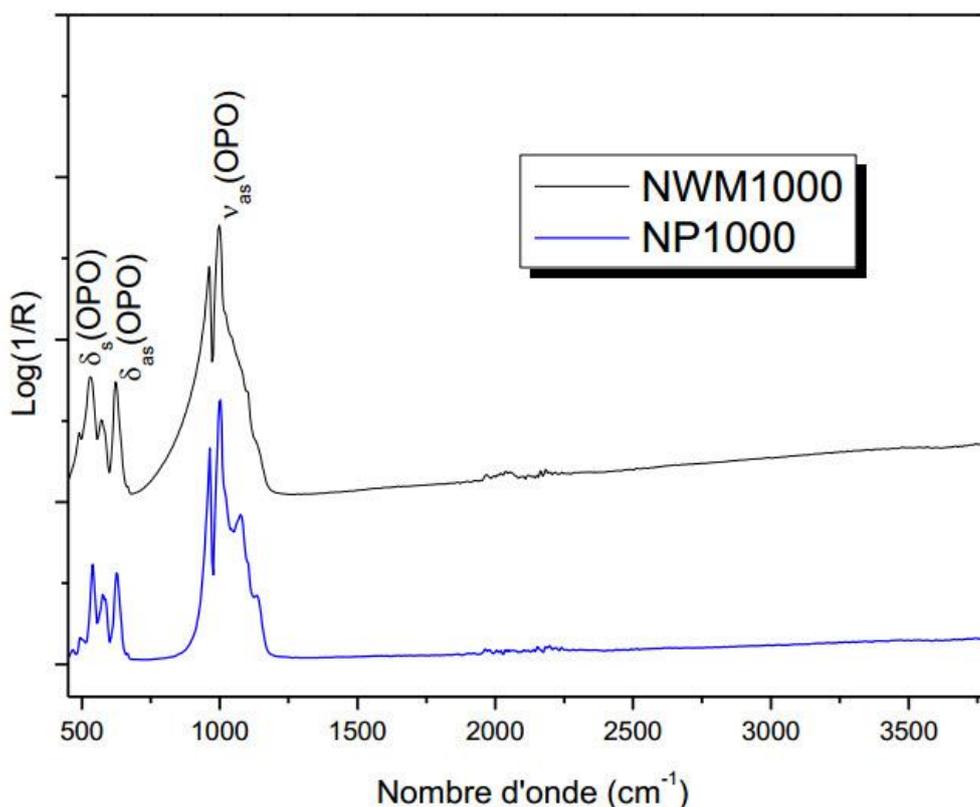


Figure 20. Spectres infrarouges des matrices GdPO₄:5%Eu NWM1000 et NP1000 traitées thermiquement à 1000°C

Nous remarquons d'une part la disparition des bandes attribuées aux vibrations O-H ce qui indique l'évaporation complète des molécules d'eau et ensuite la destruction des chaînes formant la structure hexagonale. Cette transformation structure hexagonale rhabdophane – structure monoclinique monazite n'est donc pas réversible lors du refroidissement. La bande attribuée à la vibration d'élongation des groupements PO₄³⁻ située vers 1064 cm⁻¹ s'est dédoublée après le chauffage à 1000°C.

D'autre part, nous avons constaté l'apparition d'une nouvelle bande à 574 cm⁻¹, cette bande est caractéristique de la structure monoclinique de l'orthophosphate GdPO₄.

Pour les matrices GdPO₄:Eu³⁺ synthétisées à pH 1,6 et à pH 12, les résultats issus des spectres infrarouges corroborent les conclusions issues des diffractogrammes de rayons X.

Nous avons poursuivi cette étude par l'enregistrement des spectres infrarouges des composés tridopés, GdPO₄:35%Yb, 1%Er, 1,5%Tm, traités thermiquement à 750°C (3NW750 et 3ND750) et 1000°C (3NR1000 et 3NDM1000). Les spectres IR sont représentés sur les figures 21 et 22. On observe des spectres IR comparables à ceux enregistrés et présentés précédemment pour les matrices GdPO₄ dopées Eu³⁺.

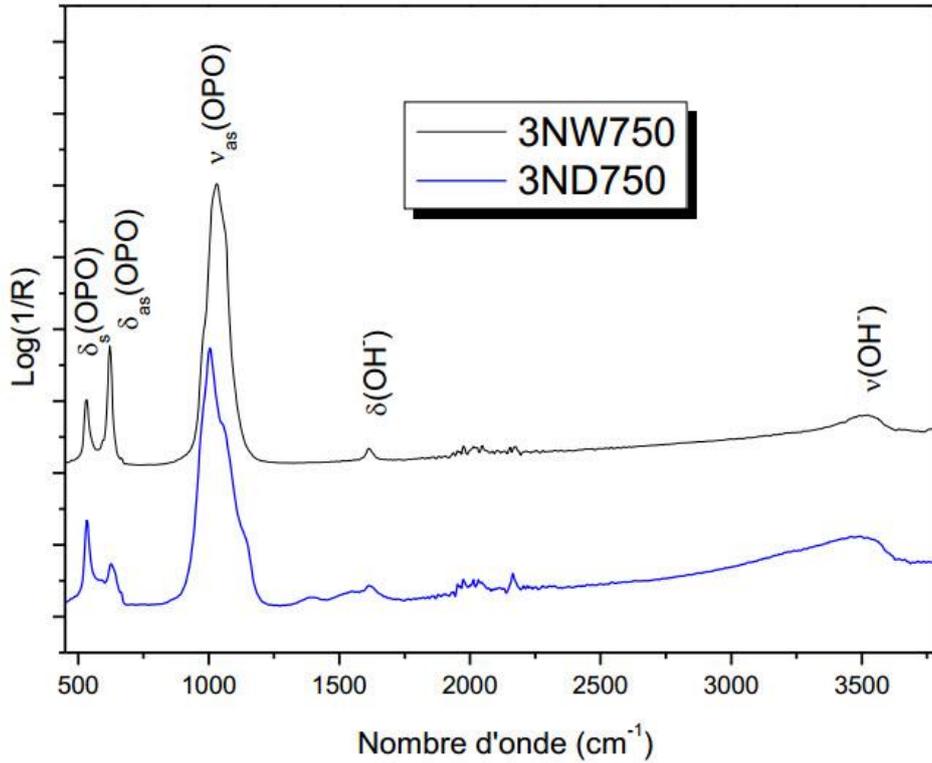


Figure 21. Spectres infrarouges des matrices GdPO₄: 35%Yb, 1%Er, 1,5%Tm 3NW750 et 3ND750 traitées thermiquement à 750°C

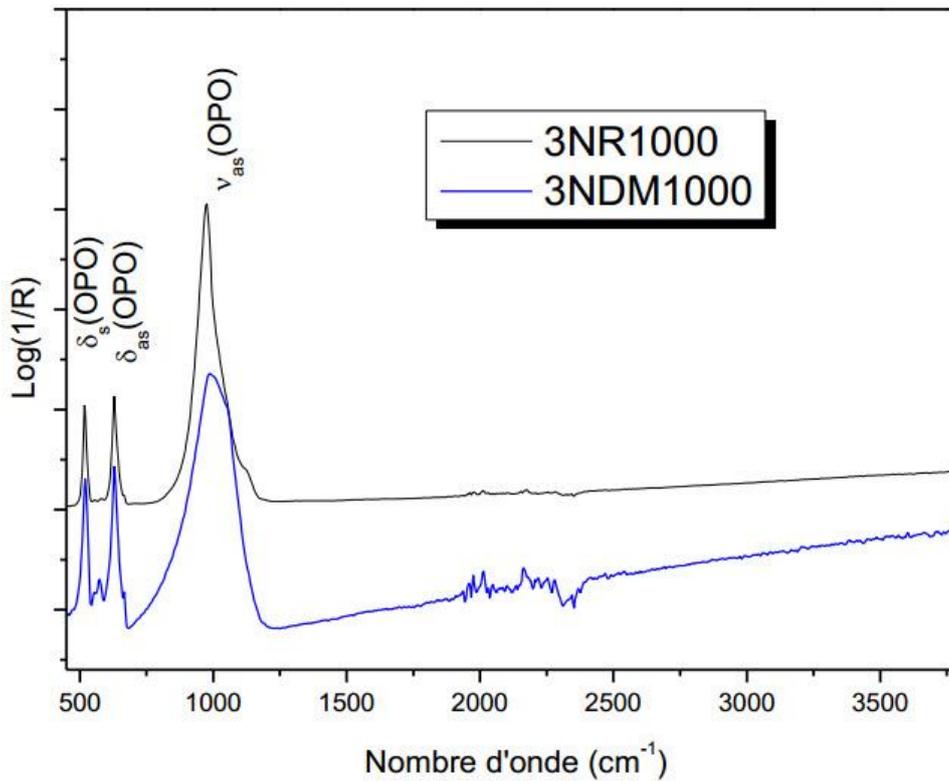


Figure 22. Spectres infrarouges des matrices GdPO₄: 35%Yb, 1%Er, 1,5%Tm 3NR1000 et 3NDM1000 traitées thermiquement à 1000°C

Les bandes de vibration O-H sont identifiées sur les spectres IR des deux composés 3NW750 et 3ND750 qui présentent une structure hexagonale (résultats mis en évidence par l'enregistrement des diffractogrammes de rayons X (figures 12 et 13) tandis qu'elles sont absentes dans le cas des deux composés 3NR1000 et 3NDM1000 après chauffage à 1000°C. Ce résultat explique les changements structuraux observés en diffraction des rayons X (paragraphe III.1.3). Nous avons montré que la matrice GdPO₄ tridopée élaborée à pH = 1,6 traitée thermiquement à 1000°C cristallise dans le système quadratique alors que la matrice dopée à l'ion Eu³⁺ soumise au même traitement thermique cristallise dans le système monoclinique. Les différences observées entre les spectres IR des Figures 20 et 22 sont à relier à ces modifications structurales. Si l'on compare les spectres IR des échantillons 3NR1000 et 3NDM1000 on note également des différences que nous pouvons là encore mettre en relation avec les résultats obtenus par diffraction des RX où nous avons mis en évidence la présence d'un mélange biphasé xénotime-monazite pour l'échantillon 3NDM1000. Ici aussi, les résultats en spectroscopie IR corroborent parfaitement les résultats issus de la diffraction des rayons X.

III.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon.

Le principe du MEB est de bombarder la surface de l'échantillon à observer par un faisceau d'électrons produit en appliquant une haute tension à un filament chaud de tungstène, et en accélérant les électrons émis par un champ électrique élevé (10-50 kV). L'utilisation du faisceau d'électrons nécessite que l'échantillon soit placé dans une chambre à vide pour l'observation. Les images des électrons qui sont réfléchis et ceux qui sont arrachés à la surface de l'échantillon sont ensuite numérisés lors du balayage.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés au pôle technologique CASIMIR d'Aubière sur un microscope ZEISS SUPRA 55VP FEG (source à effet de champ type Shottky) à pression variable avec détecteurs SE, In lens, VPSE, et 4QBSD.

L'ensemble des échantillons est déposé sur la surface d'un film adhésif de carbone puis observé sous vide en mode HV (High Vacuum) avec une HT de 3 kV. Au préalable, les échantillons sont également métallisés à l'or afin de rendre leur surface conductrice.

III.3.1. Étude des matrices $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopées et dopées

Les clichés MEB des deux composés $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ non dopé et dopé 35% Yb, 1% Er, 1,5% Tm, synthétisés par voie solide, sont représentés sur la figure 23. Rappelons que la matrice ultraphosphate non dopée présente une structure monoclinique. Elle cristallise sous la forme de plaques collées les unes aux autres formant des blocs compacts (figure 23 a). Après incorporation des ions de terres rares (figure 23 b) une morphologie en forme de plaques est toujours observée, toutefois l'organisation semble beaucoup plus hétérogène, les « blocs » sont très désorganisés. Il est important de rappeler que la DRX et la spectroscopie IR n'ont pas montré de différences entre ces deux matrices.

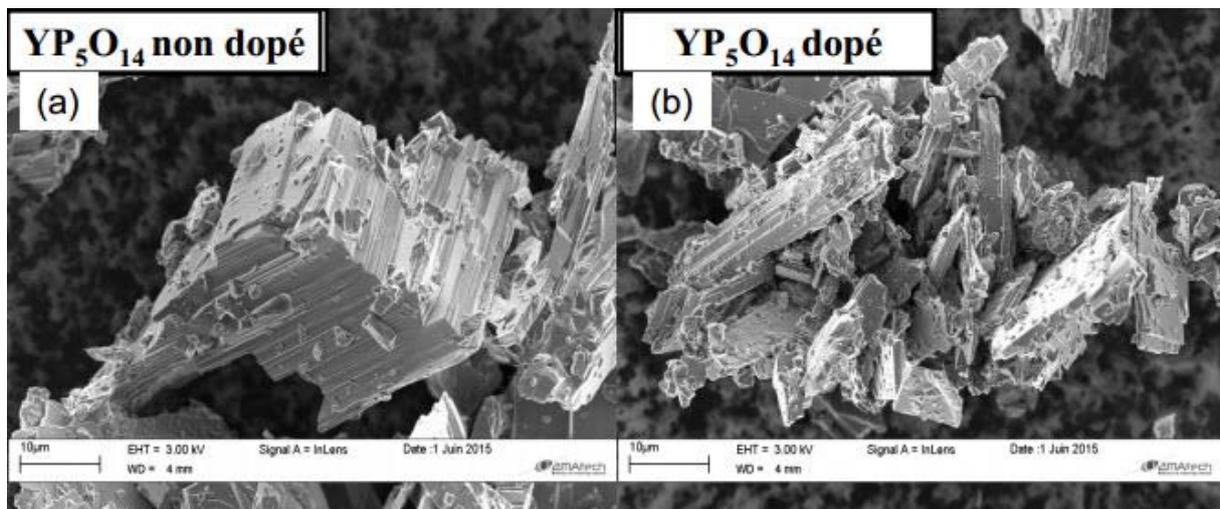


Figure 23. Images MEB de la matrice $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ a) non dopée et b) dopée par des ions de terres rares

III.3.2. Étude des matrices GdPO₄ non dopées, dopées Eu³⁺ et tridopées Yb³⁺, Er³⁺ et Tm³⁺

La figure 24 présente les images MEB correspondantes à la matrice GdPO₄: 5%Eu³⁺ préparée par voie solvothermale à pH 1,6 et 12 et traitée thermiquement à 750°C et 1000°C. Ces images montrent qu'en ajustant la valeur du pH, il est possible d'obtenir des morphologies très différentes.

Les clichés MEB des échantillons traités à 750°C permettent d'identifier clairement une morphologie caractéristique de nanofils pour la matrice élaborée à pH acide (1,6) et des nanoparticules pour la matrice synthétisée à pH basique (12). Après traitement thermique à 1000°C, l'échantillon synthétisé à pH = 1,6 change de morphologie, les nanofils ont disparu et laissent place à des particules de tailles variables allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Les matrices synthétisées à pH = 12 et traitées thermiquement à 750°C se caractérisent par une morphologie constituée de nanoparticules comme le montre les clichés MEB de la figure 24 (NP750). Après traitement thermique à 1000°C les « nanodisques » s'agglomèrent et donnent naissance à des disques circulaires de plus grande taille.

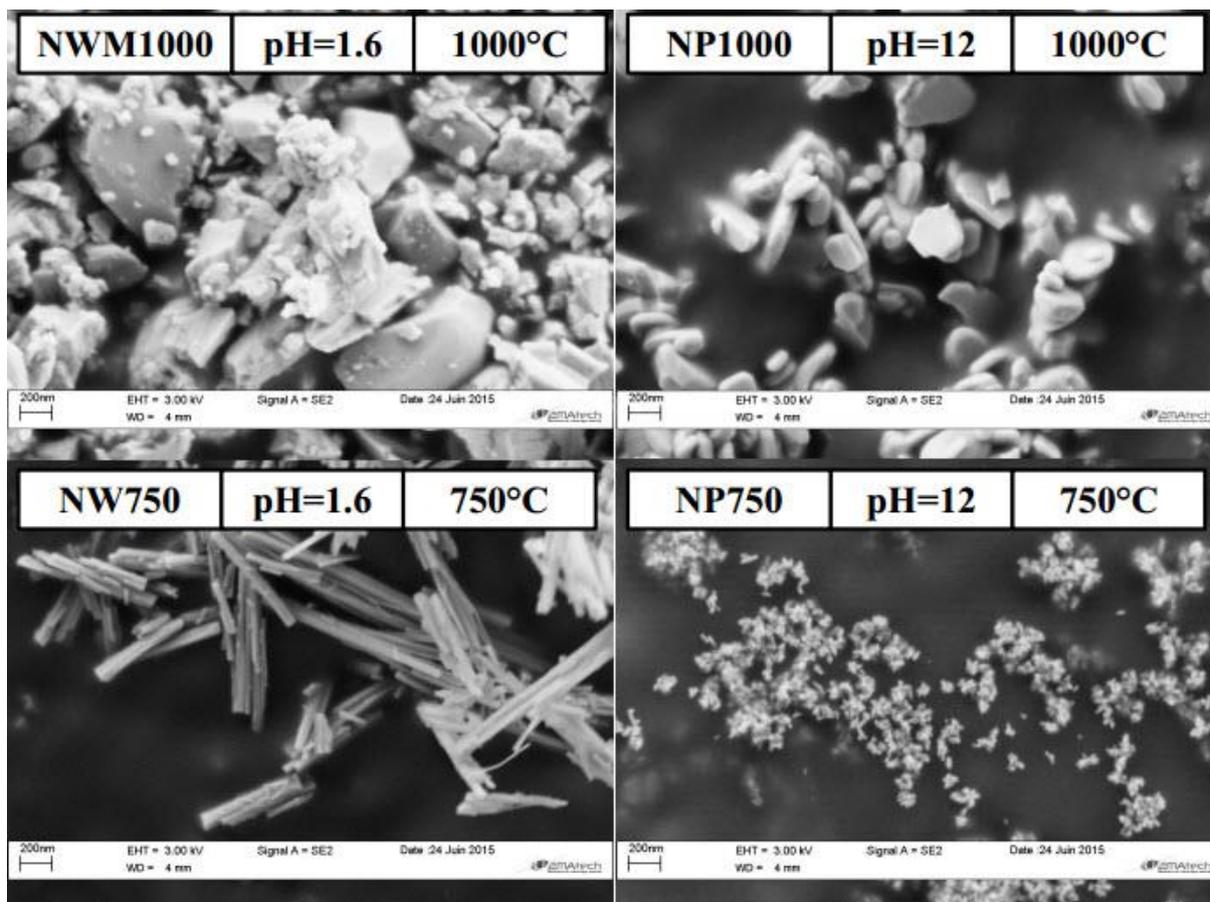


Figure 24. Image MEB des matrices $GdPO_4:5\%Eu$ élaborées à $pH = 1,6$ (NW750 et NWM1000) et à $pH = 12$ (NP750 et NP1000) et traitées thermiquement à $750^\circ C$ et $1000^\circ C$

Ces différences de morphologies obtenues en jouant sur le pH de synthèse et sur la température de traitement thermique permettent d'expliquer les différences observées en diffraction des rayons X (orientations préférentielles des plans de diffraction et changement structural avec la température de traitement thermique) et spectroscopie infrarouge (variation des intensités des bandes de vibration) entre nos échantillons.

Des clichés MEB ont également été enregistrés pour les matrices $GdPO_4$ tridopées Yb/Er/Tm. Les clichés MEB enregistrés sont présentés sur la figure 25. On observe comme pour la matrice dopée à l'ion Eu^{3+} une morphologie sous forme de nanofils pour la matrice élaborée à $pH 1,6$ et traitée thermiquement à $750^\circ C$ et des disques de diamètre nanométrique pour la même matrice synthétisée à $pH 12$.

Après traitement thermique à $1000^\circ C$ le comportement est différent de celui décrit pour la matrice $GdPO_4 : Eu^{3+}$. Pour la matrice obtenue à $pH = 1,6$, les nanofils se transforment en bâtonnets (de diamètre plus grand que les nanofils). Cette évolution morphologique

observée pour l'échantillon synthétisé à pH = 1,6 est également à mettre en relation avec le passage d'une structure hexagonale pour 3NW750 à une structure quadratique pour le composé 3NR1000.

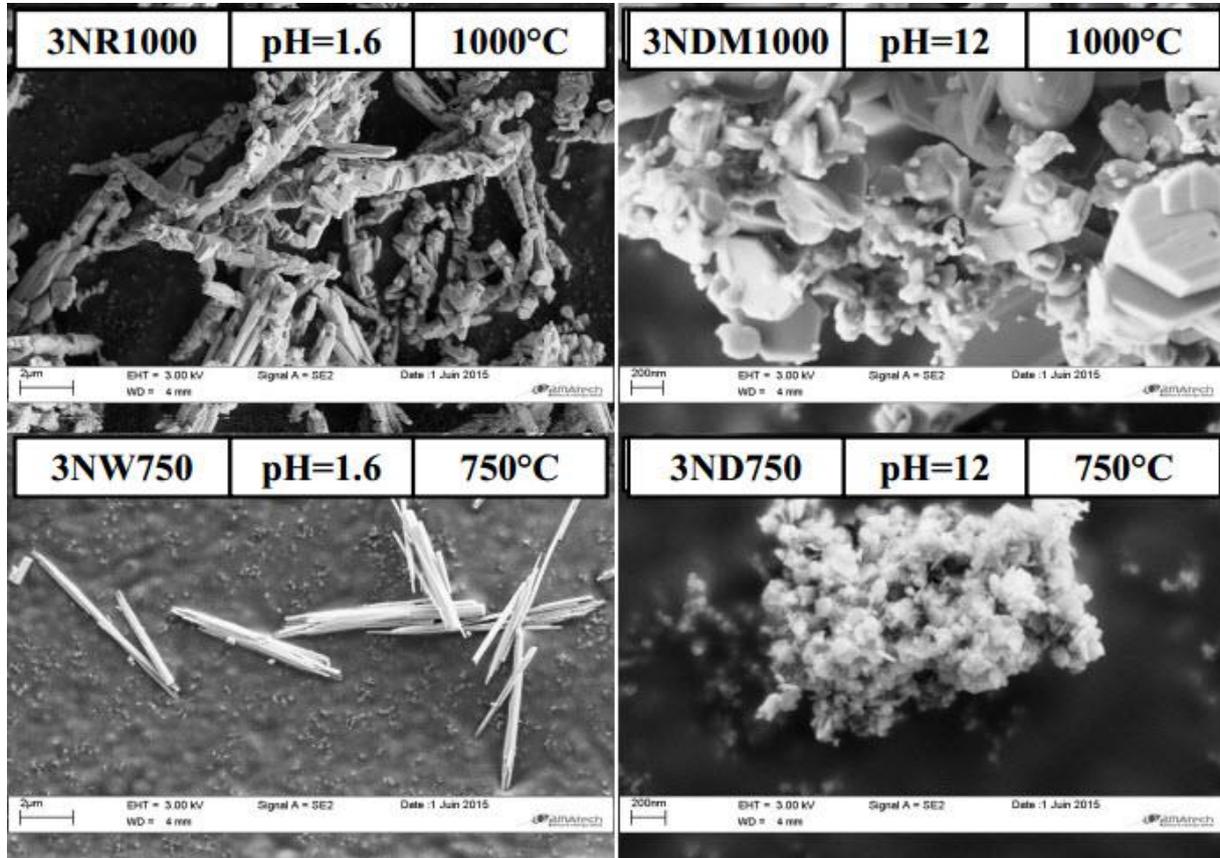


Figure 25. Images MEB des matrices $GdPO_4:35\%Yb, 1\%Er, 1.5\%Tm$ traitées thermiquement à $750^\circ C$ et $1000^\circ C$.

Dans le cas du composé élaboré en milieu basique (pH de 12), après traitement thermique à $1000^\circ C$, des nanodisques de taille plus importante qu'à pH 1,6 sont observés. On observe également sur le cliché de l'échantillon 3NDM1000 (figure 25) la présence de particules sphériques de petites tailles. L'observation à $1000^\circ C$ de deux morphologies distinctes pour cette matrice synthétisée à pH = 12 corrobore la présence d'un mélange biphasé observée sur les diffractogrammes de rayons X (figure 15).

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes de synthèse retenues pour les matrices phosphates étudiées. L'ultraphosphate $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ (non dopé et tridopé Yb/Er/Tm) a été élaboré par voie solide et l'orthophosphate de gadolinium GdPO_4 dopé par l'ion europium trivalent et tridopé Yb/Er/Tm a été synthétisé par voie solvothermale. La stabilité des phases cristallines pour les échantillons purs et dopés a été certifiée par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge. L'évolution de la morphologie a été contrôlée par microscopie électronique à balayage. L'influence du pH sur la morphologie des poudres d'orthophosphates GdPO_4 élaborées par voie solvothermale a clairement été mise en évidence avec l'obtention de nanofils à pH acide et de « nanodisques » à pH basique. De même l'évolution de ces morphologies avec la température a été démontrée. Nous avons également pu mettre en évidence l'influence des dopants Eu^{3+} ou $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ sur la morphologie de la matrice GdPO_4 .

Références

- [1] Aïcha Mbarek, thèse de Doctorat d'Université Blaise Pascal, France.
- [2] C. R. Demazeau, Acad. Sci. Paris, T, 2. IIc (1999) 685.
- [3] P. E. Werner. *Chemica Scripta*, 26(a) (1986) 57.
- [4] R.A. Young et D.B. Wiles, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982) 430.
- [5] W. H. Bragg, *Nature*, 78. 271(1908) 293.
- [6] R.J. Hill et R.X. Fisher, *J. Appl. Cryst.* 23 (1990) 462.
- [7] R.A. Young, E. Prince, R.A. Sparks, *J. Appl. Cryst.* 15 (1982) 357.
- [8] H.M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65.
- [9] A. Mbarek, M. Graia, G. Chadeyron, D. Zambon, J. Bouaziz, M. Fourati, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 509.
- [10] Y. X. Ni, J. M. Hughes, A. N. Mariano, *Amer. Miner.* 80 (1995) 21.
- [11] M. N. Luwang, R.S. Ningthoujan, S.K. Srivastava et R.K. Vatsa, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 2759.
- [12] Y. Hikichi, T. Sasaki, K. Murayama, T. Nomura, M. Miyamoto, *J. Amer. Ceram. Soc.* 72 (2005) 1073.
- [13] J. R. Rustad, *Amer. Miner.* 97 (2012) 761.
- [14] I. A. Bondar, A. I. Domanski et al. *Russian J. Inorg. Chem.* 21 (1976) 1126.
- [15] K. Meyer, *J. Non-Cryst. Solids*, 209 (1997) 227.
- [16] D. K. Agrawal, W. B. White, *Mat. Res. Bull.* 20 (1985) 697.
- [17] V. Koleva, E. Zhecheva et R. Stoyanova, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 950.
- [18] A. Garrido Hernández, D. Boyer, A. Potdevin, G. Chadeyron, A. García Murillo, F. de J. Carrillo Romo, R. Mahiou, *Phys. Stat. Sol. (a)* 211 (2014) 498.
- [19] H. Assaouidi, A. Ennaciri, A. Rulmont et M. Harcharras, *Phase Transit.* 72 (2000) 1.

Chapitre III

Etude optique des matrices nanostructurées

$\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$

Sommaire

I. Introduction.....	97
II. Etude optique de la matrice $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$	97
II.1. Partie expérimentale	97
II.1.1 Dispositif expérimental avec la lampe à Xénon.....	97
II.1.2. Mesure des déclin de fluorescence	97
II.2. Spectres d'émission des composés $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$	99
II.3. Spectres d'excitation des composés $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$	102
II.4. Déclin de la fluorescence	104
III. Analyse des spectres d'émission par la théorie de Judd-Ofelt	106
III.1. Définition	106
III.2. Application de la théorie de Judd-Ofelt aux matrices $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$	109
III.2.1. Etude de l'environnement de l'ion Eu^{3+} : calcul du rapport A_{21}	109
III.2.2. Etude de l'environnement de l'ion Eu^{3+} par le calcul des paramètres de Judd-Ofelt.....	111
III.2.3. Calcul des rapports de branchement et de la durée de vie radiative du niveau émetteur $^5\text{D}_0$	113
IV. Conclusion	116
Références	117

I. Introduction

Comme nous l'avons mentionné au chapitre 1 de ce mémoire, les propriétés optiques des matrices luminescentes sont fortement dépendantes du protocole de synthèse et de la morphologie des poudres qui en découle. Nous avons illustré ce phénomène en travaillant sur la matrice $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ élaborés par voie solvothermale à pH basique et acide. Aussi dans ce chapitre, la luminescence de l'ion Eu^{3+} dans ces matrices orthophosphates traitées thermiquement à 750°C et 1000°C est présentée ainsi que les résultats issus de la théorie de Judd-Ofelt qui donnent des informations sur l'environnement de l'ion Eu^{3+} .

II. Etude optique de la matrice $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$

II.1. Partie expérimentale

II.1.1 Dispositif expérimental avec la lampe à Xénon

La source excitatrice est une lampe à xénon de 450W dont on sélectionne la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur TRIAX 180 Jobin-Yvon/Horiba équipé de deux réseaux 600 tr/mm et 1400 tr/mm. La fluorescence émise par l'échantillon est focalisée sur un faisceau de fibres optiques relié à un monochromateur TRIAX 550 Jobin-Yvon/Horiba équipé de trois réseaux (600 tr/mm, 1200 tr/mm et 2400 tr/mm) puis analysée aussi bien par un photomultiplicateur R928 Hamamatsu que par une caméra CCD SYMPHONY 1024x256 pixels refroidie à l'azote liquide. L'ensemble du dispositif est donc adapté pour l'excitation entre 200 et 800 nm et pour la détection en émission entre 250 et 1000 nm. La résolution spectrale en excitation est de l'ordre de 0,1 nm et elle est de 0,01 nm en émission.

II.1.2. Mesure des déclins de fluorescence

Il s'agit d'enregistrer la courbe donnant la variation de l'intensité de fluorescence en fonction du temps. Les déclins de fluorescence sont enregistrés en utilisant comme source excitatrice un laser à colorant pulsé (Continuum ND60) pompé par un laser doublé YAG: Nd^{3+} (Continuum Surelite I-SL10 délivrant des impulsions infrarouges à $1,06\ \mu\text{m}$ d'une durée de 7 ns avec une énergie de 400 mJ (pulse 10 ns, largeur de bande $0,1\ \text{cm}^{-1}$, taux de répétition de 10 Hz) (figure 1). Un cristal de KDP permet de doubler la fréquence en sortie du laser IR pour obtenir un faisceau vert centré sur 532 nm avec une énergie de 180 mJ, qui est utilisé pour pomper le laser à colorants accordable. Un mélange de Rhodamines 610 et 640 utilisé comme colorants permet d'obtenir une énergie jusqu'à $100\ \mu\text{J}$ dans la région UV choisie pour

les excitations en doublage de fréquence. Un nouveau cristal de KDP doubleur de fréquence est positionné en sortie du laser à colorants afin de générer la longueur d'onde permettant d'exciter les ions Gd^{3+} de la matrice $GdPO_4 : Eu^{3+}$.

Le rayonnement en sortie du cristal KDP est ensuite isolé spatialement du faisceau laser fondamental par deux prismes de Pellin-Broca associés avec un diaphragme en forme d'iris. De plus, un jeu de filtres passe-bandes adéquats dans l'UV a été utilisé pour éliminer les rayonnements parasites émanant du laser. La fluorescence de Eu^{3+} a été analysée à angle droit par rapport à l'excitation grâce à un monochromateur Jobin-Yvon HR 1000 (longueur focale 1 m, réseau 1200 traits. mm^{-1} , dispersion inverse de 8 $\text{\AA}.mm^{-1}$).

Les photons sont détectés par la photocathode d'un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu R1104. Le signal fourni par le photomultiplicateur est transmis à un oscilloscope numérique LECROY de type 9310 A qui permet de mesurer des déclinés sur une gamme de temps allant de 0,1 μs à 1s. Cet appareil permet également de réaliser une acquisition sur un grand nombre de pulsations 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 8 que nous avons également utilisé pour les spectres d'émission et d'excitation.

Le schéma du dispositif expérimental correspondant est représenté sur la figure 2.



Figure 1. Laser à colorant pompé par un laser YAG : Nd^{3+} à impulsions.

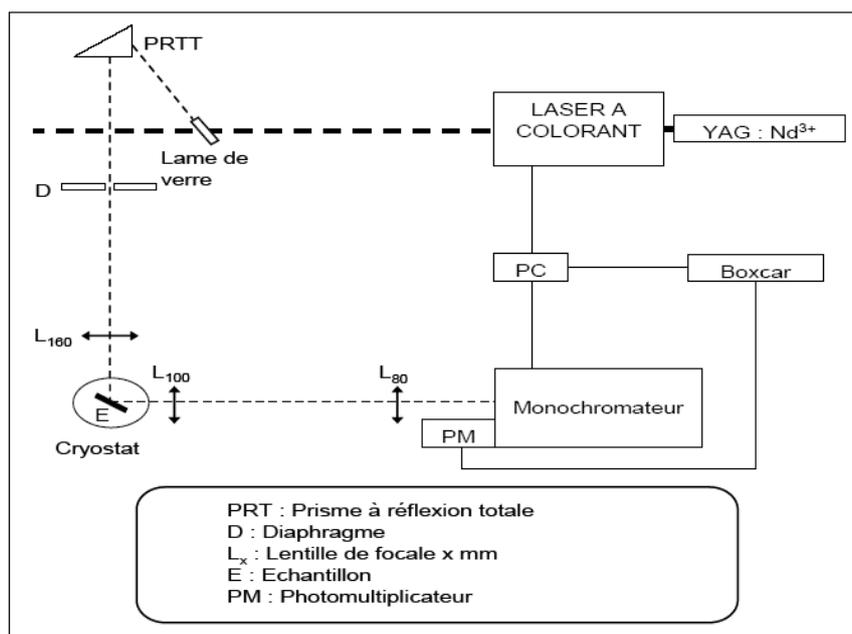


Figure 2. Schéma de montage utilisé pour les mesures de fluorescence avec le laser à colorant.

II.2. Spectres d'émission des composés $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$

Les spectres d'émission ont été enregistrés à température ambiante (300K) dans le domaine 550-720 nm après une excitation à 394 nm (transition d'absorption ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) pour les nanoparticules de $\text{GdPO}_4:5\% \text{Eu}$ obtenues à pH=12 et pour les nanofils de $\text{GdPO}_4:5\% \text{Eu}$ obtenus à pH=1,6 traités thermiquement à 750°C et notés respectivement NP750 et NW750. Ils sont présentés sur la figure 3. Les spectres d'émission de ces luminophores possèdent la même allure, quelle que soit la morphologie des particules à savoir : nanoparticules ou nanofils. Ils présentent les raies d'émission correspondantes aux transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J=0-4) de l'ion Eu^{3+} dans la matrice GdPO_4 .

En effet, nous observons les transitions électroniques ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ avec un maximum d'intensité situé au voisinage de 572 nm ($I_{\text{max}}: 572\text{nm}$), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($I_{\text{max}}: 584\text{ nm}$), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ($I_{\text{max}}: 611\text{ nm}$), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ ($I_{\text{max}}: 645\text{ nm}$) et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ ($I_{\text{max}}: 685\text{ nm}$) caractéristiques de l'ion Eu^{3+} .

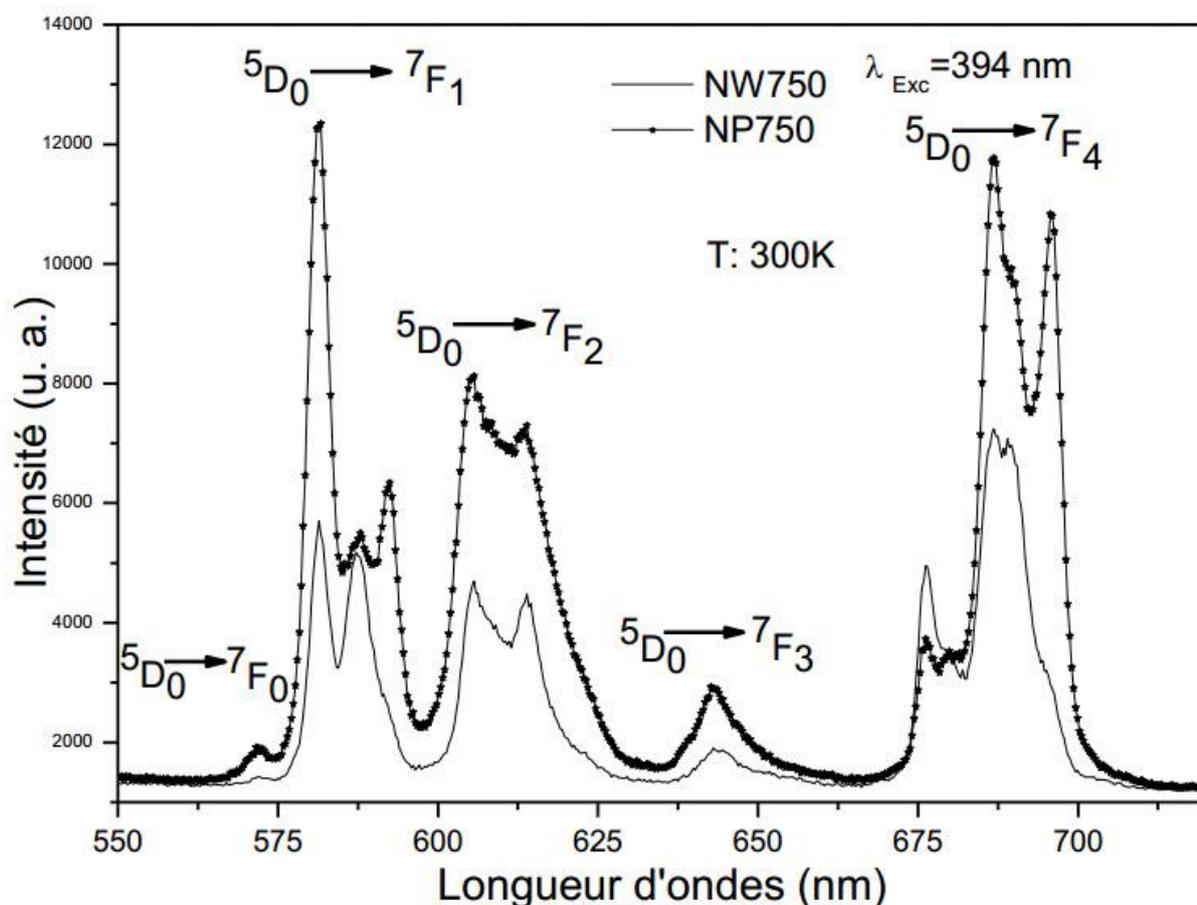


Figure 3. Spectres d'émission du luminophore $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ NP750 et NW750 traités thermiquement à 750°C .

Bien que les spectres d'émission soient comparables, on remarque que la morphologie des poudres influence l'intensité d'émission qui est plus importante pour les nanoparticules que pour les nanofils. Une étude plus détaillée de ces spectres met également en évidence des différences au niveau des rapports d'intensités entre les transitions et également au niveau des composantes d'une même transition.

Les poudres de $\text{GdPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ synthétisées à pH acide et basique et traitées thermiquement à 750°C présentent la même structure cristallographique, toutefois nous avons montré précédemment (chapitre 2) que la forme et la taille des particules des matrices NP750 et NW750 étaient très différentes. Ces différences ont une incidence sur l'environnement de l'ion terre rare ce qui explique les différences observées sur les spectres d'émission comme cela a déjà été observé par plusieurs auteurs [1, 2].

Après traitement thermique à 1000°C, la structure cristallographique de la matrice $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}$ est modifiée, et cela quel que soit le pH de synthèse. En effet nous avons montré au chapitre 2 que l'on passe d'une structure hexagonale à 750°C à une structure monoclinique à 1000°C. Ce résultat implique au niveau des spectres d'émission (figure 4) des modifications au niveau du nombre de pics et du rapport d'intensité entre les transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$).

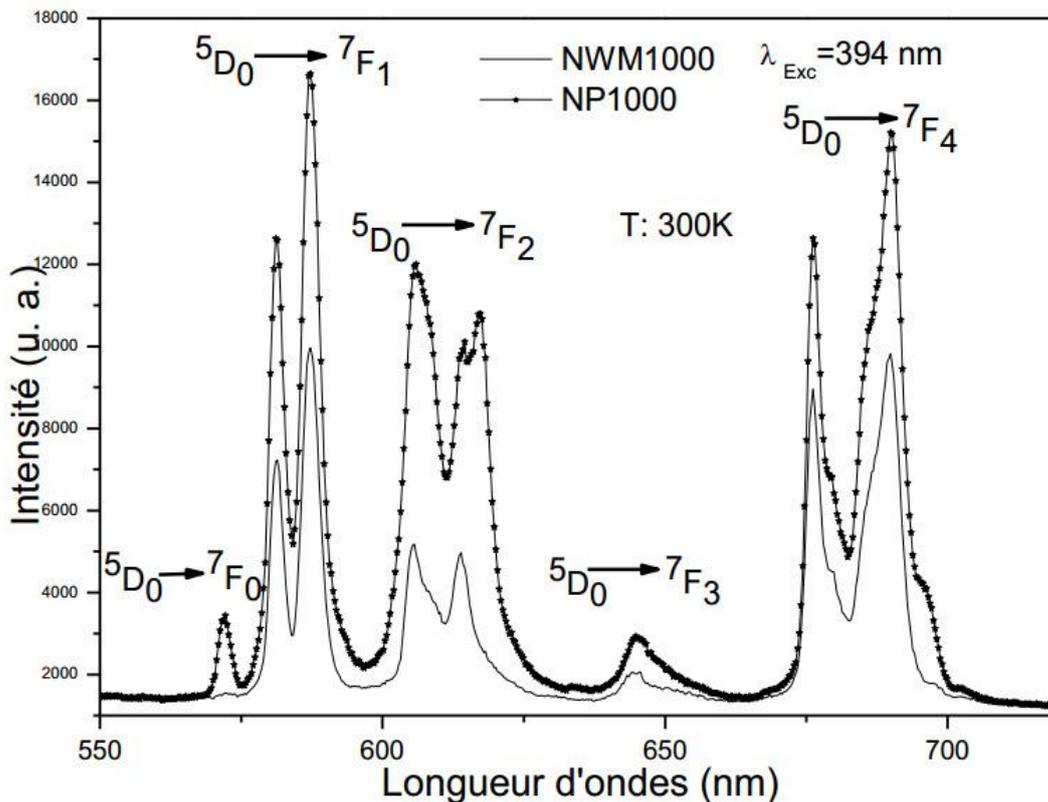


Figure 4. Spectres d'émission des matrices $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ traitées thermiquement à 1000°C (NP1000 et NWM1000)

Ces différences sont notamment visibles sur les transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ et ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$. Outre ce changement structural, le passage de 750 à 1000°C conduit à un frittage des poudres qui conservent la même morphologie « nanodisques » pour les matrices synthétisées à pH=12 alors que pour les matrices obtenues à pH=1,6 la morphologie nanofils n'existe plus. Pour ce pH de synthèse et cette température de 1000°C, on a observé sur les clichés MEB des particules de forme très hétérogènes et de taille de plusieurs centaines de nanomètres. A 1000°C ce sont encore les matrices élaborées à pH= 12 qui présentent les performances les plus intéressantes sous excitation à 394 nm.

L'étude des spectres d'émission des matrices $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}$ montre clairement l'influence de la morphologie des poudres sur les propriétés d'émission de lumière, cette dernière modifie l'environnement des ions Eu^{3+} . Les performances les plus intéressantes sont enregistrées pour la matrice $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}$ synthétisée à pH basique et traité thermiquement à 1000°C .

II.3. Spectres d'excitation des composés $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$

Les spectres d'excitation de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans les matrices $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$; NW750, NP750 et NP1000, NWM1000 sont présentés respectivement sur les figures 5 et 6. Ces spectres d'excitation ont été enregistrés à 300K en monitorant la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ située à 690 nm.

Ces spectres présentent une bande large centrée à 263 nm. Cette bande est attribuée à la bande de transfert de charge (BTC) résultant du transfert d'électrons de l'orbitale (2p) du ligand O^{2-} vers les états vides de la configuration $4f^6$ de l'ion Eu^{3+} (transition $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$).

Comparativement au matériau massif [3], la position de la BTC dans les échantillons étudiés (NP750, NW750, NP1000 et NWM1000) est décalée vers les plus grandes longueurs d'onde, ce qui peut être attribué à des distances entre les ions europium et oxygène (Eu-O) plus courtes dans ces matrices que dans le matériau massif.

Cette BTC présente de plus une intensité plus importante pour les matrices de structure monoclinique (NP1000 et NWM1000). Ce résultat semble montrer que pour ces matrices la probabilité de transfert de charge entre O^{2-} et Eu^{3+} est favorisée. Ceci peut être dû à la diminution de la distance entre les ions O^{2-} et Eu^{3+} .

Les transitions situées à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm (figures 5 et 6) sont attribuées aux transitions intrinsèques f-f de l'ion Eu^{3+} dans sa configuration $4f^6$. Elles correspondent aux transitions électroniques $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_j$ à 334 nm, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ à 359 nm, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2, ^5\text{L}_7$ à 379 nm, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ à 393 nm, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ à 416 nm, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ à 462 nm et $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ à 486 nm.

Le pic situé à 272 nm n'est pas associé aux transitions caractéristiques de l'ion Eu^{3+} . Il est lié à la transition $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{7/2}$ des ions Gd^{3+} . D'autres bandes correspondant aux transitions $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ et $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_{5/2}$ de l'ion Gd^{3+} ont été identifiées à 316 nm et 307 nm respectivement.

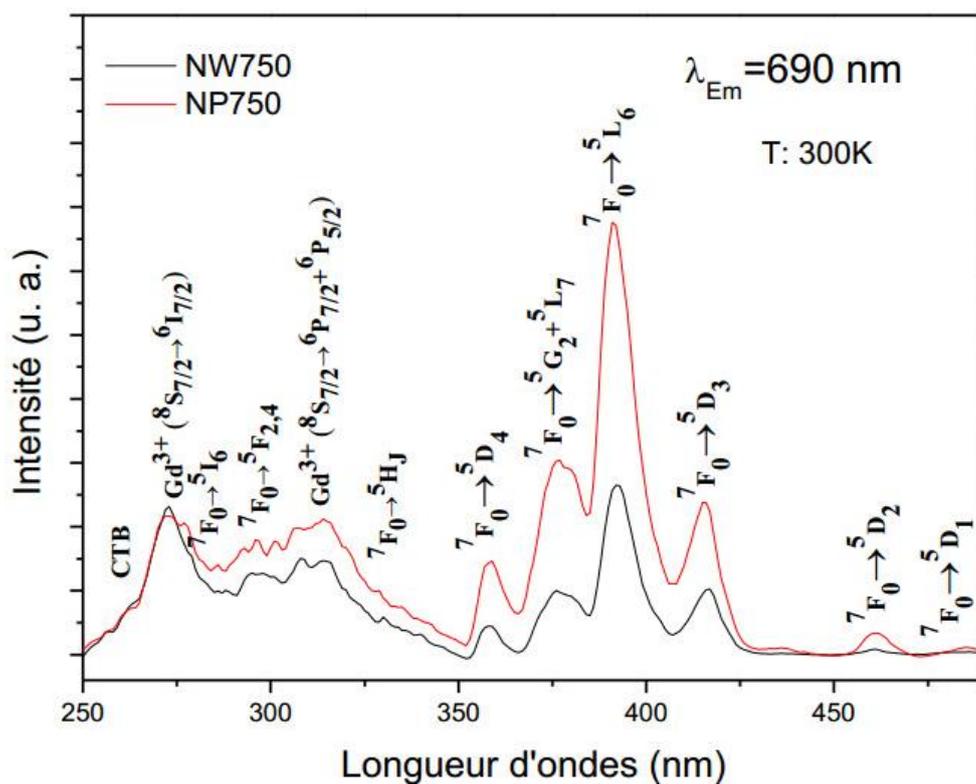


Figure 5. Spectres d'excitation de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans les matrices $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ (NP750 et NW750).

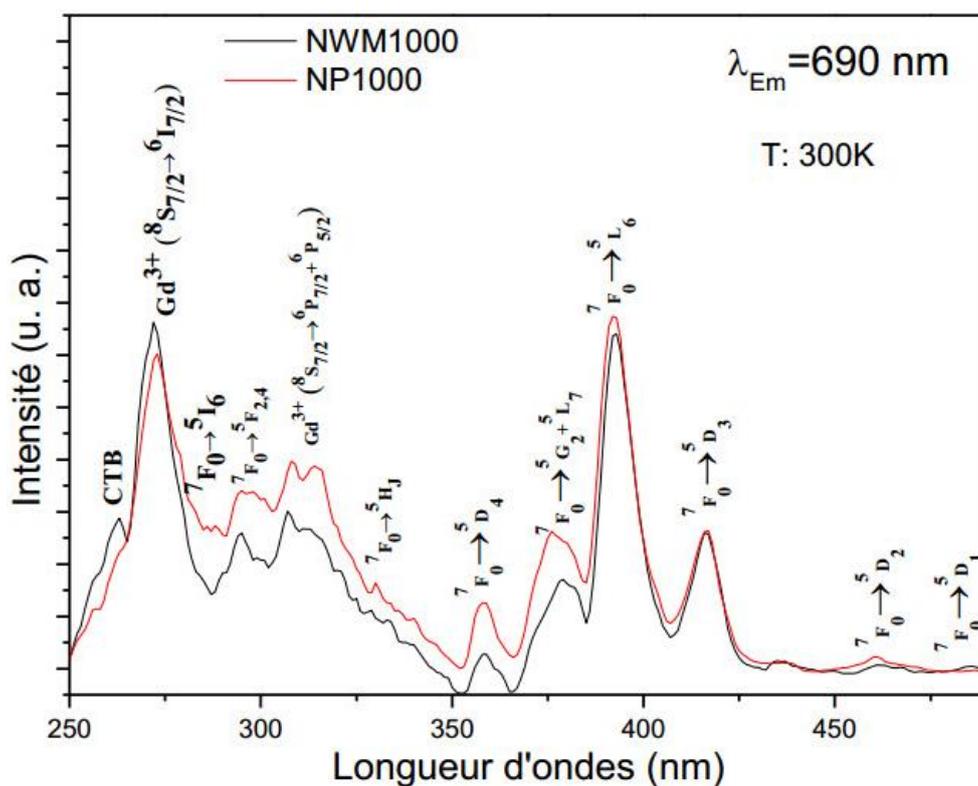


Figure 6. Spectres d'excitation de la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans les matrices $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ (NP1000 et NWM1000).

La présence de ces bandes sur les spectres d'excitation de l'ion Eu^{3+} , dans la matrice GdPO_4 , indique l'existence d'un transfert d'énergie efficace de l'ion Gd^{3+} vers l'ion Eu^{3+} dans la matrice comme cela est schématisé sur la figure 7.

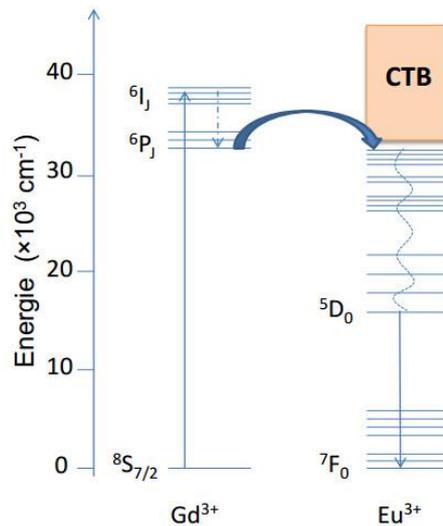


Figure 7. Transfert d'énergie entre Gd^{3+} et Eu^{3+}

Les transitions d'excitation relatives à l'ion Gd^{3+} sont plus intenses pour les matrices de structure monoclinique (figure 6). Cette observation montre que le transfert d'énergie Gd-Eu est plus efficace pour ces matrices traitées thermiquement à 1000°C que pour les échantillons de structure hexagonale obtenues après traitement à 750°C (figure 5).

II.4. Déclin de la fluorescence

Le déclin de fluorescence de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$) de l'ion europium trivalent a été enregistré pour les 4 matrices étudiées (NP750, NW750, NP1000 et NWM1000) sous excitation à 305 nm (niveau $^6\text{P}_{5/2}$ de l'ion Gd^{3+}). Bien qu'enregistrés pour les quatre échantillons étudiés, seuls les déclins relatifs aux échantillons traités thermiquement à 1000°C sont présentés sur la figure 8.

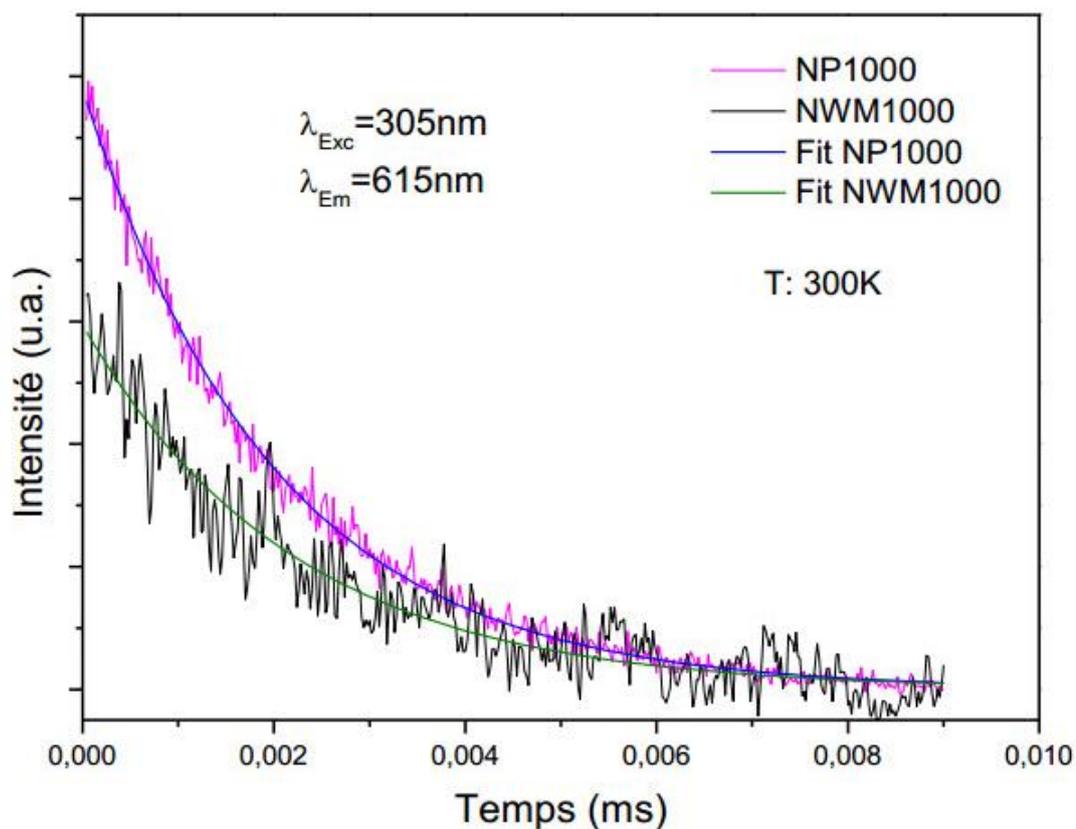


Figure 8. Déclins de fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans les matrices NP1000 et NWM1000 ($\lambda_{ex}=305\text{ nm}$, $\lambda_{em}=615\text{ nm}$ et $T=300\text{K}$)

Les déclins observés présentent une décroissance mono-exponentielle. Les temps de déclins sont calculés par fit avec la fonction suivante :

$$y = A_1 \cdot \exp(-x/T1)$$

Avec A_1 est une constante et T1 le temps de déclin de fluorescence.

Les temps calculés sont reportés dans le tableau 1.

Tableau 1. Constantes de temps de déclin mesurés pour les quatre échantillons étudiés

Echantillon	T1 (ms)
NP750	1,6
NW750	1,3
NP1000	2
NWM1000	2,2

La constante de temps mesurée pour le composé $\text{GdPO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ massif se caractérise par une durée de vie de 5,16 ms [4]. Cette dernière est deux fois plus élevée que celles enregistrées dans le cas de $\text{GdPO}_4:5\% \text{Eu}^{3+}$ nanofils et nano-bâtonnets préparés par un procédé hydrothermal [5]. Cependant, la diminution notable de la valeur de la durée de vie dans nos échantillons comparativement aux matériaux massifs est à relier directement à la variation de la taille et de la morphologie des échantillons.

Le matériau massif se caractérise par une granulométrie micrométrique alors que nos échantillons sont constitués de poudre de taille nanométrique (dizaine de nanomètres pour les échantillons traités à 750°C à quelques centaines de nanomètres pour des échantillons traités à 1000°C). A cette échelle nanométrique, de nombreux défauts de surface sont présents à la surface des nanopoudres et augmentent la probabilité de désexcitation non radiative conduisant à une diminution de la durée de vie des niveaux excités. On remarque que la constante de temps est plus faible pour les nanofils (NW750) que pour les nanopoudres (NP750 et NP1000) indiquant que cette morphologie conduit à un plus grand nombre de défauts de surface. (Rappelons que pour le composé NWM1000 la morphologie est très différente de celle observée pour le composé NW750. En effet, les nanofils ont été détruits et les particules se caractérisent par des tailles très hétérogènes allant de la centaine de nanomètres à plusieurs microns).

III. Analyse des spectres d'émission par la théorie de Judd-Ofelt

III.1. Définition

Les transitions électroniques pour les ions terres rares font intervenir les électrons de la configuration $4f^n$. Grâce à la théorie des groupes, on peut déterminer si une transition entre deux niveaux d'énergie est permise ou non. Ces règles de sélection imposées par la symétrie du champ cristallin ne donnent cependant aucune information sur l'intensité des radiations observées. En 1962, Judd et Ofelt ont élaboré une théorie décrivant les intensités de ces transitions.

L'objectif de cette théorie est de prédire la valeur des probabilités de transitions entre les différents états de la configuration $4f^n$ à partir des paramètres Ω_λ et de calculer la probabilité d'émission radiative $A_{J'J}$ entre deux états $|J\rangle$ et $|J'\rangle$ de la configuration $4f^n$.

Elle permet aussi de déterminer la durée de vie radiative $\tau_{j'rad}$ de l'état $|J'\rangle$ et d'en déduire la probabilité pour un électron à se désexciter radiativement, selon cette transition particulière,

par rapport à l'ensemble de toutes les transitions possibles en calculant le rapport de branchement β_{ij} .

En général, les paramètres de Judd-Ofelt sont obtenus à partir des spectres d'absorption. Néanmoins, dans le cas de l'ion Eu^{3+} , ces paramètres peuvent être calculés à partir des spectres d'émission suivant la méthode décrite par Kodaira et al.[6].

La probabilité de transition radiative "A" d'une transition de l'état excité ψ_j vers l'état fondamental ψ'_j , est couplée à sa force dipolaire comme suit:

$$A(\psi_j, \psi'_j) = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} D_{ED} + n^3 D_{MD} \right] \text{(Eq.1)}$$

Où h est la constante de Planck ($6,63 \times 10^{-27}$ erg.s), ν est l'énergie de transition moyenne (en cm^{-1}), D_{ED} et D_{MD} représentent la force dipolaire électrique et magnétique (en $\text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2$), respectivement, et n est l'indice de réfraction du milieu.

Alors que l'intensité de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ est fortement dépendante de l'environnement de l'ion Eu^{3+} et augmente avec la diminution de la symétrie du site cristallographique occupé par l'ion Eu^{3+} , l'intensité de la transition dipolaire magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ est quant à elle indépendante de l'environnement de l'ion émetteur et peut de ce fait être considérée comme référence. Le calcul théorique direct de la force dipolaire magnétique conduit à la valeur de D_{MD} suivante : $D_{MD} = 9,6 \times 10^{-42} \text{ esu}^2 \text{cm}^2$ [7].

Pour les transitions dipolaires électriques pures (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$), leur force peut être calculée à partir des paramètres d'intensité de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 et Ω_6 , selon cette formule:

$$D_{ED} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle \psi_j || U^{(\lambda)} || \psi'_j \rangle \right|^2 \text{(Eq.2)}$$

Où e est la charge élémentaire et $\left| \langle \psi_j || U^{(\lambda)} || \psi'_j \rangle \right|^2$ représente le carré de l'élément de matrice réduit dont les valeurs sont indépendantes de l'environnement chimique de l'ion. Dans le cas de l'ion Eu^{3+} , ces valeurs sont données dans le tableau 2.

Tableau 2: Carré des éléments de matrice réduits de l'ion Eu³⁺ [8].

⁵ D ₀ →	$ \langle \Psi_J U^{(2)} \Psi'_{J'} \rangle ^2$	$ \langle \Psi_J U^{(4)} \Psi'_{J'} \rangle ^2$	$ \langle \Psi_J U^{(6)} \Psi'_{J'} \rangle ^2$
⁷ F ₂	0,0032	0	0
⁷ F ₄	0	0,0023	0
⁷ F ₆	0	0	0,0002

On peut remarquer que la force dipolaire de la transition ne dépend que du carré de l'élément de matrice réduit. Cette caractéristique de l'ion Eu³⁺ permet de déterminer facilement les paramètres de J-O à partir du spectre d'émission.

Ainsi, les paramètres expérimentaux Ω_λ peuvent être calculés à partir du rapport des intensités intégrées des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J = 2, 4, 6)$ par l'intensité intégrée de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ comme suit:

$$\Omega_\lambda = \frac{D_{MD} \times \nu_1^3}{e^2 \nu_\lambda^3} \frac{9n^2}{n(n^2 + 2)^2 \left| \langle \psi_J || U^{(\lambda)} || \psi'_{J'} \rangle \right|^2} \frac{\int I_\lambda(\nu) d\nu}{\int I_1(\nu) d\nu} \quad (Eq.3)$$

Les probabilités d'émission spontanée $A(\psi_J, \psi'_{J'})$ des différentes transitions sont liées à la durée de vie radiative τ_r de l'état excité ψ_J par:

$$\tau_r = \frac{1}{\sum A(\psi_J, \psi'_{J'})} \quad (Eq.4)$$

La variation des intensités des pics des différentes transitions observées sur les spectres d'émission peut être expliquée par les règles de sélection qui sont aussi à l'origine des différences entre les valeurs de rapport de branchement.

Le rapport de branchement évalue le pourcentage des émissions pour une transition donnée d'un état excité vers le niveau fondamental à l'égard de toutes les autres transitions de cet état. Le rapport de branchement de fluorescence $\beta(J \rightarrow J')$ est déterminé à partir de la durée de vie radiative par l'expression suivante:

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(\psi_J, \psi'_{J'})}{\sum A(\psi_J, \psi'_{J'})} = A(\psi_J, \psi'_{J'}) \tau_r \quad (Eq.5)$$

avec

$$A(\psi_0, \psi_1) = \frac{64\pi^4 \nu_1^3 n^3 D_{md}}{3h(2J+1)} \quad (Eq.6)$$

$$A(\psi_0, \psi_J) = A_{J1} A(\psi_0, \psi_1) \quad (Eq.7)$$

Où A_{J1} est le rapport des intensités intégrées des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($J=1, 2, 3$ et 4).

III.2. Application de la théorie de Judd-Ofelt aux matrices GdPO₄ : Eu³⁺

III.2.1. Etude de l'environnement de l'ion Eu³⁺ : calcul du rapport A₂₁

Une comparaison entre les intensités des raies d'émission des échantillons NP750, NW750, NP1000 et NWM1000 a été menée en calculant le rapport d'asymétrie (A_{21}) des ions Eu³⁺ (équation 8). Il est défini comme le rapport des intensités intégrées de la transition dipolaire électrique (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) située à 612 nm et celle de la transition dipolaire magnétique (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) située à 592 nm. Pour que les calculs soient corrects, il ne s'agit non pas de mesurer simplement des rapports d'intensité de raies, mais de mesurer les surfaces des deux transitions d'émission DE et DM.

$$A_{21} = \frac{\int I_2 d\lambda}{\int I_1 d\lambda} \quad (Eq.8)$$

En effet, l'environnement des ions Eu³⁺ peut être étudié en s'intéressant à la variation de la valeur de A_{21} et en la comparant avec l'unité. Le rapport d'asymétrie A_{21} pour les échantillons synthétisés à 750°C reste supérieur à l'unité (tableau 3) et ce quelles que soient les conditions de synthèse des échantillons.

Pour les échantillons traités thermiquement à 1000°C, seul le composé NP1000 issu d'une synthèse en milieu basique présente une valeur de A_{21} supérieure à l'unité.

Tableau 3. Variation du rapport d'asymétrie (A_{21}) dans les 4 matrices étudiées

GdPO₄:5%Eu	A_{21}
NW750	1,07
NWM1000	0,74
NP750	1,20
NP1000	1,36

Lorsque les rapports A_{21} sont supérieurs à l'unité on met en évidence une émission rouge (612 nm) qui domine l'émission orange (594 nm) dans les échantillons correspondants. La valeur élevée de A_{21} reflète le comportement hypersensible de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et peut être expliquée par un effet de polarisation du milieu environnant. Ainsi les ions Eu^{3+} sont situés dans des environnements cristallographiques présentant une symétrie plus faible lorsque le rapport A_{21} augmente [9].

Dans le cas des nanofils NW750 la valeur de A_{21} est de 1,07, après traitement thermique à 1000°C (NWM1000), cette valeur diminue à 0,74. Les échantillons synthétisés à pH =1,6 se caractérisent par une émission rouge dominante après traitement thermique à 750°C alors qu'à 1000°C le rapport A_{21} inférieur à 1 indique une dominance de l'émission orangée. Ces deux échantillons présentent des structures cristallographiques différentes ainsi que des morphologies différentes.

Nous calculons un rapport A_{21} légèrement plus important dans le cas de l'échantillon NP750 (1,2) par rapport à la valeur calculée pour l'échantillon NW750 (1,07). Si l'on compare maintenant les échantillons NP750 et NP1000 nous constatons que le rapport A_{21} augmente (tableau 3) lorsque la température de traitement thermique augmente.

Ces résultats donnent donc des informations sur la symétrie des sites occupés par les ions Eu^{3+} dans ces 4 échantillons. Les nanopoudres NP1000 qui cristallisent dans le système monoclinique sont localisées dans des sites cristallographiques de symétrie plus faible que les nanopoudres NP750 et NW750 qui cristallisent dans le système hexagonal. Par ailleurs les calculs de A_{21} indiquent que la pureté de la couleur émise dépend fortement de la forme et de la taille des particules, mais aussi de leur structure cristalline.

III.2.2. Etude de l'environnement de l'ion Eu^{3+} par le calcul des paramètres de Judd-Ofelt

Par ailleurs, il est intéressant d'étudier la valeur des paramètres d'intensité de Judd-Ofelt (J-O) obtenus à partir des spectres d'émission pour les différents échantillons. Parmi les paramètres de J-O, Ω_2 est sensible à l'environnement de l'ion Eu^{3+} , il est lié à la covalence de la liaison Eu-O et aux changements structuraux dans son voisinage (effet courte distance). Le paramètre Ω_4 est quant à lui lié aux effets à longue distance.

La valeur de Ω_2 est liée directement à l'intensité de la transition hypersensible ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Comme nous l'avons noté précédemment, l'intensité de cette transition dépend fortement de la structure de la matrice, mais aussi de la morphologie des échantillons. Une valeur élevée de Ω_2 est une indication d'une covalence forte des liaisons métal-ligand ainsi que d'une distorsion importante au niveau des sites de symétrie occupés par l'ion Eu^{3+} dans la matrice par rapport à d'autres matériaux où la valeur du paramètre Ω_2 est plus faible [10]. Les paramètres Ω_2 et Ω_4 ont été calculés pour les quatre échantillons étudiés et sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Valeurs calculées à partir des spectres d'émission pour les paramètres de Judd-Ofelt Ω_2 et Ω_4 pour les 4 échantillons $\text{GdPO}_4 : 5\% \text{Eu}^{3+}$

GdPO₄: 5%Eu	Ω_2 (10^{-20}cm^2)	Ω_4 (10^{-20}cm^2)
NW750	1,76	6,64
NWM1000	1,21	4,97
NP750	1,96	5,54
NP1000	2,24	5,73

Des travaux antérieurs [2] ont montré que lors de la synthèse par voie solvothermale de matrices phosphates de formulation GdPO_4 , des molécules de glycérol et d'eau pouvaient rester piégées dans les nanostructures et jouer le rôle de contaminants. De plus il a été démontré que les quantités piégées sont différentes suivant la morphologie des poudres. Il résulte de cette étude que ces molécules piégées peuvent avoir une incidence sur le champ cristallin auquel les ions Eu^{3+} sont soumis.

Pour les poudres synthétisées à pH=12 (NP750 et NP1000) on constate une augmentation de Ω_2 qui passe de 1,96 à 2,24 avec l'augmentation de la température de traitement thermique. Cette augmentation indique que les sites cristallographiques occupés par les ions Eu^{3+} dans la matrice de structure monoclinique (NP1000) sont plus distordus que ceux de la matrice de structure hexagonale (NP750). Ceci est concordant avec les valeurs de A_{21} reportées au tableau 3. D'autre part, l'augmentation du paramètre Ω_2 entre les composés NP750 et NP1000 indique que le degré de covalence entre les ligands et les ions actifs augmente. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la polarisabilité des ions oxygènes présents dans l'échantillon NP1000. Par ailleurs, la valeur élevée de Ω_2 calculée pour les nanoparticules (NP750 et NP1000) comparativement aux nanofils peut être expliquée par la localisation d'une fraction élevée d'ions Eu^{3+} sur la surface des particules [11].

On peut conclure au regard des valeurs de Ω_2 calculées que la distorsion des sites cristallographiques occupés par les ions Eu^{3+} est moins prononcée pour les « nanofils » comparativement aux « nanodisques ».

De même que pour les nanoparticules NP, les nanofils NW subissent un changement structural (passage hexagonal-monoclinique) après traitement thermique à 1000°C. De plus les nanofils changent de morphologie avec la température de traitement thermique comme cela a été mis en évidence sur les images MEB présentées au chapitre 2. . Ce changement structural (NW750-NWM1000) s'accompagne d'une diminution du rapport surface/volume et par suite la majorité des ions Eu^{3+} ont tendance à se localiser en volume et non plus en surface.

La destruction des nanofils après traitement thermique à 1000°C est due à la disparition des molécules d'eau se trouvant piégées dans la structure cristallographique de type hexagonal. Or contrairement aux « nanodisques » la diminution de Ω_2 avec la température de traitement thermique dans le cas des nanofils s'accompagne d'une augmentation de la symétrie du site ponctuel de l'ion Eu^{3+} .

Le paramètre Ω_4 évolue de façon similaire au paramètre Ω_2 .

III.2.3. Calcul des rapports de branchement et de la durée de vie radiative du niveau émetteur 5D_0

Pour mieux comprendre la nature des transitions observées sur les spectres d'émission (figures 3 et 4), la durée de vie des transitions radiatives et le rapport de branchement de ces transitions ont été calculés. Celles-ci figurent dans le tableau 5.

Le composé NW750 présente la constante de temps calculée la plus courte de 8,12 ms tandis que la valeur la plus élevée (9,37 ms) est obtenue pour l'échantillon $GdPO_4 : 5\%Eu$ synthétisé en condition acide et traité à 1000°C (NWM1000). Ce résultat peut s'expliquer par le changement d'environnement de l'ion Eu^{3+} lié au changement structural hexagonal (NW750)/monoclinique (NWM1000). Cette augmentation de la durée de vie radiative indique une diminution du désordre autour des ions Eu^{3+} . Ce résultat corrobore tout à fait les explications précédemment données pour les valeurs de A_{21} et de $\Omega_{2,4}$.

Tableau 5. Rapports de branchement et durée de vie radiative calculée pour les échantillons étudiés.

GdPO₄: 5%Eu	β_{01}	β_{02}	β_{03}	β_{04}	τ_r (ms)
NW750	0,24	0,26	0,03	0,47	8,12
NWM1000	0,27	0,20	0,03	0,50	9,37
NP750	0,25	0,30	0,04	0,41	8,61
NP1000	0,24	0,33	0,03	0,40	8,37

Dans le cas des nanoparticules NP750 et NP1000, les durées de vie radiative sont du même ordre de grandeur respectivement 8,61 et 8,37 ms. Par contre si l'on compare les constantes de temps des deux échantillons traités à 750°C les valeurs de durée de vie tendent à démontrer que la quantité d'eau piégée dans les nanoparticules est probablement plus faible que dans les nanofils. En effet les ions OH^- sont connus pour favoriser le processus de désexcitation non radiative en jouant le rôle de piège de luminescence. Ces constatations sur les durées de vie radiatives calculées se retrouvent sur les valeurs expérimentales reportées au tableau 1.

Parallèlement, nous avons calculé les rapports de branchement des quatre composés NP750, NP1000, NW750 et NWM1000. Il est à noter que la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ domine le spectre d'émission dans tous les cas, avec des valeurs de 0,47 ; 0,50 ; 0,41 et 0,40 pour NP750, NWM1000, NP750 et NP1000, respectivement.

Les déclin de luminescence du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} enregistrés sous excitation à 305 nm ($Gd^{3+}: ^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}, ^6P_{5/2}$) sont exponentiels et ne présentent aucun temps de montée indiquant qu'un transfert d'énergie $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ se produit dans les différents matériaux.

Le mécanisme de transfert d'énergie représenté sur la figure 7 montre que les niveaux d'énergie excités des ions Eu^{3+} sont directement peuplés par le transfert d'énergie depuis les ions Gd^{3+} ; ce processus est immédiatement suivi par une désexcitation non radiative qui permet au niveau 5D_0 des ions Eu^{3+} d'être peuplé.

La présence d'impuretés et de défauts de surface jouent le rôle de pièges et sont à l'origine d'une diminution de l'intensité d'émission. Dans le cas de la phase hexagonale NW750, le déclin est plus rapide que pour l'échantillon NP750 (voir tableau 1). La morphologie « nanofils » est associée à la présence d'une concentration plus importante de défauts. Ceci rejoint les observations que nous avons mises en évidence pour les calculs précédemment présentés.

Le coefficient de transition non radiative A_{nr} peut être calculé comme suit:

$$A_e = 1/\tau = A_r + A_{nr} \text{ (Eq.9)}$$

Où A_e est la valeur de la durée de vie expérimentale.

Les valeurs de A_{nr} obtenues sont 466 s^{-1} et 391 s^{-1} pour NP750 et NP1000 respectivement et 677 s^{-1} et 337 s^{-1} pour NW750 et NWM1000 respectivement (tableau 6).

Tableau 6. Valeurs de A_r et A_{nr} calculées pour les 4 composés étudiés

composé	$A_r \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$A_{nr} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
NP750	195	466
NW750	92,23	677
NP1000	109	391
NWM1000	117,54	337

Le calcul du coefficient de transition non radiative pour les différents échantillons montre clairement que la probabilité de désexcitation non radiative est plus importante pour le composé présentant la morphologie « nanofils ». Ce résultat est en parfait accord avec les valeurs de constantes de temps mesurées et présentées dans le tableau 1. De plus, le rendement quantique de luminescence peut être déterminé comme suit:

$$\eta = A_r / (A_r + A_{nr}) \text{ (Eq.10)}$$

Les valeurs du rendement calculées sont 20% et 23% pour NP750-NP1000 et 15% et 24% pour NW750-NWM1000 respectivement. Les résultats sont reportés dans le tableau 7.

Tableau 7. Rendements quantiques de luminescence calculés pour les 4 composés étudiés

Composé	Rendement quantique de luminescence (%)
NP750	20
NP1000	23
NW750	15
NWM1000	24

IV. Conclusion

Les propriétés optiques des matrices $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}$ synthétisées par voie solvothermale à $\text{pH}=1,6$ et 12 ont été étudiées. L'étude des spectres d'émission a permis de mettre en évidence l'influence de la forme et de la taille des particules sur les propriétés d'émission de lumière. La matrice $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ présentant la morphologie « nanodisques » et traitée thermiquement à 1000°C est également apparue comme celle présentant les performances les plus intéressantes sous excitation à 394 nm .

L'étude des spectres d'excitation a permis de confirmer l'efficacité du transfert d'énergie entre les ions Gd^{3+} et Eu^{3+} . Ce dernier est favorisé pour les matrices $\text{GdPO}_4:5\%\text{Eu}^{3+}$ de structure monoclinique.

Il a également été démontré au cours de ce chapitre que des poudres de tailles nanométriques présentent plus de défauts de surface comparativement à des poudres de granulométrie micrométrique. Ces défauts augmentent la probabilité de désexcitation non radiative et conduisent à une diminution de la durée de vie des niveaux émetteurs. Nous avons pu montrer que ces défauts sont plus nombreux dans les poudres de morphologie nanofils. Ce résultat peut être associé à une plus grande quantité d'eau piégée dans ces nanostructures ainsi qu'à cette morphologie particulière nanofils.

Par ailleurs, l'analyse des spectres d'émission par la théorie de Judd-Ofelt a permis d'obtenir des informations sur l'environnement local de l'ion Eu^{3+} dans nos matrices. Le calcul du paramètre Ω_2 a permis de mettre en évidence une distorsion moins importante au niveau des sites cristallographiques occupés par les ions Eu^{3+} dans la matrice de morphologie « nanofils » comparativement à la morphologie « nanodisques ». Ce résultat a été corroboré par les valeurs du rapport d'asymétrie A_{21} .

Références

- [1] B. Goswami, A Choudhury, *Journal of Experimental Nanoscience* 10 (2015) 900.
- [2] A. Garrido Hernández, D. Boyer, A. Potdevin, G. Chadeyron, A. García Murillo, F. de J. Carrillo Romo, R. Mahiou, *Phys. Stat. Sol. A* 211 (2014) 498.
- [3] M. Yu, J. Lin, J. Fu, H.J. Zhang, Y.C. Han, *J. Mater. Chem.*13 (2003) 1413.
- [4] U. Rambabu, S. Buddhudu, *Opt. Mater.* 17 (2001) 401.
- [5] L. Yu, D. Li, M. Yue, J. Yao, S. Lu, *Chem. Phys.* 326 (2006) 478.
- [6] C.A. Kodaira, H.F. Brito, O.L. Malta, O.A. Serra, *J. Lumin.*, 101 (2003) 11.
- [7] L. J. Dacanin, S.R. Lukic, D.M. Petrovic, M. Nikolic, M.D. Dramicanin, *Physica B*, 406 (2011) 2319.
- [8] F. Meiser, C. Cortez, F. Caruso, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43 (2004) 5954.
- [9] N. Yaiphaba, R. S. Ningthoujam, N. Shanta Singh, R. K. Vatsa, N. Rajmuhon Singh, S. Dhara, N. L. Misra, R. Tewari, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 034301.
- [10] R.G. Abhilash Kumar, S. Hata, K.G. Gopchandran, *Ceram. Intern.* 39 (2013) 9125–9136.
- [11] H. Lai, H. Yang, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1654.

Chapitre IV

Phénomènes d'upconversion et de transfert d'énergie dans l'ultraphosphate YP_5O_{14} et l'orthophosphate GdPO_4 dopés $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$

Sommaire

I. Introduction.....	121
II. Rappel sur le phénomène d'upconversion et ses principales applications.....	121
III. Partie expérimentale.....	124
IV. Etude de la matrice $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ codopée $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	125
IV.1. Luminescence de $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ par upconversion	125
IV.2. Etude du rapport d'intensité des émissions Rouge/Vert en fonction de la concentration des ions terre rares.	126
IV.3. Etude du phénomène d'upconversion pour le composé $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ co-dopé $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	128
IV.3.1. Nombre de photons mis en jeux	128
IV.3.2 Transfert d'énergie entre les ions Er^{3+}	129
IV.3.3 Transfert d'énergie entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+}	130
V. Etude de la matrice $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ tridopée $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	132
V.1. Phénomène d'upconversion pour le composé $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	132
V.2. Transfert d'énergie entre les ions Yb^{3+}, Er^{3+} et Tm^{3+}	134
V.2.1. Les mécanismes de transferts entre les ions Yb^{3+}, Er^{3+} et Tm^{3+}	134
V.2.2. Détermination des nombres de photons mis en jeux pour chaque émission	136
V.3. Calcul des coordonnées trichromatiques de l'ultraphosphate $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ tridopé ..	138
VI. Etude optique de la matrice GdPO_4 activée par les ions Yb^{3+}, Er^{3+} et Tm^{3+}	142
VI.1. Spectres d'émission des matrices GdPO_4 tridopées $\text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$	142
VI.2. Détermination du nombre de photons mis en jeu lors du processus de upconversion dans GdPO_4 $\text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$.....	145
VI.3. Calcul des coordonnées trichromatiques pour les échantillons tridopés GdPO_4 : $\text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$	147
VII. Conclusion.....	150
Références	151

I. Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, un des objectifs de ce travail de thèse était d'élaborer des luminophores émettant une lumière blanche sous excitation IR, susceptibles d'être utilisés dans des dispositifs de lutte anti-contrefaçon ou après excitation par des systèmes LED utilisant des diodes électroluminescentes.

Dans le présent chapitre, nous nous sommes attachés à étudier les propriétés optiques des ions Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} introduits dans les différentes matrices de type ultraphosphate YP_5O_{14} et orthophosphate GdPO_4 , synthétisées respectivement par voie de céramisation classique et par synthèse solvothermale. Les caractérisations structurales et physico-chimiques de ces matériaux ainsi que les propriétés morphologiques de GdPO_4 ont été présentées dans les chapitres 1 et 2.

Nous tenterons de mettre en avant ci-après les mécanismes possibles de upconversion observés dans les deux matrices et présidant à la conversion d'énergie IR - visible. Nous discuterons également l'effet de leur morphologie, puisque deux protocoles de synthèse différents ont été adoptés pour l'ultraphosphate YP_5O_{14} et l'orthophosphate GdPO_4 , conduisant dans ce dernier cas à une structuration à l'échelle nanométrique.

Ces investigations spectroscopiques, conduites sur des matériaux de structures différentes, permettront également de mettre en avant le lien entre l'aspect cristallographique et les propriétés optiques des composés étudiés. Cela permettra d'orienter nos futures recherches vers les matériaux les plus performants pour les applications souhaitées.

II. Rappel sur le phénomène d'upconversion et ses principales applications

Le phénomène d'upconversion est un processus à multi-étapes où un rayonnement de faible énergie, essentiellement un rayonnement proche infrarouge (NIR) ou infrarouge (IR) est transformé en un rayonnement d'énergie plus élevée, essentiellement un rayonnement visible ou ultraviolet, par le biais de multiples absorptions, réabsorptions et transferts d'énergie. Ce phénomène a été observé dans les métaux de transition, les ions actinides et les ions lanthanides. Cependant les meilleures performances ont été déterminées dans les matériaux dopés en ions de terre rares. Il est donc très intéressant d'étudier les mécanismes d'upconversion dans les matériaux inorganiques afin de mettre en évidence leurs

caractéristiques optiques et par la suite définir des applications convenables en adéquation avec ces dernières.

La stratégie pour obtenir des matériaux efficaces en terme de upconversion consiste essentiellement à avoir le meilleur couple « matrice hôte – ions actifs ». La matrice inorganique intervient notamment par ses énergies de phonons caractéristiques. En effet, si l'énergie des phonons de réseau est élevée, des processus non radiatifs, par exemple des processus multiphonons ou des processus de relaxation croisée, peuvent affecter les mécanismes d'upconversion mais aussi leurs rendements, pour un ion actif donné, d'autant plus si les niveaux impliqués sont proches énergétiquement. Il est également nécessaire que la matrice hôte soit chimiquement stable et compatible avec l'application souhaitée. De plus, les niveaux d'énergie excités de l'ion actif doivent présenter des durées de vie suffisamment importantes pour permettre aux différents mécanismes de upconversion d'avoir lieu avec des rendements corrects, ce qui est le cas si les fréquences de phonons sont faibles. Pour ces différentes raisons, de très nombreux travaux ont concerné la luminescence d'ions tels que Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} et Ho^{3+} incorporés sous forme de couples Yb/Er, Yb/Tm et Yb/Ho dans des matrices fluorées, connus pour leur faible fréquence de coupure de phonons (typiquement $350\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), le plus étudié étant NaYF_4 [1] mais on trouve aussi des travaux sur NaLuF_4 [2, 3], NaGdF_4 [4], LiYF_4 [5].

Le fluorure NaYF_4 présente ainsi des rendements d'upconversion de l'ordre de 2 à 4% [6]. Les applications dans le domaine du biomédical sont de plus évidentes à cause de l'absence de cytotoxicité des fluorures. Cependant ces matériaux fluorés sont en général hygroscopiques et présentent de médiocres stabilités chimiques et photophysiques. C'est une des raisons pour lesquelles les chercheurs ont développé d'autres matrices inorganiques de type oxydes, ou plus généralement des matrices à anions oxygénés présentant toutefois des fréquences de coupure de phonons suffisamment faibles, telles que les oxydes [7, 8], titanates [9], molybdates [10], niobates [11], dont les fréquences caractéristiques sont de l'ordre de 600 cm^{-1} . Des matériaux présentant des phonons de fréquence plus faible que les fluorures existent, à savoir les chlorures, les bromures et les iodures, dont les valeurs caractéristiques sont de l'ordre de 260, 170 et 140 cm^{-1} , mais leur stabilité chimique et leur hygroscopicité sont médiocres par rapport aux fluorures, ce qui réduit notablement leur intérêt pour une application donnée, notamment dans le domaine biomédical.

Les matériaux étudiés en upconversion se présentent sous forme de poudres, de cristaux, de verres, de nanoparticules ou de films [12]. Cependant, les mécanismes d'upconversion peuvent être plus complexes dans le cas de nanoparticules par rapport aux matériaux massifs. Cela a souvent été attribué dans la littérature au changement des états de surface, notamment à l'adsorption d'impuretés de types CO_3^{2-} ou OH^- [13, 14]. Dans le cas de nanoparticules, ces espèces existant en surface interviennent de manière plus importante que dans un échantillon massif. Comme leur fréquence de coupure de phonon est très élevée, respectivement 1500 cm^{-1} pour un ion carbonate et 3500 cm^{-1} pour un ion hydroxyle, les chemins de désexcitation en seront forcément affectés.

Nous avons déjà reporté au chapitre 1 quelques applications liées au phénomène d'upconversion, notamment dans le cadre de l'imagerie médicale, du traitement du cancer ou des cellules photovoltaïques. Récemment, d'autres applications ont vu le jour, notamment le marquage anti-contrefaçon et les dispositifs d'éclairage et de visualisation. Dans le premier cas, nous pouvons citer par exemple la recherche sur certaines encres de sécurité basée sur des nanoparticules de NaYF_4 co-dopées Yb/Er ou Yb/Tm imprégnant le papier [15]. Certains chercheurs ont mis en évidence la possibilité d'obtenir une lumière blanche en combinant l'ensemble des trois couleurs fondamentales bleu-vert-rouge, la sensibilisation se faisant par l'ion Yb^{3+} [16]. La technologie par upconversion peut être aussi utilisée comme rétro-éclairage dans les dispositifs à cristaux liquides (LCD). Une intense lumière blanche a ainsi été obtenue dans des nanoparticules de LaF_3 dispersées dans des films de SiO_2 , co-dopées en ions Yb/Er, Yb/Tm et même Yb/Eu, respectivement pour obtenir des luminescences rouges, bleues et rouge/vert [17].

De nombreuses associations d'ions de terres rares incorporés dans des matériaux inorganiques permettent de moduler la couleur d'émission suite au processus de upconversion. Les exemples les plus courants sont : Yb/Er (émission verte/rouge) [18], Yb/Tm (émission bleue) [10], Yb/Er/Tm (émission bleue/verte/rouge, voire blanche) [18, 19], Yb/Ho/Tm (émission bleue/verte) [20]. On trouve également dans la littérature des associations moins courantes comme par exemple Yb/Ho/Ce (émission jaune/rouge) [21].

En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 2, l'ion Yb^{3+} présente un diagramme d'énergie très simple avec deux niveaux $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$, le premier étant le niveau fondamental. La transition d'absorption $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ est idéalement située dans l'IR vers 980 nm. De plus Yb^{3+} possède une grande section efficace d'absorption dans le domaine 900-1100 nm. Les

précédents critères sont ainsi à l'origine de l'utilisation de Yb^{3+} comme sensibilisateur d'ions tels que Er^{3+} ou Tm^{3+} dans les processus d'up-conversion.

Les matrices d'accueil ont une grande influence sur les procédés d'up-conversion, notamment par les aspects cristallographiques. Par exemple, l'émission en upconversion observée dans la phase cubique $\text{NaYF}_4 : \text{Yb/Er}$ est nettement plus faible que dans l'homologue NaYF_4 de structure hexagonale [22]. De plus, la transition d'émission $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ de Er^{3+} située à 660 nm est la plus intense dans la phase cubique tandis que la transition d'émission $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ située à 540 nm est la plus intense dans la phase NaYF_4 hexagonale.

Il est donc important de bien contrôler le couple matrice hôte - mécanisme d'up-conversion, de sorte à pouvoir contrôler les propriétés optiques issues de la conversion IR-visible ou IR-UV. Certains chercheurs ont démontré que le dopage en ions Gd^{3+} de la phase cubique NaYF_4 est à l'origine d'une modification structurale puisque cette forme cubique se transforme en forme hexagonale [23]. Les mécanismes d'upconversion pour des dopages de type Yb/Er ou Yb/Er/Tm sont donc modifiés par l'incorporation d'ions Gd^{3+} .

Nous avons choisi de travailler sur des matrices phosphatées, car elles sont bien connues pour leurs bonnes propriétés de luminescence (voir chapitre 2). Elles possèdent en effet en général une bonne résistance thermique, mécanique et chimique, surtout vis-à-vis de l'humidité, sont transparentes dans le visible et ne sont pas toxiques. Elles offrent de nombreuses formulations et structures cristallographiques, ce qui permet de les adapter relativement facilement aux applications souhaitées, et l'on peut aussi les obtenir par chimie douce. Cependant, les matrices phosphatées sont moins performantes vis-à-vis du processus de upconversion que les matrices fluorées, en raison de leurs fréquences de phonons élevées, de l'ordre de 1000 à 1200 cm^{-1} . De nombreux auteurs ont toutefois étudié les mécanismes d'upconversion dans les phosphates, que ce soient des matériaux cristallisés, amorphes ou des vitrocéramiques, en mettant en avant leurs avantages évoqués ci-dessus [24, 25].

III. Partie expérimentale

Les spectres d'émission de photoluminescence ont été collectés à température ambiante en utilisant comme source excitatrice une diode laser IR (CNI) couplée à une fibre optique permettant une excitation continue à 980 nm avec une puissance maximale de pompage de 4 W. Les spectres d'émission sont analysés par un monochromateur TRIAX 550 Jobin-Yvon/Horiba équipé, comme détecteurs, aussi bien d'un photomultiplicateur

Hamamatsu R928 que d'une caméra CCD (Jobin-Yvon Symphony LN₂ series) refroidie à l'azote liquide.

IV. Etude de la matrice YP₅O₁₄ codopée Yb³⁺/Er³⁺

IV.1. Luminescence de YP₅O₁₄: Yb³⁺/Er³⁺ par upconversion

Rappelons que les échantillons étudiés ont pour formule Y_{1-x-y}Yb_xEr_yP₅O₁₄ avec x = 0,15 ; 0,20 ; 0,25 ; 0,30 ; 0,35 ; 0,40 et y = 0,005 ; 0,01 ; 0,015 ; 0,02.

Les protocoles de synthèse par céramisation et la caractérisation physico-chimique de ces matériaux sont décrits dans le chapitre 2. Les matrices ont subi un traitement thermique final de 48 h à 450°C. Tous les matériaux adoptent la structure monoclinique de groupe d'espace C2/c propre à l'ultraphosphate YP₅O₁₄.

Nous avons représenté sur la figure 1 les spectres d'émission de l'ultraphosphate YP₅O₁₄ dopé par les ions lanthanides Yb³⁺ et Er³⁺ avec les formulations suivantes : Y_{0,695}Yb_{0,3}Er_{0,005}P₅O₁₄ (30% Yb / 0,5 % Er) ; Y_{0,64}Yb_{0,35}Er_{0,01}P₅O₁₄ (35% Yb / 1 % Er); Y_{0,63}Yb_{0,35}Er_{0,02}P₅O₁₄ (35% Yb / 2 % Er), sous excitation à 980 nm, dans la gamme 500-750 nm.

Deux principaux groupes de bandes sont observés sur ces spectres. L'émission verte est attribuée aux transitions ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} et ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} de l'ion Er³⁺, centrées à 525 nm et 550 nm, respectivement. L'émission rouge observée autour de 660 nm correspond à la transition ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} de l'ion Er³⁺.

L'apparition de ces bandes liées aux émissions caractéristiques des ions Er³⁺, après excitation dans le niveau ²F_{5/2} de l'ion Yb³⁺, montre que le phénomène de upconversion a eu lieu dans notre matrice YP₅O₁₄ codopée après excitation IR à 980 nm. Nous démontrons par conséquent l'existence d'un transfert Yb → Er.

Nous présentons sur la figure 1 les spectres d'émission pour lesquels les rapports des intensités rouge / verte de l'ion Er³⁺ sont proches de l'unité. Les spectres d'émission de toutes les formulations synthétisées ont été enregistrés ; ils présentent les mêmes transitions que celles reportées sur la Figure 1 mais avec des intensités et des rapports d'intensité rouge / vert différents. En effet, rappelons que nous cherchons à obtenir une lumière blanche par adjonction ultérieure des ions Tm³⁺ ; il est donc important que les intensités des émissions bleu-vert-rouge soient du même ordre de grandeur.

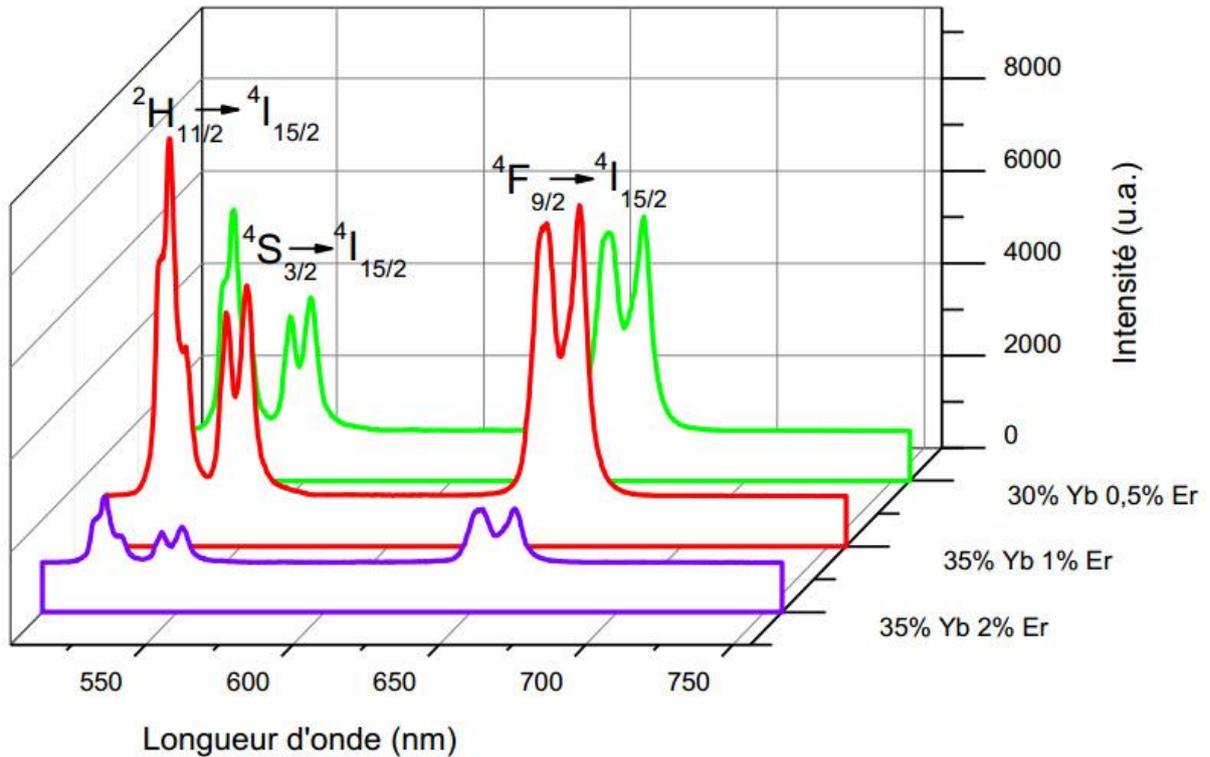


Figure 1. Spectres d'émission des matrices YP_5O_{14} co-dopées avec différentes concentrations de Yb^{3+} et Er^{3+} après excitation à 980 nm ($T = 300$ K, diode laser de puissance 2 W).

IV.2. Etude du rapport d'intensité des émissions Rouge/Vert en fonction de la concentration des ions terre rares.

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration des ions actifs sur l'allure des spectres d'émission, les spectres de luminescence de tous les échantillons co-dopés, synthétisés avec les différentes concentrations de Yb^{3+} et Er^{3+} reportées dans le paragraphe IV.1, ont donc été enregistrés. Nous avons étudié en particulier le rapport d'intensité de l'émission rouge sur l'intensité de l'émission verte. Les valeurs du rapport d'intensité d'émission rouge de Er^{3+} / émission verte de Er^{3+} en fonction des concentrations en ions Yb^{3+} et Er^{3+} dans la matrice YP_5O_{14} co-dopée sont rassemblées dans le tableau 1.

Table 1. Rapport des intensités d'émission rouge de Er³⁺ / émission verte de Er³⁺ en fonction des concentrations des ions Yb³⁺ et Er³⁺ dans les matrices YP₅O₁₄.

Concentration	Rouge/Vert
15% Yb / 2% Er	5,73
20% Yb / 2% Er	1,94
25% Yb / 2% Er	1,73
30% Yb / 2% Er	1,47
35% Yb / 2% Er	1,02
25 % Yb / 0,5% Er	2,64
30% Yb / 0,5% Er	1,10
35% Yb / 0,5% Er	0,60
30% Yb / 1% Er	1,21
35% Yb / 1% Er	0,93
40% Yb / 1% Er	0,65

Nous remarquons que le rapport rouge / vert dépend de la concentration des ions Yb³⁺ et Er³⁺. En effet, pour une même concentration en ions Er³⁺ dans la matrice, nous constatons que le rapport rouge / vert diminue lorsque la concentration des ions Yb³⁺ augmente, ce qui signifie que l'intensité de l'émission verte augmente plus que celle de l'émission rouge. En outre, pour une concentration fixe de Yb³⁺, par exemple 30 et 35% mol, le rapport d'intensité rouge / vert augmente avec l'augmentation de la concentration des ions Er³⁺.

De plus, l'intensité émise par les différents matériaux dépend étroitement des quantités d'ions actifs incorporés dans l'ultraphosphate YP₅O₁₄. Ainsi, le composé présentant le maximum d'intensité pour les émissions rouges et vertes de l'ion Er³⁺ est le suivant : YP₅O₁₄ : 35% Yb / 1 % Er. Il a donc été choisi pour l'introduction de l'ion Tm³⁺ (voir ci-après). Au-delà de ces concentrations en ions Yb³⁺ et Er³⁺, des phénomènes d'extinction par concentration sont observés.

IV.3. Etude du phénomène d'upconversion pour le composé $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ co-dopé $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

IV.3.1. Nombre de photons mis en jeu

Les mécanismes de upconversion qui ont lieu dans la matrice $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ co-dopée $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ peuvent être évalués en mesurant l'intensité de luminescence obtenue par le mécanisme de upconversion (I_{UC}) en fonction de la puissance d'excitation (I_{NIR}). En général, le nombre de photons nécessaires pour peupler un niveau d'émission supérieure, dans des conditions non saturées, peut être obtenu par la relation:

$$I_{UC} \propto (I_{NIR})^n \quad (1)$$

où n est le nombre de photons nécessaires. La relation entre l'intensité de luminescence I et la puissance d'excitation P peut être représentée par une courbe Log-Log dont la pente correspond à la valeur de n . Comme le montre la figure 2, les pentes des courbes $\text{Log}(I)$ en fonction de $\text{Log}(P)$ sont de l'ordre de 2 pour l'émission rouge et de l'ordre de 3 pour l'émission verte.

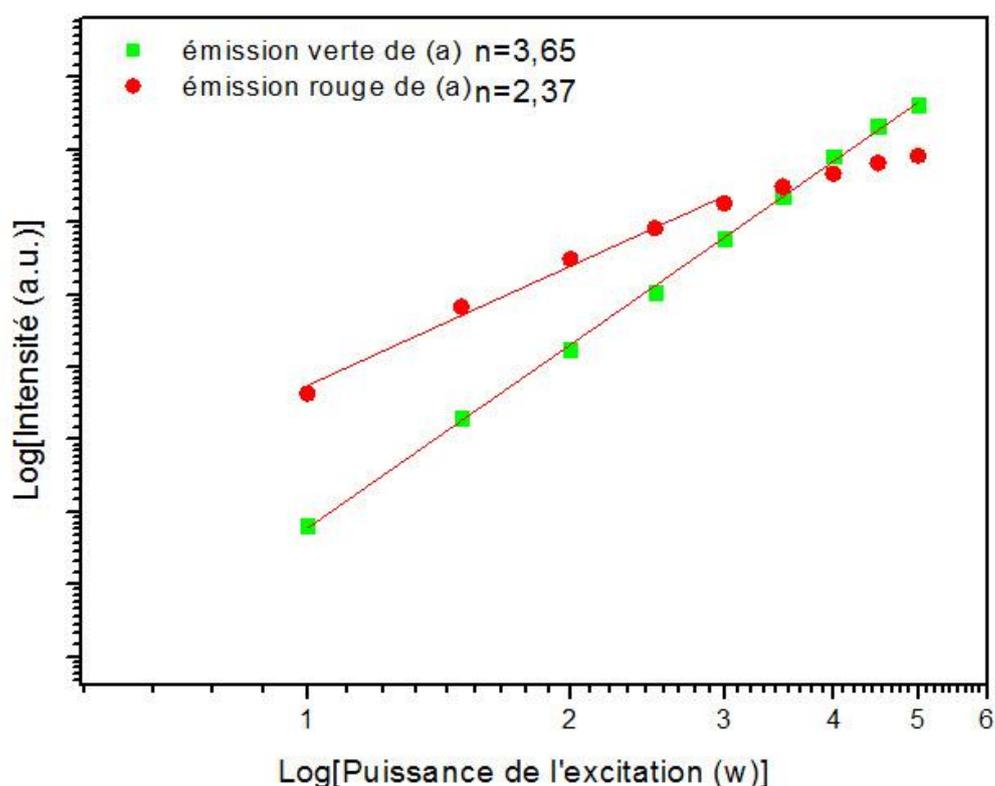


Figure 2. Courbe Log-Log des intensités des émissions rouges et vertes en fonction de la puissance de pompage pour $Y\text{P}_5\text{O}_{14} : 35\% \text{Yb}^{3+}/1\% \text{Er}^{3+}$ après excitation à 980 nm.

Ces résultats indiquent qu'un processus à trois photons contribue à l'émission verte de l'ion Er^{3+} tandis qu'un processus à deux photons contribue à l'émission rouge de l'ion Er^{3+} . Plusieurs auteurs [24, 26] ont montré qu'un processus à 2 photons donne naissance à une émission rouge de l'ion Er^{3+} alors qu'un processus à 3 photons peut être à l'origine de l'émission verte de Er^{3+} , ceci en tenant parfois compte de la contribution d'un transfert d'énergie $\text{Tm} \rightarrow \text{Er}$ (voir figure 3 ci-après).

IV.3.2 Transfert d'énergie entre les ions Er^{3+}

Le mécanisme d'upconversion associé aux transitions électroniques entre les niveaux d'énergie des ions Er^{3+} peut être affecté par de nombreux facteurs. L'un de ces facteurs est la longueur d'onde d'excitation, qui affecte les mécanismes de transitions électroniques entre les ions Er^{3+} dans une matrice hôte. Les états excités de l'ion Er^{3+} peuvent être peuplés par deux mécanismes principaux ; le processus d'absorption d'un premier photon à l'état fondamental (GSA) suivi par une deuxième absorption à l'état excité (ESA), et le transfert d'énergie d'upconversion (ETU) (figure 3) [27, 28].

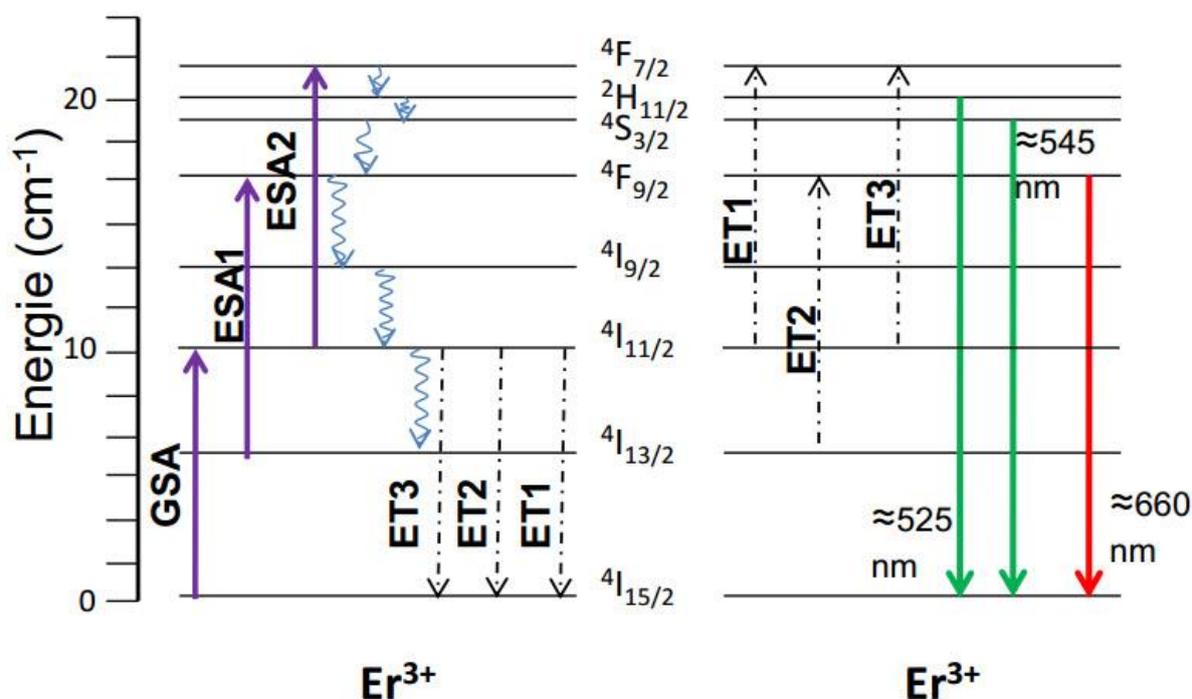


Figure 3. Les mécanismes de transfert d'énergie entre les ions Er^{3+} sous excitation laser à 980 nm.

Les transitions via le phénomène d'upconversion pour les ions Er^{3+} après le pompage avec une diode laser de longueur d'onde 980 nm, sont obtenus principalement par les processus GSA/ESA qui se produisent après une absorption successive d'au moins deux photons excitateurs, conduisant à peupler des niveaux d'énergie plus élevés. Le mécanisme ETU est un deuxième mécanisme efficace de conversion d'énergie, qui dépend de l'interaction électrique dipôle-dipôle, pour peupler les états excités. Ce processus contribue à l'amélioration de l'efficacité du phénomène d'upconversion [28, 29].

Il existe deux procédés décrivant le mécanisme ETU ; le processus de transfert d'énergie (ET) et le processus de relaxation croisée (CR). Pour le processus ET, on met en évidence un transfert d'énergie entre un niveau excité et un autre niveau également excité. Le processus de relaxation croisée (CR) est un processus inverse de l'ET, il est considéré comme des pertes qui affectent négativement l'efficacité d'upconversion.

Plusieurs processus sont pris en considération comme la relaxation multiphonon (MPR), l'émission spontanée (SPE), et l'émission stimulée (STE). Le processus MPR est un processus dans lequel les électrons excités tendent à passer vers des niveaux d'énergie plus bas suivant un processus non radiatif.

Le processus SPE suppose que les ions dans un état excité subissent une transition à un état supérieur où aucun autre processus de dépopulation ou de population ne peut se produire [27, 29].

Le processus STE est un processus inverse du processus GSA / ESA au cours duquel un photon entrant peut interagir avec un électron dans un état excité, ce qui provoque son transfert vers d'autres niveaux d'énergie.

IV.3.3 Transfert d'énergie entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+}

Afin de comprendre les principaux phénomènes d'upconversion impliqués dans la population des niveaux émetteurs de l'ion Er^{3+} , nous avons considéré le diagramme des niveaux d'énergie des deux ions actifs Yb^{3+} et Er^{3+} (figure 4). Tout d'abord, suite à l'excitation à 980 nm avec la diode laser, l'ion Yb^{3+} absorbe cette énergie par le biais de la transition d'absorption ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$. L'énergie correspondant à la relaxation de cet ion de son niveau excité ${}^2\text{F}_{5/2}$ vers son niveau fondamental ${}^2\text{F}_{7/2}$ est transférée à l'ion Er^{3+} initialement dans son niveau fondamental ${}^4\text{I}_{15/2}$. L'ion Er^{3+} absorbe alors un premier photon et atteint le niveau ${}^4\text{I}_{11/2}$ (ET1: ${}^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}^{3+}) + {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$).

L'ion Er^{3+} peut également être directement excité par le faisceau IR incident, de longueur d'onde 980 nm, à partir de l'état fondamental $^4\text{I}_{15/2}$ vers le premier niveau excité $^4\text{I}_{11/2}$ grâce au mécanisme d'absorption à partir de l'état fondamental (GSA).

Par la suite, une désexcitation non radiative $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ peut avoir lieu. Le transfert d'un deuxième photon de l'ion Yb^{3+} permet aux ions Er^{3+} d'être excités vers l'état $^4\text{F}_{9/2}$ selon un deuxième processus de transfert d'énergie appelé ET2 : $^4\text{I}_{13/2} (\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2} (\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4\text{F}_{9/2} (\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+})$. Une émission rouge correspondant à la transition $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ est ainsi obtenue. Cette émission rouge correspond donc à un processus de transfert d'énergie à deux photons.

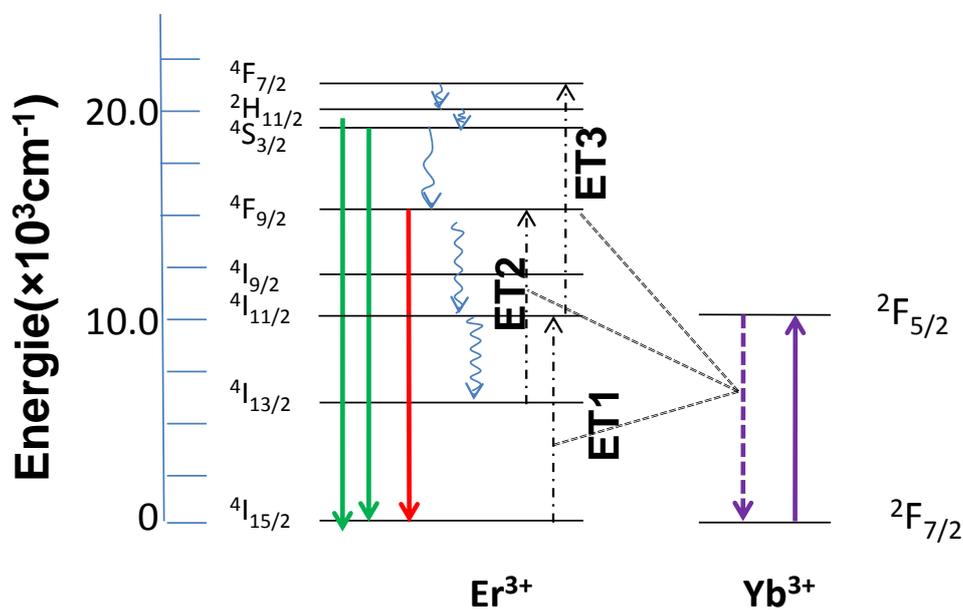


Figure 4. Diagrammes des niveaux d'énergie des ions Er^{3+} et Yb^{3+} et les mécanismes de transfert d'énergie entre les deux ions.

Une autre désexcitation non radiative $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ est également possible, suivie par un troisième transfert d'énergie vers les niveaux de plus haute énergie de l'ion Er^{3+} , à savoir le processus ET3 : $^4\text{I}_{11/2} (\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2} (\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^4\text{F}_{7/2} (\text{Er}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+})$, permettant la population du niveau $^4\text{F}_{7/2}$ à partir duquel les niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ sont peuplés par relaxation non radiative. Ce processus donne lieu aux émissions vertes de l'ion Er^{3+} (transitions d'émission $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ observées respectivement à 525 et 550 nm). Ceci peut donc être considéré comme un processus à trois photons.

Une excitation du niveau $^4\text{I}_{11/2}$ vers le niveau $^4\text{F}_{7/2}$ est également possible via un processus d'absorption à l'état excité (ESA).

Le niveau excité ${}^4F_{9/2}$ peut être peuplé par un second mécanisme à travers une transition non radiative à partir des deux niveaux ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ et donc la transition ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ caractéristique de l'émission rouge localisée à 660 nm est observée. Liao et al. [26] ont également montré l'existence d'un phénomène de relaxation croisée entre les niveaux d'énergie de l'ion Er^{3+} menant à la population des niveaux ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ et ${}^4F_{9/2}$.

Il est important de souligner que les émissions vertes de l'ion Er^{3+} obtenues par les transitions à partir des niveaux excités ${}^2H_{11/2}$ et ${}^4S_{3/2}$ vers l'état fondamental peuvent être observées en associant seulement les mécanismes ET1 et ET3 menant à un processus de transfert d'énergie à deux photons. Cependant, un processus à trois photons est observé pour l'émission verte dans notre échantillon (figure 2), ce qui permet de considérer que la succession des processus ET1, ET2 et ET3 est nécessaire pour peupler les niveaux excités ${}^2S_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ tandis qu'un processus à deux photons (ET1-ET2) est suffisant pour obtenir l'émission rouge correspondant à la transition ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} .

En raison de l'importance de la section efficace d'absorption des ions Yb^{3+} par rapport à celle des ions Er^{3+} et des quantités importantes en ions Yb^{3+} existants dans la matrice ultraphosphate, les transferts d'énergie via les mécanismes ET évoqués ci-dessus dominent les mécanismes internes GSA et ESA reliés aux ions Er^{3+} . Nous pouvons également noter que l'efficacité du mécanisme de transfert d'énergie ET3 entre les ions Yb^{3+} et les ions Er^{3+} est améliorée avec l'augmentation de la concentration des ions Yb^{3+} , pour une concentration fixe en ions Er^{3+} dans la matrice ultraphosphate (tableau 1). Cependant, en augmentant la concentration des ions Er^{3+} dans la matrice ultraphosphate pour une quantité fixe en ions Yb^{3+} , la probabilité de peupler le niveau ${}^4F_{9/2}$, à l'origine de l'émission rouge de Er^{3+} , par l'intermédiaire d'un processus de transfert d'énergie à deux photons ET1-ET2 augmente par rapport au processus de transfert d'énergie à trois photons ET1-ET2- ET3 à l'origine de l'émission verte de Er^{3+} .

V. Etude de la matrice YP_5O_{14} tridopée $Yb^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}$

V.1. Phénomène d'upconversion pour le composé YP_5O_{14} : $Yb^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}$

Rappelons que les échantillons étudiés ont pour formule $Y_{1-x-y-z}Yb_xEr_yTm_zP_5O_{14}$ avec $x = 0,15 ; 0,20 ; 0,25 ; 0,30 ; 0,35 ; 0,40$; $y = 0,005 ; 0,01 ; 0,015 ; 0,02$; $z = 0,005 ; 0,01 ; 0,015 ; 0,02$. Les protocoles de synthèse sont les mêmes que ceux mis en œuvre pour les échantillons co-dopés en ions Yb^{3+} et Er^{3+} . Notre objectif étant d'obtenir une lumière blanche,

nous n'avons pas étudié les propriétés d'upconversion de toutes ces matériaux, mais uniquement les échantillons tri-dopés Yb/Er/Tm pour lesquels le rapport des intensités rouge et verte de l'ion Er^{3+} est proche de l'unité. Dans ce cadre, seules les matrices tri-dopées de formulation $\text{Y}_{0,64-z}\text{Yb}_{0,35}\text{Er}_{0,01}\text{Tm}_z\text{P}_5\text{O}_{14}$ ont été analysées, à savoir des formulations correspondantes à un dopage de 35 % mol et 1 % mol en ions Yb^{3+} et Er^{3+} respectivement, qui correspond de plus à l'intensité maximale d'émission rouge et verte de Er^{3+} , comme indiqué précédemment. Nous n'avons donc pris en compte que la variation de la concentration des ions Tm^{3+} , afin d'étudier le rôle de ces ions sur le processus d'upconversion Yb/Er.

Les spectres d'émission correspondants sont rassemblés sur la figure 5 (domaine spectral 450-750 nm).

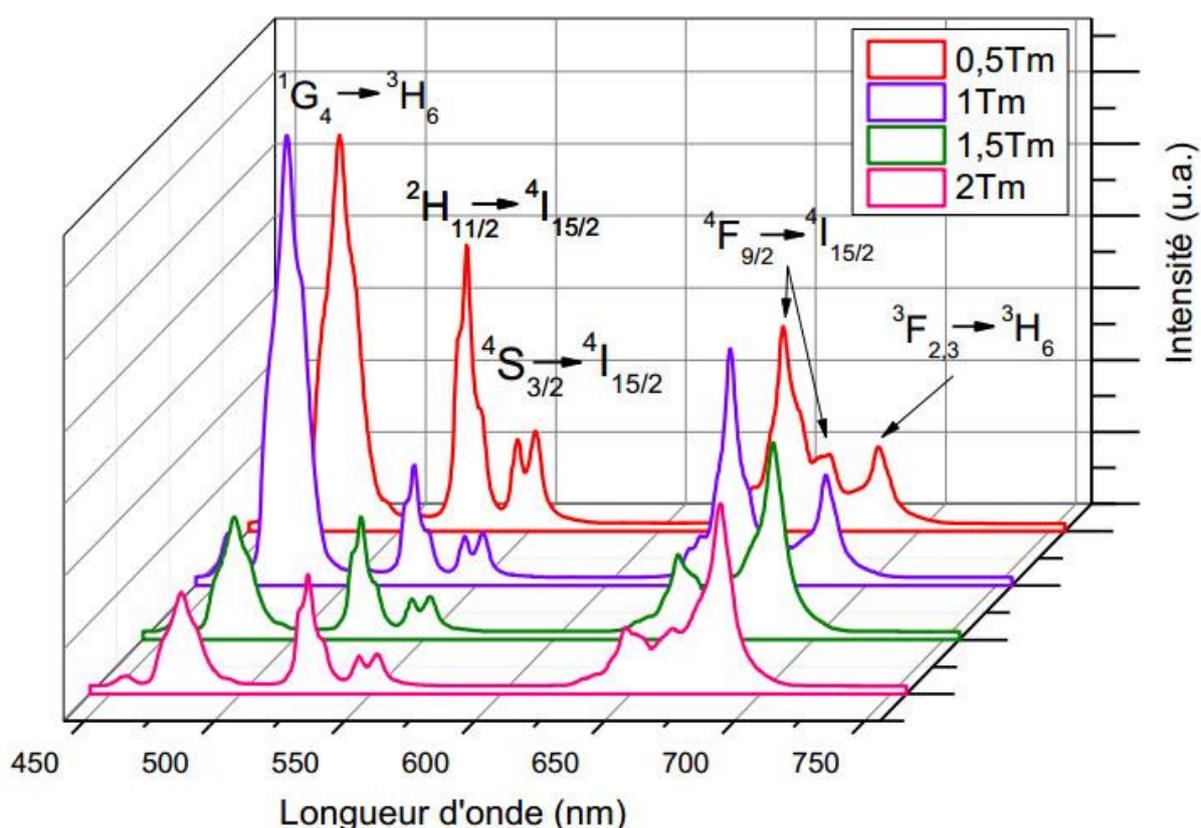


Figure 5. Spectres d'émission des ions Er^{3+} et Tm^{3+} dans $\text{Y}_{0,64-z}\text{Yb}_{0,35}\text{Er}_{0,01}\text{Tm}_z\text{P}_5\text{O}_{14}$ ($0,005 < z < 0,02$) sous excitation à 980 nm ($T = 300 \text{ K}$; puissance de la diode laser 2 W).

V.2. Transfert d'énergie entre les ions Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+}

V.2.1. Les mécanismes de transferts entre les ions Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+}

Comme dans le cas des ions Er^{3+} , les niveaux d'énergie des ions Tm^{3+} sont principalement peuplés par un transfert d'énergie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ par l'intermédiaire du phénomène d'upconversion. Si l'on compare les spectres d'émission présentés sur la figure 5 avec ceux obtenus pour les ultraphosphates co-dopés Yb/Er (figure 1), nous constatons l'apparition de nouvelles transitions d'émission pour les matériaux tridopés, caractéristiques des ions Tm^{3+} :

- une transition d'émission $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ dans le domaine spectral du bleu, située aux alentours de 475 nm,
- deux transitions d'émission $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ (auxquelles on peut également associer la transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ qui est observée dans la même gamme de longueurs d'onde), qui apparaissent dans le domaine spectral du rouge aux alentours de 685 nm.

En conséquence, l'ion Tm^{3+} initialement dans son niveau fondamental ($^3\text{H}_6$) peut être excité vers le niveau supérieur $^1\text{G}_4$ par le biais de trois processus successifs de transfert d'énergie à partir de l'ion Yb^{3+} comme cela est représenté sur la figure 6.

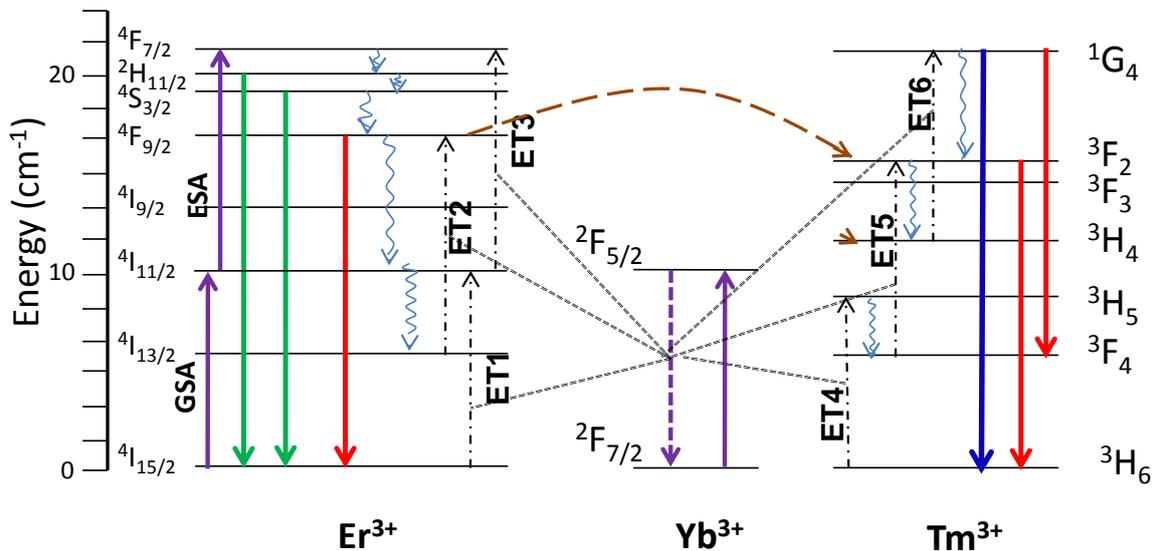


Figure 6. Diagrammes d'énergie des ions Er^{3+} , Yb^{3+} et Tm^{3+} et transfert d'énergie entre ces ions.

Le premier transfert d'énergie permet l'excitation d'un ion Tm^{3+} de son niveau $^3\text{H}_6$ vers le niveau $^3\text{H}_5$ par le biais du processus ET4: $^3\text{H}_6 (\text{Tm}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2} (\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^3\text{H}_5 (\text{Tm}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+})$.

Une absorption multiphonon est nécessaire lors de cette étape, puisque l'énergie d'excitation correspondant à la longueur d'onde excitatrice de 980 nm correspond en fait à l'existence d'un niveau d'énergie virtuel situé entre les deux niveaux $^3\text{H}_4$ et $^3\text{H}_5$ de l'ion Tm^{3+} . Par la suite, une relaxation non radiative conduit au peuplement du niveau $^3\text{F}_4$ de l'ion Tm^{3+} à partir duquel les niveaux supérieurs $^3\text{F}_{2,3}$ sont remplis par le biais d'un deuxième processus de transfert d'énergie ET5 : $^3\text{F}_4 (\text{Tm}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2} (\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^3\text{F}_{2,3} (\text{Tm}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+})$. Enfin, après une seconde relaxation non radiative des niveaux $^3\text{F}_{2,3}$ vers le niveau $^3\text{H}_4$, un troisième photon transféré de l'ion Yb^{3+} est absorbé pour atteindre le niveau $^1\text{G}_4$ via le processus ET6: $^3\text{H}_4 (\text{Tm}^{3+}) + ^2\text{F}_{5/2} (\text{Yb}^{3+}) \rightarrow ^1\text{G}_4 (\text{Tm}^{3+}) + ^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+})$.

Après ce processus à trois photons, une transition radiative du niveau $^1\text{G}_4$ vers le niveau fondamental $^3\text{H}_6$ de l'ion Tm^{3+} conduit à une émission bleue avec une longueur d'onde caractéristique aux alentours de 475 nm.

Il faut noter que l'émission rouge de l'ion Tm^{3+} peut être considérée comme un processus à deux photons, selon le mécanisme ET4-ET5, donnant lieu aux émissions $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$, ou un processus à trois photons selon le mécanisme ET4-ET5-ET6, permettant d'observer l'émission $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$. Par suite de ce processus à trois photons, une désexcitation non radiative à partir du multiplet $^1\text{G}_4$ vers les multiplets $^3\text{F}_{2,3}$ peut avoir lieu, ce qui donne lieu à son tour aux transitions $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$.

Pour de faibles quantités en ions Tm^{3+} ($z = 0,005 ; 0,01$), l'émission bleue provenant de la transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ est la plus intense (figure 5), tandis que l'émission rouge provenant des transitions $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ et $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ deviennent les plus intenses avec l'augmentation de la concentration en ions Tm^{3+} dans la matrice ultraphosphate ($z = 0,015; 0,02$). L'émission bleue de l'ion Tm^{3+} augmente jusqu'à une concentration de 1 mol %, puis elle diminue pour les concentrations supérieures. Cette diminution de l'intensité de l'émission bleue peut être attribuée à des transitions non radiatives de $^1\text{G}_4$ vers $^3\text{F}_{2,3}$ ou à un processus de relaxation croisée entre ions Tm^{3+} proches voisins, suivant le chemin : $^1\text{G}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_5$ [26]. Ce dernier processus est favorisé lorsque la distance Tm - Tm diminue, ce qui est lié à l'augmentation de la concentration des ions Tm^{3+} .

L'émission verte des ions Er^{3+} due aux transitions ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ diminue pour les concentrations les plus faibles en ions Tm^{3+} , comprises entre 0,5 et 1 mol %, puis reste pratiquement constante pour les concentrations les plus élevées en ions Tm^{3+} (1,5 et 2 mol %).

Contrairement à l'émission verte, l'intensité intégrée globale de l'émission rouge n'est pas modifiée en fonction de la concentration en ions Tm^{3+} (figure 5). En effet, la diminution de l'intensité de la transition d'émission ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} est accompagnée par l'augmentation de l'intensité des transitions d'émission ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$; ${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$ de l'ion Tm^{3+} . Ces phénomènes sont probablement liés à un transfert d'énergie $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$.

V.2.2. Détermination des nombres de photons mis en jeu pour chaque émission

Afin d'étudier l'effet de la concentration en ions Tm^{3+} sur l'intensité des émissions bleues, vertes et rouges émises par des deux ions Er^{3+} et Tm^{3+} , nous avons étudié le processus de upconversion pour les deux matériaux $\text{Yb}_2\text{O}_3 : 35\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}, 1\% \text{Tm}^{3+}$ et $\text{Yb}_2\text{O}_3 : 35\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}, 1,5\% \text{Tm}^{3+}$ en fonction de la puissance de pompage, sous excitation à 980 nm grâce à la diode laser. Les courbes Log-Log correspondant à ces deux échantillons sont représentées sur la figure 7.

La pente de la courbe Log-Log pour l'émission bleue de l'ion Tm^{3+} (${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) est de l'ordre de 3,80 et 2,7 pour les deux concentrations 1% et 1,5 mol % en ions Tm^{3+} , respectivement. La valeur élevée obtenue pour l'échantillon dopé 1 mol % en ions Tm^{3+} est probablement due à un quatrième processus de transfert d'énergie par upconversion permettant la population du niveau ${}^1\text{D}_2$ de Tm^{3+} située aux alentours de 28000 cm^{-1} à partir duquel une relaxation non radiative peut avoir lieu permettant la population du niveau ${}^1\text{G}_4$; un processus à 4 photons lors du transfert $\text{Yb} \rightarrow \text{Tm}$ a déjà été observé par plusieurs auteurs [30].

La pente de l'émission verte des ions Er^{3+} (${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) est également moins importante (2,8) pour l'échantillon contenant une quantité plus élevée (1,5 %) en ions Tm^{3+} ; toutefois, ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles calculées pour les échantillons co-dopés $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (figure 2), ce qui laisse supposer que les ions Tm^{3+} n'ont qu'une faible influence sur l'émission verte des ions Er^{3+} . La diminution de l'intensité de l'émission verte de l'ion Er^{3+} peut être due à une relaxation non radiative à partir des états ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2}$ vers l'état fondamental ${}^4\text{F}_{9/2}$ de cet ion.

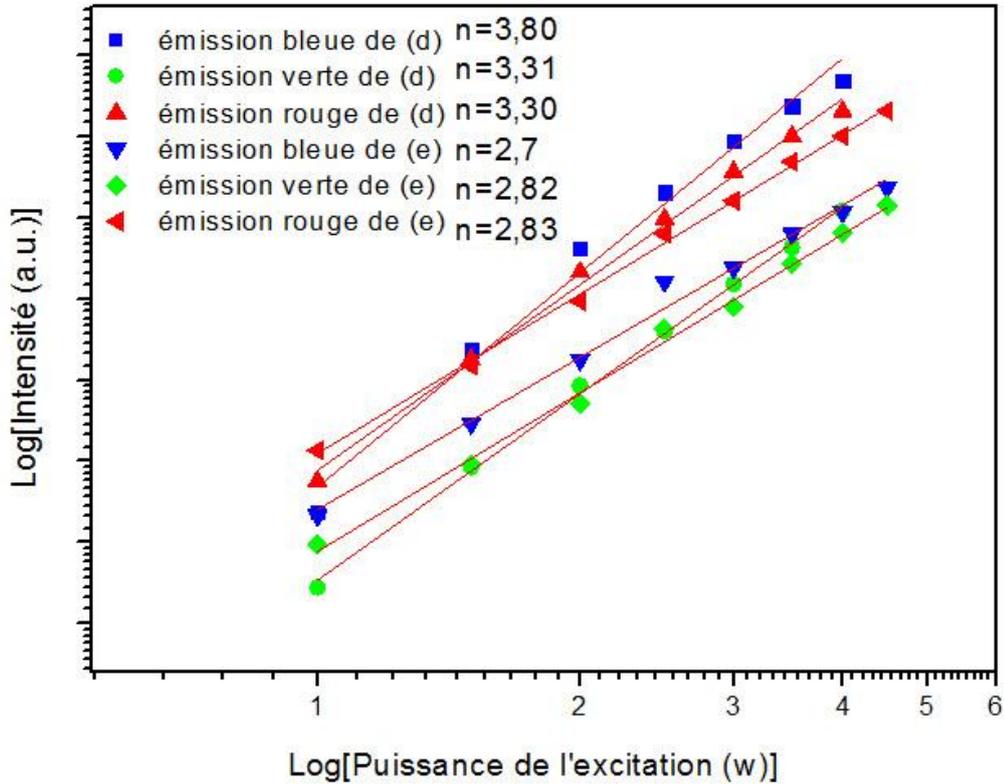


Figure 7. Courbes Log-Log des intensités des émissions rouges, vertes et bleues en fonction de la puissance de pompage pour les matrices ultraphosphates $\text{YP}_5\text{O}_{14} : 35\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}, 1\% \text{Tm}^{3+}$ (d) et $35\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}, 1,5\% \text{Tm}^{3+}$ (e) sous excitation à 980 nm.

Les valeurs de la pente n pour l'émission rouge (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} et ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4; {}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$ de l'ion Tm^{3+}) sont de l'ordre de 3, plus particulièrement 3,30 et 2,8 pour les dopages 1% et 1,5% en ions Tm^{3+} respectivement. Rappelons que la pente était proche de 2 pour l'échantillon sans Tm^{3+} , à savoir $\text{YP}_5\text{O}_{14} : 35\% \text{Yb}^{3+}, 1\% \text{Er}^{3+}$. Ainsi, l'émission rouge globale caractéristique des deux ions Er^{3+} et Tm^{3+} est probablement obtenue par un processus de transfert d'énergie à trois photons: ${}^4\text{F}_{9/2} (\text{Er}^{3+}) + {}^3\text{H}_6 (\text{Tm}^{3+}) \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2} (\text{Er}^{3+}) + {}^3\text{F}_4 (\text{Tm}^{3+})$. Un transfert par upconversion de type ET5 permet par la suite la population des niveaux ${}^3\text{F}_{2,3}$ de l'ion Tm^{3+} , conduisant à une amélioration de l'émission rouge ${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$ des ions Tm^{3+} . Les niveaux ${}^4\text{F}_{9/2}$ de l'ion Er^{3+} et ${}^3\text{F}_{2,3}$ de l'ion Tm^{3+} sont donc directement connectés par le biais de ce transfert d'énergie (figure 6) [31].

Il faut noter que le niveau ${}^1\text{G}_4$ n'est pas inclus dans ce mécanisme de transfert d'énergie. Un quatrième photon lié au processus ET6 serait alors nécessaire. Ainsi, nous supposons que l'émission rouge de l'ion Tm^{3+} est principalement due à la transition ${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow$

$^3\text{H}_6$ plutôt qu'à la transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ de cet ion, et ceci en tenant compte également de la diminution de l'émission bleue issue du niveau $^1\text{G}_4$ de Tm^{3+} (figure 5).

Tous les mécanismes optiques décrits ci-dessus doivent être considérés comme des hypothèses basées sur l'analyse des spectres d'émission. D'autres processus possibles doivent être probablement pris en compte afin d'expliquer les propriétés optiques observées dans les ultraphosphates YP_5O_{14} co-dopés Yb-Er et tri-dopés Yb-Er-Tm, incluant d'autres mécanismes d'upconversion, des processus de relaxation croisée et des transferts d'énergie $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ et $\text{Er}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ [32-37]. De plus, l'enregistrement des déclins temporels des différentes fluorescences bleues, vertes et rouges permettra de déterminer avec rigueur les mécanismes de upconversion proposés.

V.3. Calcul des coordonnées trichromatiques de l'ultraphosphate YP_5O_{14} tridopé

En 1931, la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) standardise le système de mesure des couleurs en se basant sur un principe très simple. En effet, trois acteurs sont nécessaires pour la perception des couleurs :

- une source de lumière
- un objet dont on veut déterminer la couleur
- un observateur.

La CIE a donc mesuré les paramètres décrivant ces trois acteurs pour chaque longueur d'onde du spectre lumineux, à savoir :

- l'intensité de la source lumineuse notée Y
- la quantité de lumière réfléchiée notée X
- la réaction d'un observateur à une excitation lumineuse notée Z

Ces coordonnées XYZ peuvent être calculées comme suit:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; y = \frac{Y}{X+Y+Z}; z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

Les valeurs trichromatiques peuvent être calculées par la suite en faisant une intégration sur l'ensemble du spectre visible :

$$X = \int \bar{r}(\lambda)s(\lambda)d\lambda$$

$$Y = \int \bar{g}(\lambda)s(\lambda)d\lambda$$

$$Z = \int \bar{b}(\lambda)s(\lambda)d\lambda$$

où $s(\lambda)$ est le spectre d'émission d'intérêt. $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$ et $\bar{b}(\lambda)$ sont des fonctions de correspondance des couleurs normalisées qui modélisent la réponse des photorécepteurs de l'œil humain [38]. Ces fonctions sont représentées sur la figure 8. La figure 9 représente le diagramme de chromaticité CIE.

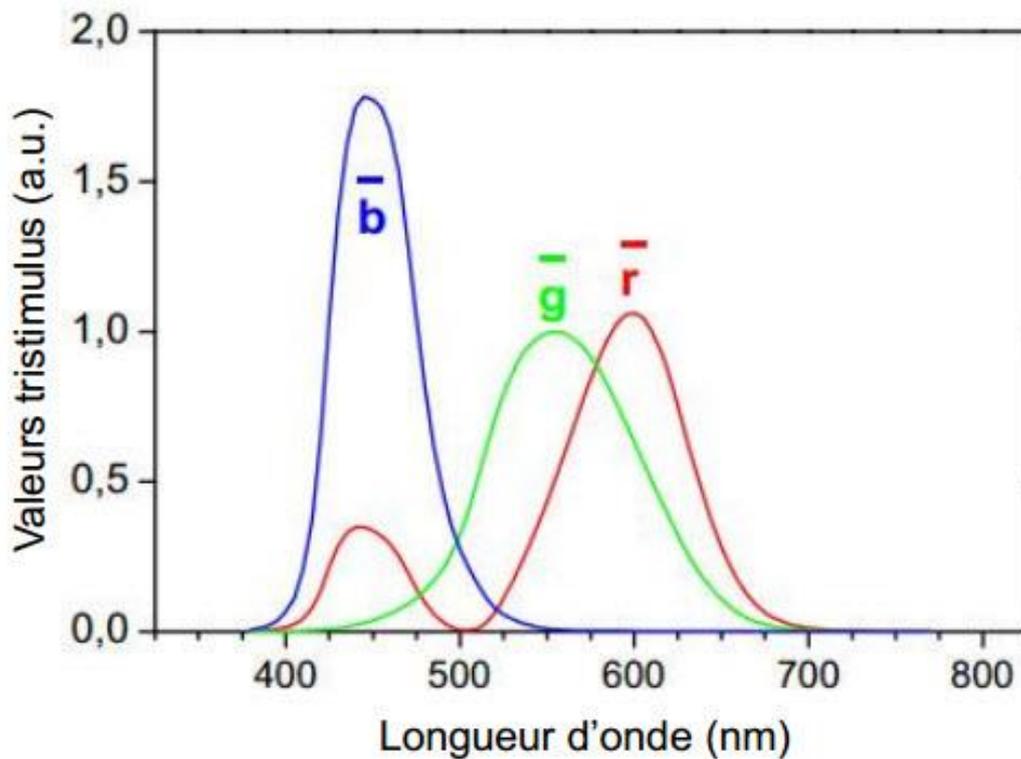


Figure 8. Fonctions de correspondance des couleurs (CIE) (angle d'observation 2°)

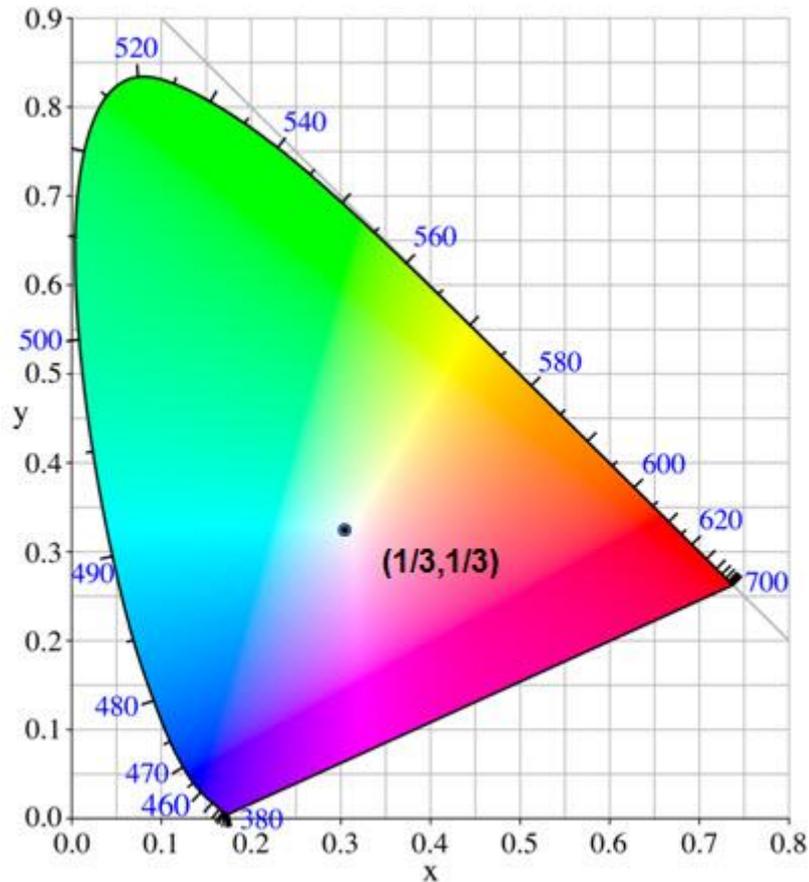


Figure 9. Diagramme de chromaticité CIE 1931 (blanc idéal de coordonnées $x=1/3$, $y=1/3$)

En utilisant le programme "Radiant Imaging", nous avons calculé les coordonnées trichromatiques pour les quatre échantillons Yb_2O_3 tridopés Yb/Er/Tm, à savoir :

- (A) 35% Yb, 1% Er, 0,5% Tm
- (B) 35% Yb, 1% Er, 1% Tm
- (C) 35% Yb, 1% Er, 1,5% Tm
- (D) 35% Yb, 1 % Er, 2% Tm.

Les valeurs des coordonnées (x,y) mesurées pour les quatre échantillons sont regroupées dans le tableau 2 et représentées sur la figure 10.

Tableau 2. Coordonnées trichromatiques de l'ultraphosphate $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ tridopé Yb/Er/Tm avec différentes concentrations de Tm^{3+}

Taux de dopage de $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$	x	y
35% Yb, 1% Er, 0,5% Tm (A)	0,20	0,25
35% Yb, 1% Er, 1% Tm (B)	0,20	0,19
35% Yb, 1% Er, 1,5% Tm (C)	0,26	0,31
35% Yb, 1% Er, 2% Tm (D)	0,20	0,34

Nous constatons que les coordonnées trichromatiques du composé $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$: 35% Yb, 1% Er, 1,5% Tm (0,26 ; 0,31) sont les plus proches des coordonnées du point illuminant (1/3,1/3) (émission blanche). Cette étude montre que le taux de dopage en ions Tm^{3+} a un effet important sur la lumière émise. En effet, pour des concentrations légèrement plus faibles ou plus élevées que la valeur optimale 1,5% en ions Tm^{3+} , nous obtenons des valeurs de coordonnées trichromatiques (x,y) qui s'éloignent de celles du blanc idéal.

A ce stade de l'étude, il est encore possible d'affiner les quantités d'ions Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} pour tendre vers le blanc idéal. Un programme de plans d'expérience peut s'avérer utile afin de déterminer les concentrations idéales des trois ions dopants.

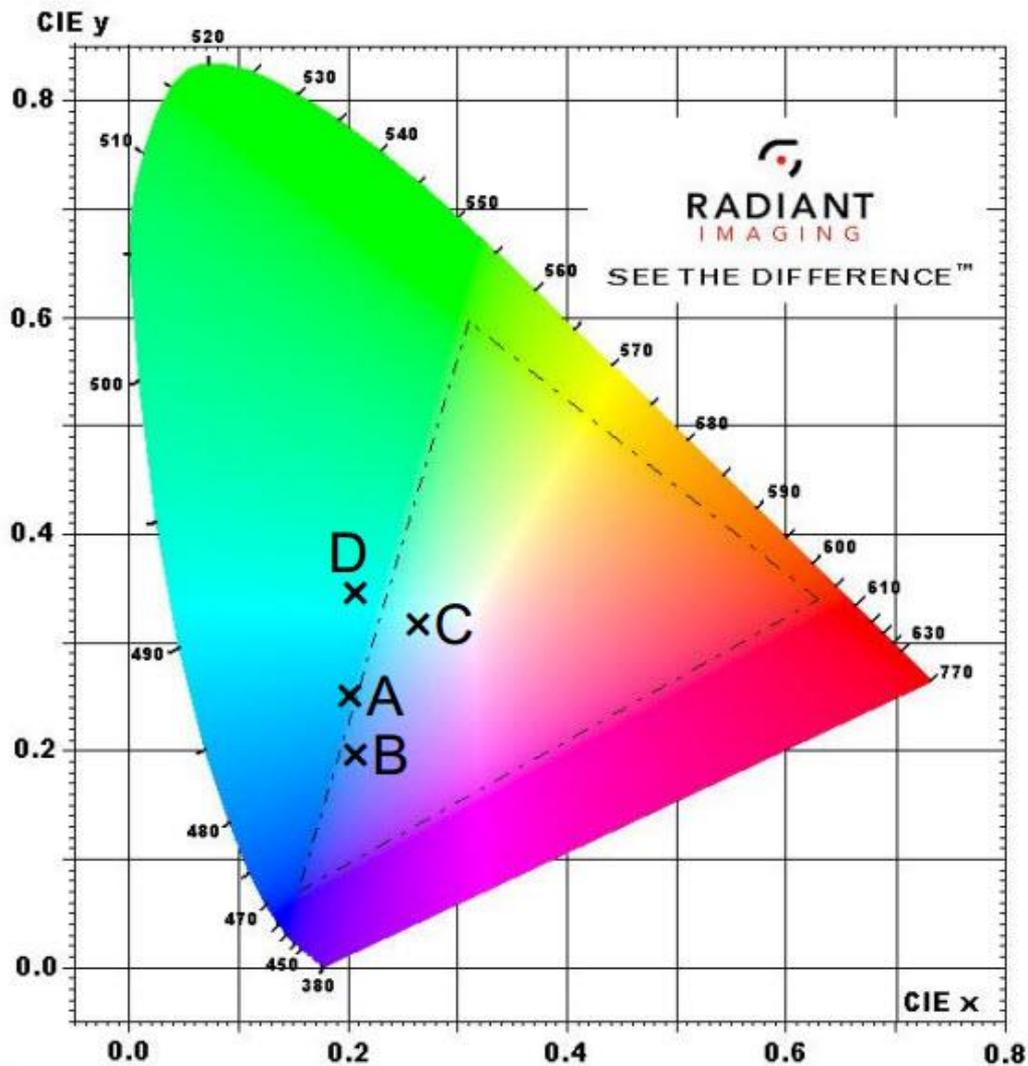


Figure 10. Positions des coordonnées trichromatiques des matrices YP_5O_{14} tridopées Yb/Er/Tm avec différentes concentrations de Tm^{3+} sur le diagramme de chromaticité

VI. Etude optique de la matrice $GdPO_4$ activée par les ions Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+}

VI.1. Spectres d'émission des matrices $GdPO_4$ tridopées Yb/Er/Tm

Dans le but d'obtenir une émission de lumière blanche après excitation dans l'infrarouge, nous avons synthétisé par voie solvothermale des matrices de type orthophosphates de formule $GdPO_4$, tridopées en ions Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} . Afin d'établir quelques éléments de comparaison avec les résultats obtenus avec les matrices de type ultraphosphates YP_5O_{14} présentés dans ce chapitre, que ce soit du point de vue cristallographique que du point de vue du protocole opératoire, nous avons choisi d'introduire

dans l'orthophosphate $GdPO_4$ les mêmes quantités d'ions actifs que ceux optimisées pour l'ultraphosphate YP_5O_{14} . La formulation retenue est donc la suivante : $GdPO_4$: 35% Yb, 1% Er, 1,5% Tm. Rappelons que cette matrice a été synthétisée selon deux conditions de pH différentes : pH = 1,6 et pH = 12. Les poudres obtenues en sortie d'autoclave ont subi deux traitements thermiques, à 750°C puis à 1000°C. Les caractérisations physico-chimiques de ces matériaux sont données au chapitre 2. Notons qu'un changement morphologique et structural était observé en fonction des conditions acide et basique et de la température de calcination. Nous rappelons brièvement dans le tableau 3 les conditions de synthèse et les noms de référence des quatre échantillons.

Tableau 3. Conditions de synthèse et code des quatre échantillons $GdPO_4$: Yb/Er/Tm

Nom de l'échantillon	pH de synthèse	Température de traitement
3NW750	pH = 1,6	750°C
3ND750	pH = 12	750°C
3NR1000	pH = 1,6	1000°C
3NDM1000	pH = 12	1000°C

Les spectres d'émission enregistrés après excitation à 980 nm par le biais de la diode laser pour les quatre matrices étudiées sont reportés sur la figure 11.

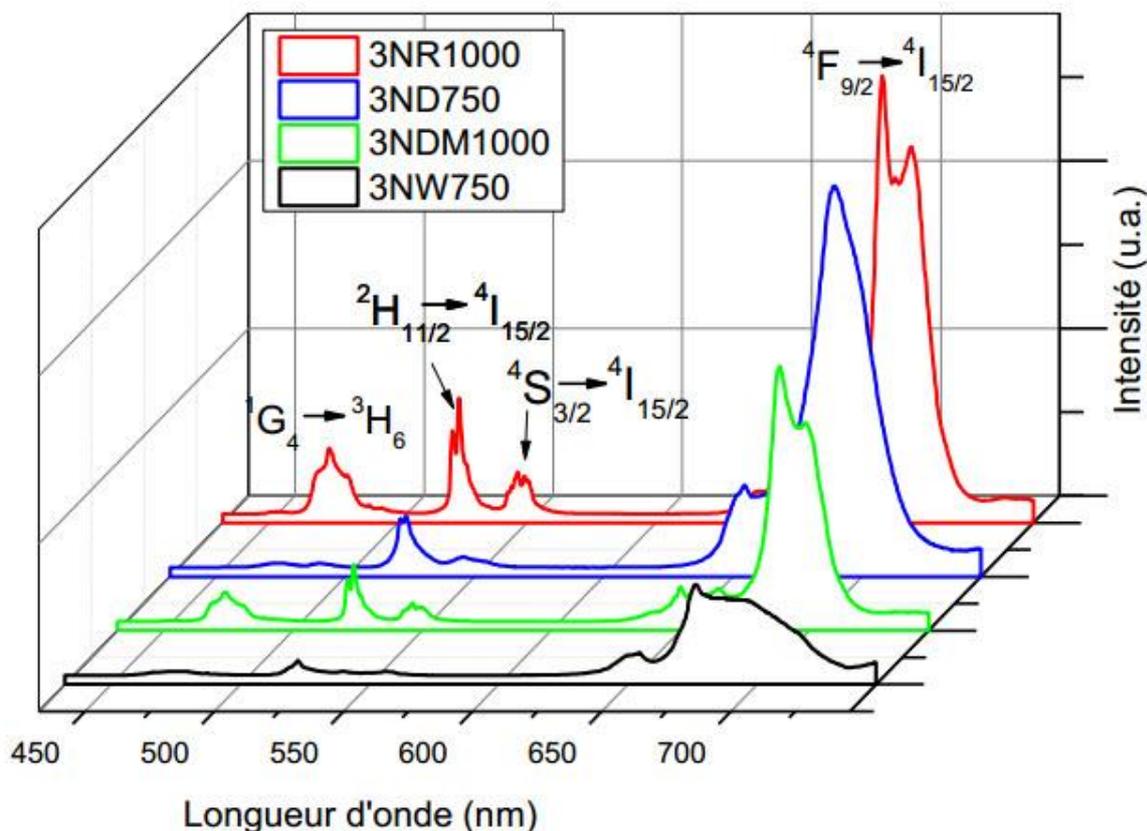


Figure 11. Spectres d'émission normalisés des matrices 3NW750, 3NDM1000, 3ND750 et 3NR1000 sous excitation à 980 nm

De même que pour les matrices ultraphosphates, après excitation dans l'infrarouge à 980 nm, nous observons les transitions de l'ion Tm^{3+} dans le domaine du bleu (transition $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) et du rouge (transition $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$) et de l'ion Er^{3+} dans le domaine du vert (transitions $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) et du rouge (transition $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Par comparaison avec les spectres reportés sur la figure 5 pour les ultraphosphates, nous constatons que l'émission rouge domine les émissions bleues et vertes, et ce quelle que soit la nature de l'échantillon. Le positionnement de l'émission rouge dans la gamme 650 - 700 nm et la comparaison avec la figure 5 nous permet aussi de conclure qu'elle est principalement due aux ions Tm^{3+} . Nous remarquons également que l'allure des spectres d'émission est dépend de la température de calcination des échantillons. De fortes similitudes sont en effet observées pour les matériaux obtenus à 750°C et 1000°C, ce qui semble relié au changement structural subi par les matériaux lors de la calcination ; rappelons que les orthophosphates synthétisés à 750°C sont de structure hexagonale de type rhabdophane, tandis que les échantillons calcinés à 1000°C sont de structure quadratique de type xénotime.

Nous constatons de plus que le phénomène de upconversion entre les ions Yb^{3+} et les ions $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ne conduit pas aux mêmes caractéristiques en terme d'intensité d'émission de fluorescence pour les différents échantillons. Pour les matrices ayant subi un traitement thermique à 750°C , la morphologie « nanodisques » 3ND750 conduit à une intensité émise plus importante que la morphologie « nanofils » 3NW750 (les spectres d'émission de la figure 11 ont été normalisés).

Toutefois nous remarquons pour ces deux matrices, 3NW750 et 3ND750, l'émission bleue est très faible. Après un traitement thermique à 1000°C , nous observons un comportement inverse, à savoir que l'échantillon présentant la plus grande intensité d'émission est le 3NR1000 correspondant à la calcination à 1000°C des nanobâtonnets 3NW750. Rappelons que suite à la calcination à 1000°C , la matrice 3NDM1000 se présentait en fait sous forme d'un mélange biphasé comme cela a été mis en évidence par diffraction des rayons X (chapitre 2) alors que la matrice 3NR1000 se présentait sous forme d'une phase pure.

L'analyse des spectres d'émission de la figure 11 montre que la matrice qui conduit aux performances les plus intéressantes est la matrice synthétisée à pH acide et traitée thermiquement à 1000°C : 3NR1000.

VI.2. Détermination du nombre de photons mis en jeu lors du processus de upconversion dans $\text{GdPO}_4 \text{ Yb/Er/Tm}$

Afin de décrire les processus de transfert d'énergie mis en jeu, nous avons étudié l'évolution des spectres d'émission avec la puissance d'excitation pour la matrice 3NR1000, présentant l'intensité la plus importante (figure 12). La puissance d'excitation a été modulée dans la gamme 0,5 - 4,5 W. Nous constatons que l'intensité des différentes transitions d'émission dans le bleu, le vert et le rouge ne présente pas la même évolution en fonction de la puissance de pompe. Ce comportement peut être expliqué par le calcul du paramètre n correspondant au nombre de photons mis en jeu pour obtenir ces émissions (figure 13).

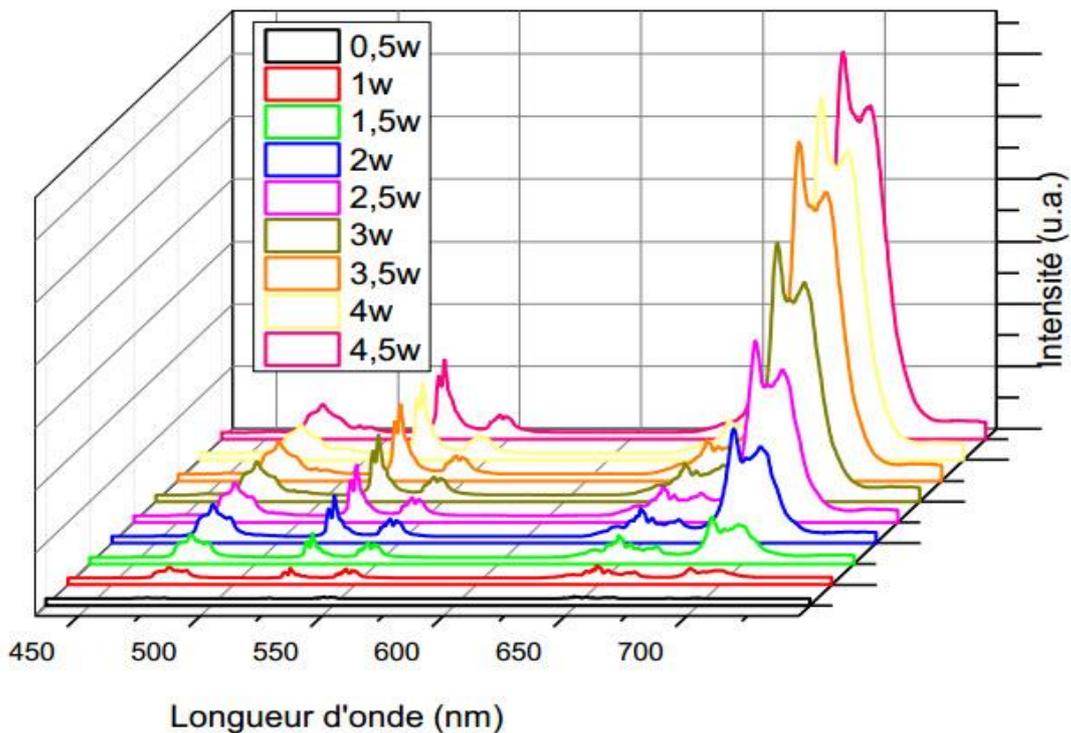


Figure 12. Variation de l'intensité des spectres d'émission de l'échantillon 3NR1000 en fonction de la puissance d'excitation de la diode laser ($\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$).

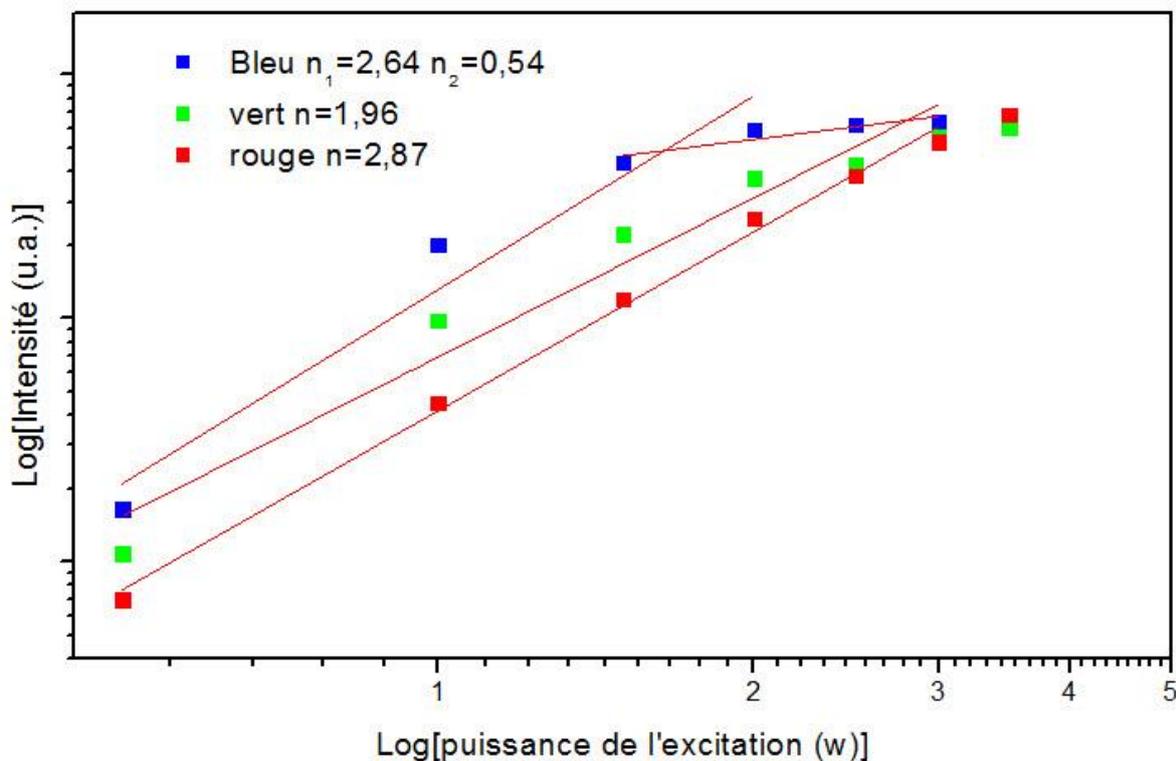


Figure 13. Courbes Log-Log des intensités intégrées rouges, vertes et bleues de l'échantillon 3NR1000 après excitation à 980 nm.

En se basant sur la relation $I_{UC} \propto (I_{NIR})^n$, déjà définie précédemment, nous avons tracé les courbes d'évolution de $\text{Log}(I)$ en fonction de $\text{Log}(P)$ et déterminé le nombre de photons nécessaires pour réaliser le phénomène d'upconversion pour chaque émission bleu-vert-rouge.

L'intervention de 2 à 3 photons est à l'origine de l'émission bleue tandis que l'émission verte est liée à l'intervention de 2 photons, ce qui est souvent observé dans la littérature. Pour les grandes valeurs de puissance d'excitation, l'émission bleue de Tm^{3+} ne semble liée qu'à l'absorption d'un seul photon. Le nombre de photons nécessaires à l'observation de l'émission bleue (2,6) est similaire à la valeur obtenue pour l'ultraphosphate YP_5O_{14} : 35% Yb, 1% Er, 1,5% Tm (2,7 ; figure 7), ce qui indique que les processus d'upconversion sont similaires dans les deux matériaux. Pour l'émission verte, les valeurs sont légèrement différentes, respectivement 2 dans l'orthophosphate GdPO_4 et 2,8 dans l'ultraphosphate YP_5O_{14} . L'émission rouge demande un nombre important de photons pour avoir lieu, à savoir 3 photons, comme dans le cas de l'ultraphosphate. Son intensité est très importante, ce qui démontre l'efficacité du transfert d'énergie par upconversion entre les ions Yb^{3+} et les ions $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ dans l'orthophosphate GdPO_4 .

Toutefois, au vu de certaines similitudes dans le calcul du nombre de photons intervenant dans les processus de up-conversion, l'argument de la structure cristallographique ne semble pas intervenir à ce niveau. La fréquence de phonons caractéristique de ces deux types de phosphates doit être l'argument principal à l'origine de nos observations.

VI.3. Calcul des coordonnées trichromatiques pour les échantillons tridopés GdPO_4 : Yb/Er/Tm

Les coordonnées trichromatiques associées aux quatre matrices GdPO_4 tridopées ont été calculées en utilisant le programme « Radiant Imaging ». Les valeurs obtenues pour les coordonnées trichromatiques de ces quatre matrices sont regroupées dans le tableau 4 et sont reportées sur le diagramme de chromaticité de la figure 14.

Tableau 4. Coordonnées trichromatique calculées pour les matrices : 3NW750, 3ND750, 3NR1000 et 3NDM1000

luminophore	x	y
3NW750 (A)	0,46	0,34
3ND750 (B)	0,42	0,48
3NR1000 (C)	0,31	0,32
3NDM1000 (D)	0,28	0,33

Outre le fait de présenter la plus grande intensité, le luminophore 3NR1000 est le plus proche du blanc idéal avec des coordonnées de chromaticité (0.31 ; 0.32).

L'échantillon YP_5O_{14} tridopé avec les mêmes concentrations en ions de terres rares présentait des coordonnées trichromatiques légèrement plus éloignées du blanc idéal (0,26 ; y = 0,31, figure 10), ce qui démontre sans ambiguïté l'influence de la matrice hôte, notamment à travers sa morphologie, sur le phénomène de upconversion et de manière plus générale sur les propriétés d'émission de lumière des ions dopants dans des environnements différents. Soulignons à nouveau que l'influence de la structure cristallographique de nos différents échantillons ultraphosphates et orthophosphates n'a pas été clairement démontrée par le biais du calcul du nombre de photons intervenant dans les processus d'upconversion. A ce stade de l'étude, nous ne pouvons donc pas conclure sur l'influence de la structure cristallographique sur les coordonnées trichromatiques déterminées pour les deux catégories de matériaux (figures 10 et 14).

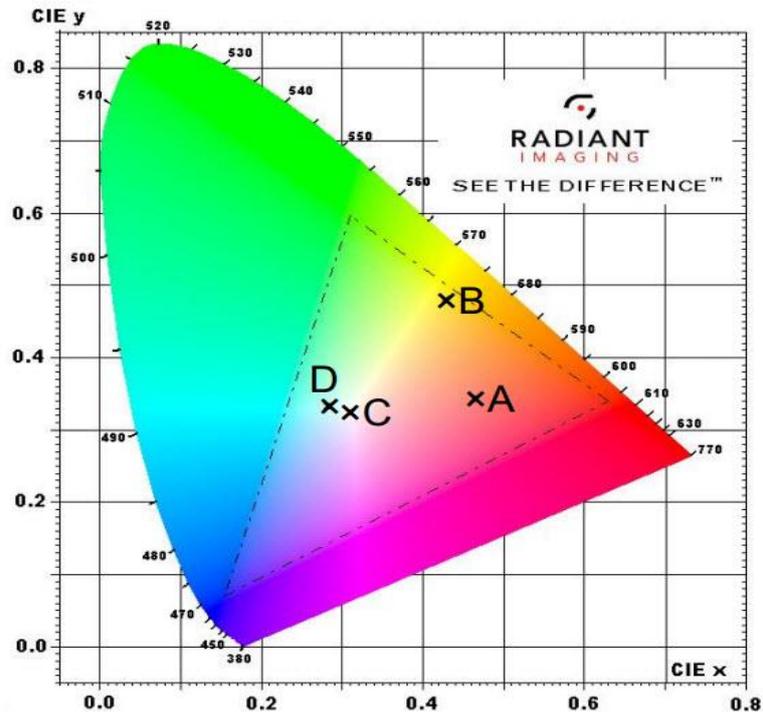


Figure 14. Diagramme de chromaticité et positionnement des coordonnées trichromatiques des matrices 3NW750, 3ND750, 3NR1000 et 3NDM1000.

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons reporté les propriétés optiques de upconversion des matériaux ultraphosphates Yb_5O_{14} codopés en ions Yb/Er et tridopés en ions Yb/Er/Tm. Après excitation dans l'infrarouge à 980 nm, la sensibilisation des ions Yb^{3+} est à l'origine de transferts d'énergie $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ et $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$. Les luminescences caractéristiques ont ainsi été observées dans le domaine du bleu (Tm^{3+}), du vert (Er^{3+}) et du rouge (Er^{3+} et Tm^{3+}), permettant de conclure que les ions Er^{3+} et Tm^{3+} jouent le rôle d'activateurs.

Les différents processus de transfert d'énergie entre les trois ions de terres rares ont été étudiés ainsi que l'effet de la puissance d'excitation sur les émissions rouge, verte et bleue. Cette étude nous a permis de déterminer le nombre de photons intervenant dans les différents processus d'upconversion. L'évolution de l'émission rouge dans le cas de l'échantillon Yb_5O_{14} : 35% Yb^{3+} , 1% Er^{3+} dopé avec différentes concentrations en ions Tm^{3+} montre l'existence probable d'un transfert d'énergie entre les deux ions activateurs Er^{3+} et Tm^{3+} .

Nous avons calculé les coordonnées de chromaticité pour l'ultraphosphate Yb_5O_{14} : 35% Yb^{3+} , 1% Er^{3+} , z % Tm^{3+} en utilisant le programme "Radiant Imaging Calculator". Les résultats démontrent que le composé Yb_5O_{14} : 35% Yb^{3+} , 1% Er^{3+} , 1,5% Tm^{3+} peut être utilisé pour l'émission de lumière blanche, dans le domaine d'affichage ou de la contrefaçon.

Nous avons également reporté dans ce chapitre les résultats en terme d'upconversion pour l'orthophosphate $GdPO_4$: 35% Yb^{3+} , 1% Er^{3+} , 1,5% Tm^{3+} synthétisé par voie solvothermale selon divers protocoles opératoires, en vue d'obtenir une lumière blanche. Ce matériau présente des coordonnées trichromatiques qui se rapprochent du blanc idéal. Nous avons clairement montré l'influence de la morphologie des échantillons orthophosphates comparativement aux ultraphosphates, en ce qui concerne l'émission de lumière blanche. Toutefois le lien entre les propriétés d'upconversion et les structures cristallographiques doit être affiné. A ce stade de nos travaux, l'aspect structure cristallographique ne semble pas être un argument fort pour expliquer les mécanismes de observés dans nos matériaux ultraphosphates et orthophosphates. Il semble que ce soit plutôt les fréquences de phonons caractéristiques qui représentent l'argument le plus important.

Pour conclure de manière plus formelle sur nos hypothèses de mécanismes, il est nécessaire de déterminer les temps de vie, permettant d'établir des modèles théoriques plus fiables.

Références

- [1] J. C. Boyer, F. Vetrone, L. A. Cuccia, J. A. Capobianco, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 7444.
- [2] Q. Liu, Y. Sun, T. S. Yang, W. Feng, C. G. Li, F. Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 17122.
- [3] S. Liu, G. Wang, K. Pan, Y. Li, L. Feng, C. Tian, N. Fan, Q. Feng, J. Zhang, *J. Fluorine Chem.* 153 (2013) 61.
- [4] R. Naccache, F. Vetrone, V. Mahalingam, L. A. Cuccia, J. A. Capobianco, *Chem. Mater.* 21 (2009) 717.
- [5] G. Y. Chen, T. Y. Ohulchansky, A. Kachynski, H. Agren, P. N. Prasad, *ACS Nano* 5 (2011) 4981.
- [6] R. H. Page, K. I. Schaffers, P. A. Waide, J. B. Tassano, S. A. Payne, W. F. Krupke, W. K. Bischel, *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998) 996.
- [7] J. A. Capobianco, F. Vetrone, J. C. Boyer, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Phys. Chem. B* 106(6) (2002) 1181.
- [8] D. Matsuura, *D. Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4526.
- [9] X. Chen, Y. Li, F. Kong, L. Li, Q. Sun, F. Wang, *J. Alloys Compds.* 541 (2012) 505.
- [10] J. H. Chung, Y. H. Ryu, S. Y. Lee, S. H. Kang, K. B. Shim, *Ceram. Inter.* 39 (2013) 1951.
- [11] M. Marin-Dobrincic, E. Cantelar, F. Cusso, *Opt. Mater. Express*, 2(11) (2012) 1529.
- [12] F. Auzel, *Chem. Rev.* 104(1) (2004) 139.
- [13] W. Wang, M. Wu, G. K. Liu, *Spectrosc. Lett.* 40 (2007) 259.
- [14] F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 661.
- [15] J. M. Meruga, W. M. Cross, P. S. May, Q. Luu, G. A. Crawford, J. J. Kellar, *Nanotechnology*, 23 (2012) 395201.
- [16] B. Dong, H. Song, R. Qin, X. Bai, S. Lu, X. Ren, G. Pan, H. Zhang, F. Wang, L. Fan, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 3921.
- [17] S. Sivakumar, F. C. J. M van Veggel, M. Raudsepp, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12464.
- [18] F. Wang, X. G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5642.
- [19] J. Yang, C. M. Zhang, C. Peng, C. X. Li, L. L. Wang, R. T. Chai, J. Lin, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 4649.

- [20] M. Wang, C. C. Mi, Y. X. Zhang, J. L. Liu, F. Li, C. B. Mao, S. K. Xu, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 19021.
- [21] G. Y. Chen, H. C. Liu, G. Somesfalean, H. J. Liang, Z. G. Zhang, *Nanotechnology*, 20 (2009) 385704.
- [22] Y. J. Sun, Y. Chen, L. J. Tian, Y. Yu, X. G. Kong, J. W. Zhao, H. Zhang, *Nanotechnology*, 18 (2007) 275609.
- [23] F. Wang, Y. Han, C. S. Lim, Y. H. Lu, J. Wang, J. Xu, H. Y. Chen, C. Zhang, M. H. Hong, X. G. Liu, X. G. *Nature* 463 (2010) 1061.
- [24] Y. Yu, F. Song, C. Ming, J. Liu, W. Li, Y. Liu, H. Zhao, *Optics Com.* 285 (2012) 4739.
- [25] C. Ming, F. Song, X. Ren, *Current Appl. Phys.* 13 (2013) 351.
- [26] M. Liao, L. Hu, Y. Fang, J. Zhang, H. Sun, S. Xu, L. Zhang, *Spectrochim. Acta Part A*, 68 (2007) 531.
- [27] J. Chen, J. X. Zhao, *Sensors*, 12 (2012) 2414.
- [28] H. Guo, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 127.
- [29] S. Fischer, H. Steinkemper, P. Löper, M. Hermle, J. C. Goldschmidt, *J. Appl. Phys.* 1111 (2012) 013109.
- [30] T. Passuello, F. Piccinelli, M. Pedroni, M. Bettinelli, F. Mangiarini, R. Naccache, F. Vetrone, J. A. Capobianco, A. Speghini, *Opt. Mater.* 33 (2011) 643.
- [31] X. Shen, Q. Nie, T. Xu, T. Peng, Y. Gao, *Phys. Lett. A* 332 (2004) 101.
- [32] W. Lü, X. Ma, H. Zhou, G. Chen, J. Li, Z. Zhu, Z. You, C. Tu, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 15071.
- [33] J. Yang, C. Zhang, C. Peng, C. Li, L. Wang, R. Chai, J. Lin, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 4649.
- [34] H. Y.-P. Hong, J. W. Pierce, *Mat. Res. Bull.* 9 (1974) 179.
- [35] Y. Yu, F. Song, C. Ming, J. Liu, W. Li, Y. Liu, H. Zhao, *Opt Commun.* 285 (2012) 4739.
- [36] Y. Liu, C. Xu, Q. Yang, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 084701.
- [37] J.E.C. da Silva, G.F. de Sá, P.A. Santa-Cruz, *J. Alloys Compds.* 344 (2002) 260.
- [38] Colorimetry, CIE Technical report No. 15.3 3rd edition (2004).

Conclusion Générale

L'objectif principal de ce travail était de développer des luminophores à base d'ultraphosphates d'yttrium $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ et d'orthophosphates de gadolinium GdPO_4 , activés par les ions Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} , aptes à émettre une lumière blanche par le biais de mécanismes de upconversion IR-visible. Ces matrices excitables par des diodes électroluminescentes (LEDs) infrarouges pourraient alors se positionner sur des applications dans le domaine de la lutte anti- contrefaçon ou encore dans le domaine de la signalétique.

Afin d'atteindre ces objectifs, nous avons dans un premier temps défini les protocoles d'élaboration de ces matériaux phosphatés sous forme pulvérulente, par voie céramique classique dans le cas des ultraphosphates dopés $Y\text{P}_5\text{O}_{14}$ et par synthèse solvothermale dans le cas des orthophosphates dopés GdPO_4 . Ces voies de synthèse différentes ont été volontairement choisies afin de comparer les propriétés d'émission de lumière par upconversion de ces matériaux, notamment en terme de morphologie, voire de structures cristallines.

Parallèlement aux études optiques en upconversion, nous avons élaboré par voie solvothermale des orthophosphates GdPO_4 dopés en ions Eu^{3+} . L'objectif était dans ce cas d'établir le lien entre les propriétés optiques de ces matrices et leurs propriétés morphologiques, en utilisant notamment la théorie de Judd et Ofelt.

Dans une première partie, nous avons présenté les méthodes de synthèse des matrices phosphates. La voie céramique a permis l'obtention des ultraphosphates $Y\text{P}_5\text{O}_{14} : \text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$ à une température relativement basse de 450°C . La voie solvothermale utilisée dans le cas des orthophosphates a permis l'obtention des matrices GdPO_4 dopées en ions Eu^{3+} et $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ selon divers protocoles expérimentaux : en milieu acide et basique, et en adoptant des températures de calcination de 750 et 1000°C . Ces différents protocoles ont joué un rôle sur la morphologie et la structure cristalline des orthophosphates obtenus. La caractérisation des différents composés a été réalisée aussi bien d'un point de vue physico-chimique, par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge, que d'un point de vue morphologique, par microscopie électronique à balayage. Nous avons ainsi clairement mis en évidence l'obtention de nanofils en condition acide et de « nanodisques » en milieu basique.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons mené la caractérisation optique des monophosphates GdPO_4 dopés en ions Eu^{3+} en fonction de leur structure et de leur morphologie. Dans ce cadre, les nanostructures dopées $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ synthétisées par procédé hydrothermal ont été étudiées grâce aux spectres d'émission, d'excitation, et par mesure des

déclins temporels de luminescence. La comparaison entre les intensités de luminescence des différentes morphologies et structures a été examinée en calculant le rapport d'asymétrie A_{21} . Les nanoparticules luminescentes présentent de meilleures performances que les nanofils, ce qui indique que la morphologie des échantillons affecte de façon significative leurs propriétés optiques. Cette relation entre morphologie et luminescence des ions Eu^{3+} est expliquée par le fait que la morphologie des particules modifie la polarisation des ions O^{2-} . Cette modification de l'environnement autour de l'ion Eu^{3+} conduit à une modification des propriétés de luminescence du matériau. La symétrie de l'environnement local de l'ion Eu^{3+} a été décrite à l'aide des paramètres de Judd-Ofelt Ω_2 et Ω_4 en adoptant la procédure standard et en utilisant les spectres d'émission. Nous avons démontré que les valeurs de Ω_2 dépendent de la structure et de la morphologie des matériaux. Dans le cas des nanoparticules (obtenues en conditions basiques), le paramètre d'intensité de Judd-Ofelt Ω_2 augmente avec le passage de la structure hexagonale à la structure monoclinique. Ce changement structural est observé lorsque la température de calcination augmente ($750^\circ\text{C} \rightarrow 1000^\circ\text{C}$), ce qui montre l'existence d'une distorsion plus importante dans le site de symétrie occupé par les ions Eu^{3+} dans la structure monoclinique. Les temps de déclin enregistrés pour nos échantillons sont inférieurs à ceux reportés pour le matériau $\text{GdPO}_4: 5\% \text{Eu}^{3+}$ massif. Ce comportement est directement lié à la morphologie et à la taille nanométrique des phosphates synthétisés par la voie solvothermale. A cette échelle, les défauts jouent un rôle très important dans les processus de désintégrations non radiatives. Les nanoparticules et les nanofils de $\text{GdPO}_4: 5\% \text{Eu}^{3+}$ obtenus présentent une large bande d'absorption dans la région UV, ainsi qu'une forte émission rouge qui peut être combinée avec un luminophore émettant dans le vert et dans le bleu pour produire une lumière blanche après excitation UV.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons reporté les propriétés de upconversion des échantillons codopés $\text{YP}_5\text{O}_{14}: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ et tridopés $\text{YP}_5\text{O}_{14}: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ et des matériaux tridopés $\text{GdPO}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$. Pour le composé ultraphosphate YP_5O_{14} tridopé par les ions de terres rares $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ et Tm^{3+} , nous avons observé plusieurs émissions dans le visible (rouge, vert et bleu) après excitation IR, relatives aux ions Er^{3+} et Tm^{3+} . Ces différentes émissions sont dues à la conversion IR-visible qui a eu lieu dans la matrice grâce à la sensibilisation des ions Yb^{3+} sous excitation autour de 980 nm. Les différents processus de transfert d'énergie entre les trois ions de terres rares ont été étudiés ainsi que l'effet de la puissance d'excitation sur les émissions rouge, verte et bleue. Une étude de la luminescence en fonction de la puissance d'excitation (à 980 nm) a été réalisée afin de déterminer le nombre

de photons contribuant au phénomène de upconversion et ainsi pouvoir déterminer les mécanismes probables de transfert d'énergie $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ et $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$ existant dans la matrice ultraphosphate. Nous avons d'autre part calculé les coordonnées de chromaticité des composés YP_5O_{14} tridopés en nous limitant aux matériaux de formulation $\text{YP}_5\text{O}_{14} : 35\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Er}, z\% \text{ Tm}$ (z compris entre 0,5 et 2 %). Les résultats montrent que le composé $\text{YP}_5\text{O}_{14} : 35\% \text{ Yb}, 1\% \text{ Er}, 1,5\% \text{ Tm}$ peut être utilisé pour l'émission de lumière blanche après excitation avec une diode IR à 980 nm.

Dans le cas du composé tridopé $\text{GdPO}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ synthétisé par chimie en solution en milieu acide et basique, nous avons constaté l'influence manifeste de la morphologie sur les propriétés de upconversion. De même, la nanostructuration des phases tridopées GdPO_4 influence clairement les mécanismes de conversion IR-visible par comparaison avec des matériaux massifs comme les ultraphosphates YP_5O_{14} . Il semble toutefois que les structures cristallines des matrices phosphatées n'influencent pas les propriétés de upconversion. Cependant, la comparaison entre les deux types de matrices phosphatées a démontré que l'émission dans le visible du matériau $\text{GdPO}_4 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ est plus intense que celle du composé $\text{YP}_5\text{O}_{14} : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Il est probable ici que la température de calcination plus importante dans le cas des orthophosphates permette une meilleure organisation des phases. Les mesures de coordonnées trichromatiques ont démontré que l'orthophosphate GdPO_4 obtenu sous forme de nanobâtonnets en milieu acide et calciné à 1000°C est un candidat prometteur pour l'application lutte anti-contrefaçon.

Cette étude ouvre la voie à plusieurs perspectives, parmi lesquelles nous pouvons citer :

- L'optimisation des quantités en ions actifs Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} afin d'accéder à une lumière blanche optimisée avec des paramètres photométriques : Indice de Rendu des Couleurs (IRC) et Température de couleur (T °K) compatibles avec l'application visée.
- L'étude de la dynamique de fluorescence (mesure des temps de vie) pour les matériaux tridopés afin de confirmer les mécanismes de upconversion qui restent encore hypothétiques à ce stade de l'étude
- Le dopage des phosphates YP_5O_{14} et GdPO_4 par d'autres jeux d'ions de terres rares afin d'élargir le champ des applications dans le domaine de l'optique
- L'étude de l'effet du champ cristallin par le biais de la théorie de Judd et Ofelt afin de modéliser les propriétés spectroscopiques des matrices YP_5O_{14} et GdPO_4 dopées en ions de terres rares.

Title: Synthesis, structural and optical characterization of rare earth doped phosphates.

Résumé

Ce travail est consacré au développement de luminophores de type orthophosphates GdPO_4 et ultraphosphates YP_5O_{14} activés par les ions Yb^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} , synthétisés sous forme de poudres par voie solvothermale (orthophosphates) et par méthode de flux (ultraphosphates), aptes à émettre une lumière blanche par up-conversion IR-visible. Des orthophosphates $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ ont également été élaborés par chimie douce afin d'établir le lien entre propriétés optiques et propriétés morphologiques. Les conditions opératoires optimales ont été déterminées. La caractérisation des matériaux obtenus a été menée d'un point de vue structural, par DRX et IR, et morphologique, par MEB. Les orthophosphates GdPO_4 ont été obtenus sous forme de nanobâtonnets en condition acide et nanodisques en milieu basique. L'étude des propriétés de luminescence des orthophosphates $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ a montré que les nanodisques présentent de meilleures performances que les nanofils. L'utilisation de la théorie de Judd et Ofelt a permis de relier les propriétés optiques, structurales et morphologiques de ces orthophosphates. Sous excitation IR, un processus de up-conversion est mis en évidence dans les phosphates $\text{YP}_5\text{O}_{14} : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ et $\text{GdPO}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$. Les processus de transfert d'énergie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$, présidant à l'émission d'une lumière blanche, ont été étudiés. La morphologie des matrices phosphatées a une influence notable sur les propriétés de up-conversion. Ainsi, l'orthophosphate $\text{GdPO}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ obtenu sous forme de nanobâtonnets en milieu acide est un candidat prometteur pour la lutte anti-contrefaçon.

Mots-clés : Phosphates, Chimie Douce, Terres rares, Luminescence.

Summary

This work deals with the development of polycrystalline $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ activated phosphate phosphors of formula GdPO_4 (orthophosphates) and YP_5O_{14} (ultraphosphates) elaborated by a solvothermal method (GdPO_4) and by a flux method (YP_5O_{14}), able to emit a white light by a IR-visible up-conversion process. Eu^{3+} doped GdPO_4 samples were also elaborated by soft chemistry in order to establish the relation between optical and morphological properties. The elaborating conditions were determined. The characterization of these materials has been carried out using X-ray diffraction, IR spectroscopy and SEM analysis. GdPO_4 orthophosphates were obtained as nanorods and nanoparticles under acidic and basic media respectively. $\text{GdPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ orthophosphate nanoparticles show better optical performances than nanorods. Moreover, the optical, structural and morphological properties of orthophosphate materials were corroborated by the Judd and Ofelt theory. Under an IR excitation, an up-conversion mechanism is evidenced in $\text{YP}_5\text{O}_{14} : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ and $\text{GdPO}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ activated phosphates. $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ energy transfer processes leading to a white light emission are investigated. The up-conversion properties are considerably influenced by the morphology of the phosphates. The $\text{GdPO}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ orthophosphate obtained as nanorods in an acidic medium is a promising candidate for anticounterfeit labels.

Keywords: Phosphates, Soft Chemistry, Rare Earths, Luminescence.