



HAL
open science

Photoconversion et exaltation plasmonique de nanoparticules de β -NaGdF₄ pour potentielles applications photovoltaïques sur silicium

Youcef Cheroura

► **To cite this version:**

Youcef Cheroura. Photoconversion et exaltation plasmonique de nanoparticules de β -NaGdF₄ pour potentielles applications photovoltaïques sur silicium. Matériaux. Université Clermont Auvergne; Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediène (Alger), 2021. Français. NNT : 2021UCFAC023 . tel-03575052

HAL Id: tel-03575052

<https://theses.hal.science/tel-03575052>

Submitted on 15 Feb 2022

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.

UNIVERSITE CLERMONT AUVERGNE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Sciences des Matériaux

Par : **CHEROURA Youcef**

Master en Physique des rayonnements, USTHB

Photoconversion et exaltation plasmonique de nanoparticules de β -NaGdF₄ pour potentielles applications photovoltaïques sur silicium

Soutenue publiquement le 26/05/2021, devant la commission d'examen :

Président :

M. Ahmed Chafik CHAMI

Professeur - SNIRM, USTHB

Rapporteurs :

Mme. Nassima BENBRAHIM

Professeur - LPCM, UMMTO

M. Mohamed BOUZAOU

Professeur - Phlam, Université de Lille

Examinatrice :

Mme. Anne-Marie JURDYC

DR CNRS - ILM, Université de Lyon

Directeurs de thèse :

M. Omar ZIANE

Professeur - LEQ, USTHB

M. Rachid MAHIOU

DR CNRS-ICCF, UCA

Invitée : (Co-Directrice de thèse)

Mme. Audrey POTDEVIN

MCF – Sigma - Clermont, UCA

À la mémoire de mon père...

ET

À ma mère

À mes frères

À la mémoire de ma grand-mère

*À tous ceux qui sont chers à mon
cœur*

À mes amis

Remerciements

J'exprime mes plus sincères remerciements à mes directeurs de thèse, Omar ZIANE, Rachid MAHIOU ainsi que Audrey POTDEVIN, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler avec eux pendant plus de trois ans. La qualité de leur encadrement, tant du point de vue scientifique qu'humain, a fait de cette thèse une expérience à la fois enrichissante et agréable. En particulier, j'ai apprécié le fait de pouvoir évoluer de manière autonome sur mon sujet de recherche, et bénéficier de leurs remarques constructives au moment opportun afin de maintenir un cap clair. Pour leur soutien, leur professionnalisme et leur sympathie, qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus vive reconnaissance. Encore une fois, merci de m'avoir guidé dans mes premiers pas en tant que jeune chercheur.

Avant de remercier l'ensemble des personnes qui ont collaboré à ce projet, je souhaite tout d'abord exprimer ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de porter un jugement externe sur ce travail :

- ✓ *Monsieur Ahmed Chafik CHAMI, Professeur au Laboratoire des Sciences Nucléaires et Interactions Rayonnement-Matière (SNIRM) de l'USTHB, pour avoir présidé ce jury. Je le remercie pour ses encouragements et ses conseils. J'espère que j'ai trouvé les termes suffisants pour lui exprimer mon profond respect.*
- ✓ *Monsieur Mohamed BOUAZAoui, Professeur au Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules de l'Université de Lille I, et Madame Nassima BENBRAHIM, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (UMMTO), d'avoir rapporté sur mes travaux et ce malgré des délais un peu justes. Leurs remarques et suggestions m'ont en effet permis de prendre d'avantage de recul dans mes interprétations et ont ouvert de nouvelles perspectives.*
- ✓ *Madame Anne-Marie JURDYC, Directrice de Recherche au CNRS- Institut Lumière Matière de l'Université de Lyon, pour avoir examiné ces travaux. Qu'elle trouve ici l'expression de ma haute considération.*
- ✓ *De nouveau, Madame Audrey POTDEVIN (Sigma-Clermont, UCA) d'avoir accepté d'être membre de ce jury. Je la remercie particulièrement pour toute sa contribution, l'aide et les conseils qu'elle m'a apportés pour l'aboutissement de ce travail.*

Je tiens à remercier particulièrement M. Damien BOYER, pour son aide et ses conseils et pour sa contribution à l'élaboration des échantillons.

Mes remerciements les plus profonds à M. Azzedine CHAFA et à Mme Torkia DJOUAMA pour leurs contributions respectives à ce travail de thèse.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé à ce projet en mettant à profit leur maîtrise de techniques expérimentales qui m'ont permis d'agrémenter ce travail; ce fut un vrai plaisir d'avoir la chance de travailler avec des personnes aussi agréables que compétentes :

- ✓ *Mohand CHALAL et Allaoua OULEBSIR (LEQ-UMBB) pour leurs aides liées aux simulations numériques*
- ✓ *Rodolphe THIROUARD et Nathalie GAILLARD (ICCF) respectivement pour les analyses de diffraction X et IR*
- ✓ *Christelle BLAVIGNAC (Centre d'Imagerie Cellulaire Santé) pour les clichés MET.*

Je voudrais également remercier tous les membres du Laboratoire d'Electronique Quantique de l'USTHB, pour toute l'aide et le soutien qu'ils m'ont apportés.

Je remercie tous les collègues de l'équipe Matériaux Luminescents de l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand pour m'avoir aidé à m'intégrer dans l'équipe et de m'avoir aidé dans ma formation pendant mes séjours au laboratoire.

Je remercie aussi tous mes amis, pour m'avoir soutenu tout au long de ce travail. Je remercie particulièrement mon cher ami Zakarya SMARA.

Je remercie le soutien financier de Campus France via la bourse d'excellence Eiffel (2019/2020) et le projet PHC TASSILI (ICARE, 2016-2019) N° 35079VB.

Mes derniers remerciements sont adressés à l'ensemble de ma famille et à mes proches, je souhaite remercier du plus profond de mon cœur ma mère qui m'a toujours soutenu: c'est elle qui a le plus contribué à ma réussite. Maman, merci de m'avoir permis, par votre éducation mon père et toi, de vivre cette belle expérience de thésard.

Table des matières

Table des figures.....	V
Table des tableaux.....	X
Introduction générale.....	1
Chapitre I: Etude bibliographique	5
I. Introduction.....	5
II. Le photovoltaïque	5
II.1 Généralités	5
II.2 Différentes générations de cellules photovoltaïques	6
a. Cellules photovoltaïques de première génération.....	7
b. Cellules photovoltaïques de deuxième génération.....	7
c. Cellules photovoltaïques de troisième génération	8
II.3 Spectre Solaire.....	8
II.4 Rendement et pertes des cellules solaires.....	9
a. Pertes par les photons de grande longueur d'onde.....	10
b. Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons	10
III. Conversion de Photons pour le photovoltaïque	11
III.1 Processus de conversion	12
a. Down-shifting	12
b. Down-conversion.....	13
c. Up-conversion	14
III.2 Matériaux candidats pour la conversion de photons.....	15
a. Quantum dots.....	15
b. Colorants organiques.....	15
c. Matériaux dopés par des ions de des terres rares.....	16
IV. Les ions de terres rares	16
IV.1 Critères de choix.....	16
a. Pour le Down shifting	16
b. Pour la Down-conversion	16
c. Pour la Up-conversion	17
IV.2 Terres rares choisies pour nos travaux.....	17
a. Down shifting.....	17
b. Down conversion.....	19

c.	Up-conversion	21
V.	Matrice hôte	21
V.1	Choix de la matrice hôte.....	21
a.	Critères de choix.....	21
b.	Matrices choisies	22
V.2	Propriétés structurales de NaGdF ₄	22
V.3	Méthodes de synthèse	25
a.	Synthèse par voie solide.....	25
b.	Synthèse par voie hydrothermale/solvothermale	25
c.	Synthèse par décomposition thermique (thermolyse)	26
d.	Synthèse par co-précipitation	27
VI.	Nano-luminophores dopés terres rares et nanoparticules métalliques	29
VI.1	Effet plasmonique	29
VI.2	Propriétés optiques de nanoparticules métalliques	29
VI.3	Cas de nanoparticules métalliques sphériques.....	30
VI.4	Résonance plasmon d'une nanoparticule métallique sphérique.....	32
a.	Effet de la taille.....	32
b.	Effet de l'indice de réfraction du milieu environnant	33
VI.5	Interaction terre rare-nanoparticule métallique.....	33
a.	Effet sur l'absorption	34
b.	Effet sur l'émission	35
VI.6	Choix de la NPM	36
VI.7	Exemples.....	40
VII.	Conclusion	42
Chapitre II:	Synthèse et caractérisations structurales et morphologiques.....	51
I.	Introduction.....	51
II.	Synthèse des matrices de type β -NaGdF ₄ sous forme de poudres	51
II.1	Etude par diffraction des rayons X visant à optimiser les paramètres de synthèse	52
a.	Influence du rapport molaire (Na : Gd : F)	53
b.	Influence de la température de réaction	54
c.	Influence du temps de réaction	55
II.2	Protocole de synthèse retenu	56
II.3	Caractérisations des poudres	56
a.	Diffraction des rayons X (DRX)	56
b.	Microscopie électronique à transmission (MET).....	57
c.	Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	57

d.	Spectroscopie infrarouge	58
III.	Synthèse des matrices β -NaGdF ₄ dopées Eu ³⁺ , Pr ³⁺	59
III.1	Protocole de synthèse	59
III.2	Caractérisations structurales et morphologiques	59
a.	Diffraction des rayons X (DRX)	59
b.	Microscopie Electronique à Transmission (MET)	61
c.	Spectroscopie infrarouge	62
IV.	Elaboration de composites de type β -NaGdF ₄ dopés (Eu ³⁺ , Pr ³⁺ , Yb ³⁺ /Er ³⁺) couplés à des nanoparticules métalliques Ag, Au.....	63
IV.1	Croissance de la coquille SiO ₂ sur le cœur β -NaGdF ₄ :TR ³⁺	64
IV.2	Fonctionnalisation	64
a.	Spectroscopie infrarouge	64
b.	Microscopie Electronique à Transmission (MET)	65
c.	Diffraction des rayons X.....	66
IV.3	Greffage des nanoparticules métalliques Au/Ag.....	67
a.	Nanoparticules métalliques utilisées	67
b.	Protocole de greffage	69
c.	Caractérisation	69
V.	Conclusion	72
Chapitre III: Etude des propriétés optiques des matrices β -NaGdF ₄ :Eu ³⁺ et β -NaGdF ₄ :Pr ³⁺		75
I.	Introduction.....	75
II.	Fluorescence des ions Eu ³⁺ dans la phase β -NaGdF ₄	75
II.1	Etude Statique	75
a.	Emission de la fluorescence	75
b.	Rendement Quantique	77
II.2	Etude dynamique	79
a.	Déclins de la fluorescence	79
b.	Phénomène de division de photons entre le couple Gd ³⁺ -Eu ³⁺	82
II.3	Analyse de Judd-Ofelt.....	86
a.	Généralités sur la théorie de Judd-Ofelt (formalisme mathématique).....	86
b.	Cas de l'euporium.....	88
c.	Discussion	89
III.	Fluorescence des ions Pr ³⁺ dans la phase β -NaGdF ₄	90
III.1	Etude statique	90
a.	Excitation de la fluorescence.....	90
b.	Emission de la fluorescence	91

III.2	Etude dynamique	92
a.	Déclins de la fluorescence	92
III.3	Analyse de Judd-Ofelt.....	94
a.	Cas du Praséodyme	94
b.	Discussion	95
IV.	Conclusion	95
Chapitre IV: Etude des propriétés optiques des matrices β -NaGdF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ couplées à des NPMs (Ag ou Au).....		99
I.	Introduction.....	99
II.	Fluorescence des ions Yb ³⁺ /Er ³⁺ dans la phase β -NaGdF ₄	99
II.1	Spectre d'émission	100
II.2	Etude du transfert d'énergie Yb ³⁺ →Er ³⁺	101
a.	Excitation à deux photons	101
b.	Excitation à trois photons.....	101
II.3	Effet de la puissance d'excitation.....	101
II.4	Déclins de la fluorescence	104
III.	Luminescence des composites β -NaGdF ₄ dopés par des terres rares et couplés à des nanoparticules métalliques d'or ou d'argent (β -NaGdF ₄ :TR ³⁺ @SiO ₂ @Au/Ag)	109
III.1	Excitation Infrarouge	110
a.	Couplage β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ et NPs-Au.....	110
b.	Couplage β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ et NCs-Ag.....	114
c.	Couplage β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ et NSs-Ag	118
III.2	Excitation ultraviolette	122
a.	Couplage β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ et NPs-Au.....	123
b.	Couplage β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ et NSs-Ag	127
c.	Couplage β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ et NCs-Ag.....	131
IV.	Conclusion	134
Conclusion générale et perspectives.....		138
Annexe A: Propriétés optiques et mécanismes de transfert d'énergie entre les ions de terres rares.....		141
Annexe B: Techniques expérimentales de caractérisation.....		148
Résumé.....		153
Abstract		153
Production scientifique		154

Table des figures	
Figure 1: Schéma d'une cellule solaire bifaciale recouverte de films convertisseurs, Stokes en face avant et anti-Stokes en face arrière.	2
Figure I-1 : Structure d'une cellule solaire à base de silicium.	6
Figure I-2: Records de rendement des cellules solaires obtenus en laboratoire	7
Figure I-3 : Définition du nombre masse d'air (AM) et spectre d'émission du rayonnement solaire homologué par la société américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03) [7].	9
Figure I-4: Mécanismes de perte dans une cellule solaire [9].	10
Figure I-5: Evaluation de la fraction du spectre solaire susceptible d'être absorbée en fonction du gap du semi-conducteur [13].	11
Figure I-6: Fraction du spectre solaire non absorbée dans le cas d'une cellule solaire en silicium monocristallin [13].	11
Figure I-7: Représentation du principe de la modification du spectre solaire par conversion de photons	12
Figure I-8: Différents processus conduisant à la conversion de photons	12
Figure I-9: Représentation schématique du phénomène du down-shifting. (a) et (b) avec un seul centre luminescent, (c) avec une paire de centres luminescents <i>via</i> un transfert d'énergie	13
Figure I-10: Représentation schématique des différents processus de down conversion [18].	13
Figure I-11: Principaux mécanismes d'up conversion ainsi que leurs efficacités	14
Figure I-12: Autres mécanismes d'up conversion	15
Figure I-13: Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} [36]	17
Figure I-14: Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} montrant les transitions à partir du niveau $^3\text{P}_0$ après excitation dans le niveau $^3\text{P}_2$ [38]	18
Figure I-15: Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} montrant les transitions à partir du niveau $^1\text{D}_2$ après excitation dans le niveau $^3\text{P}_2$ [39]	19
Figure I-16: Diagramme des niveaux d'énergie des ions Er^{3+} et d' Yb^{3+} montrant le mécanisme de "down conversion" [44]	20
Figure I-17: Down conversion pour le couple $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$, (a) par un transfert coopératif (b) par un transfert résonant [47]	20
Figure I-18: Représentation de la structure cristalline de NaGdF_4 dans le système hexagonal [53]	23
Figure I-19: Représentation de la structure cristalline de NaGdF_4 dans le système cubique [53]	25
Figure I-20: Nanoparticules de NaGdF_4 : Eu^{3+} synthétisées par voie hydrothermale suivant le protocole cité dans [55]. (a) Cliché MET (b) diffractogramme de rayons X	26
Figure I-21: Clichés MET de nanoparticules NaGdF_4 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ synthétisées par décomposition thermique dans une mixture de AO/ODE à différents temps de réaction. Barre d'échelle 20 nm [70]	27
Figure I-22: a-c Clichés MET, d-f distribution de taille de $\beta\text{-NaGdF}_4$:12% Er^{3+} , $\beta\text{-NaGdF}_4$:12% Er^{3+} @ NaGdF_4 et $\beta\text{-NaGdF}_4$:12% Er^{3+} @ NaGdF_4 :10% Er^{3+} core-shell respectivement, synthétisées par décomposition thermique [71]	27
Figure I-23: Clichés MET de $\beta\text{-NaGdF}_4$: Eu^{3+} NPs synthétisées à température ambiante utilisant (A) 3 mmol de NH_4F (B) 9 mmol de NH_4F [72].	28
Figure I-24: Images MEB de nanoparticules de $\text{NaGd}_{0,25}\text{Lu}_{0,75}\text{F}_4$: Eu^{3+} synthétisées par co-précipitation à température ambiante [73]	28
Figure I-25: Nanoparticules métalliques de différentes formes (A) sphères (B) bâtonnets (C) prismes [83]	30
Figure I-26: Extinction d'un faisceau lumineux par une nanoparticule métallique sphérique	30
Figure I-27: Oscillation du nuage d'électrons sous l'effet d'une excitation électromagnétique	31
Figure I-28: Variation du spectre d'absorption d'une nanosphère d'aluminium en fonction de la taille de la nanosphère [89].	32
Figure I-29: Variation de la section efficace d'extinction d'une NP d'Ag de 30 nm de rayon en fonction de l'indice de réfraction n du milieu environnant [88].	33
Figure I-30: Spectres d'extinction de NPs d'Ag avec le spectre d'émission de BMT-TPD [100]	36

Figure I-31: Evolution de la section efficace d'extinction d'une NPM d'or en fonction du rayon de la particule [88].	37
Figure I-32: Spectres UV-Vis pour de NPs d'or de différentes tailles dans une solution aqueuse [101].	37
Figure I-33: Intensité d'exaltation maximale en champ proche E_{max2} et section efficace d'absorption maximale σ_{absmax} en fonction de l'énergie du pic de résonance pour des hémisphères métalliques de rayon 20 nm [104]	38
Figure I-34: Sections efficaces d'extinction normalisées pour (a) les NPs d'Ag (b), les NPs d' Au sphériques dispersées dans l'eau en fonction de la taille de la NPM. Exaltation maximale du champ électrique E_{max2} à la surface de NPs d'Ag (c) et NPs d' Au (d) en fonction de la taille de la NPM pour différentes valeurs de la longueur d'onde d'excitation [105]	39
Figure I-35: Evolution de la section efficace d'absorption et de diffusion en fonction du rayon de la nanoparticule d'or [88].	39
Figure I-36: Spectres d'extinction (en gras), de d'absorption (simple) et de diffusion (en pointillé) de nanoparticules d'argent en suspension. Les tailles moyennes des particules en (nm) sont notées sur chaque spectre [106].	40
Figure I-37: Exaltation de l'up-conversion dans les nano-phosphores β -NaYF ₄ dopés Yb ³⁺ /Er ³⁺ et Yb ³⁺ /Tm ³⁺ en fonction de l'épaisseur de la couche de séparation avec les NPs d'or (à gauche) et les NPs d'argent (à droite). (les deux lignes vertes continue et pointillée correspondent aux deux émissions vertes de l'ion Er ³⁺ à 525 et 540 nm respectivement, la ligne bleue correspond à l'émission bleue de l'ion Tm ³⁺ à 475 nm [90].	41
Figure I-38: Distribution du champ électrique autours des NPs d'argent de 20 nm (a), 100 nm (b), 100 nm autours de la NP β -NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ (c), (l'onde incidente est polarisée linéairement selon la direction X et se propage selon l'axe Z) [111]	42
Figure II-1: Illustration schématique du procédé de synthèse de nanoparticules de β -NaBiF ₄ [3]	52
Figure II-2: Diffractogrammes X des différentes poudres de β -NaBiF ₄ en fonction de la composition en précurseurs	53
Figure II-3 : Effet du temps de réaction sur la phase en produits finaux à température ambiante.	54
Figure II-4: Effet de la température de réaction sur la phase en produits finaux pour un temps de réaction de 60 min.	55
Figure II-5 : Evolution de la structure de la phase β -NaGdF ₄ en fonction du temps de la réaction à une température de 150°C	55
Figure II-6 : Schéma du mode de synthèse par coprécipitation du composé β -NaGdF ₄ [4].	56
Figure II-7 : Diffractogramme de rayons X de la poudre β -NaGdF ₄	57
Figure II-8: (a) Image MET de poudres de β -NaGdF ₄ enregistrées avec un agrandissement de 200000X, (b) distribution de taille des nanocristaux.	57
Figure II-9 : Spectres IR (a) des nanoparticules de β -NaGdF ₄ et (b) de l'éthylène glycol liquide	58
Figure II-10 : Diffractogrammes X (a) et diffractogrammes agrandis (b) de la phase β -NaGdF ₄ en fonction du taux de dopage en ions Eu ³⁺	60
Figure II-11 : Diffractogrammes X (a) et diffractogrammes agrandis (b) de la phase β -NaGdF ₄ en fonction du taux de dopage en ions Pr ³⁺	60
Figure II-12 : Volumes de la maille de (a) β -NaGdF ₄ :Eu ³⁺ (b) β -NaGdF ₄ :Pr ³⁺ en fonction du taux de dopage en ions de terres rares (%mol).	61
Figure II-13 : Images MET de poudres de β - NaGdF ₄ :Eu ³⁺ et de β -NaGdF ₄ :Pr ³⁺ enregistrées avec un agrandissement de 100000X avec leurs distributions de tailles.	62
Figure II-14: Spectre IR des composés β -NaGdF ₄ , β - NaGdF ₄ :Eu ³⁺ et β -NaGdF ₄ :Pr ³⁺	62
Figure II-15: Illustration schématique du procédé de synthèse de nanocomposites β -NaGdF ₄ : TR ³⁺ @ SiO ₂ @Au/Ag	63
Figure II-16: Spectres IR de (a) β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ (b) β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ @SiO ₂	65
Figure II-17: Images MET des échantillons (a) β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ @SiO ₂ (b) β -NaGdF ₄ :Eu ³⁺ @SiO ₂ (c) β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Pr ³⁺ @SiO ₂ .	66
Figure II-18: Diffractogrammes X des échantillons (a) β -NaGdF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ , (b) β -NaGdF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ @ SiO ₂	67
Figure II-19: Diffractogrammes X (a) et spectre IR (b) des nanoparticules d'or	67

Figure II-20: Diffractogrammes X (a) et image MET (b) des nanoparticules d'Argent	68
Figure II-21: Diffractogrammes X des échantillons (a) β -NaGdF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ , (b) β -NaGdF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ @ SiO ₂ , (c) β -NaGdF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ @ SiO ₂ @Au	69
Figure II-22: Diffractogrammes X des échantillons (a) β -NaGdF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ , (b) β -NaGdF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ @ SiO ₂ , (c) β -NaGdF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ @ SiO ₂ @Ag-NCs	70
Figure II-23: Diffractogrammes X des échantillons (a) β -NaGdF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ , (b) β -NaGdF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ @ SiO ₂ , (c) β -NaGdF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ @ SiO ₂ @Ag-NSs	70
Figure II-24: Images MET des échantillons (a) β -NaGdF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ @ SiO ₂ @Au, (b) β -NaGdF ₄ :Eu ³⁺ @ SiO ₂ @Au, (c) β -NaGdF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ @ SiO ₂ @Ag-NCs, (d) β -NaGdF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺ @ SiO ₂ @Ag-NSs	71
Figure III-1 : Spectre d'émission enregistré à 300 K de β -NaGdF ₄ :Eu ³⁺ (1%), après excitation à 275 nm (⁸ S _{7/2} → ⁶ I _{7/2}) des ions Gd ³⁺ . L'encart représente le spectre d'émission de l'ion Gd ³⁺ correspondant à la transition ⁶ P _{7/2} → ⁸ S _{7/2} .	76
Figure III-2: Rendements quantiques des échantillons β -NaGdF ₄ :x% Eu ³⁺ (x=1,5,10,20 et 30%)	77
Figure III-3: Rendement quantique absolu et coefficient d'absorption de l'échantillon β -NaGdF ₄ :20% Eu ³⁺	78
Figure III-4: Rendements quantiques absolus (RQA) des échantillons β -NaGdF ₄ :x% Eu ³⁺ (x=1, 5, 10, 20 et 30%) sous excitation λ_{exc} = 395 nm	79
Figure III-5: Déclins de la fluorescence ⁶ P _{7/2} → ⁸ S _{7/2} des ions Gd ³⁺ dans β -NaGdF ₄ :x% Eu ³⁺ (x=1, 5, 10, 20 et 30%) après excitation dans le niveau ⁶ I _{7/2} de Gd ³⁺ .	79
Figure III-6: Déclins de la fluorescence ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ des ions Eu ³⁺ dans β -NaGdF ₄ :x% Eu ³⁺ (x=1,5,10,20 et 30%) après excitation du niveau ⁶ I _{7/2} de Gd ³⁺ .	80
Figure III-7: Diagramme des niveaux d'énergie du système Gd ³⁺ -Eu ³⁺ , illustrant le mécanisme du transfert d'énergie	81
Figure III-8: Déclins de la fluorescence ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ des ions Eu ³⁺ dans β -NaGdF ₄ :x% Eu ³⁺ (x=1,5,10,20 et 30%) après excitation du niveau ⁵ L ₆ de Eu ³⁺ .	82
Figure III-9: Diagramme des niveaux d'énergie du système Gd ³⁺ -Eu ³⁺ représentant les étapes permettant la mise en place du processus de division de photons	83
Figure III-10: Spectres d'émission de β -NaGdF ₄ :Eu ³⁺ (5%) à 300 K après excitation (a) ⁸ S _{7/2} → ⁶ G _J (210 nm) et (b) ⁸ S _{7/2} → ⁶ I _J (275 nm) des ions Gd ³⁺	83
Figure III-11: Spectres d'émission de β -NaGdF ₄ :Eu ³⁺ (1%) à 300 K après excitation (a) ⁸ S _{7/2} → ⁶ G _J (210 nm) et (b) ⁸ S _{7/2} → ⁶ I _J (275 nm) des ions Gd ³⁺	85
Figure III-12: Spectres d'émission de β -NaGdF ₄ :Eu ³⁺ (10%) à 300 K après excitation (a) ⁸ S _{7/2} → ⁶ G _J (210 nm) et (b) ⁸ S _{7/2} → ⁶ I _J (275 nm) des ions Gd ³⁺	85
Figure III-13: Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Pr ³⁺ , indiquant les émissions visibles possibles (flèches en pointillés) après excitation dans le niveau ³ P ₂	90
Figure III-14: Spectre d'excitation de la fluorescence de l'ion Pr ³⁺ dans la matrice β -NaGdF ₄ :Pr ³⁺ (0,5%) enregistré à 300 K en monitorant la transition ³ P ₀ → ³ F ₂ des ions Pr ³⁺	91
Figure III-15: Spectres d'émission de β -NaGdF ₄ :Pr ³⁺ (0,1; 0,5; 1%), après excitation à 444 nm (³ H ₄ → ³ P ₀) des ions Pr ³⁺ enregistré à 300 K	91
Figure III-16: Déclins de la fluorescence ³ P ₀ → ³ H ₄ des ions Pr ³⁺ dans β -NaGdF ₄ :x% Pr ³⁺ (x=0,5 - 1%) après excitation du niveau ³ P ₂ de Pr ³⁺ .	92
Figure III-17: Déclins de la fluorescence ³ P ₀ → ³ H ₆ des ions Pr ³⁺ dans β -NaGdF ₄ :x% Pr ³⁺ (x=0,1; 0,5; 1%) après excitation du niveau ³ P ₂ de Pr ³⁺ .	93
Figure IV-1: Spectre d'émission de l'échantillon β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ sous excitation à 980 nm	100
Figure IV-2 : Mécanisme du transfert d'énergie Yb ³⁺ → Er ³⁺ dans la matrice β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	100
Figure IV-3 : Spectres d'émission de l'échantillon β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ en fonction de la puissance d'excitation. L'encart représente le rapport (R) des intensités rouge/vertes en fonction de la puissance d'excitation en représentation Log-Log	102
Figure IV-4: Dépendance de l'intensité des trois émissions de l'ion Er ³⁺ en fonction de la puissance d'excitation. Les points représentent les valeurs expérimentales et les droites correspondent aux ajustements linéaires de la fonction Log-Log.	103
Figure IV-5: Spectre d'émission de l'échantillon β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ sous excitation impulsionnelle à 980 nm	104

Figure IV-6: Déclins de la fluorescence des émissions (a) $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm), (b) $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (540 nm),	106
Figure IV-7: Spectres d'émission de (a) $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (OH ⁻ /CH) et (b) $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sous excitation laser impulsionnelle à 980 nm. L'encart de la Figure III-24 a) représente le zoom sur l'émission rouge à 655 nm.	108
Figure IV-8: Spectre d'émission de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (OH ⁻ /CH) sous excitation UV impulsionnelle à 380 nm, (insert) déclins de la fluorescence de l'émission $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (655 nm) de l'ion Er^{3+} après excitation à 380 nm	109
Figure IV-9: Spectre UV-Vis des nanoparticules d'or	110
Figure IV-10 : Spectres d'émission (up conversion) des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@SiO_2@Au$ sous excitation à 980 nm.	110
Figure IV-11 : Déclins de la fluorescence des émissions (a) $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm) et (b) $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (540 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NPs de l'or.	111
Figure IV-12 : Schématisation du processus de photoluminescence du système $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ - NPs-Au sous excitation infrarouge à 980 nm	113
Figure IV-13 : Spectre UV-Vis des nanocubes d'Argent (NCs-Ag)	114
Figure IV-14 : Spectres d'émission (up conversion) des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@SiO_2@Ag\text{-NCs}$ sous excitation à 980 nm	115
Figure IV-15: Déclins de la fluorescence des émissions (a) $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm) et (b) $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (540 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NCs d'argent.	116
Figure IV-16 : Déclins de la fluorescence $^4H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NCs d'argent.	117
Figure IV-17 : Spectre UV-Vis des nanosphères d'Argent (Ag-NSs)	118
Figure IV-18 : Spectres d'émission (up conversion) des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@SiO_2@Ag\text{-NSs}$ sous excitation à 980 nm	119
Figure IV-19: Déclins de la fluorescence des émissions (a) $^4H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, (b) $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm) et (c) $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (540 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NSs d'Ag, sous excitation à 980 nm.	121
Figure IV-20 : Spectre d'émission de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sous excitation à 380 nm	122
Est Figure IV-21 : Diagramme des niveaux d'énergie du système $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ illustrant les processus radiatives et non radiatives dans la matrice $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ après excitation de l'ion Er^{3+} à 380 nm [24]	123
Figure IV-22 : Spectres d'émission des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@SiO_2@Au$ sous excitation à 380 nm	124
Figure IV-23 : Déclins de la fluorescence des émissions (a) $^4H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (b) $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm), (c) $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (540 nm) et (d) $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (655 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NPs d'or, sous excitation à 380 nm.	126
Figure IV-24 : Spectres d'émission des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@SiO_2@Ag\text{-NSs}$ sous excitation à 380 nm	128
Figure IV-25 : Déclins de la fluorescence des émissions (a) $^4H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (410 nm) (b) $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm), (c) $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (540 nm) et (d) $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (655 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NSs d'argent, sous excitation à 380 nm.	130
Figure IV-26 : Spectres d'émission des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@SiO_2@Ag\text{-NCs}$ sous excitation à 380 nm	131
Figure IV-27 : Déclins de la fluorescence des émissions (a) $^4H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (410 nm) (b) $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm) et (c) $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (540 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NCs d'argent, sous excitation à 380 nm.	133
Figure A-1: Séquence des perturbations conduisant à la levée de la dégénérescence au sein des niveaux 4f des terres rares dans un cristal [5].	143
Figure A-2: Transitions radiatives dans les ions de terres rares [6].	144
Figure A-3: Schéma des différents types de transferts d'énergie entre ions de terres rares [1].	144
Figure B-1 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d.	148
Figure B-2 : Diffractomètre X'pert Pro de PHILIPS.	149
Figure B-3 : Modes de vibrations d'une molécule.	150

Figure B-4 : Spectromètre à transformée de Fourier NICOLET 5700	150
Figure B-5 : Dispositif expérimental UV de l'équipe MI de l'ICCF.	152
Figure B-6 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de fluorescence et de temps de déclins.	152

Table des tableaux	
Tableau I-1: Caractéristiques cristallographiques de $\text{Na}_{1,5}\text{Gd}_{1,5}\text{F}_6$ [59]	23
Tableau I-2: Coordonnées atomiques dans la maille hexagonale $\text{Na}_{1,5}\text{Gd}_{1,5}\text{F}_6$ [57]	23
Tableau I-3: Distances interatomiques entre les anions et cations au sein des différents polyèdres (Å) [57]	24
Tableau I-4: Caractéristiques cristallographiques de NaGdF_4 cubique	24
Tableau I-5: Coordonnées atomiques dans la maille NaGdF_4 cubique	24
Tableau II-1: Précurseurs utilisés pour la synthèse de $\beta\text{-NaGdF}_4$	52
Tableau II-2: précurseurs utilisés dans la synthèse des poudres $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$.	59
Tableau II-3: Rayons ioniques des ions trivalents de terres rares [9]	59
Tableau II-4: Paramètres de maille des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$.	61
Tableau III-1 : Rendements quantiques internes et, rendements quantiques absolus et coefficients d'absorption des particules $\beta\text{-NaGdF}_4:x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x=1, 5, 10, 20$ et 30%).	78
Tableau III-2: Rendements quantiques de conversion interne des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4: \text{Eu}^{3+}$ (1, 5, 10%).	86
Tableau III-3: Carré des éléments de matrice réduite de l'ion Eu^{3+} [21]	88
Tableau III-4: Résultats de l'analyse de Judd-Ofelt appliquée à l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$	88
Tableau III-5: Durées de vie et probabilités de transitions radiatives à partir du niveau $^3\text{P}_0$ de l'ion Pr^{3+} dans les matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0,1; 0,5; 1%).	94
Tableau III-6: probabilités partielles des transitions radiatives à partir de l'état $^3\text{P}_0$ de l'ion Pr^{3+} dans les matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0,1; 0,5; 1%).	94
Tableau III-7: Paramètres de Judd-Ofelt, calculées à partir des spectres d'émission pour les échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4: \text{Pr}^{3+}$ (0.1; 0.5; 1%).	95
Tableau IV-1: Valeurs des pentes issues des ajustements linéaires de la Figure IV-4	104
Tableau IV-2: constantes de temps obtenues par les ajustements multi exponentiels des déclin de la Figure IV-6	106
Tableau IV-3: Constantes de temps obtenues par les ajustements réalisés sur la Figure IV-11 pour les émissions $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm) et $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NPs d'Ag, sous excitation à 980 nm.	112
Tableau IV-4 : Constantes de temps obtenues par les ajustements réalisés sur la Figure IV-15 pour les émissions $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm) , $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) et $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm) et sur la Figure IV-16 pour l'émission $^4\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (410 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NSs d'Ag, sous excitation à 980 nm.	116
Tableau IV-5 : Constantes de temps obtenues par les ajustements réalisés sur la Figure IV-19 pour les émissions $\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (410 nm) , $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm) , $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) et $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NSs d'Ag, sous excitation à 980 nm.	121
Tableau IV-6 : Constantes de temps obtenues par les ajustements réalisés sur la Figure IV-23 pour les émissions $^4\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (410 nm) , $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm) , $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) et $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NPs d'or, sous excitation à 380 nm.	127
Tableau IV-7 : Constantes de temps obtenues par les ajustements réalisés sur la Figure IV-23 pour les émissions $^4\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (410 nm) , $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm) , $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) et $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NSs d'Ag, sous excitation à 380 nm	130
Tableau IV-8: Constantes de temps obtenues par les ajustements réalisés sur la Figure IV-27 pour les émissions $^4\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (410 nm) , $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm) et $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NCs d'Ag, sous excitation à 380 nm	133

Tableau A1: Nombre d'électrons sur chacune des configurations électroniques des éléments de terres rares
[1] 141

Introduction générale

« Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une convention de cotutelle entre le Laboratoire d'Electronique Quantique(LEQ) de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) d'Alger et l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) de l'Université Clermont Auvergne (UCA, France). Elle est inscrite dans le projet TASSILI intitulé 'Intensification de Cellules photovoltaïques par Application bifaciale de Revêtements à luminescence Exaltée – ICARE', financé par Campus France et le MESR en Algérie et porté par M. Omar Ziane (Pr USTHB) et M. Rachid Mahiou (DR CNRS – UCA) ».

La faible réserve et la baisse de production des énergies fossiles ne peuvent plus compenser actuellement l'augmentation quasi exponentielle des besoins en énergie notamment avec les demandes accrues des pays en émergence. De fait, les énergies de substitution et les énergies renouvelables tendent à se développer assez rapidement désormais, bien qu'il reste beaucoup à faire, notamment pour les éco-énergies, pour leur donner la place qu'elles méritent. De même, on ne peut plus occulter les problèmes de réchauffement climatique liés à la production de gaz à effet de serre, inhérents notamment à l'utilisation intensive d'énergies issues de combustibles fossiles. L'énergie nucléaire qui supplée de façon efficace à la problématique de production d'énergie dans les pays industrialisés souffre cependant fortement de solutions sécurisées pour l'élimination des déchets de fission, dont la seule alternative actuelle est l'enfouissement dans des strates géologiques supposées fiables à long terme (plusieurs siècles !). Les prix bas de l'électricité produite par cette voie suscitent également des questions car ils ne considèrent pas les prix du démantèlement des centrales. Enfin, les événements récents (Fukushima) ont démontré la vulnérabilité des installations et ont remis à jour les problèmes liés aux risques engendrés par cette technologie. Certaines grandes puissances ont déjà annoncé la sortie du nucléaire civil comme en Autriche (1978), Suède (1980), Italie (1987), Belgique (1999), Allemagne (2011), Suisse (2011) ou dans la province du Québec (2013).

Dans ce contexte, le développement de moyens de production d'énergie plus sûrs et plus viables à long terme apparaît donc comme une alternative vitale à même de répondre aux besoins énergétiques de plus en plus importants. La Terre, avec le Soleil qui l'éclaire, possède par ce biais une ressource considérée comme inépuisable à l'échelle du temps humain (environ 5 milliards d'années). L'industrie photovoltaïque qui en découle est l'une des filières les plus prometteuses.

Les pays industrialisés en majorité se sont engagés timidement sur la voie du développement de l'énergie solaire. Une des raisons est que les panneaux solaires photovoltaïques traditionnels sont réalisés à partir de tranches de silicium cristallin ultra purifié, la matière première des circuits intégrés. Son coût reste considérable notamment parce que sa production est énergivore. C'est pour cela que des solutions de remplacement reposant sur des technologies à couches minces sont développées permettant de diviser par deux le coût du watt solaire, même si celui-ci demeure encore élevé. Indépendamment de ce progrès, un verrou technologique majeur réside dans le fait que la bande spectrale de fonctionnement des cellules qui composent les panneaux est relativement étroite (~550-1100 nm) de sorte qu'une large proportion des photons solaires incidents n'est que très inefficacement – voire pas du tout – convertie en photocourant par les cellules. Il en résulte qu'à l'heure actuelle les meilleures efficacités mesurées en condition d'usage sont de l'ordre de 17% environ (bien qu'en laboratoire, des rendements voisins de 30% voire 40% aient été mesurés). Dans ces systèmes, il existe deux facteurs de pertes majeures que sont la thermalisation lorsque l'énergie incidente est supérieure à la valeur de la bande interdite du semi-conducteur, et la non utilisation des photons d'énergies plus faibles que la valeur de cette bande interdite. Afin de réduire les pertes de rendement des cellules photovoltaïques, deux types d'approches ont été envisagées : adapter les cellules de manière à mieux exploiter le spectre solaire (cas des cellules multi-jonctions par exemple) ou agir sur le spectre solaire de manière à ce qu'il soit mieux exploité par les cellules.

Le projet de thèse s'est inscrit résolument dans cette deuxième voie. Dans la littérature, on trouve un foisonnement d'idées dont l'objectif principal est de déposer des revêtements photoluminescents en partie supérieure et inférieure des cellules afin d'élargir la gamme spectrale des photons incidents captés (Fig.1) et d'accroître ainsi l'efficacité des cellules photovoltaïques, sans pour cela modifier de manière importante la technologie standard des panneaux solaires. Un gain d'environ 3 à 8 % en efficacité peut-être espéré en adaptant correctement les compositions, microstructure et paramètres opto-géométriques de ces revêtements [1]. Un tel gain accroîtrait considérablement la compétitivité des panneaux solaires.

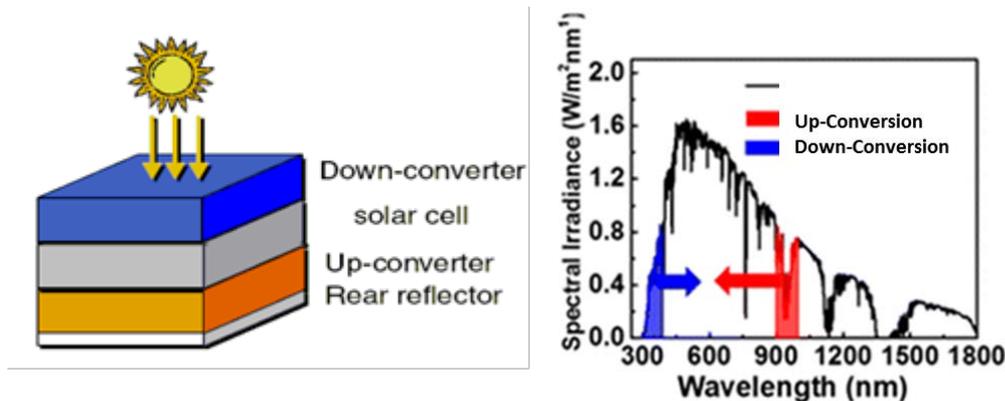


Figure 1: Schéma d'une cellule solaire bifaciale recouverte de films convertisseurs, Stokes en face avant et anti-Stokes en face arrière.

La couche supérieure exposée au rayonnement solaire a pour rôle d'absorber les photons proches UV du spectre solaire dont l'énergie est supérieure au gap du silicium et de les convertir vers des énergies proches de ce gap (on parlera de convertisseur Stokes ou « Down-Converter » (DC) qui englobe sous cette dénomination le « Down-Shifting » (DS) ou décalage de Stokes), et la couche inférieure aura pour but de transformer la partie du spectre solaire dans le domaine de l'IR et ayant des énergies inférieures au gap en photons de plus grande énergie (on parlera ici de convertisseur anti-Stokes ou « Up-Converter » (UC)), qui seront réinjectés par réflexion à l'aide d'un miroir adapté vers la cellule. Parmi les différents composés possibles envisagés pour ce type de mécanismes, la phase hexagonale β - NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}$) – (NLnF) activée par des ions de terres rares est certainement le matériau qui a bénéficié de la plus forte attention [2]–[6]. Des phonons de faible énergie (fréquence de coupure à $460\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) et le caractère multisites de l'ion Ln^{3+} sur lequel sont introduits les activateurs [7] autorisent en effet une absorption efficace de la lumière incidente tout en limitant les relaxations non-radiatives. Ainsi, par exemple, des mécanismes de DC avec les couples $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ou $\text{Ce}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ou UC avec les couples $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ou $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ plus que probants ont été mis en évidence dans β - NaYF_4 [8]. Cependant, toutes les mesures rapportées ont été faites en laboratoires sous des densités d'excitation fournies par des lampes ou des lasers, largement supérieures à celles que peut recevoir un panneau photovoltaïque en condition d'usage. L'utilisation de concentrateurs solaires, miroirs ou lentilles est une solution technologique susceptible de suppléer ce problème. Cette solution reste cependant onéreuse et difficile à mettre en œuvre pratiquement. C'est pour cela qu'une recherche intensive est actuellement focalisée sur le couplage de nanoparticules (NPs) de NYF avec des NPMs de métaux nobles (Au, Ag) [9], [10] ou des structures ou cristaux photoniques [11]. Dans tous les cas, l'idée est d'utiliser les effets plasmoniques pour exalter la luminescence DC ou UC des NPs de NLnF . Des résultats encourageants ont été reportés qui permettent d'augurer de perspectives spectaculaires.

Nous nous sommes proposés dans le cadre de cette thèse de préparer des NPs de β - NaGdF_4 par des techniques de chimie douce, notamment par co-précipitation, en adaptant un processus expérimenté pour β - NaBiF_4 [12]. Cette technique permet d'obtenir de façon reproductible des NPs de distribution de tailles étroite contrôlée comprises entre 20 et 50 nm. Fonctionnalisées en surface, elles

sont dispersables en solution de façon homogène, dans divers polymères ou dans de la silice sol-gel. L'utilisation d'une chimie en solution autorise la réalisation d'une coquille (polymère ou silice) qui peut embarquer des NPs de métaux nobles pour développer des NPs de type nanocomposites β -NaGdF₄:Ln³⁺@SiO₂@Au/Ag. Notre choix s'est porté sur trois ions Ln³⁺ : Pr³⁺, Eu³⁺ et Er³⁺. Chacun a une spécificité, en premier lieu d'émettre dans le bleu, le rouge ou rouge orangé et le vert en plus de posséder des structures électroniques adéquates permettant de considérer des DC et UC avec notamment un co-dopage avec l'ion Yb³⁺ dont la section efficace d'absorption dans le proche infrarouge (NIR) est l'une des plus importantes dans la série des ions lanthanidiques Ln³⁺, et d'autre part de permettre une appréhension de l'ordre local : l'ion Eu³⁺ est une sonde ponctuelle connue, l'ion Pr³⁺ a un spectre de photoluminescence riche allant de l'UV à l'infrarouge et l'ion Er³⁺ une structure électronique particulièrement favorable pour la UC avec l'ion Yb³⁺.

Ces particularités ont été mises à profit pour discuter de l'ordre local, notamment dans le cas des deux ions Eu³⁺ et Pr³⁺ au travers de la théorie de Judd-Ofelt [13], [14]. Bien que cette théorie s'applique *stricto sensu* aux spectres d'absorption, elle peut être étendue de façon raisonnable aux spectres d'émission dans les cas particuliers des ions Eu³⁺ et Pr³⁺.

Un autre intérêt dans le choix de ces ions est la possibilité d'envisager de la division de photons ou « Quantum Cutting » avec le couple Gd³⁺/Eu³⁺ et l'ion Pr³⁺. Un photon UV ou proche VUV est divisé en deux photons rouges pour Eu³⁺ et deux photons bleus pour Pr³⁺.

Le manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre traite de la bibliographie. Sans être exhaustif, il traite du photovoltaïque et des avancées récentes obtenues, quand on se focalise sur la problématique des écrans intensificateurs de cellules photovoltaïques, de l'intérêt des matériaux que nous avons choisis, des critères de sélection des ions de terres rares, des méthodes de synthèses possibles pour obtenir des nanoparticules de β -NaGdF₄:Ln³⁺, de façon reproductible et efficace, et des couplages plasmoniques avec des nanoparticules de métaux nobles (NPMs) comme l'argent et l'or (Ag et Au).

Le deuxième chapitre est dédié aux méthodes de synthèses que nous avons utilisées, à la fois pour préparer des NPs de β -NaGdF₄:Ln³⁺ pures, dopées, co-dopées et décorées par des NPMs d'Ag ou d'Or. Elles sont discutées et comparées à l'existant.

Le troisième chapitre est consacré principalement aux propriétés de luminescence des phases β -NaGdF₄:Eu³⁺ ou Pr³⁺ activées simplement par ces ions ou co-dopées par Yb³⁺ sous excitations continue et impulsionnelle.

Le quatrième chapitre fait l'objet des couplages plasmoniques Au ou Ag dans le système β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ dans lequel nous avons voulu situer notre approche par rapport à ce qui existait, à la fois sous excitation UV et sous excitation NIR.

Ce manuscrit se conclut par des résultats que nous avons considérés importants dans le cheminement de cette thèse et par des perspectives qu'ouvre une telle étude.

Références introduction générale:

- [1] W. Yang, X. Li, D. Chi, H. Zhang, et X. Liu, « Lanthanide-doped upconversion materials: emerging applications for photovoltaics and photocatalysis », *Nanotechnology*, vol. 25, n° 48, p. 482001, déc. 2014, doi: 10.1088/0957-4484/25/48/482001.
- [2] J. F. Suyver *et al.*, « Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion », *Optical Materials*, vol. 27, n° 6, p. 1111-1130, mars 2005, doi: 10.1016/j.optmat.2004.10.021.
- [3] A. Shalav, B. S. Richards, et M. A. Green, « Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, n° 9, p. 829-842, mai 2007, doi: 10.1016/j.solmat.2007.02.007.
- [4] J. de Wild, J. K. Rath, A. Meijerink, W. G. J. H. M. van Sark, et R. E. I. Schropp, « Enhanced near-infrared response of a-Si:H solar cells with β -NaF₄:Yb³⁺ (18%), Er³⁺ (2%) upconversion phosphors », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, n° 12, p. 2395-2398, déc. 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2010.08.024.
- [5] A. Boccolini, J. Marques-Hueso, D. Chen, Y. Wang, et B. S. Richards, « Physical performance limitations of luminescent down-conversion layers for photovoltaic applications », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 122, p. 8-14, mars 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2013.11.005.
- [6] J.-C. G. Bünzli et A.-S. Chauvin, « Lanthanides in Solar Energy Conversion », in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 44, Elsevier, 2014, p. 169-281.
- [7] D. Zakaria, R. Mahiou, D. Avignant, et M. Zahir, « Single-crystal structure refinement and luminescence analysis of β -NaEuF₄ », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 257, n° 1, p. 65-68, juill. 1997, doi: 10.1016/S0925-8388(97)00016-9.
- [8] H. Lian, Z. Hou, M. Shang, D. Geng, Y. Zhang, et J. Lin, « Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells », *Energy*, vol. 57, p. 270-283, août 2013, doi: 10.1016/j.energy.2013.05.019.
- [9] D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. Nyk, M. Gordel, W. Strek, et M. Samoc, « Modulation of up-conversion luminescence of lanthanide(III) ion co-doped NaF₄ nanoparticles using gold nanorods », *Optical Materials*, vol. 34, n° 10, p. 1708-1712, août 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2012.02.022.
- [10] J. Liao *et al.*, « Upconversion Emission Enhancement of NaF₄:Yb,Er Nanoparticles by Coupling Silver Nanoparticle Plasmons and Photonic Crystal Effects », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 31, p. 17992-17999, août 2014, doi: 10.1021/jp504586t.
- [11] K.-T. Lee *et al.*, « Simultaneous Enhancement of Upconversion and Downshifting Luminescence via Plasmonic Structure », *Nano Lett.*, vol. 15, n° 4, p. 2491-2497, avr. 2015, doi: 10.1021/nl5049803.
- [12] P. Lei *et al.*, « Ultrafast Synthesis of Novel Hexagonal Phase NaBiF₄ Upconversion Nanoparticles at Room Temperature », *Adv. Mater.*, vol. 29, n° 22, p. 1700505, juin 2017, doi: 10.1002/adma.201700505.
- [13] B. R. Judd, « Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions », *Phys. Rev.*, vol. 127, n° 3, p. 750-761, août 1962, doi: 10.1103/PhysRev.127.750.
- [14] G. S. Ofelt, « Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 37, n° 3, p. 511-520, août 1962, doi: 10.1063/1.1701366.

Chapitre I: Etude bibliographique

I. Introduction

Ce premier chapitre fait le point sur l'état de l'art des différents aspects abordés dans cette thèse. Un premier volet généraliste sur l'utilisation du photovoltaïque comme source d'énergie innovante décrit les principales causes des pertes de rendement des cellules solaires et les moyens d'y remédier, en particulier en exploitant la collecte accrue de photons et la conversion spectrale. Les processus de conversion de photons et les matériaux utilisés sont ensuite abordés. La famille des ions de terres rares, leurs propriétés optiques et les mécanismes de transfert d'énergie entre ces ions sont présentés dans un second volet. A l'issue de cette présentation, les critères de choix des ions de terres rares pour la conversion spectrale conduisant à l'optimisation des rendements quantiques en photovoltaïque sont présentés. La description structurale de la matrice hôte NaGdF_4 devant accueillir les centres actifs terre rare utilisés dans notre travail et les différentes méthodes de sa synthèse sont présentées dans ce même chapitre. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'appréhension de l'exaltation de la fluorescence des ions de terres rares par des nanoparticules métalliques (NPMs). Les effets plasmoniques de ces NPMs, leurs propriétés optiques, leur influence et leurs interactions avec une terre rare (TR) dans différents systèmes de couplages TR/NPM seront présentés au travers de plusieurs études expérimentales et théoriques. L'analyse des caractéristiques de ces couplages nous permettra de choisir la nature et la taille des NPMs en fonction de la matrice hôte et des ions de terres rares utilisés dans le cadre de notre travail.

II. Le photovoltaïque

II.1 Généralités

Le principe de l'effet photoélectrique a été appliqué dès 1839 par Antoine Becquerel qui a noté qu'une chaîne d'éléments conducteurs d'électricité donnait naissance à un courant électrique spontané lorsqu'elle était éclairée. L'effet photovoltaïque est la création d'un courant ou d'une tension par un matériau soumis à un rayonnement électromagnétique. Pour que cet effet ait lieu, il faut que l'énergie fournie par le rayonnement électromagnétique soit supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite du matériau.

Dans un semi-conducteur exposé à la lumière, un photon d'énergie suffisante arrache un électron, qui est promu dans la bande de conduction, créant au passage un "trou" dans la bande de valence. Théoriquement, l'électron trouve rapidement un trou pour se replacer et l'énergie apportée par le photon est ainsi dissipée. Le principe d'une cellule photovoltaïque est de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau au lieu de se recombiner simplement en son sein : ainsi, il apparaîtra une différence de potentiel et par conséquent une tension entre les deux faces. Pour cela, on s'arrange pour créer un champ électrique permanent au moyen d'une jonction P-N, entre deux couches dopées respectivement P et N.

Comme le silicium est le semi-conducteur le plus abondant sur terre : il est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène [1], la plus grosse part du marché mondial est celle des cellules et panneaux photovoltaïques à base de silicium. La **Figure I-1** donne une représentation schématique simple des parties principales constituantes de cette cellule.

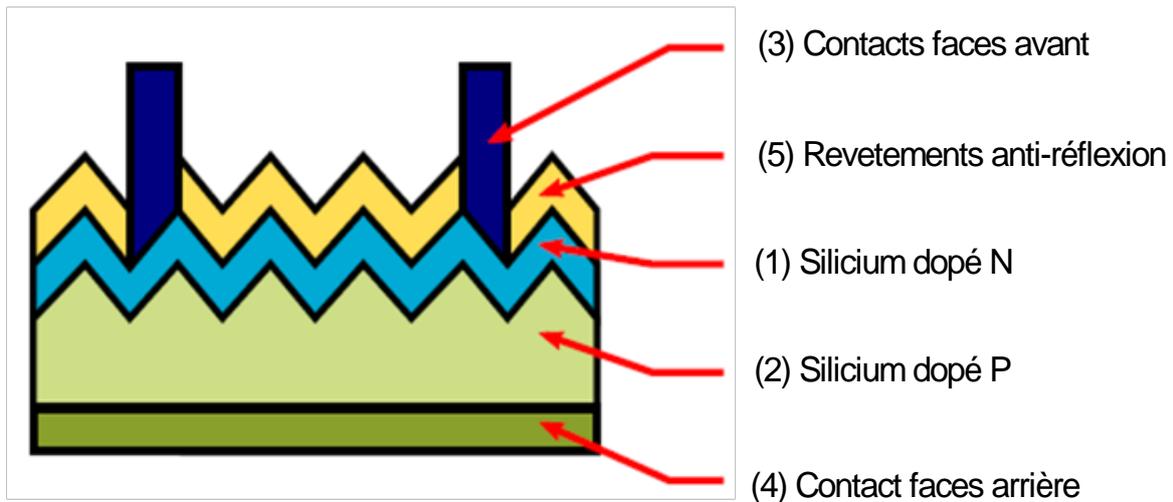


Figure I-1 : Structure d'une cellule solaire à base de silicium.

La couche supérieure de la cellule se compose de silicium dopé N (1). Dans cette couche, il existe une quantité d'électrons libres supérieure à une couche de silicium pur. La couche inférieure de la cellule se compose de silicium dopé P (2) possédant par conséquent en moyenne une quantité d'électrons libres inférieure à une couche de silicium pur. Au moment de la création de la jonction P-N, les électrons libres de la région N rentrent dans la couche P et vont se recombiner avec les trous de la région P. Il existera ainsi, pendant toute la vie de la jonction, une charge positive de la région N (parce que les électrons en sont partis) et une charge négative dans la région P (par manque de trous) au bord de la jonction, la totalité forme la Zone de Charge et d'Espace (ZCE) où existera un champ électrique, dirigé de N vers P. Ce champ électrique fait de la ZCE une diode, qui ne permet le passage du courant électrique que dans un sens : les électrons peuvent passer de la région P vers la région N, mais pas en sens inverse et inversement, les trous ne passent que de N vers P. En fonctionnement, lorsque un photon arrache un électron à la matrice, créant un électron libre et un trou, sous l'effet de ce champ électrique, ces entités partent dans des directions opposées: les électrons s'accablent dans la région N (qui devient le pôle négatif), alors que les trous s'accablent dans la couche dopée P (qui devient le pôle positif).

La collection des charges se fait ensuite par des contacts électriques sur les deux faces de la cellule (3), (4). La face avant est texturée, généralement, par attaque chimique, ce qui conduit à la formation de rugosités à la surface de la cellule. La texturation a pour but l'augmentation de l'absorption de la lumière incidente. La cellule est ensuite recouverte d'un revêtement anti-réflexion (5) pour minimiser les pertes dues à la réflexion de la lumière et améliorer la capture des photons incidents.

II.2 Différentes générations de cellules photovoltaïques

Depuis sa découverte, la filière photovoltaïque n'a cessé de progresser. Généralement on distingue les générations des cellules photovoltaïques en fonction des développements technologiques. La [figure ci-dessous](#) montre les records établis par le laboratoire américain **NREL** [2] en termes de rendement de conversion des cellules solaires pour une multitude de technologies.

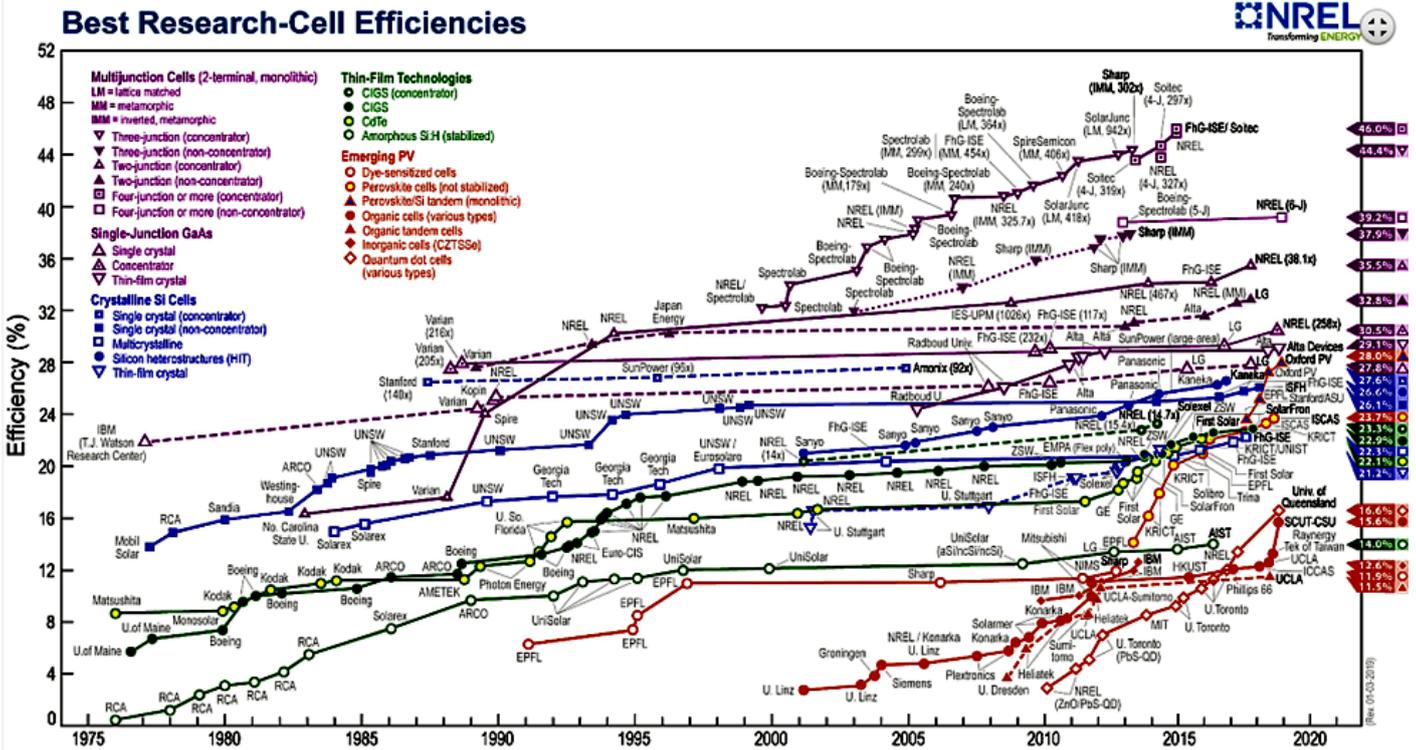


Figure I-2: Records de rendement des cellules solaires obtenus en laboratoire

a. Cellules photovoltaïques de première génération

Les cellules de première génération sont basées sur une seule jonction P-N et utilisent généralement le silicium sous forme cristalline comme matériau semi-conducteur. Cette technologie développée depuis les années 50 est encore la plus répandue sur le marché des cellules solaires. Elle possède néanmoins quelques inconvénients majeurs ayant poussé les chercheurs à développer des technologies alternatives, nécessitant peu ou pas de silicium. En réalité La matière première représente plus de 60 % du coût de production de ces cellules. Ceci provient du fait que le silicium présente un gap indirect, ce qui conduit à une faible absorption des photons. Par conséquent et pour pallier ce problème, l'épaisseur du matériau utilisé est relativement importante. Or le prix de la matière première "silicium" augmente graduellement et elle est très énergivore (coût important pour le tirage de lingots monocristallins de silicium), cela constitue une limite importante pour cette technologie.

Afin de proposer une alternative à cette technologie trop coûteuse, deux approches ont été exploitées par les chercheurs pour augmenter le rapport (Rendement/Coût) des cellules photovoltaïques:

- baisser le coût des modules en développant des technologies alternatives nécessitant peu ou pas de silicium. Ceci conduit à l'apparition de la deuxième génération des cellules solaires
- augmenter le rendement des cellules, tout en diminuant le coût, ce dernier volet constitue l'idée de base des cellules de la troisième génération.

b. Cellules photovoltaïques de deuxième génération

La deuxième génération utilise des cellules à base de couches minces, avec une zone d'absorption ne faisant que quelques micromètres d'épaisseur alors que cette épaisseur est d'environ 300 µm dans le cas des cellules de première génération. Grâce aux économies de matière réalisées, les cellules de deuxième génération sont plus légères, plus faciles à installer et souples dans de nombreux cas. Cette

technologie présente d'autres avantages, comme l'utilisation de semi-conducteurs moins onéreux [3] (c'est le cas des cellules au silicium amorphe, CdTe, CZTS, CIGS par exemple) et également des techniques d'élaboration moins complexes. Cependant, jusqu'à présent, même avec une croissance relativement rapide [3] ces technologies ne sont pas encore mûres et le rendement de ces cellules est plus faible que celles en silicium. De plus, les problèmes liés à la toxicité ou rareté de certains matériaux utilisés (Cadmium, Tellure, Sélénium) constituent un frein pour ces technologies.

c. Cellules photovoltaïques de troisième génération

L'étiquette de troisième génération englobe de nombreuses technologies visant à dépasser la limite maximale de rendement des cellules actuelles. Plusieurs axes de recherche sont explorés pour atteindre cet objectif. On peut les classer en deux voies principales:

Une voie qui concentre ces efforts sur les performances des matériaux semi-conducteurs et leur absorption. L'une des cellules prometteuses de cette voie est la cellule multi-jonctions (Tandem). En effet, Il est possible d'améliorer considérablement une cellule à jonction unique en empilant de fines couches de matériaux avec des bandes interdites variables les unes sur les autres. Cela permet aux cellules d'absorber un spectre plus étendu en longueurs d'onde, voire complet qui permettrait d'obtenir un rendement de conversion photo-électrique pouvant atteindre jusqu'à 50% [4].

La deuxième voie est basée sur la conversion de photons. Cela consiste à modifier le spectre solaire par des processus de conversion de longueur d'onde, qui a pour but d'adapter le spectre solaire incident sur la cellule à la bande interdite du semi-conducteur. On pourra ainsi augmenter le rendement en rassemblant un maximum de photons dans la zone de grande capacité quantique de la cellule photovoltaïque. Notre étude et le travail accompli dans le cadre de cette thèse concernent une approche pouvant contribuer à cette dernière thématique. Mais tout d'abord, rappelons le spectre solaire et les différents facteurs limitant le rendement des cellules solaires.

II.3 Spectre Solaire

La source lumineuse utilisée en photovoltaïque est le soleil, qui est une source polychromatique dont le spectre s'étale de l'ultra-violet jusqu'à l'infrarouge moyen. En première approximation, ce spectre peut être décrit par la loi de Planck du rayonnement du corps noir à 5777 K [5]. Pour une direction perpendiculaire au rayonnement, la puissance émise par le soleil par unité de surface (Irradiance) sur la couche externe de l'atmosphère est en moyenne de 1365 W/m². A la surface du sol, cette valeur est fortement atténuée (~1000 W/m² dans le plan d'incidence normale) en raison de l'absorption d'une partie du spectre lors de la traversée de l'atmosphère (essentiellement par l'ozone, l'eau et les autres gaz atmosphériques). En outre, le spectre n'est plus continu mais présente des bandes d'absorption.

L'atténuation du spectre par l'absorption des gaz atmosphériques va dépendre du chemin effectif parcouru par la lumière du soleil avant d'arriver sur le sol. Pour tenir compte de cet effet, la notion de masse d'air (Air Mass, AM_x) a été introduite. Cette notion traduit l'épaisseur de l'atmosphère traversée par le rayonnement. Le coefficient x est appelé masse atmosphérique ou nombre d'air masse dont l'expression est:

$$x \approx \frac{1}{\sin \theta}$$

Dans cette expression, θ représente l'élévation du soleil sur l'horizon (90° au zénith) comme le montre la [Figure I-3](#)

Par convention, AM_0 représente le spectre solaire en dehors de l'atmosphère (masse d'air nulle). Pour un ciel clair avec un soleil en direction verticale ($\theta = 90^\circ$), les rayons lumineux traversent une épaisseur d'atmosphère «unité» (7,8 km) et le spectre solaire arrivant sur la terre correspond à AM_1 . En réalité le facteur x correspondant à la masse d'air traduit deux aspects. D'une part, il caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire (1353 W/m^2 pour AM_0), et d'autre part, il sert à définir un spectre de référence pour calibrer les cellules étalons destinées à déterminer les performances des dispositifs photovoltaïques. Ainsi, les conditions standards de qualification des cellules correspondent à un spectre $AM_{1.5}$. La puissance incidente est de 1000 W/m^2 et la température est fixée à 25°C [6]. De telles conditions doivent être fournies pour mesurer les performances et spécifications d'un dispositif photovoltaïque donné. Ce spectre (Figure I-3) a été homologué par la Société Américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03) [7].

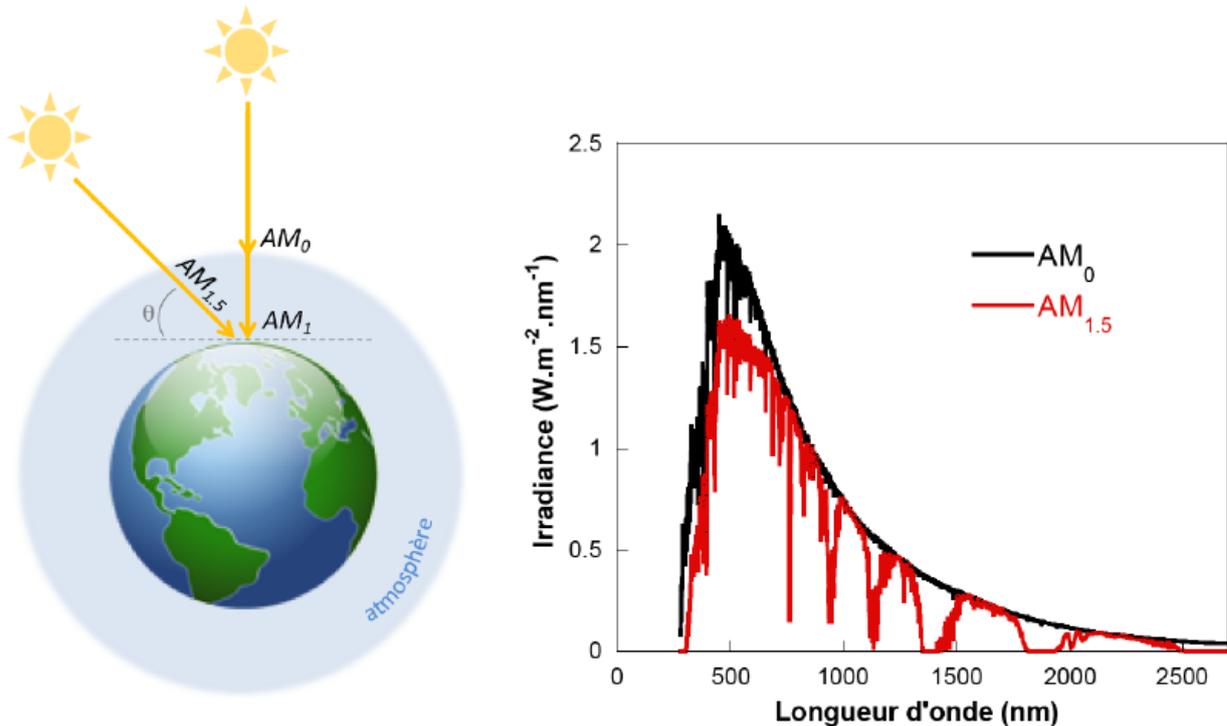


Figure I-3 : Définition du nombre masse d'air (AM) et spectre d'émission du rayonnement solaire homologué par la société américaine de Tests et Matériaux (ASTM G173-03) [7].

II.4 Rendement et pertes des cellules solaires

Le rendement d'une cellule est le ratio entre l'énergie lumineuse reçue à la surface de la cellule et l'énergie électrique produite par cette même cellule. La base pour réaliser un rendement élevé d'une cellule solaire est la réduction de la totalité des pertes. La Figure I-4 donne une vue d'ensemble et une classification des différents mécanismes de pertes. Ceux-ci peuvent être divisés principalement en deux catégories. La première traduit les restrictions purement physiques liées au matériau et à la nature du spectre solaire. La seconde catégorie traduit les limitations technologiques induites par le processus de fabrication [8].

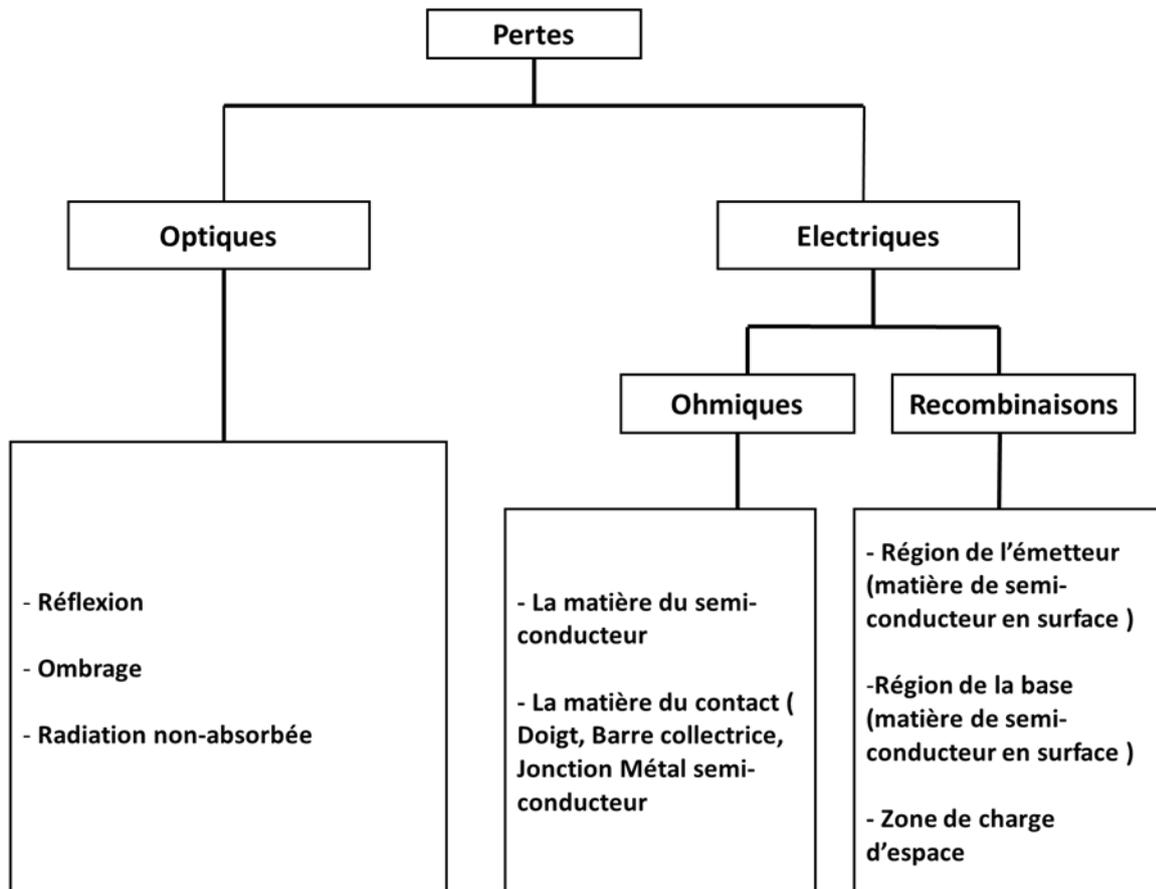


Figure I-4: Mécanismes de perte dans une cellule solaire [9].

Dans cette étude, nous nous focaliserons principalement sur la première catégorie, plus précisément sur les pertes optiques liées à la non absorption des radiations:

a. Pertes par les photons de grande longueur d'onde

Tous les photons possédant une longueur d'onde supérieure à celle associée au gap du semi-conducteur ($\lambda > \lambda_g$) ne peuvent pas générer de paires électron-trou et sont donc perdus. Les mécanismes d'absorption assistée par phonons permettent néanmoins de repousser la limite inférieure de l'énergie correspondante au gap du matériau (1.052 eV au lieu de 1.124 eV dans le cas d'une absorption assistée par un phonon dans le silicium) [10]. Sous un éclairement $AM_{1.5}$, ces pertes sont évaluées à 18,5% dans le cas du silicium monocristallin [11].

b. Pertes dues à l'énergie excédentaire des photons

Un photon absorbé génère seulement une paire électron/trou. Les porteurs de charge photo-générés par des photons possédant une énergie supérieure à l'énergie de gap du silicium présentent un excès d'énergie. Cet excès étant alors converti en chaleur, par l'excitation de phonons. Sous un éclairement $AM_{1.5}$, ces pertes sont évaluées à 47 % de la puissance totale dans le cas du silicium monocristallin [11]. ce processus de thermalisation contribue à augmenter la température de la cellule, ce qui tend à réduire encore son efficacité [12].

Du fait de la nature polychromatique large du spectre solaire, ces deux types de pertes seront toujours présents dans les cellules. La fraction de la lumière susceptible d'être absorbée en fonction de la nature du semi-conducteur (de son gap) est représentée sur la Figure I-5.

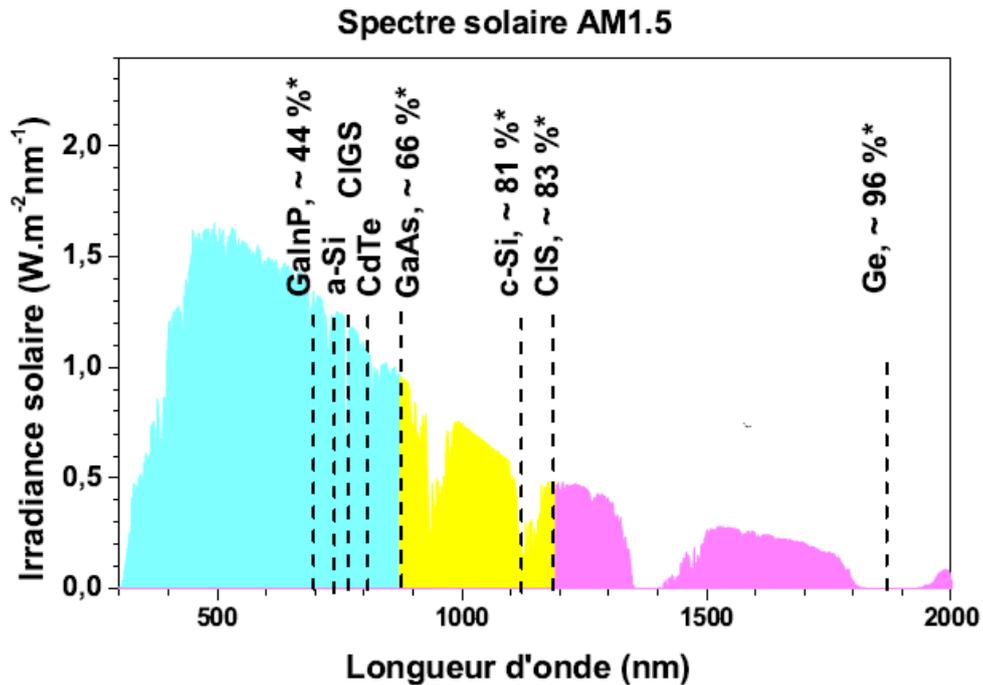


Figure I-5: Evaluation de la fraction du spectre solaire susceptible d'être absorbée en fonction du gap du semi-conducteur [13].

III. Conversion de Photons pour le photovoltaïque

Du fait de l'étalement en énergie du spectre solaire, les principales sources de pertes dans les cellules photovoltaïques sont la non-absorption du rayonnement d'énergie inférieure à la largeur de bande interdite et la thermalisation des porteurs de charge due aux photons de haute énergie absorbés [14]. La Figure I-6 illustre les pertes de rendement engendrées par ces deux phénomènes dans le cas du silicium monocristallin [13].

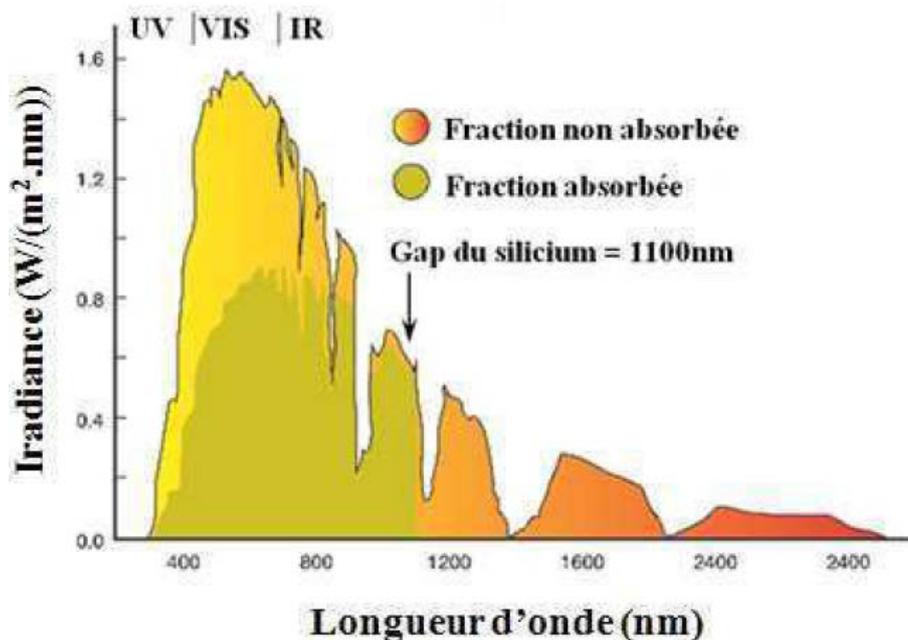


Figure I-6: Fraction du spectre solaire non absorbée dans le cas d'une cellule solaire en silicium monocristallin [13].

Pour remédier à ces pertes importantes, une solution proposée repose sur l'utilisation des phénomènes de conversion de photons. Ces phénomènes ont pour objectif de modifier le spectre solaire, de manière à optimiser l'absorption des cellule en rassemblant un maximum de photons dans la zone de grande efficacité quantique de la cellule photovoltaïque et en limitant ainsi les pertes par thermalisation et non absorption [15] (Figure I-7).

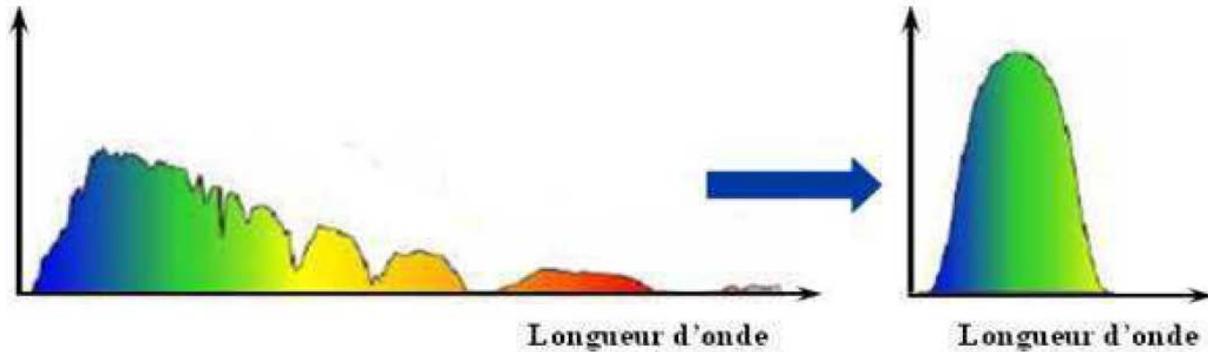


Figure I-7: Représentation du principe de la modification du spectre solaire par conversion de photons

Cette solution présente deux avantages majeurs par rapport à tous les autres concepts des cellules de la troisième génération:

- une étude pouvant être menée indépendamment de la cellule solaire
- une adaptation de la solution à tout type de cellule solaire grâce à un choix adéquat des centres luminescents utilisés pour la conversion.

III.1 Processus de conversion

Trois processus physiques sont impliqués dans la conversion de photons: la division ou cascade de photons « down conversion », le décalage de Stokes ou « down-shifting » et l'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) ou « up-conversion » [16] (Figure I-8)

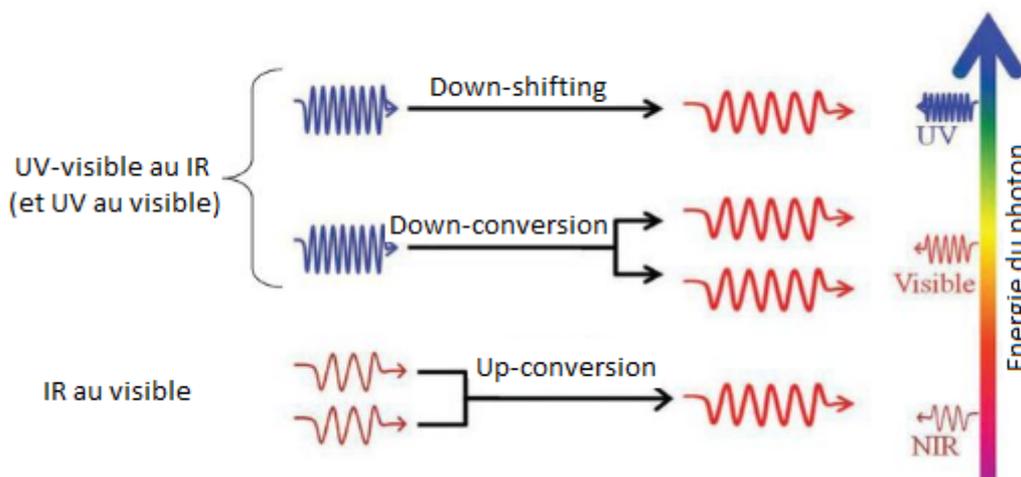


Figure I-8: Différents processus conduisant à la conversion de photons

a. Down-shifting

Ce processus permet de générer un photon de basse énergie à partir d'un photon d'énergie plus élevée. Typiquement, ce processus obéit à la loi de Stokes et la perte d'énergie est généralement dissipée sous forme de chaleur. (Figure I-9)

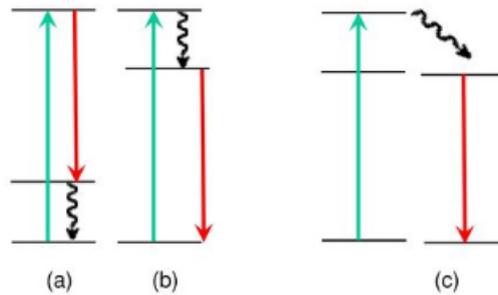


Figure I-9: Représentation schématique du phénomène du down-shifting. (a) et (b) avec un seul centre luminescent, (c) avec une paire de centres luminescents *via* un transfert d'énergie

En photovoltaïque, ce processus permet de concentrer le spectre solaire sur un domaine précis de longueurs d'onde. Notons que ce processus, même s'il ne permet pas d'augmenter le nombre de photons, il permet de réduire les pertes par thermalisation dans les cellules, et donc, d'augmenter leurs rendements.

b. Down-conversion

Comme le processus précédent, la down conversion (DC) permet de générer des photons de plus faibles énergies à partir de photons de plus hautes énergies. Contrairement au down-shifting (DS), La DC est le processus de photoluminescence qui multiplie le nombre de photons absorbés. Elle peut atteindre des rendements quantiques de conversion de 200 % [17] (un photon absorbé, génère deux photons émis). La multiplication peut être généralement réalisée par trois différentes voies comme montré sur la Figure I-10.

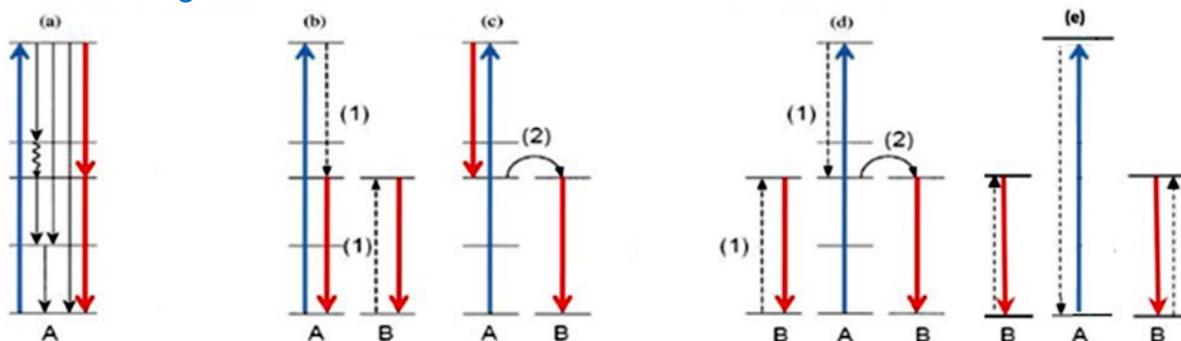


Figure I-10: Représentation schématique des différents processus de down conversion [18].

La première voie (Figure I-10 (a)) se produit avec un seul centre luminescent possédant au moins trois niveaux d'énergie. Après être excité dans le niveau le plus haut, ce centre luminescent relaxe d'abord vers le niveau intermédiaire et ensuite au niveau fondamental. Ces relaxations radiatives par deux étapes émettent deux photons.

La deuxième voie est réalisée par un couple de centres luminescents (Figure I-10 (b, c)). Un centre joue le rôle de l'absorbeur (A) et l'autre le rôle de l'émetteur (B). Après excitation de l'absorbeur, il peut se désexciter radiativement vers un niveau intermédiaire (Figure I-10 (c)), et transférer le reste de son énergie par un transfert résonant à un émetteur (B) (étape (2)), qui va se désexciter par la suite en émettant un deuxième photon. Il peut aussi transférer un part de son énergie à un émetteur (B) par relaxation croisée (étape (1)) (Figure I-10 (b)). Les deux centres se désexcitent par la suite vers l'état fondamental en émettant deux photons.

La troisième voie est réalisée par trois centres luminescents. Parmi eux, l'un joue le rôle d'absorbeur et les deux autres le rôle d'émetteur. Dans le premier cas de figure, l'absorbeur possède au moins trois niveaux d'énergie (**Figure I-10 (d)**). Par une relaxation croisée, il transfère une partie de son énergie à un premier émetteur (étape 1), et par un transfert d'énergie résonant il transfère le reste de son énergie à un deuxième émetteur. Les deux émetteurs relaxent vers l'état fondamental en émettant deux photons. Dans le deuxième cas de figure (**Figure I-10 (e)**), il n'y a pas de niveau intermédiaire dans l'absorbeur. Par contre, l'écart d'énergie entre les niveaux de l'absorbeur est deux fois plus grand que celui de l'émetteur. L'absorbeur transfère l'énergie absorbée simultanément aux deux émetteurs. C'est de l'émission à deux photons, un processus du second ordre. Sa probabilité est donc plus faible par rapport au transfert résonant, car elle dépend du carré de la puissance du faisceau de pompe.

c. Up-conversion

La up-conversion est le phénomène par lequel deux photons de basse énergie sont absorbés successivement par un luminophore qui va relaxer en émettant un photon de plus haute énergie. Les principaux mécanismes conduisant aux phénomènes d'up conversion avec leurs efficacités sont présentés sur la **figure suivante [19], [20]**:

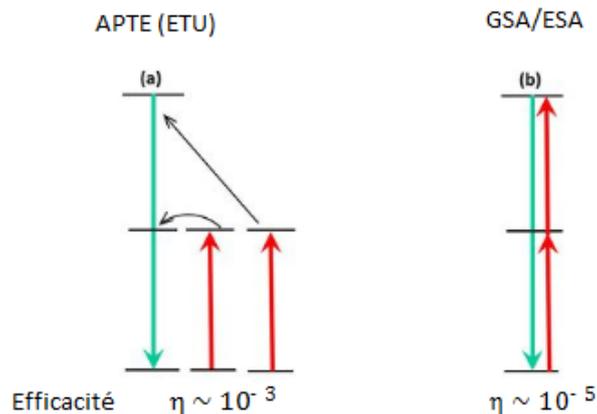


Figure I-11: Principaux mécanismes d'up conversion ainsi que leurs efficacités

L'APTE (Addition de Photons par Transfert d'Énergie) appelé également ETU (Énergie Transfert Up conversion) est le mécanisme le plus efficace. Il implique un transfert d'énergie résonant entre ions donneurs et ions accepteurs. Le principe de ce mécanisme est schématisé sur la **Figure I-11 (a)**. Un ion donneur dans un état excité se désexcite en transférant son énergie à un électron de l'état fondamental de l'ion absorbeur. Si la durée de vie du niveau excité de l'ion absorbeur est suffisamment longue, l'électron peut passer à un deuxième état excité grâce à un deuxième transfert d'énergie par un autre ion donneur. Finalement, une émission de cet état vers l'état fondamental pourra avoir lieu.

GSA/ESA (Ground State Absorption/Excited State Absorption ou absorption à partir de l'état fondamental/excité) est le deuxième mécanisme, c'est un processus impliquant deux absorptions successives par un même luminophore. La première mène un électron de l'état fondamental à un état excité (GSA), cette étape est suivie simultanément par l'absorption d'un deuxième photon qui promeut l'électron vers un deuxième état excité (**Figure I-11 (b)**). Il est important de noter que ces deux mécanismes (APTE, GSA/ESA) sont les plus efficaces pour générer une émission anti-Stokes, car ils font intervenir des niveaux électroniques réels.

Il existe d'autres mécanismes conduisant au phénomène d'up-conversion, tels que les mécanismes coopératifs, la génération de seconde harmonique (SHG) et l'absorption à deux photons **Figure I-12**.

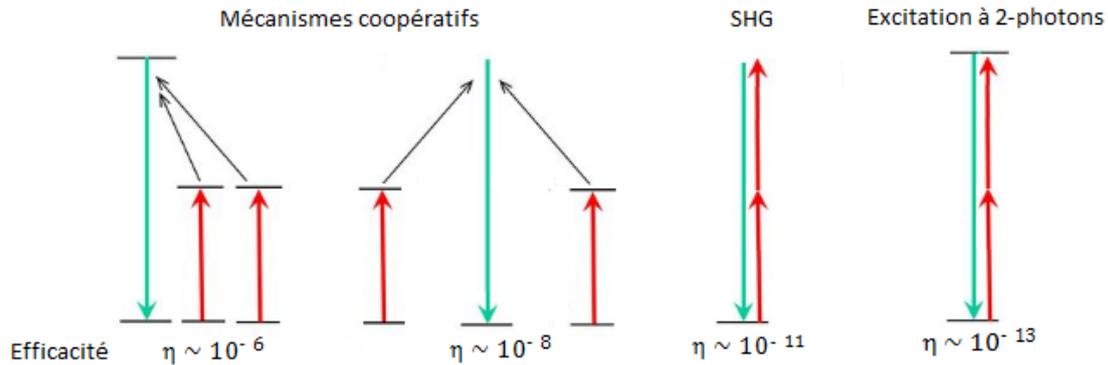


Figure I-12: Autres mécanismes d'up conversion

Ces mécanismes sont moins efficaces, ils correspondant à un ordre supérieur d'interaction et nécessitent de fortes puissances d'excitation produites par une source cohérente [21], ce qui ne correspond pas à l'application visée dans ce travail. Comme nous le verrons plus loin; seuls les processus d' up-conversion APTE et GSA/ESA sont considérés.

III.2 Matériaux candidats pour la conversion de photons

Les matériaux étudiés pour la conversion de longueur d'onde pour des applications photovoltaïques sont les quantum dots ou boîtes quantiques, les colorants organiques et les matériaux inorganiques dopés par des ions de terres rares [22] mais aussi des ions de transition [23]. Cette dernière catégorie relative aux ions de métaux de transition ne sera pas abordée dans la suite.

a. Quantum dots

Les quantum dots (QD) sont des nanocristaux de semi-conductrices d'une taille inférieure à 10 nm. Ils sont composés d'un cœur inorganique de quelques centaines ou milliers d'atomes entouré d'une fine couche de molécules organiques appelées surfactants. La réduction de taille, en plus d'augmenter considérablement le rapport surface/volume, permet aux niveaux électroniques de ces semi-conducteurs d'être discrétisés, induisant un confinement quantique exploitable pour des propriétés optoélectroniques [24].

Récemment, les recherches se sont orientées vers l'utilisation de ces structures en photovoltaïque et les études sont principalement orientées vers l'adaptation, le contrôle et l'amélioration des qualités des coefficients d'absorption et d'émission en fonction de la taille des nanoparticules [25]. A titre d'exemple, l'utilisation d'une couche contenant des QD en CdSe (émettant à 610 nm) recouvrant la surface d'une cellule en silicium polycristallin a montré une augmentation du courant de circuit de jonction de $\sim 28\%$ et un accroissement relatif du rendement photoélectrique de $\sim 6\%$ [26] dans le cas d'un rayonnement solaire $AM_{1.5}$. D'autre part, des nanoparticules de CdS dispersées dans un verre ont permis d'augmenter le courant de court-circuit d'une cellule photovoltaïque de type silicium monocristallin de $4,0\%$ grâce au DS [27].

b. Colorants organiques

Les colorants organiques sont envisagés pour améliorer l'aspect des modules photovoltaïques ou pour les utiliser comme concentrateurs solaires pour collecter efficacement les photons [28], [29]. L'idée consiste à utiliser une succession de collecteurs comme concentrateurs photovoltaïques. Chaque concentrateur est chargé en colorant absorbant une bande de largeur et longueur d'onde spectrale spécifiques. La cellule photovoltaïque peut être adaptée pour que son efficacité quantique externe maximale soit sur la même gamme de longueur d'onde que la lumière émise par le collecteur

fluorescent. Afin de ne pas perdre d'efficacité photovoltaïque à cause de la couche fluorescente supplémentaire ajoutée sur le module photovoltaïque ; les études cherchent des colorants organiques avec un meilleur coefficient d'absorption et un meilleur rendement quantique, mais leur faible durée de vie dans le temps reste un problème majeur.

c. Matériaux dopés par des ions de terres rares

Les matériaux dopés par des ions de terres rares font l'objet de nos travaux présentés dans le cadre de cette thèse et seront abordés plus amplement dans la section suivante. Les deux principaux critères de sélection de ces matériaux sont:

- choix des ions terres rares activateurs
- choix de la matrice hôte

IV. Les ions de terres rares

Les terres rares trivalentes sont des éléments métalliques regroupant les lanthanides avec le scandium et l'yttrium. Les couches électroniques 4f des terres rares trivalentes présentent la particularité d'être écrantées de l'effet du champ cristallin par les couches externes 5s et 5p. De ce fait, la position énergétique des niveaux électroniques de ces ions de terres rares et la luminescence associée aux différentes transitions optiques ne varient que très peu d'une matrice hôte à l'autre. Lorsque les terres rares sont insérées dans une matrice, elles sont généralement à l'état trivalent (TR^{3+}) mais les états divalents (TR^{2+}) et tétravalents (TR^{4+}) sont également observés pour certaines d'entre elles. La majorité des transitions électroniques sont des transitions entre niveaux 4f car ce sont eux qui sont partiellement remplis. Les propriétés optiques de l'ion terre rare libre ou inséré dans une matrice hôte et les mécanismes de transfert d'énergie entre terres rares sont discutés en détail dans [l'annexe A](#).

IV.1 Critères de choix

Un paramètre crucial à prendre en compte dans le choix des ions de terres rares pour le type d'application visé est le gap de la cellule solaire. En fonction de ce gap, ce choix peut être effectué. Pour chaque cellule solaire on peut trouver une combinaison de terres rares qui permet la conversion des photons solaires vers la zone d'efficacité maximale de cette cellule; c'est l'un des avantages de cette technique d'amélioration du rendement de cellules solaires. Une fois la cellule photovoltaïque fixée, les terres rares sont choisies en fonction de leurs niveaux d'énergie. On peut distinguer trois cas de figure.

a. Pour le Down shifting

Une seule terre rare suffit dans ce type de mécanisme. Elle doit présenter des niveaux absorbeurs dans le proche UV et dans le bleu et doit être riche en niveaux intermédiaires. Cette propriété va lui permettre de relaxer vers l'état fondamental par des émissions moins énergétiques dans le vert et le rouge ou par une cascade d'émissions couvrant ce domaine spectral.

b. Pour la Down-conversion

L'émetteur doit présenter une émission légèrement supérieure au gap du matériau qui forme la cellule photovoltaïque. L'absorbeur quant à lui doit à la fois présenter un ou des niveaux d'énergie dans le proche UV et le bleu ainsi qu'un niveau résonnant avec celui de l'émetteur afin de permettre le transfert d'énergie de l'un vers l'autre.

c. Pour la Up-conversion

Le rôle des ions de terres rares cette fois ci est carrément inversé par rapport à la down-conversion. L'absorbeur doit présenter un niveau d'énergie dans le proche infrarouge (inférieure au gap de la cellule), tandis que l'émetteur doit présenter un niveau résonnant avec celui de l'absorbeur ainsi qu'un deuxième niveau d'énergie deux fois plus élevé que le premier niveau excité; cette énergie doit être toujours supérieure au gap du silicium de la cellule solaire.

Dans tous les processus de conversion, les niveaux d'énergie des ions de terres rares doivent être suffisamment séparés énergétiquement pour éviter les désexcitations non radiatives.

IV.2 Terres rares choisies pour nos travaux

a. Down shifting

- Eu³⁺

Parmi les ions lanthanides, l'ion trivalent Eu³⁺ occupe une place privilégiée. Ce privilège est justifié par :

- son extrême sensibilité au champ cristallin ou de ligands permettant non seulement d'analyser une distribution ou une multiplicité des sites mais aussi de mettre en évidence une distorsion locale à l'origine d'un écart à la symétrie idéale du site cristallographique occupé par le centre émetteur [30]–[32].

- son spectre d'émission riche en transitions dans tout le domaine visible surtout dans le rouge. Cette propriété fait de cet ion un excellent candidat pour l'amélioration du rendement des cellules solaires par le processus de "down shifting" [33]–[35]. Pour mieux illustrer ses émissions, le diagramme énergétique de l'ion Eu³⁺ est représenté sur la **Figure I-13**.

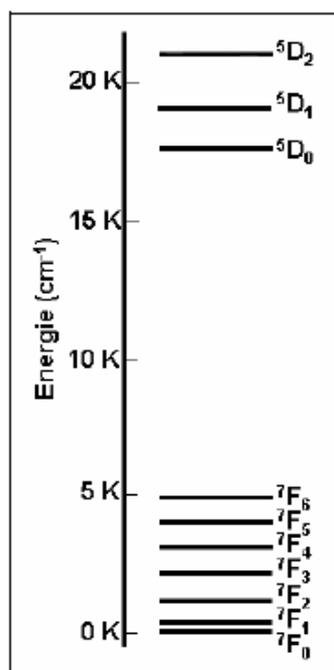


Figure I-13: Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Eu³⁺ [36]

L'excitation du niveau 5L_6 de l'ion Eu^{3+} dans la limite proche UV-visible à 395 nm, permet de générer une série d'émissions allant de 500 à 700 nm. Ces émissions sont engendrées principalement par des transitions à partir des niveaux 5D_J ($J=0,1,2$) vers l'état fondamental qui est constitué de sept niveaux 7F_J ($J=0-6$). Les principales transitions sont de nature dipolaire électrique ou dipolaire magnétique, leurs intensités dépendent de la structure cristalline, en particulier de la symétrie du site occupé par l'ion Eu^{3+} [37]. Un choix approprié de la matrice hôte permet de moduler l'émission dans un domaine restreint allant du bleu au rouge voire proche infrarouge, mais principalement du jaune/rouge orangé au rouge.

- **Pr³⁺**

De même que pour l'ion Eu^{3+} , l'ion Pr^{3+} possède un spectre d'émission très riche en transitions dans le domaine visible-proche IR. Pour bien illustrer le processus de Down shifting dans les matériaux dopés Pr^{3+} sous excitation bleue autour de 440 nm, le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} est représenté sur la **Figure I-14**. Lorsque l'ion Pr^{3+} est pompé vers l'état 3P_2 à partir de l'état fondamental 3H_4 sous excitation à 444 nm, une relaxation non radiative mène l'ion à l'état 3P_1 . Par la suite l'ion Pr^{3+} subit deux processus principaux :

- une relaxation non radiative vers les états $^3P_{0,1}$. A partir de ces états, principalement à partir de 3P_0 , l'ion Pr^{3+} peut générer une série de transitions radiatives dans le domaine visible-proche IR vers les états 3H_J , 3F_J . (**Figure I-14**)

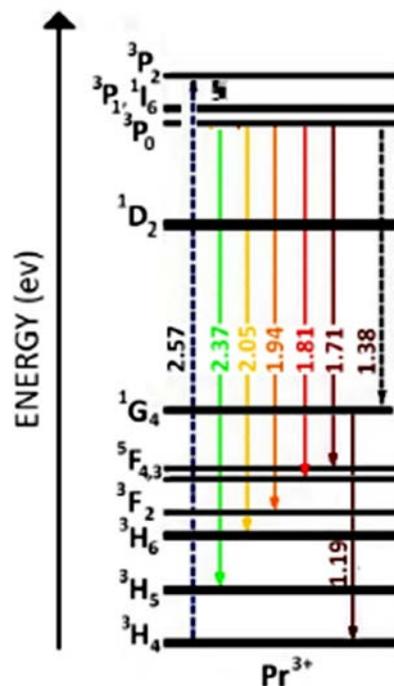


Figure I-14: Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} montrant les transitions à partir du niveau 3P_0 après excitation dans le niveau 3P_2 [38]

- une relaxation croisée (CR1: $^3P_1 + ^3H_4 \rightarrow ^1D_2 + ^3H_6$) où l'ion Pr^{3+} se désexcite vers l'état 1D_2 . Par la suite, l'ion Pr^{3+} dans l'état 1D_2 subit également deux processus principaux, des transitions radiatives vers les niveaux $^3F_{2-4}$ et 3H_J , ou une relaxation croisée (CR2: $^1D_2 + ^3H_4 \rightarrow ^1G_4 + ^3F_{4,3}$) suivie par une émission proche infrarouge à partir de l'état 1G_4 vers l'état fondamentale 3H_4 (**Figure I-15**).

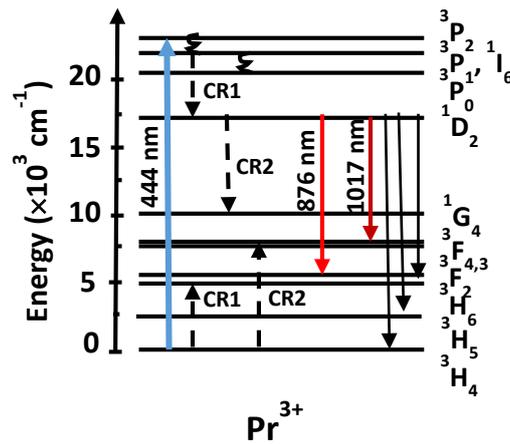


Figure I-15: Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} montrant les transitions à partir du niveau $^1\text{D}_2$ après excitation dans le niveau $^3\text{P}_2$ [39]

Malgré ces propriétés optiques intéressantes de l'ion Pr^{3+} , rares sont les travaux qui utilisent les matériaux mono-dopés Pr^{3+} pour améliorer le rendement des cellules solaires. C'est ce qui explique notre choix de cet ion couplé à un autre ion, pour mieux exploiter toutes ses bonnes propriétés optiques.

b. Down conversion

Yb^{3+} est l'émetteur idéal pour l'utilisation dans le domaine du photovoltaïque silicium. Cette terre rare présente un seul niveau disponible en excitation autour de 980 nm : le niveau $^2\text{F}_{5/2}$. La relaxation entre ce niveau et le niveau fondamental $^2\text{F}_{7/2}$ génère un photon de longueur d'onde voisin de 1000 nm qui est juste à la limite de la bande interdite du silicium.

Grâce au transfert d'énergie efficace entre quelques terres rares (RE^{3+} et Yb^{3+}), les luminophores co-dopés par le couple $\text{RE}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sont considérés comme des matériaux prometteurs pour améliorer le rendement des cellules solaires photovoltaïques. Les terres rares étudiées comme sensibilisateur de l'ion Yb^{3+} dans nos travaux sont les ions Er^{3+} et Pr^{3+} .

- $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

Le couple $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ est largement étudié dans la littérature [40]–[43]. Le processus de "down conversion" entre ce couple est montré sur la Figure I-16.

Après l'excitation des ions Er^{3+} au niveau $^4\text{F}_{7/2}$ (~488 nm), le transfert d'énergie vers l'ion Yb^{3+} peut se réaliser en deux étapes. Dans la première étape, le transfert d'énergie se fait par une relaxation croisée entre les états $\text{Er}^{3+}(^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2})$ et $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2})$. Dans la deuxième étape, le transfert d'énergie à un deuxième ion Yb^{3+} se fait par un transfert résonant à partir du niveau $^4\text{I}_{11/2}$ de l' Er^{3+} (il est également possible que l'ion Er^{3+} émette un photon autour de 1000 nm à partir du niveau $^4\text{I}_{11/2}$). Enfin les deux ions Yb^{3+} se désexcitent en émettant deux photons dans le proche infrarouge vers 990-1000 nm.

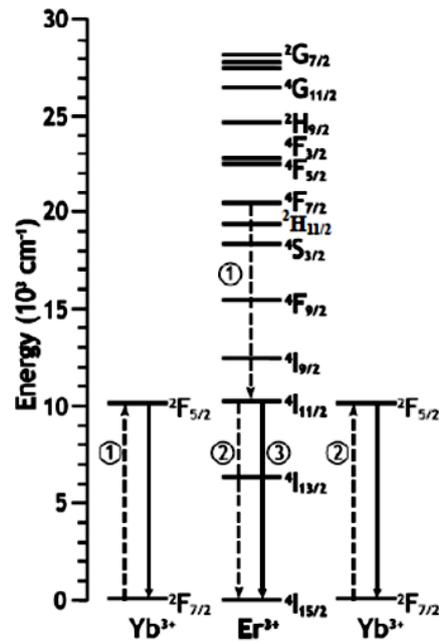


Figure I-16: Diagramme des niveaux d'énergie des ions Er^{3+} et Yb^{3+} montrant le mécanisme de "down conversion" [44]

• $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$

Un deuxième couple très efficace dans le transfert d'énergie par "down conversion" est le couple $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$. Ce processus a été mis en évidence par plusieurs équipes de recherche et dans plusieurs matrices hôtes [45], [46]. Deux mécanismes possibles proposés par Zhang *et al.* [45] et Meijerink *et al.* [46], peuvent aboutir à ce processus. Ces mécanismes sont schématisés sur la Figure I-17:

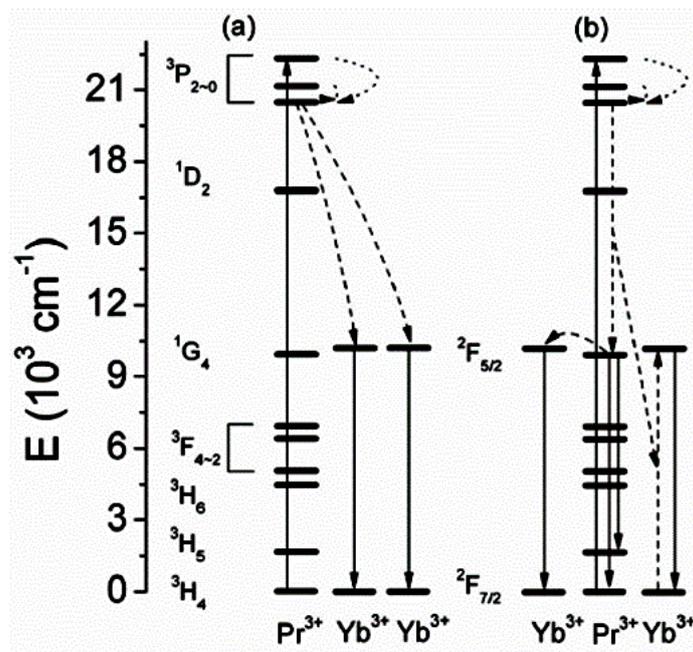


Figure I-17: Down conversion pour le couple $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$, (a) par un transfert coopératif (b) par un transfert résonant [47]

Après excitation dans le niveau 3P_2 (444 nm), l'ion Pr^{3+} se désexcite non radiativement vers le niveau 3P_0 . L'écart d'énergie entre le niveau 3P_0 et le niveau fondamental de Pr^{3+} est environ deux fois plus large que celui entre les niveaux $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} . L'énergie de l'ion Pr^{3+} dans l'état excité 3P_0 peut être simultanément transférée à deux ions Yb^{3+} proches voisins. C'est ce qu'on appelle un transfert d'énergie coopératif (**Figure I-17 (a)**). Dans le deuxième mécanisme, le transfert d'énergie entre Pr^{3+} et Yb^{3+} est résonant. Il se passe à l'aide du niveau intermédiaire 1G_4 de l'ion Pr^{3+} . Tout d'abord, une relaxation croisée $Pr^{3+}(^3P_0)+Yb^{3+}(^2F_{7/2}) \rightarrow Pr^{3+}(^1G_4)+Yb^{3+}(^2F_{5/2})$ transfère la moitié de l'énergie de $Pr^{3+}(^3P_0)$ à un ion Yb^{3+} . Puis, l'ion Pr^{3+} relaxe au niveau 1G_4 et transfère son énergie à l'autre ion Yb^{3+} . Enfin, deux ions Yb^{3+} se désexcitent en émettant deux photons dans le proche infrarouge vers 990-1000 nm (**Figure I-17 (b)**).

c. Up-conversion

- Yb^{3+}/Er^{3+}

On peut naturellement imaginer qu'en inversant le processus de "down-conversion" du couple Yb^{3+}/Er^{3+} , on obtient la "up-conversion" [48]. Ce processus permet de générer un photon dans le visible (transition dans le vert) par l'ion Er^{3+} , en excitant deux ions d' Yb^{3+} dans le proche infrarouge à 980 nm, longueur d'onde fournie par des diodes commerciales conventionnelles. Théoriquement, le processus de "up-conversion" dans le couple Yb^{3+}/Er^{3+} ne peut améliorer que le rendement de cellules ayant un gap inférieur à 980 nm. C'est le cas par exemple des cellules à base de silicium [49], [50] (voir **Figure I-5**).

V. Matrice hôte

V.1 Choix de la matrice hôte

a. Critères de choix

Le choix de la matrice hôte pour les ions de terres rares est un paramètre primordial. Il a un effet direct sur les propriétés optiques des ions dopants:

- sur les transitions radiatives au niveau de la symétrie des sites cristallographiques susceptibles d'être occupés par les ions de terres rares, ce qui va fixer par la suite les transitions radiatives permises et leurs intensités selon les règles de sélection de la mécanique quantique. En effet, le spectre d'émission de la terre rare peut être changé radicalement (nombre de transitions permises, rapport d'intensité des raies) d'une matrice hôte à une autre.

- sur les transitions non radiatives par l'intermédiaire des énergies de phonons de la matrice hôte. Lorsque l'énergie d'un ou plusieurs phonons est égale à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques de l'ion, il peut se désexciter de façon non radiative *via* les phonons de la matrice. Pour une transition donnée, les désexcitations non-radiatives sont d'autant moins probables que le nombre de phonons impliqués est élevé [51]. Donc plus l'énergie des phonons est faible pour une matrice donnée, plus les désexcitations non-radiatives seront improbables. Pour minimiser les pertes d'énergie par relaxation non radiative, il est donc indiqué ainsi d'utiliser une matrice hôte avec des énergies de phonons les plus faibles (on utilise généralement la fréquence de coupure des phonons comme critère d'appréhension de l'énergie de phonon).

Il est aussi important de rappeler que pour nos applications, les matrices doivent être transparentes dans la gamme spectrale (proche ultraviolet – visible - proche infrarouge) et stables chimiquement dans le temps.

b. Matrices choisies

Parmi toutes les matrices hôtes qui vérifient les critères cités ci-dessus, les fluorures sont considérés comme présentant un excellent compromis:

En effet, l'interaction électrostatique forte entre le fluor (l'élément le plus électronégatif de la classification périodique) et les autres ions au sein des composés fluorés se traduit par une largeur de bande interdite importante. De ce fait, les fluorures présentent une grande transparence sur une large partie de la gamme spectrale ; la conséquence de cela est que toutes les transitions entre les niveaux électroniques des ions de terres rares qui y sont insérés, situées dans la gamme, proche ultraviolet-visible-proche infrarouge, sont rendues possibles.

La probabilité des transitions non-radiatives entre les niveaux 4f des ions terres rares (transitions multi-phonons) est réduite avec la diminution des énergies de phonons. Il a été montré que pour que la probabilité d'un déclin non-radiatif devienne négligeable, l'écart énergétique entre les niveaux doit dépasser de 4 à 5 fois les énergies de phonons les plus élevées de la matrice hôte (règle de cinq phonons) [52]. Dans les fluorures, cette condition est remplie même pour les ions TR^{3+} ayant des niveaux faiblement espacés tels que Ho^{3+} et Er^{3+} . Les fréquences de phonons se situent dans un domaine compris typiquement entre 400 cm^{-1} et 500 cm^{-1} (CaF_2 : 465 cm^{-1} , $LiYF_4$: 490 cm^{-1}) [53].

Parmi les fluorures, la matrice $NaGdF_4$ a particulièrement retenu notre attention. Ce matériau est devenu une référence dans les applications impliquant la conversion de la lumière par up et down-conversion dans le domaine photovoltaïque, biologique et médical [54]–[56]. Dans la partie suivante, nous allons présenter les propriétés structurales ainsi que les méthodes de synthèses de la matrice $NaGdF_4$.

V.2 Propriétés structurales de $NaGdF_4$

C'est en 1966 qu'une caractérisation complète des systèmes $NaF-LnF_3$ pour l'ensemble des lanthanides est réalisée par Thoma *et al.* [57]. Il a été décrit dans cette étude que pour le cas particulier du système $NaF-GdF_3$, il existe trois types de phases cristallines : une phase hexagonale (β) et une phase cubique (α) avec la stœchiométrie $1,5NaF.1,5GdF_3$ et une phase orthorhombique avec la stœchiométrie $5NaF.9GdF_3$.

J. H. Burns a aussi réalisé une étude cristallographique par diffraction de RX sur une poudre constituée de monocristaux de petites tailles [58]. L'étude a montré que pour le système hexagonal, les paramètres de maille de $\beta-NaGdF_4$ correspondent à : $a = 6,035(2)\text{ \AA}$ et $c = 3,614(1)\text{ \AA}$. $\beta-NaGdF_4$ cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{6}$ [59] avec trois sites cristallographiques possibles pour les cations Na^+ et Gd^{3+} . La Figure I-18 montre la projection de la structure cristalline du composé $Na_{1,5}Gd_{1,5}F_6$ selon la direction $[0\ 0\ 1]$ Figure I-18 (a) et selon la direction $[1\ 0\ 0]$ Figure I-18 (b). Deux sites parmi les trois sont entourés de neuf ions fluor formant également un prisme trigonal tricapé: le site 1a est situé à $(0,0,0)$ et le site 1f est situé à $(2/3,1/3,1/2)$. Le site 1a est intégralement occupé par les ions trivalents de terre rare Gd^{3+} , les sommets du prisme droit triangulaire sont composés d'atomes de fluor F1 et les trois sommets des pyramides à base rectangulaire d'atomes de fluor F2. Les cations Na^+ et Gd^{3+} se répartissent de manière aléatoire sur le site 1f. Contrairement au site 1a, ici les trois sommets des pyramides à base rectangulaire sont occupés par des fluors de type F1 et les sommets du prisme droit triangulaire sont constitués d'atomes de fluor F2. La symétrie ponctuelle des deux sites est C_{3h} voire D_{3h} . Le troisième site 2h $(2/3,1/3,\bar{1}/2)$ est à moitié vide et à moitié occupé par les ions Na^+ hexacoordinés par les ions fluor sous forme d'un octaèdre déformé; il est de symétrie C_3 [60]. Les caractéristiques cristallographiques et les coordonnées atomiques de $\beta-NaGdF_4$ sont résumées dans les Tableaux I-1, I-2, I-3.

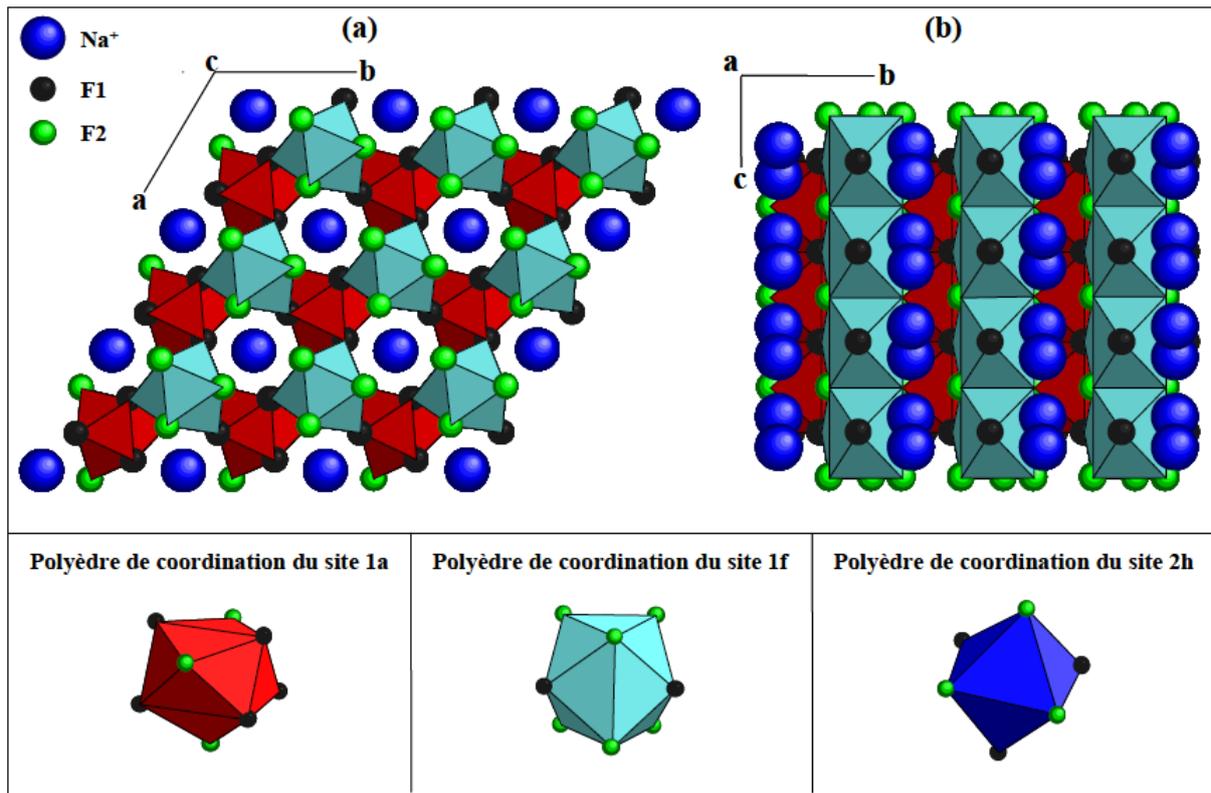


Figure I-18: Représentation de la structure cristalline de NaGdF₄ dans le système hexagonal [53]

Tableau I-1: Caractéristiques cristallographiques de Na_{1,5}Gd_{1,5}F₆ [59]

Système cristallin - Groupe d'espace	Hexagonal- $P\bar{6}$ (n^0 174)
Paramètres de maille de β -NaGdF ₄	$a = 6.035(2)\text{\AA}$ $c = 3.614(1)\text{\AA}$ $V = 113.99 \text{\AA}^3$
Nombre de motifs par maille	Z=1

Tableau I-2: Coordonnées atomiques dans la maille hexagonale Na_{1,5}Gd_{1,5}F₆ [57]

Atomes	Sites	Taux d'occupation	x	y	z
Gd	1a	1	0	0	0
Gd, Na	1f	1	2/3	1/3	1/2
Na	2h	1/2	1/3	2/3	0,329(1)
F1	3j	1	0,6368(5)	0,5940(5)	0
F2	3k	1	0,2449(4)	0,2649(4)	1/2

Tableau I-3: Distances interatomiques entre les anions et cations au sein des différents polyèdres (Å) [57]

Site	Liaison	NaGdF ₄
1a	Ln-F1	2,337(3)
	Ln-F2	2,387(2)
1f	Ln,Na-F1	2,472(2)
	Ln,Na-F2	2,372(2)
2h	Na-F1	2,409(4)
	Na-F2	2,298(3)

La deuxième phase cristalline pour le système NaF-LnF₃ étudiée par Thoma *et al.* [57] est la phase cubique (α). α -NaGdF₄ possède dans ce cas une structure de type fluorine (CaF₂), avec des sites Ca²⁺ notés 4a de symétrie cristallographique O_h, occupés aléatoirement par les cations Na⁺ (50%) et Gd³⁺(50%). Pour déterminer les paramètres cristallographiques de α -NaGdF₄, une étude détaillée a été faite et reportée [57]. Les résultats sont regroupés dans les **Tableaux I-4, I-5**

Tableau I-4: Caractéristiques cristallographiques de NaGdF₄ cubique

Système cristallin - Groupe d'espace	Cubique Fm3m
Paramètres de maille NaGdF ₄	$a = 5,550 \text{ \AA}$ $V = 170,95 \text{ \AA}^3$
Nombre de motifs par maille	Z=1

Tableau I-5: Coordonnées atomiques dans la maille NaGdF₄ cubique

Atomes	Sites	Taux d'occupation	x	y	z
Gd, Na	4a	1	0	0	0
Gd, Na	4a	1	0	1/2	1/2
F	8c	1	1/4	1/4	1/4

La **Figure I-19** donne une représentation de la structure cristalline de α -NaGdF₄ dans le système cubique. Les cations Na⁺, Gd³⁺ occupent les sites du réseau cubique face centrée, les premiers plus proches voisins autour des cations Na⁺/Gd³⁺ dans les sites 4a sont 8F⁻ sous la forme d'un cube. La distance Gd, Na-F peut être calculée à partir du volume de la maille; elle est de 2,36 Å pour α -NaGdF₄ [53]. Les deuxièmes plus proches voisins sont 6Na⁺ et 6Gd³⁺. Cette structure laisse un cube vide formé par les huit atomes de fluor au centre de la maille.

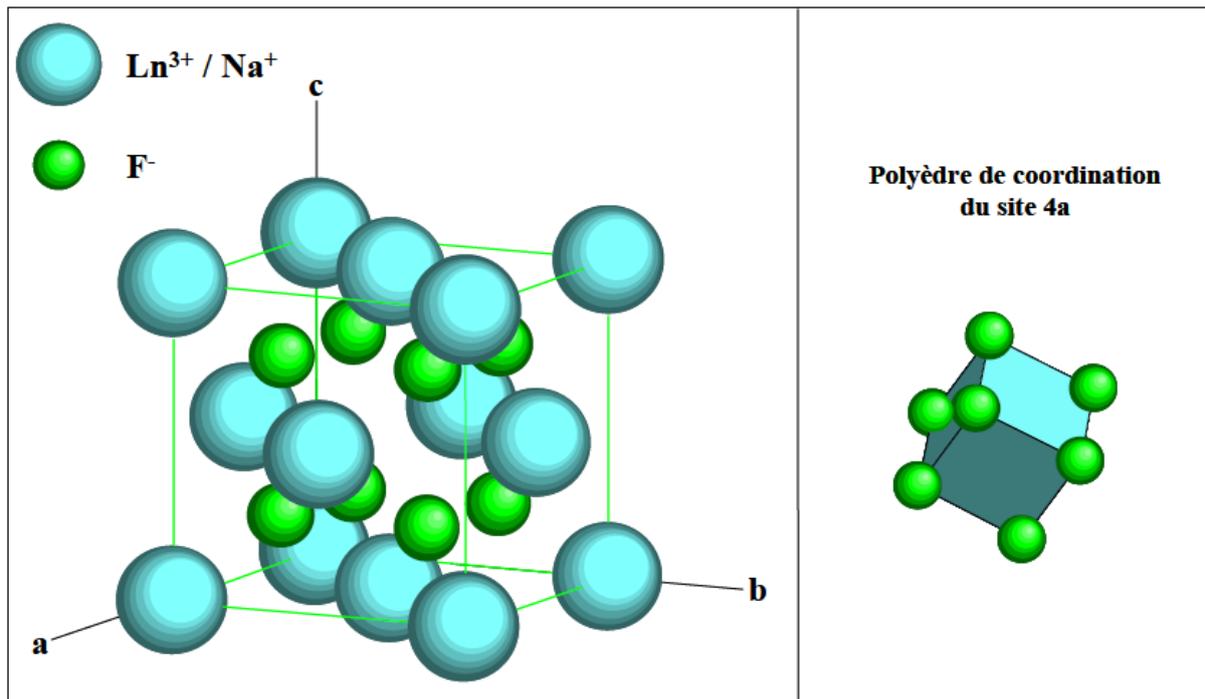


Figure I-19: Représentation de la structure cristalline de NaGdF₄ dans le système cubique [53]

V.3 Méthodes de synthèse

Les propriétés optiques d'un matériau luminescent dépendent essentiellement de leurs propriétés physico-chimiques telles que la cristallinité du matériau, la morphologie et la distribution de taille des grains qui forment le matériau. Le choix de la méthode de synthèse appropriée permet le contrôle de ces propriétés.

Dans ce qui suit, nous décrivons les différentes voies de synthèse mises en œuvre pour la réalisation des matrices β -NaGdF₄ sous forme de poudre ainsi que leurs avantages et inconvénients.

Quatre principaux procédés de synthèse permettant d'élaborer cette matrice : par voie solide, par voie hydrothermale, par décomposition thermique et par co-précipitation [61]–[63].

a. Synthèse par voie solide

Par réaction entre les différents précurseurs de départ dont les proportions sont fixées pour obtenir le matériau désiré, la synthèse par voie solide permet d'élaborer la matrice β -NaGdF₄ en une seule étape de réaction. Dans un tube scellé ou une nacelle sous atmosphère inerte ou réactif, le mélange des réactifs est soigneusement broyé de manière à former une poudre homogène puis chauffé à haute température pendant plusieurs heures. C'est l'un des inconvénients majeurs de ce mode de synthèse. En effet, il implique des températures de calcination élevées entre 600 et 700 °C et souvent avec des temps de traitement allant jusqu'à 72 heures [64]. De plus, les poudres obtenues présentent une large distribution de taille de grains ainsi que des défauts de stœchiométrie dus à la volatilisation d'une partie des réactifs aux hautes températures.

b. Synthèse par voie hydrothermale/solvothermale

Afin d'accroître la solubilité des solides et accélérer les réactions entre eux, cette voie de synthèse utilise un solvant sous pression, à des températures supérieures à son point critique. Les températures utilisées au cours de ce procédé sont généralement supérieures à 25 °C et restent donc bien inférieures à celles utilisées en voie solide. Ces synthèses sont conduites à pression constante, généralement supérieure à 100 KPa, correspondant à la pression de vapeur saturante de la solution à

température spécifique [65]. Un des avantages de cette technique est de pouvoir obtenir des nanoparticules bien cristallisées à des températures moins élevées.

Pour la synthèse des phases β -NaGdF₄ dopées terres rares, le principe consiste à introduire les réactifs dans un autoclave puis à maintenir une température constante. Cette température dépend du solvant utilisé et de la phase cristalline recherchée, elle est plus grande pour la synthèse de la phase hexagonale. A titre d'exemple dans la synthèse réalisée par P. Lei et ses collaborateurs pour la synthèse de β -NaGdF₄: Yb³⁺/Tm³⁺ [66], les ions de sodium et les ions de terres rares sont introduits sous forme de nitrates (NaNO₃, TR(NO₃)₃.5H₂O) dans l'éthylène glycol (EG). NH₄F est utilisé comme source de fluor.

J. Shen *et al.* [55] ont suivi le même protocole pour synthétiser des nanoparticules de β -NaGdF₄: Eu³⁺. La synthèse est faite dans un milieu aqueux en introduisant les ions de terres rares sous forme de chlorures (TRCl₃) et en utilisant NaOH comme source de sodium (Figure I-20).

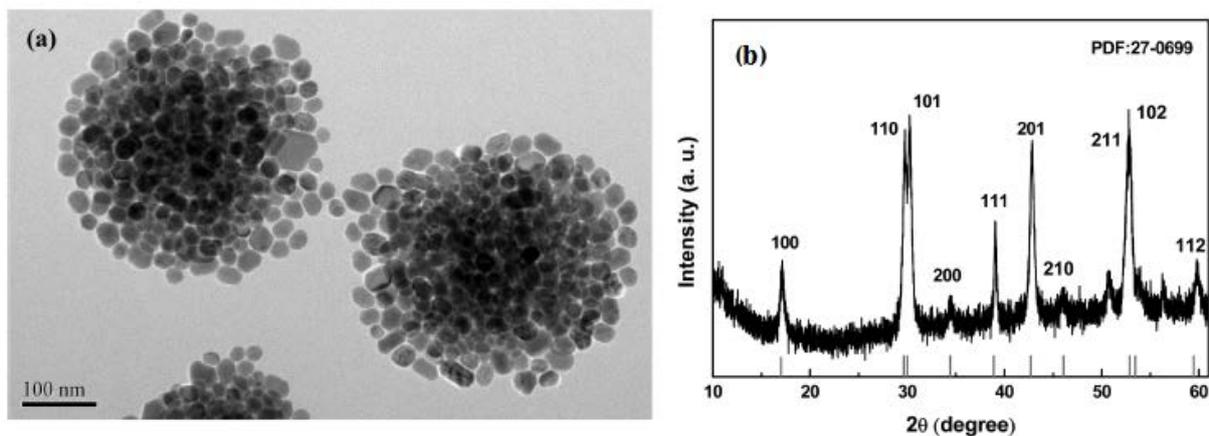


Figure I-20: Nanoparticules de NaGdF₄: Eu³⁺ synthétisées par voie hydrothermale suivant le protocole cité dans [55]. (a) Cliché MET (b) diffractogramme de rayons X

c. Synthèse par décomposition thermique (thermolyse)

Dans un mélange constitué d'un solvant non polaire et un solvant à haut point d'ébullition, cette voie de synthèse implique la décomposition à haute température des précurseurs de lanthanide. Pour contrôler la morphologie, la taille et la phase cristalline, différents paramètres sont à prendre en compte: la température, la vitesse de montée en température, la vitesse de refroidissement, la pression, le solvant utilisé, le temps de réaction et la concentration en réactifs [67]. Un ligand est généralement utilisé afin de contrôler la nucléation et de stabiliser la croissance des nanoparticules en solution. Ce nombre important de variables à optimiser est l'inconvénient majeur de cette voie de synthèse.

De nombreuses études ont permis de synthétiser des nanoparticules de β -NaGdF₄ dopées terres rares *via* une décomposition thermique du trifluoroacétates de sodium et de lanthanides dissous dans un mélange d'acide oléique et d'octadécène (AO/ODE) [68], [69]. Ce mélange de solvants a largement été utilisé dans cette voie de synthèse. L'octadécène permet de réaliser des synthèses à haute température (point d'ébullition 315 °C), quant à l'acide oléique, c'est un solvant de coordination qui, en se fixant sur la surfaces des nanoparticules, empêche leurs agglomérations.

A titre d'exemple, Jiyoung Ryu *et al.* [70] ont étudié l'effet du rapport des solvants et du temps de réaction sur la taille et la forme de nanoparticules de NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺. L'étude a montré qu'un choix

judicieux de ces paramètres permet d'obtenir des nanoparticules de phase cristalline souhaitée, de morphologie contrôlée et de distribution de tailles monomodale (**Figure I-21**).

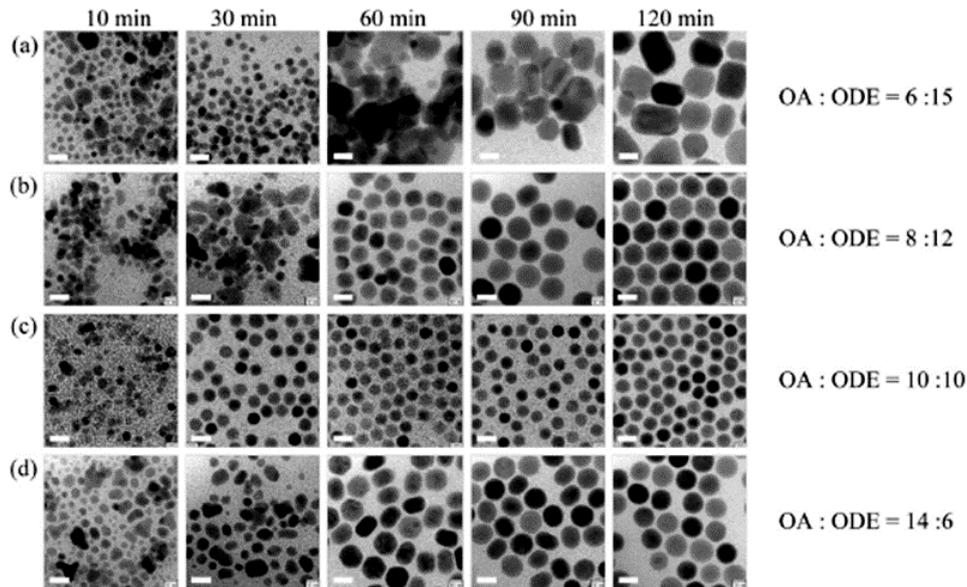


Figure I-21: Clichés MET de nanoparticules $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ synthétisées par décomposition thermique dans une mixture de AO/ODE à différents temps de réaction. Barre d'échelle 20 nm [70]

En se basant sur le même protocole dans un mélange d'acide oléique et d'oléylamine, X. Du *et al.* [71] ont réussi à synthétiser des nanoparticules de $\beta\text{-NaGdF}_4:12\%\text{Er}^{3+}@\text{NaGdF}_4:x\%\text{Er}^{3+}$ ($x=0, 6, 8, 10,$ et 12) sous forme de cœur-coquille (core-shell). Comme montré par les images MET de la **Figure I-22**, les particules ont une forme hexagonale de taille moyenne de 170 nm. Elles présentent un très bon rendement d'up-conversion sous excitation à 1540 nm.

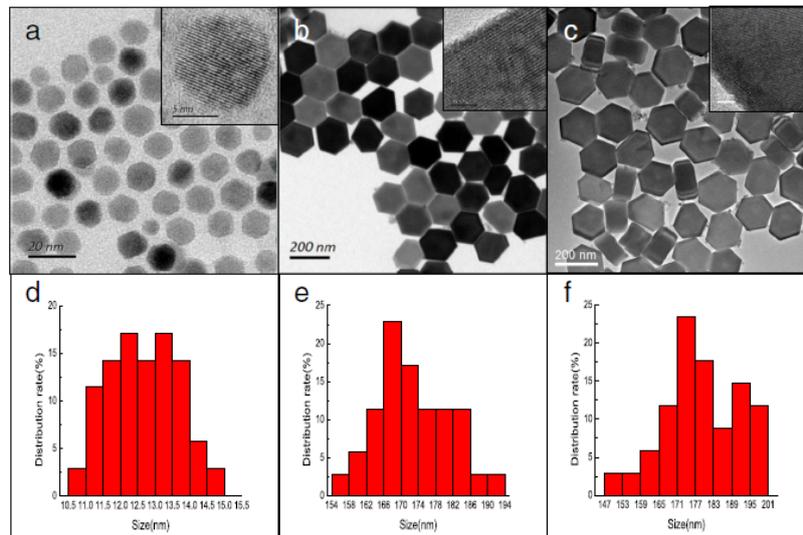


Figure I-22: a-c Clichés MET, d-f distribution de taille de $\beta\text{-NaGdF}_4:12\%\text{Er}^{3+}$, $\beta\text{-NaGdF}_4:12\%\text{Er}^{3+}@\text{NaGdF}_4$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:12\%\text{Er}^{3+}@\text{NaGdF}_4:10\%\text{Er}^{3+}$ core-shell respectivement, synthétisées par décomposition thermique [71]

d. Synthèse par co-précipitation

La synthèse des fluorures par co-précipitation représente l'une des approches les plus simples en termes de synthèse. Elle utilise des protocoles simples avec des temps de réactions courts et des basses

températures. Cependant, ces conditions réactionnelles douces peuvent diminuer la qualité des nanoparticules obtenues. Pour obtenir des nanoparticules ayant de bonnes propriétés optiques, un recuit supplémentaire est souvent nécessaire. Récemment, il a été montré que, grâce à une bonne optimisation des paramètres de réaction (temps, température, concentration des réactifs) et un choix adéquat du solvant, on peut éviter ces problèmes et obtenir des nanoparticules d'excellente qualité.

Utilisant cette voie de synthèse, Gabriella Tessitore *et al.* [72] ont aussi synthétisé des nano-cristaux de β -NaGdF₄ dopés Eu³⁺ et Er³⁺. La synthèse est faite à température ambiante dans l'éthylène glycol (EG). Elle a abouti à des nanoparticules de taille inférieure à 10 nm avec des propriétés optiques intéressantes. Comme le montre cette étude, la quantité de NH₄F utilisée lors de la synthèse a un grand effet sur la cristallinité, la taille et la morphologie des produits finaux **Figure I-23**.

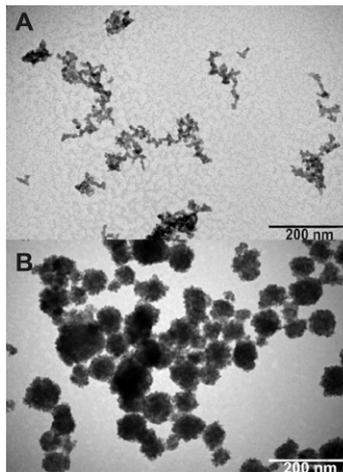


Figure I-23: Clichés MET de β -NaGdF₄:Eu³⁺ NPs synthétisées à température ambiante utilisant (A) 3 mmol de NH₄F (B) 9 mmol de NH₄F [72].

Dans un milieu aqueux Sergei V. Kuznetsov *et al.* [73] ont développé un nouveau protocole de synthèse des phases NaLnF₄ (Ln=La, Gd, Lu, Y) par co-précipitation. Dans ce protocole NaF est utilisé comme source de fluor, les ions de terres rares sont introduits sous forme de nitrates (Ln(NO₃)₃ · 6H₂O). Comme montré par les images MEB de la **Figure I-24**, les nanoparticules obtenues forment des agglomérats sphériques de taille autour de 100-200 nm.

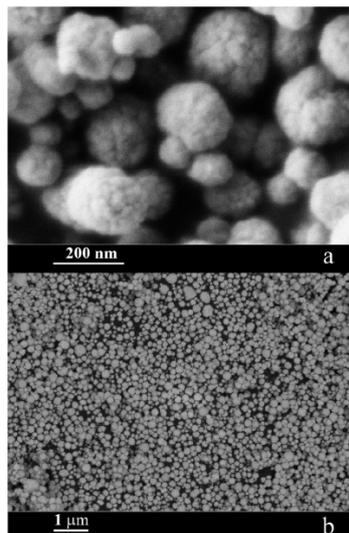


Figure I-24: Images MEB de nanoparticules de NaGd_{0.25}Lu_{0.75}F₄:Eu³⁺ synthétisées par co-précipitation à température ambiante [73]

VI. Nano-luminophores dopés terres rares et nanoparticules métalliques

L'un des inconvénients des ions de terres rares qui limitent leur efficacité de conversion de photons est leur faible section efficace d'absorption [74]. Le couplage de ces terres rares avec des nanostructures plasmoniques constitue une voie prometteuse pour améliorer leurs propriétés de luminescence. Dans ce qui suit, nous allons décrire les processus d'exaltation de la lumière par des effets plasmoniques ainsi que les interactions et les voies de couplage entre un matériau dopé par des ions de terres rares et une nanoparticule métallique.

VI.1 Effet plasmonique

Les excitations plasmons correspondent à l'oscillation collective des électrons libres d'un métal sous l'effet d'une onde électromagnétique. Ils peuvent se produire à l'interface entre un film métallique et un diélectrique mais aussi dans une nanoparticule métallique (NPM). Dans le premier cas, les excitations plasmons se propagent le long de l'interface et sont appelés plasmons de surface délocalisés ou propagatifs SPP (Surface Plasmon Polariton). Dans le deuxième cas, les excitations plasmons restent localisées sur la surface de la NPM, il en résulte une forte augmentation du champ électrique dans cette zone. Ce champ électrique peut alors être utilisé pour diverses applications.

Un nombre croissant de travaux dédiés aux nanoparticules plasmoniques et à leurs applications a été constaté durant la dernière décennie. Ces importants efforts dénotent de la haute importance accordée par les scientifiques aux NPMs et à leurs utilisations dans différents domaines de la nanotechnologie (médecine, biologie, imagerie, photovoltaïque...etc [75], [76]). A titre d'exemple, on peut citer la sensibilité de la mesure en spectroscopie Raman [77], la microscopie optique en champ proche où la résonance plasmon a été utilisée dans différents dispositifs afin d'augmenter le signal collecté permettant la détection d'une molécule unique [78], [79]. Plus récemment, on assiste à une multiplication des travaux qui cherchent à exalter la fluorescence de nanoluminophores utilisant des NPMs [80]–[82]. Dans cette partie de la thèse, nous exposons d'abord les propriétés optiques d'une NPM pour ensuite, étudier son effet sur les caractéristiques spectroscopiques d'un nanoluminophore dopé avec des ions de terres rares.

VI.2 Propriétés optiques de nanoparticules métalliques

Dans les systèmes de NPMs, la surface des nanoparticules joue un rôle non négligeable sur les propriétés considérées, car le rapport surface/volume en termes de contenance matérielle augmente lorsque la taille des objets diminue. A cette échelle, la taille, la forme et la composition des nanoparticules plasmoniques affectent considérablement leurs réponses optiques. En effet, on observe dans la littérature une accélération de travaux relatifs à la synthèse de NPMs de formes diverses (sphères, cubes, pyramide, bâtonnets... etc.) qui conduisent à la recherche des propriétés spécifiques recherchées dans des applications photoniques innovantes.

A titre d'illustration, la **Figure I-25** montre les modifications des propriétés optiques en fonction de la forme, la taille et la composition des nanoparticules [83]. Les images **I-25-A** représentent des particules sphériques constituées d'un alliage AgAu à différentes concentrations. Lorsqu'on augmente la concentration de l'or (de gauche à droite) la couleur de la solution passe du jaune au rouge. Les images **I-25-B** montrent des nanobâtonnets d'or de différentes tailles caractérisés par le rapport longueur sur largeur. On constate alors que lorsque ce rapport change, la couleur de la solution passe du bleu indigo au marron. Le même constat a été observé quand la taille latérale des nanoprismes varie (**Figure I-25-C**).

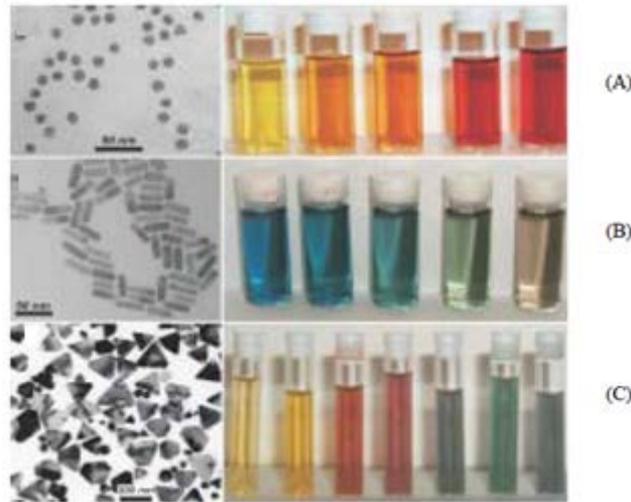


Figure I-25: Nanoparticules métalliques de différentes formes (A) sphères (B) bâtonnets (C) prismes [83]

L'origine de ces changements de couleurs réside dans l'excitation de la résonance des plasmons de surface (**SPR**) qui peut être décrite comme étant la résonance de l'oscillation collective des électrons de valence dans un solide sous irradiation lumineuse. La condition de résonance des plasmons de surface (**SPR**) est établie lorsque la fréquence des photons de lumière correspond à la fréquence naturelle d'oscillation des électrons. Dans les structures de taille nanométrique, cette résonance est appelée résonance des plasmons de surface localisés **LSPR** (Localized Surface Plasmon Resonance) avec donc un effet non propagatif. A l'inverse, dans le métal massif, les modes plasmons se propagent dans une direction parallèle à l'interface métal-diélectrique.

Pour décrire les propriétés optiques des NPMs, plusieurs modèles numériques et analytiques peuvent être utilisés (théorie de Mie, diffusion de Rayleigh, codes de calculs COMSOL et FDTD...). Dans notre présentation, on se limitera à des NPMs sphériques de tailles inférieures à la longueur d'onde de l'excitation lumineuse.

VI.3 Cas de nanoparticules métalliques sphériques

Soit une onde optique plane irradiant une nanoparticule métallique sphérique de rayon a et de constante diélectrique ϵ_m . L'onde arrivant sur la particule verra une partie de son énergie absorbée et l'autre partie diffusée (Figure I-26)

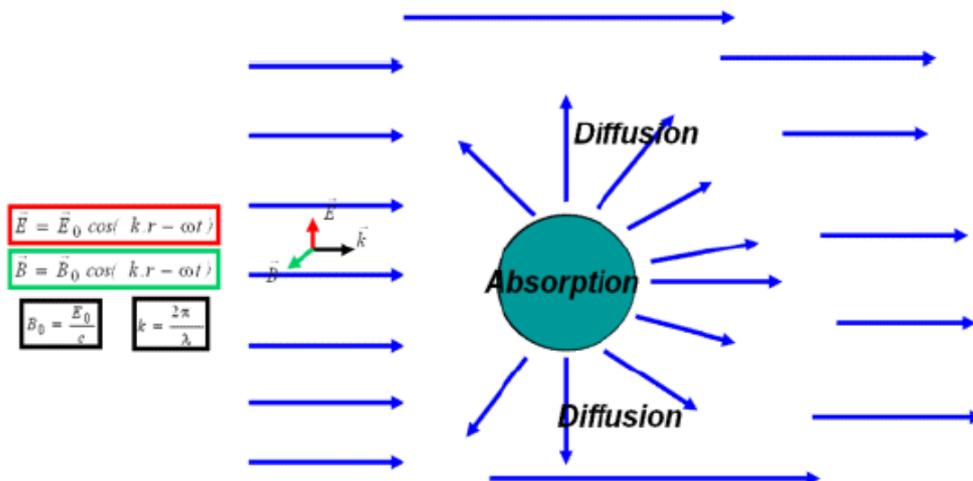


Figure I-26: Extinction d'un faisceau lumineux par une nanoparticule métallique sphérique

Sous l'effet de cette onde, les électrons libres du métal oscilleront en induisant un dipôle rayonnant (Figure I-27), alors que les ions plus lourds, seront insensibles à cette excitation. L'oscillation collective du nuage d'électrons libres du métal est connue sous le nom de résonance de plasmon localisée. Cette énergie rayonnée par la particule correspond à la diffusion et l'absorption représente les pertes non radiatives (pertes ohmiques) de la lumière incidente. La section efficace d'extinction de la NPM peut être définie comme:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \tag{I-1}$$

σ_{abs} et σ_{diff} sont les sections efficaces d'absorption et de diffusion

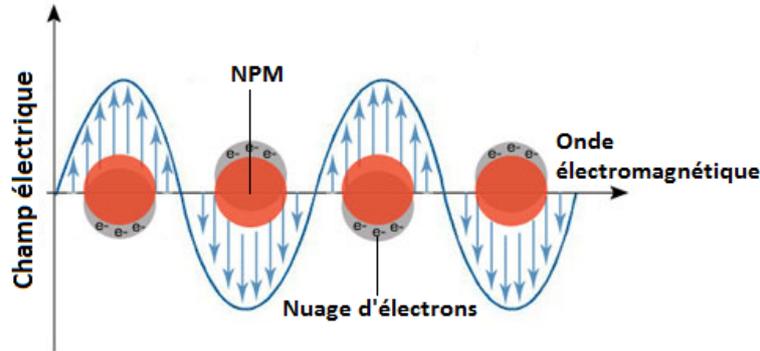


Figure I-27: Oscillation du nuage d'électrons sous l'effet d'une excitation électromagnétique

Dans le cas d'une NPM de faible taille, l'approximation quasi-statique de Rayleigh peut être utilisée pour le calcul de ces sections efficaces. Cette approximation signifie que l'amplitude et la phase du champ électromagnétique peuvent être considérées comme uniformes sur le volume de la nanoparticule. Un calcul simple [84] dans le cas d'un milieu ambiant non absorbant de constante diélectrique ϵ_d conduit à exprimer les sections efficaces par:

$$\sigma_{diff} = \frac{k^4}{6\pi} \alpha_m^2 \tag{I-2}$$

$$\sigma_{abs} = k \cdot \alpha_m'' \tag{I-3}$$

k est le vecteur de l'onde incidente, α_m la polarisabilité de la NPM et α_m'' sa partie imaginaire. La polarisabilité α_m est définie par:

$$\alpha_m = \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \tag{I-4}$$

Les sections efficaces d'absorption et de diffusion sont résonnantes pour une valeur maximale de la polarisabilité de la NPM. On peut alors aisément constater que $\epsilon_m + 2\epsilon_d = 0$ est la condition de cette résonance (condition de Frohlich). En termes de pulsation, cette condition peut être exprimée de la façon suivante:

en utilisant le modèle de Drude [85], [86], la constante diélectrique du métal est donnée par:

$$\epsilon_m(\omega) = 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \tag{I-5}$$

en appliquant la condition précédente, la fréquence de résonance pour une sphère métallique est exprimée par:

$$\omega_{res} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_d}} \quad \text{I-6}$$

Pour des particules métalliques sphériques de tailles supérieures à la longueur d'onde d'excitation, l'approximation quasi statique n'est plus valable. Pour étudier la réponse d'une particule métallique sphérique de taille quelconque exposée à un champ électromagnétique, on utilise la théorie de Mie [87] où un traitement analytique exact permet de calculer les sections efficaces de diffusion, d'absorption et donc d'extinction.

VI.4 Résonance plasmon d'une nanoparticule métallique sphérique.

Plusieurs facteurs peuvent influencer la résonance du plasmon de surface localisé (LSPR) des nanoparticules métalliques (NPMs) tels que la taille, la forme, la distance inter-particules et l'indice de réfraction du milieu environnant. Dans le cas d'une NPM de forme sphérique, deux principaux facteurs ont un grand effet sur ses propriétés optiques: sa taille et la nature du milieu entourant la nanoparticule

a. Effet de la taille

La taille de la NPM a deux effets principaux. Le premier concerne la position spectrale du pic plasmonique. Plusieurs études théoriques et expérimentales réalisées sur différentes NPMs (Au, Ag, Al) ont montré que l'augmentation du rayon induit un élargissement et un déplacement spectral de la bande plasmonique vers les faibles énergies (donc vers le 'rouge'). A titre d'exemples, on peut citer les travaux réalisés par S. Zaiba [88] et par J. Katyal et R.K. Soni [89] sur des NPs d'or et d'Aluminium respectivement. Leurs études ont été effectuées en utilisant le code Lumerical **FDTD** (Finite Difference Time Domain). Comme on peut constater sur la **Figure I-28** (extraite du deuxième article), le déplacement spectral vers le rouge pour des tailles de NPMs grandes est accompagné par la présence de deux pics de résonance dans le spectre d'absorption. Ces deux pics sont la signature d'une réponse dipolaire d'ordre supérieur (mode quadripolaire).

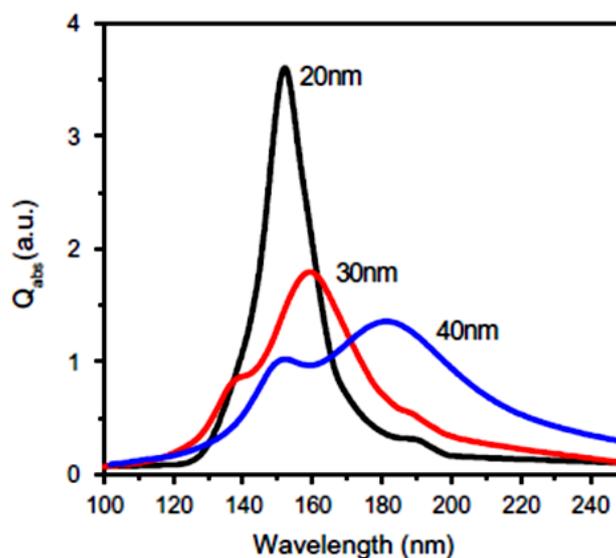


Figure I-28: Variation du spectre d'absorption d'une nanosphère d'aluminium en fonction de la taille de la nanosphère [89].

Le deuxième effet de la taille concerne le rapport des sections efficaces d'absorption et de diffusion dans le spectre d'extinction de la NPM. En effet, pour de faibles valeurs du rayon, la réponse optique de la NPM est dominée par l'absorption pure du métal. Pour des tailles plus importantes, la particule est plus diffusante qu'absorbante [88]. Cet effet va être critique pour le choix de la NPM à utiliser dans notre travail pour le couplage terre rare-particule métallique. Ce choix sera discuté en détail dans la section 6 (Choix de la NPM)

b. Effet de l'indice de réfraction du milieu environnant

La nature du milieu qui entoure la NPM modifie aussi la position spectrale de la résonance plasmonique. Cela s'explique par l'expression de la fréquence de la résonance d'une NPM sphérique évoquée précédemment (équation I-6). Lorsque la permittivité ϵ_d du milieu augmente, la fréquence et l'énergie correspondante diminuent, ce qui fait que le pic de résonance se déplace spectralement vers le rouge. Afin d'illustrer ce comportement, une simulation numérique a été réalisée au sein de notre équipe sur une NP d'or de 30 nm de rayon et baignant dans un milieu d'indice variant de 1 à 2 [88]. L'étude a alors montré que la section efficace d'extinction présente un pic associé à la résonance plasmonique qui se déplace vers les grandes longueurs d'onde quand l'indice de réfraction du milieu "n" augmente avec des valeurs de sections efficaces croissantes (Figure I-29).

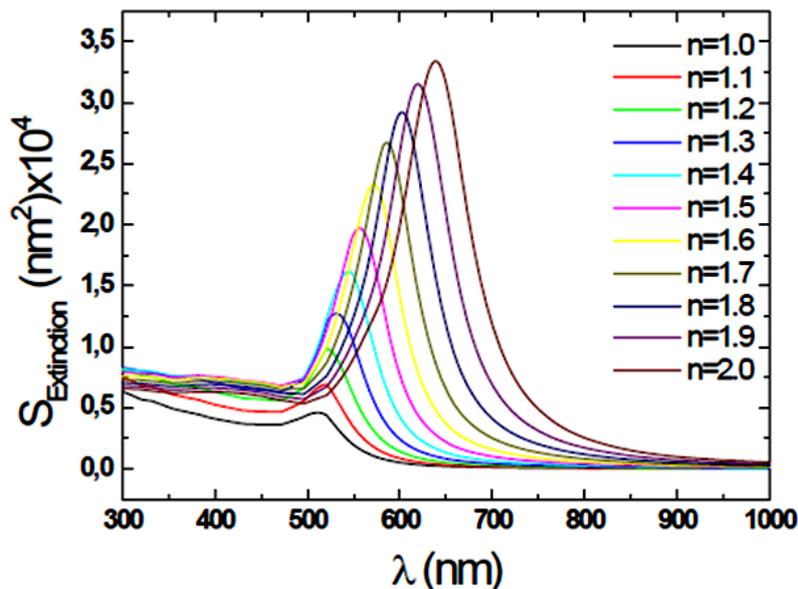


Figure I-29: Variation de la section efficace d'extinction d'une NP d'Or de 30 nm de rayon en fonction de l'indice de réfraction (n) du milieu environnant [88].

VI.5 Interaction terre rare-nanoparticule métallique

Dans la section précédente, nous avons exposé les principales propriétés optiques des nanoparticules métalliques. Il a été montré dans de nombreux travaux [90], [91] que la photoluminescence d'un nanoluminophore peut être exaltée en le couplant à une structure plasmonique. Récemment, le couplage Terre Rare/Nanoparticule Métallique (TR/NPM) a été utilisé pour améliorer les propriétés optiques des ions de terres rares [92], [93]. Il est cependant à noter que l'interaction entre le centre émetteur représenté par la terre rare et la NPM est très complexe et regroupe plusieurs phénomènes physiques. Dans cette section, nous allons étudier les mécanismes qui rentrent en jeu dans cette interaction et qui sont responsables de l'exaltation de la fluorescence de l'ion de terre rare.

Considérons un système formé d'une nanoparticule métallique NPM et d'un nanoluminophore dopé terre rare. L'excitation électromagnétique de ce système va provoquer l'activation des modes plasmoniques de la NPM qui conduit à créer un champ électrique supplémentaire et induire un effet d'antenne important sur l'ion de terre rare. Ce champ local intense a une très grande influence sur la fluorescence de l'ion de terre rare. Selon le type de couplage choisi, on peut exalter l'absorption et/ou l'émission de l'ion terre rare. Dans ce qui suit, nous allons décrire les processus d'interaction pour les deux voies d'exaltation.

a. Effet sur l'absorption

L'interaction entre les deux composantes du système considéré (NPM/TR) peut être décrite par la théorie basée sur le **FRET** (Forster Resonant Energy Transfer) [94], [95]. Dans cette théorie, la NPM et la TR sont considérées comme deux dipôles électriques dits "donneur" et "accepteur" ou "absorbeur" respectivement. A une absorption non nulle à la longueur d'onde émise par le dipôle donneur (NPM), la théorie du FRET calcule le taux d'absorption du dipôle accepteur (TR).

Le taux d'excitation K_a du dipôle accepteur correspond au produit de sa section efficace d'absorption σ_{abs} par le flux surfacique de photons émis par le dipôle donneur. Ce flux de photons est calculé grâce au flux d'énergie de Poynting ($\propto \frac{nc}{8\pi} E_d^2$) divisé par l'énergie du photon (hc/λ_0). De plus, l'absorption du dipôle accepteur est proportionnelle au produit scalaire de son moment dipolaire \vec{p}_a avec le champ électrique \vec{E}_d qu'il perçoit. Pour une section efficace d'absorption moyenne mesurée sur toutes les orientations possibles des dipôles, K_a est donné par [96]:

$$k_a = (3\sigma_{abs}) \frac{nc}{8\pi} \frac{\lambda_0}{hc} |\vec{p}_a \cdot \vec{E}_d|^2 \quad \text{I-7}$$

Le terme le plus important dans cette dernière équation est le terme $|\vec{p}_a \cdot \vec{E}_d|^2$. En effet celui-ci montre que le taux d'absorption k_a est proportionnel au carré du champ électrique perçu par le dipôle accepteur. On voit ainsi que le premier critère permettant de juger de la capacité d'une structure à mettre en œuvre ce couplage est la valeur du champ électrique local qu'elle permet de produire. Les nanoparticules métalliques ont bien cette propriété d'exaltation du champ électrique local. On peut remarquer aussi que la force de ce couplage dépend de l'orientation des deux dipôles l'un par rapport à l'autre, cette dépendance se manifeste dans le produit scalaire $\vec{p}_a \cdot \vec{E}_d$

L'amplification du champ électrique incident par une nanoparticule métallique a été calculée par Joel I. Gersten [97] en utilisant la théorie **FMSI** dédiée aux interactions entre un émetteur luminescent et un métal ("Theory of Fluorophore-Metallic Surface Interaction"). Le champ électrique émis par la NPM, donc ressenti par la TR, s'écrit de la manière suivante:

$$E_{\perp} = E_0 \left(1 + \frac{2(\epsilon_m - \epsilon_d)a^3}{(\epsilon_m + 2\epsilon_d)d^3} \right) = A_{\perp} \cdot E_0 \quad \text{I-8}$$

$$E_{\parallel} = E_0 \left(1 - \frac{2(\epsilon_m - \epsilon_d)a^3}{(\epsilon_m + 2\epsilon_d)d^3} \right) = A_{\parallel} \cdot E_0 \quad \text{I-9}$$

ϵ_d et ϵ_m sont les constantes diélectriques du milieu environnant et de la particule métallique, a le rayon de la NPM et d la distance séparant la TR du centre de la NPM. A_{\perp} et A_{\parallel} correspondent aux facteurs d'amplification du champ électrique incident E_0 perpendiculairement ou parallèlement à la surface de la NPM. Ainsi, le champ électrique ressenti par l'ion terre rare émetteur est beaucoup plus

important que le champ incident initial (à condition que A_{\perp} et A_{\parallel} soient >1). Selon l'expression I-7, l'augmentation du champ électrique autour du dipôle accepteur (TR) permet d'augmenter l'efficacité d'excitation, ce qui conduit à une exaltation de l'absorption de la terre rare.

b. Effet sur l'émission

Pour l'émission, une partie de la puissance rayonnée par l'ion terre rare peut exciter une résonance plasmon de la NPM. De la même manière qu'en absorption, le transfert d'énergie est assuré par un couplage **FRET** dans lequel le rôle du dipôle donneur est joué par la TR. L'excitation de la résonance plasmon à la fréquence d'émission de la TR a deux effets sur l'émission du système global (TR/NPM) : le premier, sur la TR elle-même, la résonance plasmon va induire une augmentation du champ électrique à l'emplacement de la TR. Il est bien connu que le taux de recombinaisons radiatives est gouverné par la densité locale d'états optiques **LDOS** ("Local Density of Optical States") qui peut être différente dans certains environnements par rapport à l'espace libre. En particulier, cette densité augmente avec le champ électrique (effet Purcell) [98], [99]. Ainsi l'accroissement du champ électrique ressenti par la TR induit une augmentation du taux de recombinaisons radiatives. En augmentant ce taux pour un luminophore par l'effet Purcell, les recombinaisons non radiatives deviennent négligeables et le rendement quantique de luminescence augmente.

Le second effet agit sur le taux d'émission radiatif net Γ_{rad} du système entier (TR/NPM). Dans le cadre de la théorie **FMSI**, ce taux est défini par l'expression suivante [97]:

$$\Gamma_{rad} = \frac{\sqrt{\epsilon_d} \omega^3 |D|^2}{3\hbar c^3} \quad \text{I-10}$$

ω est la fréquence d'oscillation du dipôle, c la vitesse de la lumière et D le moment dipolaire du système entier (TR/NPM). Comme on peut le constater dans l'expression I-10, le taux d'émission radiatif est proportionnel au moment dipolaire \vec{D} qui est lié au moment dipolaire de la TR excitée \vec{p} par les deux expressions suivantes [97]:

$$D_{\perp} = p \left(1 + \frac{2(\epsilon_m - \epsilon_d)a^3}{(\epsilon_m + 2\epsilon_d)d^3} \right) = B_{\perp} \cdot p \quad \text{I-11}$$

$$D_{\parallel} = p \left(1 - \frac{2(\epsilon_m - \epsilon_d)a^3}{(\epsilon_m + 2\epsilon_d)d^3} \right) = B_{\parallel} \cdot p \quad \text{I-12}$$

B_{\perp} et B_{\parallel} (égaux à A_{\perp} et A_{\parallel} pour la même fréquence) sont les facteurs d'amplification du moment dipolaire de la TR dans le cas où il est orienté perpendiculairement ou parallèlement à la surface de la NPM. Notons que la présence de la NPM a un effet d'amplification sur le moment dipolaire D du système et donc sur le taux d'émission radiatif Γ_{rad} . Cette amplification va dépendre de l'orientation des deux dipôles et est maximale pour deux dipôles de même orientation. Dans les cas où l'orientation dipolaire n'est pas contrôlée, une valeur moyenne du facteur d'amplification peut être utilisée, elle est définie par $\bar{B} = \frac{2}{3}B_{\parallel} + \frac{1}{3}B_{\perp}$ [97]. Rappelons que le taux d'émission radiatif est directement lié au temps de vie de l'émission par la relation $\tau = 1/(\Gamma_{rad} + \Gamma_{nr})$. Ainsi l'exaltation du taux d'émission radiatif se traduit par une augmentation de l'émission accompagnée d'une diminution de la durée de vie de l'émission.

VI.6 Choix de la NPM

Le premier critère dans le choix de la NPM pour le couplage TR/NPM est la zone spectrale dans laquelle la résonance plasmon doit être produite. Pour notre application, l'absorption et l'émission de tous les ions de terres rares étudiés dans cette thèse sont localisées dans le domaine proche UV-Visible-proche IR. Pour cela, nous recherchons des NPMs avec un **LSPR** situé spectralement dans le domaine visible. Pour des tailles nanométriques inférieures à la longueur d'onde d'excitation, trois métaux sont recommandés pour ce type d'application : l'argent, l'or et le cuivre.

Pour étudier l'effet de NPs d'argent sur l'effet laser de N,N'-bis(3-méthylphényl)-N,N'-diphényl-[1,1':4',1''-terphényl]-4,4''-diamine (BMT-TPD), S. Ning et ses collaborateurs [100] ont mesuré les spectres d'extinction de NPs d'Ag de forme sphérique de taille variant de 8 à 500 nm. Les spectres obtenus sont représentés sur la **Figure I-30**.

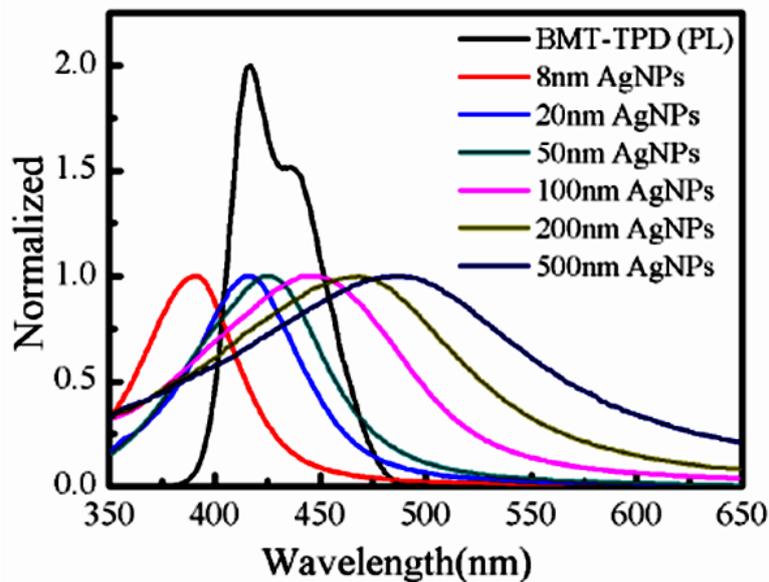


Figure I-30: Spectres d'extinction de NPs d'Ag avec le spectre d'émission de BMT-TPD [100]

En variant la taille, la **LSPR** de la nanoparticule d'argent peut couvrir toute la partie spectrale proche UV-bleu-vert. Comme montré sur la **Figure I-30**, le maximum du pic plasmonique varie de 388 à 488 nm pour des tailles allant de 8 à 500 nm. Pour des tailles inférieures à 20 nm, une grande partie de la **LSPR** de la NP est située dans la partie proche UV. Dans ce cas, ces particules peuvent être utilisées pour exalter l'absorption des ions de terres rares ayant une bande d'absorption dans ce domaine spectral. Pour des tailles supérieures à 20 nm, les bandes d'extinction sont situées dans la partie visible permettant donc d'amplifier les émissions bleues et vertes des ions de terres rares tels que Tm^{3+} , Er^{3+} .

Des simulations numériques ont été réalisées au sein de notre équipe au laboratoire LEQ [88] sur des NPs d'or isolées et de formes sphériques avec des tailles variant de 2 à 200 nm **Figure I-31**. Ces simulations, réalisées en utilisant le code de calcul Lumerical **FDTD**, ont été ensuite comparées à plusieurs mesures expérimentales (**Figure I-32** [101]). Il a été ainsi démontré que la résonance des plasmons de surface de ces nanoparticules d'or est située dans le visible, plus précisément dans la partie verte et rouge du spectre électromagnétique. Ce qui fait de ces particules de bons candidats pour l'exaltation de l'émission des ions de terres rares dans cette zone spectrale tels que Er^{3+} , Eu^{3+} .

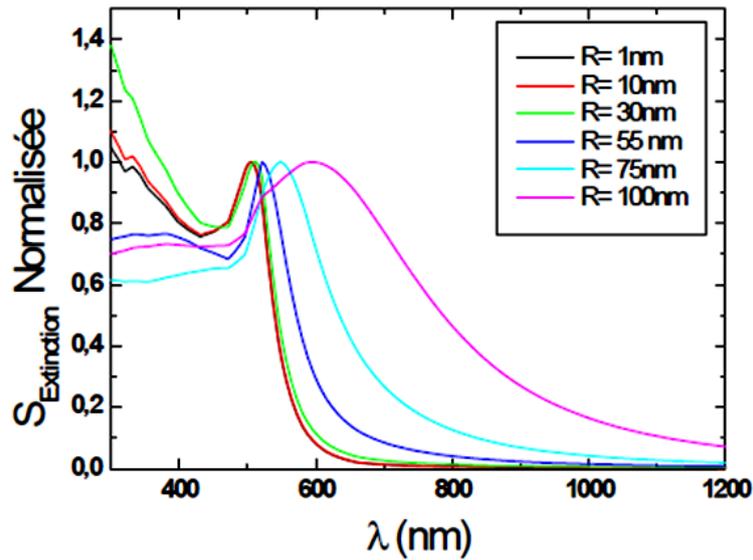


Figure I-31: Evolution de la section efficace d'extinction d'une NPM d'or en fonction du rayon de la particule [88].

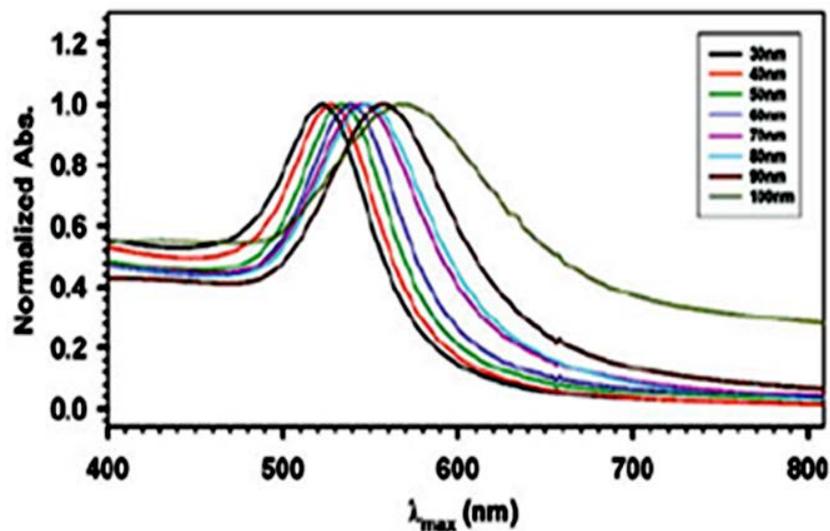


Figure I-32: Spectres UV-Vis pour de NPs d'or de différentes tailles dans une solution aqueuse [101].

Pour le cuivre et pour la même gamme de tailles, la bande plasmonique de NPs de Cu peut couvrir la partie spectrale verte et rouge. Dans les calculs utilisant la théorie de Mie réalisés aussi bien par A. Bansal *et al.* [102] que par X. Wang *et al.* [103], le maximum du pic plasmonique est situé vers 600 nm pour des NPs sphériques de taille de l'ordre de 50 nm dispersées dans l'air.

Le deuxième critère à considérer pour le choix de la NPM est le facteur d'exaltation du champ électromagnétique par la NPM. Une étude proposée par Sanz *et al.* [104] compare l'efficacité d'exaltation de différentes NPMs. L'étude calcule les facteurs d'exaltation du champ électrique pour des hémisphères métalliques de rayon 20 nm. La Figure I-33 extraite de cet article, trace le facteur d'exaltation maximal $|E|_{max}^2$ du champ électrique autour de la NPM et la section efficace d'absorption maximale σ_{abs}^{max} . L'étude montre que l'argent et l'or sont les meilleurs matériaux plasmoniques en termes d'exaltation du champ électrique dans la zone visible (la partie grise correspond à la zone UV en énergie).

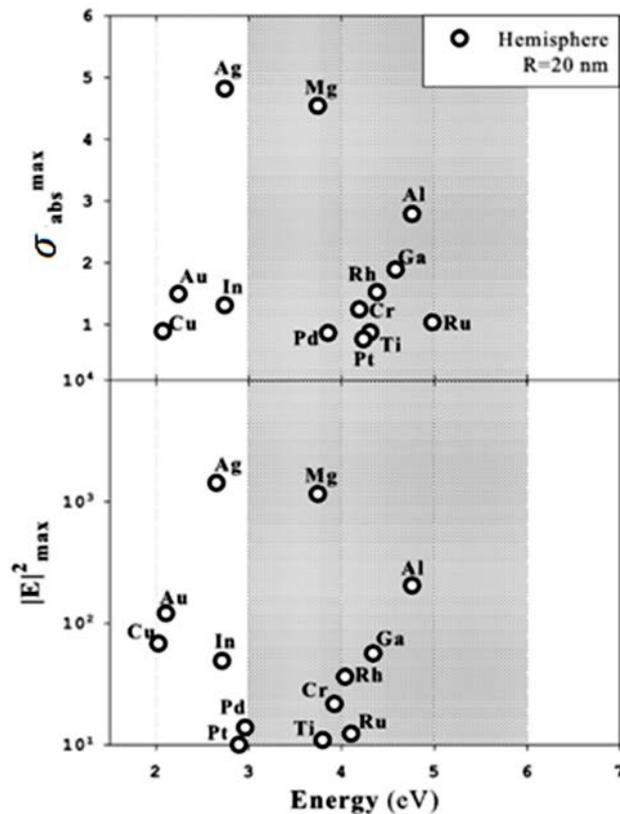


Figure I-33: Intensité d'exaltation maximale en champ proche $|E|_{max}^2$ et section efficace d'absorption maximale σ_{abs}^{max} en fonction de l'énergie du pic de résonance pour des hémisphères métalliques de rayon 20 nm [104]

Ces résultats peuvent être confortés par l'étude réalisée par Z. Starowicz *et al.* [105] sur des NPs, d'argent et d'or de formes sphériques, de tailles entre 20 et 100 nm et dispersées dans l'eau. L'étude a montré que l'activité plasmonique maximale des NPs d'argent est localisée entre 400 et 520 nm, tandis que pour les NPs d'or elle est entre 525 et 580 nm. Le déplacement spectral dû à la variation de la taille est plus important pour les NPs d'argent que pour celles en or. On constate aussi que l'exaltation du champ électrique peut atteindre un facteur de 57 pour les NPs d'argent sous excitation à 488 nm et un facteur de 34 pour les NPs d'or sous excitation à 633 nm (Figure I-34).

Le choix de la NPM est aussi guidé par la capacité de cette NPM à diffuser la lumière plutôt qu'à l'absorber. En effet, nous avons vu dans la partie précédente que l'absorption par la NPM représente pour le couplage TR/NPM une perte à l'absorption comme à l'émission. Pour l'application visée dans cette thèse, nous cherchons des NPM ayant à la fois une forte résonance plasmon et une faible absorption afin d'optimiser la diffusion de la lumière.

Comme déjà discuté dans la section VI.4, la contribution de l'absorption et de la diffusion dans le spectre d'extinction de la NPM dépend de sa taille. Généralement plus la taille de la particule augmente plus elle est plus diffusante qu'absorbante.

Pour corroborer ce constat pour des NPMs d'or de forme sphérique, une simulation numérique utilisant le logiciel de calcul par éléments finis COMSOL a été réalisée au sein de notre équipe LEQ [88]. Les résultats ont alors montré que pour des nanoparticules sphériques d'or dispersées dans le vide, la réponse optique est dominée par l'absorption pour de faibles valeurs de rayons ($R < 70$ nm). Pour des tailles plus importantes, la particule est plus diffusante qu'absorbante comme le montre la Figure I-35 ou la résonance plasmonique est autour de 510 nm

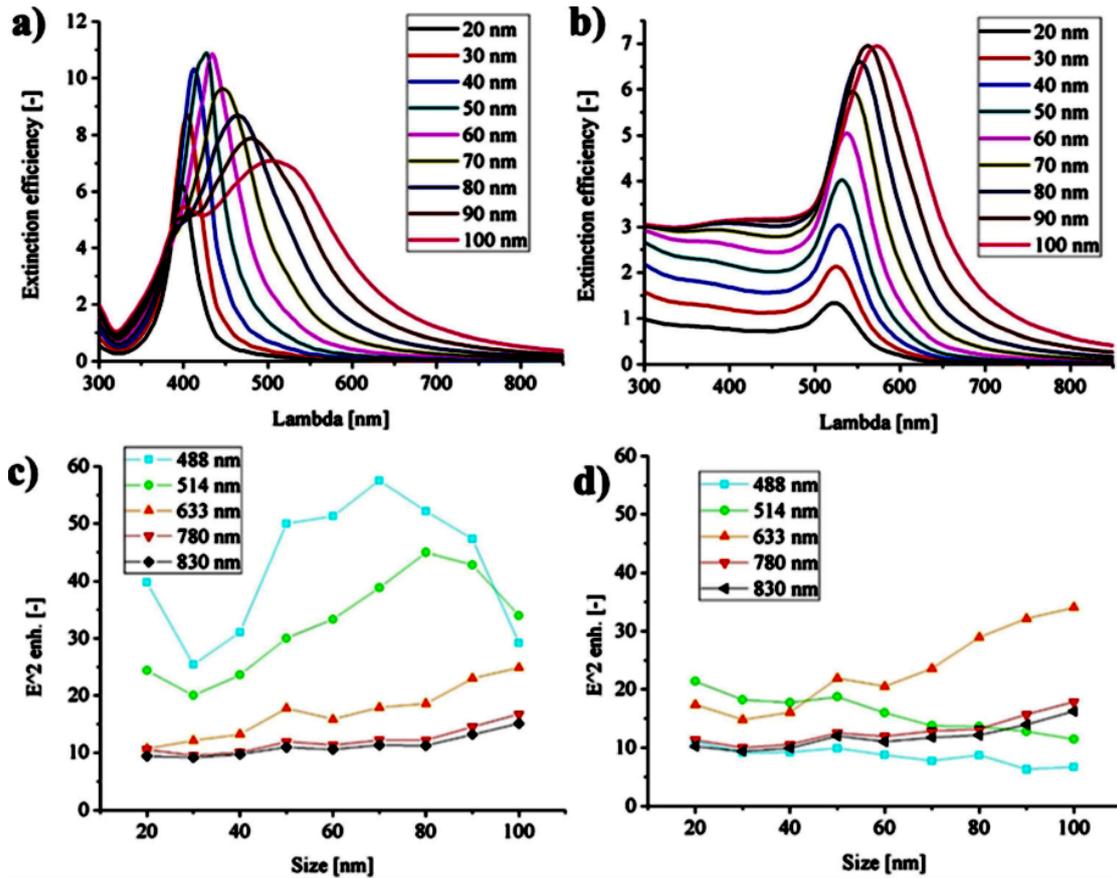


Figure I-34: Sections efficaces d'extinction normalisées pour (a) les NPs d'Ag (b), les NPs d' Au sphériques dispersées dans l'eau en fonction de la taille de la NPM. Exaltation maximale du champ électrique $|E|_{max}^2$ à la surface de NPs d'Ag (c) et NPs d'Au (d) en fonction de la taille de la NPM pour différentes valeurs de la longueur d'onde d'excitation [105]

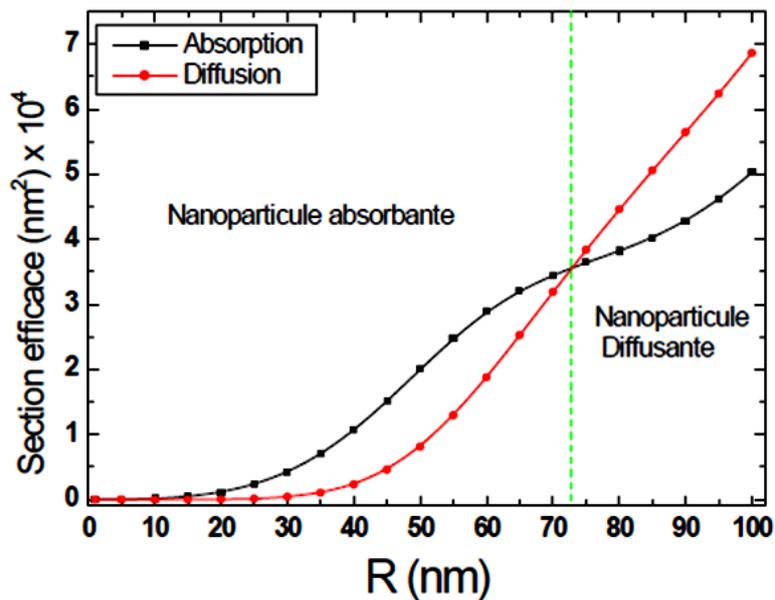


Figure I-35: Evolution de la section efficace d'absorption et de diffusion en fonction du rayon de la nanoparticule d'or [88].

Pour une NPM d'argent, cette valeur critique de la taille est un peu inférieure à celle de l'or. Une étude de D. David *et al.* [106] sur des NPs sphériques d'argent en suspension a montré que cette taille critique est autour de 50 nm, comme le montre la **Figure I-36** extraite de cet article. Pour des tailles inférieures à 30 nm, l'extinction dans la NPM est purement due à l'absorption. L'absorption et la diffusion deviennent comparables pour un rayon autour de 50 nm. Pour des tailles plus grandes, la contribution de la diffusion dans le spectre d'extinction devient plus importante et devient prédominante.

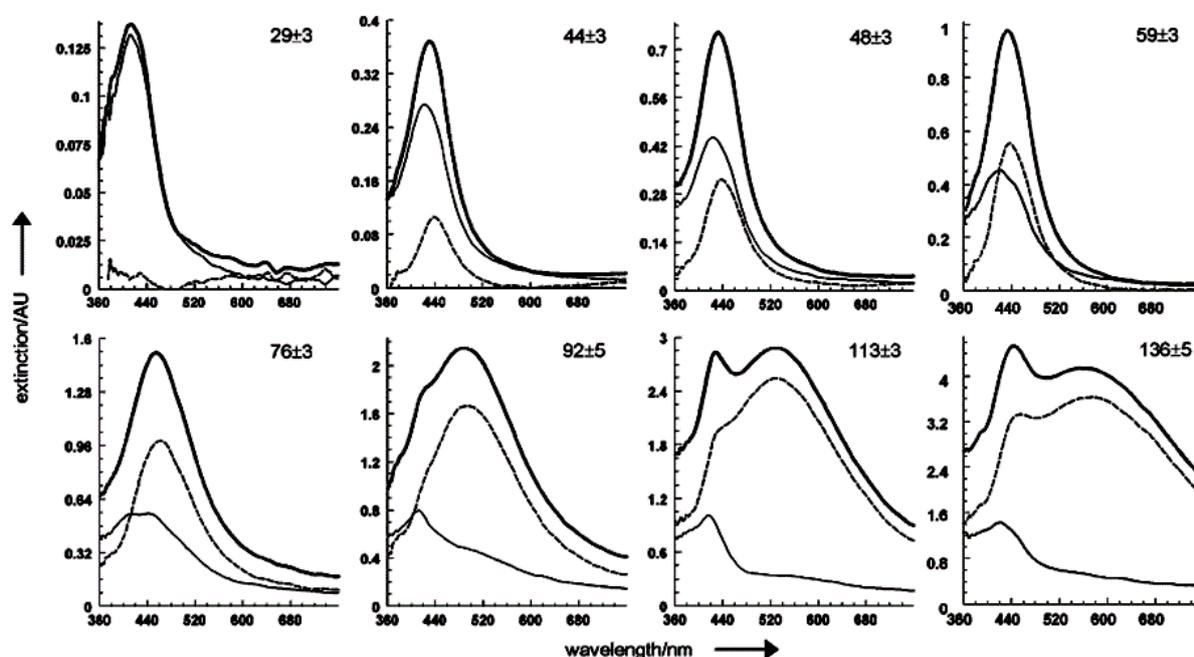


Figure I-36: Spectres d'extinction (en gras), de d'absorption (simple) et de diffusion (en pointillé) de nanoparticules d'argent en suspension. Les tailles moyennes des particules en (nm) sont notées sur chaque spectre [106].

En conclusion et au vu de tous les critères présentés dans cette partie de notre travail, nous pouvons affirmer que les nanoparticules d'or et d'argent sont les meilleurs candidats pour exalter par des effets plasmoniques la fluorescence visible des luminophores dopés par des ions de terres rares.

VI.7 Exemples

Le couplage nano-luminophores dopés TR/NPM (Au, Ag) dans le but d'exalter la luminescence des TR a été étudié dans divers travaux scientifiques. Il est à noter qu'une grande partie de ces travaux sont expérimentaux [80], [107] mais quelques études théoriques sont aussi disponibles [108], [109]. Les facteurs d'exaltation relevés dans ces travaux sont très variables ($\times 0.3$ à $\times 45$).

Comme nous l'avons indiqué précédemment, deux types de couplage (TR/NPM) peuvent être choisis pour améliorer la fluorescence des ions de terres rares : le couplage à l'émission et le couplage à l'absorption. Le premier couplage est largement utilisé pour améliorer le processus d'up-conversion dans les luminophores co-dopés ($\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, Tm^{3+} , Ho^{3+} ...). Dans ce type de couplage, l'excitation se fait dans l'infrarouge autour de 980 nm pour exciter le niveau $^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} . Grâce à un transfert d'énergie entre l'ion Yb^{3+} et les autres ions terres rares, l'émission de ces luminophores se fait dans le visible. L'idée est d'utiliser cette émission pour activer les modes plasmoniques des NPs d'argent ou d'or. Cette activation va contribuer à l'exaltation de cette émission et à l'amélioration du transfert d'énergie entre l'ion Yb^{3+} et les autres ions de terres rares par up-conversion.

Comme exemple et illustration, nous citons la configuration étudiée par M. Saboktakin *et al.* [90]. Ces auteurs ont utilisé une nanocouche constituée de NPs de $\beta\text{-NaYF}_4$ dopées $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ou $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ associée à une couche constituée de NPMs d'or ou d'argent. Les deux couches sont séparées par une autre couche de Al_2O_3 d'épaisseur variable. L'étude a montré que l'exaltation de la luminescence par up-conversion dépend de l'épaisseur de la couche de séparation (distance $\beta\text{-NaYF}_4\text{-NPM}$). Elle est de 5.2 fois dans le cas de NPs d'or pour une séparation de 5 nm et de 45 fois dans le cas de l'argent pour une séparation de 10 nm (Figure I-37).

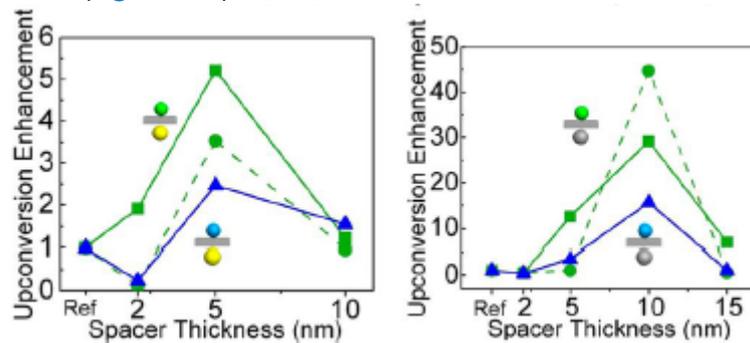


Figure I-37: Exaltation de l'up-conversion dans les nano-phosphores $\beta\text{-NaYF}_4$ dopés $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ en fonction de l'épaisseur de la couche de séparation avec les NPs d'or (à gauche) et les NPs d'argent (à droite). (les deux lignes vertes continue et pointillée correspondent aux deux émissions vertes de l'ion Er^{3+} à 525 et 540 nm respectivement, la ligne bleue correspond à l'émission bleue de l'ion Tm^{3+} à 475 nm [90]).

Le couplage à l'absorption est peu étudié dans la littérature. L'idée de ce couplage est d'utiliser la résonance plasmonique de la NPM pour améliorer l'absorption de lumière par l'ion de terre rare. Pour cela, un chevauchement entre le pic plasmonique et la transition intense dans le spectre d'excitation de la fluorescence de l'ion terre rare est recommandé. Contrairement au couplage à l'émission, l'excitation de la NPM se fait directement par la source lumineuse et non pas à travers l'émission de l'ion terre rare. Récemment, S. Kuzman *et al.* [110] ont pu exalter l'émission de l'ion Eu^{3+} dans la matrice LaPO_4 de trois fois en utilisant des NPs d'Ag. Le couplage choisi dans cette étude est un couplage à l'absorption car le spectre d'excitation de l'ion Eu^{3+} à l'émission 611 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) présente une absorption intense vers 395 nm correspondant à la transition d'absorption (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$). Cette absorption se chevauche parfaitement avec la bande plasmonique des NPs d'argent utilisées dans cette étude et qui a un maximum à 400 nm.

On peut trouver aussi dans la littérature des études théoriques pour simuler le comportement du champ électromagnétique autour de la NPM et calculer son facteur d'exaltation local pour mieux choisir la NPM selon l'application désirée. Dans cet objectif, une étude utilisant la simulation FEM ("Finite Element Method") a été réalisée par Z. Wang, *et al.* [111] sur des NPs d'argent de taille 20 et 100 nm destinées à l'exaltation de l'up-conversion dans la matrice $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Il a été ainsi montré que pour des NPs de 100 nm, le champ électrique est redistribué dans un espace plus large que celui de 20 nm et que sa portée est 5 fois plus grande (Figure I-38). Pour une configuration où la NP de $\beta\text{-NaYF}_4$ est entourée par des NPs d'argent, celles de 100 nm sont donc meilleures pour exalter la luminescence. Le facteur local d'exaltation du champ électrique sous excitation à 980 nm est calculé en utilisant la relation [111]:

$$\frac{\oint (E/E_0) dV}{V}$$

I-13

E_0 et E sont les champs électriques sans et avec les NPs d'argent et V est le volume de la particule NaYF_4 .

Le calcul a abouti à une valeur de 1,35. Ces résultats sont confirmés dans la partie expérimentale de cette étude où l'émission de l'ion Er^{3+} est atténuée avec les NPs d'argent de 20 nm et augmentée d'un facteur de 1,5 avec les NPs de 100 nm.

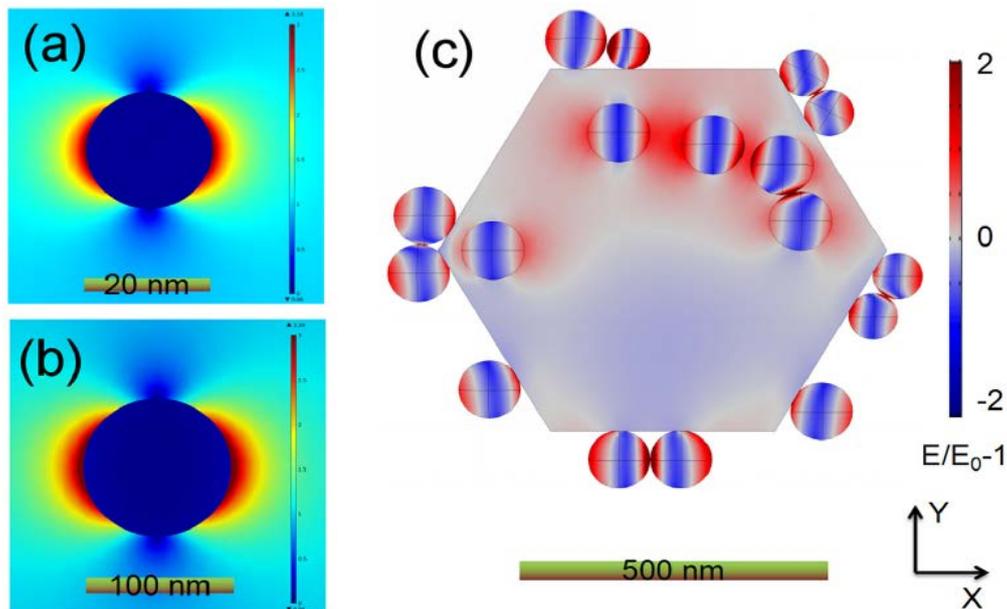


Figure I-38: Distribution du champ électrique autour des NPs d'argent de 20 nm (a), 100 nm (b), 100 nm autour de la NP $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (c), (l'onde incidente est polarisée linéairement selon la direction x et se propage selon l'axe Z) [111]

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, après avoir exposé le principe du photovoltaïque, les différentes générations des cellules solaires et les différents facteurs limitant leur rendement, nous avons focalisé notre étude sur les pertes liées à la non-absorption des photons solaires et aux différentes stratégies pour minimiser ces pertes. Nous avons montré que les mécanismes de Up et Down conversion de photons représentent une solution prometteuse pour ce type d'applications. La compréhension de ces processus nous a permis de choisir les matériaux dopés par des ions de terres rares comme centres de conversion.

Dans la partie suivante, nous avons rappelé quelques propriétés optiques particulières des ions de terres rares ainsi que les critères qui nous ont conduit à choisir Pr^{3+} , Eu^{3+} et $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ comme ions dopants pour nos matrices hôtes. Les matrices dopées par ces ions sont les cristaux de $\beta\text{-NaGdF}_4$, ce choix est lié à plusieurs critères tels que la transparence, la faible énergie de phonons et la variété des méthodes de synthèse, pour lesquelles le laboratoire ICCF dispose du savoir-faire de synthèse de nanopoudres. Les propriétés structurales de ces matrices et les méthodes d'élaboration avec leurs avantages et inconvénients sont exposées dans cette partie.

Le couplage des ions de terres rares avec des nanoparticules métalliques (TR/NPMs) est l'une des méthodes prometteuses envisagées pour améliorer les propriétés optiques des ions de terres rares pour l'amélioration du captage de photons et du rendement photoélectrique dans les dispositifs photovoltaïques à base de silicium. Cet aspect est exposé dans la dernière partie de ce chapitre. Ainsi et nous basant sur les simulations réalisées par **FDTD** et Comsol au sein de notre équipe du laboratoire LEQ, l'effet de certains paramètres (nature et taille de la particule, indice du milieu environnant) sur la résonance plasmonique des nanoparticules métalliques a été étudié. Les résultats obtenus et l'étude

des mécanismes des transferts d'énergie dans le système (TR/NPM) nous ont permis de choisir les NPMs d'or et d'argent pour exalter la fluorescence des ions de terres rares étudiés dans notre travail.

Références chapitre I :

- [1] « Silicium ». <https://www.geowiki.fr/index.php?title=Silicium> (consulté le févr. 08, 2021).
- [2] « Best_Research-Cell_Efficiencies.png (2337×1229) ». https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/35/Best_Research-Cell_Efficiencies.png (consulté le févr. 08, 2021).
- [3] J.-F. Guillemoles, « Du low cost à la high-tech : des marges de progrès techniques possibles pour le photovoltaïque », *Annales des Mines - Realites industrielles*, vol. Novembre 2009, n° 4, p. 132-138, 2009, Consulté le: févr. 08, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.cairn.info/revue-realites-industrielles1-2009-4-page-132.htm>.
- [4] R. R. King *et al.*, « 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 18, p. 183516, avr. 2007, doi: 10.1063/1.2734507.
- [5] « Loi de Planck », *Wikipédia*. janv. 14, 2021, Consulté le: févr. 08, 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Loi_de_Planck&oldid=178795263.
- [6] L. Protin et S. Astier, « Convertisseurs photovoltaïques », *Tech. ing., Génie élect.*, vol. D5, n° D3360, p. D3360.1-D3360.19, 1997.
- [7] M. Urien, « Cellules photovoltaïques organiques à base de nouveaux copolymères à blocs rigide-flexible », These de doctorat, Bordeaux 1, 2008.
- [8] H. Hachemi, « Contribution des nc-Si confinés à l'intérieur des couches antireflets dans l'amélioration de la réponse spectrale des cellules solaires conventionnelles », Working Paper, sept. 2011. Consulté le: févr. 08, 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/127>.
- [9] L. Jean-François, « Élaboration de SiNx:H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques », p. 197.
- [10] M. A. Green et A. University of New South Wales (Sydney), *Silicon solar cells: advanced principles & practice*. Sydney: Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, 1995.
- [11] A. Zerga, « Caractérisation, modélisation et simulation numérique des cellules photovoltaïques à base de silicium polycristallin en couche mince déposé par RTCVD », *Université Abou Bakr BELKAÏD–Tlemcen*, 2005.
- [12] D. Meneses-Rodríguez, P. P. Horley, J. González-Hernández, Y. V. Vorobiev, et P. N. Gorley, « Photovoltaic solar cells performance at elevated temperatures », *Solar Energy*, vol. 78, n° 2, p. 243-250, févr. 2005, doi: 10.1016/j.solener.2004.05.016.
- [13] C. Andriamiadamanana, « Addition de photons dans des couches nanostructurées pour des applications en photovoltaïque », phdthesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [14] B. S. Richards, « Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, n° 15, p. 2329-2337, sept. 2006, doi: 10.1016/j.solmat.2006.03.035.
- [15] S. Balushev *et al.*, « A general approach for non-coherently excited annihilation up-conversion: transforming the solar-spectrum », *New J. Phys.*, vol. 10, n° 1, p. 013007, janv. 2008, doi: 10.1088/1367-2630/10/1/013007.
- [16] A. Shalav, « RARE-EARTH DOPED UP-CONVERTING PHOSPHORS FOR AN ENHANCED SILICON SOLAR CELL RESPONSE », p. 194.
- [17] Q. Y. Zhang et X. Y. Huang, « Recent progress in quantum cutting phosphors », *Progress in Materials Science*, vol. 55, n° 5, p. 353-427, juill. 2010, doi: 10.1016/j.pmatsci.2009.10.001.
- [18] G. Alombert-Goget *et al.*, « Rare-earth doped materials enhance silicon solar cell efficiency », *SPIE Newsroom*, juin 2011, doi: 10.1117/2.1201105.003701.
- [19] S. Gai, C. Li, P. Yang, et J. Lin, « Recent Progress in Rare Earth Micro/Nanocrystals: Soft Chemical Synthesis, Luminescent Properties, and Biomedical Applications », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 4, p. 2343-2389, févr. 2014, doi: 10.1021/cr4001594.

- [20] J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, et F. Li, « Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications », *Chem. Rev.*, vol. 115, n° 1, p. 395-465, janv. 2015, doi: 10.1021/cr400478f.
- [21] F. Auzel, « Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids », *Chem. Rev.*, vol. 104, n° 1, p. 139-174, janv. 2004, doi: 10.1021/cr020357g.
- [22] E. Klampaftis, D. Ross, K. R. McIntosh, et B. S. Richards, « Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, n° 8, p. 1182-1194, août 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2009.02.020.
- [23] P. D. Matthews, P. D. McNaught, D. J. Lewis, et P. O'Brien, « Shining a light on transition metal chalcogenides for sustainable photovoltaics », *Chemical Science*, vol. 8, n° 6, p. 4177-4187, 2017, doi: 10.1039/C7SC00642J.
- [24] S. V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press, 1998.
- [25] S. M. Reda, « Synthesis and optical properties of CdS quantum dots embedded in silica matrix thin films and their applications as luminescent solar concentrators », *Acta Materialia*, vol. 56, n° 2, p. 259-264, janv. 2008, doi: 10.1016/j.actamat.2007.09.017.
- [26] W. G. J. H. M. van Sark, « Enhancement of solar cell performance by employing planar spectral converters », *Applied Physics Letters*, vol. 87, n° 15, p. 151117, oct. 2005, doi: 10.1063/1.2099532.
- [27] Z. Cheng, F. Su, L. Pan, M. Cao, et Z. Sun, « CdS quantum dot-embedded silica film as luminescent down-shifting layer for crystalline Si solar cells », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 494, n° 1, p. L7-L10, avr. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.01.047.
- [28] T. Maruyama, A. Enomoto, et K. Shirasawa, « Solar cell module colored with fluorescent plate », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 64, n° 3, p. 269-278, oct. 2000, doi: 10.1016/S0927-0248(00)00227-0.
- [29] A. Goetzberger et W. Greube, « Solar energy conversion with fluorescent collectors », *Appl. Phys.*, vol. 14, n° 2, p. 123-139, oct. 1977, doi: 10.1007/BF00883080.
- [30] H. S. Kiliaan, J. F. A. K. Kotte, et G. Blasse, « Ultraviolet $^5\text{H}_3$ and visible $^5\text{D}_1$ luminescence of europium(III)co-doped with cerium (III) in hexagonal NaGdF_4 », *Chemical Physics Letters*, vol. 133, n° 5, p. 425-428, janv. 1987, doi: 10.1016/0009-2614(87)87095-1.
- [31] A. Mech, M. Karbowski, L. Kępiński, A. Bednarkiewicz, et W. Stręk, « Structural and luminescent properties of nano-sized $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ synthesised by wet-chemistry route », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 380, n° 1, p. 315-320, oct. 2004, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.03.005.
- [32] D. Tu, Y. Liu, H. Zhu, R. Li, L. Liu, et X. Chen, « Breakdown of Crystallographic Site Symmetry in Lanthanide-Doped NaYF_4 Crystals », *Angewandte Chemie*, vol. 125, n° 4, p. 1166-1171, 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/ange.201208218>.
- [33] V. Kumar, S. K. Swami, A. Kumar, O. M. Ntwaeaborwa, V. Dutta, et H. C. Swart, « Eu^{3+} doped down shifting TiO_2 layer for efficient dye-sensitized solar cells », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 484, p. 24-32, déc. 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2016.08.060.
- [34] J. Jia, J. Dong, J. Lin, Z. Lan, L. Fan, et J. Wu, « Improved photovoltaic performance of perovskite solar cells by utilizing down-conversion $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors », *J. Mater. Chem. C*, vol. 7, n° 4, p. 937-942, janv. 2019, doi: 10.1039/C8TC05864D.
- [35] J.-H. Huang, P. Yu Hung, S.-F. Hu, et R.-S. Liu, « Improvement efficiency of a dye -sensitized solar cell using Eu^{3+} modified TiO_2 nanoparticles as a secondary layer electrode », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, n° 31, p. 6505-6511, 2010, doi: 10.1039/C0JM00549E.
- [36] N. M. Edelstein, « Lanthanide and actinide chemistry and spectroscopy », 1980, Consulté le: févr. 13, 2021. [En ligne]. Disponible sur: http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:12624212.
- [37] P. Ptacek, H. Schäfer, K. Kömpe, et M. Haase, « Crystal Phase Control of Luminescing α - $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ and β - $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ Nanocrystals », *Advanced Functional Materials*, vol. 17, n° 18, p. 3843-3848, 2007, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200600974>.

- [38] J. Merigeon *et al.*, « Studies on Pr³⁺-Yb³⁺ codoped ZBLA as rare earth down convertor glasses for solar cells encapsulation », *Optical Materials*, vol. 48, p. 243-246, oct. 2015, doi: 10.1016/j.optmat.2015.08.008.
- [39] B. Zheng *et al.*, « Plasmon enhanced near-infrared downconversion luminescence of β-NaYF₄:Pr³⁺ nanoparticles by high-ordered Ag nanopillar arrays with tunable nanogaps », *Opt. Mater. Express, OME*, vol. 8, n° 11, p. 3401-3409, nov. 2018, doi: 10.1364/OME.8.003401.
- [40] V. D. Rodríguez, V. K. Tikhomirov, J. Méndez-Ramos, A. C. Yanes, et V. V. Moshchalkov, « Towards broad range and highly efficient down-conversion of solar spectrum by Er³⁺-Yb³⁺ co-doped nano-structured glass-ceramics », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, n° 10, p. 1612-1617, oct. 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2010.04.081.
- [41] S. Xiao, X. Yang, et J. W. Ding, « Red and near infrared down-conversion in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped YF₃ performed by quantum cutting », *Appl. Phys. B*, vol. 99, n° 4, p. 769-773, juin 2010, doi: 10.1007/s00340-010-3960-7.
- [42] J. J. Eilers, D. Biner, J. T. van Wijngaarden, K. Krämer, H.-U. Güdel, et A. Meijerink, « Efficient visible to infrared quantum cutting through downconversion with the Er³⁺-Yb³⁺ couple in Cs₃Y₂Br₉ », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, n° 15, p. 151106, avr. 2010, doi: 10.1063/1.3377909.
- [43] L. Aarts, S. Jaeqx, B. M. van der Ende, et A. Meijerink, « Downconversion for the Er³⁺, Yb³⁺ couple in KPb₂Cl₅—A low-phonon frequency host », *Journal of Luminescence*, vol. 131, n° 4, p. 608-613, avr. 2011, doi: 10.1016/j.jlumin.2010.10.041.
- [44] L. Aarts, B. M. van der Ende, et A. Meijerink, « Downconversion for solar cells in NaYF₄:Er,Yb », *Journal of Applied Physics*, vol. 106, n° 2, p. 023522, juill. 2009, doi: 10.1063/1.3177257.
- [45] Q. Y. Zhang, G. F. Yang, et Z. H. Jiang, « Cooperative downconversion in GdAl₃(BO₃)₄:RE³⁺, Yb³⁺ (RE=Pr, Tb, and Tm) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, n° 5, p. 051903, juill. 2007, doi: 10.1063/1.2757595.
- [46] B. M. van der Ende, L. Aarts, et A. Meijerink, « Near-Infrared Quantum Cutting for Photovoltaics », *Advanced Materials*, vol. 21, n° 30, p. 3073-3077, août 2009, doi: 10.1002/adma.200802220.
- [47] J. T. van Wijngaarden, S. Scheidelaar, T. J. H. Vlugt, M. F. Reid, et A. Meijerink, « Energy transfer mechanism for downconversion in the (Pr³⁺, Yb³⁺) couple », *Phys. Rev. B*, vol. 81, n° 15, p. 155112, avr. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.81.155112.
- [48] Z.-L. Wang, J. H. Hao, et H. L. W. Chan, « Down- and up-conversion photoluminescence, cathodoluminescence and paramagnetic properties of NaGdF₄:Yb³⁺, Er³⁺ submicron disks assembled from primary nanocrystals », *J. Mater. Chem.*, vol. 20, n° 16, p. 3178-3185, avr. 2010, doi: 10.1039/B924448D.
- [49] J. de Wild, A. Meijerink, J. K. Rath, W. G. J. H. M. van Sark, et R. E. I. Schropp, « Upconverter solar cells: materials and applications », *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, n° 12, p. 4835-4848, nov. 2011, doi: 10.1039/C1EE01659H.
- [50] W. G. van Sark, J. de Wild, J. K. Rath, A. Meijerink, et R. E. Schropp, « Upconversion in solar cells », *Nanoscale Research Letters*, vol. 8, n° 1, p. 81, févr. 2013, doi: 10.1186/1556-276X-8-81.
- [51] R. Reisfeld et M. Eyal, « POSSIBLE WAYS OF RELAXATIONS FOR EXCITED STATES OF RARE EARTH IONS IN AMORPHOUS MEDIA », *J. Phys. Colloques*, vol. 46, n° C7, p. C7-C7-355, oct. 1985, doi: 10.1051/jphyscol:1985763.
- [52] T. T. Basiev, Y. V. Orlovskii, K. K. Pukhov, V. B. Sigachev, M. E. Doroshenko, et I. N. Vorob'ev, « Multiphonon relaxation in the rare-earth ions doped laser crystals », in *Advanced Solid State Lasers (1996)*, paper PM6, janv. 1996, p. PM6, doi: 10.1364/ASSL.1996.PM6.
- [53] S. Lepoutre, « Elaboration par procédé sol-gel de fluorures de type ALnF₄ (A=Li, Na et Ln=Y, Gd) et de composites SiO₂/LiGdF₄ dopés par les ions de terres rares pour applications optiques », phdthesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007.
- [54] P. Ramasamy, P. Chandra, S. W. Rhee, et J. Kim, « Enhanced upconversion luminescence in NaGdF₄:Yb,Er nanocrystals by Fe³⁺ doping and their application in bioimaging », *Nanoscale*, vol. 5, n° 18, p. 8711-8717, août 2013, doi: 10.1039/C3NR01608K.

- [55] J. Shen *et al.*, « Eu³⁺-Doped NaGdF₄ Nanocrystal Down-Converting Layer for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, n° 20, p. 17454-17462, oct. 2014, doi: 10.1021/am505086e.
- [56] P. Ramasamy et J. Kim, « Combined plasmonic and upconversion rear reflectors for efficient dye-sensitized solar cells », *Chem. Commun.*, vol. 50, n° 7, p. 879-881, déc. 2013, doi: 10.1039/C3CC47290F.
- [57] R. E. Thoma, H. Insley, et G. M. Hebert, « The Sodium Fluoride-Lanthanide Trifluoride Systems », *Inorg. Chem.*, vol. 5, n° 7, p. 1222-1229, juill. 1966, doi: 10.1021/ic50041a032.
- [58] J. H. Burns, « Crystal Structure of Hexagonal Sodium Neodymium Fluoride and Related Compounds », *Inorg. Chem.*, vol. 4, n° 6, p. 881-886, juin 1965, doi: 10.1021/ic50028a025.
- [59] A. Mech, M. Karbowski, L. Kępiński, A. Bednarkiewicz, et W. Stręk, « Structural and luminescent properties of nano-sized NaGdF₄:Eu³⁺ synthesised by wet-chemistry route », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 380, n° 1, p. 315-320, oct. 2004, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.03.005.
- [60] D. Zakaria, R. Mahiou, D. Avignant, et M. Zahir, « Single-crystal structure refinement and luminescence analysis of β-NaEuF₄ », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 257, n° 1, p. 65-68, juill. 1997, doi: 10.1016/S0925-8388(97)00016-9.
- [61] Z. Li et Y. Zhang, « An efficient and user-friendly method for the synthesis of hexagonal-phase NaYF₄:Yb, Er/Tm nanocrystals with controllable shape and upconversion fluorescence », *Nanotechnology*, vol. 19, n° 34, p. 345606, août 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/34/345606.
- [62] J.-C. Boyer, F. Vetrone, L. A. Cuccia, et J. A. Capobianco, « Synthesis of Colloidal Upconverting NaYF₄ Nanocrystals Doped with Er³⁺, Yb³⁺ and Tm³⁺, Yb³⁺ via Thermal Decomposition of Lanthanide Trifluoroacetate Precursors », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 23, p. 7444-7445, juin 2006, doi: 10.1021/ja061848b.
- [63] C. Li, J. Yang, Z. Quan, P. Yang, D. Kong, et J. Lin, « Different Microstructures of β-NaYF₄ Fabricated by Hydrothermal Process: Effects of pH Values and Fluoride Sources », *Chem. Mater.*, vol. 19, n° 20, p. 4933-4942, oct. 2007, doi: 10.1021/cm071668g.
- [64] H. Kondo, T. Hirai, et S. Hashimoto, « Dynamical behavior of quantum cutting in alkali gadolinium fluoride phosphors », *Journal of Luminescence*, vol. 108, n° 1, p. 59-63, juin 2004, doi: 10.1016/j.jlumin.2004.01.011.
- [65] R. E. Riman, W. L. Suchanek, et M. M. Lencka, « Hydrothermal crystallization of ceramics », *Annales de Chimie Science des Matériaux*, vol. 27, n° 6, p. 15-36, nov. 2002, doi: 10.1016/S0151-9107(02)90012-7.
- [66] P. Lei *et al.*, « Optimization of Bi³⁺ in Upconversion Nanoparticles Induced Simultaneous Enhancement of Near-Infrared Optical and X-ray Computed Tomography Imaging Capability », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 41, p. 27490-27497, oct. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b08335.
- [67] J. Shan et Y. Ju, « A single-step synthesis and the kinetic mechanism for monodisperse and hexagonal-phase NaYF₄:Yb, Er upconversion nanophosphors », *Nanotechnology*, vol. 20, n° 27, p. 275603, juin 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/27/275603.
- [68] L. Tong, E. Lu, J. Pichaandi, G. Zhao, et M. A. Winnik, « Synthesis of Uniform NaLnF₄ (Ln: Sm to Ho) Nanoparticles for Mass Cytometry », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 11, p. 6269-6280, mars 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b00570.
- [69] K. Nigoghossian, Y. Messaddeq, D. Boudreau, et S. J. L. Ribeiro, « UV and Temperature-Sensing Based on NaGdF₄:Yb³⁺:Er³⁺@SiO₂-Eu(tta)₃ », *ACS Omega*, vol. 2, n° 5, p. 2065-2071, mai 2017, doi: 10.1021/acsomega.7b00056.
- [70] J. Ryu *et al.*, « Facile Synthesis of Ultrasmall and Hexagonal NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ Nanoparticles with Magnetic and Upconversion Imaging Properties », *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, n° 49, p. 21077-21082, déc. 2010, doi: 10.1021/jp107725r.
- [71] X. Du, X. Wang, L. Meng, Y. Bu, et X. Yan, « Enhance the Er³⁺ Upconversion Luminescence by Constructing NaGdF₄:Er³⁺@NaGdF₄:Er³⁺ Active-Core/Active-Shell Nanocrystals », *Nanoscale Research Letters*, vol. 12, n° 1, p. 163, mars 2017, doi: 10.1186/s11671-017-1929-8.

- [72] G. Tessitore, A.-V. Mudring, et K. W. Krämer, « Room temperature synthesis of β -NaGdF₄: RE³⁺ (RE= Eu, Er) nanocrystallites and their luminescence », *Journal of Luminescence*, vol. 189, p. 91-98, sept. 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.03.021.
- [73] S. V. Kuznetsov *et al.*, « Phase formation in LaF₃-NaGdF₄, NaGdF₄-NaLuF₄, and NaLuF₄-NaYF₄ systems: Synthesis of powders by co-precipitation from aqueous solutions », *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 161, p. 95-101, mai 2014, doi: 10.1016/j.jfluchem.2014.02.011.
- [74] X. Huang, L. Jiang, Q. Xu, X. Li, et A. He, « Low-temperature molten-salt synthesis and upconversion of novel hexagonal NaBiF₄:Er³⁺/Yb³⁺ micro-/nanocrystals », *RSC Advances*, vol. 7, n° 65, p. 41190-41203, 2017, doi: 10.1039/C7RA05479C.
- [75] Y. Patel, S. Saha, C. DiMarzio, D. O'Malley, D. Nagesha, et S. Sridhar, « Metallic nanoparticles for biomedical imaging », in *2009 IEEE International Symposium on Biomedical Imaging: From Nano to Macro*, juin 2009, p. 759-762, doi: 10.1109/ISBI.2009.5193160.
- [76] S. Pillai et M. A. Green, « Plasmonics for photovoltaic applications », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, n° 9, p. 1481-1486, sept. 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2010.02.046.
- [77] K. Kneipp *et al.*, « Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, n° 9, p. 1667-1670, mars 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.1667.
- [78] E. J. Sánchez, L. Novotny, et X. S. Xie, « Near-Field Fluorescence Microscopy Based on Two-Photon Excitation with Metal Tips », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, n° 20, p. 4014-4017, mai 1999, doi: 10.1103/PhysRevLett.82.4014.
- [79] C. D. Geddes, « Metal-enhanced fluorescence », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 45, p. 19537, 2013, doi: 10.1039/c3cp90129g.
- [80] P. Zhao, Y. Zhu, X. Yang, X. Jiang, J. Shen, et C. Li, « Plasmon-enhanced efficient dye-sensitized solar cells using core-shell-structured β -NaYF₄:Yb,Er@SiO₂@Au nanocomposites », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 39, p. 16523-16530, sept. 2014, doi: 10.1039/C4TA02230K.
- [81] Y. Ding, X. Zhang, H. Gao, S. Xu, C. Wei, et Y. Zhao, « Plasmonic enhanced upconversion luminescence of β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ with Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles », *Journal of Luminescence*, vol. 147, p. 72-76, mars 2014, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.10.062.
- [82] N. Prakash, D. Thangaraju, R. Karthikeyan, M. Arivanandhan, Y. Shimura, et Y. Hayakawa, « UV-visible and near-infrared active NaGdF₄:Yb:Er/Ag/TiO₂ nanocomposite for enhanced photocatalytic applications », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 84, p. 80655-80665, août 2016, doi: 10.1039/C6RA10208E.
- [83] L. M. Liz-Marzán, « Nanometals », *Materials Today*, vol. 7, n° 2, p. 26-31, févr. 2004, doi: 10.1016/S1369-7021(04)00080-X.
- [84] S. Enoch et N. Bonod, Éd., *Plasmonics: From Basics to Advanced Topics*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.
- [85] P. Drude, « Zur Elektronentheorie der Metalle », *Annalen der Physik*, vol. 306, n° 3, p. 566-613, 1900, doi: <https://doi.org/10.1002/andp.19003060312>.
- [86] P. Drude, « Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte », *Annalen der Physik*, vol. 308, n° 11, p. 369-402, 1900, doi: <https://doi.org/10.1002/andp.19003081102>.
- [87] G. Mie, « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen », *Annalen der Physik*, vol. 330, n° 3, p. 377-445, 1908, doi: <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>.
- [88] S. Zaiba, « Etude des propriétés optiques de microstructures diffractives et nanoparticules métalliques fluorescentes », Thesis, 2013.
- [89] J. Katyal et R. K. Soni, « Size- and shape-dependent plasmonic properties of aluminum nanoparticles for nanosensing applications », *Journal of Modern Optics*, vol. 60, n° 20, p. 1717-1728, nov. 2013, doi: 10.1080/09500340.2013.856483.
- [90] M. Saboktakin *et al.*, « Metal-Enhanced Upconversion Luminescence Tunable through Metal Nanoparticle-Nanophosphor Separation », *ACS Nano*, vol. 6, n° 10, p. 8758-8766, oct. 2012, doi: 10.1021/nn302466r.

- [91] X. Chen *et al.*, « Large Upconversion Enhancement in the “Islands” Au–Ag Alloy/NaYF₄: Yb³⁺, Tm³⁺/Er³⁺ Composite Films, and Fingerprint Identification », *Advanced Functional Materials*, vol. 25, n° 34, p. 5462-5471, 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201502419>.
- [92] X. Liu et D. Yuan Lei, « Simultaneous excitation and emission enhancements in upconversion luminescence using plasmonic double-resonant gold nanorods », *Scientific Reports*, vol. 5, n° 1, Art. n° 1, oct. 2015, doi: 10.1038/srep15235.
- [93] X. Chen *et al.*, « Fabrication of Au-Ag nanocage@NaYF₄@NaYF₄:Yb,Er Core-Shell Hybrid and its Tunable Upconversion Enhancement », *Scientific Reports*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, janv. 2017, doi: 10.1038/srep41079.
- [94] Th. Förster, « Energiewanderung und Fluoreszenz », *Naturwissenschaften*, vol. 33, n° 6, p. 166-175, juin 1946, doi: 10.1007/BF00585226.
- [95] T. Förster, « Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz », *Annalen der Physik*, vol. 437, n° 1-2, p. 55-75, 1948, doi: <https://doi.org/10.1002/andp.19484370105>.
- [96] T. Chevallier, « Photoluminescence et couplage plasmonique des nanocristaux d'AgInS₂-ZnS », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [97] J. I. Gersten, « Theory of Fluorophore-Metallic Surface Interactions », in *Radiative Decay Engineering*, C. D. Geddes et J. R. Lakowicz, Éd. Boston, MA: Springer US, 2005, p. 197-221.
- [98] Anonymous, « Proceedings of the American Physical Society », *Phys. Rev.*, vol. 69, n° 11-12, p. 674-674, juin 1946, doi: 10.1103/PhysRev.69.674.
- [99] I. S. Nikolaev, W. L. Vos, et A. F. Koenderink, « Accurate calculation of the local density of optical states in inverse-opal photonic crystals », *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB*, vol. 26, n° 5, p. 987-997, mai 2009, doi: 10.1364/JOSAB.26.000987.
- [100] S. Ning *et al.*, « Tunable lasing on silver island films by coupling to the localized surface plasmon », *Opt. Mater. Express, OME*, vol. 5, n° 3, p. 629-638, mars 2015, doi: 10.1364/OME.5.000629.
- [101] J. Zhou et B. Tang, « In Situ Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy for Gold and Silver Nanoparticles », in *In-situ Characterization Techniques for Nanomaterials*, C. S. S. R. Kumar, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer, 2018, p. 107-157.
- [102] A. Bansal, J. S. Sekhon, et S. S. Verma, « Scattering Efficiency and LSPR Tunability of Bimetallic Ag, Au, and Cu Nanoparticles », *Plasmonics*, vol. 9, n° 1, p. 143-150, févr. 2014, doi: 10.1007/s11468-013-9607-x.
- [103] X. Wang, Y. Wang, X. Yang, et Y. Cao, « Numerical simulation on the LSPR-effective core-shell copper/graphene nanofluids », *Solar Energy*, vol. 181, p. 439-451, mars 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.02.018.
- [104] J. M. Sanz *et al.*, « UV Plasmonic Behavior of Various Metal Nanoparticles in the Near- and Far-Field Regimes: Geometry and Substrate Effects », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 38, p. 19606-19615, sept. 2013, doi: 10.1021/jp405773p.
- [105] Z. Starowicz, R. Wojnarowska-Nowak, P. Ozga, et E. M. Sheregii, « The tuning of the plasmon resonance of the metal nanoparticles in terms of the SERS effect », *Colloid Polym Sci*, vol. 296, n° 6, p. 1029-1037, juin 2018, doi: 10.1007/s00396-018-4308-9.
- [106] D. D. Evanoff et G. Chumanov, « Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays », *ChemPhysChem*, vol. 6, n° 7, p. 1221-1231, 2005, doi: <https://doi.org/10.1002/cphc.200500113>.
- [107] W. Xu *et al.*, « A novel strategy for improving upconversion luminescence of NaYF₄:Yb, Er nanocrystals by coupling with hybrids of silver plasmon nanostructures and poly(methyl methacrylate) photonic crystals », *Nano Res.*, vol. 6, n° 11, p. 795-807, nov. 2013, doi: 10.1007/s12274-013-0358-y.
- [108] Q. Tian *et al.*, « Efficient UV–Vis-NIR Responsive Upconversion and Plasmonic-Enhanced Photocatalyst Based on Lanthanide-Doped NaYF₄/SnO₂/Ag », *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 5, n° 11, p. 10889-10899, nov. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02806.

- [109]M. Fujii, T. Nakano, K. Imakita, et S. Hayashi, « Upconversion Luminescence of Er and Yb Codoped NaYF₄ Nanoparticles with Metal Shells », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 2, p. 1113-1120, janv. 2013, doi: 10.1021/jp309510s.
- [110]S. Kuzman *et al.*, « Surface Plasmon Enhancement of Eu³⁺ Emission Intensity in LaPO₄/Ag Nanoparticles », *Materials*, vol. 13, n° 14, Art. n° 14, janv. 2020, doi: 10.3390/ma13143071.
- [111]Z. Wang *et al.*, « Metal-enhanced upconversion luminescence of NaYF₄:Yb/Er with Ag nanoparticles », *Materials Research Bulletin*, vol. 88, p. 182-187, avr. 2017, doi: 10.1016/j.materresbull.2016.12.030.

Chapitre II: Synthèse et caractérisations structurales et morphologiques

I. Introduction

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons décrit plusieurs méthodes de synthèse des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{TR}^{3+}$ avec leurs avantages et inconvénients. La synthèse par coprécipitation représente l'une des méthodes les plus simples en termes de conditions de réaction. Récemment, un nombre croissant de travaux dédiés aux synthèses de nanofluorures $\text{NaLnF}_4:\text{TR}^{3+}$ par coprécipitation a été reporté dans plusieurs publications [1], [2]. Ces travaux montrent que grâce à une bonne optimisation des paramètres de réaction (temps, température, concentration des réactifs) et à un choix adéquat des solvants utilisés, on peut obtenir des nanoparticules d'excellente qualité avec de bonnes propriétés optiques. Ces résultats prometteurs nous ont donc incités à adapter cette méthode à la synthèse des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{TR}^{3+}$ sous forme de nanoparticules.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons cherché à optimiser les paramètres de synthèse de la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4$. À l'aide de l'analyse par diffraction des rayons X, nous avons pu optimiser le temps, la température et les concentrations des précurseurs utilisés pour obtenir un bon état de cristallisation des nanoparticules. La fin de cette partie est consacrée à la présentation des conditions de synthèse retenues. Les propriétés structurales et morphologiques des matrices synthétisées sont ensuite étudiées et analysées par diffraction des rayons X, diffusion dynamique de la lumière, microscopie électronique à transmission et spectroscopie infrarouge.

Le mode opératoire retenu nous a permis aussi de synthétiser des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4$ dopées par des ions de terres rares (Eu^{3+} , Pr^{3+} , $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$) présentant les mêmes propriétés structurales et morphologiques que les matrices non dopées.

Comme nous l'avons souligné dans le premier chapitre de cette thèse, l'un de nos objectifs est d'étudier l'effet de nanoparticules métalliques sur la fluorescence des nanoluminophores $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{TR}^{3+}$. Ainsi, dans la dernière partie de ce chapitre, nous rapportons le protocole de synthèse utilisé pour greffer des nanoparticules métalliques d'or et d'argent sur les nanoparticules $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{TR}^{3+}$. Les nanocomposites obtenus ont aussi été étudiés et caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission ainsi que par spectroscopie infrarouge.

Notons que la présentation détaillée des techniques expérimentales utilisées est rapportée dans l'annexe B de ce manuscrit.

II. Synthèse des matrices de type $\beta\text{-NaGdF}_4$ sous forme de poudres

Un protocole de synthèse a été utilisé en 2017 par P. Lei et ses collaborateurs pour obtenir des particules de $\beta\text{-NaBiF}_4$ dopées terres rares [3]. Ce protocole a attiré notre attention parce qu'il permet d'obtenir des particules de $\beta\text{-NaBiF}_4$ sphériques, de taille moyenne ~ 480 nm, ayant une distribution étroite et des propriétés optiques intéressantes et ce, en un temps de synthèse très court (une minute) et à température ambiante.

Nous avons ainsi adapté ce protocole pour la synthèse de la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4$. La Figure II-1 et le Tableau II-1 donnent respectivement une description schématique des différentes étapes de la synthèse ainsi que les principaux réactifs utilisés.

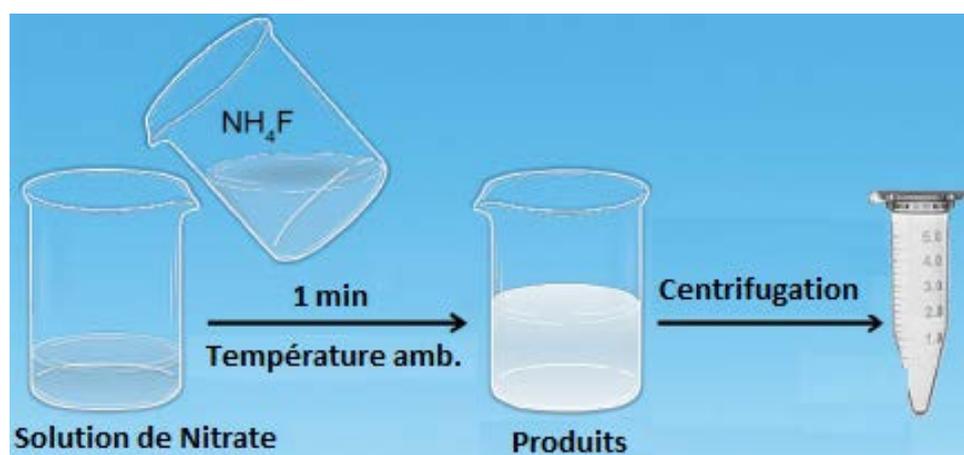
Afin d'éviter toute altération des nitrates, les pesées sont effectuées dans une boîte à gants à cause de leur sensibilité à l'humidité.

Dans un premier temps, on prépare une solution des nitrates de terres rares (NaNO_3 , $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) par pesée des nitrates solides dans les rapports stœchiométriques souhaités puis

broyage et mélange dans 10 ml d'éthylène glycol. Une deuxième solution de NH_4F dans 20 mL d'éthylène glycol est réalisée. Les deux solutions sont agitées séparément pendant 30 min puis mélangées sous agitation vigoureuse à température ambiante pendant 60 min. Le produit final est collecté par centrifugation, lavé plusieurs fois avec de l'éthanol et séché pendant une nuit dans l'étuve à 80°C .

 Tableau II-1: Précurseurs utilisés pour la synthèse de $\beta\text{-NaGdF}_4$

Précurseur	Formule chimique	Marque	Pureté (%)
Nitrate de Gadolinium hexa hydraté	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ACROS ORGANICS	99,9
Nitrate de Sodium	NaNO_3	ACROS ORGANICS	99.5
Fluorure d'Ammonium	NH_4F	PROLAB	95
Éthylène glycol	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	ACROS ORGANICS	99.8


 Figure II-1: Illustration schématique du procédé de synthèse de nanoparticules de $\beta\text{-NaBiF}_4$ [3]

II.1 Etude par diffraction des rayons X visant à optimiser les paramètres de synthèse

Cette première analyse nous a permis d'optimiser le protocole de synthèse et de contrôler la pureté et la cristallinité de nos composés $\beta\text{-NaGdF}_4$ finaux.

Dans un premier temps, nous avons essayé d'optimiser la stœchiométrie du mélange initial et de suivre l'influence de ce paramètre sur la structure finale de nos fluorures.

Ainsi, l'influence de la température de la réaction sur la cristallisation de la phase hexagonale $\beta\text{-NaGdF}_4$ a été étudiée et, la durée de cette réaction a été ajustée afin de favoriser la formation d'une phase $\beta\text{-NaGdF}_4$ hexagonale pure.

L'optimisation du protocole de synthèse a nécessité l'étude des trois paramètres suivants :

- ✓ Influence du rapport molaire (Na/Gd/F)
- ✓ Influence de la température de réaction
- ✓ Influence du temps de réaction

a. Influence du rapport molaire (Na : Gd : F)

Avant de valider l'utilisation du protocole de synthèse des particules β -NaBiF₄ décrit précédemment, il a été reproduit plusieurs fois afin de s'assurer du résultat obtenu et de déterminer la quantité de NH₄F optimale à utiliser.

Une série de synthèses a donc été réalisée avec des rapports (Na : Bi : F) différents, d'abord dans les conditions stœchiométriques optimisées par les auteurs [3] (NaNO₃ : Bi(NO₃)₃.5H₂O : NH₄F = 2 : 1 : 4), puis avec un excès de sodium (NaNO₃ : Bi(NO₃)₃.5H₂O : NH₄F = 3 : 1 : 4), ensuite avec un excès de fluor (NaNO₃ : Bi(NO₃)₃.5H₂O : NH₄F = 2 : 1 : 6).

L'étude effectuée par diffraction des rayons X afin de déterminer le rapport molaire (Na : Bi : F) optimal permettant la cristallisation du fluorure β -NaBiF₄ a été réalisée sur un ensemble d'échantillons dont les ratios sont indiqués dans ce qui précède. Les résultats obtenus sont présentés sur **Figure II-2**.

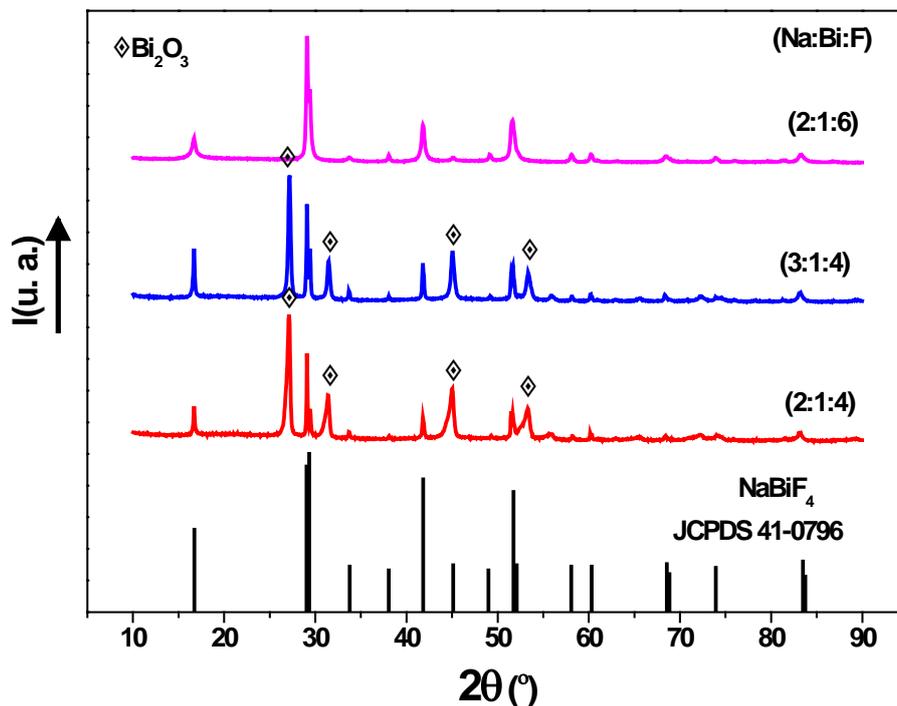


Figure II-2: Diffractogrammes X des différentes poudres de β -NaBiF₄ en fonction de la composition en précurseurs

Les diffractogrammes X indiquent clairement que le rapport optimal (Na : Bi : F) pour obtenir la phase NaBiF₄ pure est (NaNO₃ : Bi(NO₃)₃.5H₂O : NH₄F = 2 : 1 : 6). Pour les autres rapports étudiés, l'attribution des pics de diffraction révèle une présence majoritaire de la phase β -NaBiF₄ mais également une quantité non négligeable de Bi₂O₃.

Nous avons donc choisi de fixer le rapport molaire (Na : Bi : F) à (2 : 1 : 6) afin d'entamer la synthèse de β -NaGdF₄.

Suivant le protocole de synthèse décrit dans La **Figure II-1**, nous avons réalisé une première synthèse en utilisant le rapport molaire (Na : Gd : F = 2 : 1 : 6), pour des durées de réaction de 30 et 60 min à température ambiante. Les diffractogrammes X obtenus sont présentés à la **Figure II-3**.

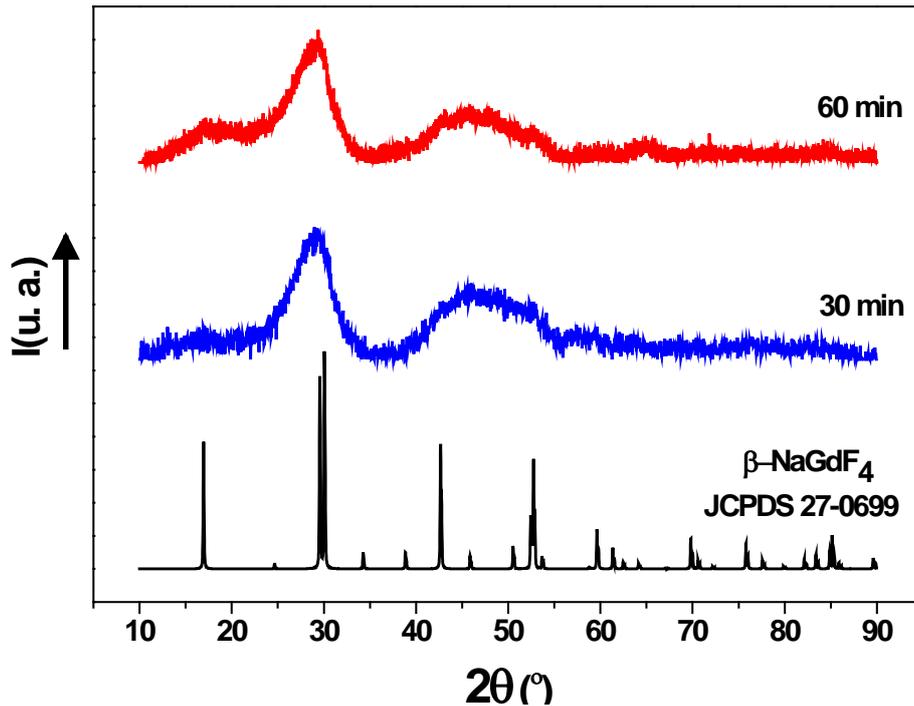


Figure II-3 : Effet du temps de réaction sur la phase en produits finaux à température ambiante.

Les diffractogrammes révèlent une phase amorphe avec trois larges bandes de diffraction. Si l'on compare ces diffractogrammes avec le diffractogramme de β -NaGdF₄ répertorié dans la base de donnée ICSD [00-027-0699], on remarque clairement que ces bandes se situent dans les mêmes angles de diffraction que les pics de référence de β -NaGdF₄. Ceci nous amène à penser que ces bandes peuvent englober tous les pics caractéristiques de la phase hexagonale β -NaGdF₄.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons changé un autre paramètre influant sur la cristallisation de la phase, à savoir la température de la réaction. Ce paramètre a donc été optimisé afin d'obtenir le composé final β -NaGdF₄.

b. Influence de la température de réaction

Le ratio en précurseur et le temps de réaction ont été fixés à (NaNO₃ : Bi(NO₃)₃.5H₂O : NH₄F = 2 : 1 : 6) et 60 min respectivement. Une série de synthèses a donc été mise en œuvre avec des températures de réaction allant de 0 jusqu'à 150°C. Les diffractogrammes de rayons X sont présentés sur la [Figure II-4](#).

Les enregistrements effectués sur les poudres synthétisées à une température inférieure à 100°C indiquent que la structure de ces échantillons est caractéristique d'un produit amorphe ([Figure II-4-25°C, 100°C](#)) avec la présence de bandes de diffraction analogues à celles observées à la [Figure II-3](#). Plus la température de réaction augmente et plus les pics caractéristiques de la phase hexagonale β -NaGdF₄ deviennent fins. Pour une température de réaction égale à 150°C, le produit final est très bien cristallisé et on peut retrouver sur le diffractogramme ([Figure II-4-150°C](#)) tous les pics de diffraction caractéristiques de la phase hexagonale β -NaGdF₄. Par conséquent, une température de réaction de 150°C pendant 60 min a été retenue pour obtenir la phase hexagonale β -NaGdF₄.

Pour des raisons de minimisation du coût de la synthèse, nous avons décidé d'étudier l'effet d'un troisième paramètre sur la cristallisation du produit final: le temps de la réaction.

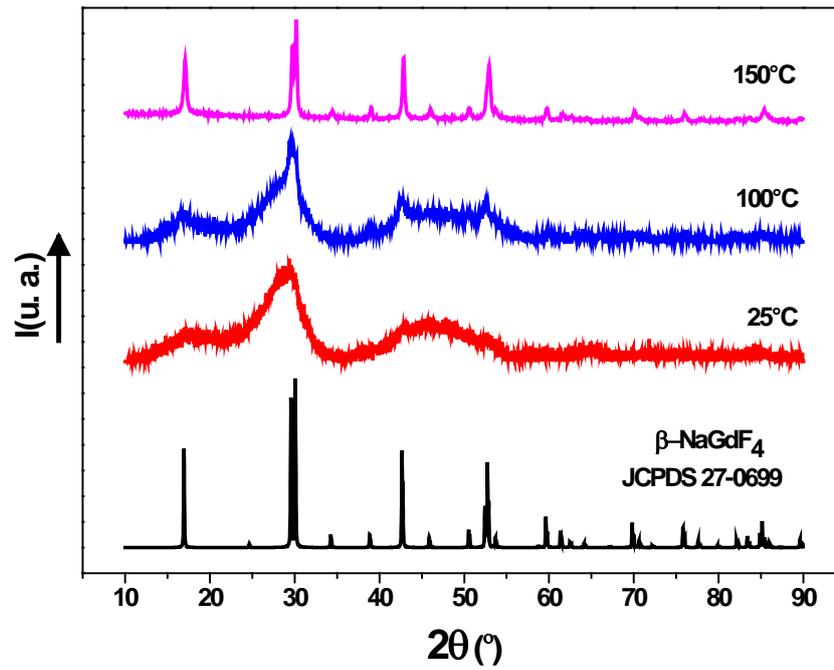


Figure II-4: Effet de la température de réaction sur la phase en produits finaux pour un temps de réaction de 60 min.

c. Influence du temps de réaction

Pour cette étude, le ratio en précurseurs et la température de réaction ont été fixés à $(\text{NaNO}_3 : \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{F} = 2 : 1 : 6)$ et 150°C respectivement. Nous avons balayé une plage de temps allant de 30 min à 2h. Les diffractogrammes X correspondants sont présentés sur la [Figure II-5](#).

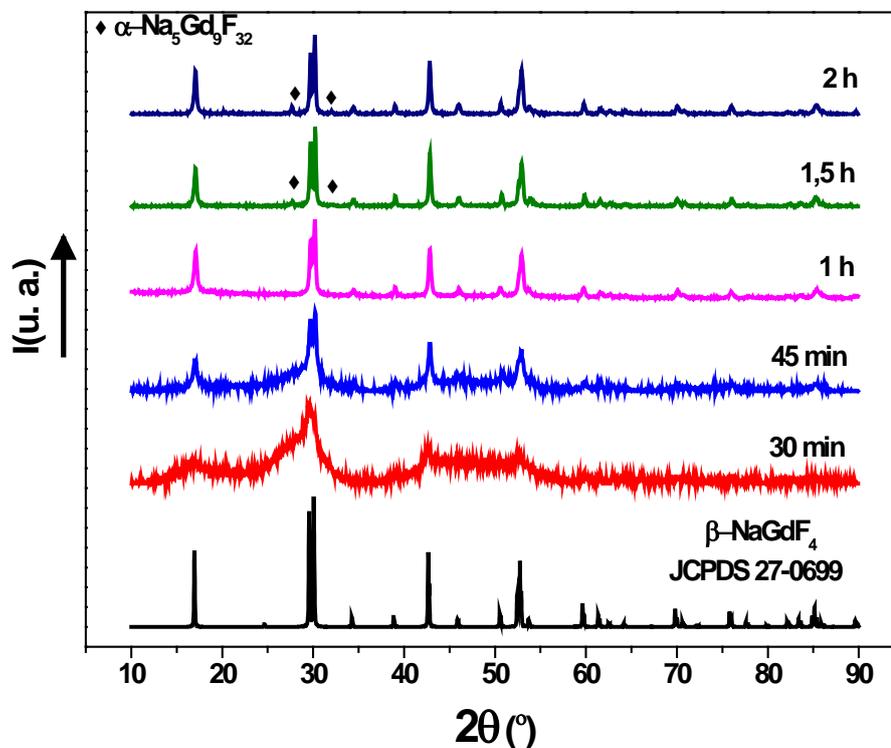


Figure II-5 : Evolution de la structure de la phase $\beta\text{-NaGdF}_4$ en fonction du temps de la réaction à une température de 150°C

Pour des temps de réaction inférieurs à une heure, les produits finaux conservent un caractère amorphe. Au-delà d'une heure de réaction, l'attribution des pics de diffraction révèle que les produits finaux sont constitués de deux phases cristallines, une majoritaire β -NaGdF₄ hexagonale, avec une deuxième impureté minoritaire Na₅Gd₉F₃₂ monoclinique. Seule une durée de réaction d'une heure conduit à l'obtention de la phase pure β -NaGdF₄.

On peut conclure que le temps de réaction optimal pour obtenir des poudres NaGdF₄ de phase hexagonale pure selon ce protocole de synthèse est d'une heure.

II.2 Protocole de synthèse retenu

Les études réalisées par diffraction des rayons X ont donc permis de mettre en place le protocole décrit ci-dessous [4].

Une solution est préparée par dissolution de nitrates de gadolinium hexahydraté (1 éq.) et de nitrate de sodium (2 éq.) dans 10 ml d'éthylène glycol qui joue le rôle de solvant, à laquelle est ajoutée une deuxième solution obtenue à partir de NH₄F (6 éq.) dissous dans 20 ml d'éthylène glycol. Le mélange est porté à 150 °C sous agitation vigoureuse pendant une heure. Après refroidissement, le produit final est collecté par centrifugation, lavé plusieurs fois avec de l'éthanol et séché pendant une nuit dans l'étuve à 80 °C. La **Figure II-6** donne une description schématique des différentes étapes de la synthèse.

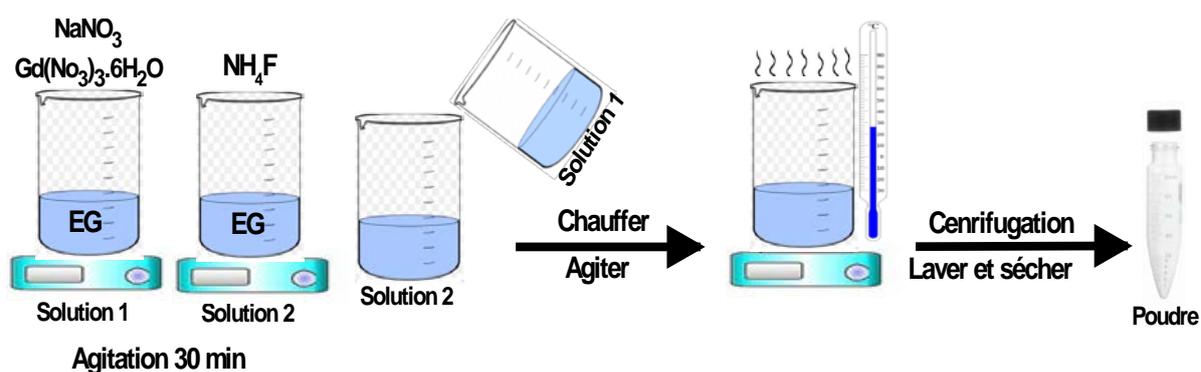


Figure II-6 : Schéma du mode de synthèse par coprécipitation du composé β -NaGdF₄ [4].

Le protocole décrit précédemment nous a permis d'obtenir des phases β -NaGdF₄ hexagonales, sous forme de poudres non-dopées ou dopées par les ions de terres rares Eu³⁺ ou Pr³⁺ avec différents taux de dopage.

II.3 Caractérisations des poudres

Les poudres élaborées selon le mode opératoire décrit précédemment ont été caractérisées par plusieurs techniques. Ces caractérisations sont destinées à analyser les propriétés structurales et morphologiques de nos composés.

a. Diffraction des rayons X (DRX)

Dans un premier temps, l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre a permis de mettre en évidence la formation de la phase hexagonale NaGdF₄ (**Figure II-7**). Le diffractogramme montre une cristallisation élevée des nanoparticules. La forme et le rapport d'intensité des pics à ($2\theta = 30^\circ$) comparés à la référence ICSD [00-027 0699] suggère un phénomène d'orientation préférentielle. Cette hypothèse pourra être vérifiée lors de l'étude morphologique.

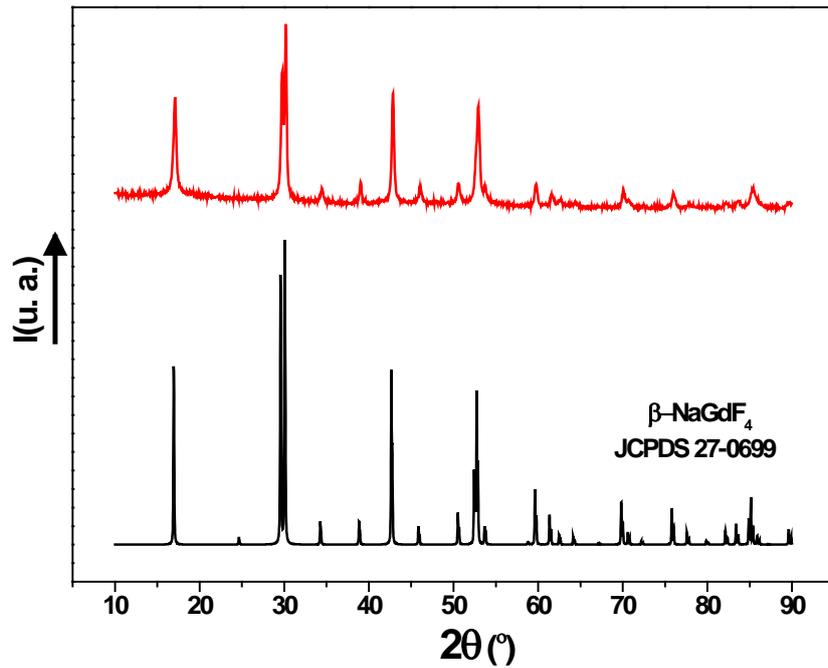


Figure II-7 : Diffractogramme de rayons X de la poudre β -NaGdF₄

b. Microscopie électronique à transmission (MET)

La morphologie des particules obtenues a été observée par microscopie électronique à transmission comme le montre la **Figure II-8**. Les nanoparticules ont une forme de bâtonnets dont la distribution de tailles, schématisée à la **Figure II-8 (b)** indique des dimensions moyennes de 143 ± 16 nm en longueur et de 60 ± 4 nm en diamètre.

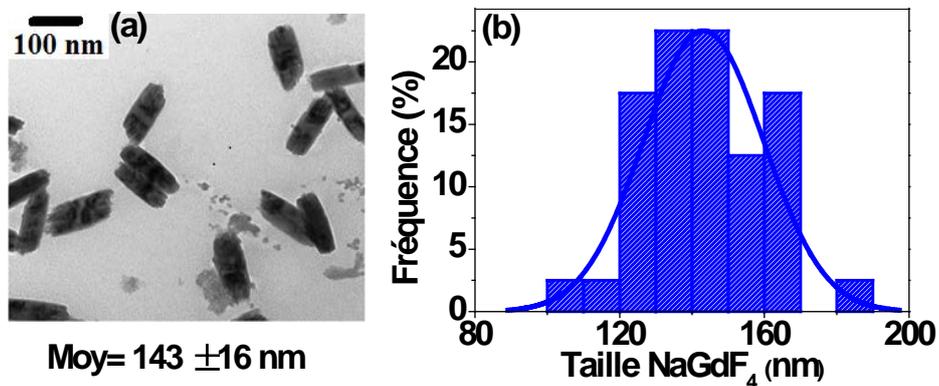


Figure II-8: (a) Image MET de poudres de β -NaGdF₄ enregistrées avec un agrandissement de 200000X, (b) distribution de taille des nanocristaux.

c. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Le diamètre hydrodynamique mesuré par diffusion dynamique de la lumière dans une suspension aqueuse de particules est d'environ 200 nm. Cette valeur n'est que légèrement supérieure à la taille moyenne des particules estimée à partir des clichés MET de l'échantillon. Cette mesure confirme l'absence d'agrégation de particules dans la suspension aqueuse.

d. Spectroscopie infrarouge

La présence de l'éthylène glycol résiduel en surface des nanoparticules β -NaGdF₄ a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge (FTIR). L'étude a été menée sur une gamme spectrale comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Une simple comparaison des deux spectres FTIR **Figure II-9** de l'éthylène glycol liquide et de la poudre synthétisée nous a permis de révéler la présence des groupements caractéristiques de ces molécules en surface des nanoparticules de β -NaGdF₄. En effet, dans ce spectre, les positions, la forme et les intensités des bandes d'absorption sont caractéristiques de l'éthylène glycol [5], [6]. Selon la référence [7], la bande d'absorption des groupements hydroxyle est située à 3244 cm^{-1} . Les bandes apparaissant à 2900, 1424, 1346 et 830 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongations et aux vibrations de déformations (balancement, rotation plan) des groupements CH₂. Les pics situés à 1050 et 1060 cm^{-1} proviennent des vibrations d'élongation des liaisons C-O et C-C provenant de l'éthylène glycol adsorbé à la surface des nanoparticules de β -NaGdF₄. La bande d'absorption à 1642 cm^{-1} est attribuée au mode de flexion (déformation angulaire) des molécules d'eau [8].

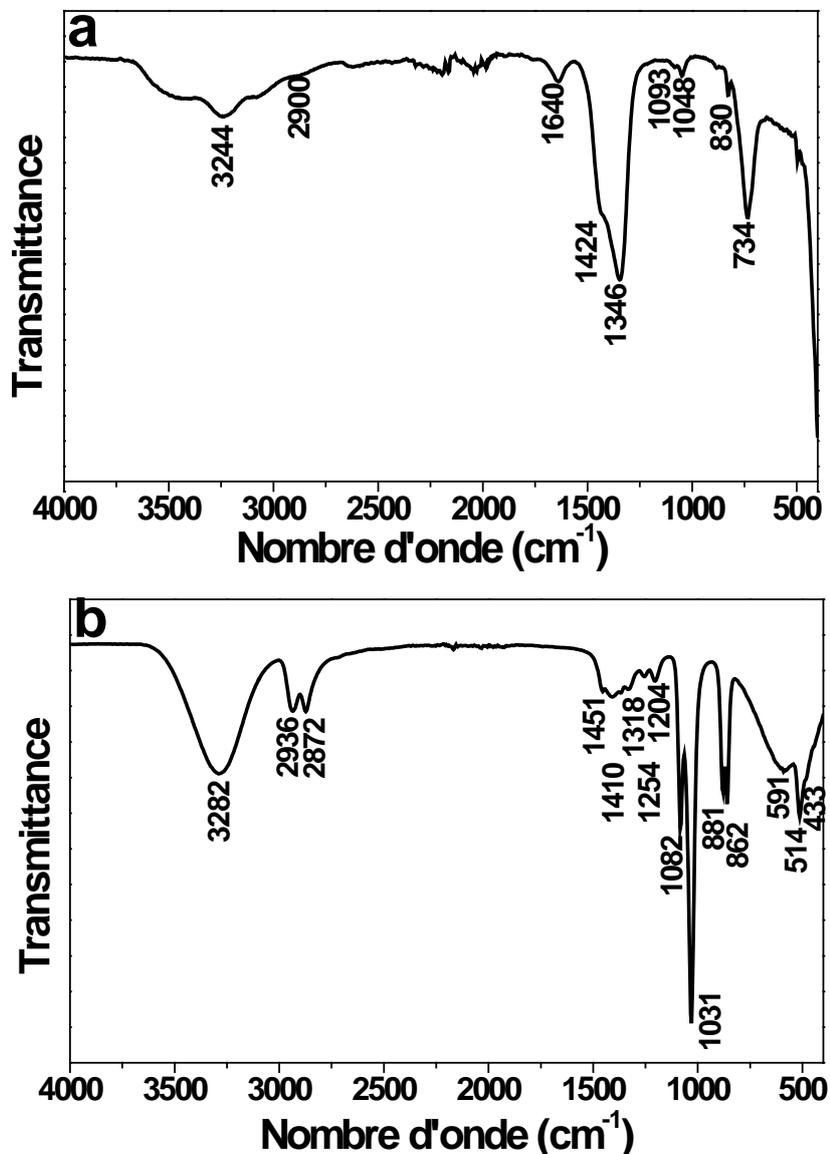


Figure II-9 : Spectres IR (a) des nanoparticules de β -NaGdF₄ et (b) de l'éthylène glycol liquide

III. Synthèse des matrices β -NaGdF₄ dopées Eu³⁺, Pr³⁺.

III.1 Protocole de synthèse

La synthèse des phases dopées β -NaGdF₄:Eu³⁺ et β -NaGdF₄:Pr³⁺ a été réalisée en utilisant le protocole décrit précédemment pour les phases non dopées. Le rapport molaire des nitrates de terres rares (Gd(NO₃)₃.6H₂O/ Eu(NO₃)₃.6H₂O ou Pr(NO₃)₃.6H₂O) est de (100-X)/X où X prend les valeurs (0, 5, 10, 20 ou 30%) pour l'ion Eu³⁺ et (0,1; 0,5 ou 1%) pour l'ion Pr³⁺. Les quantités de matière utilisées sont répertoriées dans le tableau ci-dessous:

Tableau II-2: précurseurs utilisés dans la synthèse des poudres β -NaGdF₄:Eu³⁺ et β -NaGdF₄:Pr³⁺.

β -NaGdF ₄ :Eu ³⁺ (X%)		β -NaGdF ₄ :Pr ³⁺ (X%)	
GdNO ₃ (1-X)%	1éq	GdNO ₃ (1-X)%	1éq
EuNO ₃ (X)%		PrNO ₃ (X)%	
NaNO ₃	2éq	NaNO ₃	2éq
NH ₄ F	6éq	NH ₄ F	6éq

La différence dans les taux de dopage utilisés pour chaque dopant est due au fait bien connu que l'extinction de la luminescence par concentration (effet quenching) pour l'ion Pr³⁺ apparaît à des taux de dopages beaucoup plus bas que dans le cas de l'ion Eu³⁺.

III.2 Caractérisations structurales et morphologiques

a. Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons X ont été menées pour l'ensemble des matrices dopées élaborées. Les diffractogrammes sont présentés sur les [Figures II-10, II-11](#).

Comme montré sur ces figures, aucune phase supplémentaire n'a été observée, ce qui montre que le protocole de synthèse mis en place a permis d'obtenir la phase hexagonale β -NaGdF₄ et ceci pour toutes les concentrations de l'ion terre rare trivalent (Eu³⁺, Pr³⁺) incorporé.

Sur les deux diffractogrammes des [Figures II-10](#) et [II-11](#), on peut observer un léger décalage des pics de diffraction vers les petits angles en fonction de la concentration en élément dopant ([Figures II-10b](#) et [II-11b](#)), signe qui confirme la substitution des ions Gd³⁺ de la matrice β -NaGdF₄ par les ions dopants de rayons ioniques plus grands (Eu³⁺ et Pr³⁺) en coordinence 6 ([Tableau II-3](#)).

Tableau II-3: Rayons ioniques des ions trivalents de terres rares [9]

Ion de terre rare	Gd ³⁺	Eu ³⁺	Pr ³⁺
Rayon ionique (Å)	1,25	1,26	1,32

Pour confirmer le remplacement effectif des ions Gd³⁺ par les ions Eu³⁺ et Pr³⁺ dans les matrices β -NaGdF₄ dopées, nous avons exploité les diffractogrammes présentés ci-dessous pour calculer les paramètres de maille des matrices dopées ([Tableau II-4](#)) en utilisant X'Pert High Score plus Software. Les volumes de maille obtenus ont été représentés sur le graphe de la [Figure II-12](#) en fonction des concentrations en élément dopant. Une croissance linéaire du volume en fonction du taux de dopage

peut être observée, ce qui satisfait la loi de Vegard [10], [11] et indique la substitution des ions Gd^{3+} par Eu^{3+} et Pr^{3+} dans la structure cristalline $\beta-NaGdF_4$

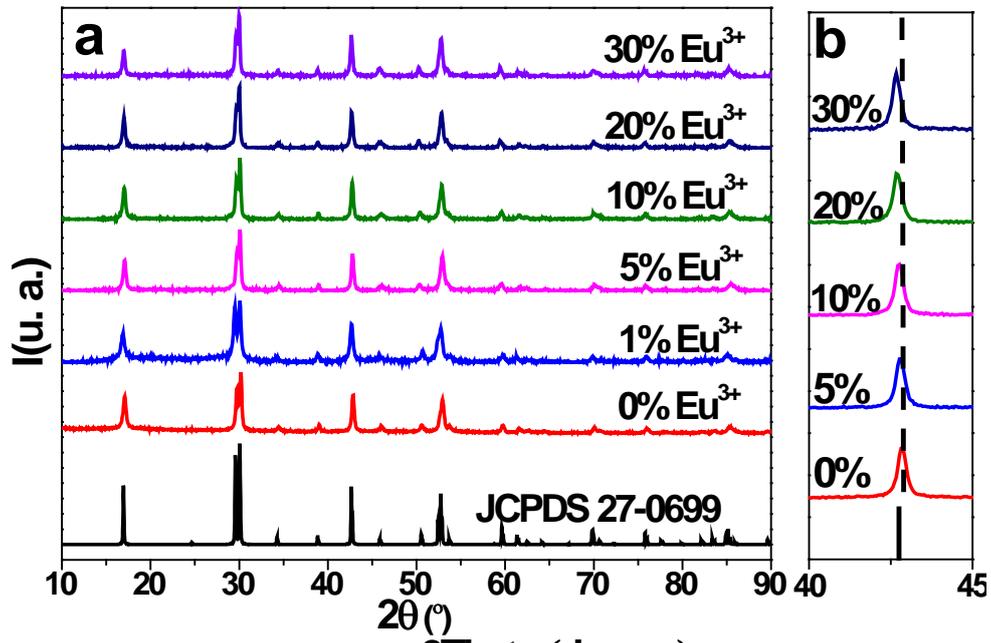


Figure II-10 : Diffractogrammes X (a) et diffractogrammes agrandis (b) de la phase $\beta-NaGdF_4$ en fonction du taux de dopage en ions Eu^{3+}

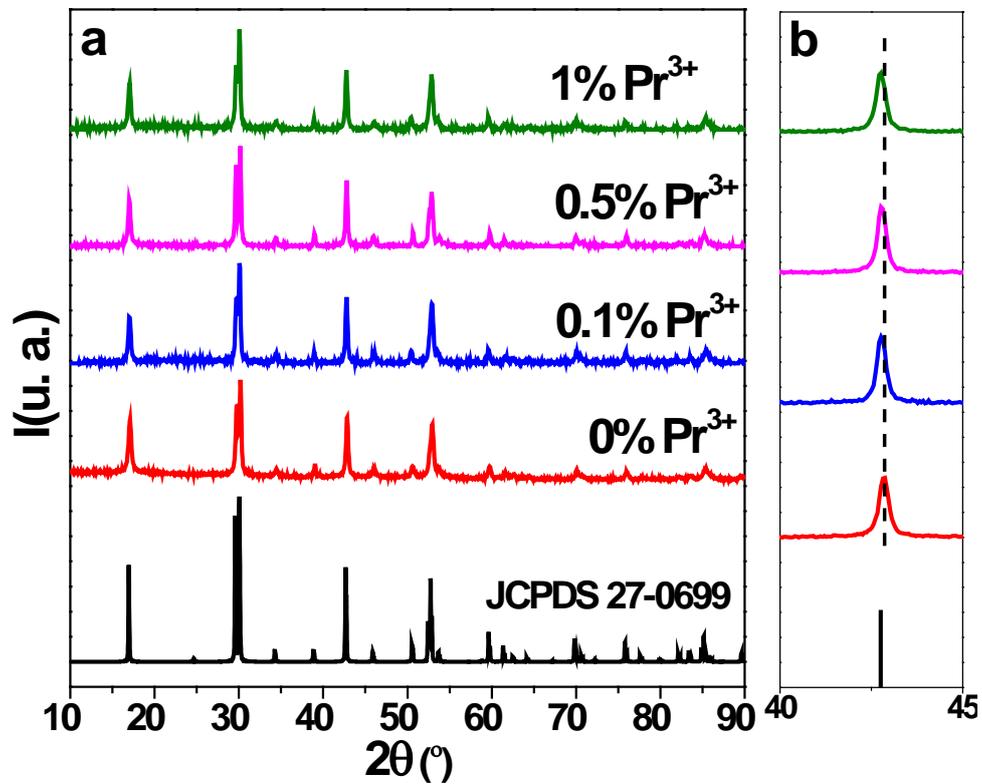
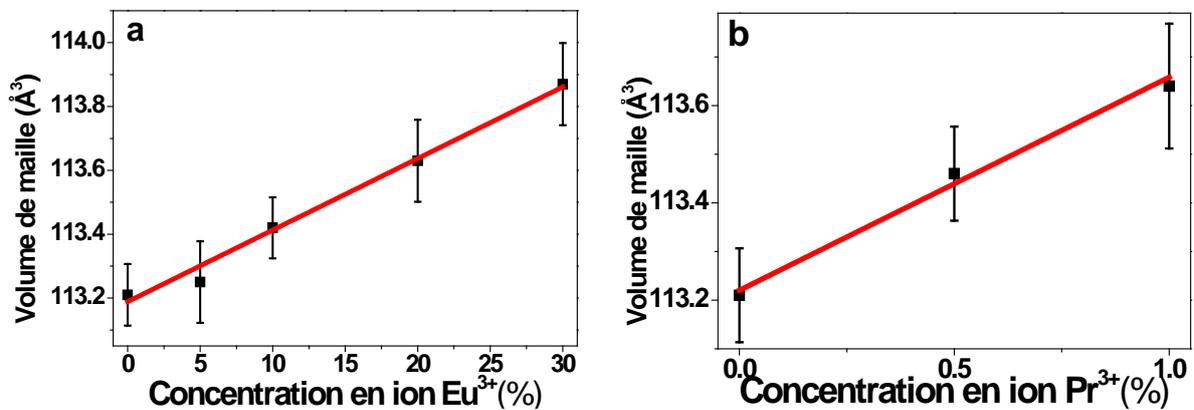


Figure II-11 : Diffractogrammes X (a) et diffractogrammes agrandis (b) de la phase $\beta-NaGdF_4$ en fonction du taux de dopage en ions Pr^{3+}

Tableau II-4: Paramètres de maille des échantillons β -NaGdF₄:Eu³⁺ et β -NaGdF₄:Pr³⁺.

Composé	a, b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
β -NaGdF ₄	6,018(2)	3,609(1)	113,2(1)
β -NaGdF ₄ :Eu ³⁺ (5%)	6,017(2)	6,612(2)	113,2(1)
β -NaGdF ₄ :Eu ³⁺ (10%)	6,018(2)	6,617(2)	113,4(1)
β -NaGdF ₄ :Eu ³⁺ (20%)	6,025(2)	6,610 (2)	113,6(1)
β -NaGdF ₄ :Eu ³⁺ (30%)	6,033(2)	6,610 (2)	113,8(1)
β -NaGdF ₄ :Pr ³⁺ (0.5%)	6,027(2)	3,606(1)	113,4(1)
β -NaGdF ₄ :Pr ³⁺ (1%)	6,020(2)	3,621(2)	113,6(1)


 Figure II-12 : Volumes de la maille de (a) β -NaGdF₄:Eu³⁺ (b) β -NaGdF₄:Pr³⁺ en fonction du taux de dopage en ions de terres rares (%mol).

b. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Grâce aux images MET (Figure II-13), il a été montré que tous les échantillons dopés présentent une forme et une taille de particules similaires à celles des nanoparticules non dopées, et ce, qu'elle que soit la nature des ions dopants et les taux de dopage associés. Selon le diagramme de distribution des tailles, on peut constater une légère augmentation de la taille moyenne des particules dopées. Cette augmentation est due à la différence de rayons ioniques entre celui de l'ion Gd³⁺ et ceux des deux ions dopants Eu³⁺ et Pr³⁺ (Tableau II-3).

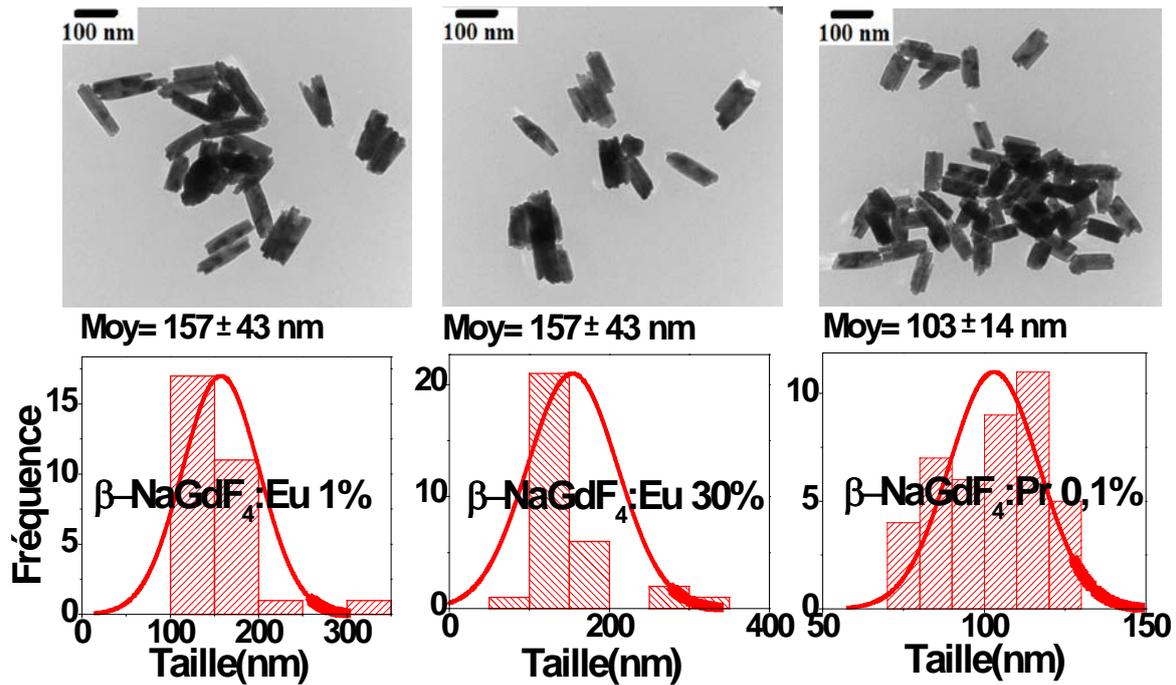


Figure II-13 : Images MET de poudres de β -NaGdF₄:Eu³⁺ et de β -NaGdF₄:Pr³⁺ enregistrées avec un agrandissement de 100000X avec leurs distributions de tailles.

c. Spectroscopie infrarouge

De même que pour les nanoparticules de β -NaGdF₄ non dopées, on retrouve la présence d'éthylène glycol en surface des nanoparticules dopées β -NaGdF₄:Eu³⁺ et β -NaGdF₄:Pr³⁺, comme le montrent les spectres FTIR suivants (Figure II-14)

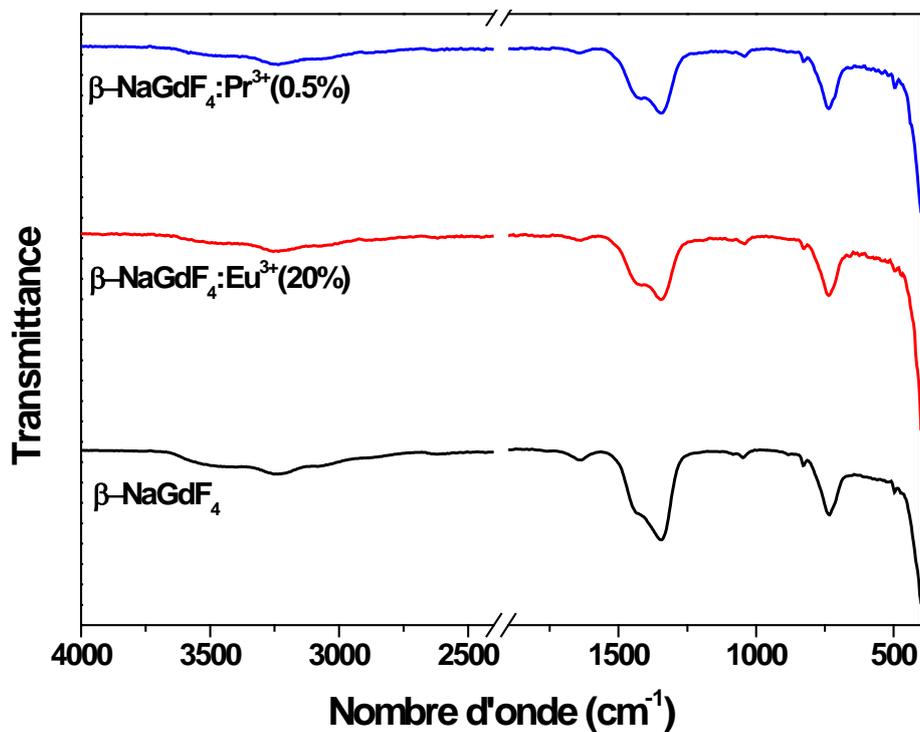


Figure II-14: Spectre IR des composés β -NaGdF₄, β -NaGdF₄:Eu³⁺ et β -NaGdF₄:Pr³⁺

IV. Elaboration de composites de type β -NaGdF₄ dopés (Eu³⁺, Pr³⁺, Yb³⁺/Er³⁺) couplés à des nanoparticules métalliques Ag, Au.

Cette section présente la méthode de synthèse que nous avons choisie pour coupler les nanoparticules β -NaGdF₄: TR³⁺ dont la méthode de synthèse est décrite dans la première section de ce chapitre, avec des nanoparticules métalliques d'or ou d'argent. Nous cherchons par ce couplage l'amélioration des propriétés optiques de ces nanoluminesces et l'exaltation de leurs émissions.

Protocole d'élaboration

Plusieurs travaux ont rapporté que la croissance directe des NPs d'or ou d'argent sur des NPs de β -NaGdF₄ n'a pas pu être mise en œuvre car la nucléation homogène des NPs Au/Ag est favorisée par rapport à la nucléation hétérogène des NPs Au/Ag sur β -NaGdF₄ [12]. Par conséquent, nous avons conçu une méthode simple pour décorer les NPs de β -NaGdF₄: TR³⁺ par des NPs d'Or ou d'Ag. Cette méthode est basée sur les travaux reportés par P. Zhao *et al.* [13] avec une légère modification.

Notre stratégie de synthèse de ces nanocomposites est incrémentale. Elle est réalisée en trois étapes : dans une *première étape*, une coquille de SiO₂ est élaborée à la surface des NPs β -NaGdF₄: TR³⁺. Pour préparer le greffage de nanoparticules métalliques, la surface de la silice est fonctionnalisée par le 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) dans une *seconde étape*. Enfin, les nanoparticules métalliques d'or et d'argent sont greffées sur les nanostructures cœur/coquille de β -NaGdF₄: TR³⁺@SiO₂. Les trois étapes de cette stratégie sont représentées sur la **Figure II-15** et seront décrites en détails dans la section suivante.

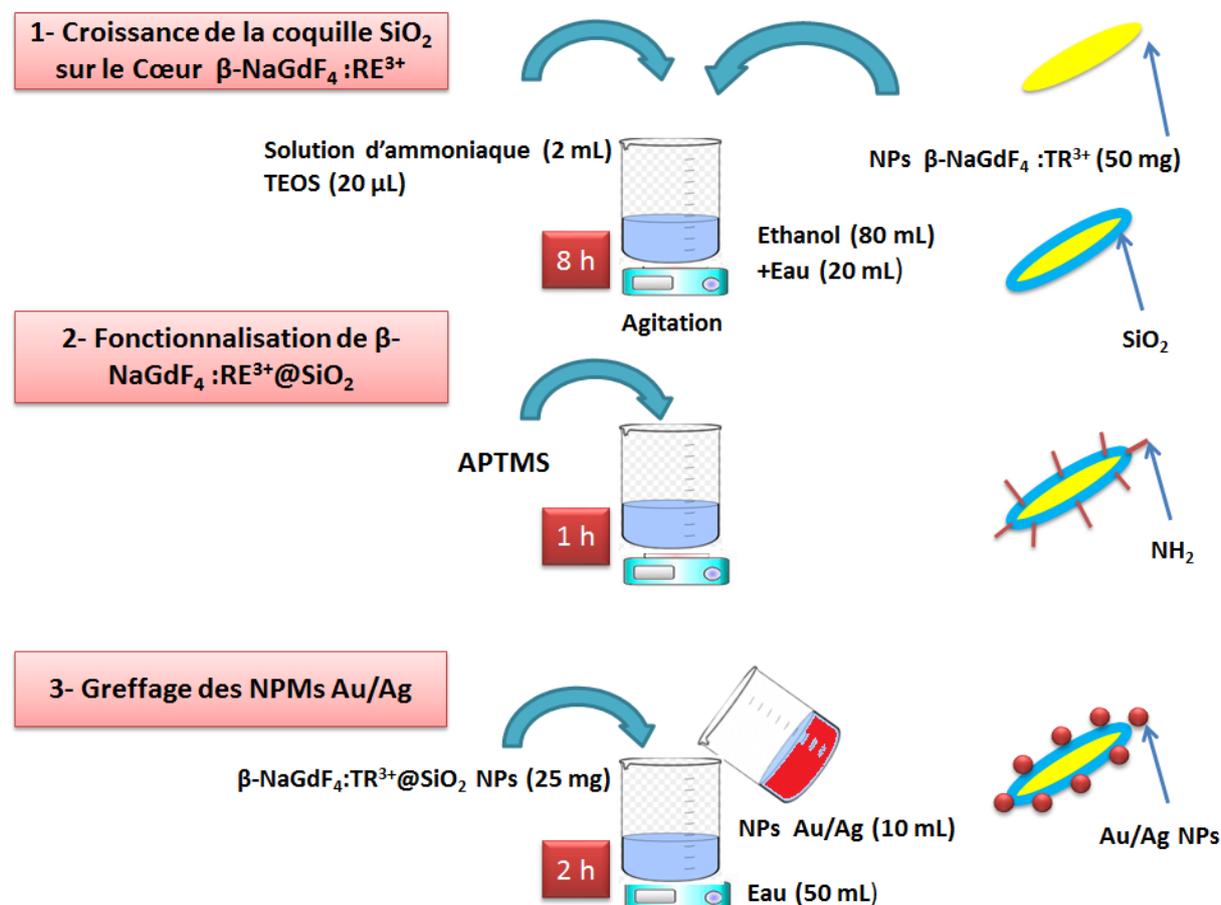


Figure II-15: Illustration schématique du procédé de synthèse de nanocomposites β -NaGdF₄: TR³⁺@SiO₂@Au/Ag

IV.1 Croissance de la coquille SiO₂ sur le cœur β-NaGdF₄:TR³⁺

Un contact direct entre β-NaGdF₄:TR³⁺ et les nanoparticules métalliques (NPMs) pourrait conduire à une extinction complète de la luminescence [14]–[16]. Ainsi, la croissance d’une coquille de SiO₂ sur le cœur β-NaGdF₄:TR³⁺ est une solution proposée dans divers travaux [14], [17]. La synthèse de la coquille de SiO₂ développée dans un premier temps à la surface des NPs β-NaGdF₄:TR³⁺ est basée sur la méthode de Stöber [18], [19] qui peut être décrite comme suit:

A température ambiante, 50 mg de NPs de β-NaGdF₄:TR³⁺ sont dispersés dans un mélange d’éthanol absolu (80 mL) et d’eau ultra pure (20 mL). Le mélange est sonifié pendant 30 min à température ambiante. Une solution de 2 mL d’ammoniaque à 28% massique est ensuite ajoutée au mélange sous agitation, suivie par l’addition goutte à goutte de 20 μL d’orthosilicate de tétraéthyle (TEOS). La réaction se déroule pendant 8h sous agitation continue.

Dans cette étape, la nucléation de la silice seule doit être évitée au profit de sa croissance sur les germes que représentent les nanoparticules β-NaGdF₄:TR³⁺. Ainsi, la cinétique d’hydrolyse du TEOS doit être suffisamment lente et les concentrations en eau et en ammoniaque doivent être limitées car ces deux produits jouent respectivement le rôle de réactif et de catalyseur de la réaction. Une concentration suffisante en germes β-NaGdF₄:TR³⁺ est nécessaire pour avoir suffisamment de surface accessible pour la croissance. En revanche, cette concentration ne doit pas non plus être trop importante afin d’éviter la coalescence des coquilles de silice entre elles. Enfin, l’ammoniaque permet aussi la stabilisation des particules et participe donc à la limitation de cette coalescence.

L’épaisseur de la coquille de silice ainsi créée peut être contrôlée par la concentration en TEOS et le temps de synthèse. Cette propriété fait de ce protocole une excellente méthode pour étudier l’influence de la distance entre le nanoluminophore et la NPM sur les propriétés optiques du système. Nous signalons cependant que dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé les paramètres de réaction optimisés par P. Zhao *et al.* [13] pour avoir une épaisseur de coquille de l’ordre de 15 nm.

IV.2 Fonctionnalisation

Après 8h de réaction sous agitation continue, une quantité de 200 μL de APTMS a été ajoutée au milieu réactionnel qui reste alors sous agitation pendant 1 h supplémentaire. Enfin, les particules obtenues ont été centrifugées, lavées plusieurs fois avec de l’éthanol et de l’eau distillée puis séchées à 80°C pour une utilisation ultérieure.

Nous cherchons dans cette étape à fonctionnaliser la surface de silice par des groupements amine qui se trouvent dans le précurseur APTMS. Une telle coquille permettra directement le greffage des NPM d’or et d’argent sur la surface de la nanostructure β-NaGdF₄:TR³⁺@SiO₂ obtenue.

Avant de passer à la troisième étape (greffage des nanoparticules métalliques), les nanoparticules issues de ces deux étapes ont fait l’objet d’une étude structurale et morphologique pour confirmer la croissance d’une coquille de silice sur la surface des NPs β-NaGdF₄:TR³⁺.

a. Spectroscopie infrarouge

Le spectre (a) de la **Figure II-16**, représente le spectre FTIR des NPs β-NaGdF₄:TR³⁺ avant croissance de la coquille de silice. Comme évoqué précédemment (**Figure II-9**), ce spectre met en évidence la présence de l’éthylène glycol sur la surface de NPs β-NaGdF₄:TR³⁺ [5], [6]. Son interprétation et sa comparaison avec le spectre de l’éthylène glycol ont été réalisés dans la première partie de ce chapitre dans le paragraphe **II.3** ('Caractérisation des poudres').

Le spectre (b) représente le spectre FTIR de l’une des nanostructures cœur/coquille β-NaGdF₄:TR³⁺@SiO₂ obtenues. Comme on peut le constater, un doublet de bande intense apparaît vers 1090 cm⁻¹. Ce doublet est attribué aux modes de vibration de flexion symétriques et asymétriques les

plus représentatifs des liaisons Si-O et Si-O-Si [14], [18], [20]. Cette observation confirme que les NPs de β -NaGdF₄:TR³⁺ ont été recouvertes avec succès par une couche de silice.

Nous observons aussi deux bandes situées à 2925 cm⁻¹ et à 2857 cm⁻¹ correspondant respectivement aux vibrations d'élongations asymétriques et symétriques du groupe méthylène de l'APTMS. Les bandes apparaissant à 3415 et 1613 cm⁻¹ proviennent respectivement des vibrations d'élongation et de flexion du groupe amine [13]. Tous ces constats prouvent que la surface de la coquille de silice est bien fonctionnalisée par des groupements amine NH₂.

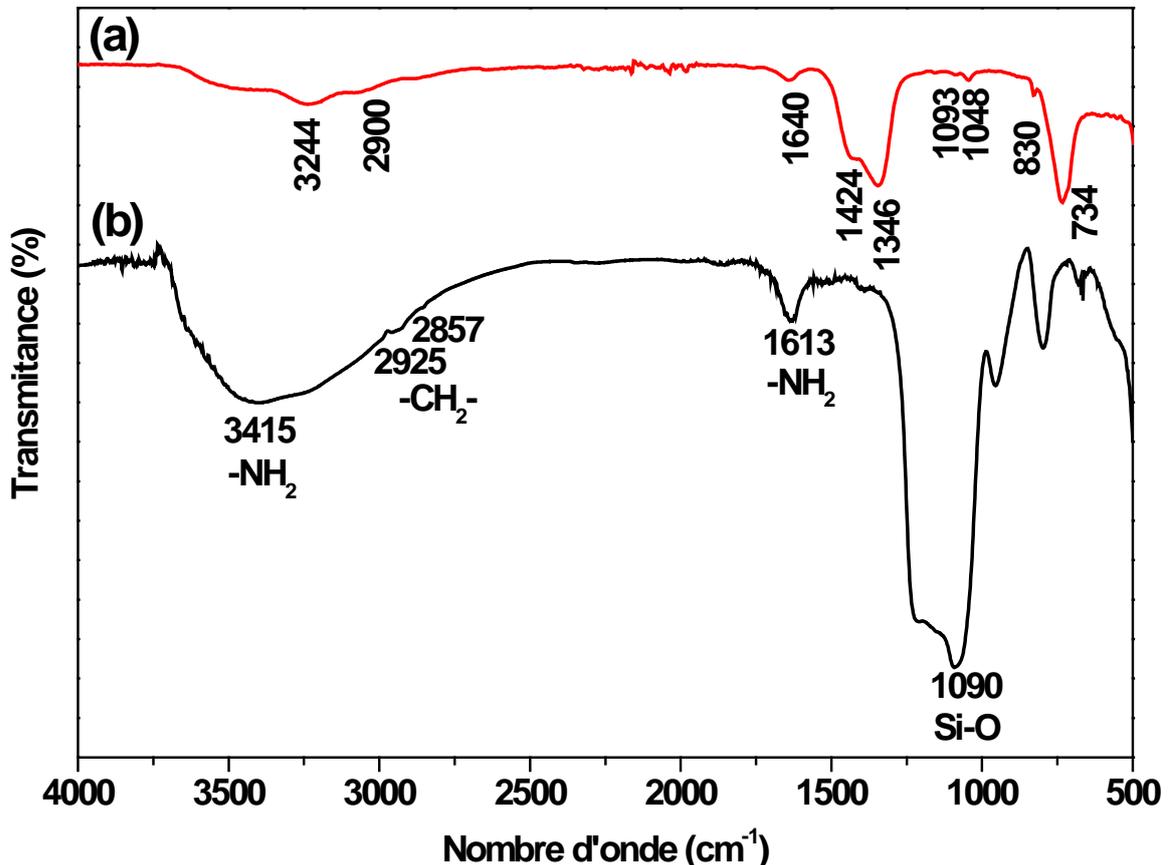


Figure II-16: Spectres IR de (a) β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺(b) β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺@SiO₂

b. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Afin de confirmer le recouvrement des NPs β -NaGdF₄:TR³⁺ par la silice, les échantillons obtenus ont été analysés par microscopie électronique à transmission (MET). Quelques images MET enregistrées sont regroupées dans la Figure II-17. Comme on peut le voir sur tous ces clichés et pour tous les échantillons β -NaGdF₄:TR³⁺, une coquille de silice recouvre de manière homogène toute la surface de chaque nanobâtonnet. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de 10 à 15 nm. Les images montrent aussi l'absence de nucléation de nanoparticules de silice libres dans tous les échantillons analysés.

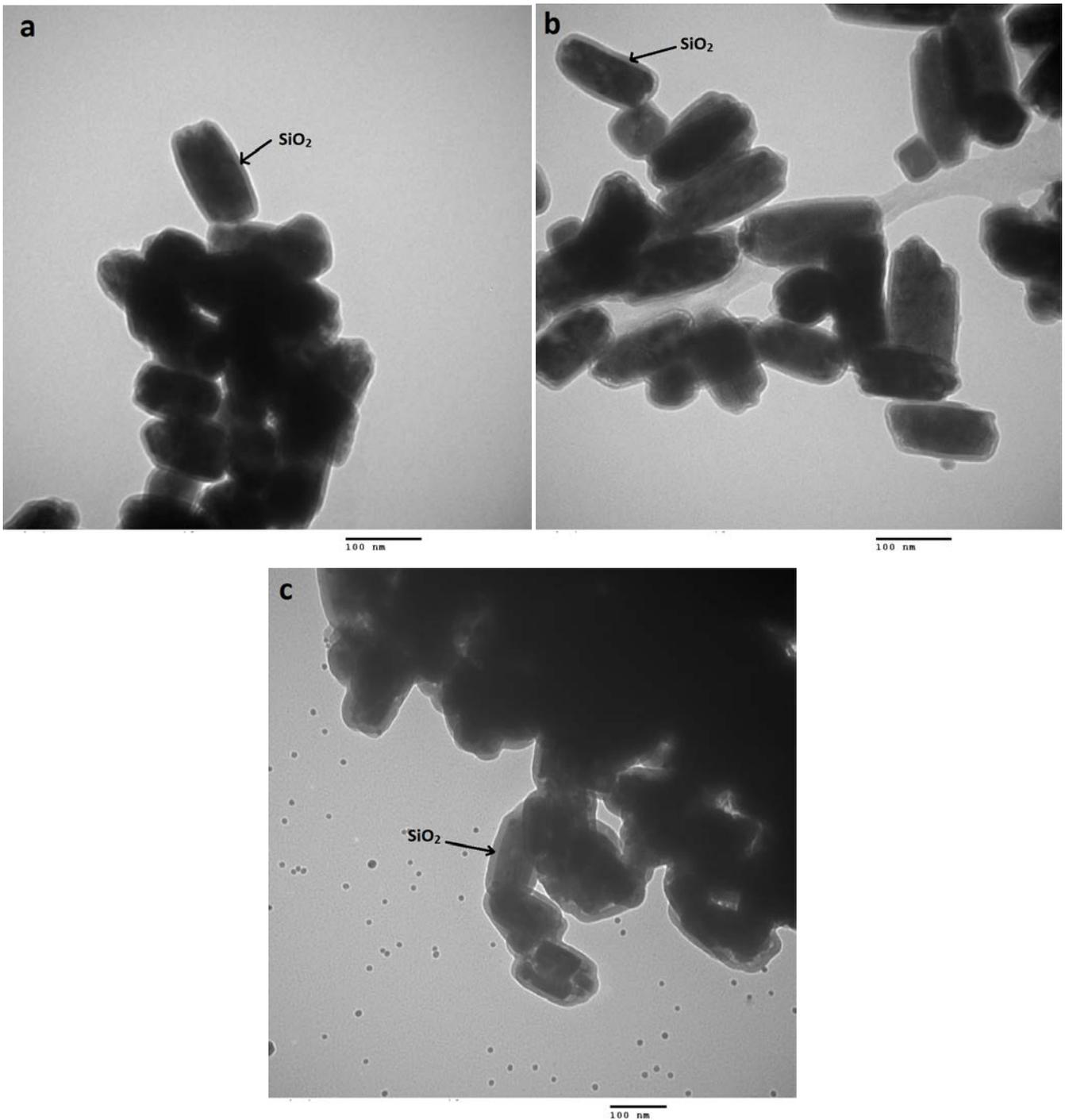


Figure II-17: Images MET des échantillons (a) β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺@SiO₂ (b) β -NaGdF₄:Eu³⁺@SiO₂ (c) β -NaGdF₄:Yb³⁺/Pr³⁺@SiO₂.

c. Diffraction des rayons X

Comme on peut le constater sur l'exemple du diffractogramme (b) de la [Figure II-18](#), l'analyse par diffraction X confirme aussi la croissance d'une coquille de silice sur la surface des NPs de NaGdF₄:TR³⁺. En effet, comparés au diffractogramme (a) de l'échantillon β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺, le diffractogramme des échantillons β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺@SiO₂ présente un épaulement dans la zone [$2\theta = 18$ à 28°] caractéristique de la présence de SiO₂ amorphe [13].

Il est important de noter que ce comportement a été observé pour tous les échantillons préparés : $\beta\text{-NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{SiO}_2$, $\beta\text{-NaGdF}_4: \text{Eu}^{3+}@ \text{SiO}_2$, $\beta\text{-NaGdF}_4: \text{Pr}^{3+}@ \text{SiO}_2$

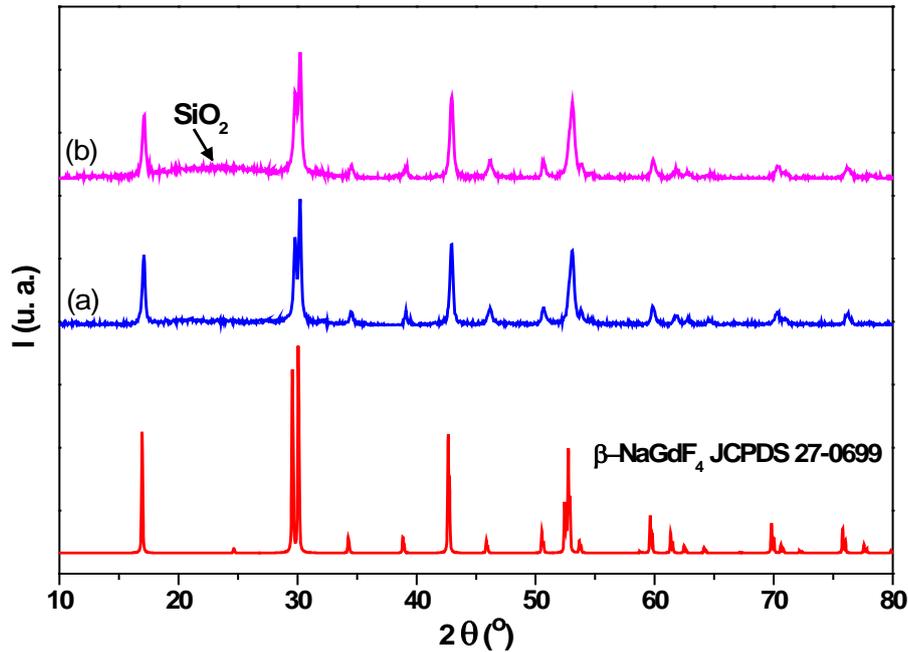


Figure II-18: Diffractogrammes X des échantillons (a) $\beta\text{-NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, (b) $\beta\text{-NaGdF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{SiO}_2$

IV.3 Greffage des nanoparticules métalliques Au/Ag

a. Nanoparticules métalliques utilisées

Dans cette étude, trois types de nanoparticules métalliques ont été utilisées:

(i) des nanoparticules d'or sphériques de taille autour de 10 nm ont été fournies par nos partenaires du laboratoire PhLAM de Lille. Elles proviennent de la société NANO-H de Lyon (<http://www.nano-h.com/>). Elles ont été réalisées par la réduction de l'acide chloraurique HAuCl_4 dans l'eau grâce au citrate de sodium [21]. C'est la même méthode utilisée pour la préparation des NPs d'or obtenues par P. Zhao *et al.* [13].

Avant de les utiliser, nous avons caractérisé ces particules par diffraction des rayons X et par FTIR. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure II-19.

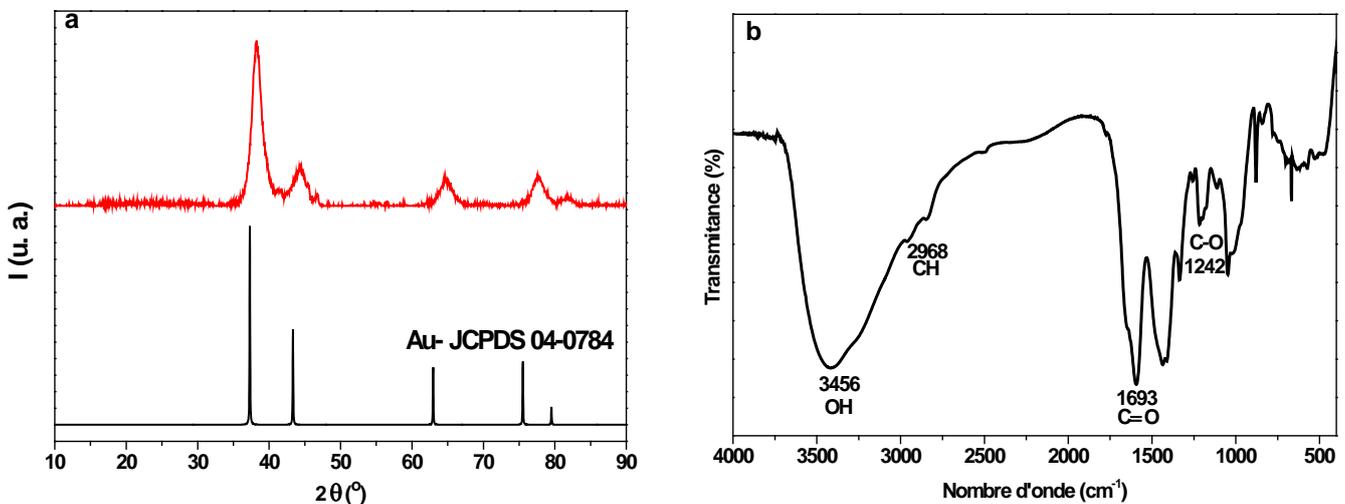


Figure II-19: Diffractogrammes X (a) et spectre IR (b) des nanoparticules d'or

Comparé aux références [JCPDS 04-0784], les nanoparticules d'or cristallisent dans la phase cubique comme montré sur la **Figure II-19(a)**.

Le spectre FTIR des nanoparticules d'or présenté à la **Figure II-19(b)** est similaire au spectre FTIR du citrate reporté par S. Faham *et al.* [22]. Les bandes C-O, C=O et OH à 1242, 1593 et à 3456 cm^{-1} respectivement, caractéristiques du citrate, confirment sa présence à la surface des nanoparticules d'or.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous avons mentionné que les NPs d'or de taille supérieure à 50 nm sont préférables pour exalter la fluorescence des ions de terres rares à cause de leur forte section efficace de diffusion.

(i) à cause de l'indisponibilité de NPs, d'Or spécifiques, nous avons été obligés de travailler avec des NPs d'or de taille plus petite. Nous verrons en effet par la suite que les particules fournies ici ont une forme sphérique et une taille d'environ 10 nm, comme observé sur les images MET **(a,b)** de la **Figure II-24**

(ii) des nanocubes d'argent commerciaux (notés Ag-NCs), d'environ 65 nm de côté, provenant de nanoComposix (<https://nanocomposix.com/>).

(iii) des nanoparticules d'argent sphériques (notées Ag-NSs) que nous avons synthétisées et dont la taille est d'environ 100 nm. Pour avoir ces nanoparticules d'argent de taille un peu plus grande, nous avons suivi un protocole basé sur la méthode de Turkevich [23] où les particules sont produites par la réduction du nitrate d'argent dans l'eau grâce au citrate de sodium. Le protocole expérimental de cette synthèse est réalisé comme suit :

18 mg de nitrate d'argent sont tout d'abord dissous dans 100 ml d'eau distillée puis chauffés à 100°C. Une fois la température de consigne atteinte, 2 mL de solution aqueuse contenant 20 mg de citrate de sodium sont préparés puis ajoutés au milieu réactionnel en une seule fois. La solution jaunit puis fonce avant de devenir diffusante et de couleur grisâtre. 30 min après l'ajout du citrate, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante. La solution est centrifugée puis les particules obtenues sont redispersées dans de l'eau ultra pure. Les particules d'argent ainsi obtenues sont analysées par diffraction des rayons X et par MET, les résultats sont présentés sur la **Figure II-20**:

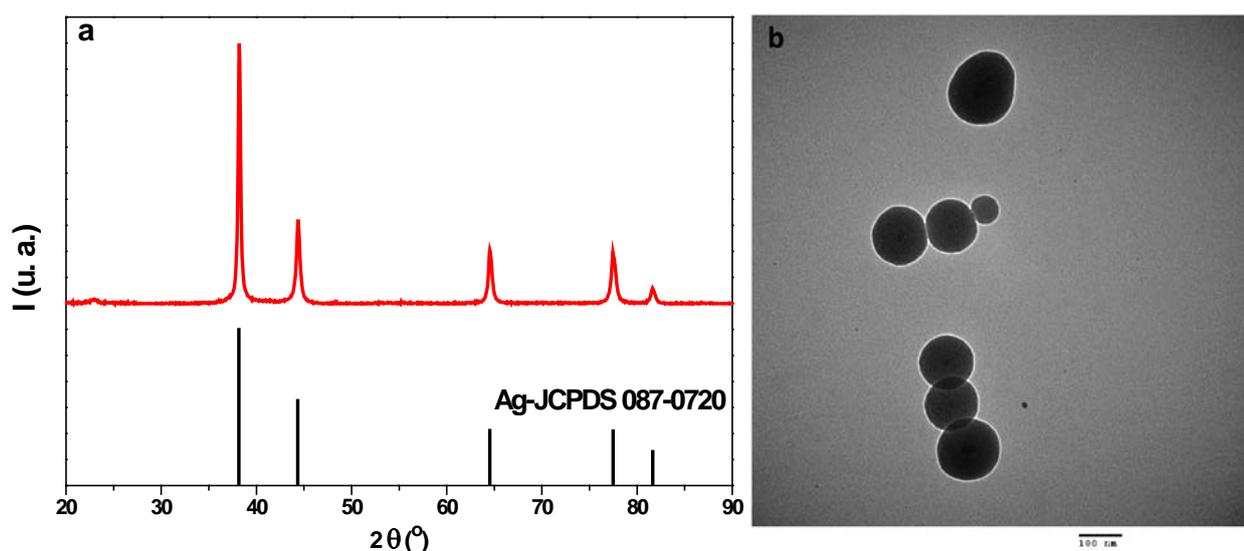


Figure II-20: Diffractogrammes X (a) et image MET (b) des nanoparticules d'Argent

Selon le diffractogramme de référence [JCPDS 087-0720], Les nanoparticules d'argent synthétisées cristallisent dans la phase cubique comme le montre le diffractogramme (a) de la Figure II-20. L'analyse par MET montre que ces nanoparticules sont sphériques. Elles ont une distribution de taille entre 60 et 130 nm avec une taille moyenne de 100 nm (Figure II-20 (b)).

b. Protocole de greffage

Les nanoparticules métalliques d'or et d'argent ont été greffées en les mettant simplement en présence de nanocomposites $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:TR}^{3+}\text{@SiO}_2$.

25 mg de NPs $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:TR}^{3+}\text{@SiO}_2$ ont été dispersés dans 50 ml d'eau distillée et soniqués pendant 30 min. 10 mL de suspension de nanoparticules d'or ou d'argent avec une concentration de 0,5 g/L ont ensuite été ajoutés sous une agitation vigoureuse. Grâce aux groupements amines, les NPM vont se fixer sur la surface des NPs $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:TR}^{3+}\text{@SiO}_2$. Après 2h de réaction, les composites obtenus ont été centrifugés, lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol puis séchés à 80°C pendant une nuit.

c. Caractérisation

Pour confirmer le greffage de nanoparticules d'or ou d'argent et la formation de nanostructures $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:TR}^{3+}\text{@SiO}_2\text{@Au/Ag}$, nous avons analysé les échantillons obtenus par diffraction des rayons X et par MET. Les diffractogrammes X de quelques échantillons sont représentés sur les Figures II-21, II-22, II-23:

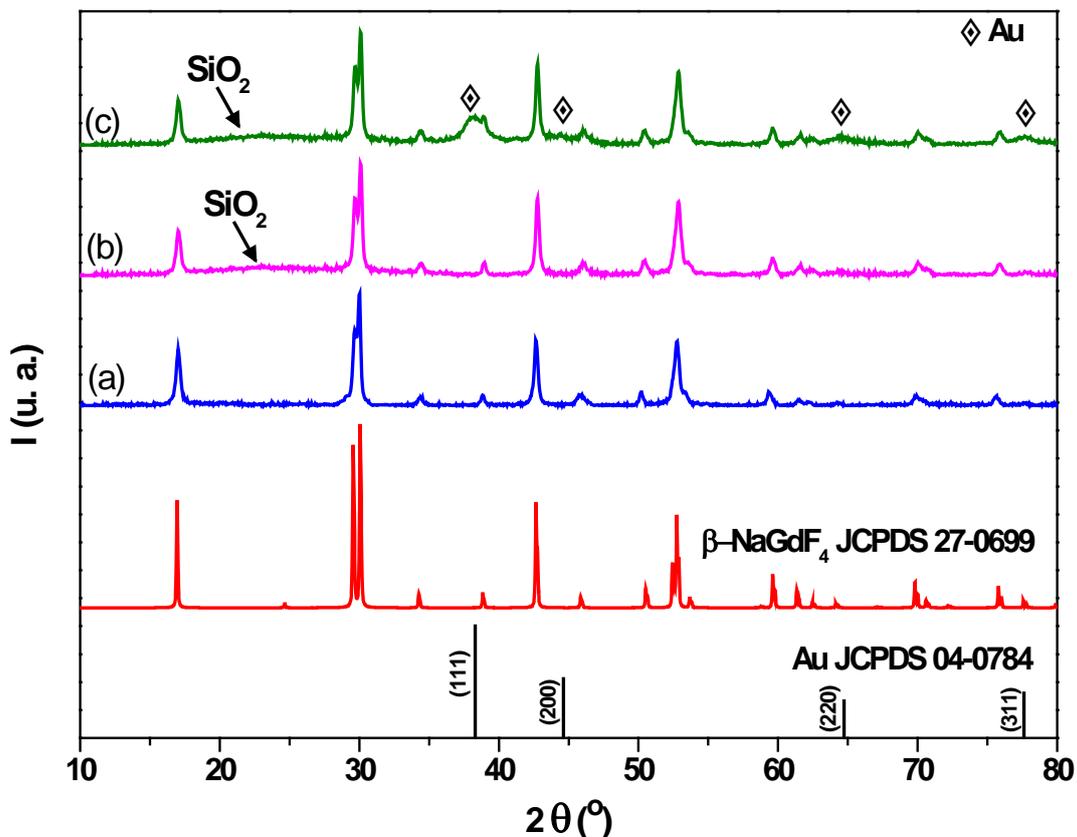


Figure II-21: Diffractogrammes X des échantillons (a) $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, (b) $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}\text{@SiO}_2$, (c) $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}\text{@SiO}_2\text{@Au}$

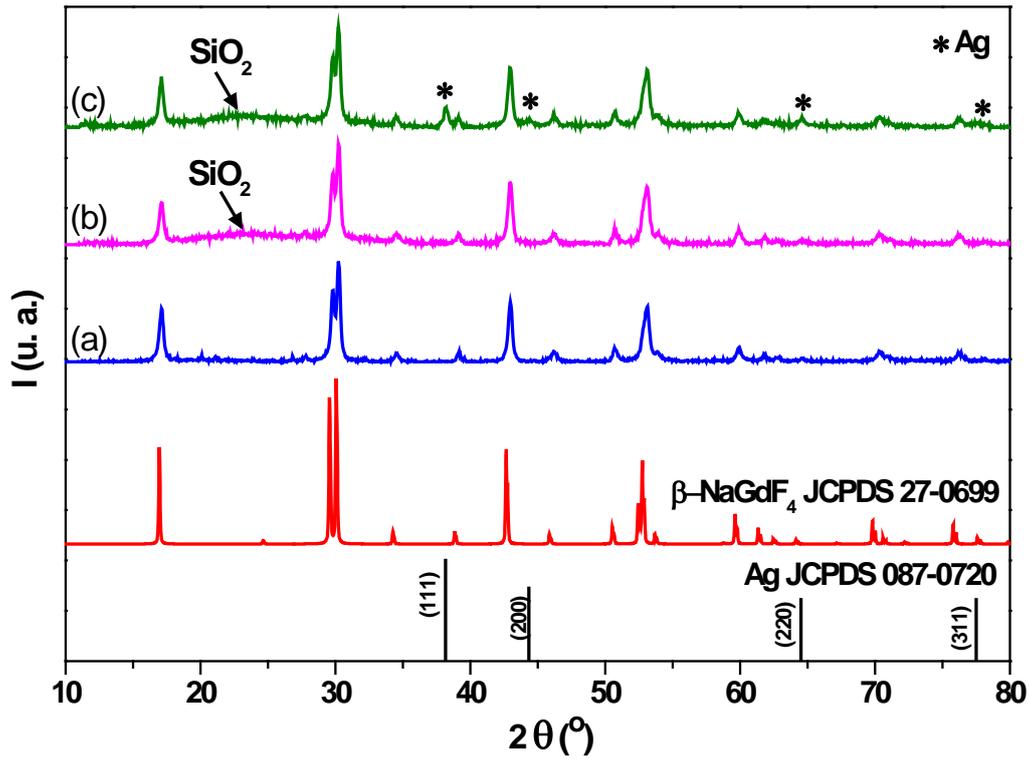


Figure II-22: Diffractogrammes X des échantillons (a) β -NaGdF₄: Yb³⁺/Er³⁺, (b) β -NaGdF₄: Yb³⁺/Er³⁺@ SiO₂, (c) β -NaGdF₄: Yb³⁺/Er³⁺@ SiO₂@Ag-NCs

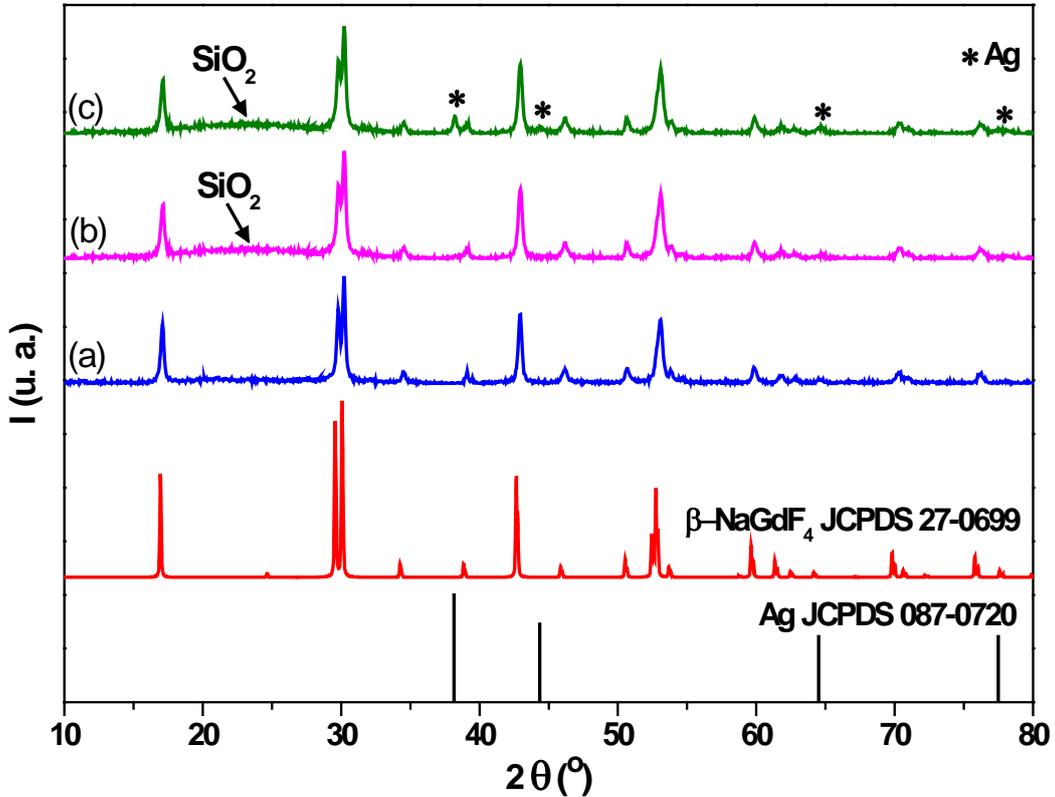


Figure II-23: Diffractogrammes X des échantillons (a) β -NaGdF₄: Yb³⁺/Er³⁺, (b) β -NaGdF₄: Yb³⁺/Er³⁺@ SiO₂, (c) β -NaGdF₄: Yb³⁺/Er³⁺@ SiO₂@Ag-NSs

Pour chaque échantillon, nous avons représenté trois diffractogrammes : les figures indicées (a) représentent les diffractogrammes réalisés sur les poudres β -NaGdF₄:TR³⁺ pures, (b) ceux réalisés après la croissance de la couche SiO₂ et (c) après le greffage des NPM. Comme on peut le constater sur le diffractogramme (c) et pour tous les échantillons analysés, on retrouve les pics caractéristiques de la phase hexagonale β -NaGdF₄ et un épaulement dans la zone ($2\theta = 18$ à 28°) attribué à la formation de la couche SiO₂ ainsi que quatre pics supplémentaires qui sont attribués à la phase cubique de l'or ou de l'argent comme mis en évidence par les diffractogrammes de références [JCPDS 04-0784] et [JCPDS 087-0720] respectivement.

L'analyse DRX réalisée sur les échantillons obtenus nous a permis de confirmer la présence des NPMs mais ne confirme pas l'attachement de ces nanoparticules à la surface des nanocomposites β -NaGdF₄:TR³⁺@SiO₂. L'analyse MET de ces échantillons, dont les clichés obtenus sont présentés dans la [Figure II-24](#) a permis de confirmer ce greffage.

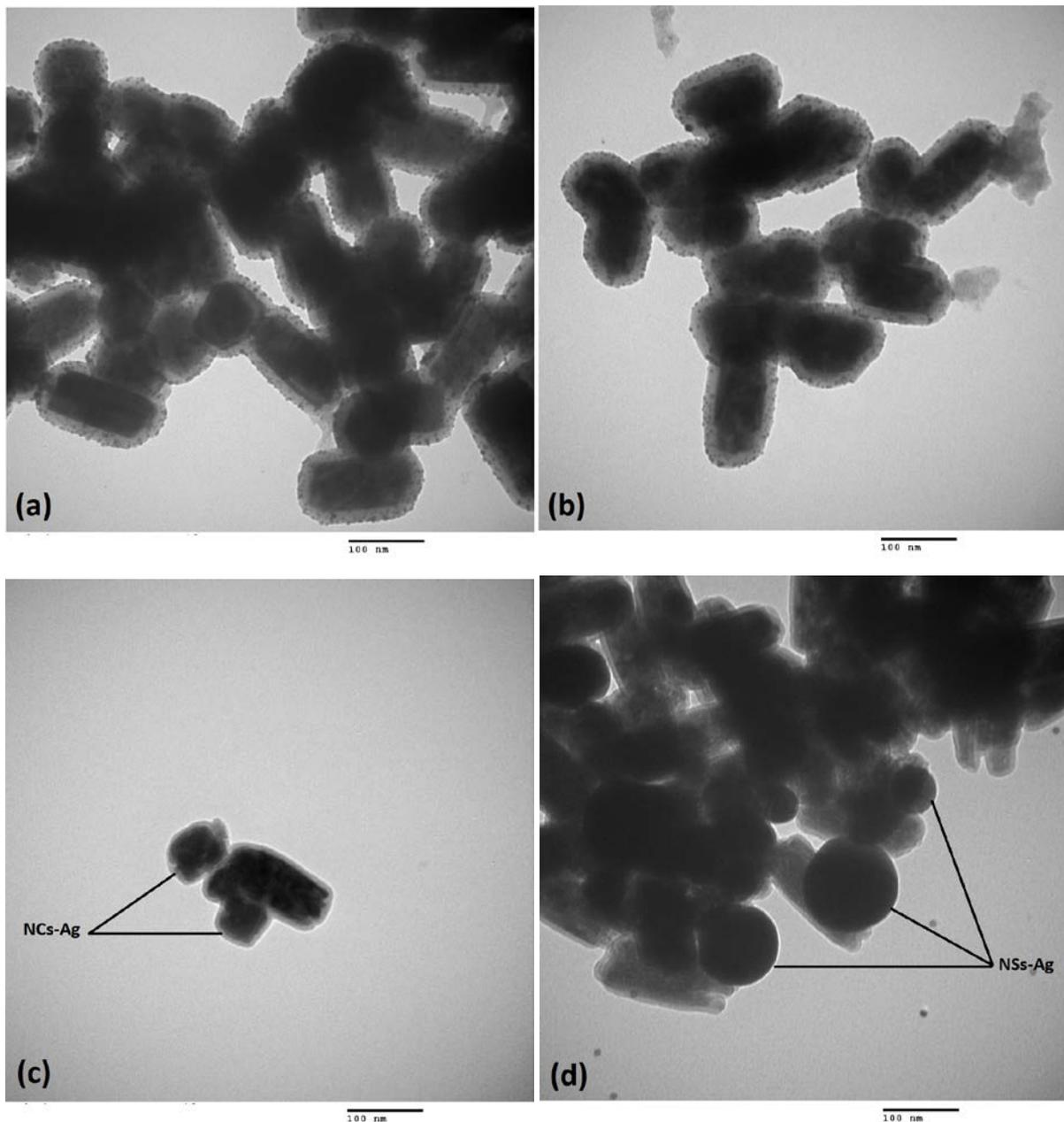


Figure II-24: Images MET des échantillons (a) β -NaGdF₄: Yb³⁺/Er³⁺@ SiO₂@Au, (b) β -NaGdF₄:Eu³⁺@ SiO₂@Au, (c) β -NaGdF₄: Yb³⁺/Er³⁺@ SiO₂@Ag-NCS, (d) β -NaGdF₄: Yb³⁺/Er³⁺@ SiO₂@Ag-NSs

Pour les échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:TR}^{3+}\text{@SiO}_2\text{@Au}$, les images MET (a, b) montrent que la grande majorité des nanoparticules d'or sont greffées. En effet, la surface de la coquille de silice est recouverte par ces NPs et nous ne trouvons pas de NPM d'or libres. Nous observons la même chose pour les deux types de nanoparticules d'argent (Figure II-24 (c) et (d)). Nous soulignons cependant qu'à cause de la grande taille des NPs utilisées, le nombre de nanoparticules d'argent greffées est plus faible comparativement au cas de l'or.

V. Conclusion

Le deuxième chapitre de ce manuscrit a été consacré à la description des protocoles de synthèse utilisés pour l'élaboration des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4$ dopées par des ions de terres rares et pour le couplage de nanoparticules métalliques d'or ou d'argent avec ces matrices.

Dans la première partie, nous avons optimisé un protocole de synthèse par coprécipitation utilisé pour la synthèse de matrices $\beta\text{-NaBiF}_4$ avant de le transposer à l'élaboration des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4$. L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis d'optimiser les paramètres de réaction en ajustant la durée et la température à 1h et 150 °C respectivement afin d'obtenir la phase hexagonale $\beta\text{-NaGdF}_4$. Les matrices ainsi réalisées ont ensuite été caractérisées par microscopie électronique à transmission ainsi que par spectroscopie infrarouge. Les résultats de ces analyses montrent une bonne cristallisation des produits finaux et les nanoparticules obtenues ont une forme de nanobâtonnets dont les longueurs et largeurs moyennes sont de 140 nm et 60 nm respectivement.

Après l'optimisation de tous les paramètres de réaction (durée et température de la réaction, concentrations des réactifs), le protocole retenu a été utilisé pour synthétiser des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4$ dopées et codopées par des ions de terres rares telles que Eu^{3+} , Pr^{3+} et $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Grâce aux caractérisations structurales et morphologiques, nous avons montré que le dopage n'a aucune influence sur la forme, la taille et la cristallinité des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4$.

La deuxième partie de ce chapitre a été dédiée au couplage des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4$ dopées terres rares avec des nanoparticules métalliques. Pour associer les deux particules dans un seul système, nous avons adopté une stratégie incrémentale simple réalisée en trois étapes. Après la synthèse des nanoparticules $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:TR}^{3+}$, elles sont recouvertes par une couche de silice de 10 nm pour éviter le contact direct avec les nanoparticules métalliques qui serait néfaste aux propriétés optiques du composite. La surface de la silice est ensuite fonctionnalisée par des groupements amine pour greffer les nanoparticules d'or ou d'argent dans une dernière étape. La caractérisation des produits finaux montre une croissance homogène de la couche de silice (épaisseur 10 à 15 nm) sur les nanoparticules de $\beta\text{-NaGdF}_4\text{:TR}^{3+}$ et un greffage réussi des nanoparticules métalliques d'or ou d'argent.

Références chapitre II :

- [1] S. V. Kuznetsov *et al.*, « Phase formation in $\text{LaF}_3\text{-NaGdF}_4$, $\text{NaGdF}_4\text{-NaLuF}_4$, and $\text{NaLuF}_4\text{-NaYF}_4$ systems: Synthesis of powders by co-precipitation from aqueous solutions », *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 161, p. 95-101, mai 2014, doi: 10.1016/j.jfluchem.2014.02.011.
- [2] G. Tessitore, A.-V. Mudring, et K. W. Krämer, « Room temperature synthesis of $\beta\text{-NaGdF}_4$: RE^{3+} (RE= Eu, Er) nanocrystallites and their luminescence », *Journal of Luminescence*, vol. 189, p. 91-98, sept. 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.03.021.
- [3] P. Lei *et al.*, « Ultrafast Synthesis of Novel Hexagonal Phase NaBiF_4 Upconversion Nanoparticles at Room Temperature », *Advanced Materials*, vol. 29, n° 22, p. 1700505, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201700505>.
- [4] Y. Cheroura *et al.*, « Judd-Ofelt and quantum cutting analysis of Eu^{3+} or Pr^{3+} doped $\beta\text{-NaGdF}_4$ nanorods obtained by rapid coprecipitation method », *Materials Research Bulletin*, vol. 125, p. 110809, mai 2020, doi: 10.1016/j.materresbull.2020.110809.
- [5] P. Buckley et P. A. Giguère, « Infrared studies on rotational isomerism. I. Ethylene glycol », *Canadian Journal of Chemistry*, févr. 2011, doi: 10.1139/v67-070.
- [6] T. T. Nguyen, M. Raupach, et L. J. Janik, « Fourier-Transform Infrared Study of Ethylene Glycol Monoethyl Ether Adsorbed on Montmorillonite: Implications for Surface Area Measurements of Clays », *Clays Clay Miner.*, vol. 35, n° 1, p. 60-67, févr. 1987, doi: 10.1346/CCMN.1987.0350108.
- [7] X. Jiang, Y. Wang, T. Herricks, et Y. Xia, « Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, n° 4, p. 695-703, 2004, doi: 10.1039/B313938G.
- [8] Q. Zhao *et al.*, « $\beta\text{-NaGdF}_4$ nanotubes: one-pot synthesis and luminescence properties », *Dalton Trans.*, vol. 44, n° 8, p. 3745-3752, févr. 2015, doi: 10.1039/C4DT03619K.
- [9] Y. Q. Jia, « Crystal radii and effective ionic radii of the rare earth ions », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 95, n° 1, p. 184-187, nov. 1991, doi: 10.1016/0022-4596(91)90388-X.
- [10] L. Vegard, « Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome », *Zeitschrift für Physik*, vol. 5, n° 1, p. 17-26, 1921.
- [11] A. I. Becerro *et al.*, « Ligand-Free Synthesis of Tunable Size Ln:BaGdF_5 (Ln = Eu^{3+} and Nd^{3+}) Nanoparticles: Luminescence, Magnetic Properties, and Biocompatibility », *Langmuir*, vol. 32, n° 2, p. 411-420, janv. 2016, doi: 10.1021/acs.langmuir.5b03837.
- [12] S. Liu, G. Chen, T. Y. Ohulchanskyy, M. T. Swihart, et P. N. Prasad, « Facile Synthesis and Potential Bioimaging Applications of Hybrid Upconverting and Plasmonic $\text{NaGdF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}/\text{Silica}/\text{Gold}$ Nanoparticles », *Theranostics*, vol. 3, n° 4, p. 275-281, mars 2013, doi: 10.7150/thno.4983.
- [13] P. Zhao, Y. Zhu, X. Yang, X. Jiang, J. Shen, et C. Li, « Plasmon-enhanced efficient dye-sensitized solar cells using core-shell-structured $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er@SiO}_2\text{@Au}$ nanocomposites », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 39, p. 16523-16530, sept. 2014, doi: 10.1039/C4TA02230K.
- [14] A. A. Ansari, R. Yadav, et S. B. Rai, « A facile synthesis approach and impact of shell formation on morphological structure and luminescent properties of aqueous dispersible $\text{NaGdF}_4\text{:Yb/Er}$ upconversion nanorods », *J Nanopart Res*, vol. 18, n° 12, p. 370, déc. 2016, doi: 10.1007/s11051-016-3622-8.
- [15] Y. Ding, X. Zhang, H. Gao, S. Xu, C. Wei, et Y. Zhao, « Plasmonic enhanced upconversion luminescence of $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ with Ag@SiO_2 core-shell nanoparticles », *Journal of Luminescence*, vol. 147, p. 72-76, mars 2014, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.10.062.
- [16] K. B. Lin, T. W. Shen, et Y. H. Su, « Emergent Upconversion Sustainable Micro-Optical Trapping Device », *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 36, n° 7, p. 1900077, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/ppsc.201900077>.
- [17] D. Kumar, S. Verma, V. Sharma, et V. Kumar, « Synthesis, characterization and upconversion luminescence of core-shell nanocomposites $\text{NaYF}_4\text{:Er/Yb@SiO}_2\text{@Ag/Au}$ », *Vacuum*, vol. 157, p. 492-496, nov. 2018, doi: 10.1016/j.vacuum.2018.09.041.

- [18] T. Gao, B. P. Jelle, et A. Gustavsen, « Core–shell-typed Ag@SiO₂ nanoparticles as solar selective coating materials », *J Nanopart Res*, vol. 15, n° 1, p. 1370, déc. 2012, doi: 10.1007/s11051-012-1370-y.
- [19] L. Guo, A. Guan, X. Lin, C. Zhang, et G. Chen, « Preparation of a new core–shell Ag@SiO₂ nanocomposite and its application for fluorescence enhancement », *Talanta*, vol. 82, n° 5, p. 1696-1700, oct. 2010, doi: 10.1016/j.talanta.2010.07.051.
- [20] A. A. Ansari et J. P. Labis, « One-pot synthesis and photoluminescence properties of luminescent functionalized mesoporous SiO₂@Tb(OH)₃ core–shell nanospheres », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 32, p. 16649-16656, juill. 2012, doi: 10.1039/C2JM33583B.
- [21] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, et A. Plech, « Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 32, p. 15700-15707, août 2006, doi: 10.1021/jp061667w.
- [22] S. Faham, G. Khayatian, H. Golmohammadi, et R. Ghavami, « A paper-based optical probe for chromium by using gold nanoparticles modified with 2,2'-thiodiacetic acid and smartphone camera readout », *Microchim Acta*, vol. 185, n° 8, p. 374, juill. 2018, doi: 10.1007/s00604-018-2875-6.
- [23] J. Turkevich, P. C. Stevenson, et J. Hillier, « A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold », *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 11, n° 0, p. 55-75, janv. 1951, doi: 10.1039/DF9511100055.

Chapitre III: Etude des propriétés optiques des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$.

I. Introduction

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 1, un des objectifs de ce travail de thèse est, dans une première étape, d'élaborer des nanoluminophores susceptibles d'être utilisés dans des cellules photovoltaïques à base de silicium. Les nanoluminophores choisis pour cette application sont les matrices $\beta\text{-NaGdF}_4$ activées par des ions de terres rares (Eu^{3+} , Pr^{3+} et $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$) dont le protocole de synthèse et les caractérisations structurales et morphologiques ont été présentés dans le chapitre 2.

Dans ce troisième chapitre, nous nous sommes donc attachés à étudier les propriétés optiques des deux matrices mono-dopées $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$ dans le domaine du visible et sous excitation UV-Vis. Des études statiques et dynamiques basées respectivement sur l'enregistrement des spectres d'émissions et des déclins de la fluorescence des deux matrices ont été réalisées. Ces études nous ont permis de déterminer les concentrations optimales des deux ions dopants Eu^{3+} et Pr^{3+} et de mieux comprendre les mécanismes de fluorescence de ces matrices. Pour mettre en évidence l'efficacité du transfert d'énergie des ions Gd^{3+} vers les ions Eu^{3+} dans la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$, l'étude des propriétés de luminescence dans le domaine du visible, sous excitation proche-VUV, a été réalisée. Enfin, les propriétés optiques de ces deux matrices sont discutées dans le cadre de la théorie de Judd-Ofelt.

II. Fluorescence des ions Eu^{3+} dans la phase $\beta\text{-NaGdF}_4$

II.1 Etude Statique

a. Emission de la fluorescence

L'ensemble des échantillons du système $\beta\text{-NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_4$ ($x = 0,01 ; 0,05 ; 0,10 ; 0,2 ; 0,3$) élaborés à l'aide de notre protocole de synthèse, décrit au chapitre 2, révèlent une émission caractéristique des ions Eu^{3+} . Cette émission a lieu après excitation dans l'ultraviolet dans l'un des niveaux absorbants de Gd^{3+} (${}^6\text{I}_{7/2}$, ${}^6\text{P}_{5/2}$, ${}^6\text{P}_{7/2}$), ou après excitation des ions Eu^{3+} dans l'ultraviolet dans le niveau ${}^5\text{L}_6$ ou dans le visible, dans le niveau ${}^5\text{D}_2$. Les spectres d'émission de ces particules sont étudiés en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de la concentration en ions Eu^{3+} .

La **Figure III-1** présente le spectre d'émission dans le domaine du visible de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$, enregistré à température ambiante sous excitation à 275 nm dans le niveau ${}^6\text{I}_{7/2}$ des ions Gd^{3+} . On observe quatre pics caractéristiques centrés à 592, 618, 650 et 696 nm et correspondant aux transitions électroniques ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3,$ et 4) de l'ion trivalent de l'euporium. Les transitions à partir des niveaux excités plus élevés ${}^5\text{D}_J$ ($J = 1-2$) vers les états fondamentaux sont également observées. L'encart de la **Figure III-1** représente le spectre d'émission de l'ion Gd^{3+} sous excitation à 275 nm correspondant à la transition ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$. Du fait de sa faible intensité, ce spectre est enregistré en ouvrant largement les fentes du monochromateur, ce qui explique sa forme de large bande.

La transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ est une transition dipolaire magnétique, permise selon les règles de sélections ($\Delta J = 1$), son intensité ne dépend pas de la matrice hôte. Au contraire, la transition dipolaire électrique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, qui est dans notre cas la plus dominante, est très sensible au milieu entourant l'ion Eu^{3+} et son intensité varie considérablement avec la symétrie locale du site cristallographique de l'ion Eu^{3+} . Le rapport d'asymétrie est défini comme le ratio entre l'intensité de l'émission dipolaire électrique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ et celle de l'émission dipolaire magnétique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Il sert de sonde efficace de la symétrie du site cristallographique où se trouve l'ion Eu^{3+} . Une grande valeur de

ce rapport est un indice de la symétrie basse du site et de l'absence d'un centre d'inversion. Dans notre cas, ce rapport est de 1,6 [$I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1) = 1,6$] et cette valeur est largement petite par rapport aux valeurs citées dans la littérature pour les matrices $\beta\text{-NaGdF}_4$, qui est autour de 2,6 [1], [2].

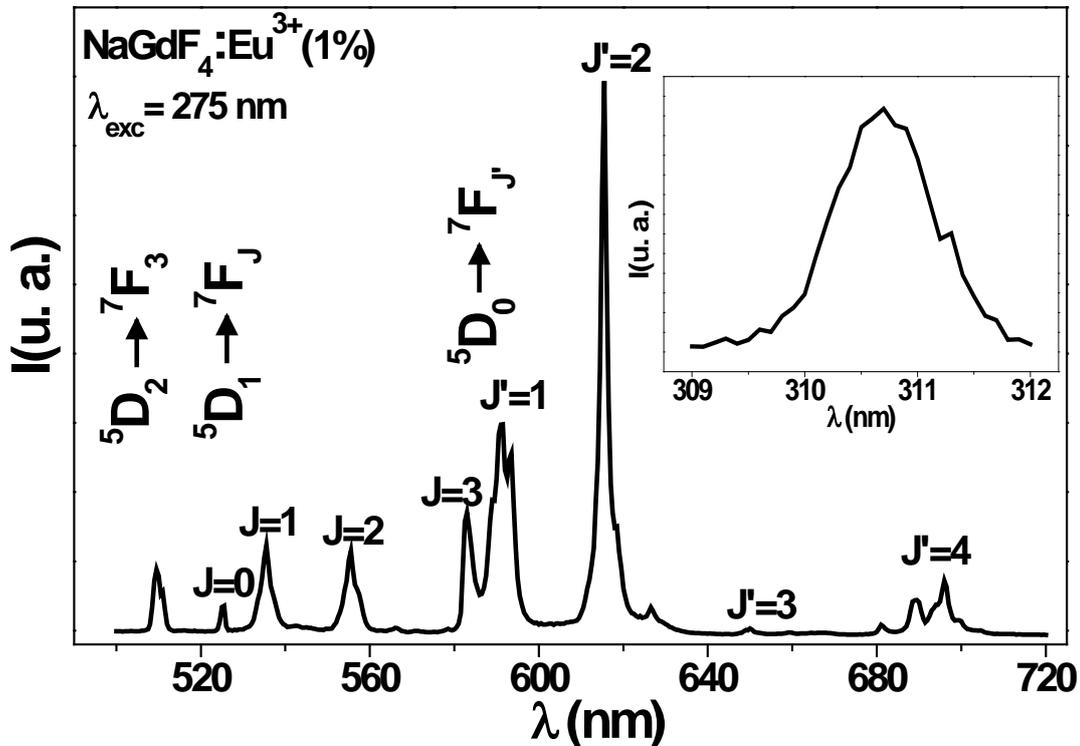


Figure III-1 : Spectre d'émission enregistré à 300 K de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$, après excitation à 275 nm ($^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{7/2}$) des ions Gd^{3+} . L'encart représente le spectre d'émission de l'ion Gd^{3+} correspondant à la transition $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$.

Pour mieux comprendre et interpréter cette différence, nous avons analysé les spectres d'émission des particules $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ à l'aide de la théorie de Judd-Ofelt ([pour plus de détails, voir Analyse de Judd-Ofelt "cas de l'Europium"](#)). L'un des paramètres de ce calcul est le paramètre d'asymétrie Ω_2 ([Tableau III-4](#)). La faible valeur de ce paramètre $\Omega_2(2,33 \times 10^{-20} \text{cm}^2)$ comparée aux références [1], [2] suggère que les sites cristallographiques de l'ion dopant Eu^{3+} dans la phase hexagonale pure $\beta\text{-NaGdF}_4$ possèdent une symétrie élevée.

En réalité, $\beta\text{-NaGdF}_4$ cristallise dans le groupe d'espace $\text{P}\bar{6}$ avec deux sites cristallographiques possibles pour les cations Gd^{3+} , entourés de neuf ions fluors formant également un prisme trigonal tricapé. Le site 1a situé à (0,0,0) est intégralement occupé par les ions trivalents Gd^{3+} , alors que le site 1f situé à (2/3,1/3,1/2) est partagé par les cations Na^+ et Gd^{3+} qui se répartissent l'occupation de manière statistique à 50%-50% ([voir Chapitre 1](#)). La symétrie ponctuelle des deux sites est communément admise comme étant C_{3h} [3], bien que d'autres travaux considèrent que cette symétrie soit D_{3h} [4]. L'ion Gd^{3+} n'étant pas une sonde ponctuelle, il est difficile de trancher en s'appuyant uniquement sur les spectres d'absorption ou de fluorescence de $\beta\text{-NaGdF}_4$.

A cause des effets de la taille nanométrique des particules de $\beta\text{-NaGdF}_4$, la symétrie des sites peut être abaissée par une déformation locale induite par une cristallinité plus faible. L'absence de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ sur le spectre d'émission, observée en symétries (C_s , C_n ou C_{nv}), indique que la symétrie des sites cristallographiques occupés par Eu^{3+} dans nos nanoparticules de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ est supérieure à celle reportée dans la littérature pour des nanoparticules de même composition.

Cette transition a été observée dans les travaux reportés dans la référence [5]. L'explication la plus rigoureuse pouvant être avancée pour cette observation est qu'une petite partie des ions dopants Eu^{3+} sont situés dans les sites 2h des cations Na^+ pour lesquels la symétrie est C_3 [6]. De même, l'observation de cette émission peut être expliquée par l'abaissement de la symétrie du site cristallographique induite par le dopage [7]. Dans le cas des cristaux $\beta\text{-NaGdF}_4$ dopés Eu^{3+} synthétisés selon les protocoles décrits dans [1], [2], quand l'euprium est inséré dans les sites cristallographiques de Gd^{3+} , la symétrie du site passe alors de C_{3h} , D_{3h} à des symétries plus basses telles que C_s , C_3 , ou C_1 . Par contre, en utilisant notre méthode de synthèse ou la méthode citée dans [8], les sites cristallographiques 1a et 1f occupés par l'ion Eu^{3+} gardent la symétrie C_{3h} ou D_{3h} . Puisque pour ces symétries, il y a absence de transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ se décompose alors en deux composantes Stark et la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ne présente qu'une composante Stark, sous l'effet du champ cristallin ; c'est ce que semble indiquer le spectre de la Figure III-1. Cependant, en symétrie C_{3h} , la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ comporte quatre composantes Stark alors qu'elle éclate en trois composantes Stark en symétrie D_{3h} . Une analyse du spectre de la Figure III-1 tendrait donc à montrer que la symétrie de site est plutôt C_{3h} [9]. L'analyse fine de la symétrie de site ne faisant pas l'objet de cette thèse, nous pouvons cependant conclure que la symétrie des sites cristallographiques de l'ion Eu^{3+} dans les NPs de $\beta\text{-NaGdF}_4$, au regard des résultats reportés dans la littérature, dépend de la méthode de synthèse utilisée pour leurs préparations, méthode qui a une influence sur la qualité de la cristallisation des matériaux obtenus.

b. Rendement Quantique

Les mesures du rendement quantique (RQ) des NPs $\beta\text{-NaGdF}_4:x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x=1, 5, 10, 20$ et 30%) ont été réalisées à température ambiante sous excitation variant de 250 nm à 500 nm avec un incrément de 3 nm (Figure III-2). Ces mesures ont été réalisées dans une sphère intégrante en enregistrant les spectres d'excitations de la fluorescence globale de l'ion Eu^{3+} .

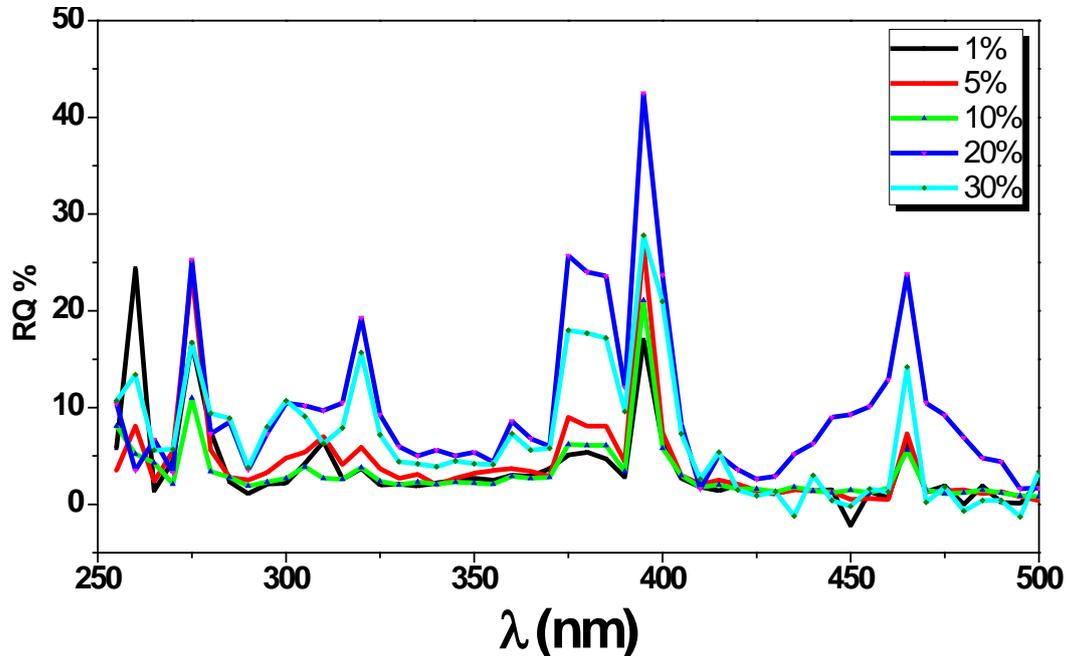


Figure III-2: Rendements quantiques des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x=1,5,10,20$ et 30%)

Pour tous les échantillons, des maxima de rendements quantiques sont observés à une excitation de 275 nm et 395 nm correspondant respectivement aux transitions ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{7/2}$ de Gd^{3+} et ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ de Eu^{3+} . La présence des bandes d'absorption relatives à l'ion Gd^{3+} , dans les spectres d'excitation de l'ion Eu^{3+} , est une indication de l'existence d'un transfert d'énergie $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Nous observons aussi que

l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:20\% \text{Eu}^{3+}$ donne les meilleures valeurs du rendement quantique sur toute la gamme spectrale [250 nm-500 nm], avec un maximum de 41% à l'excitation 395 nm.

Le Rendement quantique est défini comme étant le rapport entre les photons émis et absorbés, tandis que le rendement quantique absolu (**RQA**) est obtenu en tenant compte du coefficient d'absorption, mesuré expérimentalement avec le même dispositif. La **Figure III-3** représente le rendement quantique absolu et l'absorption de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:20\% \text{Eu}^{3+}$.

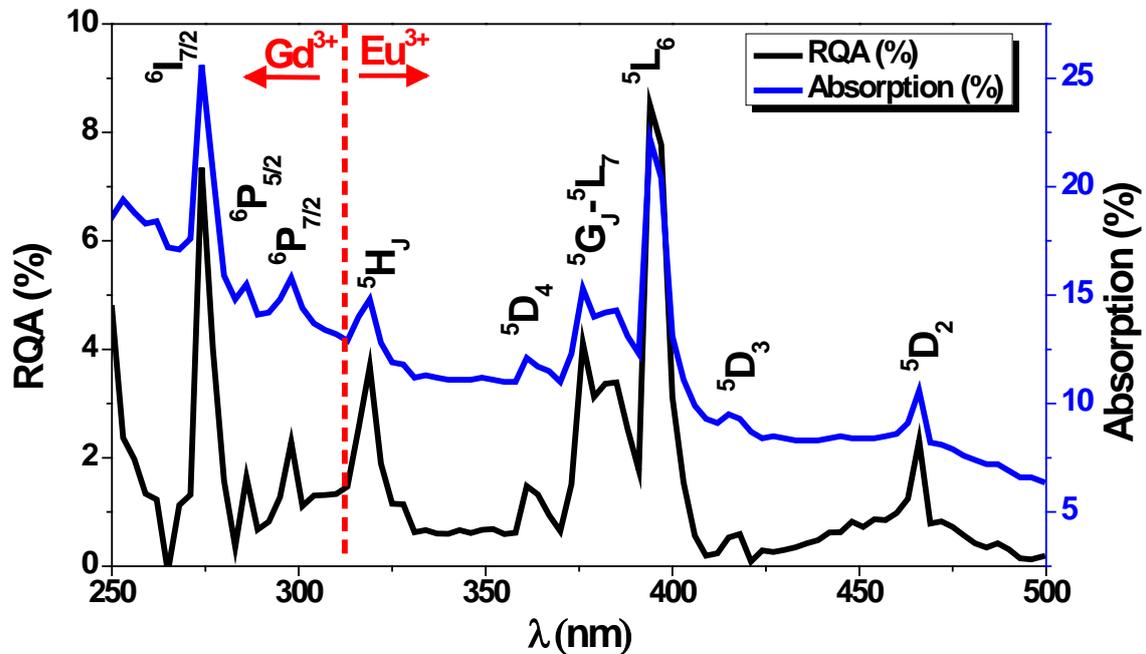


Figure III-3: Rendement quantique absolu et coefficient d'absorption de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:20\% \text{Eu}^{3+}$

Le **RQA** de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:20\% \text{Eu}^{3+}$ garde la même allure que le **RQ** (**Figure III-2**), il atteint son maximum de 11% à une excitation égale à 395 nm correspond à la transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ de l'ion Eu^{3+} .

En fixant l'excitation à 395 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ de l'ion Eu^{3+}), nous avons calculé le **RQ**, le coefficient d'absorption et le **RQA** pour tous les échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le **Tableau III-1** et représentés sur la **Figure III-4**.

Tableau III-1 : Rendements quantiques internes et, rendements quantiques absolus et coefficients d'absorption des particules $\beta\text{-NaGdF}_4:x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x=1, 5, 10, 20$ et 30%).

$\beta\text{-NaGdF}_4: x\%$	RQ %	Coefficient d'absorption	RQA %
1	17	0,12	2
5	27	0,22	6
10	21	0,34	7
20	43	0,26	11
30	28	0,27	7

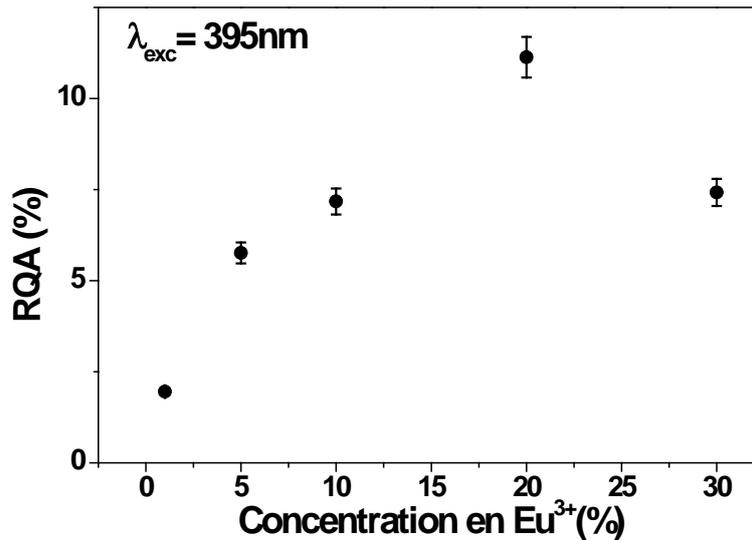


Figure III-4: Rendements quantiques absolus (RQA) des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x=1, 5, 10, 20$ et 30%) sous excitation $\lambda_{\text{exc}}= 395 \text{ nm}$

Pour une excitation égale à 395 nm, le rendement quantique absolu augmente avec l'augmentation du taux de dopage en Eu^{3+} . Il atteint la valeur maximale de 11% pour un taux de dopage de 20% mol. Pour des concentrations plus grandes, le rendement quantique absolu diminue à cause de l'extinction par concentration. Le coefficient d'absorption présente la même allure d'évolution avec un maximum d'absorption de 34% pour une concentration de 10% en ions Eu^{3+} .

II.2 Etude dynamique

a. Déclins de la fluorescence

✓ Cas de l'ion Gd^{3+}

Les déclins de la fluorescence ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} ont été enregistrés à température ambiante pour l'ensemble des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4$ non dopés et $\beta\text{-NaGdF}_4$ dopés 1%, 5%, 10%, 20% et 30% en europium trivalent après une excitation sélective dans le niveau ${}^6\text{I}_{7/2}$ de Gd^{3+} à 275 nm (Figure III-5).

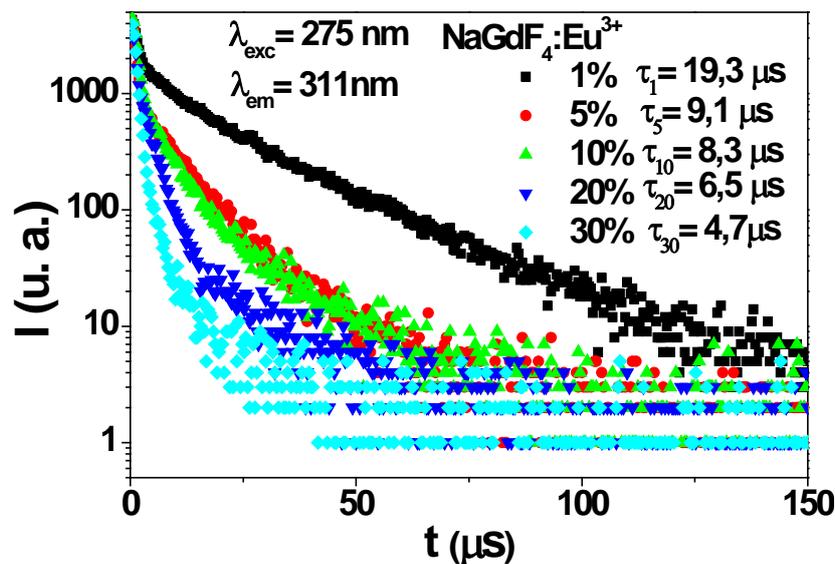


Figure III-5: Déclins de la fluorescence ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ des ions Gd^{3+} dans $\beta\text{-NaGdF}_4:x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x=1, 5, 10, 20$ et 30%) après excitation dans le niveau ${}^6\text{I}_{7/2}$ de Gd^{3+} .

Pour l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4$ non dopé, la décroissance est exponentielle avec une constante de temps égale à 37 μs . Pour l'ensemble des échantillons dopés Eu^{3+} , les courbes obtenues présentent toutes une décroissance non-exponentielle, qui devient de plus en plus rapide avec l'augmentation de la concentration en ions Eu^{3+} . Une telle observation est une autre confirmation du transfert d'énergie entre Gd^{3+} et Eu^{3+} . Les valeurs moyennes du temps de déclin de la fluorescence ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ du Gd^{3+} sont estimées en utilisant la formule [10]:

$$\tau_m = \frac{\int_0^{t_{\max}} I(t) t dt}{\int_0^{t_{\max}} I(t) dt} \quad \text{III-1}$$

Les valeurs obtenues sont reportées sur la figure (Figure III-5). Elles varient de 19,3 μs pour le Gd^{3+} dans $\beta\text{-NaGdF}_4$: 1% Eu^{3+} à 4,7 μs pour le Gd^{3+} dans $\beta\text{-NaGdF}_4$: 30% Eu^{3+} . Ces valeurs sont nettement inférieures à la constante de temps trouvée pour l'émission ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ de Gd^{3+} dans $\beta\text{-NaGdF}_4$ massif où elle atteint 1,4 ms [11]. On peut constater aussi que les courbes ne présentent aucun temps de montée, ce qui indique que la relaxation non-radiative est rapide entre les deux niveaux ${}^6\text{I}_{7/2}$ et ${}^6\text{P}_{7/2}$ de Gd^{3+} .

✓ Cas de l'ion Eu^{3+}

L'effet de la concentration en europium sur les déclin de la fluorescence de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (615 nm) de l'ion Eu^{3+} sous une excitation à 275 nm dans le niveau ${}^6\text{I}_{7/2}$ du gadolinium est illustré sur la Figure III-6.

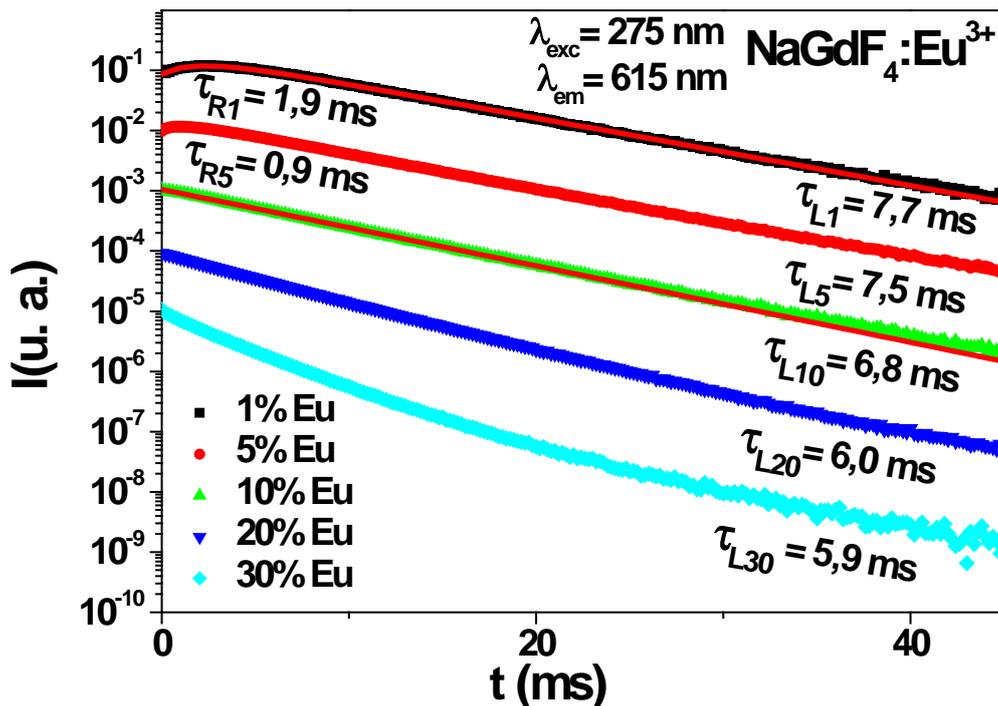


Figure III-6: Déclin de la fluorescence ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ des ions Eu^{3+} dans $\beta\text{-NaGdF}_4:x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x=1,5,10,20$ et 30%) après excitation du niveau ${}^6\text{I}_{7/2}$ de Gd^{3+} .

Après l'excitation, l'énergie absorbée par le niveau ${}^6\text{I}_{7/2}$ du gadolinium est transférée de manière non radiative à l'europium vers des états excités supérieurs au niveau ${}^5\text{L}_6$ à partir desquels la relaxation non radiative assure l'accumulation des électrons dans les niveaux émetteurs ${}^5\text{D}_j$ de l'europium. Cette accumulation est évidemment influencée par la concentration en ions Eu^{3+} : elle devient plus rapide avec l'augmentation de la concentration et disparaît pour les concentrations élevées. Le diagramme

énergétique ci-dessous (**Figure III-7**) illustre de manière simple ce mécanisme de transfert d'énergie $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

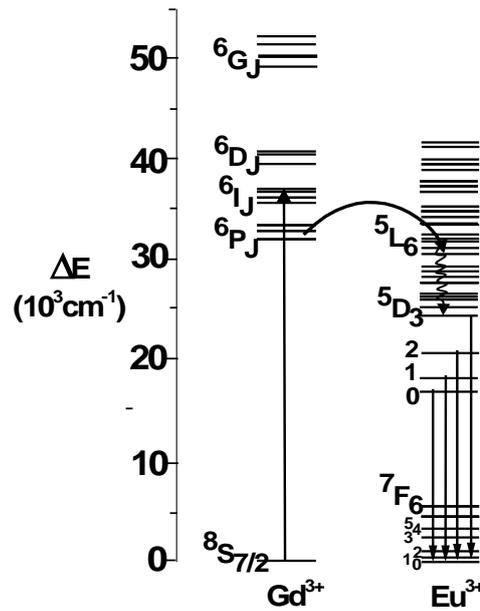


Figure III-7: Diagramme des niveaux d'énergie du système $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$, illustrant le mécanisme du transfert d'énergie

Pour les échantillons 1% et 5%, les déclin sont ajustés par deux composantes exponentielles suivant l'équation:

$$I(t) = A_{1i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Ri}}\right) + A_{2i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{Li}}\right) \quad \text{III-2}$$

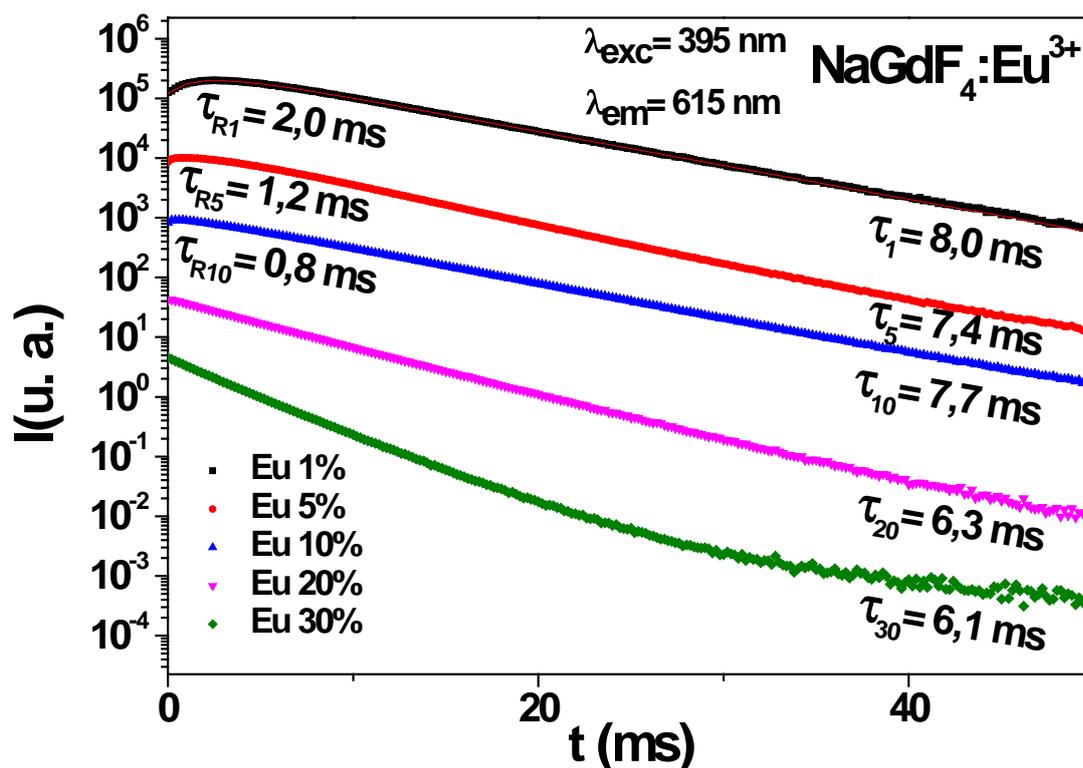
A_{1i} et A_{2i} sont des constantes dépendant de d'échantillon. La première composante exponentielle représente le temps de montée τ_{Ri} , pour laquelle la constante A_{1i} est négative. La deuxième composante représente la partie décroissante du déclin pour laquelle la constante A_{2i} est positive.

Pour des taux de dopage de 10% à 20% en ions Eu^{3+} , les "queues" des déclin gardent l'allure mono-exponentielle. Elles divergent légèrement pour l'échantillon 30% pour lequel le modèle de Inokuti-Hirayama [12] peut être utilisé pour estimer la valeur de la constante de temps. Toutes les valeurs des constantes de temps issues des ajustements sont reportées sur la **Figure III-6**.

Les constantes de temps prennent des valeurs allant de 7,7 ms pour $\beta\text{-NaGdF}_4:1\% \text{Eu}^{3+}$ à 5,9 ms pour $\beta\text{-NaGdF}_4:30\% \text{Eu}^{3+}$. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats reportés dans les travaux de la référence [1] où la valeur de la constante de temps est de 9,17 ms pour la phase $\beta\text{-NaGdF}_4:2\% \text{Eu}^{3+}$. La valeur du temps de montée est environ 2 ms pour l'échantillon dopé 1% Eu^{3+} . Cette valeur est très grande comparée à la valeur estimée de la constante du temps caractéristique de la transition ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} qui est de 19,3 μs . Cette différence montre que le temps de montée enregistré est plutôt caractéristique de la relaxation non radiative des niveaux hautement excités de l'euporium vers son premier état excité ${}^5\text{D}_0$. Cette considération est confortée par l'observation des émissions à partir des états ${}^5\text{D}_{1,2}$ de l'euporium sous excitation des niveaux ${}^6\text{I}_{7/2}$ de Gd^{3+} et ${}^5\text{L}_{6/2}$ de Eu^{3+} (**La Figure III-1**).

Après une excitation du niveau ${}^5\text{L}_6$ de l'euporium trivalent, nous avons enregistré des déclin de la même forme avec des constantes de temps similaires à celles enregistrées sous excitation à 275 nm.

Les déclinés enregistrés avec les constantes de temps obtenues par fits sont représentés sur la [Figure III-8](#).



[Figure III-8](#): Déclinés de la fluorescence ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ des ions Eu^{3+} dans $\beta\text{-NaGdF}_4:x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x=1,5,10,20$ et 30%) après excitation du niveau 5L_6 de Eu^{3+} .

L'étude des propriétés de fluorescence statique et dynamique des nanoparticules $\beta\text{-NaGdF}_4$ dopées par les ions Eu^{3+} , présentée dans cette partie de notre travail, indique que ces particules possèdent des propriétés équivalentes à celles observées pour la même phase produite par des voies de synthèses classiques. Ces résultats montrent donc l'efficacité de notre procédé de synthèse par co-précipitation pour élaborer ce type de phases.

b. Phénomène de division de photons entre le couple $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$.

Sous excitation VUV de haute énergie, le phénomène de division de photons peut se produire entre le couple $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$. Afin de faciliter la compréhension des mécanismes mis en jeu après excitation dans les différents niveaux du gadolinium, une représentation des niveaux d'énergie du système $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ est donnée à la [Figure III-9](#).

L'étape de relaxation croisée (étape 1) se produit après excitation des états 6G_J des ions gadolinium et alimente alors seulement les niveaux 5D_0 des ions Eu^{3+} conduisant ainsi uniquement à l'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$. Suite à la deuxième étape ou à l'excitation directe des niveaux 6P_J ou 6I_J des ions Gd^{3+} , le transfert d'énergie entre les ions Gd^{3+} et Eu^{3+} s'opère alors directement vers les hauts niveaux d'énergie des ions Eu^{3+} donnant lieu, après relaxation non radiative vers les niveaux 5D_J , aux émissions à partir des états 5D_3 , 5D_2 , 5D_1 et 5D_0 . Par conséquent, la comparaison des spectres d'émission enregistrés après excitation dans les niveaux 6G_J (Gd^{3+}) et 6I_J (Gd^{3+}) doit mettre en évidence une augmentation du rapport des intensités d'émission ${}^5D_0/{}^5D_J$ ($J = 1-3$) dans le premier cas, si le processus de relaxation croisée est efficace.

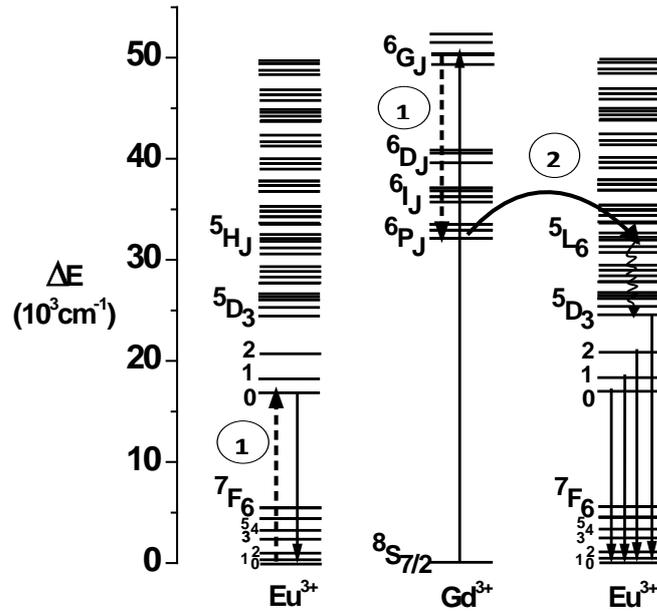


Figure III-9: Diagramme des niveaux d'énergie du système $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ représentant les étapes permettant la mise en place du processus de division de photons

✓ Dans la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$

Récemment, le phénomène de division de photons (Quantum cutting) au sein des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ et $\beta\text{-LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ a été mis en évidence par P. Ghosh *et al.* [1] et notre laboratoire [13]. Pour étudier ce phénomène dans nos matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ synthétisées par co-précipitation, les spectres d'émission de ces matrices ont été enregistrés à température ambiante après excitation dans les différents niveaux du gadolinium. (Figure III-10)

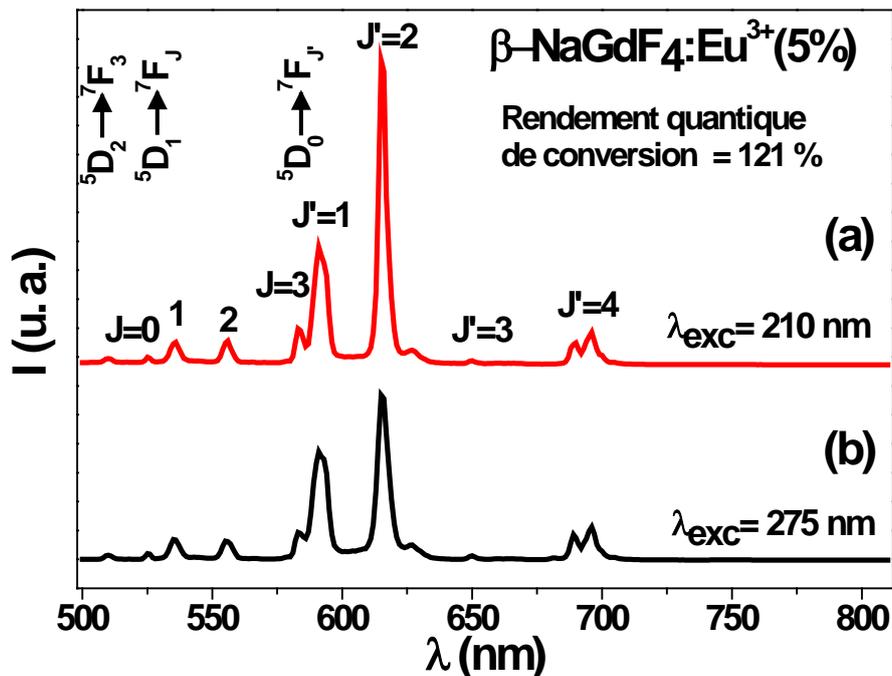


Figure III-10: Spectres d'émission de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5%) à 300 K après excitation (a) ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_J$ (210 nm) et (b) ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_J$ (275 nm) des ions Gd^{3+}

Les deux spectres de la **Figure III-10** ont été enregistrés pour l'échantillon β -NaGdF₄:Eu³⁺ (5%) sous excitation à 210 nm et 275 nm. L'excitation à 275 nm correspond au niveau ⁶I_{7/2} du Gd³⁺, tandis que l'excitation à 210 nm correspond à la limite inférieure de notre laser OPO ayant une largeur spectrale de 5 cm⁻¹. L'excitation *via* le laser OPO ne peut aller jusqu'à 204 nm, valeur qui correspond à la transition d'absorption ⁸S_{7/2} → ⁶G_{7/2} de l'ion Gd³⁺. On peut cependant supposer que l'excitation à 210 nm peut permettre de porter les ions Gd³⁺ dans l'état ⁶G_{7/2} par absorption de phonons à température ambiante, puisque l'écart énergétique entre la source d'excitation et le niveau absorbant est d'environ 1300 cm⁻¹.

Etant donné que les émissions ⁵D₁→⁷F_J ne doivent pas être modifiées par l'étape de relaxation croisée (étape 1), leur intensité peut servir de référence pour la normalisation des deux spectres d'émission. Comme indiqué précédemment, en comparant les intensités relatives des émissions ⁵D₀→⁷F_J et ⁵D_J (J=1-3) pour chacune des deux excitations, l'efficacité du mécanisme de division de photons peut être estimée. En effet, il est clair que le rapport des intensités des émissions à partir des niveaux ⁵D₀ et ⁵D₁ (⁵D₀/⁵D₁) observé sur la **Figure III-10** est effectivement plus élevé après excitation dans le niveau ⁶G_{7/2} (Gd³⁺) comparé à celui après excitation dans l'état ⁶I_{7/2} (Gd³⁺).

Pour le spectre d'émission (b) enregistré après excitation dans le niveau ⁶I_{7/2} (Gd³⁺), le rapport d'intensité d'émission (⁵D₀/⁵D₁) résultant d'un transfert direct de l'énergie des ions Gd³⁺ vers les ions Eu³⁺ est égal à 9,76. Après excitation dans le niveau ⁶G_{7/2} (Gd³⁺) (spectre a), ce rapport vaut 11,81, ce qui signifie qu'une partie de l'émission est la conséquence de la mise en place de l'étape de relaxation croisée (étape 1).

✓ Efficacité de la relaxation croisée

L'efficacité de la relaxation croisée a été définie par Wegh *et al.* [14] comme étant le rapport entre la probabilité de relaxation croisée et la probabilité totale de désexcitation du niveau ⁶G_{7/2}(Gd³⁺), soit par relaxation croisée soit par un transfert direct d'énergie vers les ions Eu³⁺. Cette efficacité est obtenue par :

$$\frac{P_{RC}}{P_{RC} + P_{TD}} = \frac{R(5D_0/5D_1)_{6G_{7/2}} - R(5D_0/5D_1)_{6I_{7/2}}}{R(5D_0/5D_1)_{6I_{7/2}} + 1} \quad \text{III-3}$$

où P_{RC} et P_{TD} sont respectivement les probabilités de relaxation croisée et de transfert d'énergie direct, $R(5D_0/5D_1)_{6G_{7/2}}$ et $R(5D_0/5D_1)_{6I_{7/2}}$ correspondent respectivement aux rapports d'intensité ⁵D₀/⁵D₁ après excitation dans les niveaux ⁶G_{7/2}(Gd³⁺) et ⁶I_{7/2}(Gd³⁺).

En utilisant les valeurs données précédemment, un rapport égal à 0,21 est obtenu, ce qui implique qu'environ 21 % des ions Gd³⁺ excités dans le niveau ⁶G_{7/2} relaxent vers les ions Eu³⁺, *via* un transfert d'énergie en deux étapes, donnant ainsi lieu à l'émission de deux photons visibles. Le rendement interne de conversion après excitation du niveau ⁶G_{7/2}(Gd³⁺) est alors de 121% pour la matrice β -NaGdF₄:Eu³⁺ (5%). Cette valeur est nettement inférieure à la valeur trouvée par [1] qui peut atteindre 187% pour des matrices β -NaGdF₄:Eu³⁺(2%). Une telle différence peut être expliquée, d'abord par l'absence d'excitation résonante dans le niveau ⁶G_{7/2} (204 nm) dans notre cas, puis par l'insuffisance des énergies mises en jeu pour réaliser ce type de phénomène de division de photons.

Nous avons ainsi pu montrer que le processus de transfert d'énergie en deux étapes entre les ions Gd³⁺ et Eu³⁺ a bien lieu au sein des matrices β -NaGdF₄:Eu³⁺ synthétisées par co-précipitation.

✓ Effet de la concentration en ions Eu³⁺ sur le processus de division de photons

Un autre paramètre peut influencer l'efficacité du processus de division de photons : ce paramètre est la concentration en ions dopants Eu³⁺. Pour en étudier l'effet, les spectres d'émission, en excitant dans les niveaux ⁶G_{7/2} et ⁶I_{7/2} de Gd³⁺ dans les échantillons β -NaGdF₄:Eu³⁺ (1, 5, 10%) ont été

enregistrés **Figure III-11** et **Figure III-12**. Le rendement quantique de conversion interne a été ensuite calculé utilisant l'équation III-3. Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau III-2**:

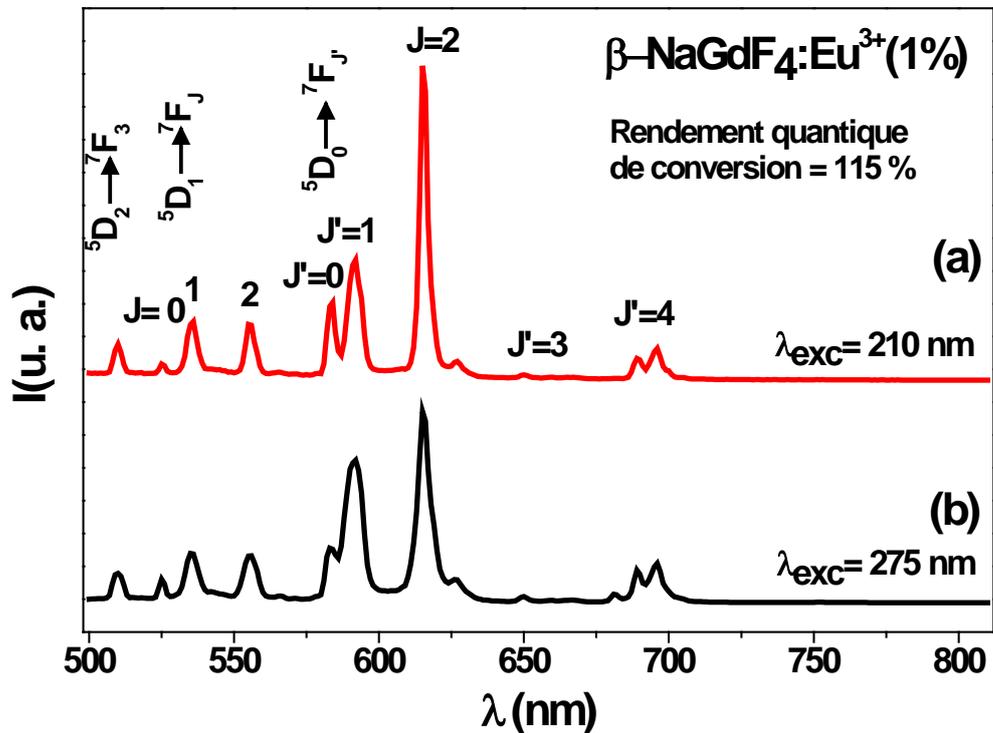


Figure III-11: Spectres d'émission de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1%) à 300 K après excitation (a) $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{G}_J$ (210 nm) et (b) $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ (275 nm) des ions Gd^{3+}

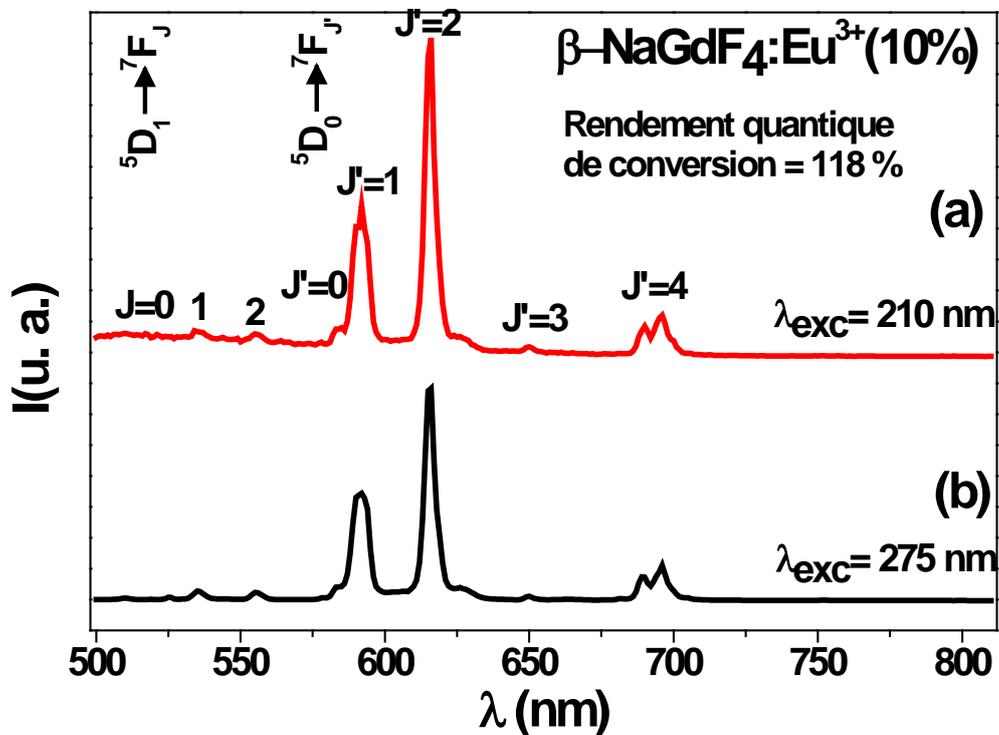


Figure III-12: Spectres d'émission de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (10%) à 300 K après excitation (a) $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{G}_J$ (210 nm) et (b) $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ (275 nm) des ions Gd^{3+}

Tableau III-2: Rendements quantiques de conversion interne des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1, 5, 10%).

$\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}(\text{x}\%)$	1%	5%	10%
Rendement quantique	115	121	118

De 1 à 5%, le rendement quantique des particules est croissant, il atteint sa valeur optimale pour une concentration en ions Eu^{3+} égale à 5%. Pour des concentrations plus élevées, les interactions entre les ions Eu^{3+} deviennent plus importantes, et leur sensibilisation par les ions Gd^{3+} peut diminuer d'autant que la concentration en ions Gd^{3+} diminue. Ceci peut conduire à une décroissance du rendement quantique des particules $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Dans cette partie de notre travail, nous avons pu mettre en évidence le processus de division de photons à température ambiante dans les matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ synthétisées par co-précipitation.

II.3 Analyse de Judd-Ofelt

a. Généralités sur la théorie de Judd-Ofelt (formalisme mathématique)

Grace aux règles de sélection imposées par la symétrie du champ cristallin entourant l'ion de terre rare, on peut déterminer si une transition électronique entre deux niveaux énergétiques de configuration $4f^n$ est permise ou non. Par contre, nous n'avons aucun moyen pour prédire l'intensité d'émission de ces transitions. C'est en 1962 que Judd [15] et Ofelt [16] ont élaboré une théorie qui permet, à partir des spectres d'absorptions des ions de terres rares, d'estimer l'intensité de ces transitions.

Cette théorie permet d'obtenir des paramètres qui sont directement liés à l'intensité des bandes d'absorption, permettant ainsi de prédire l'intensité des bandes d'émissions. Ils donnent aussi des informations sur l'environnement local et sur la covalence de la liaison entre les ions actifs et les ligands qui forment le matériau.

La force d'oscillateur d'une transition dipolaire électrique pure entre deux niveau $|j\rangle$ et $|j'\rangle$, dans le cadre de cette théorie est donnée par la relation [17]:

$$S_{ed}(j; j') = e^2 \sum_{k=2,4,6} \Omega_k |\langle j || U^{(k)} || j' \rangle|^2 \quad \text{III-4}$$

où e est la charge électrique élémentaire. Les coefficients Ω_k sont connus sous le nom de paramètres de Judd-Ofelt. Les $U^{(k)}$ sont les composantes de l'opérateur tensoriel réduit reflétant l'approximation du couplage intermédiaire, les valeurs des $|\langle j || U^{(k)} || j' \rangle|^2$ sont constantes et indépendantes de la matrice hôte.

La force d'oscillateur de la transition dipolaire magnétique est définie comme suit [17]:

$$S_{md}(j; j') = \mu_B^2 |\langle j || \vec{L} + 2\vec{S} || j' \rangle|^2 \quad \text{III-5}$$

avec $\mu_B^2 = \frac{e\hbar}{2mc}$

$|\langle j || \vec{L} + 2\vec{S} || j' \rangle|^2$ est l'élément de matrice réduit de l'opérateur $\vec{L} + 2\vec{S}$ qui ne dépend que de l'ion terre rare et la transition $|j\rangle \rightarrow |j'\rangle$ considérée.

La force d'oscillateur est définie par:

$$f^{cal}(J;J') = f_{ed}^{cal} + f_{md}^{cal} = \frac{8\pi^2 m \bar{\nu}}{3(2J+1)hc^2} [\chi_{ed} S_{ed} + \chi_{md} S_{md}] \quad \text{III-6}$$

où $\chi_{ed} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ et $\chi_{md} = n^3$ sont des termes correctifs du champ local autour de l'ion terre rare, n est l'indice de réfraction du milieu, m est la masse de l'électron, c est la célérité de la lumière dans le vide, h est la constante du Planck et $\bar{\nu}$ est la fréquence moyenne de la transition.

D'autre part, la valeur de la force d'oscillateur peut être déterminée expérimentalement, à partir du spectre d'absorption de l'échantillon à la température ambiante. Cette force est proportionnelle à l'intensité de la bande d'absorption de la transition électronique. Elle peut être exprimée en fonction de la section efficace d'absorption $\sigma(\nu)$ à une longueur d'onde donnée comme suit [17]:

$$f^{mes}(J;J') = \frac{m c n^2}{\pi e^2 \chi} \int \sigma(\nu) d\nu \quad \text{III-7}$$

L'égalité entre les deux expressions III-6 et III-7 de la force d'oscillateur, permet de déduire empiriquement les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt Ω_k , en comparant les valeurs calculées et les valeurs déterminées expérimentalement de la manière suivante:

$$\frac{8\pi^2 m \bar{\nu} \chi_{ed}}{3(2J+1)h} \sum_{k=2,4,6} \Omega_k | \langle j || U^{(k)} || j' \rangle |^2 = f^{mes}(J;J') - f_{md}^{cal} \quad \text{III-8}$$

Chaque transition observée sur le spectre d'absorption de la terre rare donne lieu à l'équation ci-dessus. Soit q le nombre des bandes d'absorption considérées expérimentalement, la résolution d'un système de q équations à 3 inconnues ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$), par une approximation par moindres carrés, permet de déterminer les valeurs des paramètres Ω_k .

A partir des paramètres de Judd-Ofelt, la probabilité d'émission spontanée de la transition considérée peut être calculée en utilisant l'équation:

$$A(j; j') = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3 \chi}{3(2J+1)hc^3} S(J;J') \quad \text{III-9}$$

Plusieurs grandeurs physiques sont liées à la probabilité de l'émission spontanée, telles que la durée de vie radiative τ et le rapport de branchement β . Ces grandeurs sont traduites par les relations suivantes:

$$\frac{1}{\tau_j} = \sum_{j'} A_{jj'} \quad \text{III-10}$$

$$\beta(j \rightarrow j') = \frac{A_{jj'}}{\sum_{j'} A_{jj'}} \quad \text{III-11}$$

Dans la suite de cette partie du travail, les résultats relatifs à l'application de cette théorie sur nos particules $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$ vont être présentés.

b. Cas de l'euporium

Comme nous l'avons décrit précédemment, les paramètres de Judd-Ofelt sont obtenus à partir des spectres d'absorption. Récemment, et pour des ions de terres particulier tels que Eu^{3+} et Pr^{3+} , plusieurs études ont montré que l'on pouvait calculer ces paramètres à partir des spectres d'émission [18], [19]. Notre objectif dans cette partie est d'adapter le calcul de Judd-Ofelt à nos matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$ en utilisant les spectres d'émission.

Dans le cas de l'euporium trivalent dans la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4$, les pics apparaissant sur le spectre d'émission (Figure III-1), concernent principalement des transitions à partir du niveau $^5\text{D}_0$ vers les états fondamentaux $^7\text{F}_j$. Selon les règles de sélection, la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ est strictement interdite. La transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ est une transition permise de nature dipolaire magnétique. Les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{j(j=2,4)}$ sont des transitions permises de nature dipolaire électrique. Les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{j(j=5,6)}$ se situent dans le domaine du proche infrarouge et sont au-delà de notre limite de détection.

Deux critères pour l'ion Eu^{3+} peuvent faciliter largement le calcul de Judd-Ofelt et le rendre possible sur la base du spectre d'émission. Le premier est la nature diagonale des éléments de la matrice réduite (Tableau III-3), qui rend les forces des transitions dipolaires électriques $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{j(j=2,4,6)}$ (équation III-4) dépendantes d'un seul paramètre Ω_k au lieu de trois. Le deuxième critère est la transition dipolaire magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. L'intensité de cette émission est indépendante de l'environnement où se trouve l'ion euporium et peut de ce fait, être considérée comme référence pour le calcul des paramètres de Judd-Ofelt par l'équation III-8:

$$\Omega_k = \frac{S_{md} \nu_1}{e^2 \nu_k} \frac{9n^3}{n(n^2 + 2)^2} \frac{1}{|\langle \Psi_J || U^{(k)} || \Psi_{J'} \rangle|^2} \frac{\int \sigma_k(\nu) d\nu}{\int \sigma_1(\nu) d\nu} \quad \text{III-12}$$

Le calcul théorique direct de la force d'oscillateur de transition S_{md} de l'émission dipolaire magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, utilisant l'équation III-5 conduit à la valeur suivante:

$$\langle ^5\text{D}_0 || \vec{L} + 2\vec{S} || ^7\text{F}_1 \rangle = 0,109329 \quad [20]$$

$$S_{md}(^5\text{D}_0; ^7\text{F}_1) = 1,044 \cdot 10^{-64} \text{ C}^2\text{m}^2$$

Les paramètres de Judd-Ofelt, la durée de vie du niveau $^5\text{D}_0$, les probabilités de transitions radiative et non radiative issus de ces calculs sont reportées dans le Tableau III-4.

Tableau III-3: Carré des éléments de matrice réduite de l'ion Eu^{3+} [21]

$^5\text{D}_0 \rightarrow$	$ \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$
$^7\text{F}_2$	0,0032	0	0
$^7\text{F}_4$	0	0,0023	0
$^7\text{F}_6$	0	0	0,0002

Tableau III-4: Résultats de l'analyse de Judd-Ofelt appliquée à l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$

	$\Omega_2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$	$A_r (\text{s}^{-1})$	$A_{nr} (\text{s}^{-1})$	$\tau_{rad} (\text{ms})$	$\tau_{exp} (\text{ms})$
[8]	2,33	2,62	133,8	-22,5	7,47	9,02
Ce travail	2,33	0,99	133,3	~ 0	7,51	7,70

c. Discussion

✓ Paramètre d'asymétrie Ω_2

Comme évoqué précédemment, les paramètres de Judd-Ofelt donnent des informations sur l'environnement local et la covalence de la liaison entre l'ion de terre rare et les ligands qui forment le matériau.

Le paramètre Ω_2 est très sensible à l'environnement de la terre rare, il renseigne sur la covalence de ses liaisons et sur les changements structuraux dans son entourage immédiat (effet à courte distance). L'environnement des ions Eu^{3+} au sein de la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4$ peut être étudié en analysant la variation de la valeur du paramètre Ω_2 . Dans le cas de l'Europium, ce paramètre est lié directement à l'intensité de la transition hypersensible ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, cette dernière dépend fortement de la structure de la matrice hôte. Une valeur élevée de Ω_2 est une indication d'une distorsion forte au niveau de la symétrie des sites occupés par l'ion Eu^{3+} [1], [2].

Dans notre cas, Ω_2 prend la valeur 2,33, qui est la même valeur que celle trouvée par A. Bednarkiewicz *et al.* [8]. Cette valeur faible du paramètre Ω_2 comparé aux références [1], [2] nous donne une idée sur la symétrie des sites cristallographiques occupés par les ions Eu^{3+} au sein de la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4$. On peut dire que la symétrie est très élevée et que les sites cristallographiques de l'ion Eu^{3+} ne subissent aucun type de distorsion. Nous avons discuté en détails la nature des sites cristallographiques possibles de l'ion Eu^{3+} au sein de la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4$, en nous basant sur le spectre d'émission Figure III-1 présenté dans le paragraphe 1 (Etude statique du spectre d'émission de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$).

On peut conclure au regard de la valeur de Ω_2 calculée, que la distorsion des sites cristallographiques occupés par les ions Eu^{3+} est moins prononcée pour nos matrices comparativement aux matrices $\beta\text{-NaGdF}_4$ préparées par d'autres protocoles de synthèse.

✓ Durée de vie et rendement quantique de luminescence du niveau émetteur ${}^5\text{D}_0$

La probabilité de transition radiative du niveau ${}^5\text{D}_0$ peut être calculée à partir des paramètres de Judd-Ofelt en utilisant la relation III-9. La valeur de A_r obtenue est de $133,3 \text{ s}^{-1}$, en bon accord avec la valeur trouvée par A. Bednarkiewicz *et al.* [8]. La durée de vie radiative du niveau est ensuite déduite à partir de la relation III-10, elle prend ainsi la valeur 7,51 ms.

Une valeur nulle de la probabilité de transition non radiative montre l'absence des transitions non radiatives à partir du niveau ${}^5\text{D}_0$ vers le niveau le plus bas de l'ion Eu^{3+} . En effet, la phase hexagonale $\beta\text{-NaGdF}_4$ a une faible énergie de phonon d'environ 350 cm^{-1} [22], ce qui réduit la probabilité de désexcitation non radiative par relaxation multiphonons et améliore ainsi la luminescence par rapport à la phase cubique $\alpha\text{-NaGdF}_4$ et les autres matrices hôtes.

Le rapport entre la durée de vie mesurée (expérimentalement) et la durée de vie radiative représente le rendement quantique de luminescence du niveau considéré, il peut être déterminé comme suit:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_r} = \frac{A_r}{A_r + A_{nr}} \quad \text{III-13}$$

Pour l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}(1\%)$, le rendement quantique de luminescence du niveau ${}^5\text{D}_0$ est d'environ $\sim 100 \%$, ce qui signifie que tous les électrons dans l'état ${}^5\text{D}_0$ se désexcitent de manière radiative vers les états fondamentaux.

III. Fluorescence des ions Pr^{3+} dans la phase $\beta\text{-NaGdF}_4$

III.1 Etude statique

La matrice $\beta\text{-NaGdF}_4$ dopée par l'ion praséodyme trivalent (Pr^{3+}) est un luminophore connu pour sa capacité à émettre des photons dans tout le domaine du visible (bleu, vert, rouge) ainsi que dans le domaine de l'infrarouge. Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressés aux propriétés de fluorescence de l'ion Pr^{3+} dans la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4$ synthétisée par co-précipitation. Afin de favoriser la compréhension des mécanismes de luminescence, le diagramme d'énergie de l'ion Pr^{3+} est illustré sur la [Figure III-13](#).

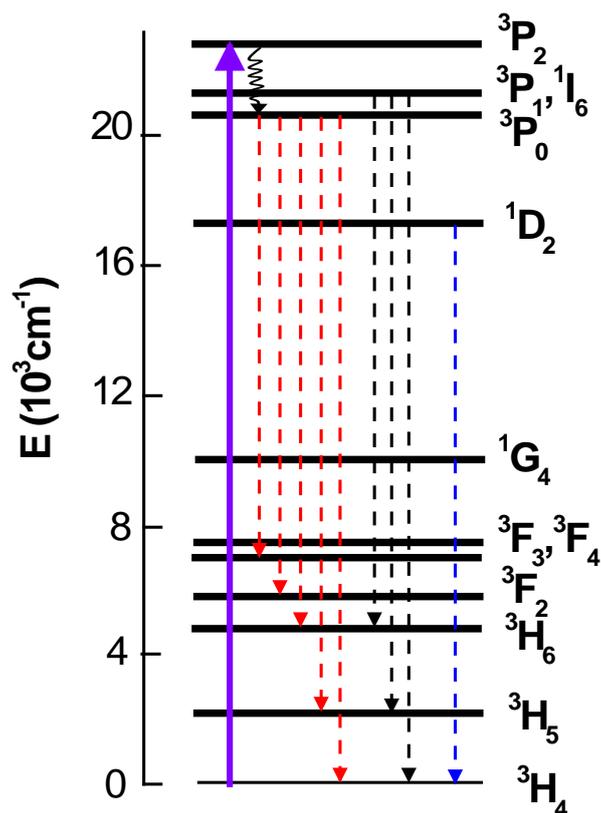


Figure III-13: Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Pr^{3+} , indiquant les émissions visibles possibles (flèches en pointillés) après excitation dans le niveau ${}^3\text{P}_2$

a. Excitation de la fluorescence

L'enregistrement du spectre d'excitation de la fluorescence de l'ion Pr^{3+} dans la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}(0,5\%)$ a été effectué à 300 K en fixant la longueur d'onde d'émission à 650 nm correspondant à la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ du praséodyme. Le spectre obtenu est présenté sur la [Figure III.14](#).

Une large bande d'absorption est observée à partir de 400 nm sur le spectre d'excitation. Elle englobe les transitions de l'état fondamental ${}^3\text{H}_4$ vers les états excités ${}^3\text{P}_2$, ${}^3\text{P}_1-{}^1\text{I}_6$ et ${}^3\text{P}_0$ du Pr^{3+} , en accord avec l'observation faite par J.J. Velázquez *et al.* [23]. Par contre, aucune absorption dans la partie ultraviolette du spectre n'a été enregistrée, confirmant l'absence d'un éventuel transfert d'énergie $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$.

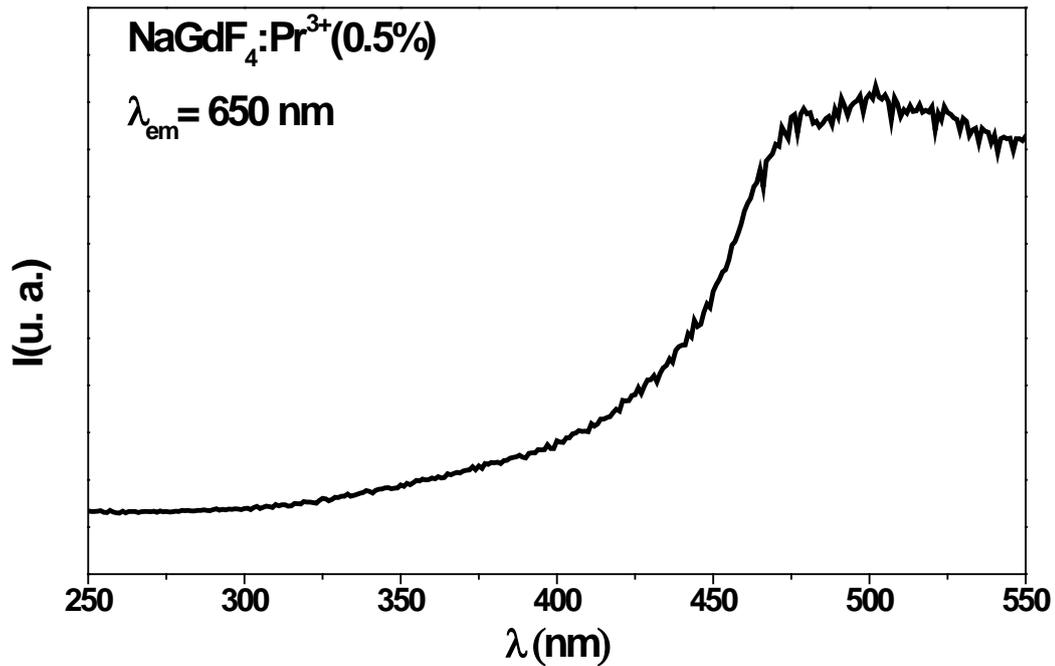


Figure III-14: Spectre d'excitation de la fluorescence de l'ion Pr^{3+} dans la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0,5%) enregistré à 300 K en monitorant la transition ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ des ions Pr^{3+}

b. Emission de la fluorescence

Dans un premier temps, les spectres d'émission des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0,1; 0,5; 1%) ont été enregistrés à la température ambiante en effectuant une excitation à 444 nm correspondant à la transition d'absorption ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ de l'ion Pr^{3+} représentée par la flèche pleine sur le schéma de la Figure III-13. Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure III-15.

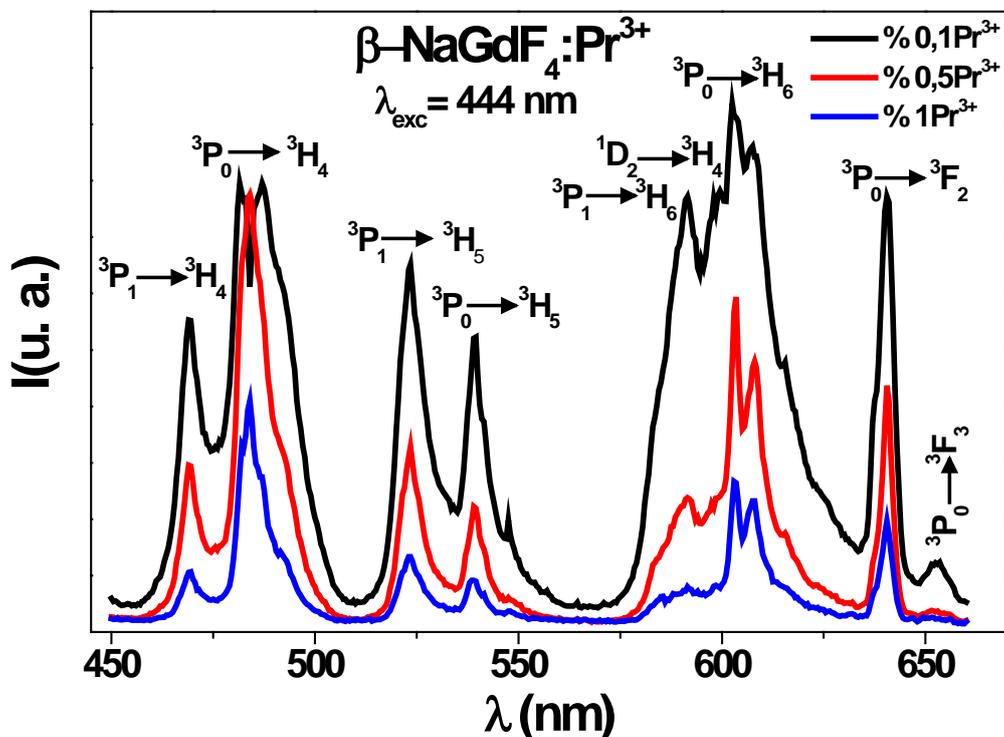


Figure III-15: Spectres d'émission de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0,1; 0,5; 1%), après excitation à 444 nm (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$) des ions Pr^{3+} enregistré à 300 K

Les spectres sont constitués de l'ensemble des raies correspondant aux transitions électroniques engendrées principalement à partir des niveaux 3P_0 , 3P_1 vers les niveaux $^3H_{J(J=4-6)}$, 3F_2 et 3F_3 de l'ion Pr^{3+} . La luminescence à partir de l'état 3P_1 du Pr^{3+} est généralement observée avec une intensité faible dans les matériaux même faiblement dopés Pr^{3+} , à cause de la relaxation non radiative efficace entre les deux niveaux 3P_1 et 3P_0 qui peuple rapidement le niveau 3P_0 . L'alimentation de ce niveau peut être assurée par plusieurs mécanismes. Ces derniers ont fait l'objet d'une étude détaillée menée par P. Boutinaud *et al.* sur les ions Pr^{3+} dans la matrice $\beta\text{-NaYF}_4$ [24]. Il a été ainsi montré que l'alimentation du niveau 3P_1 implique principalement une interaction entre deux ions de Pr^{3+} , un dans le niveau 3P_0 et l'autre dans l'un des niveaux fondamentaux 3H_j . Un autre mécanisme d'alimentation du niveau 3P_1 est la thermalisation des électrons du niveau 3P_0 , ce processus est fortement possible à cause du petit gap énergétique $^3P_0\text{-}^3P_1$ qui est de 590 cm^{-1} [24].

L'émission à partir du niveau 1D_2 , observée par J.J Velázquez *et al.* [23] pour des nano-cristaux de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$, est aussi présente sur nos spectres au voisinage des émissions $^3P_1 \rightarrow ^3H_6$ et $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$. L'analyse des données dynamiques de cette émission, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, nous a permis de confirmer cette hypothèse.

III.2 Etude dynamique

a. Déclins de la fluorescence

Sous excitation dans le niveau 3P_2 de l'ion Pr^{3+} à 444 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3P_2$), les déclins de la fluorescence du niveau 3P_0 ont été enregistrés.

✓ Emission $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$

L'émission à 484 nm correspond à la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ de l'ion Pr^{3+} comme le montre la Figure III-15. Pour l'échantillon avec un taux de dopage de $0,1\%$ Pr^{3+} , cette émission est trop large, traduisant ainsi un recouvrement avec l'émission $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$. Pour cette raison, le déclin de cet échantillon n'est pas représenté sur la Figure III-16. Pour les deux autres concentrations $0,5$ et 1% , les déclins ont été ajustés par deux fonctions exponentielles. Le temps de montée dans la première partie du déclin est une indication du peuplement non radiatif du niveau 3P_0 à partir des niveaux excités supérieurs de l'ion Pr^{3+} . La deuxième partie du déclin représente le temps de décroissance radiative du niveau 3P_0 . Les valeurs des constantes de temps mesurées sont indiquées sur la Figure III-16.

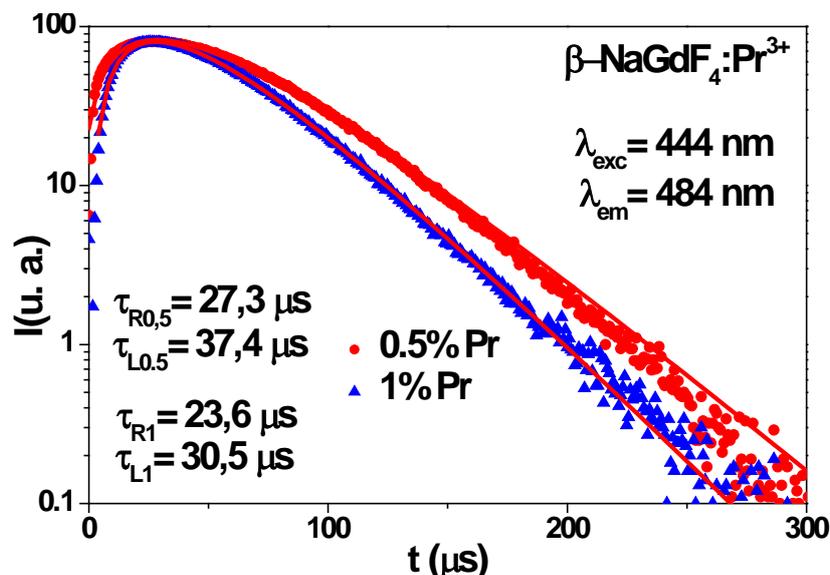


Figure III-16: Déclins de la fluorescence $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ des ions Pr^{3+} dans $\beta\text{-NaGdF}_4:x\% \text{Pr}^{3+}$ ($x=0,5 - 1\%$) après excitation du niveau 3P_2 de Pr^{3+} .

Les durées de vie radiatives mesurées du niveau $^3\text{P}_0$ sont d'environ 37 et 30 μs pour les échantillons 0,5% et 1% Pr^{3+} respectivement. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les matrices $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ (22 μs) [25] et $\beta\text{-LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$ (38 μs) [26]. Par contre, ces valeurs diffèrent des résultats reportés par M.A. Gusowski *et al.* [27] pour des NPs de la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0,5%), où la durée de vie du niveau $^3\text{P}_0$ est de $\sim 6 \mu\text{s}$. Une telle différence peut être due à la méthode de synthèse utilisée dans la préparation de ces nanocristaux au sein d'une vitrocéramique oxyfluorée. Cette méthode peut induire des défauts de surface dans l'interface entre le verre et les nanocristaux qui peuvent diminuer la durée de vie radiative du niveau $^3\text{P}_0$.

✓ Emission $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$

La Figure III-17 présente le déclin de la fluorescence de l'émission rouge à 615 nm attribuée à la transition $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ de l'ion Pr^{3+} . Pour l'échantillon avec un taux de dopage de 1% de Pr^{3+} , l'allure du déclin est tout à fait similaire à celui enregistré pour l'émission $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (Figure III-16), avec une légère décroissance dans le temps de montée, qui passe d'environ 24 à 20 μs . Pour les deux autres concentrations, nous avons constaté une disparition totale du temps de montée. La décroissance, cette fois-ci n'est pas mono-exponentielle et les déclins sont ajustés par deux exponentielles, une rapide dans la première partie du déclin, avec une constante de temps τ_F et une lente dans la "queue" du déclin avec une constante de temps τ_S . Les valeurs des constantes issues de ces ajustements sont reportées sur la (Figure III-17).

Les valeurs des constantes $\tau_{S0,5}$ et $\tau_{S0,1}$ (queues des déclins) sont cohérentes avec la durée de vie radiative du niveau $^3\text{P}_0$ trouvées précédemment (Figure III-16). En revanche, l'origine de la composante rapide dans les déclins $\tau_F \sim 13\text{-}14 \mu\text{s}$ interroge, elle est loin de correspondre à celle de l'état $^3\text{P}_1$, car sa durée de vie peut être estimée à partir du temps de montée (Figure III-16) qui est de l'ordre $\sim 24\text{-}27 \mu\text{s}$. Une source possible de cette composante courte est l'émission à partir du niveau $^1\text{D}_2$ de l'ion Pr^{3+} ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$). Dans ce cas, le niveau $^1\text{D}_2$ est peuplé *via* le processus de relaxation croisée entre les ions Pr^{3+} ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ et $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$). Ce processus a été étudié au sein de la matrice $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ [28], où il a été montré que le rapport des intensités des émissions $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4 / ^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ croît avec l'augmentation de la concentration en ions Pr^{3+} . Un tel résultat peut expliquer de manière satisfaisante l'absence de la composante rapide dans le déclin de l'échantillon dopée 1% Pr^{3+} qui reste exponentiel à temps long.

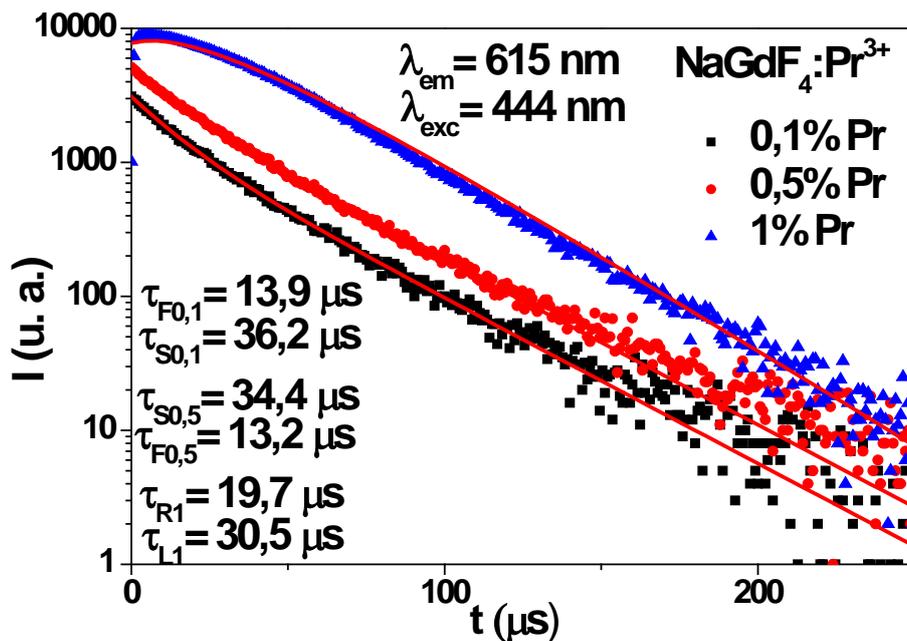


Figure III-17: Déclins de la fluorescence $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ des ions Pr^{3+} dans $\beta\text{-NaGdF}_4:x\% \text{Pr}^{3+}$ ($x=0,1; 0,5; 1\%$) après excitation du niveau $^3\text{P}_2$ de Pr^{3+} .

III.3 Analyse de Judd-Ofelt

a. Cas du Praséodyme

Rares sont les papiers qui ont appliqué le calcul de Judd-Ofelt à l'ion Pr^{3+} en utilisant un spectre d'émission. A notre connaissance, R.Naik *et al.* [29] sont les seuls qui ont fait ce travail pour les ions Pr^{3+} dans la matrice Mg_2SiO_4 . Pour réaliser notre étude, nous avons adapté le calcul utilisé dans le cas de l'ion europium à l'ion praséodyme.

Le niveau $^3\text{P}_0$ de l'ion Pr^{3+} peut jouer le rôle du niveau $^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} car les éléments de matrice réduite pour les transitions à partir de ce niveau sont diagonaux. Le seul problème pour l'ion Pr^{3+} est l'absence d'une transition indépendante du milieu entourant la terre rare, qui peut jouer le rôle d'une référence de calcul comme la transition dipolaire magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ de l'ion Eu^{3+} . L'idée est de calculer les paramètres de Judd-Ofelt du niveau $^3\text{P}_0$ de l'ion Pr^{3+} à partir des probabilités de transition radiative.

L'ajustement du déclin de la fluorescence de la transition $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ de l'ion Pr^{3+} sous excitation à 444 nm (Figure III-16) nous a permis d'obtenir la durée de vie du niveau $^3\text{P}_0$ dans les trois matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0,1; 0,5; 1%). L'équation III-9 a permis de calculer la probabilité totale des transitions radiatives $A_{3\text{P}_0}$ à partir de ce niveau (Tableau III-5).

Tableau III-5: Durées de vie et probabilités de transitions radiatives à partir du niveau $^3\text{P}_0$ de l'ion Pr^{3+} dans les matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0,1; 0,5; 1%).

Conc. Pr^{3+} (mol %)	$\tau_{3\text{P}_0}$ (μs)	$A_{3\text{P}_0}$ (s^{-1})
0,1	31,52	31725,9
0,5	36,24	27593,8
1	35,11	28481,9

Pour une transition donnée, on peut considérer que la probabilité de transition radiative est proportionnelle à l'intensité d'émission (aire sous la bande d'émission) [29]. Ceci nous a permis de calculer la probabilité de transition radiative pour chaque émission à partir du niveau $^3\text{P}_0$ (Tableau III-6), en utilisant l'équation:

$$A_k = \frac{I_k}{I_T} A_{3\text{P}_0} \quad \text{III-14}$$

où I_k est l'intensité d'émission de la transition $^3\text{P}_0 \rightarrow k$, I_T est la somme des intensités des émissions à partir du niveau $^3\text{P}_0$ ($I_T = \sum_k I_k$).

Tableau III-6: probabilités partielles des transitions radiatives à partir de l'état $^3\text{P}_0$ de l'ion Pr^{3+} dans les matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0,1; 0,5; 1%).

Conc. Pr^{3+} (mol %)	A_2 (s^{-1})	A_4 (s^{-1})	A_6 (s^{-1})
0,1	4124,4	13007,6	10152,3
0,5	3035,3	14072,9	7174,4
1	3133,0	14525,8	7405,3

Les paramètres de Judd-Ofelt sont liés à la probabilité de transition radiative pour chaque émission par l'équation III-9. A partir de cette équation, on peut déduire la relation finale:

$$\Omega_k = \frac{3(2J+1)hc^3}{64\pi^4\bar{\nu}^3\chi e^2} \frac{A_k(J;J')}{|\langle\Psi J|U^{(k)}|\Psi J'\rangle|^2} \quad \text{III-15}$$

A l'aide de cette relation, nous avons calculé les paramètres de Judd-Ofelt du niveau 3P_0 de l'ion Pr^{3+} . Les résultats sont reportés dans le [Tableau III-7](#).

Tableau III-7: Paramètres de Judd-Ofelt, calculés à partir des spectres d'émission pour les échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0.1; 0.5; 1%).

Conc. Pr^{3+} (mol %)	Ω_2 (10^{-20}cm^2)	Ω_4 (10^{-20}cm^2)	Ω_6 (10^{-20}cm^2)
0,1	5,25	0,12	0,44
0,5	3,73	0,13	0,31
1	3,85	0,13	0,44

b. Discussion

Comme évoqué précédemment, le calcul des paramètres de J-O se fait généralement à partir des spectres d'absorption des ions de terres rares. Contrairement à l'ion europium, le calcul de ces paramètres à partir des spectres d'absorption de l'ion Pr^{3+} au sein de la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4$ n'a pu être réalisé du fait de la nature pulvérulente de nos poudres. Pour calculer ces derniers, nous avons adopté une nouvelle procédure basée sur le spectre d'émission et le déclin de la fluorescence du niveau 3P_0 comme expliqué ci-dessus. C'est la première fois que cette procédure a été utilisée pour évaluer les paramètres de J-O de l'ion Pr^{3+} dans $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$ et nous n'avons, de ce fait, aucune référence de comparaison pour évaluer la validité de la procédure utilisée. Néanmoins, des remarques et constatations peuvent être déduites à partir des résultats obtenus.

Ainsi, à partir du [Tableau III-7](#), on peut constater que tous les paramètres de Judd-Ofelt sont quasi indépendants de la concentration en ions Pr^{3+} , à l'exception du paramètre Ω_2 qui est plus élevé dans le cas de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4$ dopé à 0,1% Pr^{3+} . Ce paramètre relie principalement les transitions avec $\Delta J = 2$. Sa valeur élevée peut-être expliquée par l'existence d'un transfert d'énergie efficace entre les niveaux 3P_0 et 1D_2 dans l'échantillon dopé 1% Pr^{3+} en plus de la relaxation radiative du niveau 3P_0 vers le niveau 3F_2 . Il est cependant important de signaler que d'autres expériences sont nécessaires pour soutenir une telle hypothèse.

IV. Conclusion

Les propriétés de luminescence des nanoluminophores $\beta\text{-NaGdF}_4$ mono-dopés par des ions de terres rares Eu^{3+} et Pr^{3+} , synthétisés par co-précipitation, ont été étudiées dans ce chapitre.

La spectroscopie de fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4$ dans le domaine du visible, sous excitation ultraviolette dans le niveau $^6I_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} ou sous excitation directe de l'ion Eu^{3+} dans le niveau 5L_6 a conduit à l'observation de toutes les transitions issues des niveaux 5D_J de l'ion Eu^{3+} .

L'analyse des spectres enregistrés à l'aide de la théorie de Judd-Ofelt, nous a permis d'identifier la symétrie des sites cristallographiques occupés par les ions Eu^{3+} dans la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4$. Une faible valeur du paramètre d'asymétrie Ω_2 a été trouvée, ce qui est un indice de la symétrie élevée de ces sites (C_{3h} ou D_{3h}). Utilisant ce formalisme, nous avons calculé plusieurs paramètres tels que les

probabilités de transitions radiatives et non radiatives et la durée de vie du niveau émetteur $^5\text{D}_0$ de l'ion Eu^{3+} . Les résultats obtenus sont en bon accord avec, d'une part, nos valeurs expérimentales déduites à partir des déclins enregistrés et d'autre part avec plusieurs études dans la littérature.

Le rendement quantique de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ a été étudié en fonction de la longueur d'onde d'excitation et de la concentration en ions dopants. Nous avons obtenu un rendement quantique interne maximal de 43%, sous excitation directe de l'ion Eu^{3+} dans le niveau $^5\text{L}_6$ à 395 nm pour l'échantillon à 20% de dopage.

Grace à l'étude réalisée dans le domaine du visible, sous excitation dans le domaine du proche VUV, nous avons pu mettre en évidence le phénomène de division de photons ou dédoublement de photons 'Quantum Cutting' entre les ions Gd^{3+} et Eu^{3+} , à température ambiante. Ensuite, l'effet de la concentration en Eu^{3+} sur l'efficacité de ce processus a été étudié. Un rendement quantique maximal de 121% pour une concentration de 5% en Eu^{3+} a été trouvé.

La fluorescence de l'ion Pr^{3+} dans la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4$, dans le domaine du visible a été aussi analysée. Un spectre riche en transitions bleue, verte et rouge a été enregistré. Une étude dynamique basée sur l'enregistrement des déclins de la fluorescence de ces émissions nous a permis d'attribuer ces émissions aux transitions électroniques engendrées principalement à partir des niveaux $^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$ vers les niveaux $^3\text{H}_{(j=4-6)}$, $^3\text{F}_2$ et $^3\text{F}_3$ de l'ion Pr^{3+} . Enfin, nous avons adapté le formalisme de Judd-ofelt utilisé dans le cas de l'ion Eu^{3+} pour l'ion Pr^{3+} . Nous avons discuté la variation des trois paramètres de Judd-Ofelt en fonction de la concentration en ion Pr^{3+} . Nous avons trouvé que tous les paramètres de Judd-Ofelt sont quasi indépendants de la concentration du Pr^{3+} , à l'exception du paramètre Ω_2 qui est plus élevé dans le cas de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4$ dopé à 0,1%.

Références chapitre III :

- [1] P. Ghosh, S. Tang, et A.-V. Mudring, « Efficient quantum cutting in hexagonal NaGdF₄:Eu³⁺ nanorods », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 24, p. 8640-8644, juin 2011, doi: 10.1039/C1JM10728C.
- [2] P. Ghosh, R. Kumar Sharma, Y. Nath Chouryal, et A.-V. Mudring, « Size of the rare-earth ions: a key factor in phase tuning and morphology control of binary and ternary rare-earth fluoride materials », *RSC Advances*, vol. 7, n° 53, p. 33467-33476, 2017, doi: 10.1039/C7RA06741K.
- [3] A. Mech, M. Karbowski, L. Kępiński, A. Bednarkiewicz, et W. Stręk, « Structural and luminescent properties of nano-sized NaGdF₄:Eu³⁺ synthesised by wet-chemistry route », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 380, n° 1, p. 315-320, oct. 2004, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.03.005.
- [4] H. S. Kiliaan, J. F. A. K. Kotte, et G. Blasse, « Ultraviolet ⁵H₃ and visible ⁵D_J luminescence of europium(III)co-doped with cerium (III) in hexagonal NaGdF₄ », *Chemical Physics Letters*, vol. 133, n° 5, p. 425-428, janv. 1987, doi: 10.1016/0009-2614(87)87095-1.
- [5] P. Ptacek, H. Schäfer, K. Kömpe, et M. Haase, « Crystal Phase Control of Luminescing α -NaGdF₄:Eu³⁺ and β -NaGdF₄:Eu³⁺ Nanocrystals », *Advanced Functional Materials*, vol. 17, n° 18, p. 3843-3848, 2007, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200600974>.
- [6] D. Zakaria, R. Mahiou, D. Avignant, et M. Zahir, « Single-crystal structure refinement and luminescence analysis of β -NaEuF₄ », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 257, n° 1, p. 65-68, juill. 1997, doi: 10.1016/S0925-8388(97)00016-9.
- [7] D. Tu, Y. Liu, H. Zhu, R. Li, L. Liu, et X. Chen, « Breakdown of Crystallographic Site Symmetry in Lanthanide-Doped NaYF₄ Crystals », *Angewandte Chemie*, vol. 125, n° 4, p. 1166-1171, 2013, doi: <https://doi.org/10.1002/ange.201208218>.
- [8] A. Bednarkiewicz, A. Mech, M. Karbowski, et W. Stręk, « Spectral properties of Eu³⁺ doped NaGdF₄ nanocrystals », *Journal of Luminescence*, vol. 114, n° 3, p. 247-254, sept. 2005, doi: 10.1016/j.jlumin.2005.01.005.
- [9] K. Binnemans, « Interpretation of europium(III) spectra », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 295, p. 1-45, juill. 2015, doi: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.
- [10] M. N. Berberan-Santos, E. N. Bodunov, et B. Valeur, « Mathematical functions for the analysis of luminescence decays with underlying distributions: 2. Becquerel (compressed hyperbola) and related decay functions », *Chemical Physics*, vol. 317, n° 1, p. 57-62, oct. 2005, doi: 10.1016/j.chemphys.2005.05.026.
- [11] R. Mahiou, J. C. Cousseins, et M. T. Fournier, « Dynamique et fluorescence de pièges à basse température dans NaGdF₄ », *J. Chim. Phys.*, vol. 85, p. 769-773, 1988, doi: 10.1051/jcp/1988850769.
- [12] M. Inokuti et F. Hirayama, « Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence », *J. Chem. Phys.*, vol. 43, n° 6, p. 1978-1989, sept. 1965, doi: 10.1063/1.1697063.
- [13] S. Lepoutre, D. Boyer, et R. Mahiou, « Quantum cutting abilities of sol-gel derived LiGdF₄:Eu³⁺ powders », *Journal of Luminescence*, vol. 128, n° 4, p. 635-641, avr. 2008, doi: 10.1016/j.jlumin.2007.10.033.
- [14] R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, et A. Meijerink, « Visible quantum cutting in Eu³⁺-doped gadolinium fluorides via downconversion », *Journal of Luminescence*, vol. 82, n° 2, p. 93-104, août 1999, doi: 10.1016/S0022-2313(99)00042-3.
- [15] B. R. Judd, « Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions », *Phys. Rev.*, vol. 127, n° 3, p. 750-761, août 1962, doi: 10.1103/PhysRev.127.750.
- [16] G. S. Ofelt, « Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions », *J. Chem. Phys.*, vol. 37, n° 3, p. 511-520, août 1962, doi: 10.1063/1.1701366.
- [17] M. J. Weber, T. E. Varitimos, et B. H. Matsinger, « Optical Intensities of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate », *Phys. Rev. B*, vol. 8, n° 1, p. 47-53, juill. 1973, doi: 10.1103/PhysRevB.8.47.
- [18] K. Vuković, M. Medić, M. Sekulić, et M. D. Dramićanin, « Analysis of Eu³⁺ Emission from Mg₂TiO₄ Nanoparticles by Judd-Ofelt Theory », *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2015, p. e736517, juill. 2015, doi: 10.1155/2015/736517.

- [19] Lj. Đačanin, S. R. Lukić, D. M. Petrović, M. Nikolić, et M. D. Dramićanin, « Judd–Ofelt analysis of luminescence emission from Zn₂SiO₄:Eu³⁺ nanoparticles obtained by a polymer-assisted sol–gel method », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, n° 11, p. 2319-2322, mai 2011, doi: 10.1016/j.physb.2011.03.068.
- [20] W. T. Carnall, P. R. Fields, et B. G. Wybourne, « Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, and Yb³⁺ », *J. Chem. Phys.*, vol. 42, n° 11, p. 3797-3806, juin 1965, doi: 10.1063/1.1695840.
- [21] W. T. Carnall, P. R. Fields, et K. Rajnak, « Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu³⁺ », *J. Chem. Phys.*, vol. 49, n° 10, p. 4450-4455, nov. 1968, doi: 10.1063/1.1669896.
- [22] G. Tessitore, A.-V. Mudring, et K. W. Krämer, « Room temperature synthesis of β -NaGdF₄: RE³⁺ (RE= Eu, Er) nanocrystallites and their luminescence », *Journal of Luminescence*, vol. 189, p. 91-98, sept. 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.03.021.
- [23] J. J. Velázquez *et al.*, « Transparent oxyfluoride glass-ceramics with NaGdF₄ nanocrystals doped with Pr³⁺ and Pr³⁺-Yb³⁺ », *Journal of Luminescence*, vol. 193, p. 61-69, janv. 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.07.034.
- [24] P. Boutinaud, R. Mahiou, N. Martin, et M. Malinowski, « Luminescence from Pr³⁺ ³P₁ and ³P₂ states in β -NaYF₄:Pr³⁺ », *Journal of Luminescence*, vol. 72-74, p. 809-811, juin 1997, doi: 10.1016/S0022-2313(96)00173-1.
- [25] N. Martin, P. Boutinaud, M. Malinowski, R. Mahiou, et J. C. Cousseins, « Optical spectra and analysis of Pr³⁺ in β -NaYF₄ », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 275-277, p. 304-306, juill. 1998, doi: 10.1016/S0925-8388(98)00323-5.
- [26] M. Malinowski, M. F. Joubert, et B. Jacquier, « Infrared to blue up-conversion in Pr³⁺ doped YAG and LiYF₄ crystals », *Journal of Luminescence*, vol. 60-61, p. 179-182, avr. 1994, doi: 10.1016/0022-2313(94)90124-4.
- [27] M. A. Gusowski, H. C. Swart, L. S. Karlsson, et M. Trzebiatowska-Gusowska, « NaYF₄:Pr³⁺ nanocrystals displaying photon cascade emission », *Nanoscale*, vol. 4, n° 2, p. 541-546, janv. 2012, doi: 10.1039/C1NR11249J.
- [28] H. Chen *et al.*, « Luminescence concentration quenching of ¹D₂ state in YPO₄:Pr³⁺ », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 13, n° 5, p. 1151, févr. 2001, doi: 10.1088/0953-8984/13/5/328.
- [29] R. Naik *et al.*, « Judd Ofelt analysis and energy transfer mechanism in Pr³⁺ doped Mg₂SiO₄ nanophosphors », *AIP Conference Proceedings*, vol. 1731, n° 1, p. 050034, mai 2016, doi: 10.1063/1.4947688.

Chapitre IV: Etude des propriétés optiques des matrices β -NaGdF₄: Yb³⁺/Er³⁺ couplées à des NPMs (Ag ou Au)

I. Introduction

Le quatrième chapitre de ce manuscrit est consacré aux matrices co-dopées β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺. Le choix de ce système est conditionné par la foison de références bibliographiques permettant de confronter nos résultats avec l'existant. Nous y décrivons l'étude du processus d'addition de photons par transfert d'énergie « up conversion » pour le couple Yb³⁺/Er³⁺ sous excitation dans le proche infrarouge. Les mécanismes de transfert d'énergie entre ces ions ainsi que l'effet de la puissance d'excitation sur les intensités des émissions de ces matrices sont aussi étudiés et analysés.

Au vu de ce qui est reporté dans la littérature, on sait que la résonance de surface plasmonique (LSPR pour Localized Surface Plasmonic Resonance) induite par la présence de NPMs au voisinage de NPs luminescentes modifie drastiquement le champ électromagnétique proche sans altérer la composition, la taille ou la morphologie des NPs. Elle est cependant connue pour exalter ou inhiber les fluorescences des ions émetteurs, sans pour autant qu'une explication simple et plausible puisse être apportée. Nous nous sommes donc inscrits dans cette problématique en essayant de notre côté d'alimenter la discussion en opérant des couplages de nos NPs avec des NPMs d'Au et d'Ag de diverses tailles et morphologies, sans pour autant être exhaustifs du fait d'un nombre limité de NPMs disponibles. Le mode opératoire du couplage est décrit en détails dans le chapitre 2. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons les propriétés optiques des nanocomposites β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺@SiO₂@Au/Ag issues de ce couplage. Une étude statique et dynamique, sous excitations infrarouge et ultraviolette, de la fluorescence de ces nanocomposites nous a permis d'appréhender les mécanismes d'interaction et de transfert d'énergie dans les systèmes TR/NPMs et d'identifier, quand c'est possible, les origines de l'exaltation ou de l'atténuation de la luminescence de ces matrices.

II. Fluorescence des ions Yb³⁺/Er³⁺ dans la phase β -NaGdF₄

L'ion de terre rare Er³⁺ est connu par sa capacité d'addition de photons infrarouges pour produire des émissions vertes et rouge (up conversion proche IR-visible) [1]. Un des problèmes de ce processus est la faible section efficace d'absorption de l'ion Er³⁺ dans le domaine proche infrarouge qui est de l'ordre de ($1,7 \times 10^{-21} \text{cm}^2$) [2]. Une des solutions proposées pour augmenter son absorption est de coupler cet ion à un autre ion de terre rare qui joue le rôle de sensibilisateur ou d'absorbeur efficace. L'ion Yb³⁺ est un bon candidat pour ce rôle car il possède une section efficace d'absorption dix fois plus grande dans le domaine proche Infrarouge ($\sim 1,2 \times 10^{-20} \text{cm}^2$) [2] et son premier état excité ²F_{5/2} est en résonance avec le niveau ⁴I_{11/2} de l'ion Er³⁺. Un excellent transfert d'énergie de l'ion Yb³⁺ vers l'ion Er³⁺ sous excitation proche infrarouge est constaté dans de nombreuses études expérimentales [3]. Toutes ces propriétés placent le couple Yb³⁺/Er³⁺ parmi les meilleurs co-dopages utilisés pour réaliser la up conversion proche infrarouge IR-visible.

Dans cette partie du travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la fluorescence des nanoparticules β -NaGdF₄ co-dopées par les deux ions de terres rares Yb³⁺ et Er³⁺ (β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ (18/2%)) sous excitation infrarouge. Ces matrices sont synthétisées par co-précipitation selon le protocole décrit dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Les concentrations en ions Er³⁺ et Yb³⁺ sont fixées conformément à ce qui est communément reporté dans la littérature, à savoir 2% et 18% respectivement

II.1 Spectre d'émission

Le spectre d'émission de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (18/2%) dans la gamme [500-700 nm] sous excitation continue à 980 nm, avec une puissance de pompage relativement faible, est représenté sur la **Figure IV-1**. On observe deux émissions vertes centrées à 525 nm et 545 nm et une émission rouge centrée à 655 nm. Le mécanisme responsable de ces émissions et les niveaux émetteurs sont illustrés dans le schéma de la **Figure IV-2**.

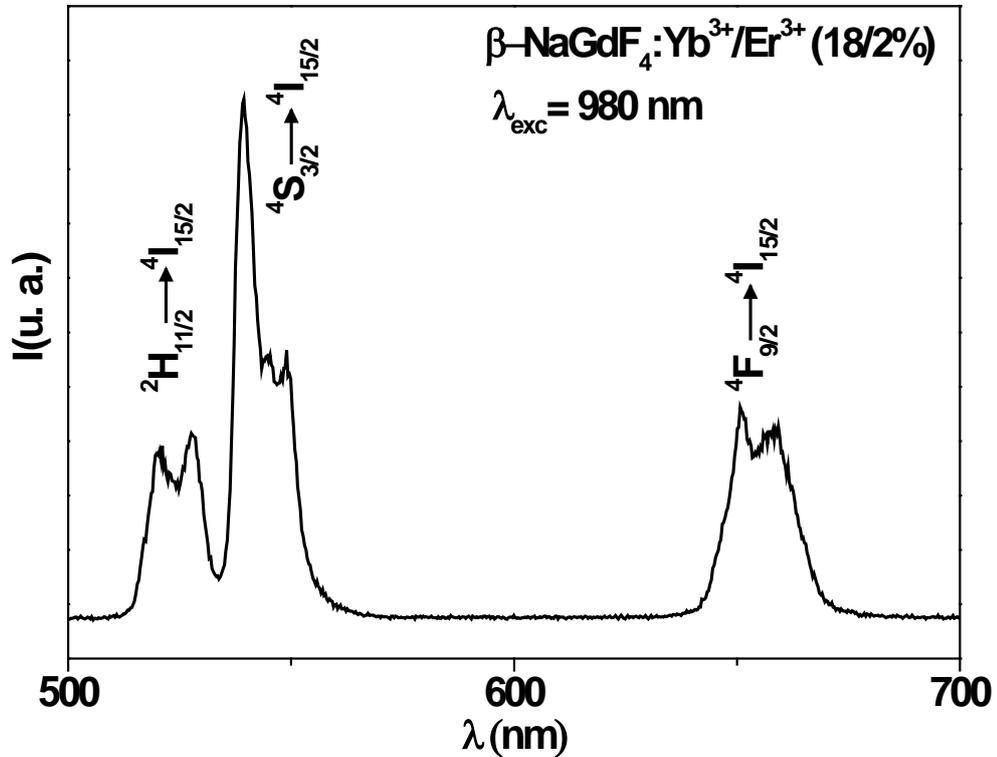


Figure IV-1: Spectre d'émission de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sous excitation à 980 nm

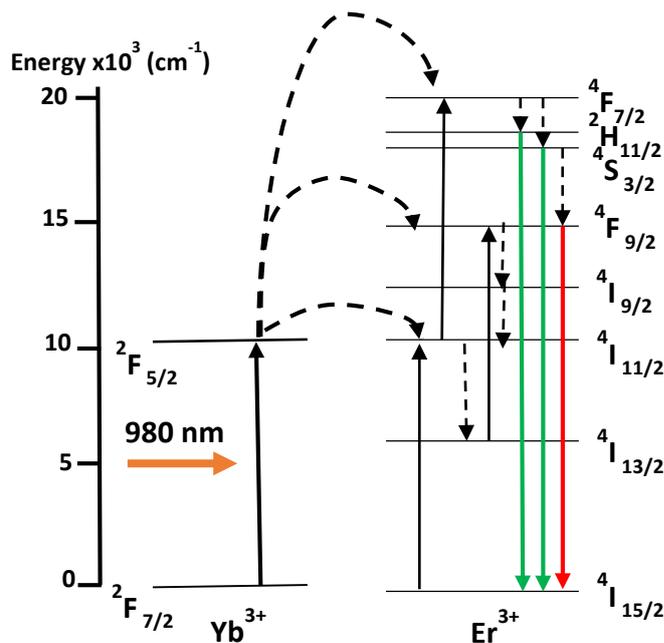


Figure IV-2 : Mécanisme du transfert d'énergie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ dans la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

Les deux émissions vertes sont attribuées respectivement aux transitions ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'erbium et la troisième émission, rouge, est attribuée à la transition ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Ces émissions résultent d'un transfert d'énergie entre les deux ions dopants Yb³⁺ et Er³⁺. Dans ce qui suit, nous allons étudier le transfert d'énergie entre ces deux ions et identifier les canaux de désexcitation et de population des niveaux émetteurs.

II.2 Etude du transfert d'énergie Yb³⁺→Er³⁺

Le processus d'up conversion est rendu possible pour le couple Yb³⁺/Er³⁺ grâce à l'écart énergétique proche entre la transition ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ de l'ion Yb³⁺ d'une part et les trois transitions ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ et ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ de l'ion Er³⁺ d'autre part (**Figure IV-2**). L'excitation des deux niveaux émetteurs des émissions vertes ${}^2H_{11/2}$ et ${}^4S_{3/2}$ ou du niveau ${}^4F_{9/2}$ responsable de l'émission rouge se fait par l'intermédiaire des ions Yb³⁺. Deux chemins sont possibles pour la population de ces niveaux :

a. Excitation à deux photons

La source d'excitation utilisée dans cette étude est une diode laser continue émettant à la longueur d'onde 980 nm. Son énergie coïncide avec l'écart énergétique entre les deux états ${}^2F_{7/2}$ et ${}^2F_{5/2}$ de l'ion Yb³⁺. Sous cette excitation résonante, les ions Yb³⁺ passent de l'état fondamental ${}^2F_{7/2}$ à l'état excité ${}^2F_{5/2}$. Dans ce cas, deux ions Yb³⁺ excités sont nécessaires pour peupler les deux niveaux émetteurs de l'ion Er³⁺. Le transfert d'énergie se réalise ainsi en deux étapes : dans une première étape, un premier transfert d'énergie résonant du premier ion Yb³⁺ excité amène l'ion Er³⁺ à l'état ${}^4I_{11/2}$. Grâce à un deuxième transfert d'énergie, l'ion Er³⁺ peut passer à l'état ${}^4F_{7/2}$. Ce niveau se désexcite non radiativement vers les deux niveaux émetteurs ${}^2H_{11/2}$ et ${}^4S_{3/2}$ pour les émissions vertes ou vers le niveau ${}^4F_{9/2}$ pour l'émission rouge. Ce mécanisme est celui qui est généralement admis pour la génération des émissions vertes et rouge des ions Er³⁺ par up conversion dans les systèmes codopés Yb³⁺/Er³⁺.

b. Excitation à trois photons

Pour ce mécanisme, deux ions Yb³⁺ excités sont toujours mis en jeu. La première étape est identique à celle du premier chemin. Dans ce cas, avant le deuxième transfert, l'ion Er³⁺ subit une désexcitation non radiative *via* une transition de l'état ${}^4I_{11/2}$ vers l'état ${}^4I_{13/2}$. Dans cet état, l'ion reçoit un deuxième photon par transfert d'énergie et passe à l'état ${}^4F_{9/2}$. Il se désexcite alors soit radiativement vers l'état fondamental et il en résulte l'émission rouge (processus à deux photons) ou non-radiativement une deuxième fois vers l'état ${}^4I_{11/2}$. A partir de cet état, un troisième transfert d'énergie *via* l'ion Yb³⁺ ou une absorption séquentielle d'un photon du faisceau pompe permet de peupler l'état ${}^4F_{7/2}$ qui alimente les niveaux émetteurs ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ et ${}^4F_{9/2}$ (absorption à trois photons). Ce processus est fortement dépendant de la durée de vie de l'état ${}^4I_{11/2}$ qui doit être longue pour que cet état serve de réservoir suffisant pour qu'une partie des ions Er³⁺ relaxe vers le niveau ${}^4I_{13/2}$. On ne peut cependant pas exclure la possibilité que deux ions Er³⁺ proches voisins dans leurs états excités ${}^4F_{7/2}$ et ${}^4I_{11/2}$ interagissent entre eux par un mécanisme de cross-relaxation (${}^4F_{7/2}, {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$) permettant de conduire à l'observation de l'émission rouge. Toutefois, ce processus dépend de la concentration en ions Er³⁺ qui doit être relativement importante pour que ce processus puisse être efficace.

II.3 Effet de la puissance d'excitation

Pour mieux comprendre le processus d'up conversion et identifier le chemin responsable de la population des niveaux émetteurs de l'ion Er³⁺, une étude du spectre d'émission de l'échantillon β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ en fonction de la puissance d'excitation a été réalisée. Dans cette étude, la puissance de la diode excitatrice est maintenue constante à une valeur maximale de 4 W. Des filtres de densité

neutres ont été utilisés pour moduler la puissance d'excitation. Les spectres enregistrés sont représentés sur la **Figure IV-3**.

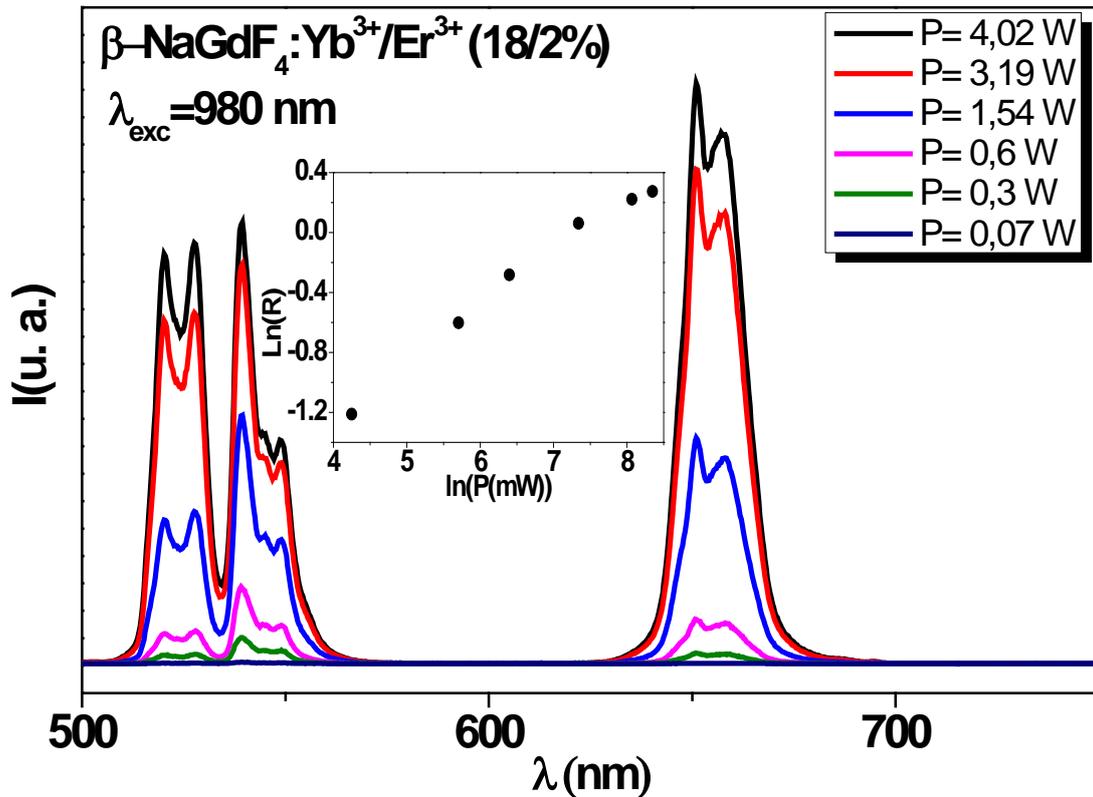


Figure IV-3 : Spectres d'émission de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ en fonction de la puissance d'excitation. L'encart représente le rapport (R) des intensités rouge/vertes en fonction de la puissance d'excitation en représentation Log-Log

Nous constatons que l'intensité des deux émissions vertes et rouge diminue avec la diminution de la puissance d'excitation. On voit qu'à forte puissance, la fluorescence rouge est plus intense que les deux émissions vertes. L'encadré de la **Figure IV-3** montre une dépendance linéaire du rapport ($R = I_{\text{rouge}} / I_{\text{vert global}}$) des intensités entre les émissions rouge et vertes cumulées (les intensités des émissions vertes à 525 nm et à 540 nm sont additionnées) avec une pente de de 0,35. Cette valeur indique qu'au fur et à mesure que la densité d'excitation augmente, 35% des ions Er^{3+} vont favorablement peupler le niveau $^4\text{F}_{9/2}$ à partir duquel l'émission rouge est observée au détriment des deux émissions vertes issues des niveaux $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$. Dans le processus d'up conversion, Le nombre de photons nécessaires pour peupler les niveaux émetteurs par UC est donné par la relation d'Auzel [4]:

$$I = A * P^n \quad \text{IV-1}$$

A est une constante, I est l'intensité de l'émission résultante de l'up conversion, P est la puissance d'excitation et n est le nombre de photons nécessaires pour produire l'émission.

En considérant que l'intensité est proportionnelle à l'aire sous le pic d'émission, nous avons tracé l'évolution de $\ln(I)$ en fonction de $\ln(P)$ pour chacune des émissions étudiées. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure IV-4**.

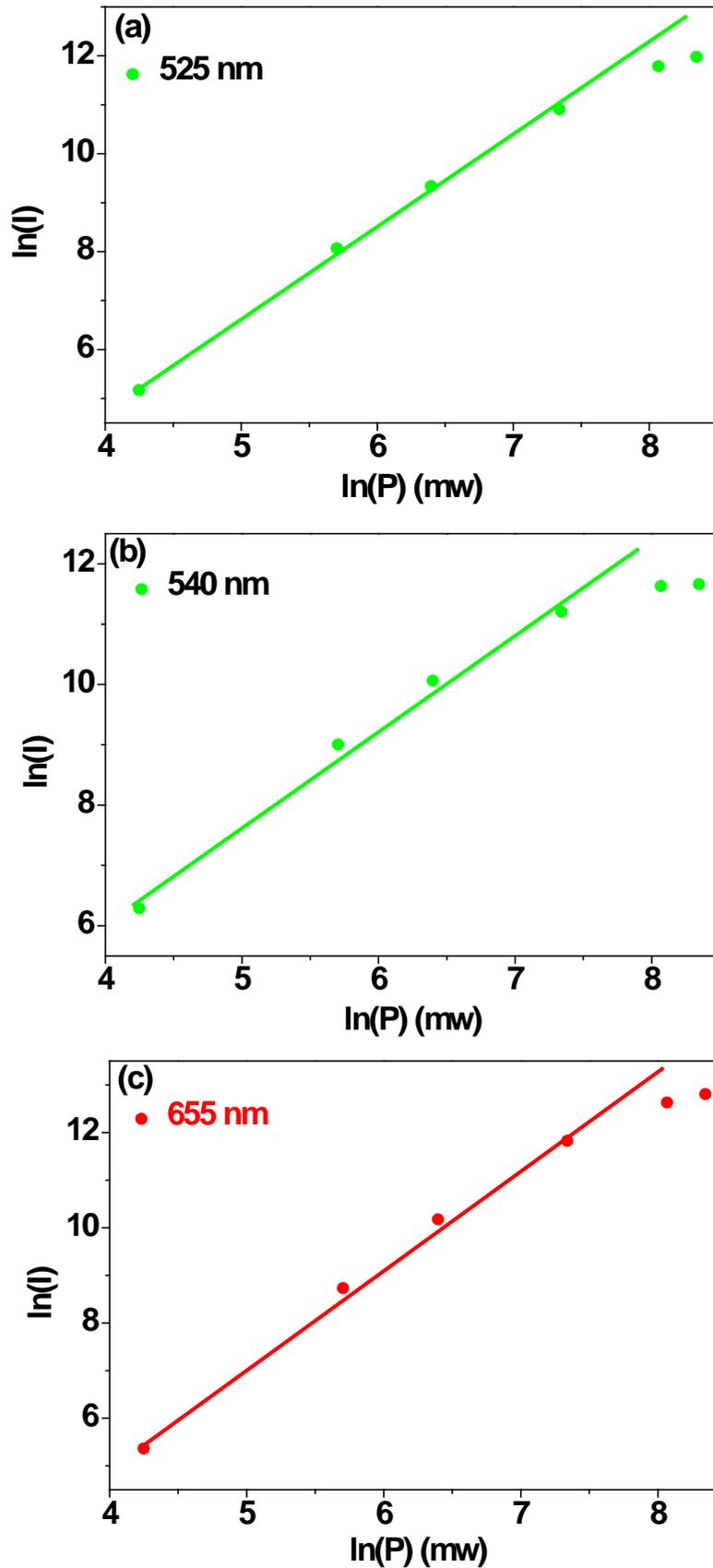


Figure IV-4: Dépendance de l'intensité des trois émissions de l'ion Er³⁺ en fonction de la puissance d'excitation. Les points représentent les valeurs expérimentales et les droites correspondent aux ajustements linéaires de la fonction Log-Log.

Une dépendance linéaire de $\ln(I)$ est observée pour les trois émissions. Un fit linéaire est utilisé pour calculer les pentes (n) des points expérimentaux obtenus. Le **Tableau IV-1** regroupe ces valeurs.

Tableau IV-1: Valeurs des pentes (n) issues des ajustements linéaires de la **Figure IV-4**

λ (nm)	525	545	655
n	1,87	1,61	2,10

Les valeurs de n obtenues sont en bon accord avec plusieurs études réalisées sur le même type de matériaux [5]. Pour les trois émissions, les valeurs de n sont proches de 2, ce qui signifie que le principal chemin responsable de la population des trois niveaux émetteurs est le premier chemin avec une excitation à deux photons. Indépendamment de cette évaluation, nous voyons que les pentes sont légèrement inférieures à 2 pour les deux émissions vertes, alors qu'elle est de 2 pour l'émission rouge. La valeur moyenne pour les pentes pour les deux émissions vertes en supposant que le même processus permet le peuplement des niveaux à partir desquels ces émissions sont produites est de 1,74. Le manque pour atteindre précisément 2 vient du fait qu'une partie des ions Er^{3+} est promue dans l'état $^4\text{F}_{9/2}$, et donc plus disponible pour aller sur les états $^2\text{H}_{11/2}$ et $^4\text{S}_{3/2}$ comme nous l'avions suggéré précédemment.

Pour de fortes puissances, nous constatons que $\ln(I)$ perd sa dépendance linéaire avec $\ln(P)$, comme illustré par les deux derniers points des courbes de la **Figure IV-4** correspondant aux trois émissions. Ce comportement est attribué à la saturation du processus de up conversion entre le couple $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ au sein de la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4$.

II.4 Déclins de la fluorescence

La **Figure IV-5** représente le spectre d'émission de la fluorescence de la phase $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sous excitation impulsionnelle à 980 nm.

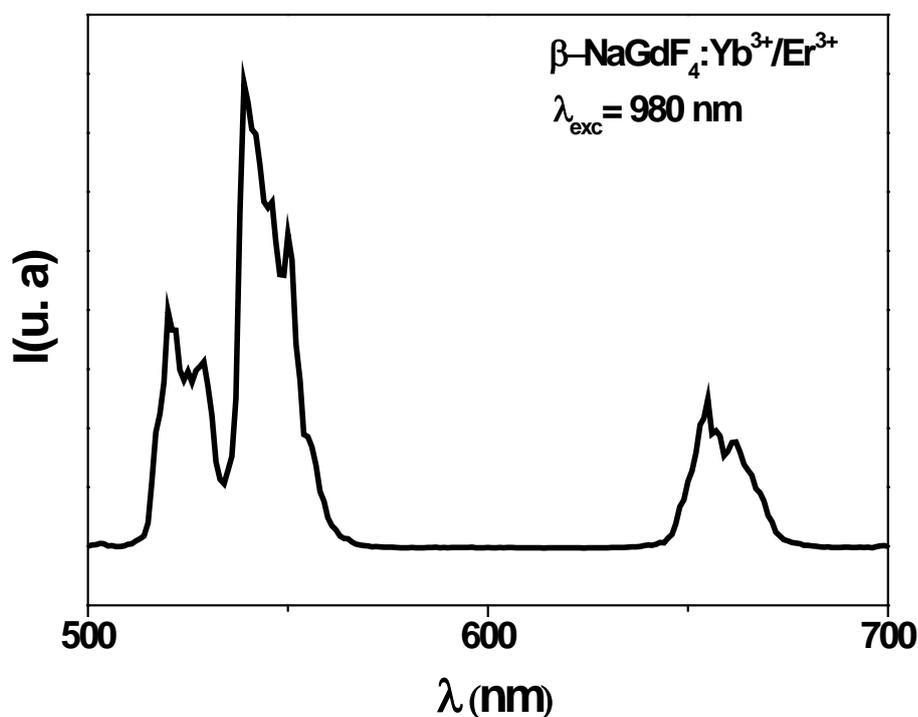
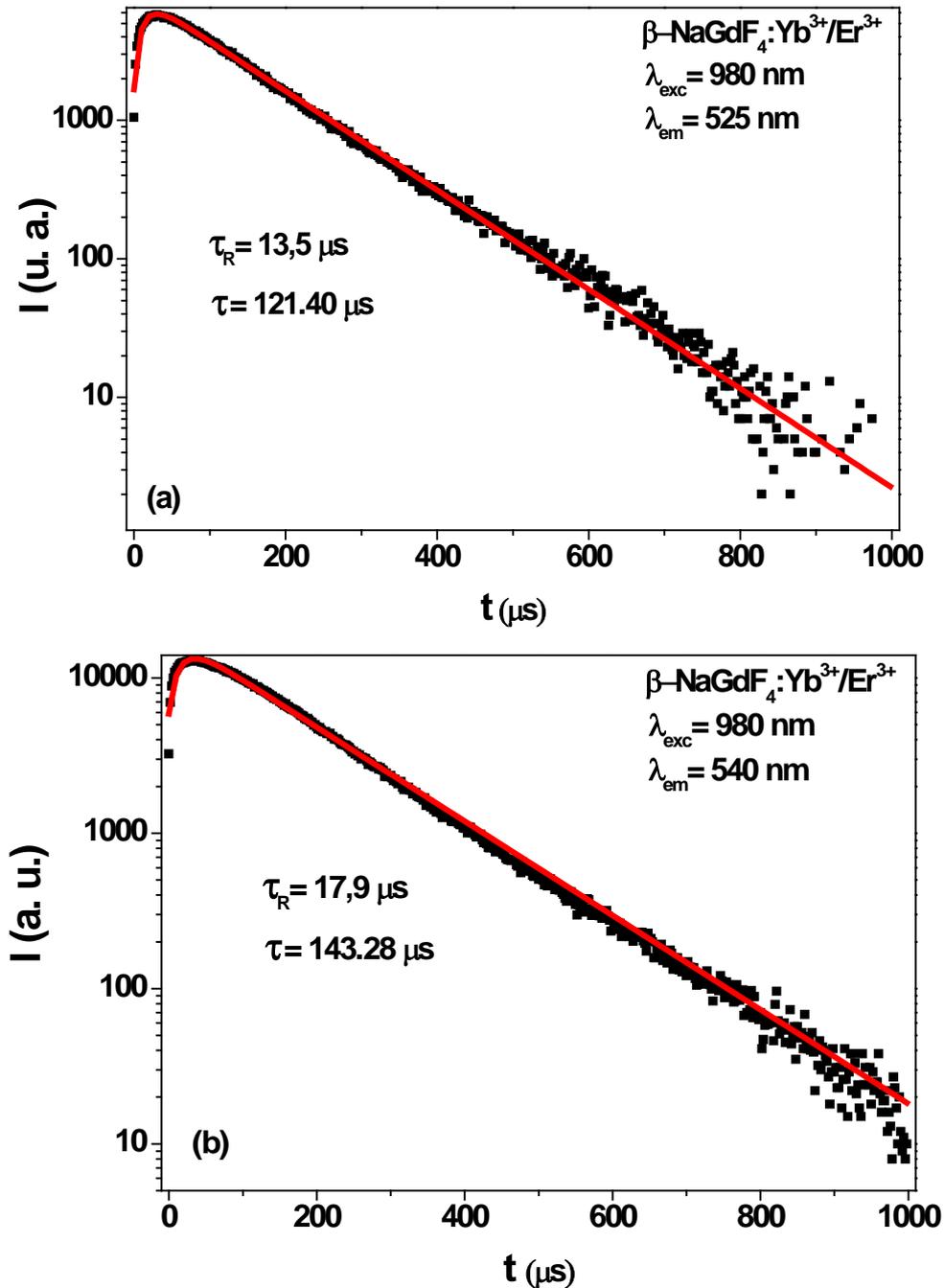


Figure IV-5: Spectre d'émission de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sous excitation impulsionnelle à 980 nm

Ce spectre est similaire à celui de la [Figure IV-1](#) avec une légère variation dans le rapport d'intensité entre la fluorescence rouge et les fluorescences vertes, dû certainement au fait que la puissance d'excitation du laser n'est pas la même que celle utilisée en excitation continue. Il sert de référence pour la mesure des déclin de la fluorescence.

Les déclin de la fluorescence des émissions vertes $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et de l'émission rouge $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ont été enregistrés à une température ambiante sous excitation à 980 nm. Les déclin ont été enregistrés sous faible densité d'excitation pour limiter au maximum les effets de saturation qui peuvent modifier notablement les formes des profils de déclin de la fluorescence. Les courbes enregistrées sont reportées sur la [Figure IV-6](#).



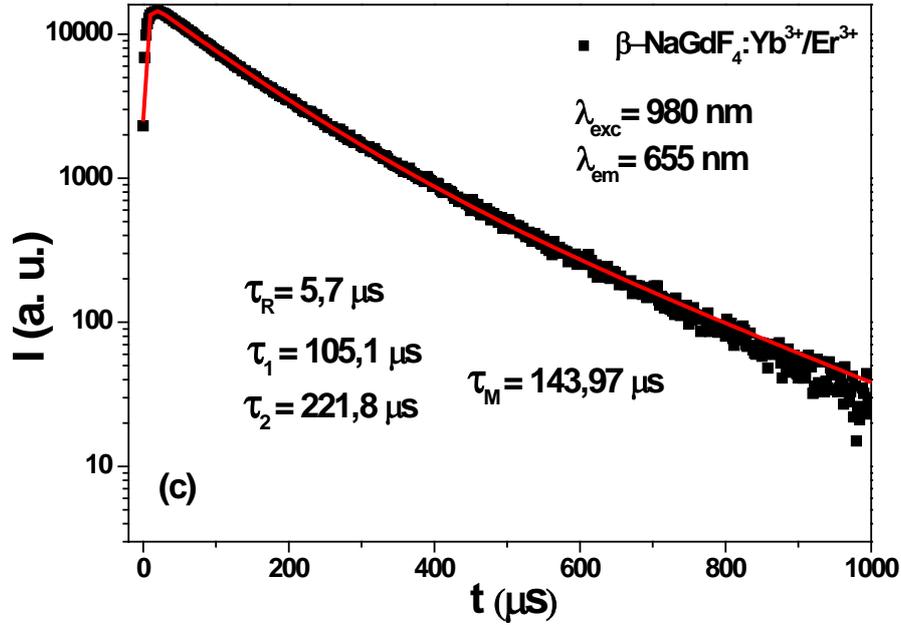


Figure IV-6: Déclins de la fluorescence des émissions (a) $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm), (b) $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm), (c) $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm) de l'ion Er^{3+} dans $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (18/2%) après excitation à 980 nm

Pour les trois transitions, les déclins sont ajustés par une combinaison linéaire de composantes exponentielles, au nombre de deux pour les émissions vertes, régies par l'équation suivante:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{IV-2}$$

A_1 et A_2 sont des constantes. La première composante exponentielle représente le temps de montée τ_R , pour laquelle la constante A_1 est négative. La deuxième composante représente la partie décroissante du déclin pour laquelle la constante A_2 est positive. Pour l'émission rouge, le déclin diverge d'une simple exponentielle. Nous l'avons ajusté avec l'équation suivante:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad \text{IV-3}$$

Une estimation de la constante de décroissance moyenne à temps long est obtenue à l'aide de l'équation:

$$\tau_M = (A_2\tau_1^2 + A_3\tau_2^2)/(A_2\tau_1 + A_3\tau_2) \quad \text{IV-4}$$

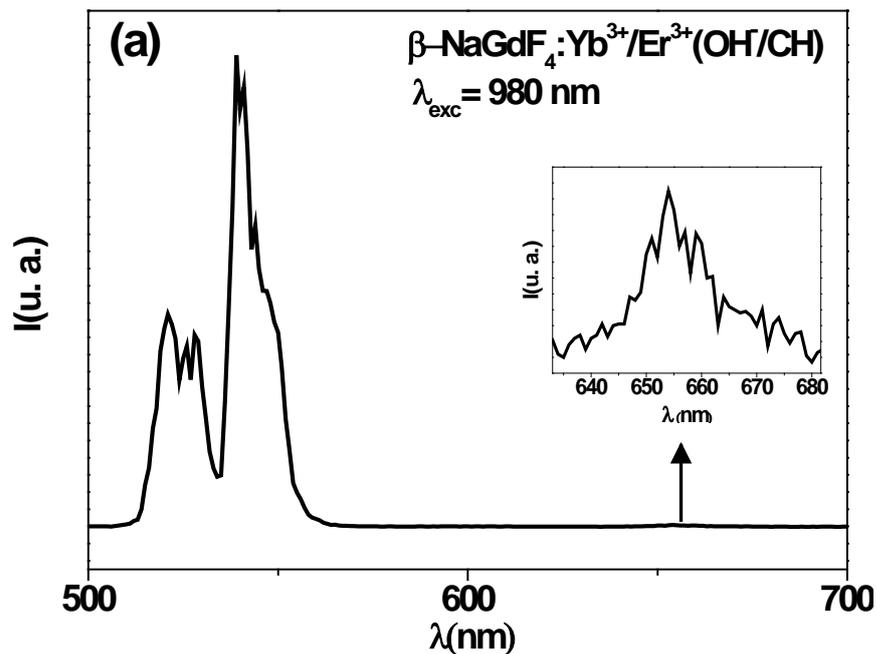
Les valeurs issues de ces ajustements sont reportées dans le [Tableau IV-2](#).

Tableau IV-2: constantes de temps obtenues par les ajustements multi exponentiels des déclins de la [Figure IV-6](#)

λ (nm)	525	540	655
τ_R (μs)	13,5	17,9	5,7
τ (μs)	121,4	143,3	144

Un temps de montée d'environ 14 μs est enregistré pour la transition $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Ce temps est une caractéristique du transfert d'énergie entre les ions Yb^{3+} et Er^{3+} ainsi que des relaxations non radiatives à partir du niveau $^4\text{F}_{7/2}$ nécessaires pour peupler le niveau émetteur $^2\text{H}_{11/2}$. Pour la transition $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, le temps de montée est légèrement supérieur, de l'ordre de 18 μs . Ceci peut être expliqué

par la différence en écart énergétique entre le niveau $^4I_{15/2}$ et les niveaux émetteurs $^2H_{11/2}$ et $^4S_{3/2}$. Cet écart est plus grand dans le cas du niveau $^4S_{3/2}$. Plus cet écart est grand, plus la probabilité de la transition non radiative diminue et le temps de montée augmente. Pour la transition $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ce temps de montée est plus court $\sim 5,7 \mu\text{s}$. Le mécanisme de peuplement du niveau responsable de l'émission rouge est différent de celui des niveaux responsables des émissions vertes. Si l'on se reporte au diagramme d'énergie de la **Figure IV-2**, on voit que les niveaux $^2F_{5/2}$ de Yb³⁺ et $^4I_{11/2}$ de Er³⁺ sont quasi résonnants. Le transfert d'énergie Yb³⁺ \rightarrow Er³⁺ est donc très rapide. Il permet de promouvoir l'ion Er³⁺ dans son état $^4I_{11/2}$ à partir duquel il relaxe de façon non radiative vers l'état $^4I_{13/2}$ d'où il est promu dans son état $^4F_{9/2}$ par l'absorption d'un deuxième photon par transfert d'énergie Yb³⁺ \rightarrow Er³⁺. L'écart énergétique entre les niveaux $^4I_{11/2}$ et $^4I_{13/2}$ est plus faible que celui qui sépare les niveaux $^4F_{7/2}$ et $^4F_{9/2}$. Le canal de peuplement du niveau $^4F_{9/2}$, à partir duquel se produit l'émission rouge est donc plus favorable par l'absorption d'un deuxième photon à partir du niveau $^4I_{13/2}$, ce qui peut expliquer la valeur courte du temps de montée. Pour la deuxième composante exponentielle sur les fits réalisés, les durées de vie (τ) des deux niveaux $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ sont de l'ordre de 121 μs et 143 μs respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec plusieurs résultats reportés dans différentes études réalisées sur des nanoparticules de β -NaGdF₄ co-dopées par les ions Yb³⁺ et Er³⁺ [6]. Pour le niveau $^4F_{9/2}$, peu de références existent ; nous pouvons citer par exemple les travaux de J. Nie *et al.* [7] où la valeur reportée pour β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ (15/2%) est de 650 μs . Elle est de 320 μs dans des NPs de β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ (21,3/3%) [8]. Cette valeur est sujette à de fortes variations, dépendantes de la concentration aussi bien en ions Er³⁺ qu'en ions Yb³⁺ d'une part, mais aussi de la possibilité de l'existence d'un transfert inverse Er³⁺ \rightarrow Yb³⁺ connectant les niveaux $^4F_{9/2}$ de Er³⁺ et $^2F_{5/2}$ par cross-relaxation (Er³⁺ : $^4F_{9/2}$, Yb³⁺ : $^2F_{7/2} \rightarrow$ Er³⁺ : $^4I_{13/2}$, Yb³⁺ : $^2F_{5/2}$) [8]. Une autre approche reportée récemment par F. T. Rabouw *et al.* [9] lors de l'étude de nanocristaux de β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ (18/2%) consiste à considérer le rôle joué par les défauts et impuretés de surface, notamment (OH⁻) ou CH qui contribuent fortement à l'extinction par relaxation non radiative des émissions issues des niveaux $^2F_{5/2}$ de Yb³⁺ et $^4I_{11/2}$ de Er³⁺. Nous avons précédemment suggéré que le niveau $^4F_{9/2}$ était préférentiellement peuplé après absorption séquentielle à partir du niveau $^4I_{13/2}$ après que le niveau $^4I_{11/2}$ ait relaxé vers le niveau $^4I_{13/2}$. Si l'on considère un effet prépondérant des ions OH⁻/CH, le niveau $^4I_{11/2}$ relaxe non radiativement vers le niveau fondamental $^4I_{15/2}$ au lieu d'alimenter le niveau $^4I_{13/2}$. La population des ions Er³⁺ dans le niveau $^4I_{13/2}$ devient insuffisante pour qu'une absorption puisse se produire pour peupler le niveau $^4F_{9/2}$ à partir duquel l'émission rouge se produit. Le caractère non-exponentiel de la décroissance à temps de l'émission rouge suggère qu'un transfert d'énergie contribue au dépeuplement du niveau $^4F_{9/2}$ de l'ion Er³⁺.



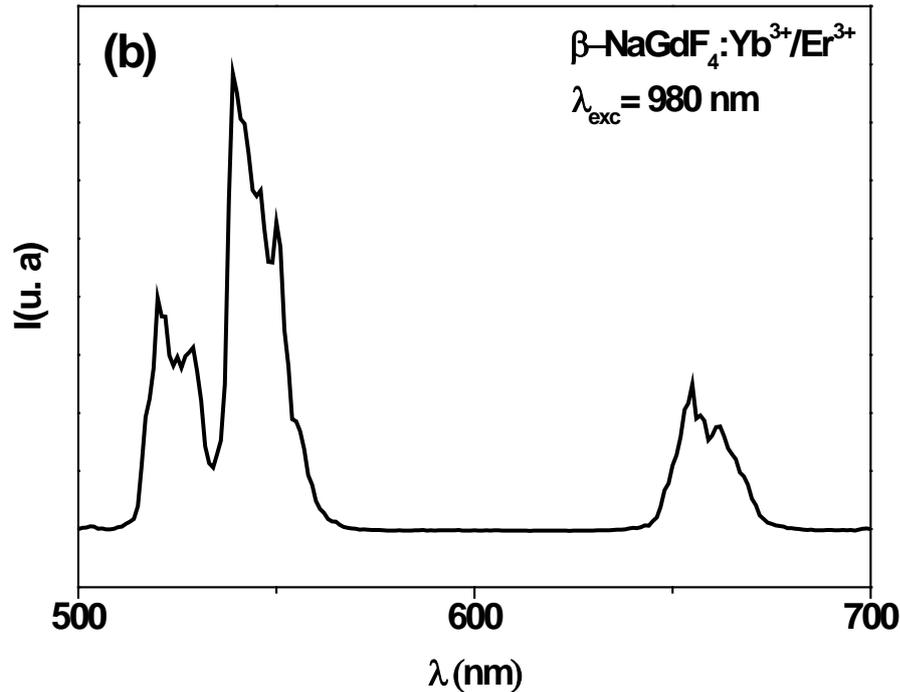


Figure IV-7: Spectres d'émission de (a) β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ (OH⁻/CH) et (b) β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ sous excitation laser impulsionnelle à 980 nm. L'encart de la Figure III-24 a) représente le zoom sur l'émission rouge à 655 nm.

Nous voyons que lorsque la concentration en centres OH/CH est importante, le canal d'alimentation du niveau $^4F_{9/2}$ par up conversion devient inefficace. Cette hypothèse est renforcée par l'enregistrement du spectre d'émission de la phase β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ (OH⁻/CH) sous excitation impulsionnelle UV à 380 nm qui correspond à la transition d'absorption $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$. Ce spectre est représenté sur la [Figure IV-8](#).

Nous voyons clairement l'émission rouge, car dans ce cas, le peuplement du niveau $^4F_{9/2}$ ne peut se faire que par des relaxations non radiatives successives à partir des niveaux supérieurs, ou par une relaxation croisée impliquant un transfert d'énergie $Er^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ ($Er^{3+} : ^4G_{11/2}$, $Yb^{3+} : ^2F_{7/2} \rightarrow Er^{3+} : ^4F_{9/2}$, $Yb^{3+} : ^2F_{5/2}$) ou un transfert d'énergie $Er^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ ($Er^{3+} : ^4G_{11/2}$, $Er^{3+} : ^4I_{15/2} \rightarrow Er^{3+} : ^4F_{9/2}$, $Er^{3+} : ^4F_{9/2}$) [8]. Au vu de la forme du déclin de la fluorescence issue du niveau $^4F_{9/2}$ reporté en insert de la [Figure IV-8](#), nous voyons que la valeur moyenne τ_M est supérieure: 177 μ s, contre 144 μ s, et que ce déclin, ne présente pas de temps de montée. Ceci exclut donc le peuplement du niveau $^4F_{9/2}$ par des relaxations non radiatives successives. Nous pouvons donc conclure que c'est forcément une relaxation croisée qui permet de peupler ce niveau. Nous ne pouvons pas trancher entre les deux relaxations croisées possibles, car il aurait fallu préparer un échantillon uniquement dopé par l'ion Er^{3+} pour comparaison ; chose que nous n'avons pas fait faute de temps.

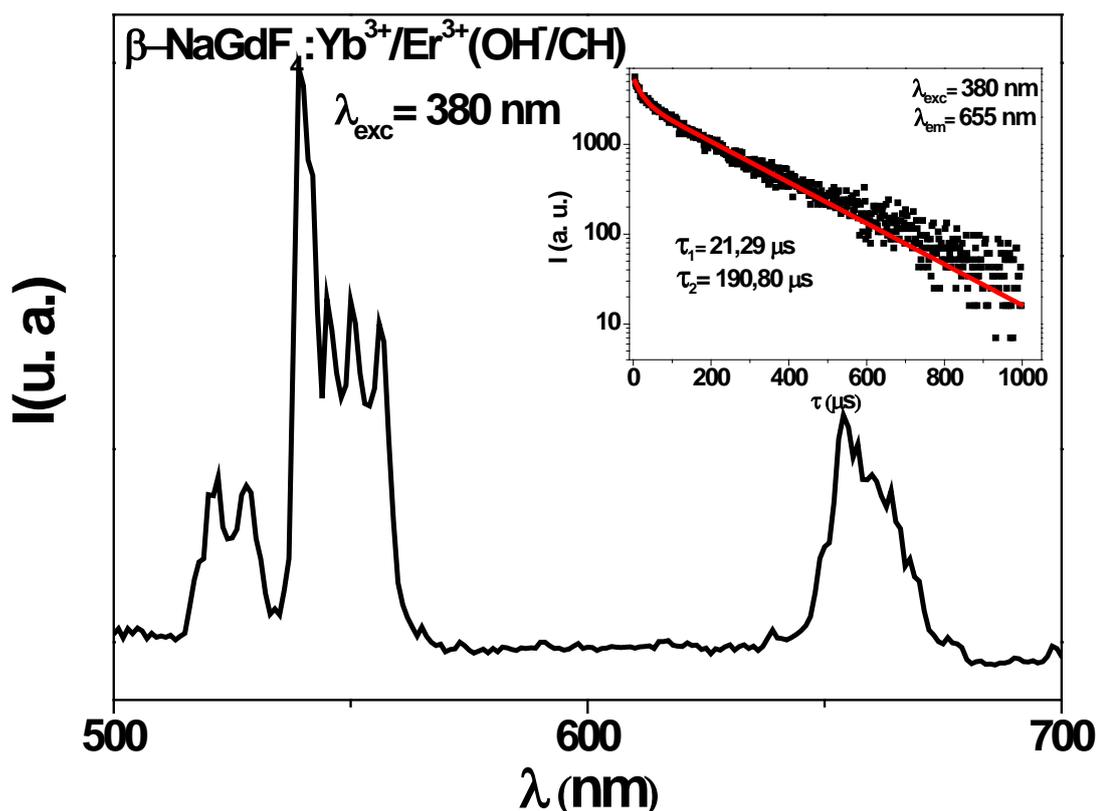


Figure IV-8: Spectre d'émission de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (OH/CH) sous excitation UV impulsionnelle à 380 nm, (insert) déclin de la fluorescence de l'émission ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm) de l'ion Er^{3+} après excitation à 380 nm

III. Luminescence des composites $\beta\text{-NaGdF}_4$ dopés par des terres rares et couplés à des nanoparticules métalliques d'or ou d'argent ($\beta\text{-NaGdF}_4:\text{TR}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au/Ag}$)

Plusieurs méthodes ont été développées pour améliorer les propriétés optiques des nanoluminophores dopés par des ions de terres rares et moduler leurs intensités d'émission. Comme exemples, nous pouvons citer les structures cœur-coquille [10]–[12], le co-dopage par des ions alcalino-terreux tels que Ca^{2+} [13] ou par des ions métalliques tels que Fe^{3+} , Mo^{3+} [5], [6].

Plus récemment, nous constatons dans la littérature une accélération des recherches qui étudient le couplage des nanoluminophores dopés par des ions de terres rares avec des nanoparticules métalliques (TRs/NPMs) [14]. En utilisant le protocole de synthèse décrit dans la dernière partie du premier chapitre, nous avons pu coupler nos matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{TR}^{3+}$ avec des nanoparticules métalliques d'or et d'argent. Cette partie du manuscrit est consacrée à l'étude de l'effet de ce couplage sur la fluorescence de ces matrices et plus particulièrement, son effet sur la fluorescence des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ qui sont couplées à trois types de nanoparticules métalliques:

- des nanoparticules métalliques d'or (NPs-Au) sphériques de taille autour de 10 nm
- des nanoparticules métalliques d'argent cubiques (NCs-Ag) de taille autour de 65 nm
- des nanoparticules métalliques d'argent sphériques (NSs-Ag) de taille autour de 100 nm

Comme nous avons discuté dans le chapitre 1, le choix des NPs d'or et d'argent pour exalter la luminescence des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ est justifié par leur forte exaltation de la lumière et par la position de leurs pics plasmoniques [15] qui se superposent avec les deux émissions les plus intenses de l'ion Er^{3+} . Dans ce qui suit, nous allons étudier l'effet de ces nanoparticules métalliques sur la luminescence des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sous excitation Infrarouge et ultraviolette.

III.1 Excitation Infrarouge

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus sous excitation infrarouge et ce, pour les couplages avec les trois types de nanoparticules métalliques.

a. Couplage $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et NPs-Au

En premier lieu, nous avons enregistré le spectre UV-Visible des nanoparticules d'or utilisées pour la synthèse des nanocomposites $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}$. Le spectre est réalisé sur une suspension de NPs d'or dans l'eau. Le résultat obtenu est représenté sur la [Figure IV-9](#).

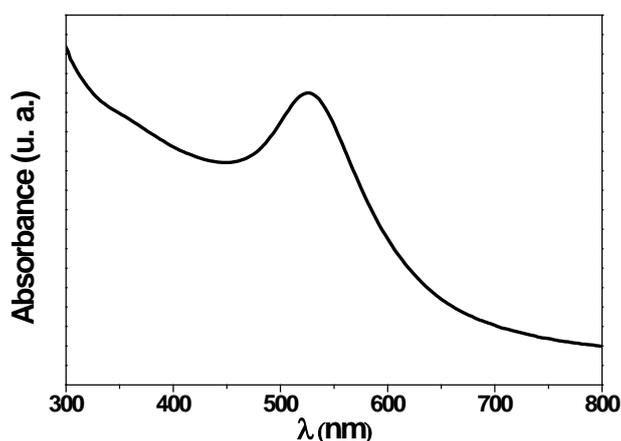


Figure IV-9: Spectre UV-Vis des nanoparticules d'or

Une large bande plasmonique est enregistrée entre 450 et 600 nm. Le maximum de cette bande est centré à 530 nm, ce qui fait de ces nanoparticules de bons candidats pour interagir avec les émissions de l'ion Er^{3+} dans le domaine de l'émission verte.

Après la décoration des nano bâtonnets (NBs) $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avec les nanoparticules d'or selon le protocole décrit dans le chapitre 2, les spectres d'émission de l'échantillon pur ($\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$) ainsi que celui de l'échantillon décoré ($\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}$) sont enregistrés dans les mêmes conditions, à température ambiante et sous excitation à 980 nm. Les résultats sont représentés sur la [Figure IV-10](#).

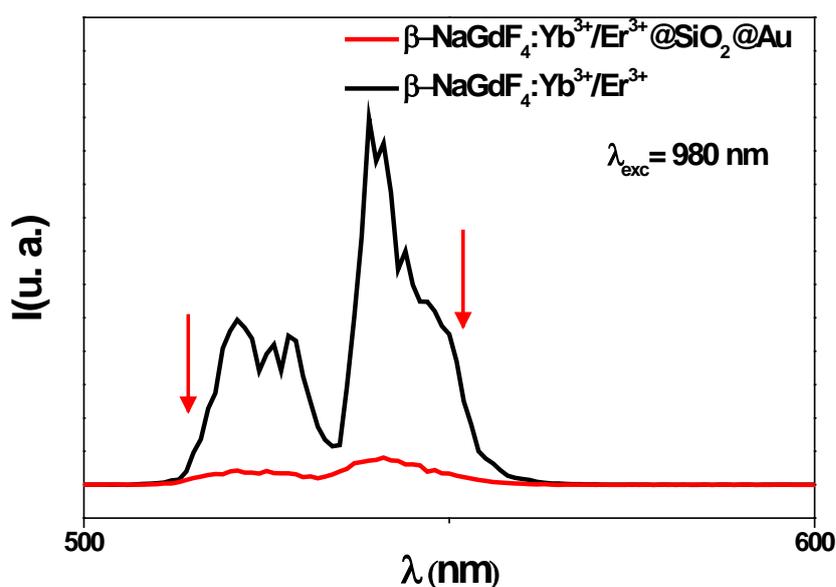


Figure IV-10 : Spectres d'émission (up conversion) des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}$ sous excitation à 980 nm.

Avec les NPs d'or, une forte atténuation avec un facteur R de 0,1 de l'intensité des deux émissions vertes a été observée. Pour clarifier davantage l'effet des NPs d'or sur le processus de up conversion dans la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, nous avons enregistré dans les mêmes conditions les déclin de la fluorescence des transitions ${}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^2\text{H}_{11/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} pour les deux échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}$. Les résultats obtenus sont représentés sur la [Figure IV-11](#).

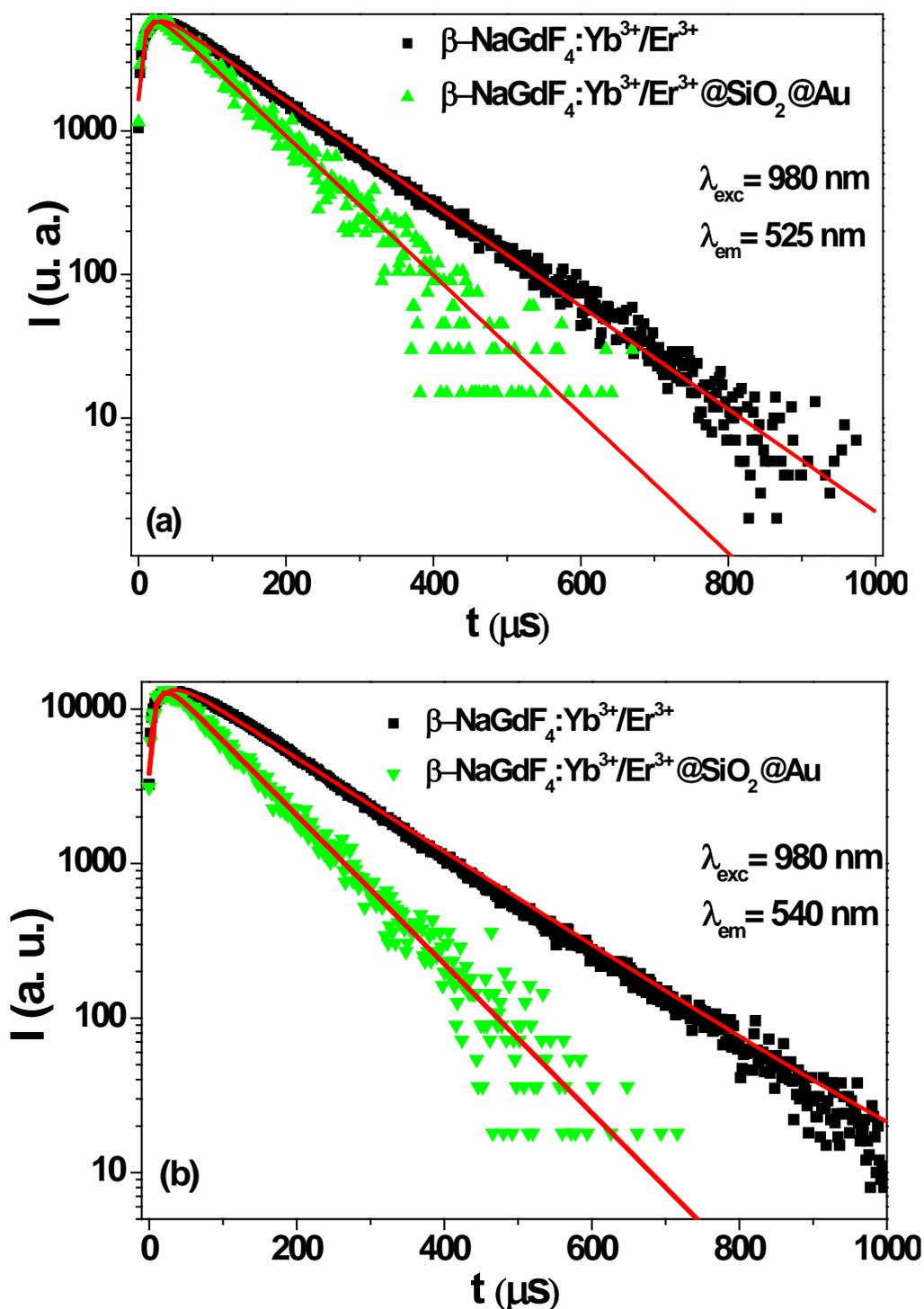


Figure IV-11 : Déclin de la fluorescence des émissions (a) ${}^2\text{H}_{11/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm) et (b) ${}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NPs de l'or.

En utilisant l'équation IV-2, nous avons ajusté les courbes de déclin enregistrés par deux composantes exponentielles. Les constantes de temps obtenues pour les deux émissions à 525 et à 540 nm sont regroupées dans le **Tableau IV-3**.

Tableau IV-3: Constantes de temps obtenues par les ajustements réalisés sur la **Figure IV-11** pour les émissions ${}^2\text{H}_{11/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm) et ${}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NPs d'Or, sous excitation à 980 nm.

Emission	Constantes de temps (μs)	$\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	$\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}$
${}^2\text{H}_{11/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm)	τ_R	13,5	10,7
	τ	121,4	89,7
${}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm)	τ_R	17,9	10,9
	τ	143,3	90,2

Une diminution des temps de montée est enregistrée pour les deux émissions dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}$. Il est passé de ~ 14 à ~ 11 μs pour l'émission à 525 nm et de ~ 18 à ~ 11 μs pour l'émission à 540 nm. Ce temps est une caractéristique du transfert d'énergie entre les deux ions Yb^{3+} et Er^{3+} ainsi que des relaxations non radiatives à partir du niveau ${}^4\text{F}_{7/2}$ vers les niveaux ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$. Sa diminution est un signe de l'accélération du transfert $\text{Yb}^{3+}\rightarrow\text{Er}^{3+}$.

Pour la deuxième composante longue qui représente les durées de vie des niveaux émetteurs ${}^2\text{H}_{11/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2}$, nous observons aussi une diminution des durées enregistrées pour l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}$ comparées à celles mesurées pour l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Les durées de vie des émissions ${}^4\text{S}_{3/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^2\text{H}_{11/2}\rightarrow{}^4\text{I}_{15/2}$ sont passées de 121 μs à ~ 90 μs et de ~ 143 μs à ~ 90 μs respectivement.

Discussion

Le couplage que nous avons utilisé pour exalter la fluorescence des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avec les NPs d'or est un couplage à l'émission. Dans ce type de couplage, nous excitons dans un premier temps l'ion de terre rare Er^{3+} selon le mécanisme de up conversion décrit précédemment (**Figure IV-2**). Une partie des photons émis par l'ion Er^{3+} excite les modes plasmoniques de la nanoparticule métallique d'or. Cette excitation est facilitée par le mécanisme de FRET à cause du recouvrement parfait entre les deux émissions vertes de l'ion Er^{3+} et le pic plasmonique des NPMs d'or, comme on peut le voir en comparant les deux **Figure IV-9** et **Figure IV-10**. Ce transfert d'énergie a un effet sur les durées de vie des niveaux émetteur et sur l'intensité de leurs émissions.

La durée de vie d'un niveau émetteur (τ) est définie comme étant l'inverse de la somme des probabilités des transitions radiatives A_R et non radiatives A_{NR} produites à partir de ce niveau vers des niveaux inférieurs:

$$\tau = \frac{1}{A_R + A_{NR}} \quad \text{IV-5}$$

La présence des NPMs d'or au voisinage des nanoparticules $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ouvre une nouvelle voie de désexcitation pour les ions Er^{3+} . Si on considère que A_{FRET} représente la probabilité de transfert d'énergie par le mécanisme FRET entre la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et les NPMs d'or, la nouvelle durée de vie des niveaux émetteurs peut être exprimée de la manière suivante :

$$\tau = \frac{1}{A_R + A_{NR} + A_{FRET}} \quad \text{IV-6}$$

Cette nouvelle voie de désexcitation participe à la diminution de la durée de vie des niveaux émetteurs. C'est la raison pour laquelle nous avons observé une diminution des durées de vie des niveaux émetteurs $^4\text{S}_{3/2}$ et $^2\text{H}_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} .

Les particules d'or excitées vont produire alors un champ électrique intense dans leur environnement proche, ce qui induit une augmentation de la densité locale d'états optiques LDOS ("Local Density of Optical States"). L'ion Er^{3+} placé dans cet environnement voit alors son taux de recombinaisons radiatives A_R augmenter : c'est l'effet Purcell, qui va participer aussi à la diminution de la durée de vie du niveau émetteur [16], [17].

De la même façon, la présence des NPMs d'or au voisinage des NPs de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ va aussi influencer l'intensité des émissions de l'ion Er^{3+} . Le transfert d'énergie par le mécanisme FRET entre la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et les NPMs d'or va participer à la diminution de l'intensité. L'excitation de la NPM va induire une absorption partielle par les NPMs d'or. Par diffusion, elle va également induire un flux de photons supplémentaires à la longueur d'onde d'émission lié à la résonance plasmonique, qui va s'ajouter au flux de photons rayonné par l'ion Er^{3+} . Ainsi, l'accroissement du champ électrique ressenti par l'ion Er^{3+} induit une augmentation du taux de recombinaisons radiatives (effet Purcell), les recombinaisons non radiatives deviennent négligeables et les intensités des émissions doivent en principe augmenter, ce qui n'est pas le cas si l'on se réfère à la Figure IV-10.

En fonction du rapport des sections efficaces d'absorption et de diffusion de la nanoparticule métallique, l'interaction entre les NPMs et les NPs de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ va aboutir à une exaltation ou à une atténuation de la fluorescence des ions Er^{3+} . Le processus de photoluminescence du système $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{NPs-Au}$ sous excitation IR ainsi que les mécanismes d'interaction sont représentés sur la Figure IV-12.

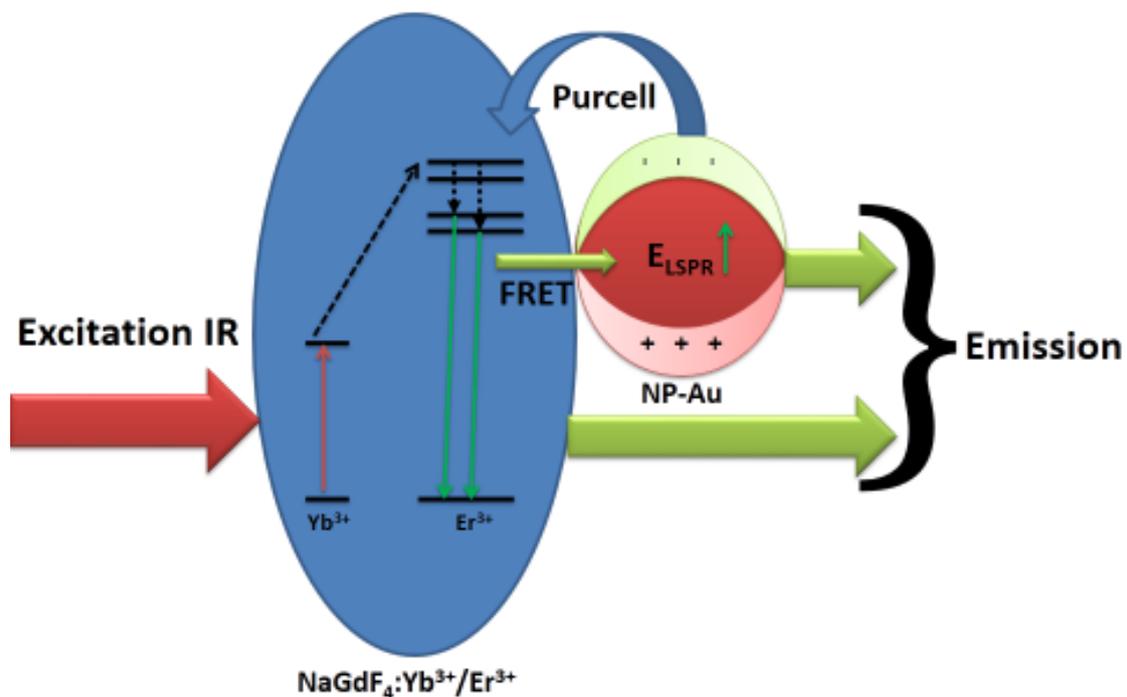


Figure IV-12 : Schématisation du processus de photoluminescence du système $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ - NPs-Au sous excitation infrarouge à 980 nm

Dans notre cas, pour des NPs d'or de taille d'environ 10 nm, la section efficace d'absorption est largement plus grande que celle de la diffusion [18]. La perte due au transfert par le mécanisme FRET de la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ vers les NPMs d'or qui est due à l'absorption par le métal sera plus grande que le flux apporté par la diffusion et l'effet Purcell. C'est la raison pour laquelle nous avons observé une atténuation de l'intensité d'émission de l'ion Er^{3+} dans les nanocomposites $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@SiO_2@Au$.

La taille de la NPM a un grand effet sur le résultat du couplage NPM/TR. Dans la littérature et en utilisant la même méthode de synthèse, P. Zhao *et al.* [19] ont observé une exaltation de la fluorescence des nanocomposites $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@SiO_2@Au$ élaborés avec des NPMs d'or de taille de 20 nm. Par contre, S. Liu *et al.* [20] et J. Zhao [18] ont observé une atténuation de l'intensité dans $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@SiO_2@Au$ et $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@SiO_2@Au$ en utilisant des NPs d'or de tailles 5 et 12 nm respectivement. Il est à noter que l'indisponibilité d'autres tailles de NPMs auprès de nos collègues de Lille, ne nous pas permis de faire des tests sur des sphères de plus grandes tailles.

b. Couplage $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et NCs-Ag

Comme dans le cas des NPMs d'or, nous avons commencé cette étude par l'enregistrement d'un spectre UV-Vis des nanocubes d'argent utilisés dans l'élaboration des nanocomposites $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@SiO_2@Ag$. Le spectre obtenu est représenté sur la Figure IV-13.

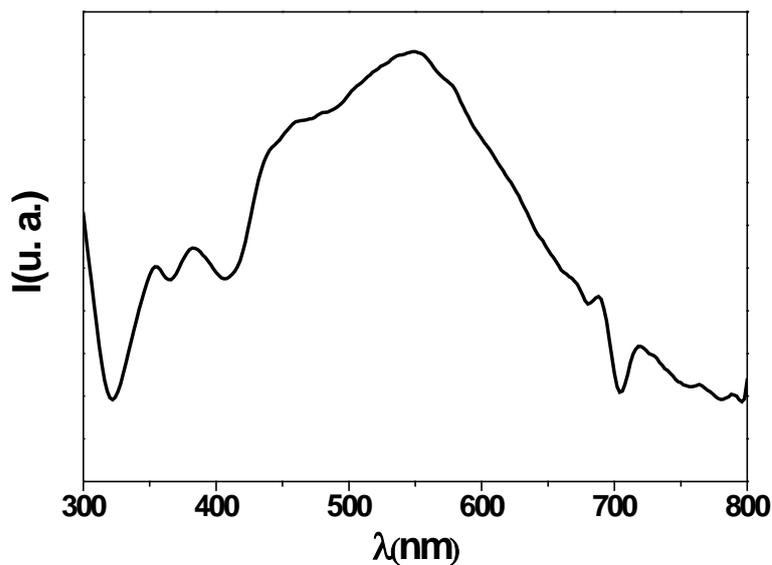


Figure IV-13 : Spectre UV-Vis des nanocubes d'Argent (NCs-Ag)

Le spectre enregistré est similaire à celui reporté par A. Ott [21] pour des NCs d'argent de la même taille (cubes de 65 nm d'arête environ). Une large bande plasmonique est enregistrée entre 300 et 700 nm. A cause de la forme cubique des NPs d'argent utilisées, nous pouvons distinguer deux pics de résonance, autour respectivement de 380 nm et 550 nm. La présence de ces deux résonances dans le spectre UV-Vis des NPs d'argent est la signature d'une réponse quadripolaire. Ce spectre comme précédemment présente un maximum dans le vert; Il est donc plus susceptible d'interagir avec les ions Er^{3+} dans leurs états excités $^4S_{3/2}$ et $^2H_{11/2}$. Nous voyons cependant une contribution dans le domaine du bleu qui peut être utile pour promouvoir les ions Er^{3+} dans leur état excité $^4H_{9/2}$.

Les spectres d'émission de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ainsi que celui du nanocomposite $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@SiO_2@Ag\text{-NCs}$ sont enregistrés dans les mêmes conditions. Ils sont représentés sur la Figure IV-14.

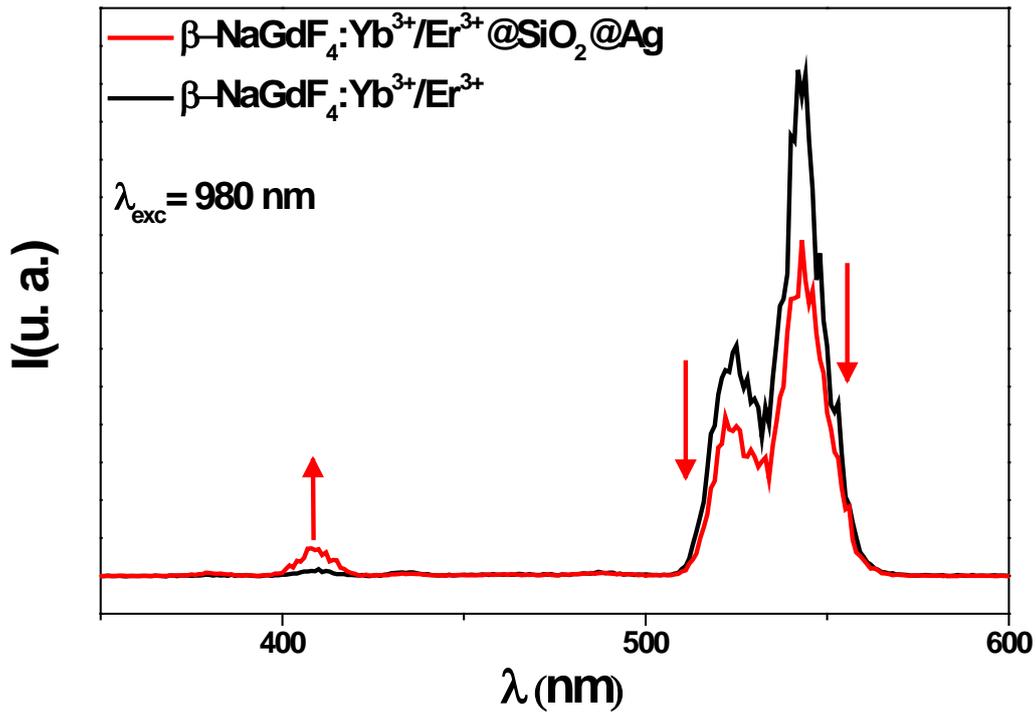
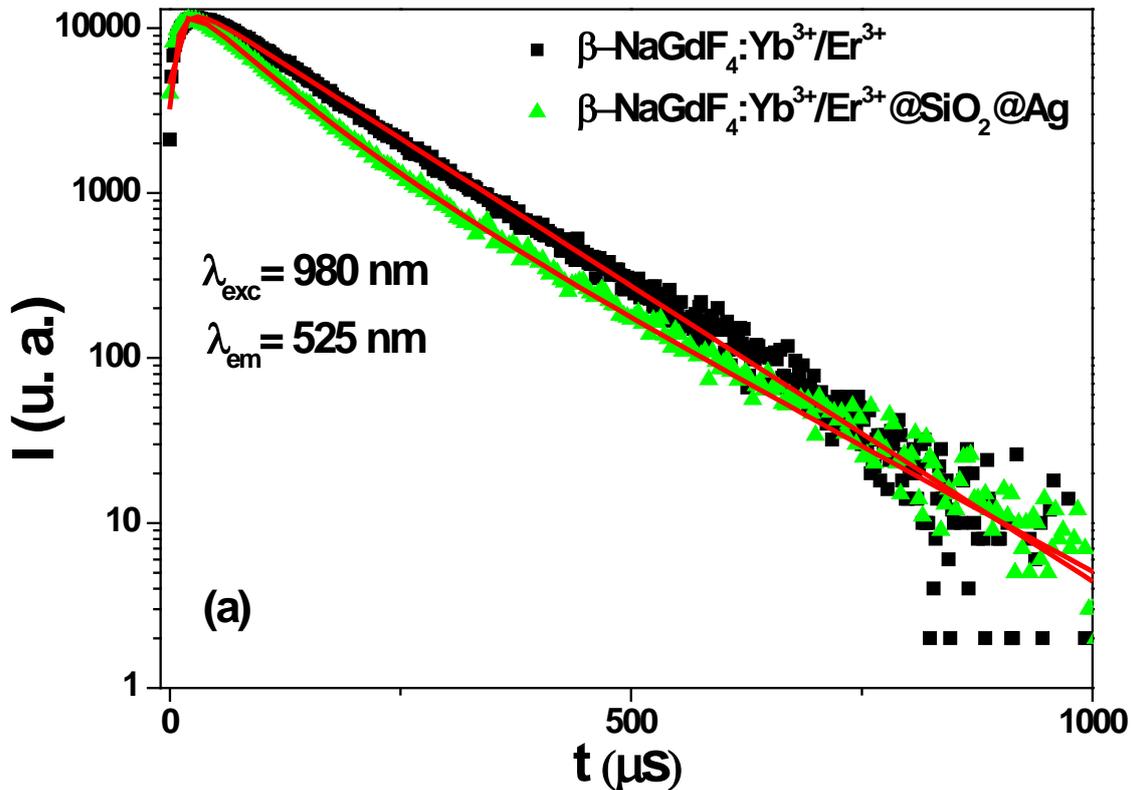


Figure IV-14 : Spectres d'émission (up conversion) des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag-NCs}$ sous excitation à 980 nm

Comme on peut le constater sur la [Figure IV-14](#), une diminution de l'intensité des émissions vertes de l'ion Er^{3+} avec un facteur d'atténuation R de 0,69 dans le nanocomposite $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag-NCs}$ est observée par rapport à l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Cette diminution est moins importante que celle observée avec les NPs d'or ([Figure IV-10](#)). Les déclins de ces émissions sont représentés sur la [Figure IV-15](#).



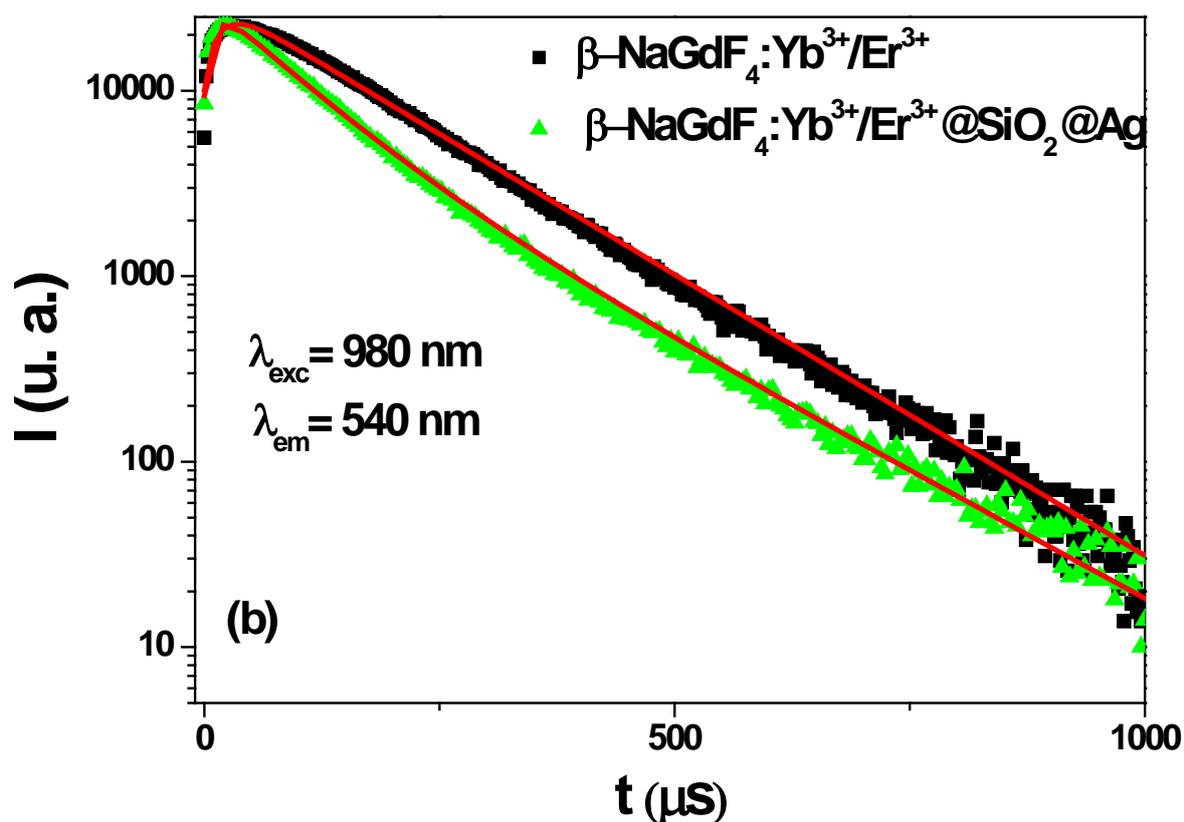


Figure IV-15: Déclins de la fluorescence des émissions (a) ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm) et (b) ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NCs d'argent.

Tableau IV-4 : Constantes de temps obtenues par les ajustements réalisés sur la Figure IV-15 pour les émissions ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) et ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm) et sur la Figure IV-16 pour l'émission ${}^4\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (410 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NSs d'Ag, sous excitation à 980 nm.

Emission	Constantes de temps (μs)	$\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	$\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag-NCs}$
${}^4\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (410 nm)	τ_R	15,3	15,3
	τ	41,5	41,5
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm)	τ_R	13,5	12,4
	τ_1	121,4	71,4
	τ_2	-	143,5
	τ_M	-	105,1
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm)	τ_R	17,9	10,9
	τ_1	143,3	80,1
	τ_2	-	158
	τ_M	-	116,7

En présence des NCs d'Ag, les déclins divergent légèrement de la forme mono exponentielle en présence des NCs d'Ag. Les durées de vie de ces émissions ne sont pratiquement pas affectées par la

présence des NPs d'Argent. Comme on peut le constater sur la **Figure IV-15**, les déclin de la fluorescence enregistrés pour le nanocomposite $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag-NCs}$ sont quasi identiques à ceux enregistrés pour l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. En revanche, nous observons une augmentation de l'intensité de l'émission bleue qui correspond à la transition $^4\text{H}_{9/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} (**Figure IV-14**) avec un facteur d'exaltation voisin de 6. Le déclin de cette émission dans les deux échantillons est représenté sur la **Figure IV-16**.

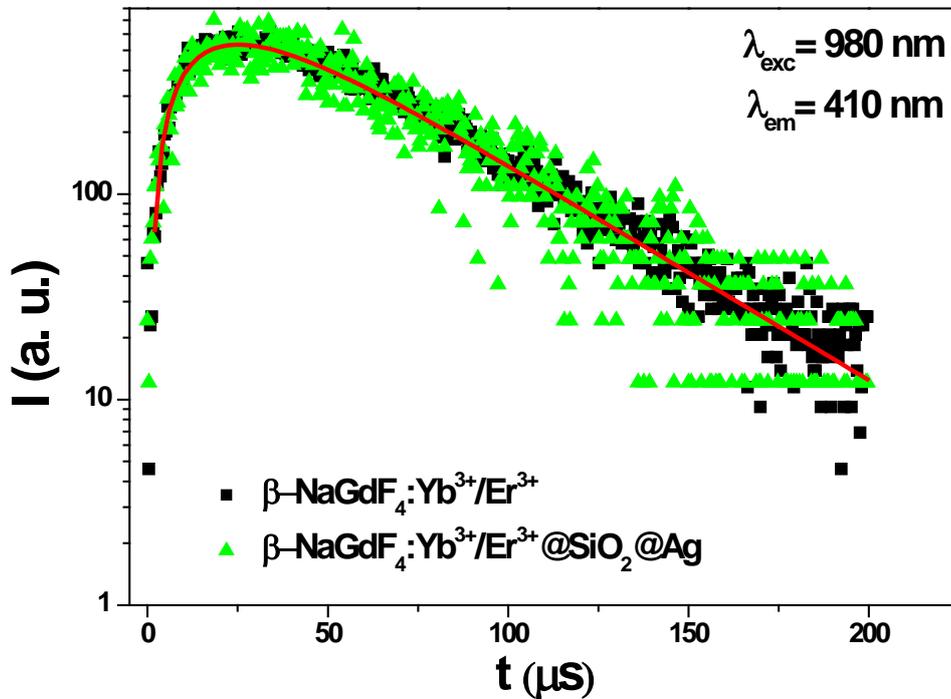


Figure IV-16 : Déclin de la fluorescence $^4\text{H}_{9/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NCs d'argent.

L'émission à 410 nm correspond à la transition $^4\text{H}_{9/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$ l'ion Er^{3+} qui est un processus à trois photons par UC, trois photons infrarouges de 980 nm sont nécessaires pour produire cette émission. Le déclin de cette émission est ajusté par une fonction à deux composantes exponentielles (**équation IV-2**). Une valeur de 15,3 μs est obtenue pour le temps de montée ainsi qu'une durée de vie de 41,5 μs pour le niveau émetteur $^4\text{H}_{9/2}$. Elle est plus courte que celle reportée pour des NPs de $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (21,3/3%) qui est de 71 μs [8]. Cette réduction comparativement à ce qui reporté dans la littérature est certainement liée à des défauts de surface.

Discussion

La présence des NCs d'argent a affecté l'émission des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sans pratiquement modifier les déclin de la fluorescence. Si on imagine que l'excitation de la résonance plasmon des NCs d'argent se fait de la même façon qu'avec les NPMs d'or, *ie* par un transfert d'énergie FRET dans les matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, une diminution de la durée de vie des niveaux émetteurs de l'ion Er^{3+} doit être observée. Or, pratiquement aucune modification au niveau des trois déclin n'est observée, sauf une légère divergence à l'exponentialité dans le cas des deux émissions vertes, ce qui implique deux possibilités:

- Il existe un autre mécanisme qui participe au rallongement des durées de vie et comble la diminution du taux de désexcitation induite par le transfert FRET
- l'excitation du plasmon des NCs d'argent se fait par un autre processus.

On peut imaginer que l'excitation des NCs d'argent se fait par réabsorption des émissions de l'ion Er^{3+} . Ce processus est possible et les trois émissions de l'ion Er^{3+} vertes et bleue peuvent participer à

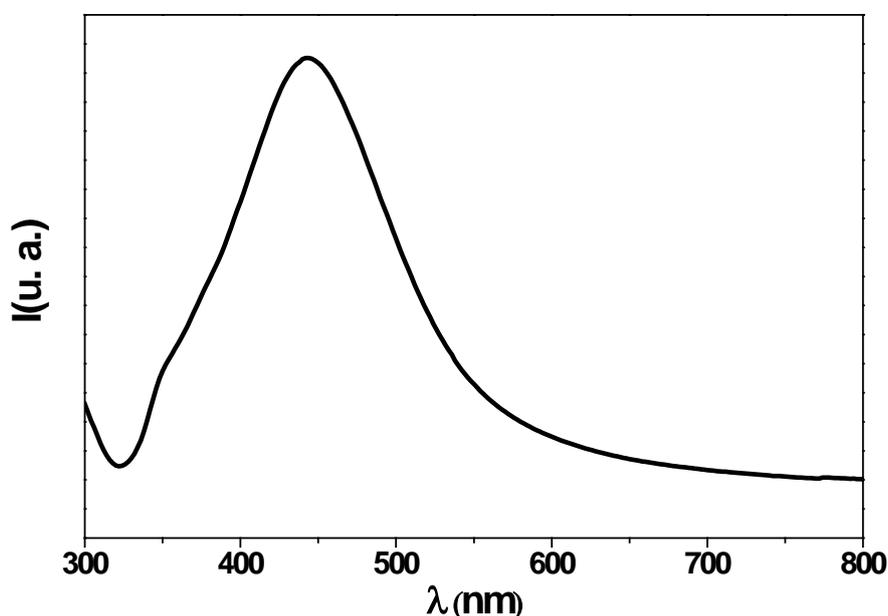
l'excitation car la bande plasmonique des NCs d'argent ([Figure IV-13](#)) s'étale de 300 à 700 nm. Par ce processus d'excitation les déclin de l'ion Er^{3+} ne seront pas affectés.

Concernant l'intensité des émissions, comme nous avons discuté dans le cas des NPs d'or, deux sources peuvent être responsables de l'augmentation des intensités d'émission des ions de terres rares couplés à des NPMs : l'effet Purcell et le flux de photons apporté par la diffusion de la NPM. Dans ce cas, l'effet Purcell est négligeable car aucune diminution notable de la durée de vie des trois émissions enregistrées n'est observée. La seule source qui reste est le flux de photons supplémentaire apporté par la résonance plasmon. Ce flux dépend de la section efficace de diffusion de la NPM à la longueur d'onde d'émission. Dans notre cas, pour les émissions vertes, on peut imaginer que le flux de photons apporté à cette longueur d'onde est inférieur à celui absorbé par la NPM. Pour cela une diminution de l'intensité de cette émission est observée. L'inverse se produit pour l'émission bleue à 410 nm, ce qui conduit à une exaltation de l'intensité de cette émission.

Il est à noter que la complexité des mécanismes mis en jeu exige d'autres investigations pour affiner les interprétations des résultats obtenus. Comme déjà signalé, l'indisponibilité de nanoparticules métalliques avec d'autres tailles et d'autres formes nous a contraints à n'utiliser que les NPs décrites dans cette thèse

c. Couplage $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et NSs-Ag

Comme dans les deux cas précédents, un spectre UV-Vis des nanosphères d'argent (Ag-NSs – diamètre 100 nm environ) utilisées pour l'élaboration de nanocomposites $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag-Nss}$ a été enregistré. Le spectre obtenu est représenté sur la [Figure IV-17](#).



[Figure IV-17](#) : Spectre UV-Vis des nanosphères d'Argent (Ag-NSs)

Nous observons une large bande plasmonique qui s'étale entre 330 et 600 nm avec une résonance vers 450 nm. Nous remarquons qu'en comparaison avec les autres types de NPMs, ce spectre présente une bande bien définie sans une absorption qui remonte du côté des courtes longueurs d'onde. Les spectres d'émission du nanocomposite $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag-Nss}$ sous excitation à 980 nm ainsi que celui de la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sont représentés sur la [Figure IV-18](#).

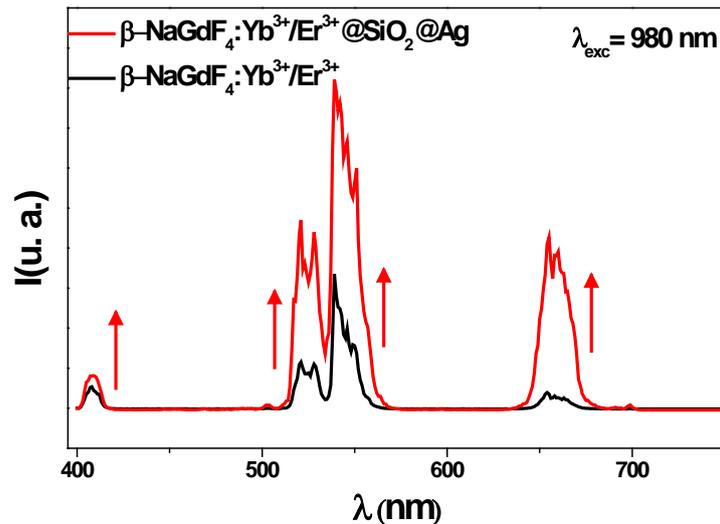
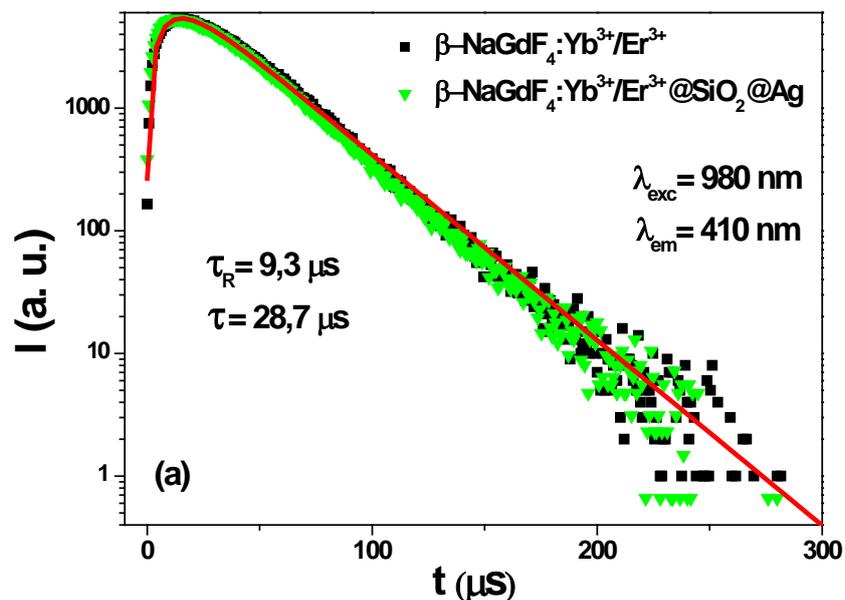
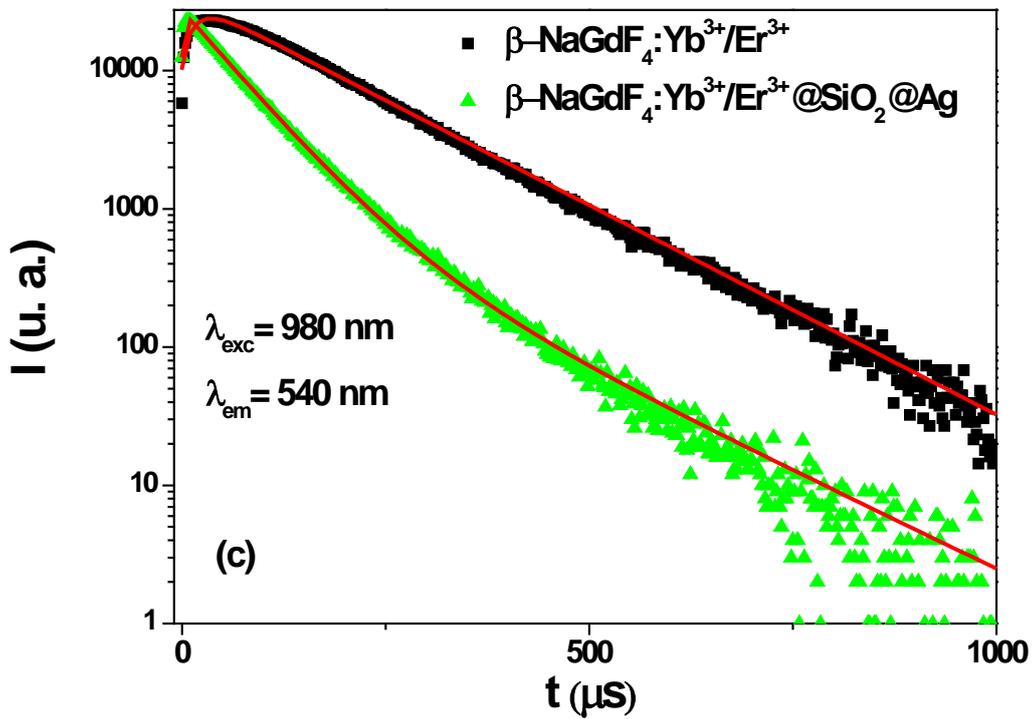
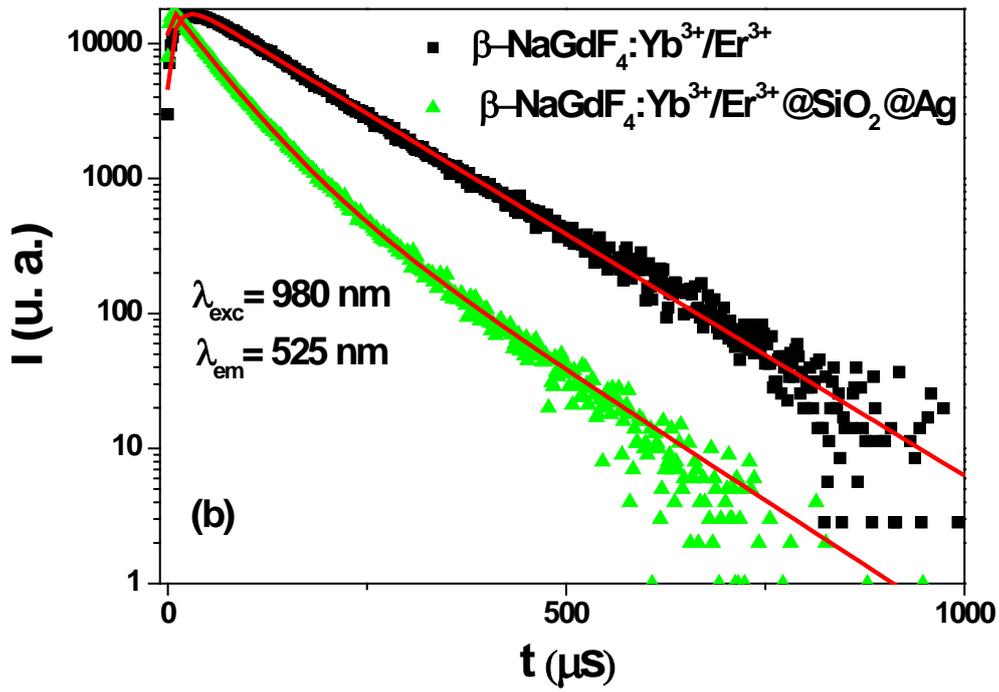


Figure IV-18 : Spectres d'émission (up conversion) des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag}$ -NSs sous excitation à 980 nm

Contrairement aux autres couplages, une exaltation de tout le spectre d'émission est observée dans le cas du nanocomposite $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag}$ -NSs avec une augmentation différente d'une émission à une autre. On peut remarquer que les deux émissions vertes et rouge sont plus exaltées que l'émission bleue avec des facteurs d'exaltation R de 3,8, 13 et 1,8 respectivement. Bien que nous n'ayons pas fait de mesures en fonction de la puissance d'excitation, certaines études montrent que ces facteurs d'exaltation en sont fortement dépendants en plus des géométries et tailles des NPs de nanoluminophores et des NPMs. Ainsi une exaltation globale des fluorescences vertes et rouge de 4 est reportée pour des bâtonnets microniques de $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ (18%/2%) recouverts d'un film d'Ag [22] alors que des exaltations de 1,98 et 1,51 respectivement sont observées pour des NPs de $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ (18%/2%) plongées dans des cratères générés dans un film de 200 nm d'Ag [23]. Les facteurs d'exaltation que nous avons mesurés sont donc conséquents, se situant dans la fourchette de valeurs reportées, sauf pour l'émission rouge, qui est certainement surestimée, du fait que les défauts de surface (OH-CH) canulent certainement l'intensité réelle de cette émission dans la phase $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ non décorée, comme nous l'avons suggéré plus haut.

Les déclins de ces émissions sont regroupés sur la Figure IV-19.





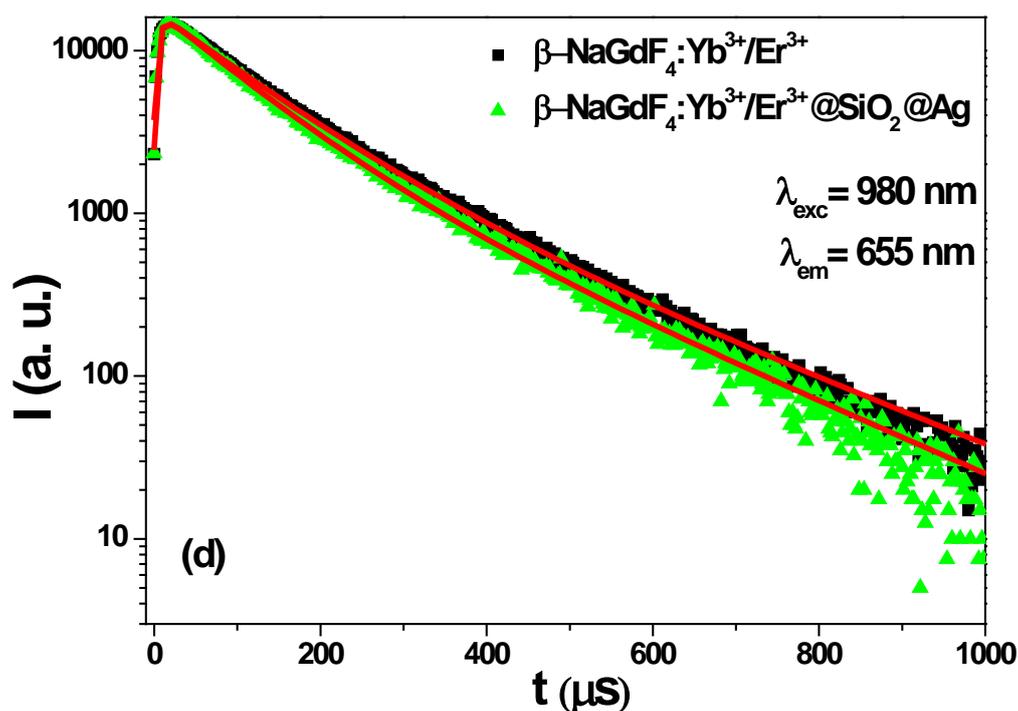


Figure IV-19: Déclins de la fluorescence des émissions (a) ${}^4\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, (b) ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm) et (c) ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NSs d'Ag, sous excitation à 980 nm.

Les constantes de temps dérivées des ajustements en utilisant une combinaison linéaire de fonctions exponentielles sont reportées dans le [Tableau IV-5](#).

Tableau IV-5 : Constantes de temps obtenues par les ajustements réalisés sur la [Figure IV-19](#) pour les émissions $\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (410 nm), ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) et ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NSs d'Ag, sous excitation à 980 nm.

Emission	Constantes de temps (μs)	$\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	$\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag}$
${}^4\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (410 nm)	τ_R	9,3	9,3
	τ	28,7	28,7
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm)	τ_R	13,5	1,2
	τ_1	-	51,9
	τ_2	-	113,3
	τ OU τ_M	121,4	69,7
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm)	τ_R	17,9	2,7
	τ_1	-	61,5
	τ_2	-	152,7
	τ OU τ_M	143,3	74,5
${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm)	τ_R	5,7	6,1
	τ_1	105,1	91,3
	τ_2	221,8	198,1
	τ_M	143	130,8

Discussions

Contrairement au cas des nanocubes d'argent (NCs-Ag), la présence des NSs d'argent au voisinage des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ a un effet sur les déclin de la fluorescence des émissions de l'ion Er^{3+} . Les déclin sont tous globalement raccourcis, sauf pour l'émission bleue; en particulier, les temps de montée passent de quelques dizaines de μs à quelques μs . D'autre part, les constantes de décroissance à temps long sont assez proches, suggérant que seule une partie des ions Er^{3+} est affectée par la présence des NSs-Ag conduisant à accroissement du taux de relaxation radiative à temps court. Si l'on considère cette approche comme raisonnable, le taux d'amplification peut être relié aux constantes de temps en estimant le rapport entre le temps de déclin des NPs de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ non décorées et la constante de décroissance à temps court des NPs couplées aux NSs-Ag. Ce rapport est de 2,3 (121,4/51,9 et 143,3/61,5) pour les émissions vertes à 525 nm et 540 nm et il est de 2,4 (221,7/91,3) pour l'émission rouge à 655 nm. Globalement, le même taux d'exaltation est obtenu pour les 3 transitions. Comme la taille des NSs-Ag est plus grande que celle des NCs-Ag, la section efficace de diffusion des NSs-Ag sera plus grande. Pour cette raison, le flux de photons apporté par l'effet plasmonique sera plus important et l'absorption par le métal sera négligeable, d'où une augmentation de l'intensité est enregistrée.

III.2 Excitation ultraviolette

Pour mieux comprendre l'interaction entre les nanoluminophores $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et les NPMs d'or et d'argent, nous avons étudié l'émission des nanocomposites $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}/\text{Ag}$ sous excitation ultraviolette directe de l'ion Er^{3+} . Cette étude a aussi été dictée par le fait que, sur une même particule, on pouvait avoir à la fois de la conversion de photons par DS (Down Shifting ou décalage de Stokes) et de la UC.

Nous avons commencé par enregistrer un spectre d'émission de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sous excitation à 380 nm, correspondant au niveau $^4\text{G}_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} . Le spectre obtenu est représenté sur la [Figure IV-20](#).

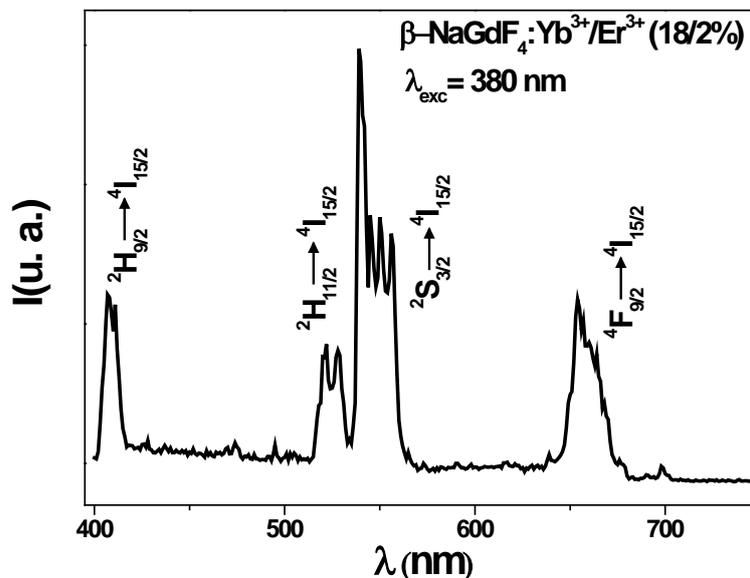
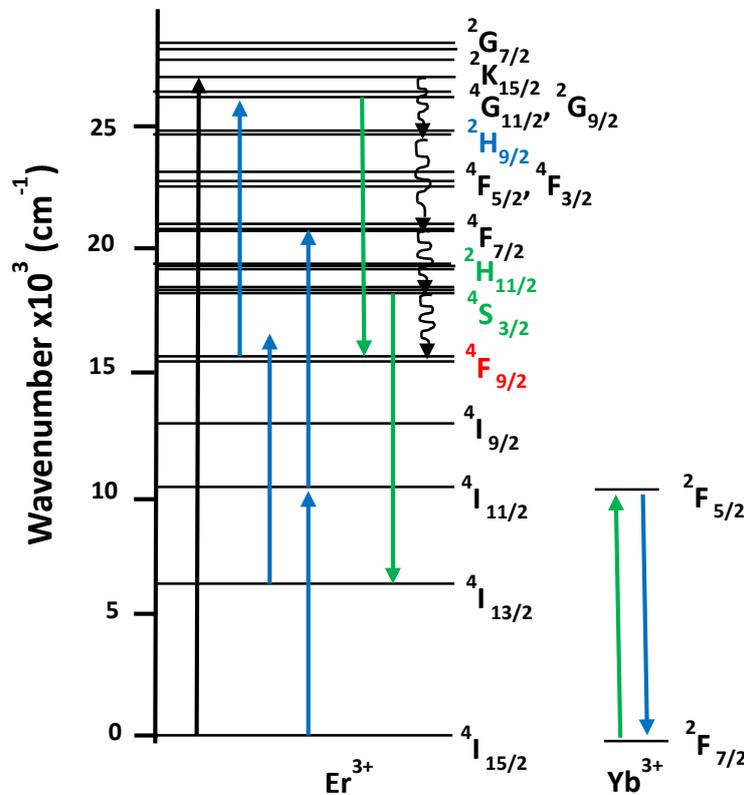


Figure IV-20 : Spectre d'émission de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sous excitation à 380 nm

Nous obtenons un spectre similaire à celui de la [Figure IV-1](#) correspondant aux émissions de l'ion Er^{3+} . Comme dans le cas de l'excitation infrarouge, nous distinguons trois groupes de bandes

d'émission. Une émission bleue à 410 nm qui correspond à la transition ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Deux émissions vertes centrées à 525 et 540 nm correspondant respectivement aux transitions ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ et ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. L'émission rouge à 650 nm correspond à la transition ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Les mécanismes de luminescence responsables de ces émissions sont illustrés schématiquement sur la **Figure IV-21**.



Est Figure IV-21 : Diagramme des niveaux d'énergie du système $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ illustrant les processus radiatives et non radiatives dans la matrice $\text{NaGdF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ après excitation de l'ion Er^{3+} à 380 nm [24]

Sous excitation à 380 nm, l'ion Er^{3+} est porté à l'état excité ${}^4\text{G}_{11/2}$. Par un processus de relaxation non-radiative assistée par phonons, les niveaux émetteurs ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$ de l'ion Er^{3+} sont peuplés. Ces niveaux peuvent être aussi possiblement alimentés aussi à travers les ions Yb^{3+} excités. Dans ce cas des relaxations croisées [$\text{Er}^{3+}({}^4\text{G}_{11/2}) \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$] et [${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$] $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{7/2}) \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$] (flèches vertes sur le schéma) doivent être d'abord produites entre l'ion Er^{3+} et l'ion Yb^{3+} pour l'exciter et peupler le niveau ${}^2\text{F}_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} . Ensuite, l'ion Yb^{3+} excité peut transférer son énergie à nouveau à l'ion Er^{3+} comme dans le cas de l'excitation infrarouge (flèches bleues). Ce dernier processus reste cependant très hypothétique et peu probable, car la majorité des ions Er^{3+} dans leurs états excités relaxent vers l'état fondamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ comme en témoigne le spectre d'émission de la **Figure IV-20** dans lequel, les rapports d'intensité entre les différentes émissions sont quasi identiques à ceux observés sous excitation NIR (**Figure IV-5**).

Dans ce qui suit, nous allons étudier l'effet des NPs d'or et d'argent sur la fluorescence des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sous excitation ultraviolette.

a. Couplage $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et NPs-Au

Sous excitation à 380 nm, nous avons enregistré les spectres d'émission des nanocomposites $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}$ ainsi que celui de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure IV-22**.

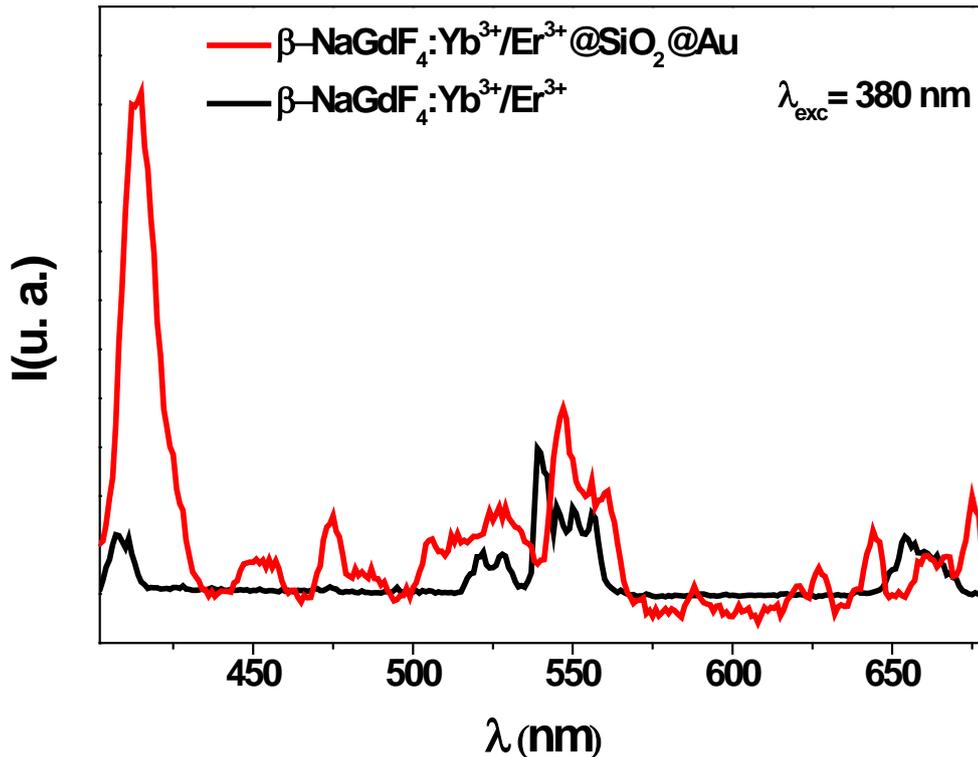


Figure IV-22 : Spectres d'émission des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}$ sous excitation à 380 nm

Comme on peut le constater sur les spectres enregistrés, la présence des NPs d'or affecte considérablement l'émission des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Une exaltation remarquable de l'intensité de l'émission bleue ($R = 13,02$) est observée comparée aux émissions vertes ($R = 1,36$) et rouge, cette dernière étant légèrement atténuée. Cette situation est différente du cas de l'excitation à 980 nm, où nous avons observé une forte diminution des intensités de fluorescence (Figure IV-10). L'excitation UV peut sensibiliser directement les NPs d'or dont certaines n'interviennent plus alors dans le processus de couplage plasmonique.

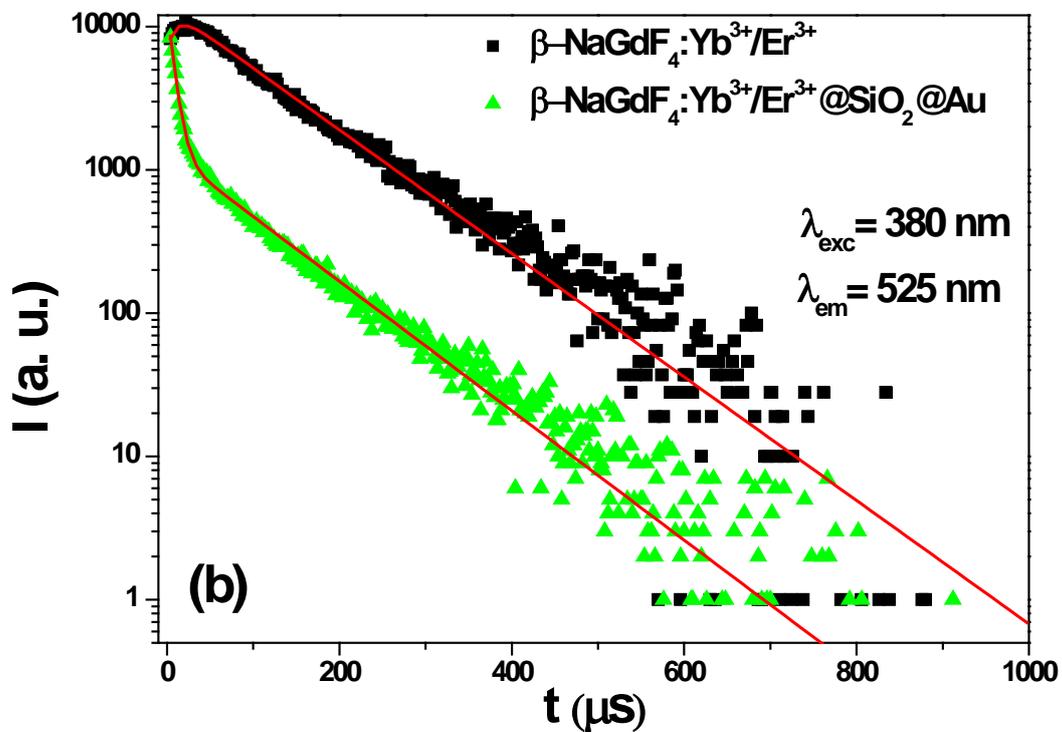
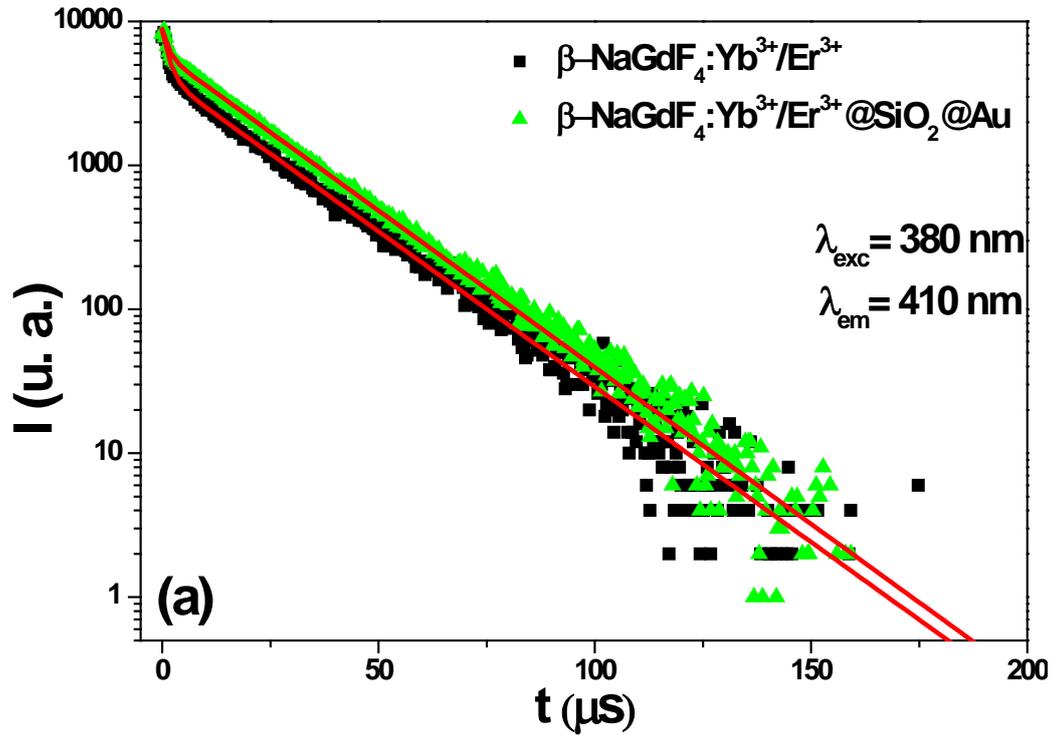
Les déclins de la fluorescence de ces émissions sont représentés sur la Figure IV-23. Ils ont un caractère purement bi-exponentiel fortement marqué. Pour tous les déclins, une fonction double exponentielle (équation IV-2) a été utilisée pour les ajuster. Les constantes de temps issues de ces ajustements sont regroupées dans le Tableau IV-6.

Pour l'émission bleue à 410 nm, nous avons enregistré deux déclins identiques pour les deux échantillons avec et sans les NPs d'or. Comparés aux déclins enregistrés sous excitation Infrarouge pour la même émission (Figure IV-16, Figure IV-19 (a)), nous constatons la disparition du temps de montée, ce qui montre que le temps de montée enregistré sous excitation infrarouge est dû principalement au transfert d'énergie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Cette fois ci, le déclin de cette émission est constitué de deux composantes, une courte ($\tau_1 \sim 1,6 \mu\text{s}$) et une deuxième longue ($\tau_2 \sim 20 \mu\text{s}$).

Pour les émissions vertes, l'allure des déclins de ces émissions est semblable à temps long à celle observée sous excitation infrarouge (Figure IV-11), avec des constantes de temps un peu plus faibles. Ceci est compréhensible car sous excitation directe de l'ion Er^{3+} , on supprime le temps du transfert $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ et beaucoup de transitions non radiatives nécessaires pour peupler les niveaux émetteurs. Cependant une accélération du taux de décroissance à temps court est nettement observée.

Avec les NPs d'or, le déclin de cet échantillon est constitué de deux composantes, une composante courte τ_1 et une deuxième composante longue τ_2 qui est restée quasiment la même que celle de

l'échantillon sans NPs d'or. Nous observons le même phénomène pour l'émission rouge où la première composante courte est devenue plus rapide avec les NPs d'or.



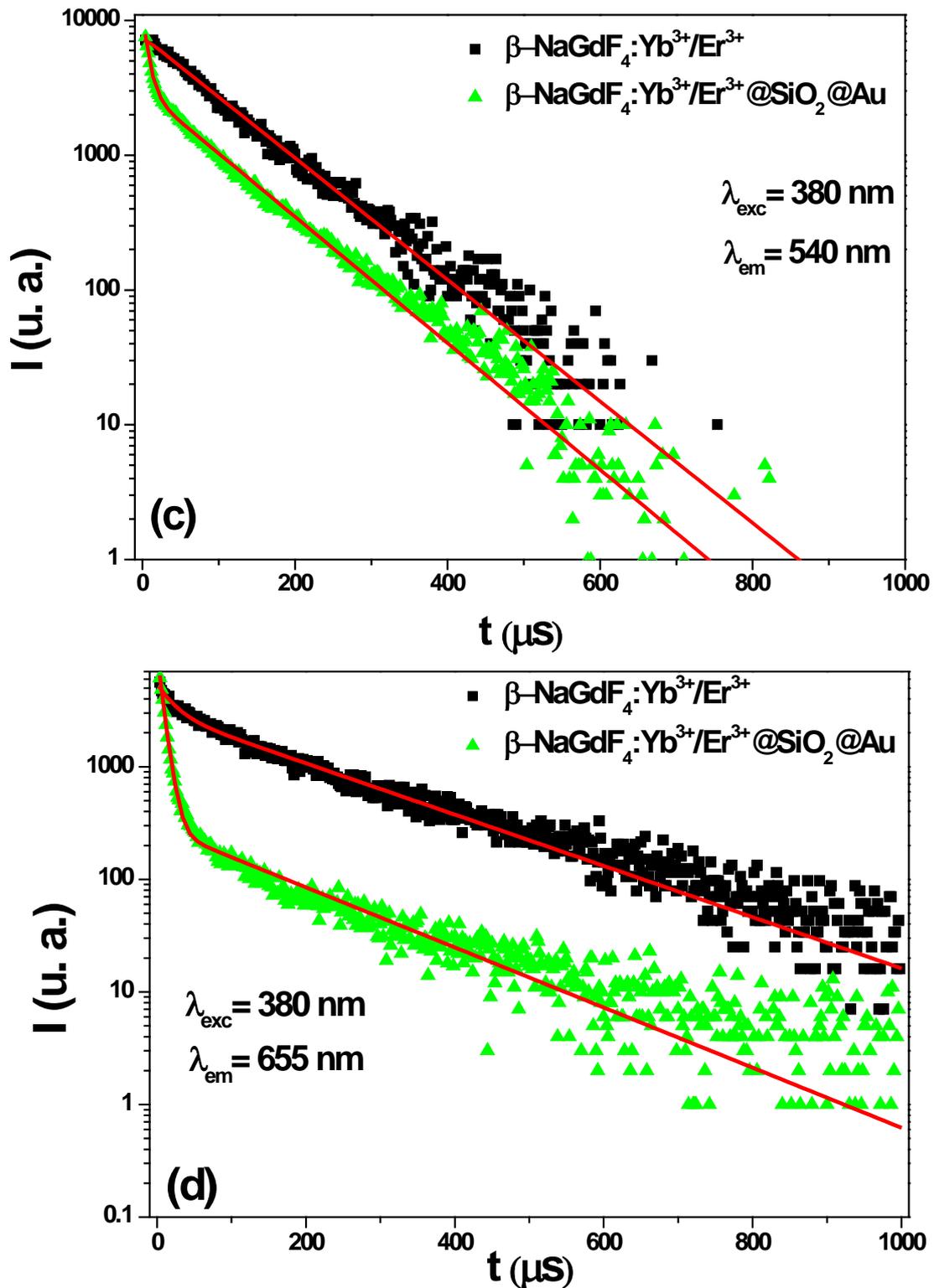


Figure IV-23 : Déclins de la fluorescence des émissions (a) $^4\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (b) $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm), (c) $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) et (d) $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NPs d'or, sous excitation à 380 nm.

Les constantes de temps dérivées des ajustements sont reportées dans le [Tableau IV-6](#). Comme ce que nous avons observé pour le couplage avec les NSs-Ag sous excitation NIR, on voit surtout une accélération du taux de décroissance à temps court. Nous suggérons donc, que ce sont les ions Er^{3+} proches voisins des NPs d'or qui subissent cet effet. Il reste cependant faible car les contributions

relatives au déclin des composantes courtes est nettement moins important que dans le cas des NSs-Ag.

Tableau IV-6 : Constantes de temps obtenues par les ajustements réalisés sur la **Figure IV-23** pour les émissions $^4\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (410 nm), $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm), $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) et $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NPs d'or, sous excitation à 380 nm.

Emission	Constantes de temps (μs)	$\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	$\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}$
$^4\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (410 nm)	τ_1	1,6	1,3
	τ_2	20,1	19
	τ_M	18,7	19,4
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm)	τ_R ou τ_1	10,8	7,5
	τ ou τ_2	100,8	96,2
	τ_M	-	60
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm)	τ_1	-	7,3
	τ_2	-	92,6
	τ ou τ_M	96,2	77,8
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm)	τ_1	21,3	7,8
	τ_2	190,8	162,7
	τ_M	176	69,5

Discussion

Sous excitation ultraviolette, l'excitation des modes plasmons des NPs d'or se fait de la même façon qu'en excitation Infrarouge, par l'intermédiaire des émissions de l'ion Er^{3+} , principalement par les deux émissions vertes. Comme l'émission bleue ne se chevauche pas avec la bande plasmonique des NPs d'or (**Figure IV-9**), elle ne participe pas à cette excitation. Pour cette raison, nous avons enregistré une stabilité dans le déclin de cette émission et une forte diminution dans la première composante des autres émissions. La non-absorption de l'émission bleue par les NPs d'or combinée à l'influence de l'effet plasmonique, font que l'exaltation de cette émission sera plus grande que les autres.

b. Couplage $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et NSs-Ag

L'étude réalisée sur les nanocomposites $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}$ a été refaite sur les nanocomposites $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag}$ -NSs. La **Figure IV-24** représente les spectres d'émission des deux échantillons : un non décoré et un décoré avec les NSs d'argent sous excitation ultraviolette à 380 nm.

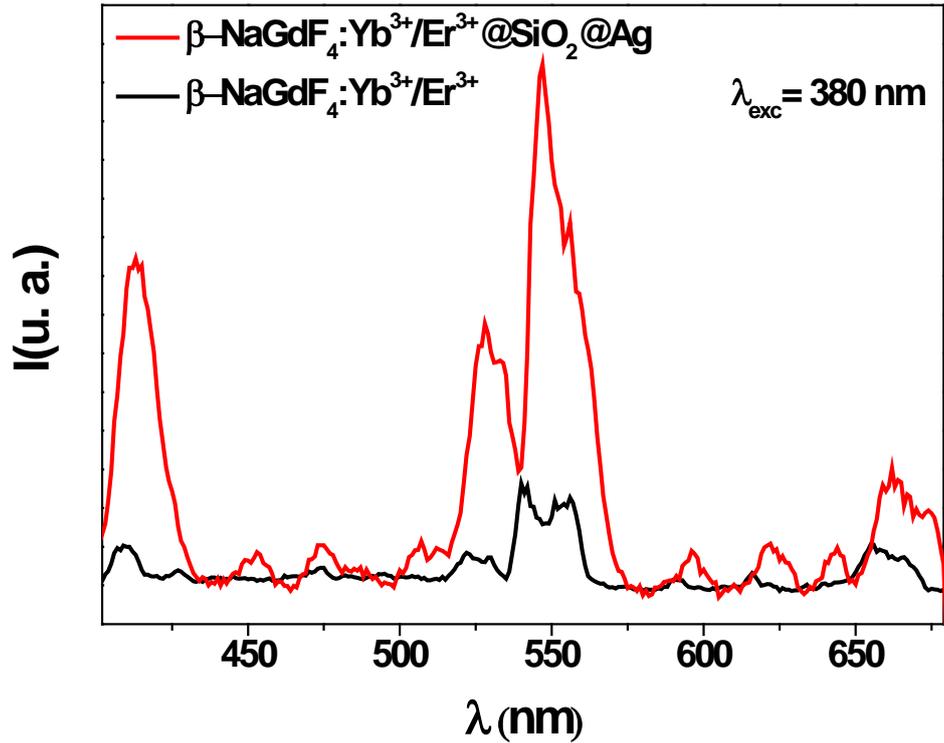
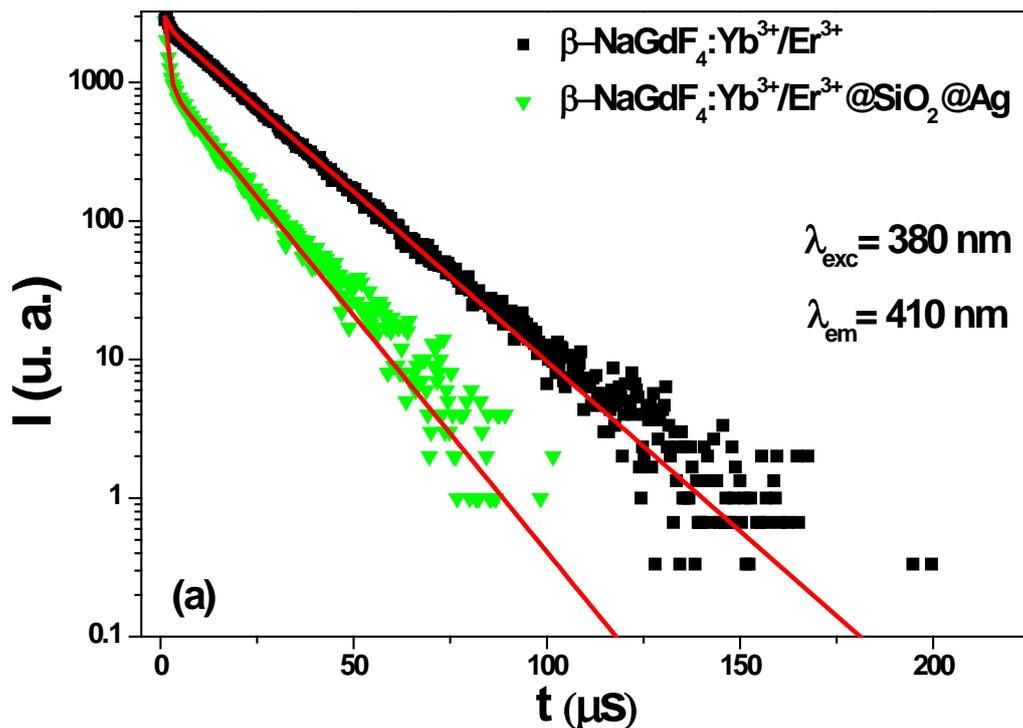
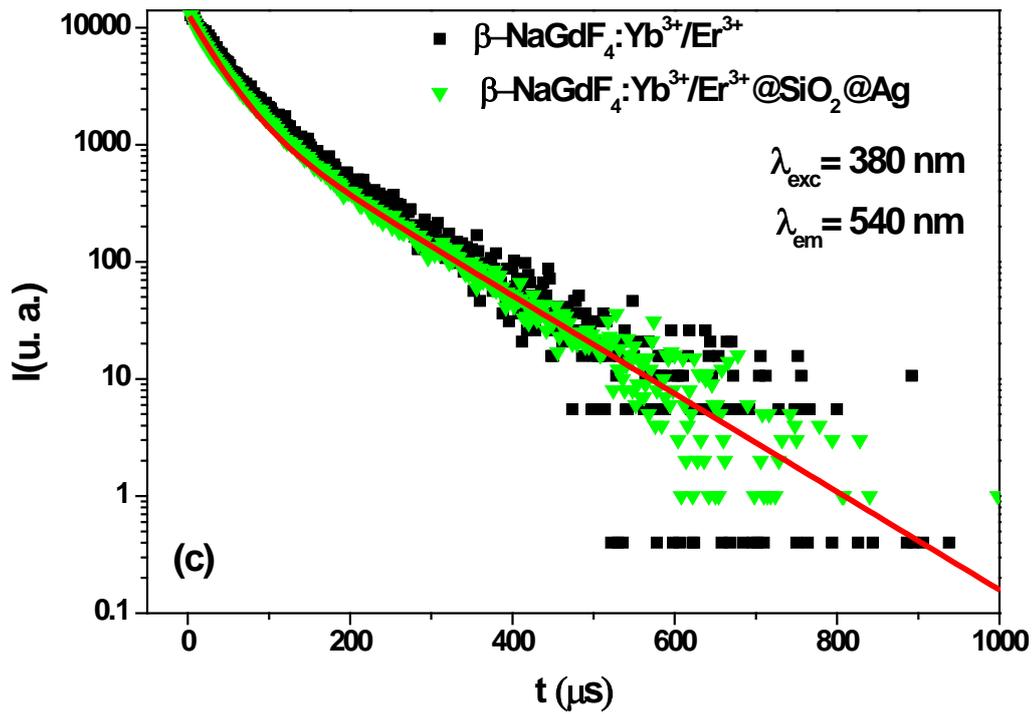
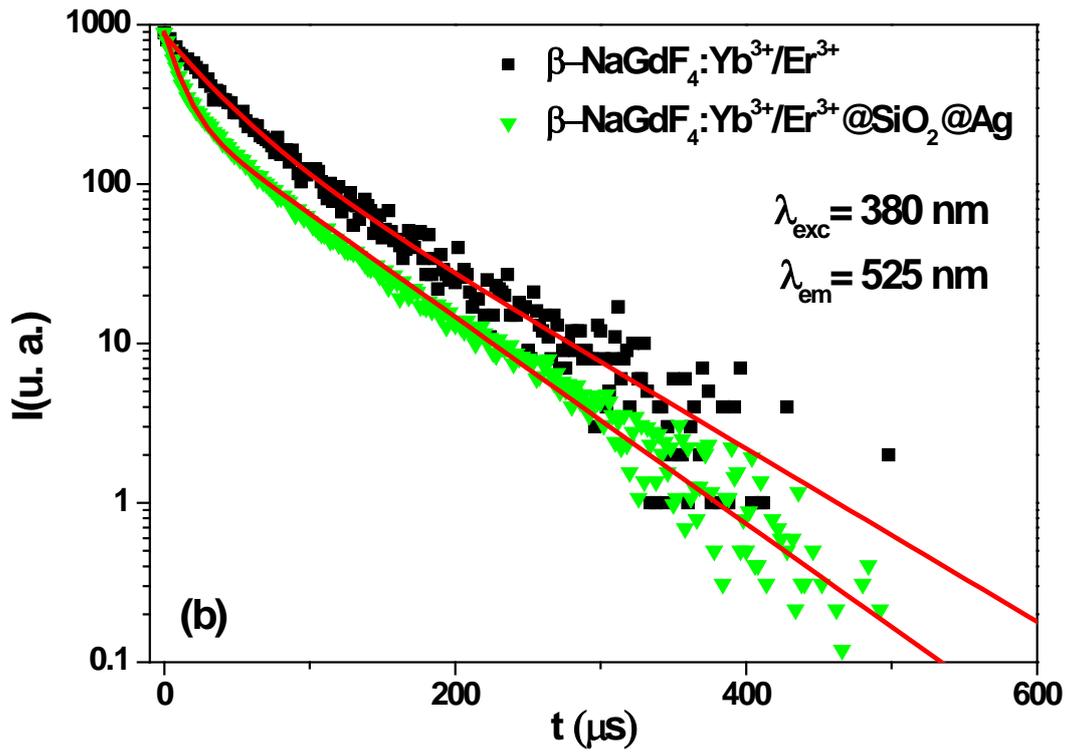


Figure IV-24 : Spectres d'émission des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag}$ -NSs sous excitation à 380 nm

Une exaltation de tout le spectre d'émission a été observée pour l'échantillon couplé à des nanosphères d'argent (NSs-Ag). L'exaltation est différente d'une émission à l'autre, elle est plus grande pour les émissions bleues et vertes comparée au cas de l'émission rouge. La Figure IV-25 regroupe les déclin de la fluorescence des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag}$ -NSs sous excitation à 380 nm.





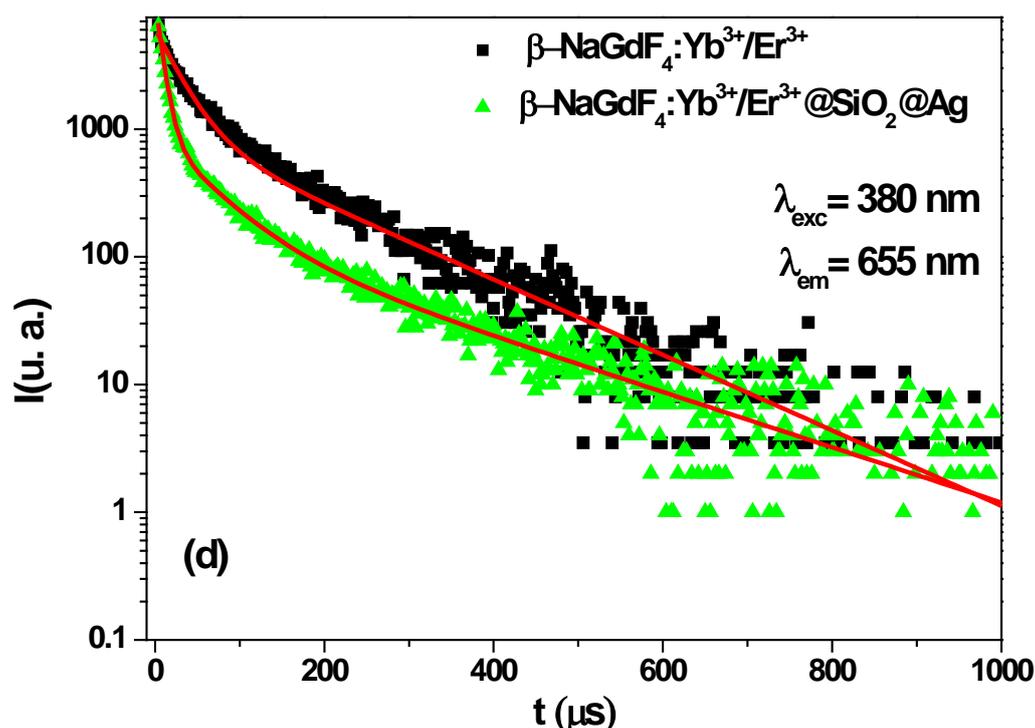


Figure IV-25 : Déclins de la fluorescence des émissions (a) ${}^4\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (410 nm) (b) ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm), (c) ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) et (d) ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NSs d'argent, sous excitation à 380 nm.

Comme on peut le voir sur la [Figure IV-25](#), tous les déclins des émissions de l'ion Er^{3+} sont affectés par la présence des nanosphères d'argent (sauf celui de l'émission à 540 nm). Une fonction double exponentielle ([équation IV-2](#)) a été utilisée pour l'ajustement. Les constantes du temps obtenues sont regroupées dans le [Tableau IV-7](#).

Tableau IV-7 : Constantes de temps obtenues par les ajustements réalisés sur la [Figure IV-23](#) pour les émissions ${}^4\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (410 nm), ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm) et ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm) de l'ion Er^{3+} dans l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avant et après la décoration avec les NSs d'Ag, sous excitation à 380 nm

Emission	Constantes de temps (μs)	$\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	$\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag}$
${}^4\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (410 nm)	τ_1	1,1	0,8
	τ_2	17,7	12,7
	τ_M	17,3	8,9
${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (525 nm)	τ_1	31,6	10,9
	τ_2	80	67
	τ_M	60,8	52,9
${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (540 nm)	τ_1	31	31
	τ_2	103,7	103,7
	τ_M	62,3	62,3

$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (655 nm)	τ_1	28,3	10,7
	τ_2	146	200,5
	τ_M	88,3	62,2

Discussion

Contrairement au cas des NPs d'or, l'émission bleue de l'ion Er^{3+} se chevauche avec la bande plasmonique des NSs-Ag (Figure IV-17). Elle peut donc participer à l'excitation du plasmon de surface. Pour cette raison, nous observons une diminution des constantes de temps dans le cas de l'échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag}$. Cette diminution est une indication du transfert d'énergie produit entre la matrice $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et la NPM.

Par rapport à l'excitation infrarouge, sous excitation ultraviolette, l'effet des nanosphères d'argent (NSs-Ag) sur l'émission et les déclin de la fluorescence des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ est plus prononcé et plus remarquable. On peut expliquer cette différence par le processus d'excitation des plasmons des NSs-Ag. Sous excitation Infrarouge, les émissions de l'ion Er^{3+} sont la seule source d'excitation. Or, sous excitation ultraviolette, le faisceau laser à 380 nm se recouvre avec la bande plasmonique des NSs-Ag (Figure IV-17), il peut jouer le rôle d'une deuxième source d'excitation des plasmons de surface. Dans ce cas, le champ local produit par les NSs-Ag sera plus grand. Par conséquent, l'effet Purcell sur les transitions radiatives de l'ion Er^{3+} est plus important. Ce comportement est justifié par la diminution des durées de vie des niveaux émetteurs et par l'exaltation de la fluorescence.

c. Couplage $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et NCs-Ag

Nous terminons cette partie en étudiant la réponse des nanocomposites $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag}$ -NCs sous excitation ultraviolette. La Figure IV-26 représente les spectres d'émission des deux échantillons non décoré et décoré avec les nanocubes (NCs) d'argent sous excitation ultraviolette à 380 nm.

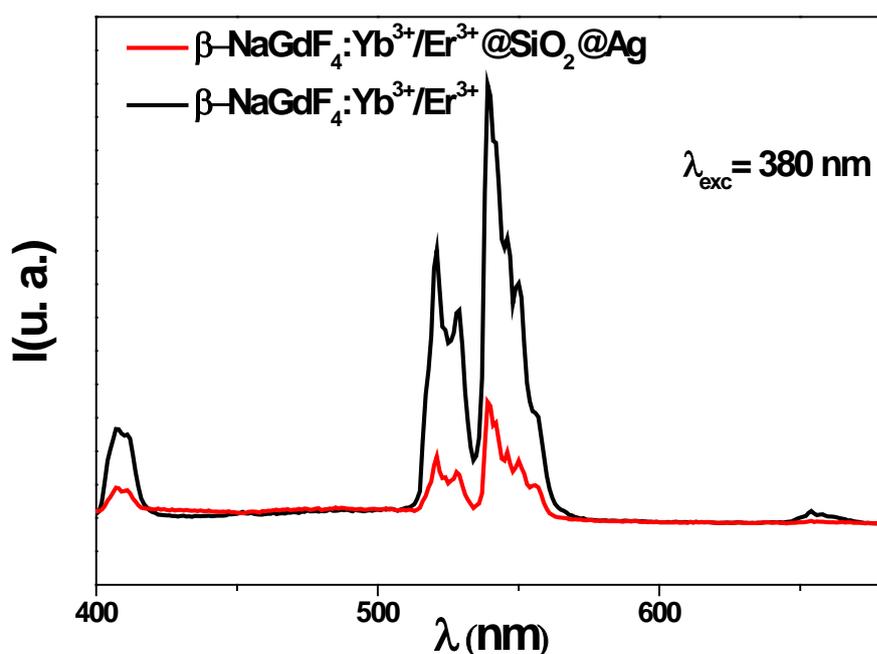
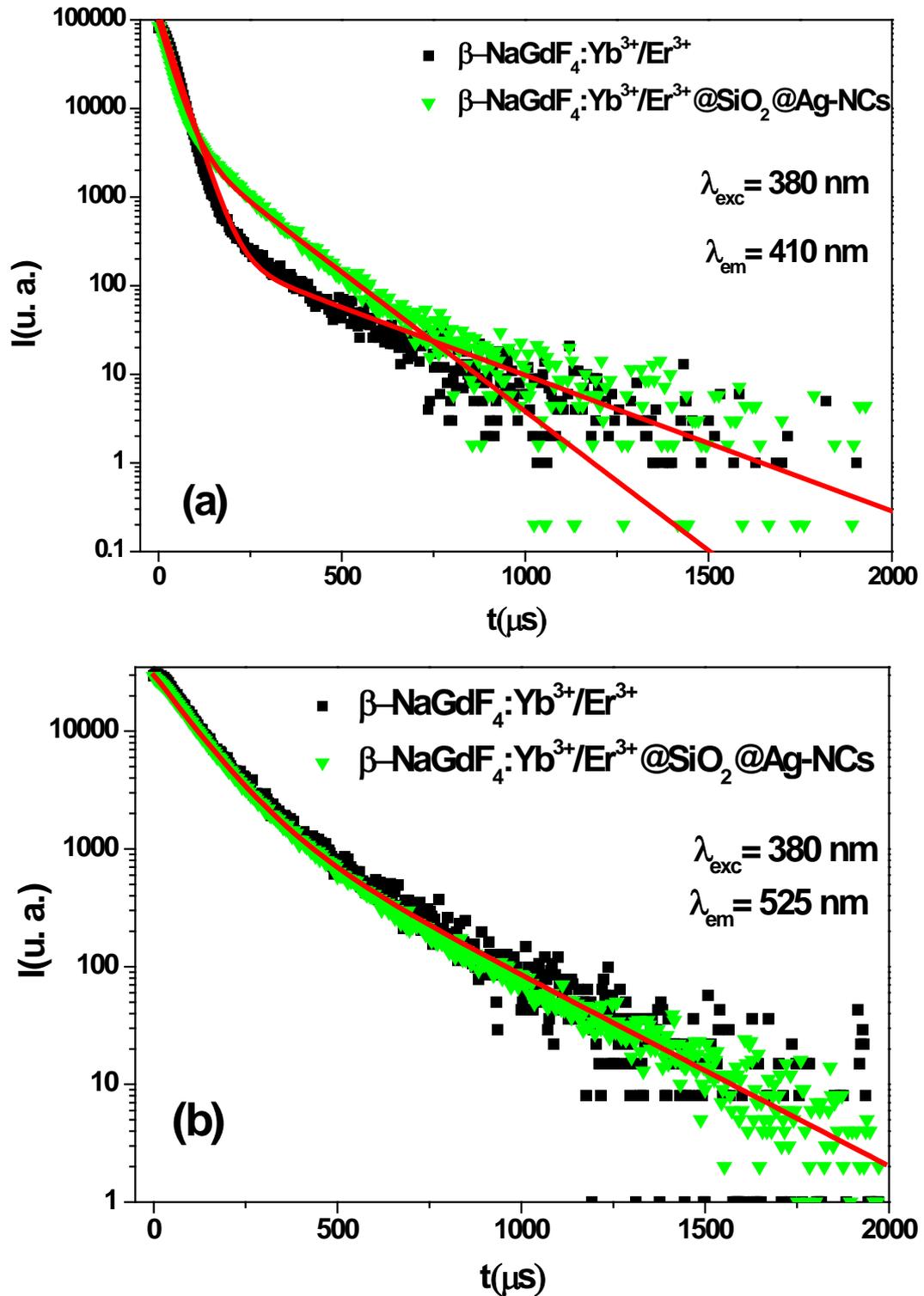


Figure IV-26 : Spectres d'émission des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag}$ -NCs sous excitation à 380 nm

Contrairement au cas des nanosphères d'argent (NSs-Ag), nous observons une atténuation de tout le spectre d'émission pour l'échantillon couplé à des nanocubes d'argent (NCs-Ag). Les deux émissions bleue et vertes sont atténuées de la même façon ($R \sim 0,2$), cependant, une atténuation deux fois plus importante de l'émission rouge a été observée ($R = 0,4$). La **Figure IV-27** regroupe les déclin de la fluorescence des échantillons $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Ag-NCs}$ sous excitation à 380 nm.



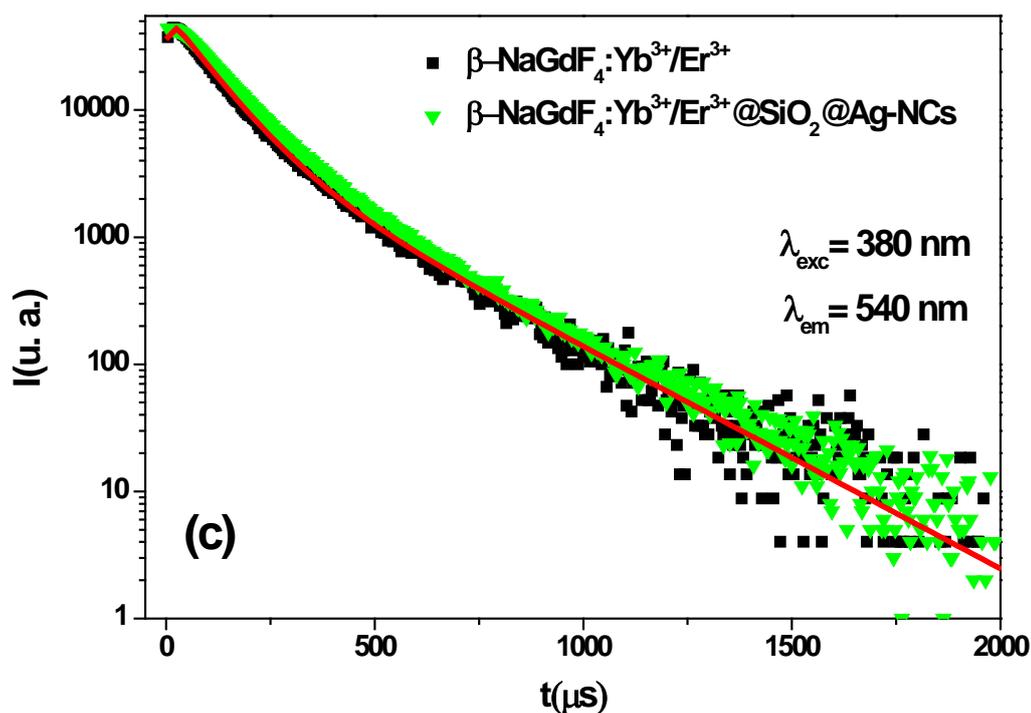


Figure IV-27 : Déclins de la fluorescence des émissions (a) $^4H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (410 nm) (b) $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm) et (c) $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (540 nm) de l'ion Er³⁺ dans l'échantillon β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ avant et après la décoration avec les NCs d'argent, sous excitation à 380 nm.

Seul le déclin de l'émission bleue a été affecté par la présence des NCs-Ag. Pour les deux émissions vertes, nous enregistrons des déclins identiques pour les deux échantillons β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ avant et après décoration avec les NCs d'argent. Les constantes du temps issues des ajustements réalisés sur les déclins de la **Figure IV-27** sont regroupés dans le **Tableau IV-8**.

Tableau IV-8: Constantes de temps obtenues par les ajustements réalisés sur la **Figure IV-27** pour les émissions $^4H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (410 nm), $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm) et $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (540 nm) de l'ion Er³⁺ dans l'échantillon β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ avant et après la décoration avec les NCs d'Ag, sous excitation à 380 nm

Emission	Constantes de temps (μ s)	β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	β -NaGdF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ @SiO ₂ @Ag-NCs
$^4H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (410 nm)	τ_1	33,6	30,6
	τ_2	283,1	138,2
	τ_M	39,5	53,2
$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (525 nm)	τ_R	0,3	-
	τ_1	96,5	96,5
	τ_2	267,8	267,8
	τ_M	142,1	142,1

$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (540 nm)	τ_R	10,1	10,1
	τ_1	92,4	92,4
	τ_2	248,7	248,7
	τ_M	137,3	137,3

Discussion

Sous excitation ultraviolette, une atténuation de tout le spectre d'émission de l'échantillon β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺@SiO₂@Ag-NCs a été observée à cause de l'absorption apportée par les NCs-Ag. Pour l'émission bleue, cette atténuation est accompagnée par une diminution des constantes de temps, contrairement au cas de l'excitation infrarouge où l'intensité de cette émission est exaltée sans affecter les constantes de temps. Pour les deux émissions vertes, l'atténuation est beaucoup plus importante comparativement à l'excitation infrarouge. Par contre, aucune variation des déclin de la fluorescence de ces émissions n'est enregistrée.

IV. Conclusion

Concernant les matrices co-dopées, notre étude a été consacrée principalement au couple Yb³⁺/Er³⁺ à cause du transfert d'énergie efficace de l'ion Yb³⁺ vers l'ion Er³⁺, comparé aux autres couples Yb³⁺/Pr³⁺ ou Yb³⁺/Eu³⁺. La fluorescence des matrices β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ a été analysée dans le domaine du visible sous excitation dans le proche infrarouge. Nous avons pu mettre en évidence le processus d'addition de photons par transfert d'énergie dans ces matrices. Grâce à une étude de la fluorescence en fonction de la puissance d'excitation, nous avons montré que la up conversion dans les matrices β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ est un processus à deux photons.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons étudié l'effet des trois types de nanoparticules métalliques (NPMs) sur la fluorescence des matrices β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺. Sous excitation infrarouge et grâce à une analyse de la dynamique de la fluorescence des nanocomposites β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺@SiO₂@Au, nous avons montré que l'excitation du plasmon de surface des NPMs se fait par l'intermédiaire des matrices β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ par un transfert d'énergie par FRET. Une extinction de la fluorescence de ces matrices a été observée avec les NPs d'or, cela est justifié par leur importante absorption due à leur faible taille (~10 nm). En revanche, nous avons enregistré une exaltation de l'émission bleue avec les nanocubes d'argent (NCs-Ag) et une exaltation de tout le spectre d'émission avec les nanosphères d'argent (NSs-Ag).

Sous excitation ultraviolette, une exaltation des émissions est observée accompagnée par une diminution des temps de déclin de la fluorescence avec les nanoparticules d'or (NPs-Au) et les nanosphères d'argent (NSs-Ag). Comparé au cas de l'excitation infrarouge, le mécanisme d'excitation des plasmons peut être différent. Une excitation directe de la NPM est possible, surtout avec les NSs-Ag pour lesquelles on a un chevauchement entre la bande plasmonique et la largeur spectrale du faisceau laser d'excitation. L'influence de l'effet plasmonique sur la luminescence de la matrice β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ et les déclin de la fluorescence est plus prononcée et plus remarquable dans ce cas. Les temps de montée enregistrés dans le cas des échantillons non décorés, pour la plupart des émissions, ne sont plus observés. Tous les déclin sont gouvernés à temps court par une décroissance rapide avec pratiquement la conservation à temps long du mode de déclin. Nous avons considéré que ce comportement traduit une accélération du taux de décroissance pour les ions Er³⁺ proches des NPMs. D'autre part la présence des NPMs au voisinage d'un centre luminescent est susceptible de modifier sa structure électronique par le champ électrique qu'elles produisent conduisant à une

signature spectrale légèrement différente comme ce qui a été observé par exemple dans des verres d'oxydes à base de tellure activés par Er³⁺:(Ag/Au) [25]. Dans notre cas, nous n'avons pas observé de modifications dans les spectres de luminescence. Cela peut être dû au caractère nanoparticulaire de nos composés qui conduit à des émissions de bandes non suffisamment résolues. Cependant, du fait des différences de décroissance temporelles entre les deux centres supposés, une étude par spectroscopie résolue en temps (TRS) peut être envisagée. Faut de temps, nous n'avons également pas pu analyser les effets de la puissance laser sur les coefficients d'exaltation/atténuation ainsi que le rôle joué par la forme et la nature de la NPM. Une étude récente reportant les mécanismes de UC dans des NPs de β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ et de LiYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ [26] est en ce sens intéressante, car elle montre que de tels paramètres peuvent fortement influencer sur les propriétés de luminescence de ce type de NPS couplées par effet plasmonique à des NPMs d'Ag ou d'Au.

Références chapitre IV:

- [1] A. Nocolak et A. Podhorodecki, « Size and shape effects in β -NaGdF₄: Yb³⁺, Er³⁺ nanocrystals », *Nanotechnology*, vol. 28, n° 17, p. 175706, avr. 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa6522.
- [2] X. Huang, L. Jiang, Q. Xu, X. Li, et A. He, « Low-temperature molten-salt synthesis and upconversion of novel hexagonal NaBiF₄:Er³⁺/Yb³⁺ micro-/nanocrystals », *RSC Advances*, vol. 7, n° 65, p. 41190-41203, 2017, doi: 10.1039/C7RA05479C.
- [3] V. A. Lebedev *et al.*, « Study of energy transfer from Yb³⁺ to Er³⁺ in rare-earth silicates and borates », *Journal of Luminescence*, vol. 72-74, p. 942-944, juin 1997, doi: 10.1016/S0022-2313(97)00036-7.
- [4] F. Auzel, « Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids », *Chem. Rev.*, vol. 104, n° 1, p. 139-174, janv. 2004, doi: 10.1021/cr020357g.
- [5] P. Ramasamy, P. Chandra, S. W. Rhee, et J. Kim, « Enhanced upconversion luminescence in NaGdF₄:Yb,Er nanocrystals by Fe³⁺ doping and their application in bioimaging », *Nanoscale*, vol. 5, n° 18, p. 8711-8717, août 2013, doi: 10.1039/C3NR01608K.
- [6] W. Zhu *et al.*, « Enhanced upconversion fluorescence and altered particle size of β -NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystals by codoping with Mo³⁺ ions », *Opt. Mater. Express, OME*, vol. 6, n° 9, p. 3001-3007, sept. 2016, doi: 10.1364/OME.6.003001.
- [7] J. Nie, H. Gao, X. Li, et S. Liu, « Upconversion luminescence properties of different Fluoride matrix materials NaREF₄ (RE: Gd, Lu, Y) doped with Er³⁺/Yb³⁺ », *Journal of Luminescence*, vol. 204, p. 333-340, déc. 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.07.042.
- [8] M. Kaiser, C. Würth, M. Kraft, T. Soukka, et U. Resch-Genger, « Explaining the influence of dopant concentration and excitation power density on the luminescence and brightness of β -NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nanoparticles: Measurements and simulations », *Nano Res.*, vol. 12, n° 8, p. 1871-1879, août 2019, doi: 10.1007/s12274-019-2450-4.
- [9] F. T. Rabouw, P. T. Prins, P. Villanueva-Delgado, M. Castelijns, R. G. Geitenbeek, et A. Meijerink, « Quenching Pathways in NaYF₄:Er³⁺,Yb³⁺ Upconversion Nanocrystals », *ACS Nano*, vol. 12, n° 5, p. 4812-4823, mai 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b01545.
- [10] X. Zhang, B. Li, M. Jiang, L. Zhang, et H. Ma, « Core-spacer-shell structured NaGdF₄:Yb³⁺/Er³⁺@NaGdF₄@Ag nanoparticles for plasmon-enhanced upconversion luminescence », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 43, p. 36528-36533, avr. 2016, doi: 10.1039/C5RA27881C.
- [11] H. Chen, P. Zhang, H. Cui, W. Qin, et D. Zhao, « Synthesis and Luminescence Properties of Water Soluble α -NaGdF₄/ β -NaYF₄:Yb,Er Core-Shell Nanoparticles », *Nanoscale Research Letters*, vol. 12, n° 1, p. 548, sept. 2017, doi: 10.1186/s11671-017-2306-3.
- [12] F. Wang, R. Deng, et X. Liu, « Preparation of core-shell NaGdF₄ nanoparticles doped with luminescent lanthanide ions to be used as upconversion-based probes », *Nature Protocols*, vol. 9, n° 7, Art. n° 7, juill. 2014, doi: 10.1038/nprot.2014.111.
- [13] L. Lei, D. Chen, P. Huang, J. Xu, R. Zhang, et Y. Wang, « Modifying the size and uniformity of upconversion Yb/Er:NaGdF₄ nanocrystals through alkaline-earth doping », *Nanoscale*, vol. 5, n° 22, p. 11298-11305, oct. 2013, doi: 10.1039/C3NR03497F.
- [14] M. Saboktakin *et al.*, « Metal-Enhanced Upconversion Luminescence Tunable through Metal Nanoparticle-Nanophosphor Separation », *ACS Nano*, vol. 6, n° 10, p. 8758-8766, oct. 2012, doi: 10.1021/nn302466r.
- [15] D. Kumar, S. Verma, V. Sharma, et V. Kumar, « Synthesis, characterization and upconversion luminescence of core-shell nanocomposites NaYF₄: Er/Yb@SiO₂@Ag/Au », *Vacuum*, vol. 157, p. 492-496, nov. 2018, doi: 10.1016/j.vacuum.2018.09.041.
- [16] D. Lu, C. Mao, S. K. Cho, S. Ahn, et W. Park, « Experimental demonstration of plasmon enhanced energy transfer rate in NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ upconversion nanoparticles », *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 18894, mai 2016, doi: 10.1038/srep18894.

- [17] S. V. Zaitsev, A. P. Kiselev, I. I. Zverkova, A. N. Yablonskiy, N. A. Matveevskaya, et A. V. Tolmachev, « Size-dependent luminescence kinetics of rare-earth Er³⁺ ions in Y₂O₃ nanospheres », *Journal of Applied Physics*, vol. 125, n° 12, p. 123102, mars 2019, doi: 10.1063/1.5081042.
- [18] J. Zhao, J. Wu, J. Xue, Q. Zhu, et W. Ni, « Au/NaYF₄: Yb,Er Binary Superparticles: Synthesis and Optical Properties », *Israel Journal of Chemistry*, vol. 56, n° 4, p. 242-248, 2016, doi: <https://doi.org/10.1002/ijch.201500021>.
- [19] P. Zhao, Y. Zhu, X. Yang, X. Jiang, J. Shen, et C. Li, « Plasmon-enhanced efficient dye-sensitized solar cells using core-shell-structured β -NaYF₄:Yb,Er@SiO₂@Au nanocomposites », *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, n° 39, p. 16523-16530, sept. 2014, doi: 10.1039/C4TA02230K.
- [20] S. Liu, G. Chen, T. Y. Ohulchanskyy, M. T. Swihart, et P. N. Prasad, « Facile Synthesis and Potential Bioimaging Applications of Hybrid Upconverting and Plasmonic NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺/Silica/Gold Nanoparticles », *Theranostics*, vol. 3, n° 4, p. 275-281, mars 2013, doi: 10.7150/thno.4983.
- [21] A. Ott, « Synthesis and application of hybrid materials based on plasmonic nanoparticles », mai 2016, doi: 10.18452/17511.
- [22] J. Yang, A.-H. Li, C. Chen, et Z. Sun, « Cavity controlled upconversion luminescence in Ag-capped NaYF₄:Yb,Er micron rod », *Journal of Luminescence*, vol. 187, p. 466-470, juill. 2017, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.03.066.
- [23] Z. Feng *et al.*, « Laser-Splashed Plasmonic Nanocrater for Ratiometric Upconversion Regulation and Encryption », *Advanced Optical Materials*, vol. 7, n° 19, p. 1900610, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/adom.201900610>.
- [24] J. Cichos, L. Marciniak, D. Hreniak, W. Streck, et M. Karbowiak, « The effect of surface ligand, solvent and Yb³⁺ co-doping on the luminescence properties of Er³⁺ in colloidal NaGdF₄ nanocrystals », *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, n° 39, p. 8244-8251, sept. 2014, doi: 10.1039/C4TC00228H.
- [25] V. A. G. Rivera *et al.*, « Efficient plasmonic coupling between Er³⁺:(Ag/Au) in tellurite glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, n° 2, p. 399-405, janv. 2012, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.10.008.
- [26] X. Qin, A. N. Carneiro Neto, R. L. Longo, Y. Wu, O. L. Malta, et X. Liu, « Surface Plasmon-Photon Coupling in Lanthanide-Doped Nanoparticles », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 12, n° 5, p. 1520-1541, févr. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcllett.0c03613.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse a été centré dans un premier temps sur la synthèse et la caractérisation de nanoluminophores β -NaGdF₄ dopés par des ions de terres rares sous forme de nanoparticules (NPs) en poudre afin d'en étudier les propriétés de conversion Stokes et anti-Stokes ou « up et down conversions », en vue d'une application comme charges à intégrer dans des écrans intensificateurs pour le photovoltaïque. Dans un deuxième temps, l'objectif a été d'étudier l'effet d'un couplage plasmonique de ces NPs luminescentes avec des nanoparticules de métaux nobles (NPMs) sur leurs propriétés de fluorescence.

Dans un premier volet de ce travail, nous avons développé un nouveau protocole de synthèse des NPs de β -NaGdF₄. Le protocole a été inspiré des travaux existant dans la littérature, développés notamment pour préparer des NPs de β -NaBiF₄. L'étude par diffraction des rayons X (DRX) de l'influence des paramètres tels que la température de synthèse et les durées de réaction nous a permis d'affiner ces paramètres et de les fixer à 150°C et 60 min respectivement. Ce protocole d'élaboration reproductible conduit à des NPs avec une distribution de taille étroite. Ce même protocole a été utilisé par la suite pour élaborer des matrices β -NaGdF₄ dopées par des ions de terres rares (β -NaGdF₄:TR³⁺). Des analyses par DRX, et notamment l'étude du volume de la maille β -NaGdF₄ en fonction du taux de dopage, nous ont confirmé la substitution des ions Gd³⁺ par les ions de terres rares dopants. L'analyse par microscopie électronique à transmission (MET) a révélé une forme de nano-bâtonnets de taille moyenne de 140 et 60 nm en longueur et largeur respectivement. La spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence l'existence de résidus organiques de l'éthylène glycol (solvant utilisé au cours de la synthèse) sur la surface de nos NPs. Nous avons étudié l'effet de ces résidus sur les propriétés optiques dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

Nous avons choisi comme dopants les ions Eu³⁺ et Pr³⁺. Ces deux ions possèdent des spectres d'émissions riches en transitions dans le domaine spectral du visible sous excitations proche UV et bleue. Cette richesse peut être exploitée pour la conversion des photons proche UV du spectre solaire pour accroître le rendement des cellules solaires. L'étude des propriétés optiques de ces deux matrices a été réalisée sous excitation UV par un rayonnement continu et par laser impulsif.

Pour l'ion Eu³⁺, l'étude a mis en évidence une forte luminescence rouge visible à l'œil nu. Les spectres d'émission ont été étudiés sous excitation directe, dans le niveau ⁵L₆ de l'ion Eu³⁺ (395 nm) ou sous excitation indirecte, à travers l'ion Gd³⁺, dans le niveau ⁶I_{7/2} (275 nm). Dans les deux cas, les spectres obtenus montrent des bandes d'émission caractéristiques de l'ion Eu³⁺. Ces émissions sont attribuées aux transitions électroniques engendrées principalement à partir des états excités ⁵D_J vers les niveaux ⁷F_J de l'état fondamental. Ce résultat met en évidence le transfert d'énergie de l'ions Gd³⁺ vers l'ion Eu³⁺. La décroissance rapide des déclin de la fluorescence de l'émission ⁶P_{7/2}→⁸S_{7/2} (311 nm) de l'ion Gd³⁺ en fonction du taux de dopage en ion Eu³⁺ nous a confirmé l'efficacité de ce transfert.

Grâce à une étude réalisée dans le domaine du visible, sous excitation dans le domaine du proche VUV (210 nm), nous avons pu mettre en évidence le phénomène de division de photons ou 'Quantum Cutting' entre les ions Gd³⁺ et Eu³⁺. Nos matrices sont capables d'émettre deux photons rouges grâce à un transfert d'énergie en deux étapes entre les ions Gd³⁺ et Eu³⁺. Le rendement de conversion est maximal pour une concentration en ions Eu³⁺ égale à 5% conduisant à un rendement quantique de ~ 130%.

Pour l'ion Pr³⁺, une émission blanche de l'échantillon β -NaGdF₄:Pr³⁺ sous excitation bleue à 444 nm a été observée. L'analyse du spectre d'émission montre des transitions dans les domaines spectraux bleu, vert et rouge. Une étude dynamique basée sur l'enregistrement des déclin de la fluorescence

de ces émissions nous a permis d'attribuer ces émissions aux transitions électroniques engendrées principalement à partir des niveaux 3P_0 , 3P_1 vers les niveaux $^3H_{J(J=4-6)}$, 3F_2 et 3F_3 de l'ion Pr^{3+} .

Dans une dernière partie de ce volet, nous avons adapté un formalisme mathématique pour calculer les paramètres de Judd-Ofelt à partir des spectres d'émission des deux matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Pr}^{3+}$, $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$. Les valeurs obtenues, notamment pour le paramètre Ω_2 qui est proche de ce qui est observé dans des composés massifs, positionnent favorablement nos NPs comparativement à ce qui est reporté dans la littérature.

Dans le deuxième volet de ce travail, notre étude a été consacrée aux matrices $\beta\text{-NaGdF}_4$ co-dopées par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Sous excitations UV et proche IR (NIR), ces matrices émettent une fluorescence verte intense visible à l'œil nu. Notre objectif a été d'étudier les mécanismes responsables de ces conversions. Le spectre d'émission de cet échantillon $\beta\text{-NaGdF}_4: 18\%\text{Yb}^{3+}, 2\%\text{Er}^{3+}$ sous excitation continue à 980 nm dans le niveau $^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} montre des émissions vertes et rouge caractéristiques de l'ion Er^{3+} connectant les états excités $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ et $^4F_{9/2}$ à l'état fondamental $^4I_{15/2}$ respectivement. Ces émissions résultent d'un processus d'addition de photons par transfert d'énergie (up conversion) entre les deux ions dopants Yb^{3+} et Er^{3+} . Grâce à une étude de la variation de l'intensité de ces émissions en fonction de la puissance d'excitation, nous avons montré que la up conversion dans les matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ est un processus à deux photons.

Une étude menée sur les déclin de la fluorescence des émissions vertes $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ et rouge $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de l'ion Er^{3+} sous excitation impulsionnelle à 980 nm nous a permis d'identifier les canaux responsables du dépeuplement des niveaux émetteurs. Pour les deux émissions vertes, l'ion Er^{3+} est promu dans son état $^4F_{7/2}$ par deux transferts d'énergie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ successifs et le peuplement des niveaux $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ se fait par des relaxations non radiatives à partir de l'état $^4F_{7/2}$. Par contre, pour l'émission rouge, une relaxation non radiative ($^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) se produit avant le deuxième transfert d'énergie $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ qui mène l'ion Er^{3+} dans son état $^4F_{9/2}$. Dans cette étude, nous avons montré aussi que les impuretés (OH/CH) à la surface des NPs de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ peuvent jouer un rôle dans l'extinction de l'émission rouge par la désexcitation non radiative du niveau $^4I_{11/2}$ de l'ion Er^{3+} , qui est quasi résonant avec l'état excité $^2F_{5/2}$ de l'ion Yb^{3+} , vers l'état fondamental. Cet état qui sert de « réservoir » dans la première étape du processus de up conversion, une fois vidé, n'intervient plus.

Dans une deuxième partie de ce volet, des études exploratoires sur l'exaltation de la fluorescence de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ par l'utilisation des NPMs ont également été réalisées. Pour cela, des nanocomposites $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}/\text{Ag}$ de structures cœur-coquille ou « core-shell » ont été élaborés. Pour décorer les NPs de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ avec les NPMs d'or ou d'argent dans un seul système, une stratégie incrémentale a été adoptée. Dans un premier lieu, les NPs de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sont recouvertes par une couche de silice pour éviter le contact direct avec les NPMs qui serait néfaste aux propriétés optiques du composite, ensuite, les NPMs sont greffées sur la surface de la silice à l'aide de groupements amine. Les résultats des caractérisations par DRX, MET et FTIR montrent une croissance homogène de la couche de silice (épaisseur de 10 à 15 nm) sur les NPs de $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et un greffage réussi des NPMs d'or ou d'argent.

Trois types de NPMs ont été étudiés. Des nanoparticules d'or (NPs-Au) de forme sphérique et de taille d'environ 10 nm, des nanosphères d'argent (NSs-Ag) de taille d'environ 100 nm et des nanocubes d'argent (NCs-Ag) de taille autour de 65 nm. Dans une première partie, la luminescence de ces nanocomposites a été étudiée sous excitation proche IR (NIR-980 nm). L'excitation des modes plasmoniques des NPMs dans ce cas se fait par l'intermédiaire des émissions de l'ion Er^{3+} . Avec les NPs-Au et les NCs-Ag, une extinction des émissions vertes des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ a été observée. Par contre, une forte exaltation de tout le spectre d'émission est observée avec les NSs-Ag. Dans une deuxième partie, la luminescence de ces nanocomposites a été étudiée sous excitation ultraviolette directe de l'ion Er^{3+} (380 nm). Dans ce cas, l'effet des NPMs sur la fluorescence des matrices $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ est plus prononcée, comparé au cas de l'excitation NIR. En effet, dans le NIR, les

NPMs ne sont pas excitées directement, alors que, sous excitation UV, une interaction directe se produit entre le faisceau pompe et les NPMs. Dans le cas des NSs-Ag, une exaltation des émissions de la fluorescence d'un facteur voisin de 3 est observée accompagnée par une décroissance rapide à temps court des déclin de la fluorescence. Tous les résultats ont été discutés en considérant deux centres émetteurs distincts, l'un proche voisin des NPMs et l'autre plus éloigné. Les clichés MET attestent d'une distribution pas toujours homogène des NPMs autour des nano-bâtonnets. Cette situation se traduit par une accélération du taux de décroissance pour les ions Er^{3+} proches des NPMs. A temps long, les déclin gardent les mêmes constantes de décroissance temporelle que celles mesurées pour les NPs non décorées, confirmant la non-influence de la résonance plasmonique sur les ions Er^{3+} loin des NPMs.

Plusieurs perspectives pourraient être envisagées pour la suite de ce travail. En premier lieu, pour les NPs $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{TR}^{3+}$, des études visant l'optimisation du protocole de synthèse pour éliminer les défauts de surface induites par les impuretés CH/OH pourraient être envisagées. Pour cela, un changement du solvant utilisé est une solution proposée. Une autre approche consiste à préparer des NPs multi-coquilles. Une coquille additionnelle non dopée TR^{3+} de type $\beta\text{-NaGdF}_4$ ou $\beta\text{-NaYF}_4$ servirait de couche de passivation ou d'interface entre la NP et la couche de silice dans le cas des nanocomposites. L'étude de nouveaux dopages ou l'utilisation d'un dopant pour jouer le rôle de sensibilisateur tel que Ce^{3+} peut être aussi envisagée pour améliorer l'absorption des ions de terres rares dans le domaine de l'UV.

Concernant les nanocomposites $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{TR}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Au}/\text{Ag}$, des études supplémentaires pourraient être réalisées afin d'optimiser les différents paramètres impliqués dans ces structures : l'épaisseur de la couche de silice, qui est un paramètre important pour moduler la distance TR^{3+} -NPM, le rapport stœchiométrique $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{TR}^{3+}/\text{NPM}$ où la concentration en NPM joue un rôle important dans l'exaltation ou l'atténuation de la fluorescence ou encore la taille des NPMs utilisées afin d'exploiter la résonance plasmonique dans l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge.

Enfin, la réalisation des revêtements luminescents dopés par ce type de nanocomposites pour la conversion de photons afin d'améliorer le rendement des cellules photovoltaïques, constitue une perspective envisageable à moyen terme.

Annexe A: Propriétés optiques et mécanismes de transfert d'énergie entre les ions de terres rares.

Comme on peut le voir sur le **Tableau A1**, les ions terres rares correspondent au remplissage progressif de la couche interne 4f après que les couches les plus externes 5s, 5p, 6s et 5d aient déjà été remplies. Ceci est une anomalie par rapport au comportement des autres atomes du tableau de Mendeleïev, pour lesquels les couches les plus internes se remplissent d'abord lorsqu'on passe d'un atome au suivant par charge Z croissante. De cette anomalie résultent les propriétés particulières qui font l'intérêt de ces ions. Ces atomes, ne différant pas par leurs couches externes, ont des propriétés chimiques analogues car ces couches participent aux liaisons chimiques de manière identique. Leurs propriétés optiques, étant liées aux transitions entre les niveaux électroniques de la couche 4f protégée de l'extérieur par les couches pleines 5s, 5p et 6s, ont un comportement plus proche de celui des atomes dans les gaz que de celui des atomes ordinaires dans un cristal.

Tableau A9: Nombre d'électrons sur chacune des configurations électroniques des éléments de terres rares [1]

Couche		K			L			M			N				O				P		
Configuration		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d			
Numéro atomique Z	Élément																				
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2					
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2					
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2					
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2					
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2					
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2					
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2					
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	8	2	6			2					
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2					
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2					
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2					
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2					
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2					
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2					

Les chiffres, **en gras**, montrent d'où sont pris les trois électrons participant à la liaison de l'ion lorsqu'il est trivalent. Par exemple, Nd³⁺ perdant par rapport à l'atome neutre deux électrons 6s et un électron 4f, a une configuration 4f³.

I. Ion libre

Les niveaux d'énergie possibles de l'ion isolé (ion libre) sont dus aux interactions entre les N électrons de la couche 4f entre eux d'une part, et avec le noyau et les électrons des couches complètes, d'autre part. A cause du grand nombre d'électrons mis en jeu, ce problème ne peut se traiter qu'approximativement. Pour cela, on considère l'équation de Schrödinger de l'ion isolé :

$$H_{libre}\psi = E\psi \quad A-1$$

où H_{Libre} , l'hamiltonien (l'énergie) contient tous les termes de l'énergie de l'ion, c'est-à-dire les termes cinétiques et d'interactions :

$$H_{libre} = H_0 + H_e + H_{SO} \quad A-2$$

$$H_0 = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z^* e^2}{r_i}, \quad H_e = \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad H_{SO} = \sum_i \zeta(r_i) s_i l_i \quad A-3$$

Les deux premiers termes, qu'on appellera H_0 , correspondent respectivement à l'énergie cinétique des N électrons 4f dans le potentiel du noyau de charge Z vu au travers des couches pleines entourant le noyau. Cela donne une charge effective Z^* . Les deux autres termes, représentant respectivement la répulsion coulombienne (H_e) entre paires d'électrons 4f et l'interaction spin-orbite de ces mêmes électrons (H_{SO}), sont considérés comme des perturbations de H_0 et de ses solutions qui seront analogues dans leur forme à celles de l'atome d'hydrogène.

Les fonctions d'onde de H_0 seront ainsi utilisées pour calculer les perturbations provenant des deux autres termes. Elles ont la forme suivante :

$$\psi(n, l, m_l, m_s) = r^{-1} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \delta(m_s, \sigma) \quad A-4$$

avec

Y_{lm} harmoniques sphériques

R_{nl} fonctions radiales

δ fonction de spin orthonormée

$n = 4$ et $l = 3$, nombres quantiques pour les électrons 4f individuels

Les niveaux d'énergies des ions de terres rares peuvent être décrits selon le couplage spin-orbite dit de Russell-Saunders [2]. Dans cette description, les niveaux d'énergie de l'ion libre sont caractérisés par les nombres quantiques correspondants notés de la façon suivante :

$${}^{2S+1}L_J \quad A-5$$

Les transitions entre ces états peuvent être soit radiatives, soit non radiatives, soit encore de type vibronique avec une émission partielle de photons et de phonons. Les émissions radiatives sont de type dipolaire électrique ou dipolaire magnétique [3], elles obéissent à certaines règles de sélection.

Les règles de sélections qui découlent de ces nombres quantiques concernant les transitions permises sont:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad A-6$$

$$\Delta L = \pm 1 \quad A-7$$

$$\Delta S = 0 \quad A-8$$

Parmi ces règles, la règle dite règle de sélection de parité $\Delta L = \pm 1$ (règle de Laporte [4]), mentionne que la transition entre deux états électroniques avec la même parité est interdite. Par exemple, les transitions à l'intérieur de la couche d, à l'intérieur de la couche f, et entre les couches d et s sont interdites. Alors, pourquoi des émissions et des absorptions des ions de terres rares dues aux transitions 4f sont fréquemment observées? Dans ce qui suit, nous allons tenter de répondre à cette question.

II. Ion dans un champ cristallin

Une fois l'ion inséré dans une matrice hôte, il va subir l'influence de son champ cristallin, qui va contribuer à lever la dégénérescence. Ceci lève l'interdiction de la transition entre les niveaux 4f dans une certaine mesure. L'effet du champ cristallin sera modélisé à l'aide d'une perturbation supplémentaire H_{cc} sur l'hamiltonien. Le champ cristallin a pour effet de mélanger les fonctions d'onde

des configurations de parités opposées comme $4f^n$ et $4f^{n-1}5d$ rendant possibles les transitions électronique à l'intérieur de la configuration $4f$. L'effet du champ cristallin est cependant faible pour les électrons du niveau $4f$ puisqu'ils sont écrantés par les électrons des couches externes $5s$, $5p$ et $6s$. Les levées de dégénérescence des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare sous l'effet de ces perturbations ainsi que les ordres de grandeur des énergies correspondantes sont représentées sur la **Figure A-1**.

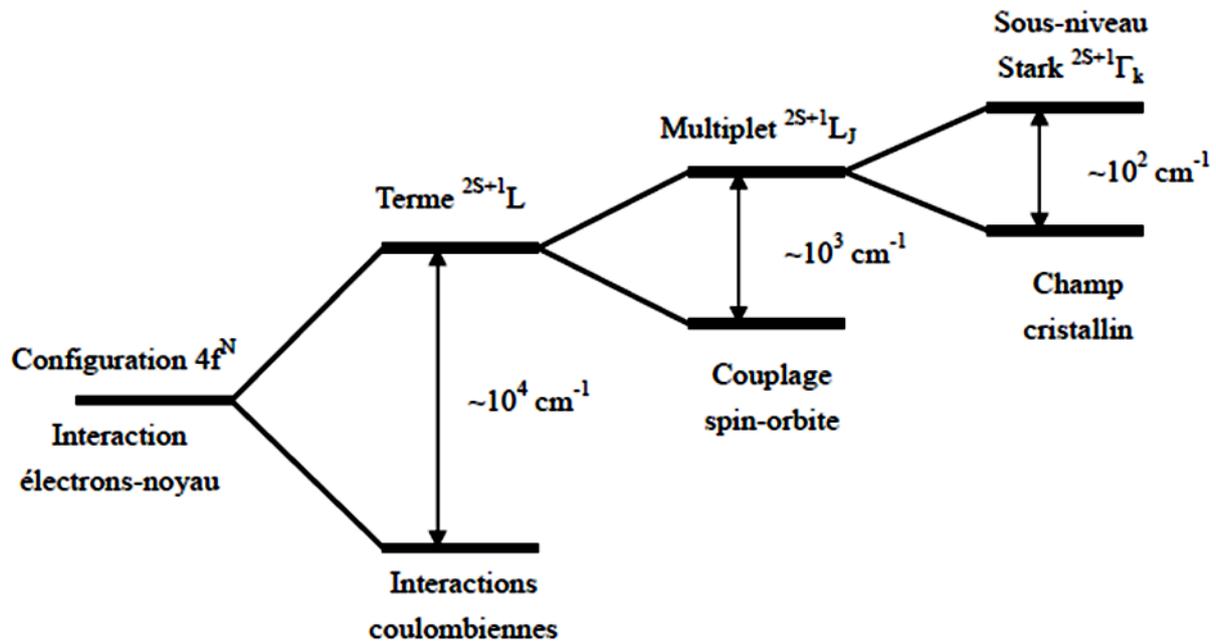


Figure A-1: Séquence des perturbations conduisant à la levée de la dégénérescence au sein des niveaux $4f$ des terres rares dans un cristal [5].

Un large éventail de transitions, correspondant à des absorptions et des émissions allant de l'infrarouge à l'ultraviolet sont disponibles (**Figure A-2**). Ces transitions présentent un fort intérêt pour des applications optiques. Les ions de terres rares sont généralement à l'état +3. Cependant certains ions peuvent se trouver à l'état +2 ou +4.

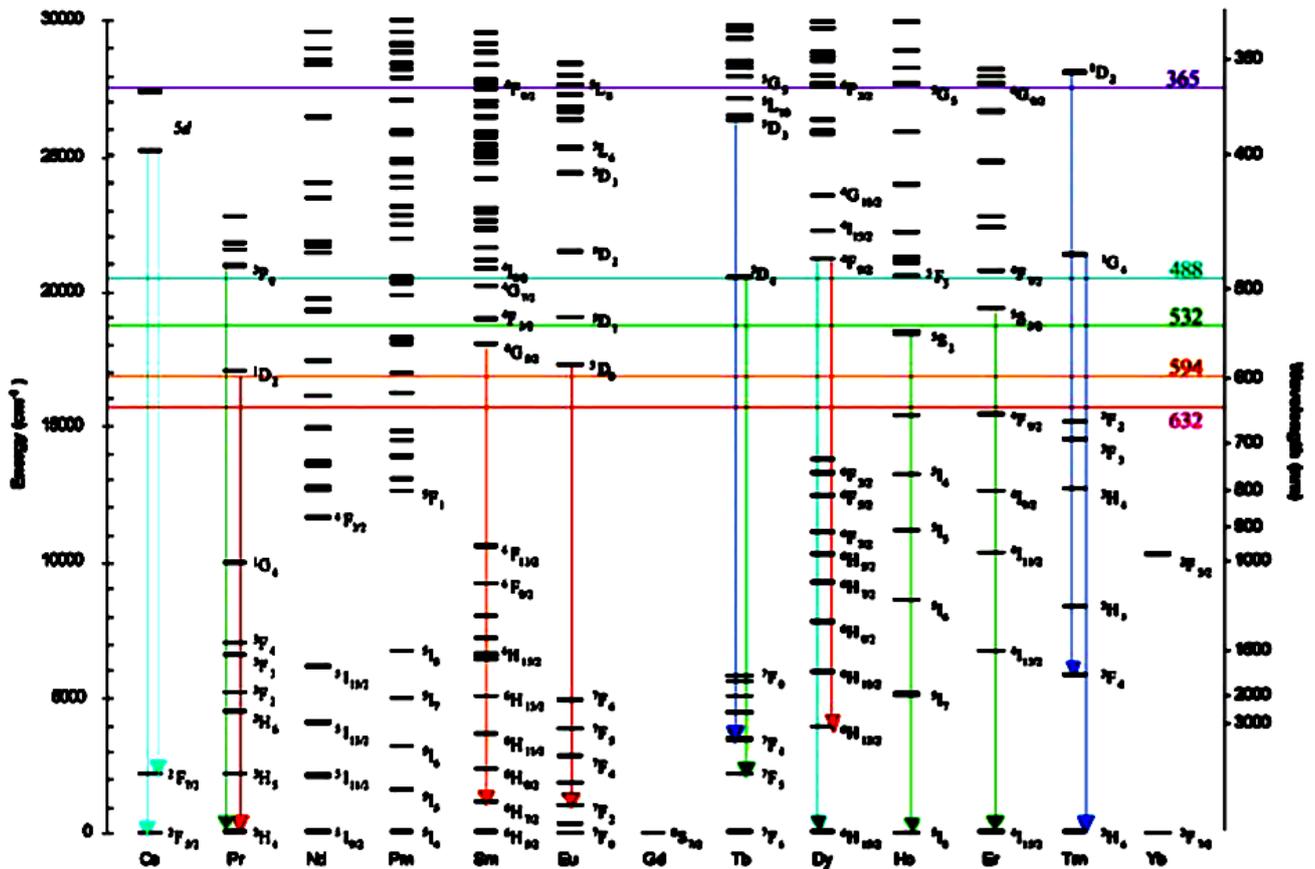


Figure A-2: Transitions radiatives dans les ions de terres rares [6].

III. Mécanismes de transfert d'énergie entre terres rares (Interactions entre ions de terres rares)

Plusieurs mécanismes de transfert d'énergie peuvent se produire entre ions de terres rares [7]. La condition essentielle pour que des transferts d'énergie se produisent, est qu'il existe une quasi-résonance entre un couple de niveaux d'un ion dit sensibilisateur ou donneur et un couple de niveaux d'un ion voisin dit activateur ou accepteur [1]. La Figure A-3 représente schématiquement les différentes sortes de transferts :

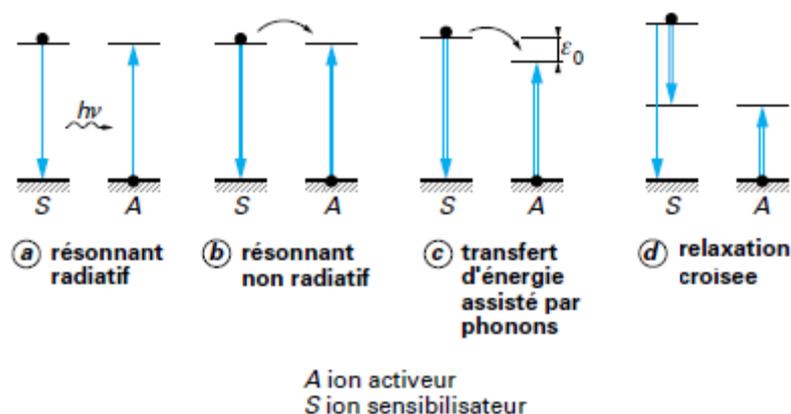


Figure A-3: Schéma des différents types de transferts d'énergie entre ions de terres rares [1].

III.1 Transfert radiatif résonnant

Dans le cas d'un transfert radiatif résonnant, un photon réel est émis par le sensibilisateur et absorbé ensuite par l'accepteur. La probabilité d'un tel transfert (en s^{-1}) entre deux ions sensibilisateur (S) et activateur (A), à une distance suffisamment grande (R , exprimée en m) devant la longueur d'onde du photon échangé, peut s'exprimer de la façon suivante [8]:

$$P_{SA} = \frac{\sigma_A}{4\pi R^2 \tau_S} \int g_S(\nu) g_A(\nu) \delta\nu \quad \text{A-9}$$

où τ_S est la durée de vie de S en s, σ_A est la section efficace intégrée d'absorption de A en $m^2 \cdot \text{Hz}$, l'intégrale représente le recouvrement spectral entre l'émission de S et l'absorption de A représentées par leur forme de raie normalisée, $g_S(\nu)$ et $g_A(\nu)$ telles que :

$$\int g_S(\nu) \delta\nu = 1 \quad \text{et} \quad \int g_A(\nu) \delta\nu = 1 \quad \text{A-10}$$

D'après l'équation A-9, on note que la probabilité du transfert radiatif entre ions de terres rares est principalement déterminée par trois facteurs. Ils sont R^2 la distance au carré entre le sensibilisateur et l'accepteur, σ_A l'intégrale de la section efficace d'absorption de l'accepteur, $\int g_S(\nu) g_A(\nu) \delta\nu$ la superposition spectrale entre le profil du pic d'émission du sensibilisateur et le profil du pic d'absorption de l'accepteur. Afin d'augmenter l'efficacité de transfert d'énergie, il faut diminuer la distance R , augmenter la superposition spectrale et l'absorption de l'accepteur.

La dépendance en R^{-2} de la probabilité de transfert radiatif permet une interaction à longue distance entre terres rares et en particulier donne lieu à l'effet caractéristique du piégeage de radiations, c'est-à-dire à l'augmentation de τ_S avec la dimension géométrique de l'échantillon et sa concentration. Cet effet, signature de ce type de transfert, est particulièrement important dans l'interaction $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ [9], [10]. Deux autres signatures de ce type de transfert, lorsqu'on considère un co-dopage, sont l'indépendance de τ_S avec la concentration en activateurs A et la modification spectrale de l'émission de S par l'absorption de A.

III.2 Transfert non radiatif résonnant

Dans le cas du transfert non radiatif résonnant l'excitation de S passe à A avant que S n'émette un photon. Les deux ions sont couplés par l'interaction coulombienne de type Van der Waals. Cette interaction peut être décomposée alors en interactions multipolaires [8]. On peut supposer aussi que dans certains cas, l'interaction d'échange (ou super-échange) produise le transfert lorsque les ions sont très proches. Dans tous les cas, on peut écrire la probabilité de transition entre deux ions sous la forme suivante [8]:

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\int g_S(\nu) g_A(\nu) \delta\nu}{d_{S^*} d_{A^0}} \sum_{l_1 l_2} |C_{l_1, l_2} \langle S^* | U^{(l_1)} | S^0 \rangle \langle A^0 | U^{(l_2)} | A^* \rangle|^2 \quad \text{A-11}$$

la formule A-11 est une généralisation de la théorie de Judd-Ofelt pour les transferts d'énergie où les $|C_{l_1, l_2}|^2$ jouent un rôle analogue aux Ω_k (voir Analyse Judd-Ofelt, chapitre III). d_{S^*} et d_{A^0} sont les dégénérescences respectives des niveaux excités de S et du niveau fondamental de A, les $U^{(l_i)}$ sont les opérateurs tensoriels de la théorie de Judd-Ofelt. Les $l_1 l_2$ décrivent les ordres multipolaires électriques, magnétiques, ou d'échange. L'interaction magnétique est généralement négligée dans le cas des ions de terres rares, nous allons donc décrire l'interaction d'échange et l'interaction multipolaires électriques.

a. Interaction multipolaire électrique

Dans le cadre de la théorie Forster-Dexter, la formule générale A-11 peut s'écrire pour le cas multipolaire de la façon phénoménologique suivante [8]:

$$P_{SA} = \frac{\left(\frac{R_0}{R}\right)^k}{\tau_S} \quad \text{A-12}$$

où k prend les valeurs suivantes selon l'ordre multipolaire mis en jeu :

- $k = 6$ pour interaction dipôle électrique-dipôle électrique.
- $k = 8$ pour l'interaction dipôle-quadrupôle électrique.
- $k = 10$ pour l'interaction quadrupôle-quadrupôle électrique.

τ_S est la durée de vie du niveau excité de S en l'absence de A ; R_0 appelé distance critique, correspondant à la distance à laquelle la présence d'un ion A réduit τ_S à $\tau_S/2$.

Dans le cas d'absence de diffusion entre ions sensibilisateurs, l'intensité de luminescence du sensibilisateur S est calculée par le modèle de Inokuti et Hirayama [11]. Elle s'exprime de la façon suivante:

$$I(t) = I(0)\exp\left[-\frac{t}{\tau_{S0}} - \frac{4\pi}{3}\Gamma\left(1 - \frac{3}{S}\right)R_0^3 N_A \sqrt{\frac{t}{\tau_{S0}}}\right] \quad \text{A-13}$$

Où τ_{S0} est la durée de vie du donneur en l'absence d'accepteur et Γ la fonction Gamma ou fonction d'Euler.

b. Interaction d'échange

L'interaction d'échange n'est possible que lorsque le sensibilisateur S et l'accepteur A sont suffisamment proches pour que leurs nuages électroniques se recouvrent, c'est donc un transfert à courte portée. La probabilité de transfert (R) pour une interaction d'échange entre donneur et accepteur est [11]:

$$P(R) \propto \exp\left(\frac{2R}{r_0}\right) \quad \text{A-14}$$

Où r_0 est le rayon de Bohr effectif et R la distance moyenne entre S et A.

D'après cette expression, la dépendance de la distance entre les ions est exponentielle, ce qui implique que l'interaction d'échange s'affaiblit beaucoup plus rapidement que l'interaction multipolaire avec l'augmentation de la distance. Dans le cas des ions de terres rares, le rayon de Bohr r_0 est faible et petit devant la distance R . Dans ce cas, on peut considérer que l'interaction d'échange est négligeable et que le transfert à base de l'interaction multipolaire prédomine.

III.3 Transfert non radiatif non résonnant

Dans le cas où la différence d'énergie entre les niveaux impliqués n'est pas exactement identique, on parle de transfert non résonant ou assisté par des phonons. Afin d'assurer une conservation totale de l'énergie, un ou plusieurs phonons peuvent être émis ou absorbés, suivant que l'énergie de la transition $S^* \rightarrow S$ soit supérieure ou inférieure à celle de la transition $A \rightarrow A^*$ (Figure A-3). La probabilité du transfert augmente quand la concentration en ions actifs augmente.

III.4 Relaxation croisée

Lorsqu'un ion comporte trois niveaux tels que leurs écarts énergétiques sont presque égaux, le transfert d'énergie entre eux provoque la désexcitation du niveau le plus élevé au profit de deux excitations dans le niveau intermédiaire selon la **Figure A-3**. Cet effet appelé relaxation croisée provoque l'auto-extinction par concentration (self-quenching). C'est la cause principale de la limitation de la concentration en ions actifs que l'on peut mettre dans une matrice hôte. On peut définir un coefficient d'extinction R_Q en comparant la durée de vie du niveau de l'ion considéré à faible ($< 10^{25} \text{m}^{-3}$) et à forte ($> 10^{25} \text{m}^{-3}$) concentration, respectivement τ_{faible} et τ_{forte} . On a alors :

$$R_Q = \tau_{forte}^{-1} - \tau_{faible}^{-1} \quad \text{A-15}$$

La relaxation croisée peut aussi exister dans le cas d'un co-dopage lorsque les conditions de résonance existent.

Références annexe A :

- [1] F. Auzel, « Propriétés optiques des terres rares », p. 22, 1998.
- [2] H. N. Russell et F. A. Saunders, « New Regularities in the Spectra of the Alkaline Earths », *ApJ*, vol. 61, p. 38, janv. 1925, doi: 10.1086/142872.
- [3] J. H. Van. Vleck, « The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. », *J. Phys. Chem.*, vol. 41, n° 1, p. 67-80, janv. 1937, doi: 10.1021/j150379a006.
- [4] O. Laporte, « Die Struktur des Eisenspektrums », *Z. Physik*, vol. 23, n° 1, p. 135-175, déc. 1924, doi: 10.1007/BF01327582.
- [5] B. Fan, « Verres et céramiques luminescents pour améliorer le rendement des cellules solaires PV », phdthesis, Université Rennes 1, 2012.
- [6] J. Weimmerskirch-Aubatin, « Propriétés de luminescence et caractérisation structurale de films minces d'oxydes de silicium dopés au cérium et codopés cérium-ytterbium », phdthesis, Université de Lorraine, 2014.
- [7] F. Auzel, « Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids », *Chem. Rev.*, vol. 104, n° 1, p. 139-174, janv. 2004, doi: 10.1021/cr020357g.
- [8] F. Auzel, « Chapter 151 Coherent emission in rare-earth materials », in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 22, Elsevier, 1996, p. 507-606.
- [9] F. Auzel, « Contribution a l'étude spectroscopique de verres dopés avec Er^{3+} pour obtenir l'effet laser », *Ann. Telecommun.*, vol. 24, p. 199-229, 1969, doi: <https://doi.org/10.1007/BF03021101>.
- [10] F. Auzel, « Application des transferts d'énergie résonnants a l'effet laser de verres dopés avec Er^{3+} », *Ann. Télécommun.*, vol. 24, n° 9, p. 363-376, sept. 1969, doi: 10.1007/BF02997897.
- [11] M. Inokuti et F. Hirayama, « Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 43, n° 6, p. 1978-1989, sept. 1965, doi: 10.1063/1.1697063.

Annexe B: Techniques expérimentales de caractérisation

I. Diffraction des rayons X

Cette technique de base pour la caractérisation structurale à l'ordre moyen de la matière repose sur le fait que les longueurs d'onde des rayons X sont des ondes électromagnétiques situées au-delà du bleu dans le spectre de la lumière, et qui 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. Ainsi les cartes de densité électronique dans la maille cristalline donnent accès aux données des rayons X.

Principe

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la **Figure B-1**. Le schéma représente une coupe de *plans réticulaires* passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d . L'angle θ (angle de Bragg) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $AC + CB = 2d\sin\theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier p de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg : $2d \sin\theta = n\lambda$. n est aussi appelé ordre de diffraction et d est fonction de l'angle d'incidence.

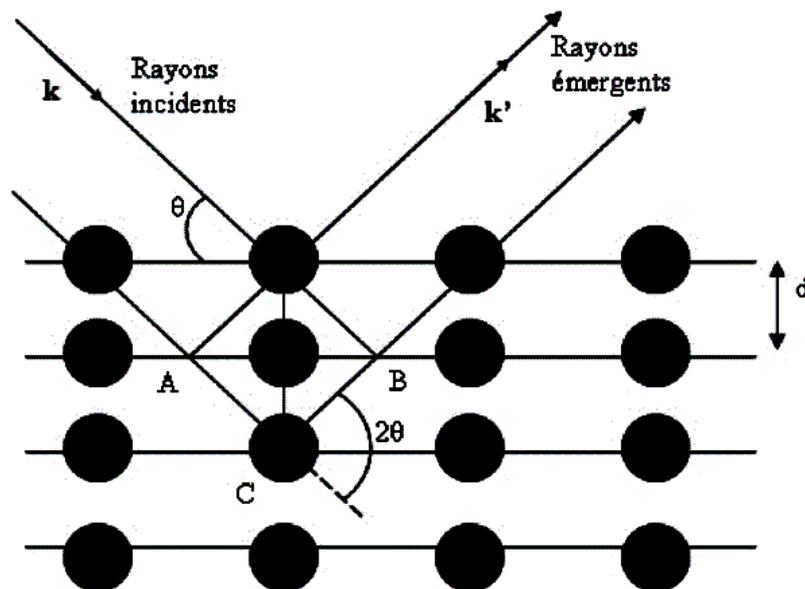


Figure B-1 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d .

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 B-2**) en utilisant une longueur d'onde correspondant à la radiation $K\alpha$ du cuivre située à $1,5406 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans le domaine angulaire 2θ : $10^\circ - 80^\circ$.



Figure B-2 : Diffractomètre X'pert Pro de PHILIPS.

Les diffractogrammes de rayons X enregistrés au cours de notre travail ont été validés par analogie avec la base de données ICSD.

Les affinements ont été réalisés avec le programme Fullprof en utilisant la méthode de Rietveld décrite par H. Rietveld, à l'aide de l'option profile Matching.

II. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)

La réflectance totale atténuée (ATR de l'anglais *Attenuated Total Reflectance*) est une technique en spectroscopie infrarouge, ou plus précisément spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), permettant de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Cette méthode ne nécessite que très peu de préparation de l'échantillon, et permet d'analyser aussi bien les liquides que les solides. Selon la longueur d'onde et l'échantillon à analyser, des transitions vibrationnelles peuvent être engendrées, ce qui a pour effet de faire vibrer les liaisons chimiques. Celles-ci sont caractérisées par leur bande d'absorption qui est propre à chaque liaison. Ainsi, l'intensité du faisceau émis en fonction de la longueur d'onde permet d'obtenir un spectre de l'échantillon. L'ATR se sert du phénomène de réflexion, lorsqu'un faisceau passe d'un milieu dense à un milieu moins dense.

Cette méthode est non destructrice, contrairement à l'IR classique nécessitant souvent la réalisation de pastilles dans du KBr. Elle requiert l'utilisation d'un cristal à travers lequel le faisceau IR passe pour atteindre l'échantillon. On distingue deux principaux modes de vibrations dans une molécule qui peuvent donner lieu à l'absorption IR (Figure B-3) :

- Mode d'élongation (stretching).
- Mode de déformation (bending).

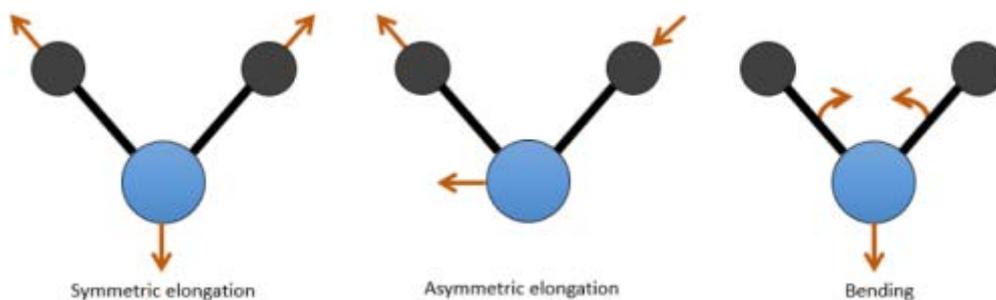


Figure B-3 : Modes de vibrations d'une molécule.

Le spectromètre utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 5700 (Figure B-4) piloté par ordinateur au moyen d'un logiciel OMNIC™. Pour les spectres IR enregistrés dans le domaine spectral 400-4000 cm^{-1} , la résolution spectrale est fixée à 4 cm^{-1} pour 128 accumulations.



Figure B-4 : Spectromètre à transformée de Fourier NICOLET 5700

III. Microscopie électronique

III.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Cette technique est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Elle permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été enregistrés au moyen d'un JEOL JSM 5910-LV fonctionnant à 15 kV. Les échantillons ont été préparés en déposant une petite quantité de la poudre à analyser sur la surface d'un film de carbone adhésif.

Au préalable, les échantillons sont également métallisés à l'or afin de rendre leur surface conductrice. Le système de micro-analyse EDS consiste en un détecteur de type à dérive de silicium (SDD) avec une surface active de 30 mm² et une fenêtre d'élément supra léger. Le système Esprit permet des analyses chimiques quantitatives et semi-quantitatives.

III.2 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons et pouvant atteindre un grossissement de x5 000 000. Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons utilisé en faisceau cohérent, et de visualiser soit l'hologramme obtenu qu'est la figure de diffraction dans le plan focal de l'objectif, soit d'utiliser une autre lentille pour obtenir la figure transformée de Fourier de la figure de diffraction observable par l'impact des électrons sur un écran fluorescent ou de l'enregistrer sur une plaque photo. La limite de résolution dépend de la longueur d'onde de De Broglie des électrons, donc de leur tension d'accélération, elle serait donc de l'ordre de grandeur du pico-mètre dans un cas idéal. Mais en raison des fortes aberrations, elle n'est en réalité que de quelques Angströms.

La préparation des échantillons pour une observation au microscope électronique en transmission est une phase très importante. C'est elle qui déterminera en partie la qualité des résultats obtenus. Le faisceau d'électrons devant traverser l'échantillon, son épaisseur doit être idéalement de l'ordre de quelques nanomètres.

Les clichés MET ont été réalisés par le Centre d'Imagerie Cellulaire Santé (CICS) localisé à la Faculté de Médecine de Clermont-Ferrand.

Les échantillons sont alors placés sur des grilles de cuivre et de l'acétate d'uranyle et du citrate de plomb sont utilisés comme colorant. Les observations se font à l'aide d'un microscope électronique en transmission Hitachi H-7650 120 kV équipé d'une caméra latérale AMT HR 1k x 1k, avec une résolution de 0,2 nm et un agrandissement allant de x200 à x600 000.

IV. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Les mesures de taille des nanoparticules par DLS (Dynamic Light Scattering) ont été déterminées à l'aide d'un zétamètre Zetasizer de Malvern à température ambiante.

IV. Mesure des spectres d'émission en régime continu

Les spectres de photoluminescence (PL) ont été enregistrés à température ambiante en utilisant comme source d'excitation une lampe au xénon CW 450W dont on sélectionne la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur TRIAX180 de Jobin-Yvon / Horiba et la fluorescence émise est analysée par un monochromateur Jobin-Yvon / Horiba TRIAX550 équipé soit d'un photomultiplicateur R928 Hamamatsu soit d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide (série Jobin-Yvon LN2) comme détecteur. 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. Pour l'excitation infrarouge, une diode laser fibrée CNI-FC-980nm-4W et utilisée comme source et le système de détection est celui décrit précédemment.

Les spectres d'émission ont été enregistrés dans la gamme de longueurs d'ondes 450-750 nm.

Les paramètres tels que l'ouverture des fentes des deux monochromateurs, la vitesse de balayage durant l'acquisition du spectre et le temps de réponse de l'appareillage ont été ajustés avant d'effectuer les mesures.

Les spectres obtenus et les données, sont stockés sur un ordinateur qui permet d'une part de commander le balayage en longueur d'onde des monochromateurs d'émission et d'excitation et

d'autre part de contrôler l'acquisition des données qui sont ensuite traitées au moyen du logiciel Origin 10. Le schéma de l'appareil est illustré sur le **Figure B-5**.



Figure B-5 : Dispositif expérimental UV de l'équipe MI de l'ICCF.

V. Mesure des spectres d'émission et déclins de la fluorescence en régime impulsionnel

Les spectres et déclins de fluorescence ont été enregistrés en utilisant un laser pulsé Nd: YAG OPO Ekspla NT342A (**Figure B-6**) délivrant des impulsions couvrant le domaine UV-IR avec une durée d'impulsion de 3-5 ns, taux de répétition 10 Hz, largeur de raie 5 cm^{-1} , avec une énergie de 0,3 mJ dans l'UV. Les photons émis sont détectés et analysés par un spectrophotomètre Edinburgh FLS980 (monochromateur Czerny-Turner, distance focale de 300 mm, réseau de 1200 mm^{-1} et bande passante minimale de 0,1 nm) équipé d'un PM Hamamatsu R928P PMT (S20 de réponse entre 200-870 nm).

Les résultats de l'acquisition sont ensuite traités à l'aide du logiciel ORIGIN 10.

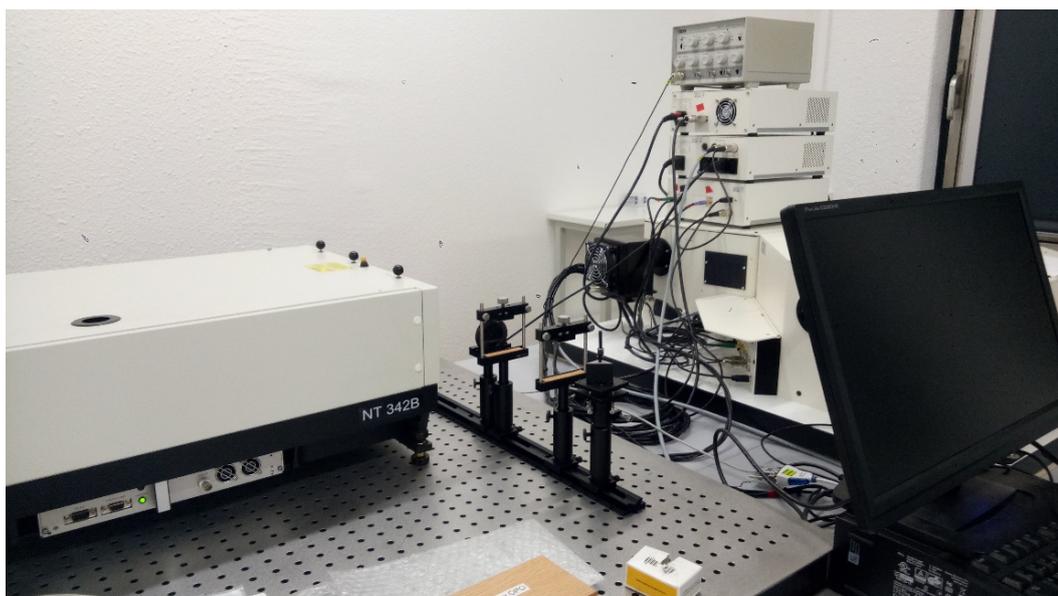


Figure B-6 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de fluorescence et de temps de déclins.

Résumé

Un système multifonctionnel a été élaboré pour être utilisé comme double capteur de lumière ultraviolette (UV) et proche infrarouge (NIR) et permettant de convertir ces rayonnements par des mécanismes Stokes (DS-DC) et anti-Stokes (UC) en lumière visible susceptible d'accroître le rendement des cellules photovoltaïques. Des nano-bâtonnets (~ 140 nm x 60 nm) de β -NaGdF₄ monodopés par Eu³⁺, Pr³⁺, Er³⁺ et codopés par Yb³⁺ ont été synthétisés de façon reproductible par co-précipitation (conditions optimisées : 150°C, 60 min). Les propriétés structurales et morphologiques ont été caractérisées par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, Raman et microscopie électronique (MET) confirmant la qualité des matériaux synthétisés. L'utilisation des propriétés de sonde structurale de l'ion Eu³⁺ a permis d'identifier et de discuter de l'ordre local en s'appuyant sur la théorie de Judd-Ofelt. L'analyse des propriétés de fluorescence a été menée sous excitations impulsionnelle et continue. Les canaux de désexcitation radiative et de transfert d'énergie pour les deux processus DC et UC, pour chaque système, ont été identifiés et discutés en s'appuyant sur l'évolution des intensités de fluorescence en fonction de la puissance de pompe en régime continu et sur les cinétiques de décroissances temporelles sous excitations UV et NIR. Une attention particulière a été accordée au système Er³⁺/Yb³⁺ pour lequel un couplage par effet plasmonique a été envisagé avec des nanoparticules métalliques (NPMs) de métaux nobles or et argent. Selon la nature, la forme et la taille des NPMs, des exaltations ou des atténuations des intensités de fluorescence, s'accompagnant dans certains cas d'un accroissement des taux de décroissance temporelle ont été observées. Elles sont discutées en considérant deux processus principaux, la diffusion et l'effet Purcell.

Mots-clés : Fluorures, Nanoparticules, Co-précipitation, Terres-rares, Conversions Stokes et anti-Stokes, Plasmonique.

Abstract

A multifunctional system was developed to be used as a dual ultraviolet (UV) and near infrared (NIR) light harvester and photo-converters by Down (DS-DC) and Up Conversions (UC) in visible light to enhance the light trapping properties of thin-film solar cells. Nanorods (~ 140 nm x 60 nm) of β -NaGdF₄ singly doped by Eu³⁺, Pr³⁺, Er³⁺ and co-doped by Yb³⁺ were synthesized by co-precipitation method (optimized conditions: 150°C, 60 min). The structural and morphological properties were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, Raman and electron microscopy (TEM) confirming the quality of the elaborated materials. Using the structural probe properties of the Eu³⁺ ion, local order was identified and discussed on the basis of Judd-Ofelt theory. The analysis of the fluorescence properties was carried out under pulsed and cw excitations. The radiative de-excitation and energy transfer channels for both DC and UC processes, occurring in each system, have been identified and discussed based on the evolution of fluorescence intensities as a function of continuous pump power and on the kinetics of luminescence decays under UV and NIR excitations. Particular attention was paid to the Er³⁺/Yb³⁺ system for which a coupling by plasmonic effect was considered with metallic nanoparticles (NPMs) of noble metals gold and silver. Depending on the nature, shape and size of the NPMs, enhancements or attenuations of fluorescence intensities, in addition in some cases to an increase in decaying rates have been observed. They are discussed considering two main processes, scattering and the Purcell effects.

Keywords: Fluorides, Nanoparticles, Co-precipitation, Rare earths, Down and Up conversions, Plasmonic

Production scientifique

Articles de journaux

- ✓ Judd-Ofelt and quantum cutting analysis of Eu^{3+} or Pr^{3+} doped $\beta\text{-NaGdF}_4$ nanorods obtained by rapid coprecipitation method, **Y. Cheroura**, Z. Smara, A. Potdevin, D. Boyer, A. Chafa, O. Ziane & R. Mahiou, *Materials Research Bulletin*, **125**, (2020), 110809.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110809>.
- ✓ Energy transfer and luminescent properties of Eu^{3+} , Tb^{3+} , $\text{Eu}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ and $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ doped $\alpha\text{-NaYF}_4$ nanophosphors prepared by coprecipitation route, Z. Smara, **Y. Cheroura**, D. Boyer, A. Potdevin, A. Chafa, O. Ziane & R. Mahiou, *Optical Materials*, **104**, (2020), 109932.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109932>.

Communications en conférences nationales et internationales

- ✓ Evidence of visible quantum cutting phenomenon in co-precipitation derived Eu^{3+} doped $\beta\text{-NaGdF}_4$ nanorods, **Y. Cheroura**, Z. Smara, A. Potdevin, D. Boyer, A. Chafa, O. Ziane, R. Mahiou, 17th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN20), 7-10 July 2020, Thessaloniki, Greece.
- ✓ Coprecipitation synthesis and optical characterization of Tb^{3+} , and $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ doped $\alpha\text{-NaYF}_4$ nanophosphors, **Z. Smara**, **Y. Cheroura**, D. Boyer, A. Potdevin, A. Chafa, O. Ziane, R. Mahiou, 17th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN20), 7-10 July 2020, Thessaloniki, Greece.
- ✓ $\text{Gd}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$ energy transfer and Judd-Ofelt analysis of Eu^{3+} doped $\beta\text{-NaGdF}_4$ nanorods obtained by rapid coprecipitation method, **Y. Cheroura**, Z. Smara, A. Potdevin, D. Boyer, A. Chafa, O. Ziane, R. Mahiou, International Conference on Innovative Applied Energy 26 to 27 March 2021, Hassi Messaoud, Ouargla. Algeria.
- ✓ Energy transfer and luminescent properties of Tb^{3+} , and $\text{Tb}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ doped $\alpha\text{-NaYF}_4$ nanophosphors prepared by coprecipitation route, **Z. Smara**, **Y. Cheroura**, D. Boyer, A. Potdevin, A. Chafa, O. Ziane, R. Mahiou, International Conference on Innovative Applied Energy 26 to 27 March 2021, Hassi Messaoud, Ouargla. Algeria.

