



**HAL**  
open science

# Etudes des propriétés optiques de nanoparticules de fluorures $\text{Na}(\text{Y},\text{Bi})\text{F}_4$ dopées par des ions de terres rares et synthétisées par coprécipitation

Zakarya Smara

► **To cite this version:**

Zakarya Smara. Etudes des propriétés optiques de nanoparticules de fluorures  $\text{Na}(\text{Y},\text{Bi})\text{F}_4$  dopées par des ions de terres rares et synthétisées par coprécipitation. Matériaux. Université Clermont Auvergne; Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediène (Alger), 2021. Français. NNT : 2021UCFAC030 . tel-03578488

**HAL Id: tel-03578488**

**<https://theses.hal.science/tel-03578488>**

Submitted on 17 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** : Physique, Physique des rayonnements, Chimie des Matériaux

Par **Zakarya SMARA**

**(Master en Physique des rayonnements de l'Université des Sciences  
et de la Technologie Houari Boumediene)**

*Etudes des propriétés optiques de nanoparticules de  
fluorures  $Na(Y,Bi)F_4$  dopées par des ions de terres rares et  
synthétisées par coprécipitation*

Soutenue publiquement le 25/05/2021, devant la commission d'examen :

Président :

Pr. Mohamed KECHOUANE (LPM - USTHB)

Rapporteurs :

Pr. Youcef OUERDANE (LHC - Université de Saint-Etienne)  
Pr. Lamia HAMADOU (LPCM - Université de Tizi Ouzou)

Examinatrice :

Pr. Véronique JUBERA (ICMCB - Université de Bordeaux)

Directeurs de thèse :

Pr Azzedine CHAFA (SNIRM - USTHB)  
Dr. Damien BOYER (ICCF - UCA)

Invité :

Dr. Rachid MAHIOU (ICCF - UCA)



## *Dédicaces*

**Je dédie ce travail en signe de reconnaissance :**

### **A mes parents**

Votre soutien sans limite ainsi que l'attention particulière que vous me portez me renforcent énormément, sans cela, je ne serais jamais arrivé là où je suis, vous êtes des parents formidables et exceptionnels  
Merci pour votre soutien et vos intarissables encouragements.

### **Mes sœurs**

Aucune phrase ne saurait exprimer toute l'affection et l'amour que j'ai pour vous.

### **A tous ceux et celles qui me sont chère(s)**

Je vous dédie ce travail en témoignage de l'affection que je vous porte.

## *Remerciements*

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire ont été menées dans le cadre d'une collaboration entre l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), sous la direction **M. Azzedine CHAFA**, Professeur à l'USTHB, et la thématique Matériaux Luminescents de l'équipe Matériaux Inorganiques de l'institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF, UCA, CNRS), sous la direction de **M. Damien BOYER**, Maître de conférences à SIGMA Clermont. Ces groupes de recherches m'ont donné les moyens d'entreprendre mon travail de thèse dans les meilleures conditions possibles.

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Que **Mme Lamia HAMADOU**, Professeure à (LPCM - Université de Tizi Ouzou), **M. Youcef OUERDANE**, Professeur à (LHC - Université de Saint-Etienne), trouvent ici toute l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté d'être rapporteurs de ces travaux, ainsi que pour leur participation à ce jury.

Je remercie **M. Mohamed KECHOUANE**, Professeur à (LPM - USTHB), pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait **Mme Véronique JUBERA**, Professeure à l'ICMCB (Université de Bordeaux), pour avoir consacré son temps à examiner ce travail et pour avoir participé à ce jury de thèse. Je la prie d'accepter mes sincères remerciements.

Mes remerciements très vifs s'adressent aussi à **M. Rachid MAHIOU**. Je suis ravi d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller. Sans son soutien, ses conseils, son aide et ses commentaires, cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Je tiens également à le remercier pour la pleine confiance qu'il m'a accordée dès le début de ce projet, pour le temps qu'il m'a consacré, la patience et le soutien indéfectible qu'il m'a exprimé.

Je voudrais remercier grandement mon directeur de thèse **M. Azzedine CHAFA** qui a cru en moi et qui m'a donné la chance de la réaliser. Merci pour vos conseils si précieux, vos encouragements et votre constant soutien tout au long de mon travail. Je le remercie également pour son humanité, sa gentillesse et son soutien moral qu'il m'a apporté à tout instant. Il m'a laissé beaucoup de liberté dans mon travail et en même temps il s'est toujours montré disponible, à l'écoute et efficace.

Je tiens à exprimer toute ma sincère gratitude à **M. Damien BOYER** qui a su encadrer mon travail et me guider tout au long de ces quatre années. Son ouverture

d'esprit, ses conseils avisés, son enthousiasme et son écoute ont été autant de sources d'admiration et d'inspiration pour moi. Je le remercie également pour toute sa disponibilité qu'il a pu m'accorder et pour son aide précieuse dans le domaine de la chimie ainsi que pour ses corrections de mon manuscrit de thèse.

Je remercie aussi sincèrement **M. Omar Ziane** à l'USTHB, pour son soutien dans la réalisation de cette thèse, pour son immense aide et ses conseils sans oublier l'aide qu'il m'a apportée pour les démarches administratives et l'accomplissement de mes inscriptions à l'université.

J'ai grand plaisir à remercier **Mme. Audrey Potdevin**, enseignant chercheur à l'ICCF, pour son aide pour la partie structurale et morphologique et pour sa grande disponibilité.

Je voudrais également remercier le personnel technique de l'ICCF et CICS : **Rodolphe THIROUARD, Nathalie CAPERAA, Elodie PETIT et Christelle BLAVIGNAC.**

Je tiens à remercier chaleureusement mes amis et collègues de bureau en Algérie et également en France pour leurs coopérations efficaces. Il est impossible de dresser la liste exhaustive de tous mes collègues et amis d'équipe, présents ou déjà partis sans risquer d'en oublier. Qu'ils sachent simplement que je les associe à ce travail et que je n'oublierai pas ces années passées en leurs compagnies.

## Tables des matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Étude Bibliographique.....	7
1 Les matrices fluorures de formulation (NaYF <sub>4</sub> , et NaBiF <sub>4</sub> ) .....	8
1.1 Structure cristalline de NaLnF <sub>4</sub> (Ln= Y, Gd).....	8
1.2 Structure cristalline de NaBiF <sub>4</sub> .....	10
2 Synthèse de nanoparticules (NPs) de NaLnF <sub>4</sub> (Ln= Gd, Y) et NaBiF <sub>4</sub> .....	11
2.1 Synthèse par voie solide .....	11
2.1.1 Matrices NaYF <sub>4</sub> .....	11
2.1.2 Matrices NaGdF <sub>4</sub> .....	12
2.1.3 Matrices NaBiF <sub>4</sub> .....	12
2.2 Méthodes hydrothermale et solvothermale.....	12
2.2.1 Matrice NaYF <sub>4</sub> .....	12
2.2.2 Matrice NaGdF <sub>4</sub> .....	13
2.2.3 Matrice NaBiF <sub>4</sub> .....	14
2.3 Méthode de coprécipitation .....	14
2.3.1 Matrices NaYF <sub>4</sub> .....	15
2.3.2 Matrice NaBiF <sub>4</sub> .....	15
2.4 Méthode de décomposition thermique .....	16
2.4.1 Matrices NaYF <sub>4</sub> .....	16
2.4.2 Matrices NaGdF <sub>4</sub> .....	17
2.5 Méthode de synthèse par combustion.....	17
2.5.1 Matrices NaYF <sub>4</sub> .....	18
2.6 Synthèse par voie sol gel .....	18
3 Propriétés optiques des matrices NaYF <sub>4</sub> et NaBiF <sub>4</sub> dopées par des ions de terres rares .....	19
3.1 Mécanismes de transfert d'énergie .....	19
3.1.1 Mécanisme d'up-conversion.....	19
3.1.2 Mécanisme de down-conversion .....	21
3.2 Fluorures de type NaYF <sub>4</sub> et NaBiF <sub>4</sub> et mécanismes d'up-conversion .....	22

## Tables des matières

3.3	Fluorures de type NaYF <sub>4</sub> liés aux phénomènes de down-conversion (DC) .....	27
4	Applications des nanoparticules de NaYF <sub>4</sub> et NaBiF <sub>4</sub> dopées par des ions de terres rares .....	30
4.1	Photovoltaïque.....	30
4.1.1	Généralités physiques.....	30
4.1.2	La conversion de longueur d'onde .....	31
4.2	Imagerie médicale .....	34
4.2.1	Introduction générale.....	34
4.3	Marquage anti-contrefaçon.....	37
4.4	Applications à l'éclairage et l'affichage avancés .....	38
5	Conclusion.....	41
6	Description du projet de thèse .....	41
7	Références .....	42
Chapitre II : Synthèses et caractérisations de matrices de types $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> et NaBiF <sub>4</sub> dopées aux ions de terres rares-TR <sup>3+</sup> [TR <sup>3+</sup> = Eu <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> ] .....		47
1	Introduction .....	48
1.1	Méthode de synthèse .....	48
1.2	Matériaux utilisés .....	48
2	Préparation de nanoparticules de $\beta$ -NaBiF <sub>4</sub> .....	49
2.1	Caractérisations structurales.....	51
2.1.1	Diffraction des rayons X-DRX.....	51
2.1.2	Loi de Vegard.....	55
2.1.3	Spectroscopie IR-ATR .....	56
2.2	Caractérisations morphologiques .....	57
2.2.1	Microscopie électronique à balayage .....	57
2.2.2	Microscopie électronique à transmission-MET.....	58
3	Préparation de nanoparticules de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> .....	58
3.1	Caractérisations structurales.....	60
3.1.1	Diffraction des rayons X-DRX.....	60
3.1.2	Spectroscopie IR-ATR .....	65
3.2	Caractérisations morphologiques .....	66

## Tables des matières

3.2.1	Microscopie électronique à transmission-MET.....	66
4	Conclusion.....	67
5	Références .....	68
Chapitre III : Propriétés optiques des fluorures de types $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> , dopés aux ions de terres rares-TR <sup>3+</sup> = Eu <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> .....		
		69
1	Introduction .....	70
2	Luminescence de la matrice $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> dopée Eu <sup>3+</sup> et codopée Eu <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> .....	70
2.1	Spectres d'émission de la matrice $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> dopée Eu <sup>3+</sup> et codopée Eu <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> .....	71
2.2	Courbes de déclin de la luminescence dans $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> dopée Eu <sup>3+</sup> et codopée Eu <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> ....	73
2.3	Analyse Judd-Ofelt de la matrice $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : Eu <sup>3+</sup> .....	78
3	Luminescence de la matrice $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> dopée Tb <sup>3+</sup> et codopée Tb <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> .....	81
3.1	Spectres d'émission de la matrice $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> dopée Tb <sup>3+</sup> et codopée Tb <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> .....	81
3.2	Courbes de déclin de la matrice $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> dopée Tb <sup>3+</sup> et codopée Tb <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> .....	84
3.3	Intensité VS pompage laser .....	87
4	Conclusion.....	87
5	Références .....	88
Chapitre IV : Propriétés optiques des fluorures de types $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : Pr <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> .....		
		91
1	Introduction .....	92
2	Luminescence de la matrice $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> dopée Pr <sup>3+</sup> et codopée Pr <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> : Excitation UV-Visible et NVUV .....	92
2.1	Spectre d'émission de la matrice $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> dopée Pr <sup>3+</sup> et codopée Pr <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> .....	92
2.2	Courbes de déclin de la fluorescence de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> dopée Pr <sup>3+</sup> et codopée Pr <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> .....	96
3	Luminescence de la matrice $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> codopée Pr <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> : Excitation NIR.....	105
3.1	Spectre d'émission de la matrice $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> codopée Pr <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> .....	105
3.2	Courbes de déclin de la fluorescence de l'ion Pr <sup>3+</sup> dans $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> codopé Pr <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> .....	106
4	Conclusion.....	109
5	Références .....	110
Chapitre V : Propriétés optiques des fluorures de types $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : Ce <sup>3+</sup> /Eu <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> /Tb <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> et Ce <sup>3+</sup> /Pr <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup> .....		
		113
1	Introduction .....	114
2	Luminescence de la matrice $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> tridopés (0,5 ; 1 ; 2)% Ce <sup>3+</sup> /10% Tb <sup>3+</sup> /20% Yb <sup>3+</sup> .....	114
2.1	Spectre d'excitation et d'émission de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> tridopées (0,5 ; 1 ; 2) Ce <sup>3+</sup> /10% Tb <sup>3+</sup> /20% Yb <sup>3+</sup> .....	115

## Tables des matières

2.2	Courbes de déclin de la fluorescence de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> tridopés (0,5 ; 1 ; 2)% Ce <sup>3+</sup> /10%Tb <sup>3+</sup> /20%Yb <sup>3+</sup> .....	120
3	Luminescence de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> tridopés (0,5 ; 1 ; 2) % Ce <sup>3+</sup> /10% Eu <sup>3+</sup> /20% Yb <sup>3+</sup> .....	122
3.1	Spectres d'émission de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> tridopés (0,5 ; 1 ; 2) % Ce <sup>3+</sup> /10%Eu <sup>3+</sup> /20% Yb <sup>3+</sup> .....	122
3.2	Courbes de déclin de la fluorescence de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> tridopés (0,5 ; 1 ; 2) Ce <sup>3+</sup> /10%Eu <sup>3+</sup> /20%Yb <sup>3+</sup> .....	125
4	Luminescence de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> tridopé 1%Ce <sup>3+</sup> /1% Pr <sup>3+</sup> /20% Yb <sup>3+</sup> .....	128
4.1	Spectre d'émission et courbes de déclin de la matrice $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> tridopée 1%Ce <sup>3+</sup> /1%Pr <sup>3+</sup> /20% Yb <sup>3+</sup> .....	128
5	Conclusion.....	132
6	Références .....	132
	Conclusion Générale .....	135
	Annexes .....	139

## Tables des matières

# **Introduction Générale**

Les matériaux fortement émissifs sous irradiations électromagnétiques spécifiques aussi diverses que les rayons X, le rayonnement synchrotron ou le rayonnement photonique, dans une gamme de longueur d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge, sont à la pointe de la recherche et du développement actuellement.

Les matériaux luminescents, particulièrement ceux dopés par des ions de terres rares présentent aujourd'hui une histoire riche et pleine de succès en termes d'applications.

En raison de leur diversité de formulations et de familles, de nombreuses études leur ont été consacrées, notamment dans le champ des problématiques à fort impact sociétal comme, l'environnement (traçage et identification de polluants dans les compartiments air/sol/eau, remédiation, thérapie photocatalyse), l'énergie (photovoltaïque, éclairage, affichage) ou la santé (imagerie, photodynamique, aide à la chirurgie en milieu opératoire). En plus de permettre de fournir des outils performants d'identification permettant de lutter contre la contrefaçon, ou de développer de nouvelles formes de décorations pour le mobilier ou les textiles notamment. Pour toutes ces applications, les nanotechnologies ou les méthodes impliquant des matériaux probants susceptibles d'être fabriqués à l'échelle submicronique, voire nanométrique font actuellement l'objet d'une recherche intense. De par leurs dimensions et leurs forts rapports surface sur volume, ils permettent d'orienter et/ou de favoriser des propriétés physico-chimiques différentes de leurs homologues massifs. A ces échelles les propriétés de luminescence une fois qu'elles sont contrôlées (taille, forme, fonctionnalités de surface) de façon reproductible permettent d'envisager des mises en suspension et mises en forme variées capables d'incorporer ces entités dans des films, des liquides physiologiques, ou encore des encres. Ces nanostructures ou nanomatériaux sont l'enjeu actuel de nombreux groupes commerciaux, car elles sont susceptibles de générer des chiffres d'affaire colossaux. Il n'en reste pas moins que de nombreux efforts sont encore nécessaires pour permettre de valider les avancées spectaculaires observées à l'échelle du laboratoire vers une industrialisation de masse pérenne.

A ce titre la tendance dans le développement des nanomatériaux luminescents s'est plus orientée vers l'amélioration des propriétés optiques des composés déjà existants que vers la synthèse de nouveaux matériaux. Cela est rendu possible par la mise au point de nouveaux procédés de synthèse, de fonctionnalisation et de mise en forme originaux qui offrent des gains en performances spectaculaires.

Depuis plusieurs années, les fluorures dopés par des ions de terres rares, formant une grande famille de composés cristallisés ou vitreux, focalisent l'attention des chercheurs à travers le monde en raison de leur transparence dans le domaine ultraviolet-visible et de leurs faibles énergies de phonons. Les matrices de fluorure répondent favorablement aux conditions requises pour être employées dans les différentes applications mentionnées plus haut, quand elles sont dopées par des ions terres rares. Ils offrent la possibilité de générer des signaux de fluorescence par conversion Stokes ou anti-Stokes dans un large domaine spectral, avec en plus des spectres de raies discriminables et des durées de vie des états excités pour les ions

d'intérêt relativement longues susceptibles d'accroître les mécanismes de conversion en utilisant ces états métastables comme réservoirs intermédiaires.

Parmi ces composés inorganiques, on distingue les matériaux de type  $\text{Na}(\text{Bi}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Lu}^{3+}, \text{Gd}^{3+} \dots)\text{F}_4$  dopés avec des ions terres rares ( $\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ce}^{3+} \dots$ ). Ces composés sont particulièrement intéressants en raison de leurs propriétés physico-chimiques particulières. Dans cette famille, deux structures cristallines principales existent, une forme hexagonale qui a bénéficié d'une attention particulière du fait de sa stabilité chimique et de sa préparation relativement aisée nécessitant uniquement des conditions de stœchiométries parfaites, et une forme cubique plus sujette à discussion du fait de la difficulté de son obtention de façon pure par le fait que la stœchiométrie est fortement dépendante du rapport  $\text{Na}^+/\text{F}^-$ . De ce fait très peu d'études ont été consacrées à cette famille de composés. Comme nous le verrons au courant de ce manuscrit, ces contraintes peuvent être résolues en adoptant les précautions nécessaires pour leur synthèse.

Les préoccupations, dans le cadre de cette étude, résident essentiellement dans l'optimisation des performances optiques des matériaux étudiés, principalement la phase cubique  $\alpha\text{-NaYF}_4$  activée par différents ions de terres rares. Nous nous sommes focalisés sur trois ions activateurs susceptibles de générer du bleu ( $\text{Pr}^{3+}$ ), du vert ( $\text{Tb}^{3+}$ ) ou du rouge ( $\text{Eu}^{3+}$ ) sous excitations UV et NIR avec dans ce dernier l'usage d'un ion sensibilisateur comme  $\text{Yb}^{3+}$ . Ces deux excitations peuvent être obtenues à partir de diodes commerciales. Leurs utilisations dans des dispositifs pour les problématiques à fort impact sociétal sont devenues d'actualité. Un focus important a été consacré à appréhender les effets induits sous ces deux excitations. Cela nous a amenés à considérer un troisième ion dans nos matrices, l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dont le pouvoir d'absorption et de conversion du rayonnement UV a déjà été souvent reporté dans le cas des fluorures. L'intérêt de ce type d'approche est de pouvoir confiner sur un même matériau les processus d'absorption et, de conversion Stokes et anti-Stokes. Nous nous sommes donc intéressés au développement de nanoparticules de fluorures par un procédé de synthèse en solution: la coprécipitation. Le passage par un état homogène à l'échelle nanométrique, permet en effet de maîtriser la mise en forme et les propriétés physico-chimiques du matériau final. Ceci explique l'intérêt et les avantages d'un tel procédé comparativement aux voies de synthèse classiques comme la voie solide.

Comme nous le verrons au cours de ce mémoire, la coprécipitation nous a permis de synthétiser plusieurs types de fluorures. Notre choix s'est porté particulièrement sur les matrices de formulation  $\text{Na}(\text{Y}, \text{Bi})\text{F}_4$ . Après avoir mis au point le protocole de synthèse utilisant le procédé par coprécipitation et conduisant à l'élaboration de matrices pures et dopées avec différentes combinaisons d'ions de terres rares, nous avons réalisé des études sur leurs propriétés physico-chimiques et optiques.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la présentation détaillée de la problématique de ce travail. La description structurale des matrices étudiées y est rappelée. L'état de l'art des différents procédés de synthèses les plus couramment utilisés pour l'élaboration des matrices de formulation  $\text{Na}(\text{Y}, \text{Bi}, \text{Gd})\text{F}_4$  a été passé en revue. Les processus mis en jeu au cours du procédé par coprécipitation sont décrits et une présentation des synthèses de fluorures utilisant ce mode d'élaboration est donnée.

Nous avons, de plus, rappelé dans ce chapitre, quelques propriétés particulières des ions de terres rares ainsi que les phénomènes physiques de conversion de longueur d'onde, dans le contexte notamment du photovoltaïque, de l'imagerie médicale, de l'éclairage et affichage LED, ainsi que du marquage anti-contrefaçon. Nous avons insisté sur l'intérêt des fluorures monodopés par des ions praséodyme, terbium et europium trivalents ou codopés avec l'ytterbium du fait que ces couples présentent des niveaux électroniques dont les positions permettent la mise en jeu de mécanismes de conversion par down et up-conversion adaptés à des applications optiques.

Le second chapitre est dédié à l'élaboration des matrices  $\text{Na}(\text{Y}, \text{Bi})\text{F}_4$  selon un procédé de synthèse original par coprécipitation ainsi qu'à leurs caractérisations structurales et morphologiques lorsqu'elles sont non dopées ou dopées par les ions de terres rares  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  en utilisant les méthodes de caractérisations telles que le MET, MEB et la DRX. Nous précisons que ces matrices sont élaborées sous forme de poudre. Nous décrivons, également, la nouvelle méthode de synthèse développée lors de ce travail. Elle est basée sur la coprécipitation des fluorures  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$ , en s'inspirant du travail réalisé par le groupe de Lei pour préparer le composé  $\beta$ - $\text{NaBiF}_4$  sous forme de nanoparticules (NPs).

Le troisième chapitre expose les propriétés optiques des NPs de fluorures  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$  monodopées avec les ions  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$ , et codopées  $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Cette partie nous a permis d'avoir un aperçu sur la structure spectrale des centres émetteurs dans ces matériaux sous excitation UV et NIR. La mise en évidence de l'efficacité du transfert d'énergie entre les ions ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) et  $\text{Yb}^{3+}$  a été étudiée *via* les propriétés de luminescence dans le domaine du visible. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude des propriétés spectroscopiques des ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  seuls, ou associés aux ions  $\text{Yb}^{3+}$  dans  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$ . Les courbes de déclin de fluorescence à partir des états excités de ces ions de terres rares ont été enregistrées, puis ajustées par le modèle d'Inokuti-Hirayama permettant de paramétrer les interactions entre centres luminescents. Enfin le calcul des paramètres de Judd-Ofelt a été réalisé

Le quatrième chapitre est consacré aux études des propriétés optiques des nanoparticules  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$  dopées  $\text{Pr}^{3+}$  et codopées avec  $\text{Yb}^{3+}$  sous excitation UV, bleue et NIR. En regardant l'émission dans le domaine du visible, des propriétés optiques particulières sont identifiées. Nous montrons que les ions  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  jouent un rôle de sensibilisateur ou d'accepteur, conduisant à la modification du rapport d'efficacité DC / UC.

Enfin, dans un cinquième chapitre, les résultats optiques des échantillons de  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$  tridopés  $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  seront présentés. Les mécanismes de transfert d'énergie à partir des ions  $\text{Ce}^{3+}$  (DC/DS) ou  $\text{Yb}^{3+}$  (UC) ont été étudiés en considérant des interactions éventuelles  $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{3+}$ .

Ce manuscrit s'achève par une conclusion générale dans laquelle nous résumons l'essentiel des résultats obtenus et proposons des perspectives à ce travail.

## Introduction Générale

Les techniques instrumentales utilisées tout au long de ce travail, la théorie du modèle d'Inokuti-Hirayama, ainsi que la luminescence des ions terres rares sont décrits en annexe.



Chapitre II : Synthèses et caractérisations de matrices de types  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> et NaBiF<sub>4</sub> dopées aux ions de terres rares-TR<sup>3+</sup> [TR<sup>3+</sup>=Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>]

## Chapitre I : Étude Bibliographique

## 1 Les matrices fluorures de formulation (NaYF<sub>4</sub>, et NaBiF<sub>4</sub>)

Les caractéristiques exigées pour obtenir des rendements de luminescence conséquents sont : une matrice transparente dans la gamme de fréquences utilisées, une synthèse reproductible, un matériau stable à l'air libre et une énergie de phonons faible. Les fluorures sont des matériaux très prometteurs particulièrement pour des applications optiques. En effet, ils présentent tous les critères requis pour une bonne matrice d'accueil, ce qui les rend bien adaptés à l'obtention de rendements de luminescence élevés lorsqu'ils sont activés par des ions de terres rares-TR. Étant donné que pour la synthèse de nos matériaux, nous nous sommes inspirés de ce qui avait été fait pour la matrice NaBiF<sub>4</sub>, elle est également présentée dans cette partie.

### 1.1 Structure cristalline de NaLnF<sub>4</sub> (Ln= Y, Gd)

C'est en 1966, que Thoma *et al.* [1] ont réalisé une étude complète du système NaF-LnF<sub>3</sub> pour le tétrafluorure NaLnF<sub>4</sub> ou Ln inclut dans ce cas l'yttrium Y. Un équilibre entre trois phases cristallines est révélé : une phase hexagonale (1,5NaF.1,5LnF<sub>3</sub>), une phase cubique dont la composition est variable et une phase orthorhombique (5NaF.9LnF<sub>3</sub>). Sur le diagramme de phase de la Figure I.1, deux autres phases solides métastables ont été observées (5NaF-3LnF<sub>3</sub>) de structure orthorhombique et NaF-LnF<sub>3</sub> possédant une symétrie basse mais inconnue. En fonction de la taille du rayon ionique, la forme orthorhombique n'est pas observée. C'est le cas par exemple dans la réaction entre NaF et GdF<sub>3</sub>.

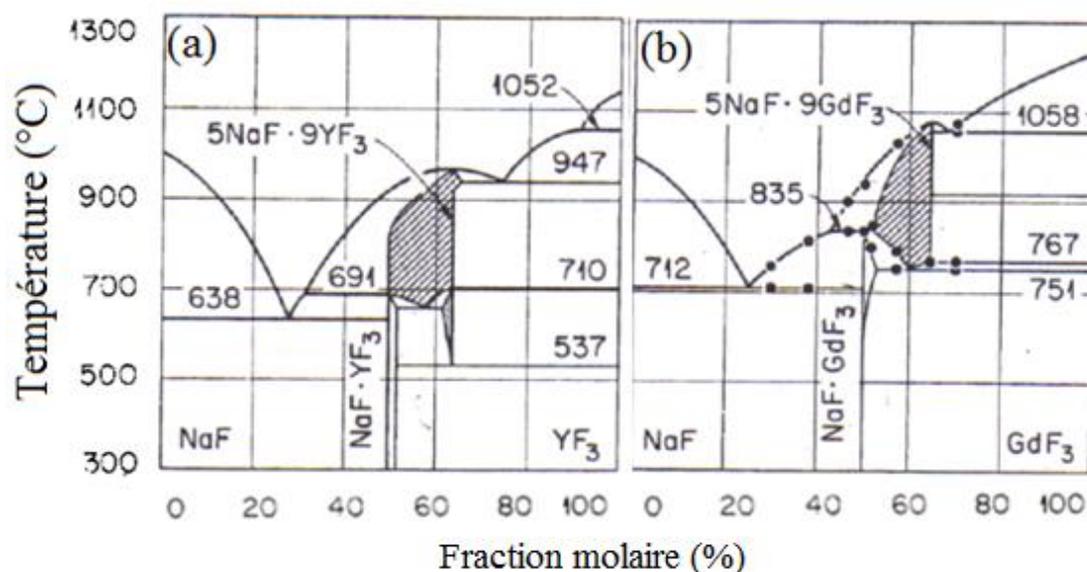


Figure I.1 : Diagramme de phase du système (a) NaF-YF<sub>3</sub> et (b) NaF-GdF<sub>3</sub>

Une étude cristallographique réalisée par diffraction des rayons X sur la phase cubique NaLnF<sub>4</sub> a montré que pour le système cubique, la matrice possède une structure de type fluorine (CaF<sub>2</sub>), dont le groupe d'espace est Fm3m [2], ainsi qu'un paramètre

Chapitre II : Synthèses et caractérisations de matrices de types  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> et NaBiF<sub>4</sub> dopées aux ions de terres rares-TR<sup>3+</sup> [TR<sup>3+</sup>=Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>]

de maille  $a = 5,4473 \text{ \AA}$  lorsque l'élément lanthanide utilisé est l'yttrium [3] et  $a = 5,550 \text{ \AA}$  pour le gadolinium. Leurs coordonnées atomiques et leurs caractéristiques cristallographiques sont reportés dans les Tableaux I.1 et I.2.

Tableau I.1 : Coordonnées atomiques dans la maille NaLnF<sub>4</sub> cubique [2]

Phase	Atomes	Site	x	y	z	Taux d'occupation
Cubique (Fm-3m)	Na	4a	0	0	0	0,5
	Ln	4a	0	0	0	0,5
	F	8c	0,25	0,25	0,25	1

Tableau I.2 : Caractéristiques cristallographiques de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> et  $\alpha$ -NaGdF<sub>4</sub> [1,3]

Système cristallin	Cubique-Fm3m (n° 225)
Paramètres de maille $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub>	$a = 5,4473 \text{ \AA}$ $V = 161,64 \text{ \AA}^3$
Paramètres de maille $\alpha$ -NaGdF <sub>4</sub>	$a = 5,550 \text{ \AA}$ $V = 170,95 \text{ \AA}^3$
Nombre de motifs par maille	Z=1

Dans la structure  $\alpha$ -NaLnF<sub>4</sub> cubique (Figure I.2), les cations occupent un seul site cristallographique 4a de symétrie ponctuelle idéale O<sub>h</sub> avec une coordinance de 8. Les ions Na<sup>+</sup> et Ln<sup>3+</sup> sont distribués de manière aléatoire sur les sites du réseau cubique à faces centrées, avec un taux d'occupation de 50% pour chaque cation. La valeur moyenne de la distance (Ln, Na)-F est de 2,369 Å pour Y, et 2,40 Å pour Gd.

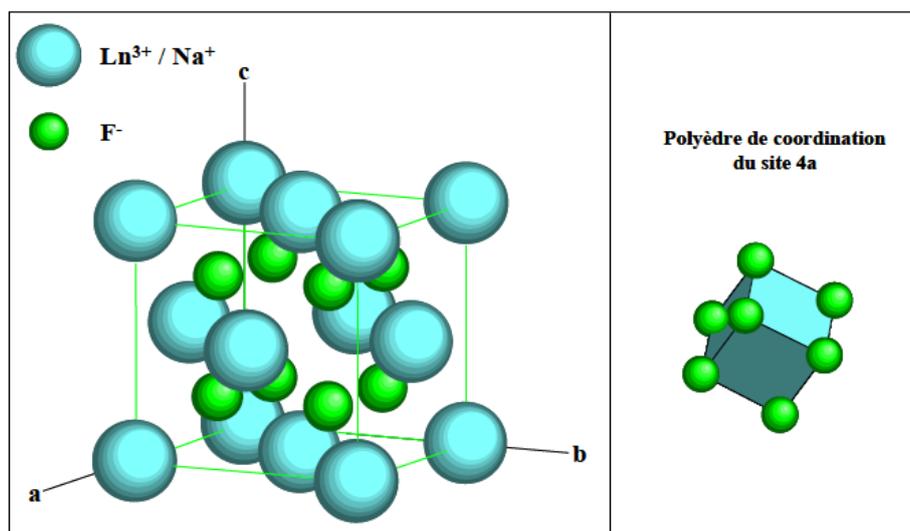


Figure I.2 : Représentation de la structure cristalline de NaLnF<sub>4</sub> dans le système cubique [2]

## 1.2 Structure cristalline de NaBiF<sub>4</sub>

L'étude cristallographique des phases du système NaF-BiF<sub>3</sub> obtenues à partir de 430°C a révélé l'existence d'un composé défini NaBiF<sub>4</sub> et d'une solution solide de composition Na<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>F<sub>1+2x</sub> (0,60≤x≤0,70) de structure dérivée de celle de la fluorine de même groupe d'espace (Fm3m) (Figure I.3) [4].

Le composé NaBiF<sub>4</sub> de phase hexagonale ( $\beta$ ), appartient au groupe d'espace P3, avec des paramètres de maille a= b= 6,1440 Å et c= 3,7210 Å, et de volume V=121,64 Å<sup>3</sup> [5].

Le composé NaBiF<sub>4</sub> est isostructural aux matrices  $\beta$ -NaLnF<sub>4</sub>, la répartition des atomes de sodium et de bismuth est partiellement ordonnée avec les positions suivantes : Bi : (1a), ½ Na : Bi : (1f) et ½ Na : (2h).

Pour la solution solide désordonnée Na<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>F<sub>1+2x</sub> (0,60≤x≤0,70), le paramètre de la maille élémentaire croît linéairement avec x de 5,678(5) Å pour x=0,60 à 5,745(5) Å pour x=0,70

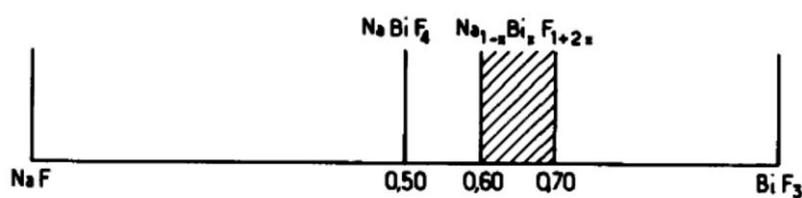


Figure I-3 : Système NaF-BiF<sub>3</sub> à 430°C

La structure cristalline de  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> est illustrée sur la Figure I.4.

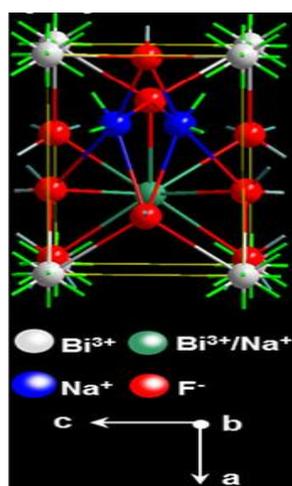


Figure I.4 : structure cristalline de  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> [6]

## 2 Synthèse de nanoparticules (NPs) de NaLnF<sub>4</sub> (Ln= Gd, Y) et NaBiF<sub>4</sub>

De nombreux procédés d'élaboration des matrices fluorures sont reportés dans la littérature mais compte tenu de la course à la miniaturisation des composants pour les systèmes optiques ou électroniques, nous nous limiterons à ceux faisant référence aux fluorures de tailles nanométriques qui présentent le plus d'intérêt pour les applications futures. Seule la synthèse par réaction à l'état solide, qui conduit à des fluorures de taille micrométrique, sera abordée pour servir de point de comparaison. Plusieurs méthodes pour synthétiser des nanocristaux (NCs) de NaYF<sub>4</sub>, NaGdF<sub>4</sub> et NaBiF<sub>4</sub> ont été développées. Notamment, la coprécipitation, la décomposition thermique, la synthèse solvothermale, la synthèse sol-gel, la synthèse par combustion, etc...[7]. Un bref aperçu sur la littérature concernant ces méthodes est donné dans ce qui suit.

### 2.1 Synthèse par voie solide

C'est la méthode de synthèse la plus classique, très utilisée dans l'industrie, elle est la plus couramment employée pour l'élaboration des fluorures. L'obtention de matériaux désirés par cette méthode se fait en une seule étape par réaction entre les différents fluorures de départ (YF<sub>3</sub>, BiF<sub>3</sub>, NaF....) dont les proportions adéquates dépendent du composé final recherché. Le mélange est broyé sous forme d'une poudre puis chauffé à haute température pendant plusieurs heures. Le traitement thermique peut être réalisé sous atmosphère inerte [8-10] ou réactive (gaz fluoré) [11,12]. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite un broyage fin des poudres obtenues, leur tamisage et leur passivation thermique pour obtenir des grains de tailles submicroniques ayant des propriétés optiques intéressantes. C'est une technique énergivore et qui prend beaucoup de temps avec les inconvénients liés aux défauts de surface qui sont en concentrations importantes et le fait que les tamis qui peuvent être utilisés sont onéreux et se bouchent souvent, conduit à un taux d'obtention de NPs très faible. Nous présentons cependant cette méthode de synthèse pour définir les mécanismes de formation de ces phases.

#### 2.1.1 Matrices NaYF<sub>4</sub>

Ce mode d'élaboration est rapide car il implique des températures très élevées. La matrice  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> (NaF-YF<sub>3</sub>) nécessite une température de calcination qui atteint 700°C, avec des temps de traitement allant jusqu'à 72 heures [13]. De plus, les poudres synthétisées par voie solide présentent souvent des tailles de grains non uniformes ainsi que des défauts de stœchiométrie dus à la volatilisation d'une partie des réactifs à haute température. Ces défauts peuvent être, cependant, limités par un ajout en excès du réactif le plus volatil [14].

### 2.1.2 Matrices NaGdF<sub>4</sub>

Des échantillons de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup> de phase hexagonale ont été préparés par voie solide [10]. Les matières premières en poudre de NaF, GdF<sub>3</sub> et EuF<sub>3</sub> ont été mélangées et traitées sous vide pendant 2 h à 500°C. Ensuite, ils ont été recuits sous flux d'argon gazeux à 750°C pendant 5 h.

### 2.1.3 Matrices NaBiF<sub>4</sub>

Les premiers travaux sur la matrice NaBiF<sub>4</sub> ont débuté en 1981 par l'intermédiaire de Chartier *et al.* Les matrices ont été synthétisées par voie solide pour les études de la conductivité anionique [4], ou par résonance magnétique dans les phases du système NaF-BiF<sub>3</sub> [15]. Ces travaux ont permis de réaliser une étude structurale sur la phase cubique et hexagonale de NaBiF<sub>4</sub>. Les composés du système NaF-BiF<sub>3</sub> ont été obtenus par synthèse directe à partir des fluorures binaires. Les fluorures de départ, en proportions convenables, sont broyés dans une boîte à gants ultra sèche, introduits dans des tubes d'or puis soumis à un dégazage à 150°C. Les tubes d'or sont ensuite scellés sous atmosphère d'argon sec. Les réactions sont totales après 15 heures de chauffe à 430°C.

## 2.2 Méthodes hydrothermale et solvothermale

La méthode hydro(solvo)thermale a été exploitée afin de produire des NCs avec une taille et une forme bien contrôlées en utilisant principalement des nitrates et des chlorures comme précurseurs de départ. Ce procédé nécessite l'utilisation d'un autoclave résistant à des températures et des pressions élevées ainsi qu'à la corrosion.

### 2.2.1 Matrice NaYF<sub>4</sub>

Les voies hydrothermales et solvothermales fonctionnent par chauffage et par mise sous pression d'un solvant au-dessus de son point de température critique pour augmenter la solubilité d'un solide [16,17]. Liang *et al.* [18] ont produit des nanotubes de NaLnF<sub>4</sub> via une méthode hydrothermale. Plus tard, Zeng *et al.* [16] ont développé une technique hydro(solvo)thermale pour produire la phase  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Er avec une bonne dispersibilité dans l'éthanol. La morphologie de ces NCs peut être modifiée à l'aide d'un tensioactif, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB). La taille peut être contrôlée par l'ajout d'EDTA comme le montre la [Figure I.5](#).

Pour obtenir la phase cubique  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>, plusieurs procédés de synthèse hydrothermale et solvothermale ont été utilisés. Wang *et al.* [19] ont utilisé un autoclave de 30 ml, chauffé à 180°C pendant 24 h avec la stœchiométrie Y<sup>3+</sup> : F<sup>-</sup> = (1 : 4). Wang *et al.* [20,21] ont utilisé un autoclave de 50 ml chauffé à 180°C pendant 24 h et un autoclave de 30 ml chauffé à 160°C pendant 6 h. Ma *et al.* [22] ont utilisé un autoclave de 50 ml chauffé à 180°C pendant 10 h. Han *et al.* [23] ont synthétisé cette forme

cubique, par un processus solvothermal assisté par de l'acide citrique dans un autoclave de 100 ml de téflon, scellé et chauffé à 170°C pendant 12h.

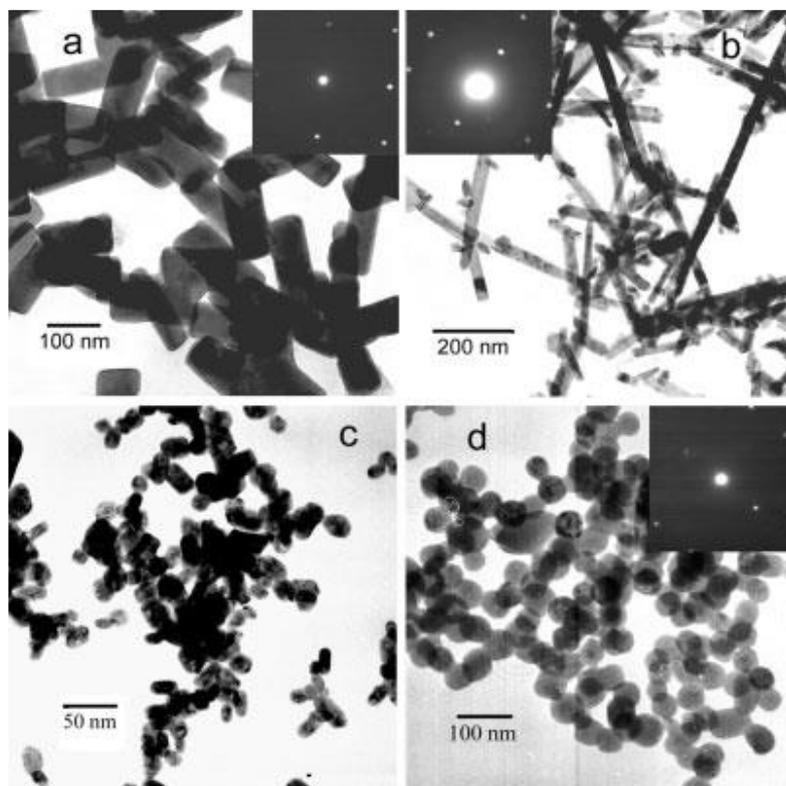


Figure I.5 : Images MET de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> préparés (a) dans de l'acide acétique (b) dans de l'éthanol (c) en présence de CTAB et d'acide acétique (d) dans l'éthanol en utilisant l'EDTA

D'après les exemples décrits ci-dessus, on remarque que la température d'élaboration utilisée par voie hydrothermale ou solvothermale reste toujours inférieure à celle nécessaire pour la synthèse par voie solide.

### 2.2.2 Matrice NaGdF<sub>4</sub>

Pour la synthèse des phases NaGdF<sub>4</sub> dopées terres rares, le principe consiste à introduire les réactifs dans un autoclave puis à maintenir une température constante. Cette dernière dépend du solvant utilisé et de la phase cristalline recherchée, elle est plus élevée lors de la synthèse de la phase hexagonale (~ 240°C [24] pour la phase hexagonale et ~ 180°C [25] pour la phase cubique).

A titre d'exemple Lei *et al.* lors de la synthèse de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> : Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> [26], introduisent les ions de sodium et les ions de terres rares sous forme de nitrates (NaNO<sub>3</sub>, TR(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 5H<sub>2</sub>O) dans l'éthylène glycol (EG). Le NH<sub>4</sub>F est utilisé comme source de fluor.

Shen *et al.* [27] ont suivi le même protocole pour synthétiser des nanoparticules de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>. La synthèse est faite dans un milieu aqueux en introduisant les ions de terres rares sous forme de chlorures (TRCl<sub>3</sub>) et en utilisant NaOH comme source de sodium (Figure I.6).

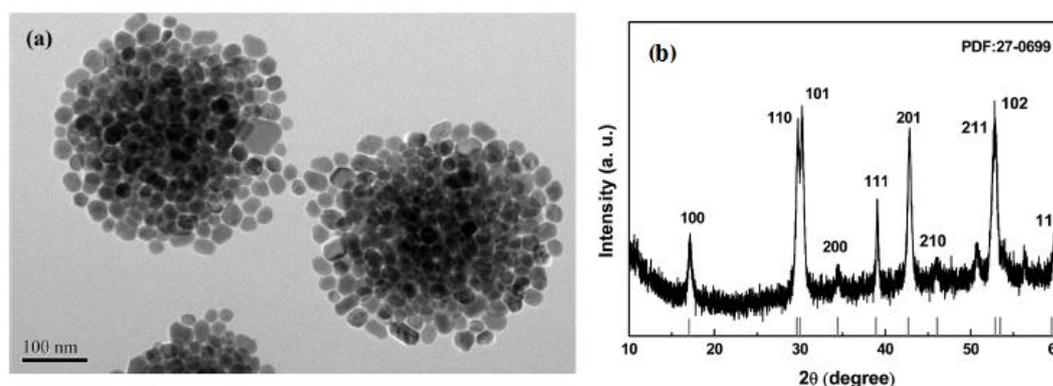


Figure I.6 : Nanoparticules  $\beta$ - $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}$  synthétisées par voie hydrothermale suivant le protocole cité dans [27]. (a) Cliché MET (b) diffractogramme des rayons X

### 2.2.3 Matrice $\text{NaBiF}_4$

Plusieurs méthodes de synthèse de  $\beta$ - $\text{NaBiF}_4$  codopé Yb/Er ont été réalisées, y compris une méthode solvothermale [28,29]. Dans une procédure typique, des quantités stœchiométriques de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  et  $\text{NaNO}_3$  ont été dissoutes dans 10 ml d'EG. Puis, une certaine quantité de  $\text{NH}_4\text{F}$  a été dissoute dans 25 ml d'EG et ajoutée à la solution initiale sous agitation vigoureuse. Le mélange est agité pendant 10 minutes supplémentaires à température ambiante et est ensuite transféré dans un autoclave de 50 ml. Il est ensuite chauffé à  $200^\circ\text{C}$  pendant 8 heures. Après retour à la température ambiante les produits sont collectés par centrifugation et lavés avec de l'éthanol anhydre plusieurs fois, puis séchés à  $60^\circ\text{C}$  pendant 8 h sous vide.

### 2.3 Méthode de coprécipitation

Cette méthode consiste, généralement, à préparer une solution des différents précurseurs, pour obtenir des composés multiéléments tels que les oxydes mixtes, fluorures, etc... Les précurseurs sont généralement des nitrates. La précipitation est provoquée par l'ajout d'une base forte de type ammoniacque (ou dérivés) ou bien grâce à un composé de type urée qui conduisent à la formation d'oxydes ou de carbonates [30,31]. Le chauffage des précurseurs, pendant l'agitation, est pratiqué dans le but de bien dissoudre les produits initiaux dans le solvant utilisé. On parle alors de précipitation ou « Reverse Strike » [32], lorsque le précipité peut être formé en ajoutant goutte à goutte la solution de précurseur à la solution de précipitant. Cette dernière permet d'obtenir une grande homogénéité des cations impliqués dans la synthèse au sein de la matrice finale. Le précipité est séparé du solvant par filtration [33] ou par centrifugation [34], après l'étape de précipitation. Il est ensuite lavé plusieurs fois avec de l'éthanol et de l'eau, puis séché à l'étuve.

La coprécipitation est largement utilisée pour la préparation de NCs de fluorures de quelques dizaines de nanomètres (10–30 nm) avec une distribution de taille relativement étroite.

### 2.3.1 Matrices NaYF<sub>4</sub>

Dans les premières tentatives, Yi *et al.* [35] ont produit une phase (cubique) NaYF<sub>4</sub> : Yb/Er *via* la coprécipitation de Y<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup> avec NaF en présence d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA). Un recuit ultérieur pendant 5 h à des températures entre 400 et 600°C produit une phase (hexagonale)  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Er. La taille moyenne des NCs obtenus est entre 37 et 166 nm en variant la quantité de EDTA [36] comme on le constate sur la Figure I.7.

Li *et al.* [37,38] ont proposé une méthode pour la synthèse de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Er qui ne nécessite pas de quantités excessives de réactifs fluorés à haute température, éliminant ainsi la production d'espèces fluorées volatiles. Cette méthode convient à la synthèse de nanocristaux de différentes formes telles que des plaquettes, des sphères et des ellipses en ajustant la concentration du ligand, l'acide oléique. Chen *et al.* [39] ont démontré que cette approche permet d'améliorer l'efficacité de l'UC des nanoparticules (NPs)  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : 1% Er<sup>3+</sup> par excitation à multi-longueurs d'onde des matériaux. Ceci a conduit à observer que l'intensité intégrée des émissions vertes et rouges a été augmentée d'un facteur 3,03 et 1,53 respectivement, lors d'une excitation à plusieurs longueurs d'onde, par rapport aux lasers à longueur d'onde unique. Ils ont signalé que l'absorption à l'état fondamental et l'absorption à l'état excité sont responsables du phénomène observé dans ce cas. Ceci pourrait être une clé possible à l'utilisation plus efficace de la lumière proche infrarouge pour les cellules solaires.

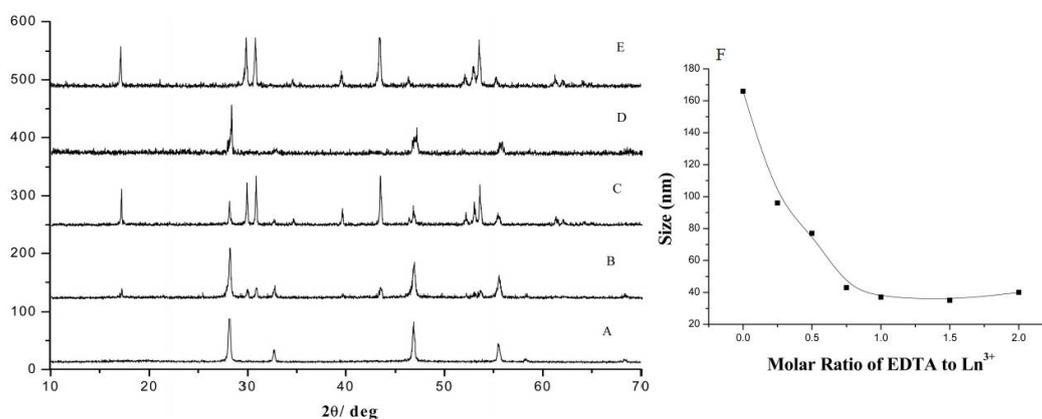


Figure I.7 : DRX des nanoparticules  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb, Er synthétisées avec EDTA / Ln<sup>3+</sup> 1 : 1 : (A) pas de recuit ; (B) recuit à 400°C ; (C) recuit à 600°C ; (D) recuit à 700°C ; (e) les particules synthétisées sans EDTA et recuites à 600°C ; (F) Relation entre granulométrie et rapport EDTA / Ln<sup>3+</sup>

### 2.3.2 Matrice NaBiF<sub>4</sub>

Récemment, plusieurs travaux ont été publiés concernant  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>, notamment par Lei *et al.* [40], qui ont développé une nouvelle méthode de synthèse ultrarapide de nanoparticules  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, basée sur la coprécipitation. Les produits de départ comprenant NaNO<sub>3</sub>, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O, Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O, Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O ont été dissous dans 10 ml d'EG, et NH<sub>4</sub>F dans 25 ml d'EG. La seconde solution a été

ajoutée à la première sous agitation vigoureuse. Le mélange résultant a été agité pendant une minute à température ambiante. Les produits finaux sont recueillis par centrifugation, lavés plusieurs fois avec d' l'éthanol anhydre, puis séchés naturellement à température ambiante comme illustré sur la [Figure I.8](#). Le travail a été reproduit et publié par d'autres équipes en se basant sur la même méthode de synthèse comme pour  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> [41,42],  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> [43] et  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup> [6].

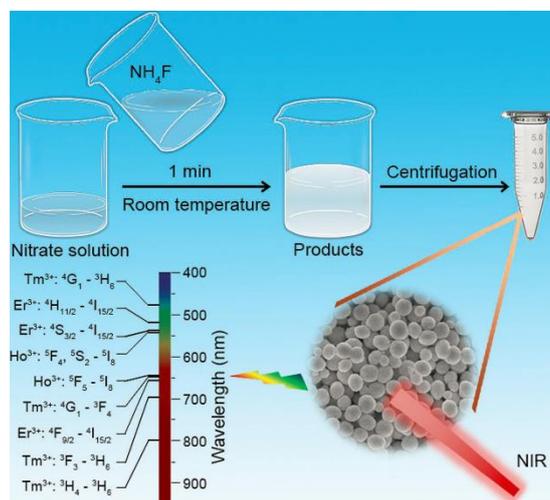


Figure I.8 : Illustration schématique de la procédure de synthèse de  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> : Yb<sup>3+</sup>/TR<sup>3+</sup> (TR= Er, Ho, Tm) et les principales transitions émettrices de terres rares TR<sup>3+</sup> (TR = Er, Ho, Tm) dans la partie visible et NIR du spectre électromagnétique [43]

## 2.4 Méthode de décomposition thermique

Cette voie de synthèse implique la décomposition à haute température de sels de lanthanides et de fluor dans un solvant apolaire non-coordinant à haut point d'ébullition. Un co-solvant coordinant est généralement ajouté afin de contrôler la nucléation et la croissance des nanoparticules de fluorures. Ce procédé permet d'obtenir des NCs de morphologies variées avec une distribution de taille monomodale de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Plusieurs paramètres peuvent être modifiés pour moduler la taille, la forme et la structure cristalline de ces derniers : la température du milieu réactionnel, la nature des précurseurs, les solvants, les cinétiques de chauffage et de refroidissement, le temps de réaction et la concentration en réactifs.

### 2.4.1 Matrices NaYF<sub>4</sub>

La décomposition thermique fait référence à la décomposition d'une substance en deux constituants lors du chauffage. Boyer *et al.* [44] ont synthétisé des cristaux de la phase cubique  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopés avec Yb/Er ou Yb/Tm *via* la méthode de décomposition thermique en utilisant comme précurseurs des trifluoroacétates de lanthanides solubilisés dans un mélange d'octadécène et d'acide oléique. Une distribution de taille relativement étroite (276 ± 16 nm) et une uniformité de la forme

ont été atteintes. Un contrôle expérimental est nécessaire pendant la réaction de décomposition thermique car les précurseurs métalliques sont sensibles à l'oxydation et des sous-produits toxiques se forment lors de la synthèse [45,46].

La synthèse par décomposition thermique de NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 20% Yb<sup>3+</sup>/2% Er<sup>3+</sup> a été réalisée par Wu *et al.* [47]. Une émission verte intense par UC autour de ~ 540 nm et une petite émission rouge à ~ 660 nm ont été observées par excitation laser à 980 nm.

Un processus d'automatisation a été récemment reporté pour la synthèse des nanoparticules en optimisant le rapport acide oléique / ions de terres rares pour aboutir à un rendement élevé pour l'obtention de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Er en utilisant un procédé par décomposition thermique. La synthèse automatisée et les systèmes de caractérisation fournissent un nouveau paradigme passionnant pour produire des NCs pour UC [45,46].

## 2.4.2 Matrices NaGdF<sub>4</sub>

La synthèse de nanoparticules colloïdales de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> dopées avec les ions Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> a été réalisée par décomposition thermique de précurseurs fluorures d'ions lanthanides à haute température (> 300°C) [48], en présence d'un ligand de coordination (acide oléique) dans un solvant non-coordinant à point d'ébullition élevé (1-octadécène). Dans ce procédé, le groupe fonctionnel de l'acide oléique se coordonne avec le métal, et la longue chaîne hydrocarbonée contrôle la croissance des particules et stabilise ensuite les nanoparticules résultantes contre l'agglomération. La méthode utilisée, décrite par Hemmer *et al.* [49], est une synthèse en deux étapes principales, permettant l'élaboration d'un système cœur-coquille.

Wu *et al.* [50], ont préparé  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> : Yb/Tm par le même processus à 280°C durant 6h. Le groupe de Podhorodecki *et al.* a élaboré  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup> [51] alors que Ryu *et al.* [52] ont étudié l'effet du mélange de solvants et du temps de réaction sur la taille et la forme des nanoparticules de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> : Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>. 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 monomodales.

En se basant sur le même protocole, dans un mélange d'acide oléique et d'oléylamine, Du *et al.* [53] ont réussi à synthétiser des nanoparticules  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> : 12% Er<sup>3+</sup> @  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> : 10% Er<sup>3+</sup> sous forme cœur-coquille (core-shell). Les particules ont une forme hexagonale avec une taille moyenne de 170 nm. Elles présentent un très bon rendement d'up-conversion sous excitation à 1540 nm.

## 2.5 Méthode de synthèse par combustion

La synthèse par combustion est une technique qui utilise des réactifs qui subiront des réactions exothermiques lorsqu'ils seront chauffés par une source extérieure. La synthèse par combustion est attrayante en tant que méthode de production

évolutive car elle ne nécessite qu'une flamme à faible énergie (brûleur Bunsen) pour démarrer la réaction ; elle est rapide et auto-entretenu.

### 2.5.1 Matrices NaYF<sub>4</sub>

La combustion est une technique rapide pour la production de NPs à travers une série d'explosions contrôlées [54,55]. Plusieurs matrices de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> ont été préparées par cette méthode. Lu *et al.* [56] ont utilisé le carbamide comme carburant pour la synthèse de la matrice  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. Les expériences ont été réalisées afin d'optimiser le dopage avec les ions de terres rares, la concentration et la quantité de carbamide. Par ailleurs, Sun *et al.* ont synthétisé la matrice  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> par combustion dans un four à micro-ondes directement [57].

## 2.6 Synthèse par voie sol gel

La première synthèse « sol-gel » d'un verre de silice a été réalisée par Ebelmen. Ce n'est qu'à partir de 1930, que Geffcken a réalisé des films d'oxydes. Ce procédé a été développé par Glaswerke qui a déposé le premier brevet sur la réalisation de revêtements des rétroviseurs en 1939 [45].

Il est nécessaire de donner les définitions des termes sol, gel et précipité [58]. Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales (1 à 1000 nm). La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante. La taille des particules solides doit être suffisamment petite pour que la gravitation ne soit pas supérieure à la force brownienne responsable de la dispersion. Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal, et s'il est constitué d'unités chimiques macromoléculaires, le gel est alors polymérique.

Ce procédé d'élaboration est plus approprié à la synthèse de matrices oxydes mais l'obtention de matrices fluorures est également envisageable en jouant sur certains paramètres.

Des travaux récents sur le matériau  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> ont été élaborés par la méthode sol-gel, tel que,  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> [59] et  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> [60] préparés à 550°C pendant 1 h avec de l'alcool isopropylique comme agent complexant.  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> est produit dans une solution eau / éthanol à 400°C pendant 6h [61] et  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> au-dessus de 600°C pendant 1h sous flux d'oxygène [62].

Des films minces de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> ont été fabriqués par spin-coating (à 3000 tr / min pendant 20 s). Les films produits sont chauffés à 150°C pendant 1 h puis portés à 350°C pendant 1 h dans un four tubulaire [63].

### 3 Propriétés optiques des matrices NaYF<sub>4</sub> et NaBiF<sub>4</sub> dopées par des ions de terres rares

Les matrices de type NaYF<sub>4</sub> et NaBiF<sub>4</sub>, activées par des ions terres rares-TR<sup>3+</sup> ont sous l'effet d'une excitation lumineuse de longueur d'onde adaptée la capacité d'émettre des photons. Chaque ion TR<sup>3+</sup> possède une émission caractéristique permettant ainsi de couvrir une large gamme spectrale allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Certains ions lanthanides émettent dans le visible : Eu<sup>3+</sup> dans le rouge, Tb<sup>3+</sup> dans le vert, Sm<sup>3+</sup> dans l'orange et Dy<sup>3+</sup> dans le jaune. D'autres émettent dans le proche infrarouge : Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup>. Ces luminescences sont caractérisées par une durée de vie des états excités longue ( $\mu$ s-ms) et des bandes d'absorption et d'émission étroites, dites de raies.

#### 3.1 Mécanismes de transfert d'énergie

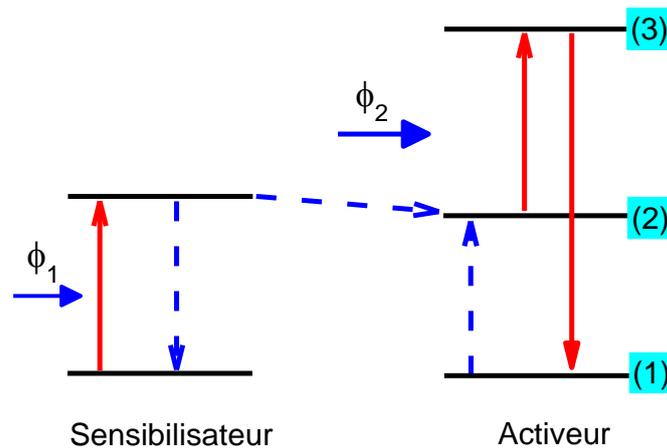
Les mécanismes de transfert d'énergie (TE) impliquant des ions de terres rares peuvent être classés en trois catégories : le quantum-cutting ou division de photons ou cascade de photons, le down-shifting ou décalage de Stokes et l'up-conversion ou émission anti-Stokes ou Addition de Photons par Transfert d'Energie (APTES). Le quantum-cutting et le down-shifting sont généralement par abus de langage et par simplification rassemblés sous le terme de down-conversion.

##### 3.1.1 Mécanisme d'up-conversion

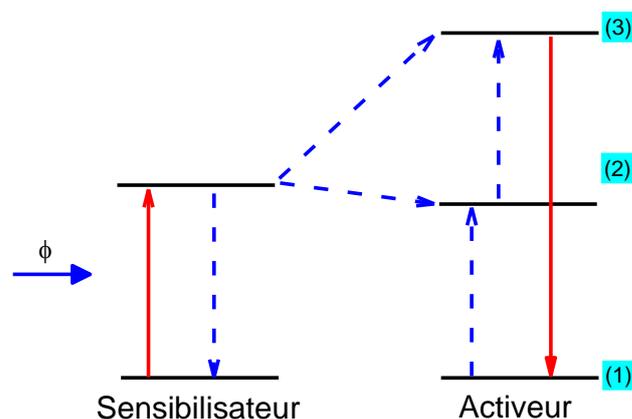
Classiquement, le transfert d'énergie entre deux ions, se fait en considérant que l'ion donneur est dans son état excité, alors que l'ion accepteur est dans son état fondamental. Suite à des interactions entre ces deux ions, l'énergie stockée par l'ion donneur est transférée vers l'ion absorbeur et permet de le promouvoir dans un état excité dont l'énergie se trouve à plus courte longueur d'onde que celle de la source excitatrice. Une émission à partir du niveau excité de l'ion accepteur aura donc lieu.

- **Transfert d'énergie suivie de l'absorption à l'état excité (ESA)**

L'ion sensibilisateur absorbe un photon, et après sa relaxation vers le niveau fondamental, il cède son énergie à l'ion activateur qui se trouve dans un état fondamental (1). Par la suite l'ion activateur qui se trouve dans un état excité (2) absorbe un deuxième photon issu de la source d'excitation (ESA), la relaxation de l'ion activateur à partir de son niveau excité (3) vers le niveau fondamental génère un photon d'énergie plus grande que celle du photon absorbé.

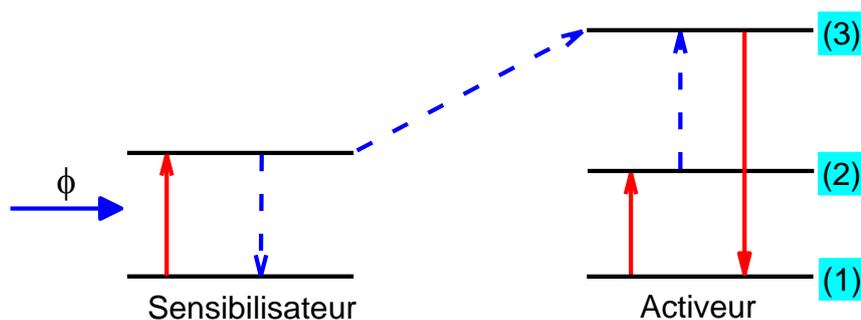


- **Addition de photons par transfert d'énergie (APTE)**



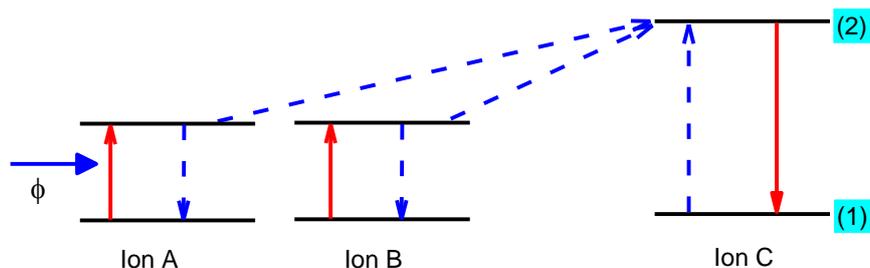
Dans ce cas, l'ion sensibilisateur est le seul qui absorbe les photons incidents. La up-conversion est assurée par deux transferts d'énergie de l'ion sensibilisateur, le premier peuple le niveau (2) de l'ion activeur, et le second le niveau (3). Finalement, il y a retour vers le niveau fondamental avec émission de lumière.

- **up-conversion par relaxation croisée**



L'ion sensibilisateur et l'ion activateur absorbent simultanément chacun un photon du flux incident. Les deux ions se trouvent dans leurs états excités (2), l'ion sensibilisateur relaxe en donnant son énergie à l'ion activateur qui passe ensuite au deuxième niveau excité (3), puis un retour de l'ion activateur vers son niveau fondamental se fait en émettant de la lumière.

- **Sensibilisation coopérative**



Ce type de mécanisme nécessite l'existence de deux ions sensibilisateurs A et B qui absorbent en même temps chacun un photon de flux incident. Ces deux ions relaxent et leurs énergies s'accumulent pour exciter l'ion C vers l'état (2). L'ion C revient à son niveau fondamental en émettant de la lumière.

### 3.1.2 Mécanisme de down-conversion

La down-conversion peut englober les deux phénomènes destinés à émettre un photon (down-shifting) ou deux photons (quantum-cutting) de longueur d'onde inférieure à celle du photon absorbé.

- **Down-shifting**

Le down-shifting (Figure I.9) est le phénomène par lequel un photon de haute énergie est absorbé par un ion qui réémet un ou plusieurs photons de plus faibles énergies. La différence d'énergie entre ces photons est dissipée par des phonons. Ce processus se fait en principe exclusivement sur un seul ion. Cependant un ou plusieurs ions peuvent être considérés quand l'ion sensibilisateur n'a qu'un seul rôle, celui d'accroître la section efficace d'absorption. Le sensibilisateur transfère ensuite son énergie à l'ion ou aux ions activateurs qui sont le siège de l'émission de lumière.

- **Quantum cutting**

Le quantum-cutting (Figure I.9) est le phénomène par lequel un photon de haute énergie est absorbé par un ion qui transfère une partie de l'énergie ainsi acquise à un autre ion qui va relaxer en émettant un photon de plus basse énergie. L'énergie restante sur le premier ion peut soit être transférée à son tour, soit l'ion va se relaxer sur lui-

même en émettant un photon de basse énergie. Si le rendement est maximal, pour un photon de haute énergie absorbé, deux photons de basse énergie sont alors émis. Le rendement quantique peut alors atteindre 2 : pour un photon absorbé, deux photons sont émis. Si ce mécanisme est généralement décrit pour deux ions, le quantum-cutting peut être considéré pour un seul ion quand deux émissions sont produites approximativement à la même longueur d'onde, par exemple comme dans le cas de l'ion Pr<sup>3+</sup> dans YF<sub>3</sub> [64].

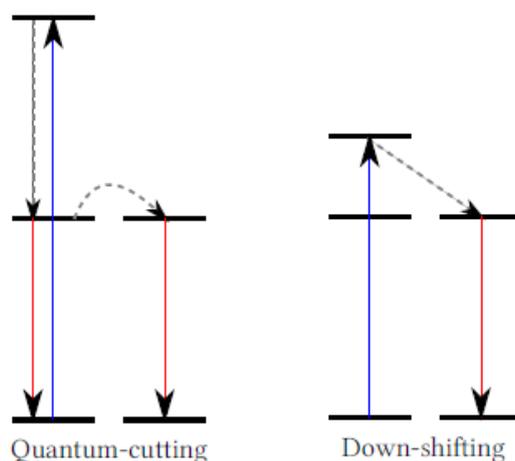


Figure I.9 : Mécanismes de down-Conversion de longueur d'onde

### 3.2 Fluorures de type NaYF<sub>4</sub> et NaBiF<sub>4</sub> et mécanismes d'up-conversion

Les matériaux de type NaYF<sub>4</sub> et NaBiF<sub>4</sub>, dopés avec des ions de terres rares ont des propriétés très intéressantes, notamment dans le domaine de la conversion de la lumière UV-Visible par down-conversion et IR-Visible par up-conversion.

Dans la littérature, il existe peu d'articles dédiés à NaBiF<sub>4</sub> dopé par des ions de terres rares. En revanche NaYF<sub>4</sub> est le matériau qui a suscité le plus de travaux. Pour cela, il occupera la majeure partie du travail décrit par la suite.

L'up-conversion se réfère à des processus optiques non linéaires dans lesquels l'absorption consécutive de deux ou plusieurs photons est réalisée en exploitant le fait que les états excités ont de longues durées de vie, et susceptibles de réémettre des émissions à une énergie plus grande que celle de la source d'excitation [53]. La première observation d'un phénomène non linéaire associé à de l'émission par absorption à deux photons a été reportée par Bloembergen en 1959 [65]. Une émission ultraviolette issue du niveau <sup>6</sup>P<sub>7/2</sub> de l'ion Gd<sup>3+</sup> a été observée en excitant dans le rouge à une position énergétique où cet ion ne possède pas de niveaux absorbants. On parle alors d'état non stationnaire ou état virtuel dans lequel la densité d'état de la fonction d'onde est très faible, mais non nulle. C'est un processus qui peut s'avérer efficace quand on utilise des sources de pompage intenses, mais qui reste néanmoins très faible comparativement à un processus où l'état métastable intermédiaire est un état stationnaire du système.

Le développement des technologies basées sur la up-conversion, utilisant un état métastable comme niveau de pompage a été reportée pour la première fois par Auzel *et al.* [66]. Peu de temps après, avec l'avènement des lasers de puissance, il est devenu aisé de convertir le rayonnement laser de basse énergie en un rayonnement laser de haute énergie [67]. La UC des NPs activées par des lanthanides offre depuis une large gamme d'émissions allant du NIR au visible et à l'ultraviolet (UV), et ont démontré un champ d'applications potentielles important, y compris pour la conversion de l'énergie solaire et dans le domaine de la biologie [45].

L'optimisation du transfert d'énergie dans une matrice hôte, entre le sensibilisateur et les activateurs est cruciale dans le choix de la meilleure paire de matrice hôte et ions lanthanides [58]. Les matrices hôtes diffèrent dans leurs possibilités d'accommodation des ions actifs, comme le nombre de coordinations, les distances entre les ions dopants et l'efficacité du transfert d'énergie. Donc, le choix de la matrice hôte appropriée est important. Les candidats de l'hôte parfait doivent avoir des énergies de phonons les plus faibles possibles et une stabilité chimique et thermique suffisantes. De plus, les candidats hôtes doivent avoir une bonne tolérance aux ions TR et un bon domaine de transparence [58].

Parmi tous les fluorures de TR, les phases cubique et hexagonale de NaYF<sub>4</sub> sont d'excellents matériaux luminescents pour l'UC comme mentionné précédemment en raison de leur faible énergie de phonons comparativement par exemple aux oxydes, ce qui est très favorable pour l'obtention d'une UC avec un rendement de conversion élevé [68].

Il est bien connu que les niveaux d'énergie de certains ions de terres rares tel que Er<sup>3+</sup> choisis pour des émissions par up-conversion dans différents matériaux hôtes sont peu espacés. Par conséquent, les relaxations non radiatives assistées par multiphonons sont très favorables, et certains niveaux peuvent être thermalisés par activation thermique de type Boltzmann. Si l'énergie des phonons de la matrice hôte est faible, la probabilité de la relaxation non-radiative d'un niveau à un autre niveau est faible en raison de la nécessité d'absorber ou d'émettre plusieurs phonons pour connecter un niveau énergétique avec le niveau directement supérieur ou inférieur. [68]. Avec la disponibilité de diodes laser proche infrarouge commerciales, efficaces et de faible coût, l'ion Yb<sup>3+</sup> a été confirmé comme un sensibilisateur exceptionnel pour les ions lanthanides, susceptibles d'être le siège d'une émission par UC, dans les matrices hôtes fluorées en raison de son intensité de luminescence importante, même à de fortes concentrations et de son spectre d'excitation relativement large [68,69]. Cette particularité vient du fait que l'interaction d'échange responsable des interactions entre ions Yb<sup>3+</sup> se fait à courte portée. L'ion Yb<sup>3+</sup> présente une structure électronique unique avec un seul niveau 4f excité (<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>) et une section efficace d'absorption (<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>) dans le proche infrarouge plus grande que celle de la majorité des autres ions lanthanides sauf Nd<sup>3+</sup> [58]. La transition d'absorption de Yb<sup>3+</sup> est bien résonnante avec de nombreuses transitions f-f des ions de TR typiques de l'up-conversion (Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> et Ho<sup>3+</sup>) et, par conséquent, ils facilitent le TE (transfert d'énergie) efficace de Yb<sup>3+</sup> vers d'autres ions TR [45,58] (Figure I.10).

L'excellente particularité optique de l'ion Yb<sup>3+</sup> le rend principalement approprié pour son utilisation comme un sensibilisateur d'UC du NIR vers le visible ou l'UV, mais aussi du NIR vers le NIR, et sa concentration atteint généralement 20% en moles pour les nano cristaux doublement et triplement dopés, tandis que la concentration des activateurs est comparativement faible jusqu'à 2% en moles pour les ions de terres de petits rayons ioniques [58]. Les combinaisons les plus connues pour un transfert d'énergie efficace par UC sont Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> et Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, mais aussi toutes les combinaisons impliquant l'ion Yb<sup>3+</sup> avec deux voire trois ions comme Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> ou Ho<sup>3+</sup> [70]. Ces combinaisons convertissent efficacement la lumière NIR en lumière visible [71].

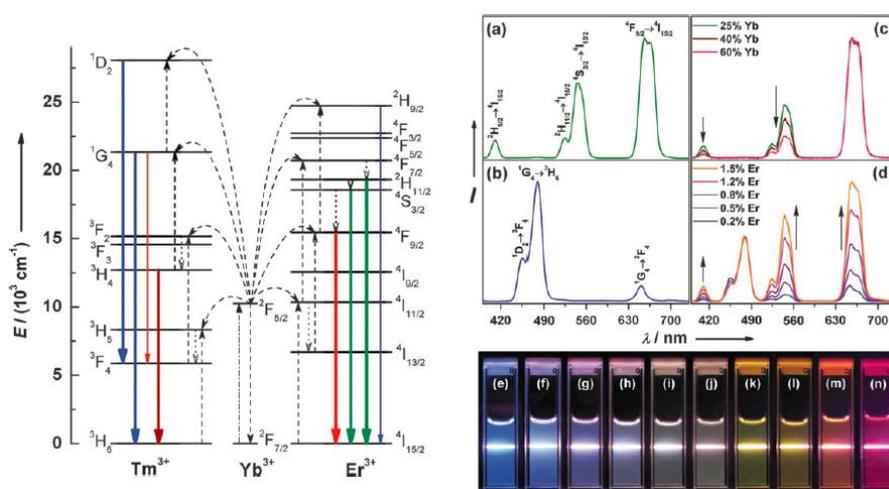


Figure 1.10 : Mécanismes de transfert d'énergie proposés montrant les processus UC dans des cristaux dopés Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> sous excitation par diode laser à 980 nm. Spectres d'émission UC à température ambiante de (a)  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Er (18/2% molaire), (b)  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Tm (20/0,2% molaire), (c)  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Er (25–60/2 mol%), et (d)  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Tm/Er (20/0,2/0,2–1,5 mol%) particules dans des solutions d'éthanol (10 mM). Les spectres en (c) et (d) sont normalisés respectivement par rapport aux émissions Er<sup>3+</sup> 660 nm et Tm<sup>3+</sup> 480 nm. Photos des luminescences compilées montrant les solutions colloïdales correspondantes de (e)  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Tm (20/0,2 mol%), (f–j)  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Tm/(20/0,2/0,2–1,5 mol%)Er et (k–n)  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Er (18–60/2 mol%) [45]

Il est bien connu que la phase cristalline et la morphologie des nanomatériaux pourraient être facilement gérées en faisant varier la composition du solvant, le rapport molaire F<sup>-</sup>/TR<sup>3+</sup>, comme par exemple dans le cas de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/TR élaboré par voie hydrothermale où les intensités des émissions obtenues par UC dépendent du rapport entre Y<sup>3+</sup> et F<sup>-</sup> [71] et la valeur du pH du mélange réactionnel [72]. L'intensité de l'émission par UC augmente donc sensiblement avec le contrôle de la fraction molaire F<sup>-</sup>/TR<sup>3+</sup> (TR = Y, Yb, Er, etc.) [72]. De plus la morphologie des NCs de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> peut être contrôlée par le dopage aux lanthanides [73]. Selon certains travaux, la taille et le rapport hauteur / largeur des nanoparticules d'UC diminuent avec le dopage par Gd<sup>3+</sup> et Ce<sup>3+</sup>. Un contrôle systématique de la morphologie de NCs de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Er/Tm (de grandes sphères aux fils et des fils aux prismes hexagonaux en plaquettes) à l'aide d'un surfactant, un additif et une valeur de pH variable ont été reportés [74].

La luminescence des luminophores  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopés aux ions lanthanides peut être également améliorée en dopant avec un ion de transition M<sup>2+</sup> (M = Sr, Ca, Ba) [75]. Plus important encore, la taille des particules et la structure cristalline des NCs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> peuvent être contrôlées par ce dopage par M<sup>2+</sup>. Selon Chen *et al.* [75] le codopage par des ions Sr<sup>2+</sup> favorise l'apparition de la phase cubique et accroît l'intensité d'UC de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Er, tandis que le dopage par Ca<sup>2+</sup> est utile pour contrôler la taille des particules [75]. Les deux résultats précédents montrent que l'incorporation de K<sup>+</sup> dans ( $\alpha$ ,  $\beta$ )-NaYF<sub>4</sub> : Yb/Er a amélioré son efficacité de photoluminescence et sa cristallinité [76]. D'autres travaux soulignent que l'intensité des émissions vertes de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Er a été augmentée de 7 à 8 fois en raison de l'incorporation de K<sup>+</sup> [77].

On peut citer d'autres éléments dopants, récemment publiés pour l'up-conversion de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> codopé Eu/Yb par Pathak *et al.* [55] et qui produit une couleur blanche sous excitation laser à 980 nm pour une concentration élevée en ions Yb<sup>3+</sup>. Ceci a été rendu possible par la présence de l'émission verte de l'ion Er<sup>3+</sup> (présent comme impureté dans la source initiale de Yb) et de l'émission bleue attribuée à la présence d'ions Eu<sup>2+</sup>. La durée de vie de la luminescence par UC de l'ion Eu<sup>3+</sup> à 615 nm est également affectée par la concentration de dopage en ions Yb<sup>3+</sup> (Figure I.11).

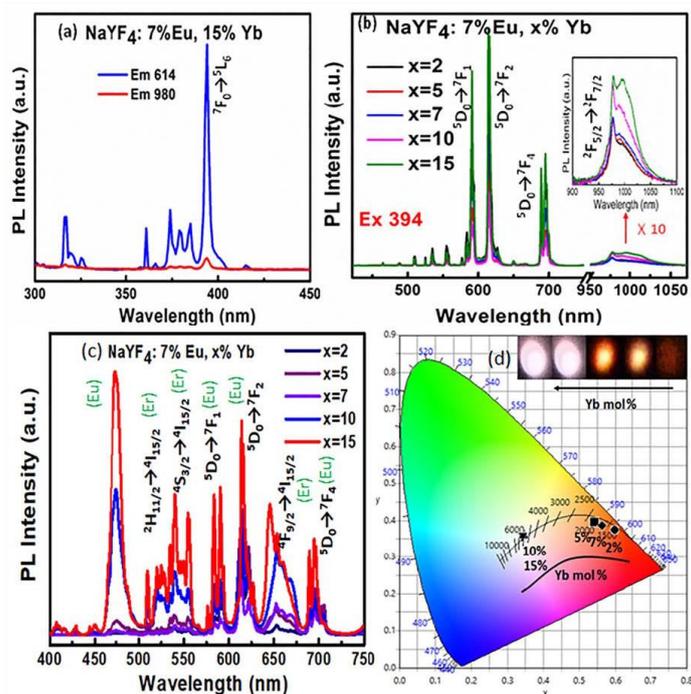


Figure I.11 : Spectres de luminescence des luminophores (a) spectres d'excitation aux longueurs d'onde d'émission 614 nm et 980 nm (b) spectres d'émission à la longueur d'onde d'excitation 394 nm (l'image insérée montre les spectres multipliés par 10 dans la plage 900–1100 nm) (c) spectre d'émission à la longueur d'onde d'excitation 980 nm (d) variation des coordonnées trichromatiques en fonction de la concentration en ions Yb<sup>3+</sup>

Une luminescence par up-conversion (UC) dans la phase cubique  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> a été observée sous excitation laser à 970 nm par Liang *et al.* [78] et à 975 nm par Prorok *et al.* [79]. Le spectre d'émission obtenu montre des émissions bleue, verte et rouge de Tb<sup>3+</sup> à partir du niveau <sup>5</sup>D<sub>4</sub>. A cause de la longue durée de vie de l'état

excité <sup>5</sup>D<sub>4</sub> de l'ion Tb<sup>3+</sup>, plusieurs applications biologiques ont été proposées pour ce type de matériau.

Une amélioration de l'UC dans les nanocristaux colloïdaux de phase cubique  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 20% Yb<sup>3+</sup>/40% Tb<sup>3+</sup> est observée du fait de la passivation de leur surface. Prorok *et al.* [80] ont étudié quantitativement l'influence du type de coquille ( $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> est utilisé pour cela), son épaisseur, ainsi que la méthode de dépôt de la coquille (c.-à-d. coquille épaisse unique vs coquille multicouches) sur les propriétés luminescentes des nanoparticules. Les résultats ont montré qu'une amélioration de l'intensité de conversion, jusqu'à 40 fois, est obtenue pour les nanoparticules cœur/coquille par rapport aux nanoparticules à cœur nu, indépendamment du type de coquille et de la méthode de dépôt.

Les ions Pr<sup>3+</sup> ont de très bonnes propriétés de luminescence et une large gamme d'applications. De nombreux chercheurs ont étudié la luminescence par up-conversion de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopées Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, notamment par Gao *et al.* [81]. L'émission s'est avérée correspondre aux transitions <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>F<sub>2</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> ou <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>P<sub>1</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub> et <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> des ions Pr<sup>3+</sup>. Les mécanismes possibles pour la fluorescence par UC dépendent de la concentration ainsi que de la structure cristalline et de la formation de microprismes de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>.

L'intensité de luminescence par UC bleue de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> a été améliorée de façon monotone, atteignant une amélioration maximale d'environ 3 à 4 fois pour une concentration en ions ytterbium de 70% grâce à un transfert d'énergie important de l'ytterbium vers le praséodyme. De plus, le rapport d'intensité de la luminescence UC entre bleue et verte a été adapté par le processus de relaxation croisée qui est dépendant de la composition comme reporté par Hao *et al.* [82]

Hölsä *et al.* [83] ont étudié la luminescence par UC de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. Des émissions ont été observées dans le visible, à savoir le bleu, le vert, le jaune, l'orange et le rouge. Celles-ci sont dues aux transitions <sup>3</sup>P<sub>0,1</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4-6</sub>, <sup>3</sup>F<sub>2-4</sub> et <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> (Pr<sup>3+</sup>) ainsi qu'aux transitions <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> de l'ion Er<sup>3+</sup> présent comme impureté dans le matériau. L'impureté Er<sup>3+</sup> a été identifiée grâce au transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>→Er<sup>3+</sup> se produisant et qui est extrêmement efficace. De ce fait, la luminescence par UC génère de la lumière blanche.

Dans la littérature, la plupart des travaux d'up-conversion portant sur  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> concernent le couple Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. D'après Huang *et al.* [84],  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> : 3 mol% Er<sup>3+</sup>/20 mol% Yb<sup>3+</sup> présente la plus forte émission verte par UC sous une excitation à 980 nm. Le transfert d'énergie entre Bi<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup> pendant le processus de conversion par UC a également été discuté [84].

Du *et al.* [41] ont montré que les nanoparticules synthétisées émettent des émissions visibles provenant des transitions intra-4f des ions Er<sup>3+</sup> et que le mécanisme de transfert d'énergie par up-conversion impliqué est associé à un processus typique à deux photons [40]. En revanche Fu *et al.* [42] ont démontré que le couple Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> a de bonnes propriétés de fluorescence, ce qui présente de grandes perspectives d'application dans les aspects de la céramique, de la bio-imagerie, de la détection

d'empreintes digitales et de l'éclairage basé sur l'association luminophore/semi-conducteur.

Des travaux sur  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> : Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> ont été réalisés par Tian *et al.* [43]. Ce luminophore présente une intense fluorescence par up-conversion et une bande d'émission centrée à 800 nm.

Très récemment, Chen *et al.* ont reporté la synthèse de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> : Yb, Tm/ $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> : Eu (cœur-coquille) [85]. Une luminescence par UC efficace de Eu<sup>3+</sup> est observée dans les NCs (cœur-coquille) de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> lors de l'excitation NIR à 976 nm en tirant parti des ions Yb<sup>3+</sup> et Tm<sup>3+</sup> présents comme dopants dans les cœurs comme doubles sensibilisateurs et des propriétés d'architecture des nanostructures (cœur-coquille) (Figure I.12).

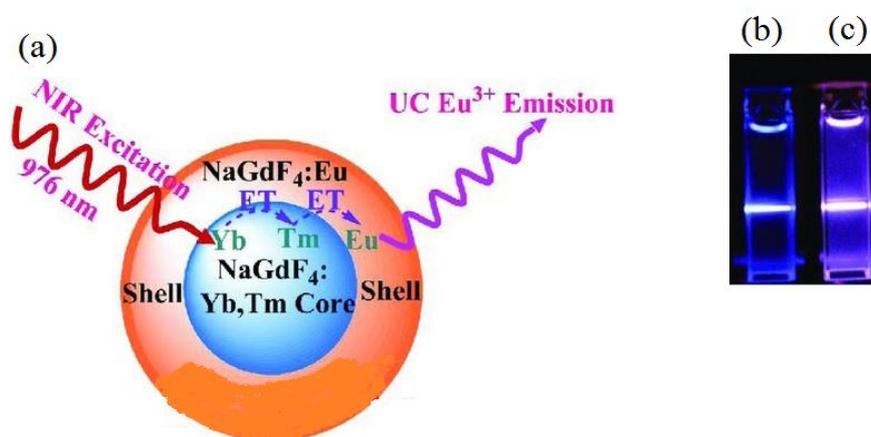


Figure I.12 : a) Illustration schématique de la stratégie générale pour atteindre la luminescence par UC de l'ion Eu<sup>3+</sup> dans des NCs de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub>. (b) Photographie de la luminescence par UC de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> : 18% Yb/1% Tm dans une solution de cyclohexane sous excitation à 976 nm. (c) Photographie de la luminescence par UC de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> : 18% Yb/1% Tm /  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> : 10% Eu (cœur-coquille) dans une solution de cyclohexane sous excitation à 976 nm

Zhou *et al.* ont étudié l'imagerie *in vivo* de  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> : Yb, Er/Tm avec des propriétés bimodales incluant la luminescence et l'IRM à up-conversion (UC) proche infrarouge/proche infrarouge (NIR-NIR) [86]. Kumar *et al.* [87] et Park *et al.* [88] ont publié respectivement des travaux sur des nanoparticules de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> dopées par Gd<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> et des nanoparticules de  $\alpha$ -NaGdF<sub>4</sub> codopées Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. Ces deux types de nanoparticules ont montré une amélioration du contraste positif de temps de relaxation T1 et une up-conversion NIR vers le visible efficace, permettant de les considérer comme des sondes potentielles pour de l'imagerie multimodale.

### 3.3 Fluorures de type NaYF<sub>4</sub> liés aux phénomènes de down-conversion (DC)

Par comparaison aux matériaux sièges d'une UC, les travaux de recherche sur les matériaux générant de la DC (au sens de la division de photons ou cascade de photons) efficace sont limités.

En ce sens, la littérature étendue sur les méthodes de synthèse des NCs de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> [89], combinée à la possibilité d'une haute efficacité offerte par la matrice hôte, est un énorme avantage et une raison pour laquelle nous choisissons ce matériau comme matériau hôte pour les luminophores de quantum-cutting (QC) en nous focalisant principalement sur la phase  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>. La structure énergétique riche des lanthanides permet plusieurs combinaisons de différentes paires d'ions TR pouvant conduire à un phénomène de QC. Pour obtenir un QC du visible au NIR, la sélection de l'ytterbium comme codopant est pratiquement standard. La structure électronique à deux niveaux de l'ion Yb<sup>3+</sup> permet l'émission de photons NIR qui peuvent être absorbés par une cellule solaire au Si de gap 1,1 eV sans grandes pertes par thermalisation.

Plusieurs lanthanides ont été étudiés en tant que codopant avec Yb<sup>3+</sup>, y compris Tb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> et Pr<sup>3+</sup> dans  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> [90-95]. La structure électronique simple et la mesure expérimentale d'un rendement quantique de conversion élevé de 130 à 140% pour le couple (Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>), fait de l'ion Pr<sup>3+</sup> l'un des codopants le plus intéressant [96,97].

Wijngaarden *et al.* ont montré que le QC se produit *via* un transfert d'énergie par étapes successives de Pr<sup>3+</sup> à Yb<sup>3+</sup> [98]. Après que l'ion Pr<sup>3+</sup> soit excité dans l'un de ses états <sup>3</sup>P<sub>J</sub>, une relaxation croisée associant Yb<sup>3+</sup> a lieu, suivie de l'émission d'un photon par Yb<sup>3+</sup>. Simultanément, l'ion Pr<sup>3+</sup> relaxe vers l'état <sup>1</sup>G<sub>4</sub>. De cet état, le transfert d'énergie vers un second ion Yb<sup>3+</sup> se produit, et il revient à son état fondamental en émettant un photon.

Notons donc qu'il existe une deuxième étape de TE qui a réellement lieu [99,100]. Le transfert d'énergie inverse de l'ion Yb<sup>3+</sup> à l'état <sup>1</sup>G<sub>4</sub> de l'ion Pr<sup>3+</sup>, suivi d'une relaxation multi-phonons ou d'une émission de l'ion Pr<sup>3+</sup> à des longueurs d'onde plus élevées, peut influencer considérablement le processus de QC. Ce transfert est énergétiquement plus favorable car l'état <sup>1</sup>G<sub>4</sub> est plus bas en énergie et sa durée de vie radiative est plus faible que celle de l'état <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> de l'ion Yb<sup>3+</sup> ; elle devrait, en principe, dominer [100,101]. En plus de ces processus de transfert, l'effet quenching (ou extinction par concentration) à des valeurs de concentration élevées en ions Pr<sup>3+</sup> peut également réduire le rendement quantique du couple de lanthanides. Un grand soin doit être pris pour prendre en compte, avec précision, les processus de transfert et de quenching lors du calcul du rendement quantique d'un luminophore dopé (Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>) basé sur le phénomène de QC.

Une autre limitation de ce couple qui a également été largement ignorée est que les bandes d'absorption de largeurs spectrales étroites de l'ion Pr<sup>3+</sup> ne permettent pas d'absorber une grande partie des longueurs d'onde dans le spectre électromagnétique solaire, à la fois en raison de la plage de longueurs d'onde limitée (440-480 nm) où l'absorption de l'ion Pr<sup>3+</sup> est adaptée pour que le QC puisse avoir lieu, et le caractère interdit des transitions électroniques impliquées, dû aux règles de sélection. Par conséquent, l'incorporation d'un troisième ion dopant absorbant à large bande qui peut

agir comme sensibilisateur pour les niveaux <sup>3</sup>P<sub>J</sub> de Pr<sup>3+</sup> est nécessaire, afin qu'un matériau de QC basé sur le couple Pr/Yb soit attrayant pour les applications en photovoltaïque.

À notre connaissance, une seule étude a été menée à ce jour sur les propriétés de QC du luminophore  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> [96]. Dans cette étude, un TE entre Pr<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> a été observé, conduisant à une émission de Yb<sup>3+</sup> autour de 1000 nm (Figure I.13). Les efficacités quantiques ont été déterminées *via* la détermination des durées de vie radiatives qui ont été calculées par la généralisation du modèle de Yokota-Tanimoto pour le TE résonant [102,103].

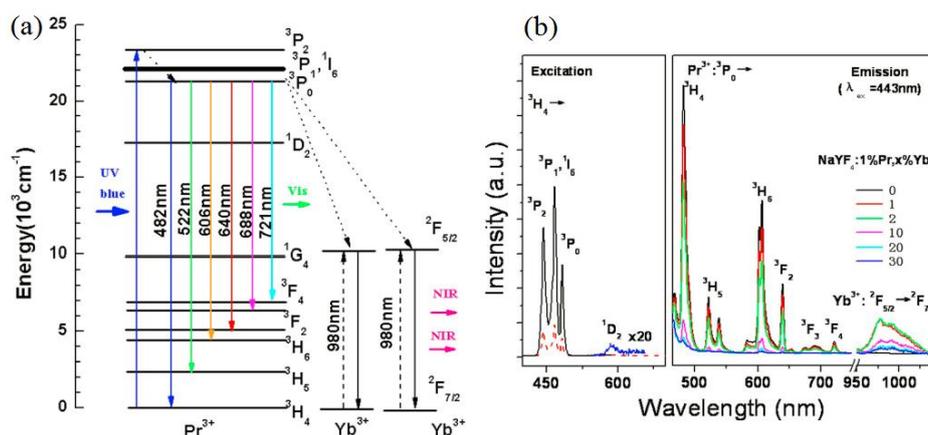


Figure I.13 : (a) mécanisme de transfert d'énergie possible entre Pr<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> sous excitation à 443 nm (b) spectre d'excitation et d'émission de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> [96]

On peut citer quelques publications sur  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> réalisées pour la DC. Duan *et al.* [92] ont étudié le mécanisme de QC dans des poudres codopées, expérimentalement et théoriquement. Les pentes de la courbe d'évolution de l'intensité de luminescence des ions Yb<sup>3+</sup> en fonction de la puissance d'excitation ont été ajustées pour être comprises entre 0,5 et 1. En développant un modèle d'équations du taux de QC pour expliquer le phénomène d'évolution sub-linéaire anormal, un facteur d'évaluation a été introduit pour aider à comprendre le mécanisme physique. Les résultats expérimentaux ont montré que le processus de DC linéaire combiné à un processus non linéaire de second ordre induisait la propriété de dépendance en puissance sub-linéaire, ce dernier étant le processus dominant.

Zheng *et al.* [104] ont dopé, de manière uniforme, des NPs de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> avec des NPs d'argent (Ag). L'effet des NPs d'argent sur la luminescence par QC est étudié, et les résultats montrent que le facteur d'augmentation de la luminescence par QC maximale atteint 2,4 lorsque la concentration molaire en NPs d'argent est de 0,25%.

On peut noter un grand nombre de travaux exploitant les propriétés optiques par le mécanisme de Down-Shifting ou décalage de Stokes de différents luminophores de type NaYF<sub>4</sub> monodopés avec les terres rares Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> ou Ho<sup>3+</sup> [55,105-108].

Un des inconvénients majeurs des ions de terres rares est leur faible section efficace d'absorption. Pour cela plusieurs groupes ont étudié la possibilité d'ajouter

l'ion cérium dans les matériaux [109–112] en raison de sa section efficace d'absorption plus grande liée à sa transition 4f→5d, permise à l'ordre dipolaire électrique, dont la position énergétique a été reportée dans certaines matrices par Dorenbos *et al.* [113]. En effet, ces transitions impliquant le niveau 5d de l'ion cérium trivalent ne sont pas protégées du champ cristallin et varient sensiblement d'une matrice à l'autre.

Dans la littérature on trouve peu de travaux sur  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> codopé ou tridopé avec l'ion Ce<sup>3+</sup> et dédié aux études de DC [114,115]. En revanche, on peut citer des travaux sur d'autres matrices tridopées telles que Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, ou Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> [116,117].

## 4 Applications des nanoparticules de NaYF<sub>4</sub> et NaBiF<sub>4</sub> dopées par des ions de terres rares

### 4.1 Photovoltaïque

#### 4.1.1 Généralités physiques

En regardant le spectre solaire reçu sur terre (AM1.5G) (Figure I.14), on peut voir sur cette figure que la fraction de l'énergie absorbée par une cellule solaire en silicium cristallin, en vert, représente 468 W/cm<sup>2</sup>. L'utilisation d'une couche de conversion permettrait potentiellement d'utiliser 164 W/cm<sup>2</sup> supplémentaires [118] correspondant à 35% de la lumière absorbée. L'utilisation du procédé de down-conversion permettrait d'utiliser 149 W/cm<sup>2</sup> correspondant à 32% de la lumière absorbée [119,120].

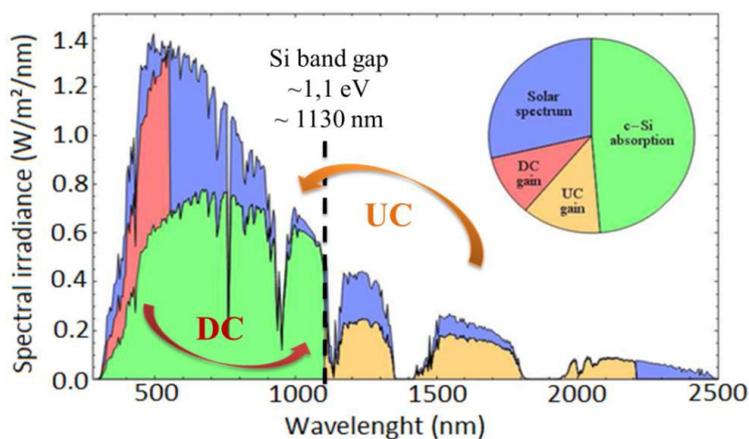


Figure I.14 : Spectre solaire reçu sur terre avec les parties utilisées par une cellule à base de silicium cristallin en vert, éventuellement utilisées par down-conversion (DC) en rouge, et éventuellement utilisées par up-conversion (UC) en orange. Seul le décalage spectral est pris en compte [121]

Ces dernières années, la collecte d'énergie des photons dans le spectre solaire incident et son injection dans la bande interdite des matériaux semi-conducteurs sont les paramètres les plus importants à contrôler pour moduler l'efficacité des cellules solaires à base de silicium. Les pertes spectrales peuvent être réduites *via* la conversion de longueurs d'onde de la lumière du soleil. Les NPs sont étudiées comme

convertisseurs spectraux pour les cellules solaires. L'application des NPs dans des revêtements pour améliorer les performances des cellules solaires a d'abord été introduite par Gibart *et al.* en 1996 [122].

Dans la technique solaire photovoltaïque, l'éclairage solaire est utilisé pour créer directement de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque. La lumière du soleil qui éclaire la cellule provoque la «libération» d'électrons et de trous qui génèrent un courant électrique. Un panneau photovoltaïque présente plusieurs cellules solaires reliées en parallèle et en série pour augmenter le courant et la tension. Les charges sont ensuite collectées par des contacts électriques en face arrière (5) et face avant (1). La face avant de la cellule (3) est texturée par attaque chimique ce qui conduit à la formation de pyramides à la surface de la cellule. La texturation a pour but l'augmentation de l'absorption de la lumière incidente par la cellule. Cette surface est ensuite recouverte d'un revêtement anti-réflexion (2) pour améliorer la capture des photons incidents (Figure I.15).

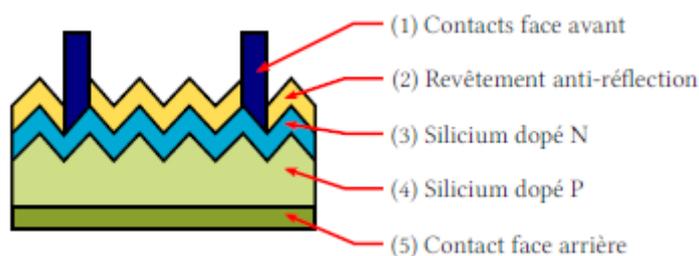


Figure I.15 : Schéma d'une cellule solaire au silicium

L'effet photovoltaïque a été mentionné pour la première fois par le physicien français Alexandre-Edmond Becquerel en 1839 [123] qui a découvert que certains matériaux produisent une petite quantité d'électricité lorsqu'ils sont exposés à la lumière. La première cellule solaire pratique a été fabriquée en 1954 dans les laboratoires Bell par Chapin *et al.* [124]. Ce n'est cependant que dans les années 60 que les cellules solaires ont commencé à être utilisées dans l'industrie spatiale. A partir de là, la technologie a été réellement développée à l'échelle industrielle, conduisant à une augmentation de l'efficacité de conversion photoélectrique et à une diminution du coût.

#### 4.1.2 La conversion de longueur d'onde

Afin de minimiser les pertes d'efficacité dues à l'inadéquation spectrale, une autre approche peut être développée. Au lieu d'adapter la cellule au spectre, c'est le spectre solaire qui sera adapté à la bande interdite des cellules. À cette fin, des techniques de conversion optique de fréquence peuvent être utilisées pour adapter le spectre solaire à la bande interdite du SC (silicium cristallin) [125].

La cellule est transparente pour les photons ayant une énergie inférieure à la bande interdite. Grâce au processus d'up-conversion (UC) (Figure I.16), deux photons

avec au moins la moitié de l'énergie de la bande interdite du SC peuvent être absorbés par un centre luminescent qui émet ensuite un seul photon avec une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite du SC et qui sera donc absorbé par la cellule solaire [126]. Les convertisseurs par up-conversion sont placés à l'arrière de la cellule solaire avec un réflecteur externe au-dessous (Figure I.17).

Les photons ayant une énergie au-dessus de la bande interdite sont absorbés. Cependant l'énergie en excès des porteurs (supérieure à la bande interdite) est perdue dans le réseau par un processus de thermalisation. De plus, nous avons déjà vu que l'augmentation de la température des cellules diminue son efficacité. Deux processus permettent d'absorber les photons de haute énergie avant qu'ils n'atteignent la cellule et d'émettre des photons de plus faible énergie là où le rendement quantique interne de la cellule est le plus élevé. Le processus de down-conversion (DC) (Figure I.16) permet l'absorption d'un photon de haute énergie conduisant à l'émission de deux photons avec la moitié de l'énergie du photon absorbé. Ce processus diminue la thermalisation des supports photo générés tout en augmentant le nombre de photons que la cellule peut absorber. Le processus de down-shifting est similaire à celui de la down-conversion mais conduit à l'émission d'un seul photon d'énergie inférieure par photon absorbé, et l'énergie restante est dissipée de manière non radiative [127]. Ce processus permet un décalage du spectre vers une gamme de longueurs d'onde où la cellule est plus efficace. Les matériaux down-converter sont placés à l'avant de la cellule pour adapter le spectre solaire avant qu'il n'interagisse avec la cellule.

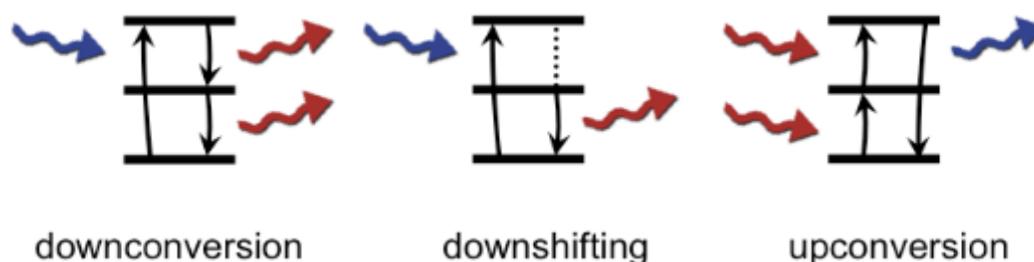


Figure I.16 : Les trois mécanismes des processus de conversion par luminescence des photons [43]

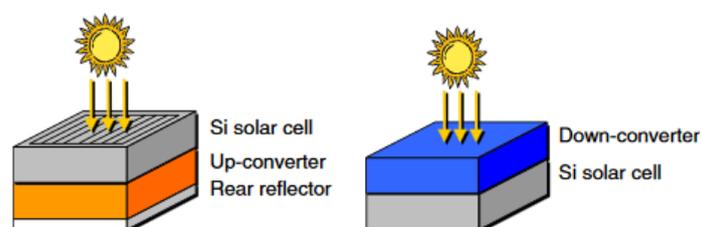


Figure I.17 : Schéma d'une configuration d'up-conversion (gauche) et de down-conversion (droite) [118]

Les matrices NaYF<sub>4</sub> dopés avec Er<sup>3+</sup> ou codopés avec Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> sont intéressantes pour les cellules solaires à bande interdite étroite en silicium cristallin

Chapitre II : Synthèses et caractérisations de matrices de types  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> et NaBiF<sub>4</sub> dopées aux ions de terres rares-TR<sup>3+</sup> [TR<sup>3+</sup>=Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>]

(SC) ou silicium amorphe (SA), ainsi que pour les cellules solaires colorées (DSSC) et les cellules solaires organiques comme indiqué dans le [Tableau I.3](#).

Tableau I.3 : Matériaux dopés aux ions lanthanides sélectionnés utilisé pour les applications photovoltaïques

Matrices hôtes	Ion dopant	Excitation (nm)	Bandes d'émission (nm)	Type cellule solaire	Ref.
NaYF <sub>4</sub>	Er <sup>3+</sup>	1523	550, 660, 800, 980	SC	[120]
NaGdF <sub>4</sub>	Er <sup>3+</sup>	1530	527, 540, 653	SC	[128]
NaYF <sub>4</sub>	Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup>	980, 1530	653, 520, 540	SA	[129]
NaYF <sub>4</sub>	Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup>	980	540, 660	SA	[130]
NaYF <sub>4</sub>	Er <sup>3+</sup>	1560, 980	522, 540, 650	SA	[131]
NaYF <sub>4</sub>	Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup>	980	524, 540, 660	DSSC	[132]
NaYF <sub>4</sub>	Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup>	980	540, 660	Organique	[133]

Pour une cellule solaire de type SC, Shalav *et al.* [120] emploient le  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> dopé Er<sup>3+</sup> pour augmenter la réactivité dans le spectre NIR. À cet égard, ils ont utilisé une cellule solaire au silicium biface et les luminophores ont été mélangés dans un milieu adhésif acrylique optiquement transparent et fixés sur la face arrière. Ils ont observé l'amélioration du rendement photoélectrique de la cellule. Fischer *et al.* [134] ont également exploré l'application de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> dopé Er<sup>3+</sup> pour améliorer l'efficacité de conversion des cellules solaires SC. Dans le cas des cellules solaires au silicium amorphe SA, l'utilisation des NPs a amélioré l'efficacité de façon spectaculaire. Wild *et al.* [135] ont reporté la même observation et une augmentation du photo-courant optimal de 10 mA a été notée lors de l'excitation avec une diode laser à 980 nm et de puissance 10 mW. Divers auteurs ont mélangé  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Er avec du polyméthacrylate de méthyle, puis ils ont collé le film composite sur la couche d'up-conversion d'une cellule solaire [136,137]. Li *et al.* [130] ont synthétisé des nanostructures de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Er/Gd couplées à des nanoparticules d'or (Au) à la surface des nanoparticules, qui sont par la suite incorporés comme écrans dans des cellules solaires au Si amorphe. Ils ont noté une augmentation de 72 fois la valeur du courant de court-circuit, avec un courant maximal de 1,16 mA pour ces cellules sous excitation laser à 980 nm.

Dans le cas des DSSC pour améliorer l'efficacité de la lumière du soleil dans le NIR, la première application des NPs a été réalisée par Shan *et al.* en 2010 [138]. Dans leurs études, ils ont préparé des NPs de LaF<sub>3</sub> codopées Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> et les ont utilisés comme charges UC dans des couches pour fabriquer une triple couche d'électrode de travail pour DSSC. Cependant, cette stratégie n'a pas eu beaucoup de succès pour le moment. Peu de temps après, plusieurs chercheurs ont réussi à modifier cette approche pour améliorer les performances des DSSC [132,136,137,139-141]. L'utilisation d'un mécanisme par UC dans les cellules solaires organiques a été établie en 2011 par le groupe Wang *et al.* [142]. En utilisant une couche d'up-conversion, ils ont optimisé davantage l'efficacité des cellules solaires.

## 4.2 Imagerie médicale

### 4.2.1 Introduction générale

Grâce à ces différentes propriétés, notamment de résistance ou de coloration [143], les objets de taille nanométrique ont été utilisés depuis l'antiquité. En réalité leurs études n'ont débuté qu'à partir du milieu du 20<sup>e</sup> siècle, grâce à l'évolution technologique des techniques d'imagerie (microscopie électronique et autres...).

La définition des nanomatériaux diffère selon les organismes (loi française, européen, norme ISO...). Mais, il est important de noter qu'ils sont globalement définis tel qu'au moins l'une de leurs dimensions externes est comprise entre 1 et 100 nanomètres.

A titre d'exemple les éléments des êtres vivants tels que l'ADN, les protéines simples, ou encore les virus répondent aux définitions des nanomatériaux, contrairement aux cellules animales ou bactériennes (Figure I.18).

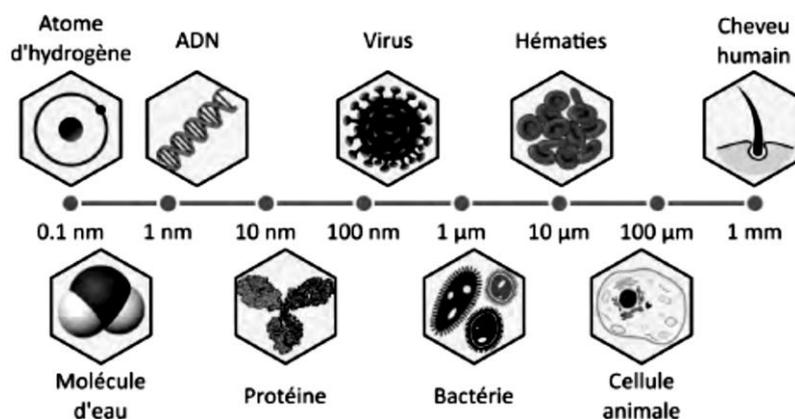


Figure I.18 : échelle des nanomatériaux

Les nanotechnologies ont d'abord un grand intérêt industriel avant de trouver de nombreuses applications en biologie et en médecine incluant trois grands domaines complémentaires : la thérapie, l'analyse et enfin l'imagerie avec de nouveaux agents améliorant la détection et le suivi de mécanismes biologiques [144,145].

L'avantage des nanotechnologies dans le domaine de la biologie est dû tout d'abord, à la faible taille des objets, et par conséquent leur large ratio surface/volume, qui permet une interaction plus importante avec le milieu environnant. En effet la composition des nanoparticules est modifiée en fonction de leurs applications. Notamment en milieu biologique *in vivo*, la base organique permet une meilleure biocompatibilité, mais présente une faible stabilité, contrairement à la base inorganique qui possède une forte stabilité mais avec des risques de toxicité potentiels. Les différents types de nano-objets ainsi que leurs principales utilisations sont présentés ci-dessous. Les nanotechnologies trouvent de nombreuses applications en biologie et en médecine (Figure I.19).

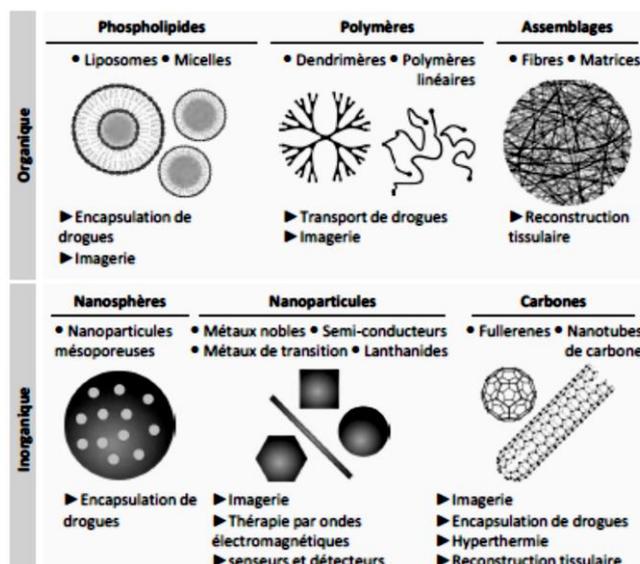


Figure I.19 : Compositions des nano-objets utilisés en biologie et médecine et leurs principales applications

A l'heure actuelle, un très grand nombre de techniques d'imagerie est utilisé en clinique et leur développement est devenu d'un intérêt majeur. On peut citer brièvement les techniques suivantes [146] : l'imagerie à fluorescence, l'échographie, l'imagerie à rayon X, ou encore l'imagerie à résonance magnétique (IRM). Ces techniques sont dites non invasives et peu traumatisantes. Elles utilisent le rayonnement réparti sur l'ensemble du spectre électromagnétique comme le montre la Figure I.20.

Les NPs de fluorures dopées avec des ions lanthanides sont considérées comme une nouvelle génération de matériaux fluorescents utilisables en bio-imagerie grâce à leurs meilleures caractéristiques physicochimiques et optiques, telles que de grands décalages anti-Stokes, le faible fond d'auto fluorescence, la faible toxicité et la forte pénétration en profondeur. En revanche, des fonctionnalisations chimiques de surface doivent être réalisées pour stabiliser les NPs dans les environnements hydrophiles, ce qui est essentiel pour les applications biomédicales.

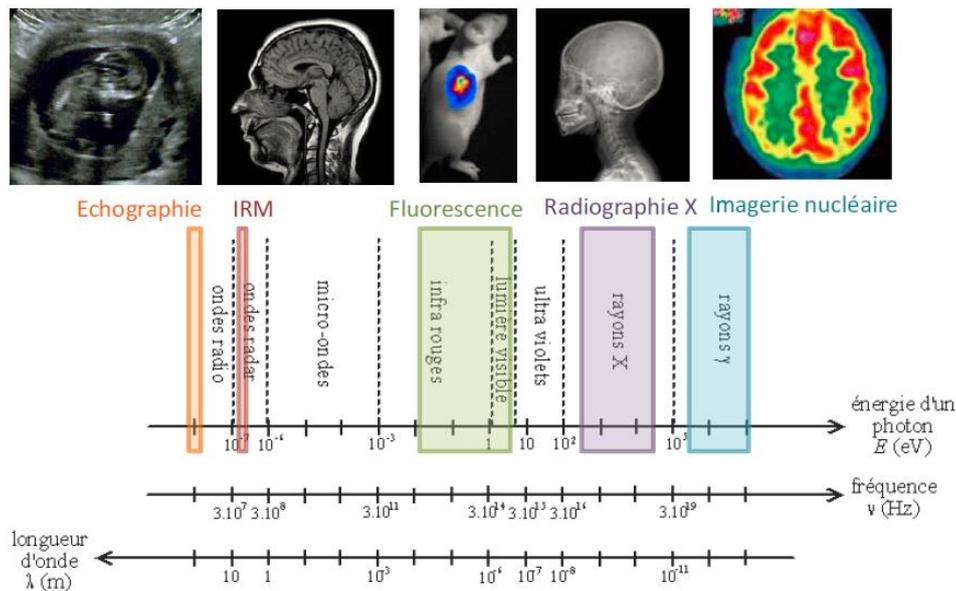


Figure 1.20 : Représentation des modalités en fonction des ondes électromagnétiques utilisées

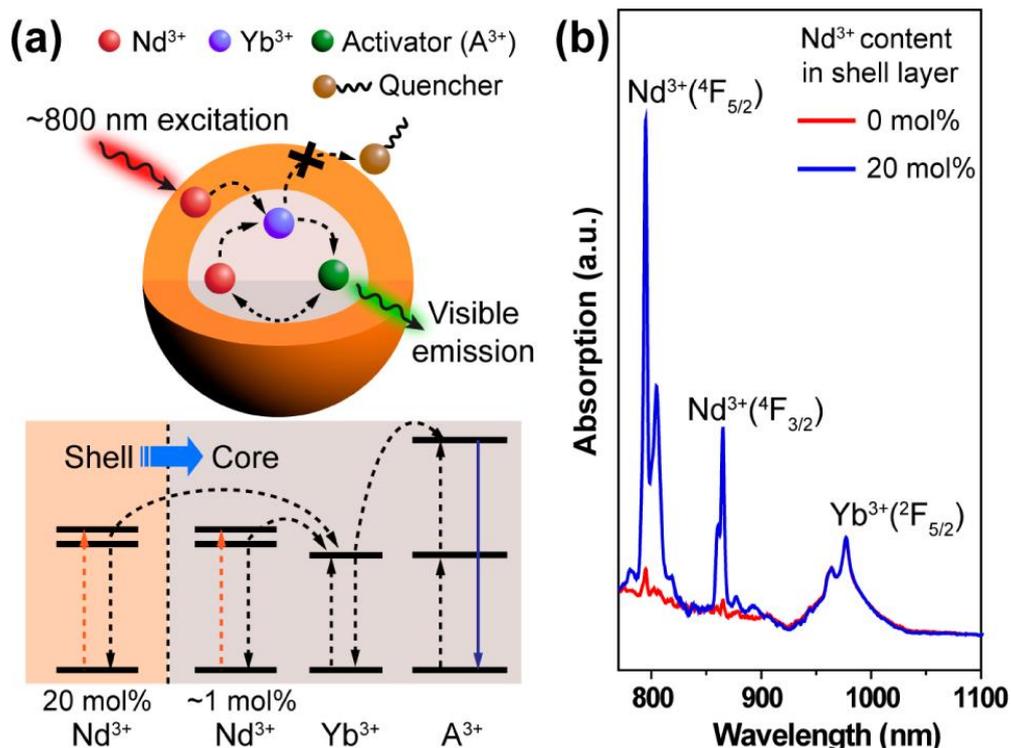


Figure 1.21 : (a) Représentation graphique (en haut) et diagramme des niveaux d'énergie (en bas) d'un NP cœur-coquille sous excitation à 800 nm (b) Spectres d'absorption NIR de  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : Yb/Nd (30/1%) NPs enrobés d'une coque inerte  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  ou d'une coque  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : (20%) Nd [147]

Différentes approches afin d'hydrophiliser des NPs hydrophobes pour des applications biomédicales importantes sont reportées par divers chercheurs plus spécifiquement, la conception des NPs pour la bio-imagerie multimodale comme

l'imagerie par luminescence UC, l'imagerie par résonance magnétique (IRM), la tomодensitométrie par rayons X (TDM) et la tomographie par émission de photons uniques (SPECT). Les NPs peuvent également être utilisées dans des applications multifonctionnelles telles que la libération de médicaments, la thérapie photodynamique et la thérapie photothermique, etc.... Xie *et al.* [147] ont publié une étude détaillée sur l'imagerie de luminescence d'UC, avec des NPs de formulation  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>: Yb/Nd, illustrée sur la [Figure I.21](#).

Qian *et al.* [148] ont travaillé sur l'incorporation de nanoparticules de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> dopées Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> recouvertes par un photo-sensibilisateur (phtalocyanine de zinc, incorporé dans la silice) dans un corps affecté par le cancer. Les nanoparticules sont injectées dans le sang. Après un certain temps, les nanoparticules quittent les cellules saines, mais restent dans les cellules cancéreuses pendant une durée plus longue. Ensuite, une excitation à 980 nm irradie les cellules malades du corps, ce qui active le photo-sensibilisateur restant dans les cellules cancéreuses et libère l'oxygène actif (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) qui peut tuer les cellules cancéreuses [149].

### 4.3 Marquage anti-contrefaçon

Selon les chiffres de l'office européen pour la propriété intellectuelle, les produits contrefaits ou piratés coûteraient près de 60 milliards d'euros par an à treize secteurs clefs de l'Union Européenne (vêtements, musique, spiritueux, médicaments...). Les technologies de marquage sont nombreuses et variées sur le marché de l'anti-contrefaçon. L'innovation est continue afin de garder en permanence une longueur d'avance suffisante sur les contrefacteurs eux aussi très actifs. En matière de marquage anti-contrefaçon, trois niveaux sont identifiés selon les techniques de lecture utilisées : les traceurs visibles à l'œil nu, tels que les hologrammes, les traceurs détectables avec un lecteur, tels que les fluorophores, et enfin les traceurs seulement détectables en laboratoire comme les marqueurs ADN.

Les fluorophores sont des marqueurs photoluminescents qui peuvent être de nature organique (colorants) ou inorganique.

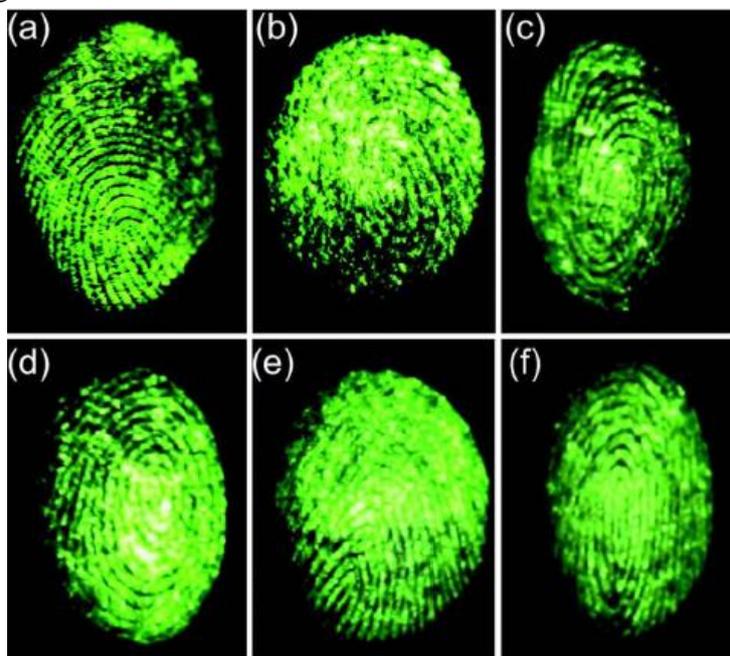
- **Colorants**

Les colorants sont des molécules qui présentent une forte absorption dans la zone visible (longueur d'onde comprise entre 400 et 800 nm). La validation de l'authenticité du matériau est alors réalisée à l'œil nu au vu de la couleur d'émission du produit ou plus précisément par la mesure du spectre d'absorption du produit à l'aide d'un spectromètre d'absorption. Les marqueurs ultraviolets et infrarouges invisibles à l'œil nu mais qui présentent une absorption et une émission fortes hors du domaine visible sont actuellement en plein développement.

Les colorants, tout comme les marqueurs ultraviolets et infrarouges présentent le défaut majeur d'être facilement dégradés sous excitation photonique intense ou sous l'effet de la température. Ils sont également toxiques et cancérigènes.

- **Marqueurs photoluminescents inorganiques**

Les NCs de NaYF<sub>4</sub> dopés TR peuvent également être utilisés pour détecter les empreintes. Sur une lame de verre où une empreinte digitale a été faite est recouverte avec une poudre contenant ces NCs et qu'elle est exposée à une excitation à 980 nm, l'empreinte digitale sera alors révélée en vert si on utilise l'ion Er<sup>3+</sup> comme ion actif, comme le montre la [Figure I.22 \[147\]](#). Ainsi, les cristaux submicroniques luminescents de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb, Er, Ce se sont avérées efficaces pour l'imagerie à contraste élevé des empreintes digitales latentes.



*Figure I.22 : Images de luminescence des empreintes digitales de six volontaires traités avec du cyanoacrylate (CA) fumant et  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Yb/Er/Ce [147]*

#### 4.4 Applications à l'éclairage et l'affichage avancés

Les LEDs ont été inventées par l'ingénieure américaine Nick Holonk Yak en 1960. Elles sont utilisées typiquement comme éléments de décoration, ou moyens de signalisation.

En combinant une LED bleue et un luminophore jaune, le professeur Nakamura, de la société Nichia au Japon, a réussi à concevoir dans les années 1990 une LED émettant de la lumière blanche. Au début des années 2000, les LEDs sont devenues des sources de lumière à part entière. La combinaison de l'émission bleue non convertie par le luminophore et de l'émission jaune émise par ce dernier conduit à une émission de lumière blanche. Il s'agit de recouvrir une LED bleue par un luminophore, souvent le YAG : Ce<sup>3+</sup>, qui transforme une partie de la lumière bleue en lumière jaune. L'indice de rendu des couleurs (IRC), qui n'est pas optimal pour des applications comme l'éclairage grand public, est la capacité d'une source lumineuse à restituer les couleurs

normalisées sans en altérer les teintes. La lumière naturelle du jour présente un IRC de 100.

La Figure I.23 schématise les différentes façons d'obtenir de la lumière blanche en combinant une LED UV ou bleue avec un ou plusieurs luminophores :

- en mélangeant les couleurs rouge, verte et bleue (RVB), issues de trois luminophores distincts excités par une diode UV.
- en combinant une diode bleue avec deux luminophores émettant dans le vert et dans le rouge.

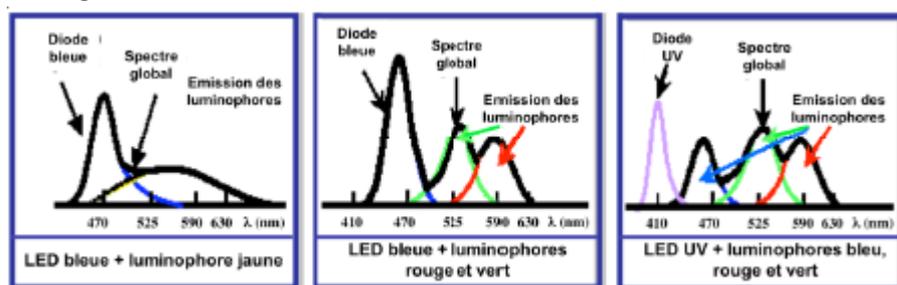


Figure I.23 : Obtention de la lumière blanche en combinant une LED et un luminophore

Le développement de nouvelles combinaisons LEDs/Luminophores est très important pour des applications dans le domaine de la vision nocturne par exemple en utilisant des luminophores multi-dopés pour convertir l'infrarouge en lumière visible. Cette possibilité est pour l'instant dominée par les matériaux phosphorescents excitables par la lumière du jour. En effet, la production de matériaux phosphorescents avec des émissions réglables en couleur et qui peuvent être utilisés dans un affichage ou une signalétique de haute qualité est un travail très prometteur non abouti pour l'instant. A titre d'exemple des essais à grandeur réelle ont été entrepris en Hollande notamment et récemment en France, pour utiliser la conversion infrarouge→visible pour éclairer des pistes cyclables Figure I.24. Les matériaux phosphorescents utilisés sont principalement des aluminosilicates de Sr ou Ca activés par Dy<sup>3+</sup> et Eu<sup>2+</sup> principalement ou Dy<sup>3+</sup> et Nd<sup>3+</sup> [150] qui sont inclus dans l'enrobé utilisé pour le revêtement de la piste. Ils sont éclairés durant la journée par le soleil et restituent de la lumière en dehors des heures d'ensoleillement sur une durée qui peut aller jusqu'à 14h avec une perte d'intensité quasi-linéaire de 70% au bout de cette durée.

Les fluorures sensibles à la lumière du soleil peuvent être difficiles à synthétiser avec des rendements de conversion élevés, cette possibilité peut éventuellement donner toutes les couleurs requises dans une large gamme de spectre avec un petit changement de stimulus externe. Une équipe dirigée par Deng *et al.* [151] a atteint cet objectif en utilisant une nouvelle idée, basée sur la conception et la synthèse de NPs de type cœur-coquille dopées par des lanthanides pour produire de la fluorescence par UC (UCNPs). Dans ce travail, la couleur d'émission des UCNPs est modifiée en variant la largeur d'impulsion et l'intensité d'excitation du laser NIR, avec une structure multi-coquilles ou multicouches, conçue de manière rationnelle, de façon à ce que les UCNPs (cœur-coquille) puissent émettre les trois couleurs fondamentales (rouge, vert, bleu) avec des

Chapitre II : Synthèses et caractérisations de matrices de types  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> et NaBiF<sub>4</sub> dopées aux ions de terres rares-TR<sup>3+</sup> [TR<sup>3+</sup>=Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>]

rapports et des intensités accordables (voir Figure I.25). On parle alors de structures à lumière dimmable.

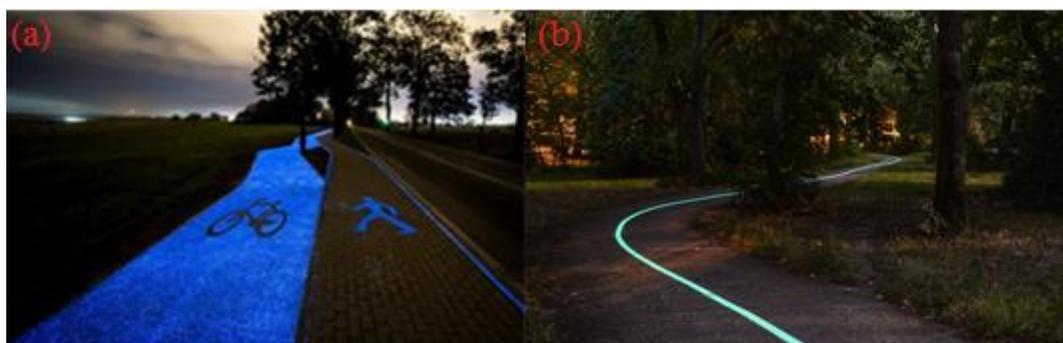


Figure I.24 : (a) Piste cyclable à Utrecht en Hollande, (b) Piste cyclable à Pessac en France

La possibilité d'émettre des couleurs d'émission variables sur demande est très prometteuse. Il ouvre la perspective d'un affichage 3D en couleur à haute résolution spatiale en utilisant cette nouvelle conception de nanomatériaux de type UCNPs. Ce travail constitue une étape majeure vers le contrôle précis des couleurs d'émission et ouvrira un large éventail d'applications telles que les mémoires optiques, l'optique multiplexée, la détection chimique, etc...[151].

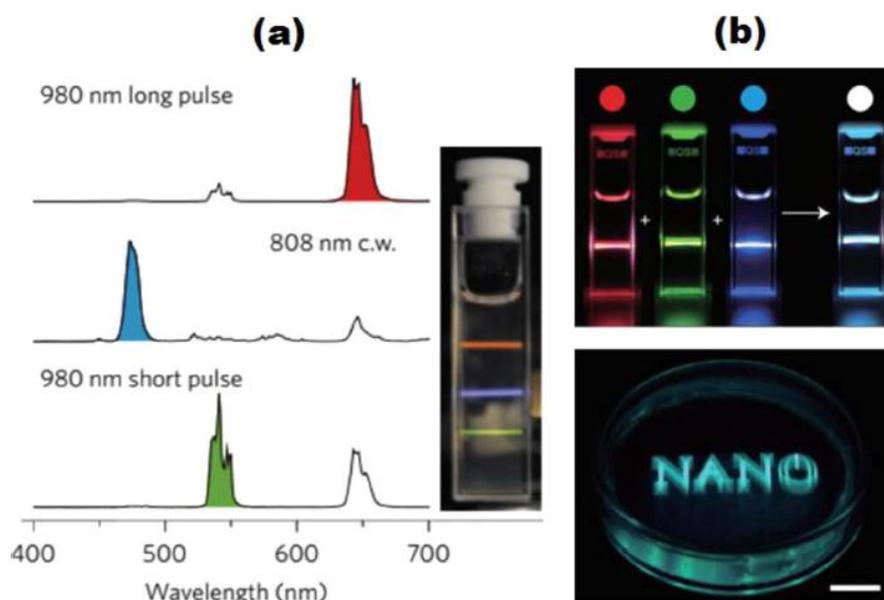


Figure I.25 : a) Conception de nanocristaux de type cœur-coquille à base de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> capables d'émettre des couleurs accordables lorsqu'ils sont irradiés avec des lasers NIR. (b) Affichage tridimensionnel généré en combinant trois ensembles de nanoparticules à up-conversion classiques [151]

En effet, si de nombreux projets ont permis d'avancer dans ce domaine, notamment lors de l'excitation UV-bleue (on utilise diverses sources LEDs, UV et bleue, et divers luminophores excitables sous UV et/ou bleu, judicieusement repartis sur une surface en contrôlant le courant d'adressage des LEDs) peu de travaux ont concerné la même problématique des LEDs NIR ou IR.

## 5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons rappelé quelques propriétés particulières des ions de terres rares ainsi que les phénomènes physiques de conversion de longueur d'onde, dans le contexte notamment du photovoltaïque, mais aussi de l'imagerie médicale, de l'éclairage et affichage LED ou du marquage anti-contrefaçon. A chaque étape, nous avons essayé d'insister sur l'intérêt que présentaient les fluorures monodopés par des ions praséodyme, terbium et europium trivalents ou codopés avec l'ytterbium. Ces couples ont des niveaux électroniques bien situés pour promouvoir les mécanismes de conversion par DC et UC, respectivement sous excitation UV et infrarouge adaptés aux applications optiques. Les matrices dopées considérées pour ces ions sont NaBiF<sub>4</sub>, NaGdF<sub>4</sub> dans le cas général et plus précisément NaYF<sub>4</sub> dont la faible énergie de phonons favorise diverses applications.

## 6 Description du projet de thèse

Mon projet de thèse a été consacré à deux points principaux, d'une part l'élaboration de plusieurs fluorures de type Na(Y, Bi)F<sub>4</sub> avec un focus principal sur la phase cubique  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>, monodopées avec les ions de terres rares Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> et Pr<sup>3+</sup>, codopées avec Yb<sup>3+</sup> et tridopées avec l'ion Ce<sup>3+</sup>, et d'autre part leurs caractérisations structurales, morphologiques et optiques.

L'objectif de cette thèse a été de développer des nanomatériaux de fluorures activés par des ions de terres rares comme Ce, Pr, Eu, Tb, Er et Yb. Il s'agit de définir les compositions les plus adéquates permettant d'obtenir les meilleurs rendements de conversion Stokes (DC, DS) et anti-Stokes (UC). Durant le déroulement de la thèse, il a fallu évaluer leurs propriétés de photoluminescence, définir les compositions les plus efficaces et identifier les mécanismes de DC et UC responsables des relaxations radiatives ainsi que leurs corrélations avec les rendements de conversion lumineuse.

Nous avons donc travaillé à l'interface de la chimie et de la physique afin de mettre au point des méthodes de synthèse originales, moins coûteuses et plus performantes, dédiées aux applications photovoltaïques et optiques. Durant notre recherche bibliographique, nous avons rencontré très peu de travaux consacrés à l'étude de la phase cubique  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopées, codopées et tridopées avec des ions de terres rares excitables sous IR et UV, pour les conversions par UC et DC.

Pour une application photovoltaïque à titre d'exemple, la conversion de longueur d'onde a pour but d'adapter le spectre solaire incident sur la cellule à la bande interdite du semi-conducteur à base de silicium SC ou SA pour augmenter le rendement

photoélectrique des cellules en collectant le maximum de photons dans la zone de grande efficacité quantique de la cellule photovoltaïque. Cette étape de mesure d'efficacité du courant électrique n'a malheureusement pas pu être réalisée faute de temps.

## 7 Références

- [1] R.E. Thoma, H. Insley, M. Hebert, *Inorg. Chem.* 7 (1966) 1222–1229.
- [2] M.D. Mathews, B.R. Ambekar, A.K. Tyagi, J. Kohler, *Journal of Alloys and Compounds* 337 (2004) 162–166.
- [3] R.E. Thoma, G.M. Hebert, H. Insley, C.F. Weaver, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1005–1012.
- [4] C. Chartier, J. Grannec, J.M. Reau, J. Portier, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* 16 (1981) 1159–1166.
- [5] P. Fodorov, A. Yankin, D. Stepina, S. Russ, *J. Inorg. Chem* 24 (1979) 1575.
- [6] P. Du, X. Huang, J.S. Yu, *Chem. Eng. J.* 337 (2018) 91–100.
- [7] X. Chen, L. Liu, G. Liu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 1126–1137.
- [8] R.T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, R.J. Lamminmäki, J. Hölsä, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 13841–13848.
- [9] P. Vergeer, E. van den Pol, A. Meijerink, *J. Lumin.* 121 (2006) 456–464.
- [10] H. Kondo, T. Hirai, S. Hashimoto, *J. Lumin.* 108 (2004) 59–63.
- [11] P.S. Peijzel, W.J.M. Schrama, A. Meijerink, *Mol. Phys.* 102 (2004) 1285–1290.
- [12] R.T. Wegh, H. Donker, E.V.D. van Loef, K.D. Oskam, A. Meijerink, *J. Lumin.* 87–89 (2000) 1017–1019.
- [13] N. Martin, P. Boutinaud, M. Malinowski, R. Mahiou, J.C. Cousseins, *J. Alloys Compd.* 275–277 (1998) 304–306.
- [14] C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Ronda, D.U. Wiechert, *J. Lumin.* 92 (2001) 245–254.
- [15] J. Senegas, C. Chartier, J. Grannec, *J. Solid State Chem.* 49 (1983) 99–106.
- [16] J.-H. Zeng, J. Su, Z.-H. Li, R.-X. Yan, Y.-D. Li, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2119–2123.
- [17] C. Li, J. Jin, *J. Mater. Chem.* (2010) 6832.
- [18] L. Liang, H. Xu, Q. Su, H. Konishi, Y. Jiang, M. Wu, Y. Wang, D. Xia, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 1594–1596.
- [19] Z. Wang, F. Tao, L. Yao, W. Cai, X. Li, *J. Cryst. Growth* 290 (2006) 296–300.
- [20] G. Wang, W. Qin, L. Wang, G. Wei, P. Zhu, D. Zhang, F. Ding, *J. Rare Earths* 27 (2009) 394–397.
- [21] G. Wang, W. Qin, J. Zhang, L. Wang, G. Wei, P. Zhu, R. Kim, *J. Alloys Compd.* 475 (2009) 452–455.
- [22] Y. Ma, M. Chen, M. Li, *Mater. Lett.* 139 (2015) 22–25.
- [23] Y. Han, S. Gai, P. Ma, L. Wang, M. Zhang, S. Huang, P. Yang, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 9184–9191.
- [24] F. You, Y. Wang, J. Lin, Y. Tao, *J. Alloys Compd.* 343 (2002) 151–155.
- [25] H. Chen, P. Zhang, H. Cui, W. Qin, D. Zhao, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 548.
- [26] P. Lei, P. Zhang, S. Yao, S. Song, L. Dong, X. Xu, X. Liu, K. Du, J. Feng, H. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 27490–27497.
- [27] J. Shen, Z. Li, R. Cheng, Q. Luo, Y. Luo, Y. Chen, X. Chen, Z. Sun, S. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 17454–17462.

- [28] P. Lei, R. An, X. Zhai, S. Yao, L. Dong, X. Xu, K. Du, M. Zhang, J. Feng, H. Zhang, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 9659–9665.
- [29] Z. Pan, Y. Wen, T. Wang, K. Wang, Y. Teng, K. Shao, *J. Rare Earths* 38 (2020) 362–368.
- [30] X. Li, H. Liu, J. Wang, X. Zhang, H. Cui, *Opt. Mater.* 25 (2004) 407–412.
- [31] H. Wang, L. Gao, K. Niihara, *Mater. Sci. Eng. A* 288 (2000) 1–4.
- [32] P. Apte, H. Burke, H. Pickup, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 706–711.
- [33] Y. Pan, M. Wu, Q. Su, *Mater. Sci. Eng. B* 106 (2004) 251–256.
- [34] F. Yuan, H. Ryu, *Mater. Sci. Eng. B* 107 (2004) 14–18.
- [35] G. Yi, H. Lu, S. Zhao, Y. Ge, W. Yang, D. Chen, L.-H. Guo, *Nano Lett.* 4 (2004) 2191–2196.
- [36] S. Heer, K. Kömpe, H.-U. Güdel, M. Haase, *Adv. Mater.* 16 (2004) 2102–2105.
- [37] Z. Li, Y. Zhang, *Nanotechnology* 19 (2008) 345606.
- [38] Z. Li, Y. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7732–7735.
- [39] P. Chen, S. Yu, B. Xu, J. Wang, X. Sang, X. Liu, J. Qiu, *Mater. Lett.* 128 (2014) 299–302.
- [40] P. Lei, R. An, S. Yao, Q. Wang, L. Dong, X. Xu, K. Du, J. Feng, H. Zhang, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1700505.
- [41] P. Du, L. Luo, X. Huang, J.S. Yu, *J. Colloid Interface Sci.* 514 (2018) 172–181.
- [42] J. Fu, X. Hu, F. Luan, G. Li, D. Guo, *Ceram. Int.* 45 (2019) 24365–24374.
- [43] X. Tian, H. Dou, L. Wu, *Opt. Mater.* 99 (2020) 109544.
- [44] J.-C. Boyer, L.A. Cuccia, J.A. Capobianco, *Nano letters* 7 (2007) 847–852.
- [45] F. Wang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 976.
- [46] E.M. Chan, C. Xu, A.W. Mao, G. Han, J.S. Owen, B.E. Cohen, D.J. Milliron, *Nano Lett.* 10 (2010) 1874–1885.
- [47] Q. Wu, J. Pei, G. De, *J. Lumin.* 152 (2014) 192–194.
- [48] Q. Cheng, J. Sui, Y. Li, Z. Zhou, W. Cai, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13 (2013) 529–532.
- [49] E. Hemmer, M. Quintanilla, F. Légaré, F. Vetrone, *Chem. Mater.* 27 (2015) 235–244.
- [50] S. Wu, X. Sun, Z. Meng, S. Zhang, *CrystEngComm* 19 (2017) 3600–3606.
- [51] A. Podhorodecki, A. Nocolak, M. Banski, B. Sojka, A. Zelazo, J. Misiewicz, J. Cichos, M. Karbowski, B. Zasonska, D. Horak, B. Sikora, D. Elbaum, T. Dumych, R. Bilyy, M. Szewczyk, *ECS Trans.* 61 (2014) 115–125.
- [52] J. Ryu, H.-Y. Park, K. Kim, H. Kim, J.H. Yoo, M. Kang, K. Im, R. Grailhe, R. Song, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 21077–21082.
- [53] X. Du, X. Wang, L. Meng, Y. Bu, X. Yan, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 163.
- [54] M. Huang, F. Meng, *Luminescence* 20 (2005) 276–278.
- [55] T.K. Pathak, A. Kumar, H.C. Swart, R.E. Kroon, *Phys. B Condens. Matter* 535 (2018) 132–137.
- [56] L. Lu, X. Zhang, *J. Rare Earths* 31 (2013) 8–12.
- [57] J.Y. Sun, C. Cao, H.Y. Du, *Adv. Mater. Res.* 295–297 (2011) 551–554.
- [58] M.K. Mahata, H.C. Hofsässs, U. Vetter, in: J. Thirumalai (Ed.), *Lumin. - Outlook Phenom. Their Appl.*, InTech, 2016.
- [59] X. Gao, N. Wang, T. Shi, S. Wang, M. Zhang, W. Zhang, J. Zhong, H. Tong, X. Zhang, *J. Fluor. Chem.* 188 (2016) 23–27.
- [60] X. Gao, T. Li, J. He, K. Ye, X. Song, N. Wang, J. Su, C. Hui, X. Zhang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 11644–11653.
- [61] A.L. Pellegrino, M.R. Catalano, P. Cortelletti, G. Lucchini, A. Speghini, G. Malandrino, *Photochem. Photobiol. Sci.* 17 (2018) 1239–1246.

- [62] C. Bartha, C.E. Secu, E. Matei, M. Secu, *CrystEngComm* 19 (2017) 4992–5000.
- [63] H. Park, G.Y. Yoo, M.-S. Kim, K. Kim, C. Lee, S. Park, W. Kim, *J. Alloys Compd.* 728 (2017) 927–935.
- [64] S. Kück, I. Sokólska, M. Henke, E. Osiac, *Chem. Phys.* 310 (2005) 139–144.
- [65] N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.* 2 (1959) 84–85.
- [66] F. Auzel, *Chem. Rev.* 104 (2004) 139–174.
- [67] H.-Q. Wang, M. Batentschuk, A. Osvet, L. Pinna, C.J. Brabec, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2675–2680.
- [68] M. Ding, D. Chen, S. Yin, Z. Ji, J. Zhong, Y. Ni, C. Lu, Z. Xu, *Sci. Rep.* 5 (2015) 12745.
- [69] T. Sun, F. Wang, in: R.-S. Liu (Ed.), *Phosphors Convers. Nano Part. Quantum Dots Their Appl.*, Springer Singapore, Singapore, 2016, pp. 289–309.
- [70] P. Yuan, Y.H. Lee, M.K. Gnanasammandhan, Z. Guan, Y. Zhang, Q.-H. Xu, *Nanoscale* 4 (2012) 5132.
- [71] A. Kar, S. Kundu, A. Patra, *ChemPhysChem* 16 (2015) 505–521.
- [72] Y. Wang, R. Cai, Z. Liu, *CrystEngComm* 13 (2011) 1772.
- [73] H. Na, K. Woo, K. Lim, H.S. Jang, *Nanoscale* 5 (2013) 4242.
- [74] P. Qiu, N. Zhou, H. Chen, C. Zhang, G. Gao, D. Cui, *Nanoscale* 5 (2013) 11512.
- [75] X. Chen, D. Peng, F. Wang, *Nanomaterials* 3 (2013) 583–591.
- [76] Q. Dou, Y. Zhang, *Langmuir* 27 (2011) 13236–13241.
- [77] Z.-Q. Liang, S.-L. Zhao, Y. Cui, L.-J. Tian, J.-J. Zhang, Z. Xu, *Chin. Phys. B* 24 (2015) 037801.
- [78] H. Liang, G. Chen, L. Li, Y. Liu, F. Qin, Z. Zhang, *Opt. Commun.* 282 (2009) 3028–3031.
- [79] K. Prorok, A. Gnach, A. Bednarkiewicz, W. Stręk, *J. Lumin.* 140 (2013) 103–109.
- [80] K. Prorok, A. Bednarkiewicz, B. Cichy, A. Gnach, M. Misiak, M. Sobczyk, W. Stręk, *Nanoscale* 6 (2014) 1855–1864.
- [81] W. Gao, H. Zheng, D. Gao, E. He, J. Li, Y. Tu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 4308–4312.
- [82] S. Hao, W. Shao, H. Qiu, Y. Shang, R. Fan, X. Guo, L. Zhao, G. Chen, C. Yang, *RSC Adv* 4 (2014) 56302–56306.
- [83] J. Hölsä, T. Laamanen, T. Laihinen, M. Lastusaari, L. Pihlgren, L.C.V. Rodrigues, *Opt. Mater.* 36 (2014) 1627–1630.
- [84] X. Huang, L. Jiang, Q. Xu, X. Li, A. He, *RSC Adv.* 7 (2017) 41190–41203.
- [85] Y. Liu, D. Tu, H. Zhu, R. Li, W. Luo, X. Chen, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3266–3271.
- [86] J. Zhou, Y. Sun, X. Du, L. Xiong, H. Hu, F. Li, *Biomaterials* 31 (2010) 3287–3295.
- [87] R. Kumar, M. Nyk, T.Y. Ohulchanskyy, C.A. Flask, P.N. Prasad, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 853–859.
- [88] Y.I. Park, J.H. Kim, K.T. Lee, K.-S. Jeon, H.B. Na, J.H. Yu, H.M. Kim, N. Lee, S.H. Choi, S.-I. Baik, H. Kim, S.P. Park, B.-J. Park, Y.W. Kim, S.H. Lee, S.-Y. Yoon, I.C. Song, W.K. Moon, Y.D. Suh, T. Hyeon, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4467–4471.
- [89] G. Chen, H. Qiu, P.N. Prasad, X. Chen, *Chem. Rev.* 114 (2014) 5161–5214.
- [90] Q.Y. Zhang, X.Y. Huang, *Prog. Mater. Sci.* 55 (2010) 353–427.

- [91] K. Deng, T. Gong, L. Hu, X. Wei, Y. Chen, M. Yin, *Opt. Express* 19 (2011) 1749.
- [92] Q. Duan, F. Qin, Z. Zhang, W. Cao, *Opt. Lett.* 37 (2012) 521.
- [93] L. Aarts, B.M. van der Ende, A. Meijerink, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 023522.
- [94] J. Liu, J.-Y. Zhang, K. Liu, H.-J. Gao, X.-L. Yu, Y. Cao, Z.-X. Liu, *Front. Mater. Sci.* 9 (2015) 241–246.
- [95] X. Dong, F. You, H. Peng, S. Huang, *J. Rare Earths* 34 (2016) 863–867.
- [96] X.P. Chen, X.Y. Huang, Q.Y. Zhang, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 063518.
- [97] L.A. B. M. van der Ende A. Meijerink, *Adv Mater* 21 (2009) 3073–3077.
- [98] J.T. van Wijngaarden, S. Scheidelaar, T.J.H. Vlugt, M.F. Reid, A. Meijerink, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 155112.
- [99] D. Serrano, A. Braud, J.L. Doualan, W. Bolaños, R. Moncorgé, P. Camy, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 205144.
- [100] E. van der Kolk, O.M. Ten Kate, J.W. Wiegman, D. Biner, K.W. Krämer, *Opt. Mater.* 33 (2011) 1024–1027.
- [101] D. Marchese, G. Kakarantzas, A. Jha, *J. Non-Cryst. Solids* 196 (1996) 314–319.
- [102] M. Yokota, O. Tanimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* 22 (1967) 779–784.
- [103] I.R. Martín, V.D. Rodríguez, U.R. Rodríguez-Mendoza, V. Lavin, E. Montoya, D. Jaque, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 1191–1194.
- [104] B. Zheng, L. Lin, Z. Feng, Z. Yu, Z. Wang, S. Xu, Z. Zheng, *Opt. Mater. Express* 7 (2017) 224.
- [105] M.A. Gusowski, H.C. Swart, L.S. Karlsson, M. Trzebiatowska-Gusowska, *Nanoscale* 4 (2012) 541–546.
- [106] D.C. Yu, X.Y. Huang, S. Ye, M.Y. Peng, Q.Y. Zhang, L. Wondraczek, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 161904.
- [107] M. Ding, C. Lu, L. Cao, J. Song, Y. Ni, Z. Xu, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 4989–4998.
- [108] D. Jiang, H. Xia, J. Zhang, C. Wang, Z. Feng, S. He, Q. Tang, Q. Sheng, B. Chen, H. Jiang, *J. Mod. Opt.* 64 (2017) 164–169.
- [109] L.Y. Mo, F. Guillen, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 717–721.
- [110] M.J. Weber, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 3205–3208.
- [111] X.Y. Huang, D.C. Yu, Q.Y. Zhang, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 113521.
- [112] A. Guille, A. Pereira, G. Breton, A. Bensalah-Ledoux, B. Moine, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 043104.
- [113] P. Dorenbos, *J. Lumin.* 99 (2002) 283–299.
- [114] M. Ding, Y. Li, D. Chen, H. Lu, J. Xi, Z. Ji, *J. Alloys Compd.* 658 (2016) 952–960.
- [115] M. Ding, C. Lu, L. Chen, Z. Ji, *J. Alloys Compd.* 763 (2018) 85–93.
- [116] X. Zhang, M. Gong, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 7632–7639.
- [117] Q. Zhang, J. Wang, G. Zhang, Q. Su, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 7088.
- [118] B.S. Richards, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 2329–2337.
- [119] B.S. Richards, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 1189–1207.
- [120] A. Shalav, B.S. Richards, T. Trupke, K.W. Krämer, H.U. Güdel, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 013505.
- [121] W.G.J.H.M. van, A. Meijerink, R.E.I. Schropp, in: V. Fthenakis (Ed.), *Third Gener. Photovolt., InTech*, 2012.
- [122] P. Gibart, F. Auzel, J.-C. Guillaume, K. Zahraman, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) 4401–4402.

- [123] A. E. Becquerel, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences* 9 (1839) 561–567.
- [124] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.* 25 (1954) 676–677.
- [125] C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Švrček, C. del Cañizo, I. Tobias, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 238–249.
- [126] T. Trupke, A. Shalav, B.S. Richards, P. Würfel, M.A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 3327–3338.
- [127] E. Klampaftis, D. Ross, K.R. McIntosh, B.S. Richards, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 1182–1194.
- [128] F. Xin, S. Zhao, L. Huang, D. Deng, G. Jia, H. Wang, S. Xu, *Mater. Lett.* 78 (2012) 75–77.
- [129] X.D. Zhang, X. Jin, D.F. Wang, S.Z. Xiong, X.H. Geng, Y. Zhao, *Phys. Status Solidi C* 7 (2010) 1128–1131.
- [130] Z.Q. Li, X.D. Li, Q.Q. Liu, X.H. Chen, Z. Sun, C. Liu, X.J. Ye, S.M. Huang, *Nanotechnology* 23 (2012) 025402.
- [131] Y. Chen, W. He, Y. Jiao, H. Wang, X. Hao, J. Lu, S. Yang, *J. Lumin.* 132 (2012) 2247–2250.
- [132] J. Chang, Y. Ning, S. Wu, W. Niu, S. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 5910–5915.
- [133] J.-L. Wu, F.-C. Chen, S.-H. Chang, K.-S. Tan, H.-Y. Tuan, *Org. Electron.* 13 (2012) 2104–2108.
- [134] S. Fischer, J.C. Goldschmidt, P. Löper, G.H. Bauer, R. Brüggemann, K. Krämer, D. Biner, M. Hermle, S.W. Glunz, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 044912.
- [135] J. de Wild, A. Meijerink, J.K. Rath, W.G.J.H.M. van Sark, R.E.I. Schropp, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 1919–1922.
- [136] M. Liu, Y. Lu, Z.B. Xie, G.M. Chow, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 (2011) 800–803.
- [137] X. Wu, G.Q. Max Lu, L. Wang, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 704–707.
- [138] G.-B. Shan, G.P. Demopoulos, *Adv. Mater.* 22 (2010) 4373–4377.
- [139] A.F. Khan, R. Yadav, P.K. Mukhopadhyaya, S. Singh, C. Dwivedi, V. Dutta, S. Chawla, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 6837–6846.
- [140] C. Yuan, G. Chen, P.N. Prasad, T.Y. Ohulchanskyy, Z. Ning, H. Tian, L. Sun, H. Ågren, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 16709.
- [141] Y. Li, G. Wang, K. Pan, B. Jiang, C. Tian, W. Zhou, H. Fu, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 20381.
- [142] H.-Q. Wang, M. Batentschuk, A. Osvet, L. Pinna, C.J. Brabec, *Adv. Mater.* 23 (2011) 2675–2680.
- [143] F.J. Heiligt, M. Niederberger, *Mater. Today* 16 (2013) 262–271.
- [144] R. Duncan, R. Gaspar, *Mol. Pharm.* 8 (2011) 2101–2141.
- [145] J.R. Heath, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112 (2015) 14436–14443.
- [146] P. Debbage, W. Jaschke, *Histochem. Cell Biol.* 130 (2008) 845–875.
- [147] X. Xie, N. Gao, R. Deng, Q. Sun, Q.-H. Xu, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 12608–12611.
- [148] H.S. Qian, H.C. Guo, P.C.-L. Ho, R. Mahendran, Y. Zhang, *Small* 5 (2009) 2285–2290.
- [149] B.A. Lindig, M.A.J. Rodgers, A.P. Schaap, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5590–5593.
- [150] H. Yamamoto, T. Matsuzawa, *J. Lumin.* 72–74 (1997) 287–289.
- [151] R. Deng, F. Qin, R. Chen, W. Huang, M. Hong, X. Liu, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 237–242.

Chapitre II : Synthèses et caractérisations de matrices de types  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> et NaBiF<sub>4</sub> dopées aux ions de terres rares-TR<sup>3+</sup> [TR<sup>3+</sup>=Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>]

Chapitre II : Synthèses et caractérisations de matrices de types  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> et NaBiF<sub>4</sub> dopées aux ions de terres rares-TR<sup>3+</sup> [TR<sup>3+</sup>= Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>]

## 1 Introduction

Nous avons développé une nouvelle méthode de synthèse basée sur la coprécipitation des fluorures  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>, en nous inspirant du travail réalisé par le groupe de Lei *et al.* [1] pour préparer le composé  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>. Ces derniers ont synthétisé des nanoparticules sphériques avec un diamètre moyen de 480 nm, dopées avec les ions Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. Nous nous sommes donc focalisés sur ces deux matrices d'accueil lors de nos synthèses.

Au cours de la première partie de ce travail, nous avons associé la matrice NaBiF<sub>4</sub> avec comme dopants les ions Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup> ainsi que la combinaison des ions Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>.

Les nanoparticules (NPs) de NaYF<sub>4</sub> peuvent être préparées sous deux variétés polymorphiques : la phase cubique ou la phase hexagonale [2], suivant les conditions de leur synthèse. Ainsi, dans la deuxième partie de notre travail de synthèse, nous avons élaboré des matrices de type  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> monodopées avec les ions Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> et Pr<sup>3+</sup>, codopées avec l'ion Yb<sup>3+</sup> et tridopées avec l'ion Ce<sup>3+</sup>. La température d'ébullition du solvant de synthèse, l'éthylène glycol, n'a pas permis d'atteindre une température du milieu réactionnel permettant la cristallisation de la phase hexagonale  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>. Néanmoins, la phase  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> présente également des propriétés optiques intéressantes quand elle est activée par des ions de terres rares

### 1.1 Méthode de synthèse

Le procédé de précipitation est une technique très développée et largement utilisée dans le domaine industriel pour la production de particules solides de natures et de tailles contrôlées. Il reste, néanmoins, toujours difficile de donner une définition exacte de la précipitation par rapport à la cristallisation.

Les deux processus de fabrication sont presque les mêmes au niveau moléculaire. La cristallisation donne toujours une phase solide cristalline, par contre la précipitation peut, elle, donner des phases solides amorphes.

De manière générale, la méthode par voie de coprécipitation présente l'avantage d'être rapide. Elle est simple à mettre en œuvre et relativement économique, notamment en ce qui concerne le coût des matières premières. Elle permet également un bon contrôle de la stœchiométrie du produit final.

### 1.2 Matériaux utilisés

Les synthèses des matériaux qui nous intéressent et qui serviront de matrices pour notre travail ont été réalisées en utilisant les précurseurs chimiques énumérés dans le [Tableau II.1](#).

Tableau II.1 : Principaux réactifs utilisés pour la synthèse

composés	Formule chimique	Fournisseur	Pureté
Nitrate de bismuth pentahydraté	Bi (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 5H <sub>2</sub> O	STREM CHEMICALS	99,9%
Nitrate d'yttrium hexahydraté	Y (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O	STREM CHEMICALS	99,9%
Nitrate d'europium pentahydraté	Eu (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 5H <sub>2</sub> O	SIGMA-ALDRICH	99,9%
Nitrate de terbium pentahydraté	Tb (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 5H <sub>2</sub> O	STREM CHEMICAL	99,9%
Nitrate d'ytterbium hydraté	Yb (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 5H <sub>2</sub> O	STREM CHEMICAL	99,9%
Nitrate de praséodyme hexahydraté	Pr (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O	STREM CHEMICAL	99,9%
Nitrate de cérium hexahydraté	Ce (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O	STREM CHEMICAL	99,9%
Ammonium du fluorure	NH <sub>4</sub> F	PROLAB	99,5%
Nitrate de sodium	NaNO <sub>3</sub>	PROLAB	99,5%

L'éthylène glycol (EG) a été employé comme solvant. Tous les produits chimiques cités ci-dessus ont été utilisés directement sans aucune autre purification.

## 2 Préparation de nanoparticules de $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>

Les mélanges réactionnels ont été broyés dans un mortier en agate. Les poudres résultantes ont été placées dans un cristalliseur en verre puis pesées dans une balance électronique de précision (Figure II.1).

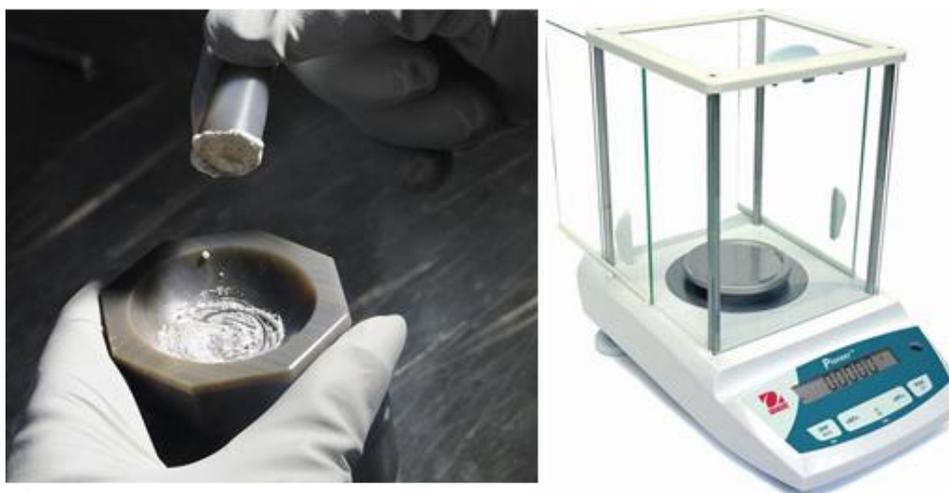


Figure II.1 : Photographie du mortier et de la balance utilisés

Lors de la première manipulation, nous avons utilisé la même méthode originale que Lei *et al.* [1] illustrée dans la Figure II.2, en tenant compte de la stœchiométrie chimique des fluorures ciblés.

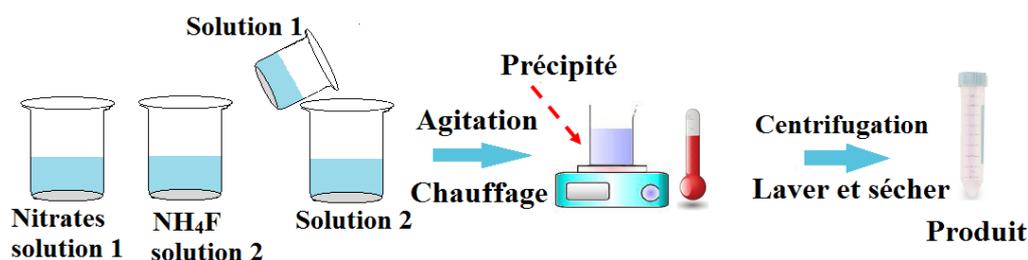


Figure II.2: Illustration des procédures de synthèse de  $\beta$ - $\text{NaBiF}_4$

Pour cela nous avons préparé une première solution constituée de 1 mmol (1 eq) de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 2 mmol (2 eq) de  $\text{NaNO}_3$  que nous avons dissous dans 10 ml d'éthylène glycol. Nous avons ensuite élaboré une seconde solution contenant 4 mmol (4 eq) de  $\text{NH}_4\text{F}$  solubilisé dans 25 ml d'éthylène glycol (Figure II.3(a)). Les deux solutions sont ensuite mélangées sous agitation vigoureuse.

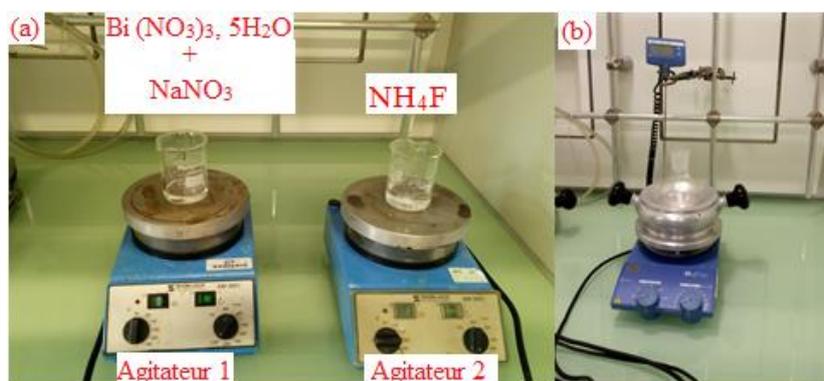


Figure II.3 : Photographie du Protocole de synthèse

Les mélanges résultant (Figure II.3(b)) ont été, ensuite, agités pendant 30 minutes à la température ambiante (TA). Les produits finaux ont été collectés par centrifugation (Figure II.4), puis lavés plusieurs fois avec de l'éthanol anhyde et enfin, séchés à l'étuve à une température de 80°C pendant 24 heures. Le Tableau II.2 résume cette procédure.



Figure II.4 : Photographie de la centrifugeuse utilisée

Tableau II.2 : Conditions de la synthèse de  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>

Produits	Temps d'agitation (min)	Vitesse d'agitation(r/min)	Centrifugeuse (min)	Étuve 80°C (heures)
Bi+Na	30	1000		
NH <sub>4</sub> F	30	1250		
NH <sub>4</sub> F+Bi+Na	30	1250	10	24

➤  **$\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> dopée avec des ions : Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>**

La matrice  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> a été dopée avec différents ions de terres rares (Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>). On a utilisé un taux de dopage variable, noté ici x, pour les ions Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup> (x = 1 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %) alors que pour le codopage, on le fixe à 2% et 18% respectivement pour Er<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup>. Ces valeurs de dopage ont été fixées conformément à ce qui est communément reporté dans la littérature. Ces taux de dopage, exprimés en fraction molaire sont reportés dans le [Tableau II.3](#).

Tableau II.3 : Formulations des composés  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> dopés Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> élaborés par voie de coprécipitation

composés	Taux de dopage exprimés en fraction molaire
$\beta$ -NaBi <sub>1-x</sub> F <sub>4</sub> : x (Eu <sup>3+</sup> )	x = 1 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % et 50 %
$\beta$ -NaBi <sub>1-x</sub> F <sub>4</sub> : x (Tb <sup>3+</sup> )	x = 1 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 % et 50 %
$\beta$ -NaBi <sub>1-x-y</sub> F <sub>4</sub> : xEr <sup>3+</sup> /yYb <sup>3+</sup>	x=2 % et y=18 %

## 2.1 Caractérisations structurales

Les matériaux synthétisés sous forme de poudre par voie de coprécipitation ont été caractérisés par différentes techniques. Ces caractérisations sont destinées à analyser le processus de cristallisation ainsi que les propriétés structurales des composés synthétisés. Tous les appareillages utilisés ainsi que les techniques instrumentales sont décrits en [Annexe 3](#).

### 2.1.1 Diffraction des rayons X-DRX

Les différents matériaux pulvérulents que nous avons synthétisés ont été analysés dans un premier temps par diffraction des rayons X (DRX) afin de vérifier leur pureté.

Nous remarquons, sur la [Figure II.5 \(a\)](#), que la phase  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> est bien cristallisée, mais avec l'apparition de pics supplémentaires appartenant à ceux de l'oxyde de bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Afin d'éliminer ces pics parasites, nous avons agi sur les paramètres de la réaction dans le but d'optimiser les conditions de synthèses.

Nous avons commencé par la modification de la quantité de sodium. Pour cela, nous avons introduit trois équivalents de sodium à la place de deux, initialement. Les échantillons obtenus sont alors analysés par DRX. Nous remarquons sur la [Figure II.5](#)

(b), qu'il n'y a pas de changement notable sur la cristallisation pure de  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>. Nous concluons donc qu'il n'y a pas d'influence de la quantité de sodium sur les pics parasites de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nous nous sommes alors intéressés à l'influence des fluors en introduisant six équivalents de ces derniers à la place de quatre dans les synthèses précédentes. Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure II.5 (c) dans laquelle nous avons, finalement, obtenu la forme hexagonale pure  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>.

Comme la quantité de sodium n'influence pas la composition du matériau final, nous avons alors décidé de remettre uniquement deux équivalents de ce dernier. Les résultats obtenus avec cette nouvelle stœchiométrie sont donnés sur la Figure II.5 (d). La phase hexagonale  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> est nettement observée avec une bonne cristallisation.

Rappelons que les structures cristallographiques ont été décrites au chapitre 1. Nous avons vu que  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> cristallise dans le groupe d'espace P-3 en accord avec la base de données (JCPDS Card No. 410796) qui a été prise comme référence.

Nous avons, par la suite, utilisé le protocole décrit dans la première partie, afin de réaliser des synthèses de  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> avec les différents taux de dopages indiqués précédemment pour les ions Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup>, ainsi que lors des codopages avec Yb<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup>. Les différents diffractogrammes de RX enregistrés sont regroupés dans les Figures II.6, II.7 et II.8 selon le type de dopage.

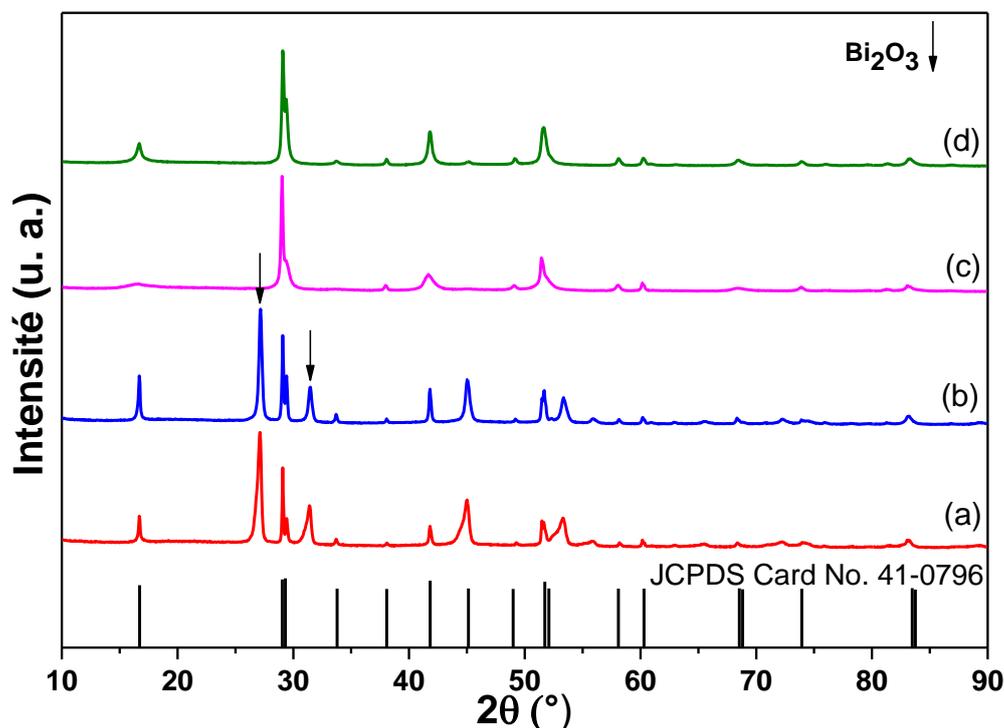


Figure II.5 : Diffractogrammes de RX des échantillons préparés, comparés aux pics standards de  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> (JCPDS Card No. 41-0796) avec différents rapports molaires entre les différents précurseurs Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O/ NaNO<sub>3</sub>/ NH<sub>4</sub>F (a) 1/2/4 (b) 1/3/4 (c) 1/3/6 (d) 1/2/6

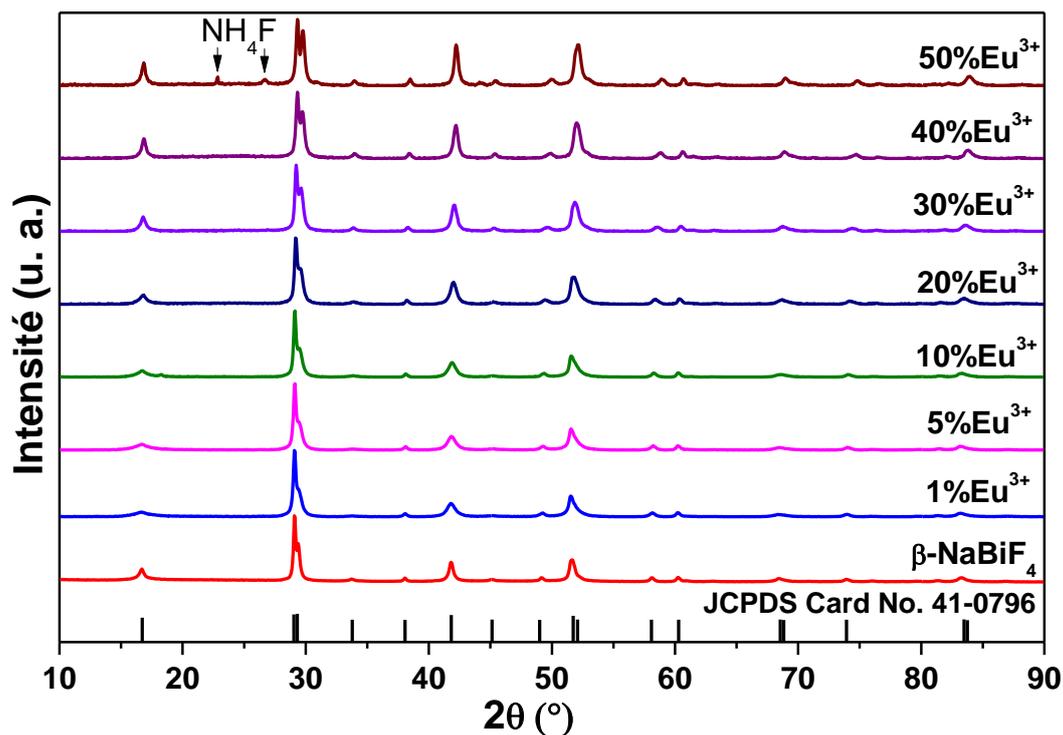


Figure II.6 : Diffractogrammes de RX des phases  $\beta$ - $\text{NaBiF}_4$  dopées avec des ions  $\text{Eu}^{3+}$  à différentes concentrations (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50)%

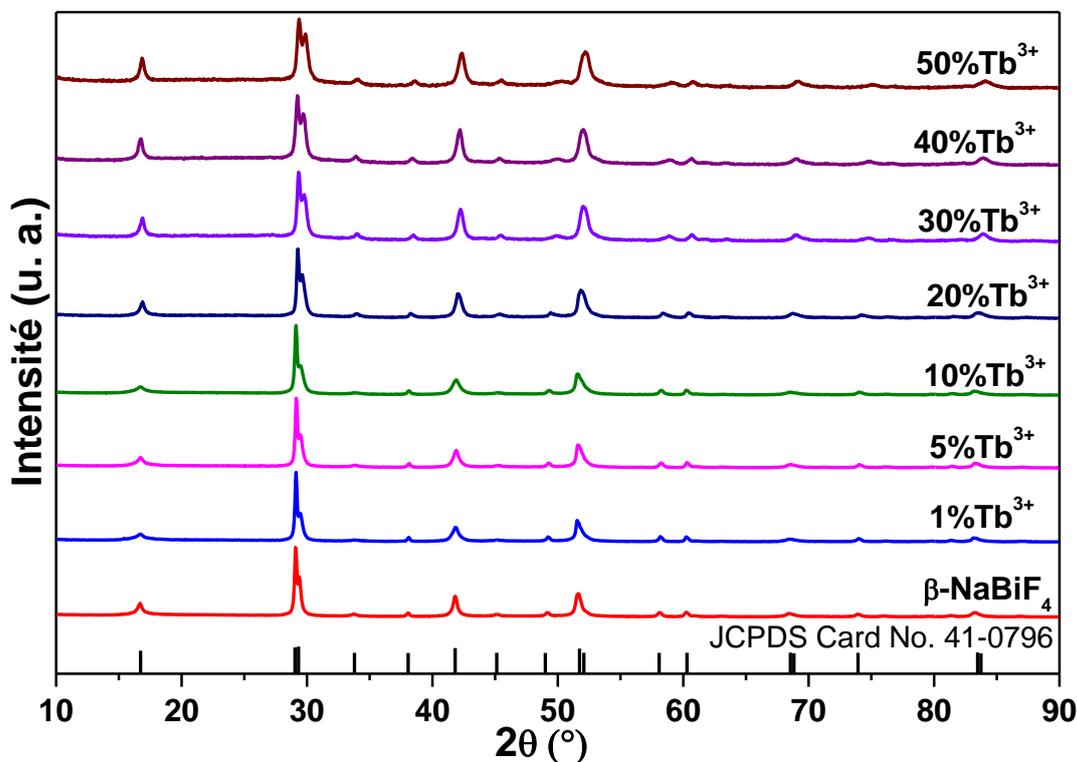


Figure II.7 : Diffractogrammes de RX des phases  $\beta$ - $\text{NaBiF}_4$  dopées avec des ions  $\text{Tb}^{3+}$  à différentes concentrations (1, 5, 10, 20, 30, 40, 50)%

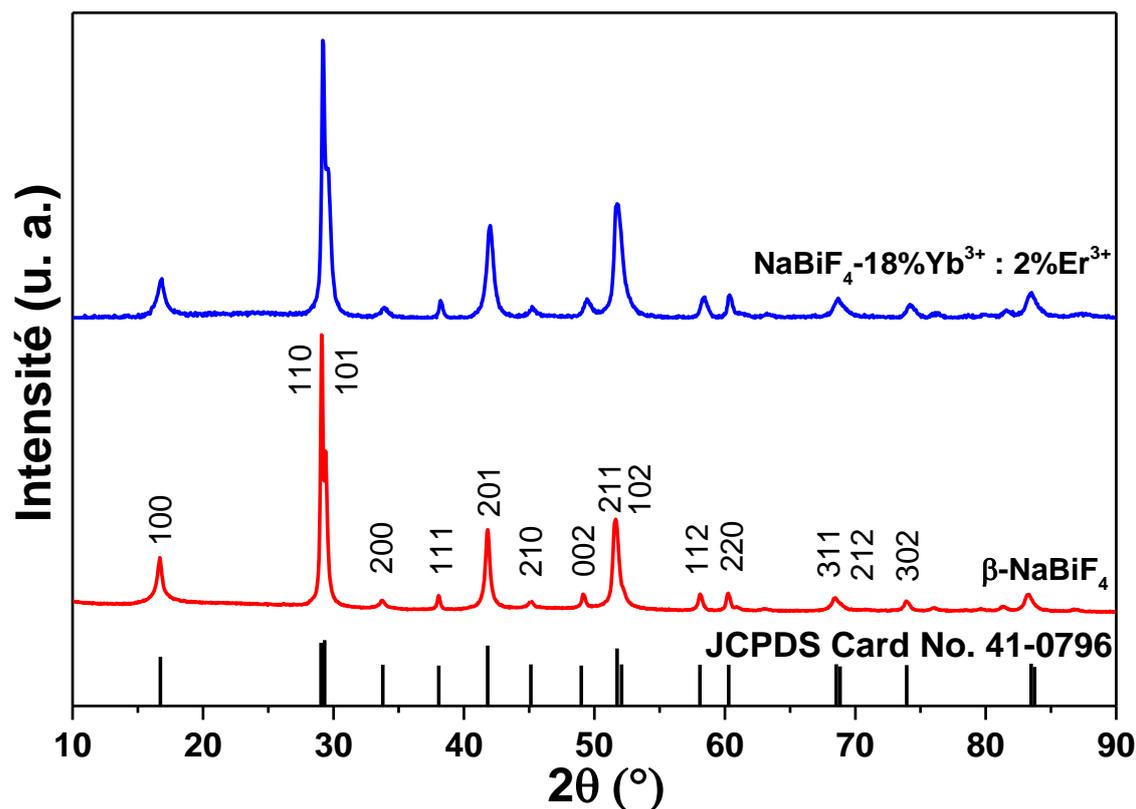


Figure II.8 : Diffractogramme de RX de  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> codopé avec des ions Yb<sup>3+</sup> et Er<sup>3+</sup> (18%/2%) et comparé à celui de  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> non dopé

La Figure II.6 montre les diffractogrammes de  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> obtenus pour différentes valeurs du taux de dopage en ions Eu<sup>3+</sup>. On remarque que lorsque le taux de dopage en ions Eu<sup>3+</sup> passe de 1 à 40% les phases  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> sont bien cristallisées et leurs diffractogrammes coïncident avec celui de la base de données (JCPDS Card No. 410796). Les enregistrements révèlent la présence de la phase NH<sub>4</sub>F pour un taux de dopage de 50% Eu<sup>3+</sup> dans le domaine angulaire  $2\Theta=23-27^\circ$ . Cette présence est certainement due à une réaction incomplète et indique donc la limite du taux de substitution possible avec les ions Eu<sup>3+</sup>.

On remarque également sur ces diffractogrammes une phase pure et cristallisée de  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>, (JCPDS Card No. 410796), avec toutefois un petit décalage des pics de diffraction lorsque le taux de dopage augmente en accord avec une substitution partielle des atomes de Bi par les atomes de terres rares.

Sur la Figure II.7 nous représentons les diffractogrammes de  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> obtenus pour différentes valeurs du taux de dopage en ions Tb<sup>3+</sup>. Nous constatons que les structures sont cristallisées et les pics de diffractions coïncident avec ceux de la base de données (JCPDS Card No. 410796). On n'observe cependant pas la présence de la phase NH<sub>4</sub>F.

La Figure II.8 montre également des structures cristallisées pour un codopage 18% Yb<sup>3+</sup>/2% Er<sup>3+</sup> en accord avec la base de données (JCPDS Card No. 410796).

On peut donc conclure que le dopage a bien eu lieu et que les ions de terbium et d'euporium sont localisés dans les sites du bismuth.

### ➤ Taille des cristallites de $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>

L'équation de Scherrer, en diffraction des rayons X, est une relation qui relie la taille des cristallites à l'élargissement d'un pic dans un diagramme de diffraction.

Les tailles de cristallites du composé  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> non dopé peuvent donc être calculées en utilisant l'équation de Scherrer [3] :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

où K = est le facteur de forme dont la valeur est 0,89,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $\theta$  est l'angle de diffraction de Bragg et  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic XRD en radians.

La taille moyenne des cristallites, obtenue à partir des pics de diffraction (211), est de **17,5 nm**.

### 2.1.2 Loi de Vegard

La loi de Vegard est une relation empirique utilisée en chimie du solide et en métallurgie. Elle énonce que dans une solution solide, il existe une relation linéaire entre les paramètres de la maille et le taux de dopage [1].

La relation de Bragg s'écrit :

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

$\theta$  est l'angle de Bragg,  $\lambda$  est la longueur d'onde des RX incidents

A partir de cette relation, on déduit les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  correspondantes. Comme les rayons ioniques des ions dopés ( $r_{\text{Eu}^{3+}} = 1,09 \text{ \AA}$  en coordinance six) sont inférieurs à ceux de l'atome de Bismuth ( $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1,13 \text{ \AA}$  en coordinance six), alors la courbe donnant les paramètres de mailles en fonction du taux de dopages est une droite affine de pente décroissante.

Pour une structure hexagonale, on a :

$$a = b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$$

La relation suivante donne l'expression des distances réticulaires  $d_{hkl}$  en fonction des paramètres de mailles :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

On peut donc, facilement déduire les paramètres de maille (a et c).

La [Figure II.9](#) montre la variation du volume de la maille élémentaire en fonction du pourcentage de dopage en ions Eu<sup>3+</sup>. On constate que la courbe est une droite décroissante ce qui implique que la loi de Vegard est vérifiée.

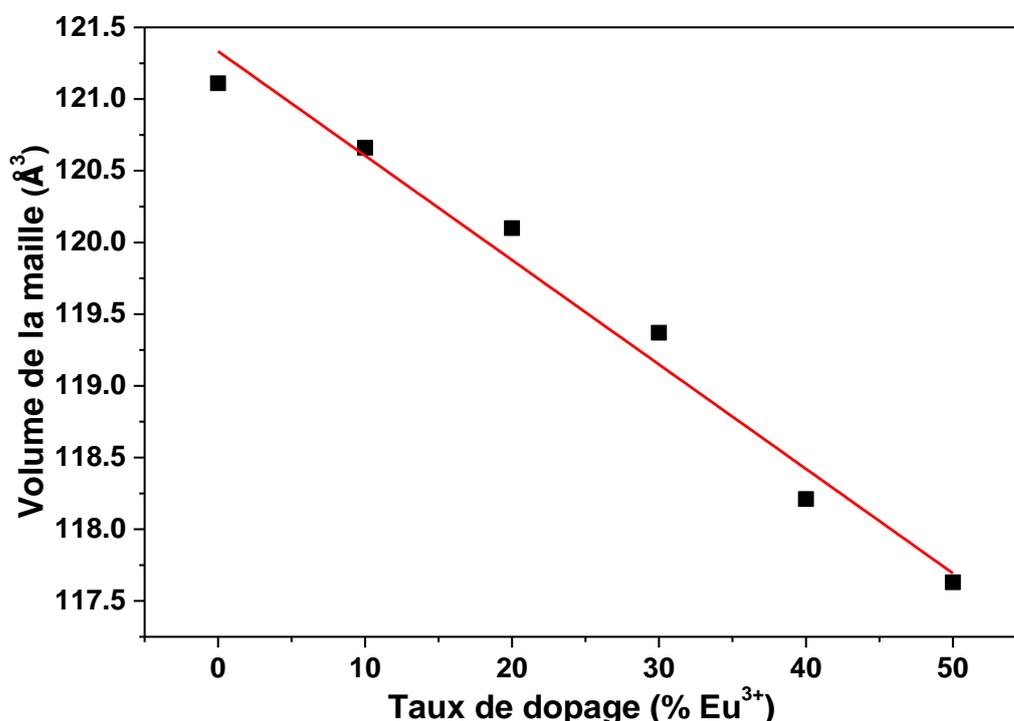


Figure II.9 : Loi de Vegard des nanoparticules de type  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> dopées Eu<sup>3+</sup>

### 2.1.3 Spectroscopie IR-ATR

La présence de l'éthylène glycol résiduel en surface des nanoparticules  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> dopées avec les ions Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge. Cette étude a été menée sur une gamme spectrale comprise entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup>. Une simple comparaison, sur la [Figure II.10](#), du spectre FTIR de l'éthylène glycol liquide avec ceux des poudres synthétisées nous a permis de révéler la présence des groupements caractéristiques de ces molécules en surfaces des nanoparticules  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>. En effet, sur ces spectres, les positions, la forme et les intensités des bandes d'absorption montrent bien la présence des liaisons (OH, CH<sub>2</sub>, CCO, CC) de l'éthylène glycol (EG) sur la surface des poudres. Le [Tableau II.4](#), résume les classes des symétries de vibrations de l'éthylène glycol en fonction des fréquences correspondantes [4,5].

La bande d'absorption des groupements hydroxyles est située à 3244 cm<sup>-1</sup>, alors que celle attribuée au mode de flexion (déformation angulaire) des molécules d'eau est située à 1642 cm<sup>-1</sup>. Les liaisons (Na-F, Bi-F) se trouvent dans l'intervalle 0-400 cm<sup>-1</sup>. Il n'est donc pas possible de les exploiter à cause de la limite expérimentale due à l'appareillage.

Tableau II.4 : Classes des symétries de vibration de l'éthylène glycol en fonction des fréquences

Vibrations	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )
OH stretching s	3330
CH stretching s	[2937-2878]
CH <sub>2</sub> scissoring	1450
OH bending and CH <sub>2</sub> wagging m	[1410-1315]
CH <sub>2</sub> twisting w	[1200-1254]
CO stretching vs	1094
CC stretching vs	1046
CH <sub>2</sub> rocking s	[887-866]
OH torsion vs	650

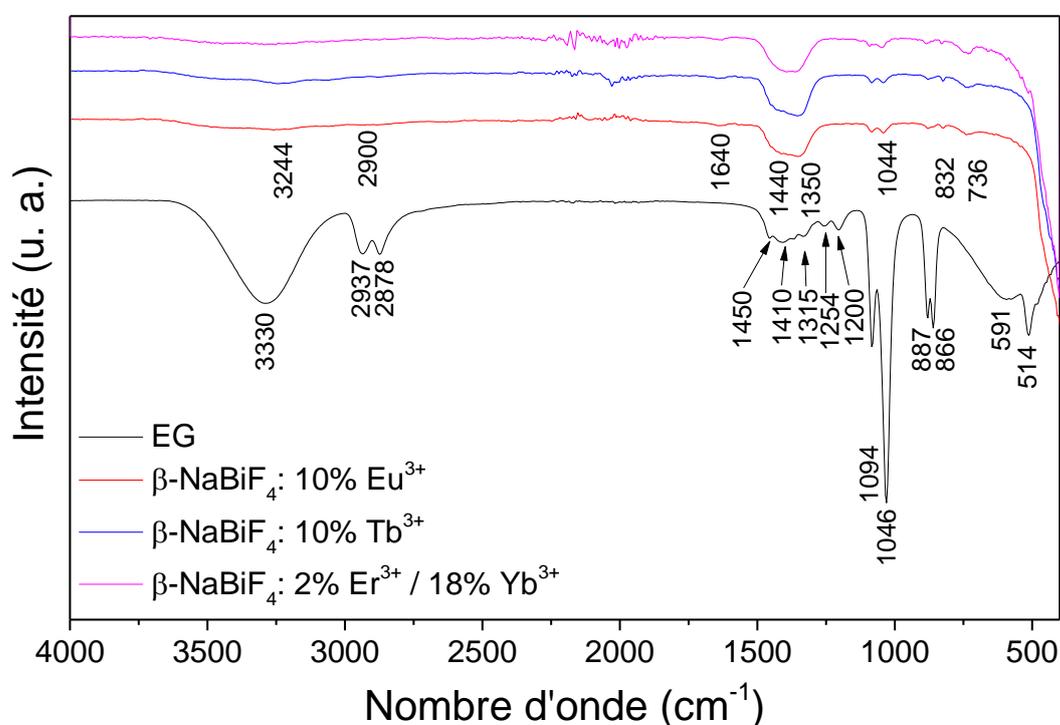


Figure II.10 : Spectres Infrarouge de la poudre  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>, superposées à celle de l'éthylène glycol

## 2.2 Caractérisations morphologiques

### 2.2.1 Microscopie électronique à balayage

Une étude de morphologie a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) après une métallisation avec de l'or. Nous constatons, sur la [Figure II.11](#), que les grains ont une structure sphérique avec des dimensions de l'ordre du micron. Les résultats du MEB nous donnent une idée sur la structure des grains. Par contre, nous perdons la précision sur les tailles de ces grains.

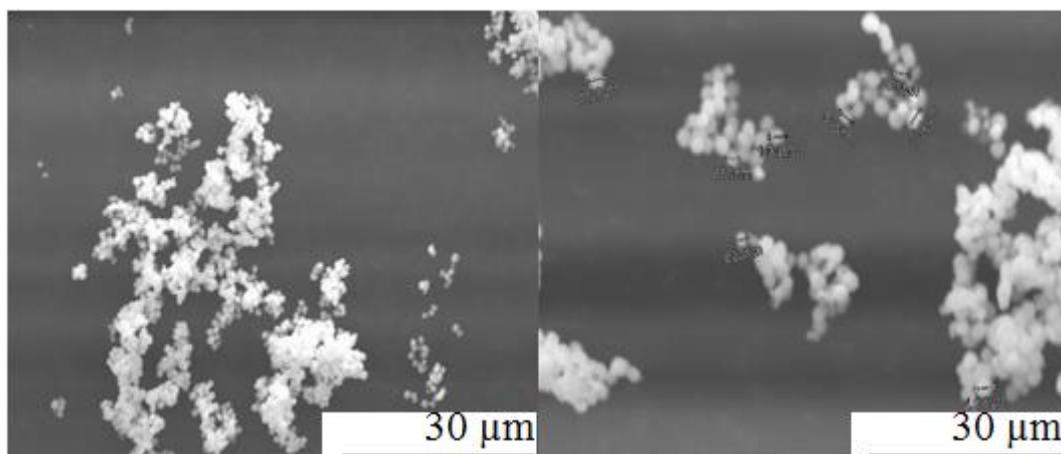


Figure II.11 : Images MEB de nanostructures  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>

### 2.2.2 Microscopie électronique à transmission-MET

Nous avons enregistré les clichés en microscopie électronique à transmission (MET) pour les échantillons non dopés  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>.

La Figure II.12 montre les images obtenues par MET. Ces dernières mettent en évidence l'obtention de particules de formes sphériques. La morphologie obtenue est homogène. La taille moyenne, issue de l'histogramme ci-dessous est d'environ 637 nm.

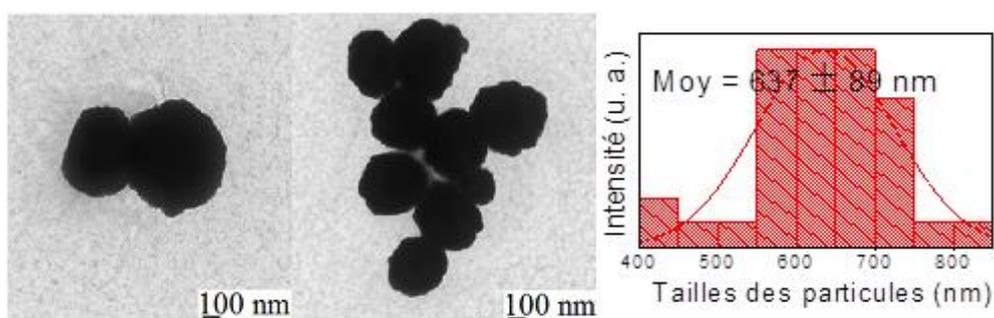


Figure II.12 : Images MET de nanoparticules  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> et histogramme de la distribution de tailles

## 3 Préparation de nanoparticules de $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>

Par la même méthode originale que Lei *et al.* [1] décrite sur la Figure II.2 pour  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>, nous avons synthétisé des matrices de type  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> en gardant les mêmes quantités stœchiométriques optimisées que celles pour la préparation de  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>. Pour cela nous avons pris 1 mmol (1eq) de Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O et 2 mmol (2eq) de NaNO<sub>3</sub> que nous avons mélangé dans 10 ml d'une solution d'éthylène glycol. Nous avons ensuite pris une quantité de 6 mmol (6eq) de NH<sub>4</sub>F dans 25 ml d'éthylène glycol que nous avons ajouté à la solution précédente sous agitation vigoureuse (Figure II.1).

Les mélanges résultants ont été ensuite agités avec des durées et températures différentes. Les produits finaux ont été collectés par centrifugation, puis lavés plusieurs fois avec de l'éthanol anhydre et enfin, séchés à l'étuve à une température de 80°C. La matrice obtenue est de forme cubique  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>, et non pas hexagonale comme pour  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>.

### ➤ Effet du temps d'agitation

Dans une première étape, nous avons effectué des synthèses à une température ambiante tout en faisant varier le temps de réaction de 30 min jusqu'à 72 heures.

### ➤ Effet de la température

Pour cette étude, nous avons fixé le temps de réaction à 60 min, alors que la température, quant à elle, varie de 30°C à 150°C.

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

### ➤ $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopés avec des ions : Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> et Ce<sup>3+</sup>

La matrice  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> a été dopée avec différents ions de terres rares (Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> et Ce<sup>3+</sup>) avec des systèmes monodopés, codopés et tridopés. Ces taux de dopage, exprimés en fraction molaire, sont reportés dans le [Tableau II.5](#).

*Tableau II.5 : Formulations des composés  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopés Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> et élaborés par voie de coprécipitation*

Composés avec la matrice $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub>	Taux de dopage exprimés en fraction molaire
$\alpha$ -NaY <sub>1-x</sub> F <sub>4</sub> : x (Eu <sup>3+</sup> )	x = 1 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %
$\alpha$ -NaY <sub>1-x</sub> F <sub>4</sub> : x (Tb <sup>3+</sup> )	x = 1 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %
$\alpha$ -NaY <sub>1-x</sub> F <sub>4</sub> : x (Pr <sup>3+</sup> )	x = 0,1 %, 0,5 %, 1 %, 2 % et 5 %
$\alpha$ -NaY <sub>1-x-y</sub> F <sub>4</sub> : x (Eu <sup>3+</sup> ), y (Yb <sup>3+</sup> )	x= 10 %, y= 20 %
$\alpha$ -NaY <sub>1-x-y</sub> F <sub>4</sub> : x (Tb <sup>3+</sup> ), y (Yb <sup>3+</sup> )	x= 10 %, y= 20 %
$\alpha$ -NaY <sub>1-x-y</sub> F <sub>4</sub> : x (Pr <sup>3+</sup> ), y (Yb <sup>3+</sup> )	x= 1 %, y= 20 %
$\alpha$ -NaY <sub>1-x-y-z</sub> F <sub>4</sub> : x Ce <sup>3+</sup> , y Eu <sup>3+</sup> , z Yb <sup>3+</sup>	x= (0,5 ; 1 ; 2) %, y=10 %, z= 20 %
$\alpha$ -NaY <sub>1-x-y-z</sub> F <sub>4</sub> : x Ce <sup>3+</sup> , y Tb <sup>3+</sup> , z Yb <sup>3+</sup>	x= (0,5 ; 1 ; 2) %, y= 10 %, z= 20 %
$\alpha$ -NaY <sub>1-x-y-z</sub> F <sub>4</sub> : x Ce <sup>3+</sup> , y Pr <sup>3+</sup> , z Yb <sup>3+</sup>	x= (0,5 ; 1 ; 2) %, y= 1 %, z= 20 %

### 3.1 Caractérisations structurales

#### 3.1.1 Diffraction des rayons X-DRX

La Figure II.13, présente les diffractogrammes de nanoparticules  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> monodopées avec des ions Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> ou Pr<sup>3+</sup>, et codopées Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> et Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. Des échantillons sont préparés pour différents temps de réaction de 30 min, 60 min, 1 heure, 4 heures et 72 heures à la température ambiante. D'autres sont préparées à différentes températures de réaction (30, 60, 100, 150°C) avec un temps de réaction de 1 heure.

La Figure II.13 (a) représente les diffractogrammes des fluorures  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> préparés à différents temps de réaction (30 min, 60 min, 1 heure, 4 heures et 72 heures) à la température ambiante. La Figure II.13 (b) rassemble les diffractogrammes des nanoparticules  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> synthétisées à différentes températures (30, 60, 100, 150°C) pour un temps de réaction de 1 heure.

Les résultats indiquent qu'à la température ambiante, le temps de réaction a une influence sur la cristallinité des phases car, lorsque le temps de réaction est de 30 min (Figure II.13 (a)), des pics de diffraction larges impliquent que la phase n'est pas bien cristallisée et reste un peu amorphe. La phase commence à cristalliser à partir d'une durée de réaction de 1 heure jusqu'à 72 heures. L'étude en fonction de la température (Figure II.13 (b)), montre qu'un début de cristallisation est observé pour les échantillons obtenus entre 60°C et 150°C pendant 1 heure de temps de réaction.

La Figure II.13 (c) présente les profils de diffraction de RX de nanoparticules de  $\alpha$ -NaY(1-x)F<sub>4</sub> activées par des ions de Pr<sup>3+</sup> (x = 0,001 ; 0,005 ; 0,01 ; 0,05), chauffées à 60°C. Les diffractogrammes de RX des échantillons de  $\alpha$ -NaY(1-x)F<sub>4</sub> où x correspond à la fraction molaire en ions Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup>, (x = 0,01 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3) chauffés à 60°C sont illustrés dans les Figures II.13 (d) et (e) respectivement. La Figure II.13 (f) rassemble les profils de diffraction des matrices  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> codopées par des ions 10% Eu<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> ; (0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 5)% Pr<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> et 10% Tb<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup>.

Enfin, la Figure II.14 présente les diffractogrammes des échantillons  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> tridopées avec (a) : (0,5 ; 1 ; 2)% Ce<sup>3+</sup>/10% Eu<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> à 60°C-1h, (b) : (0,5 ; 1 ; 2)% Ce<sup>3+</sup>/10% Tb<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> 60°C-1h et (c) : (0,5 ; 1 ; 2)% Ce<sup>3+</sup>/1% Pr<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> 60°C-1h.

Notons que les paramètres 60°C-1 heure ont été retenus pour préparer les matrices  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopées, codopées et tridopées par le même protocole de synthèse décrit au-dessus pour les échantillons non dopés.

Les spectres DRX indiquent une cristallisation relativement bonne des échantillons et tous les pics de diffraction sont bien indexés en nous basant sur la fiche standard de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>, *space group Fm3m*, (JCPDS Card No. 01-077-2042).

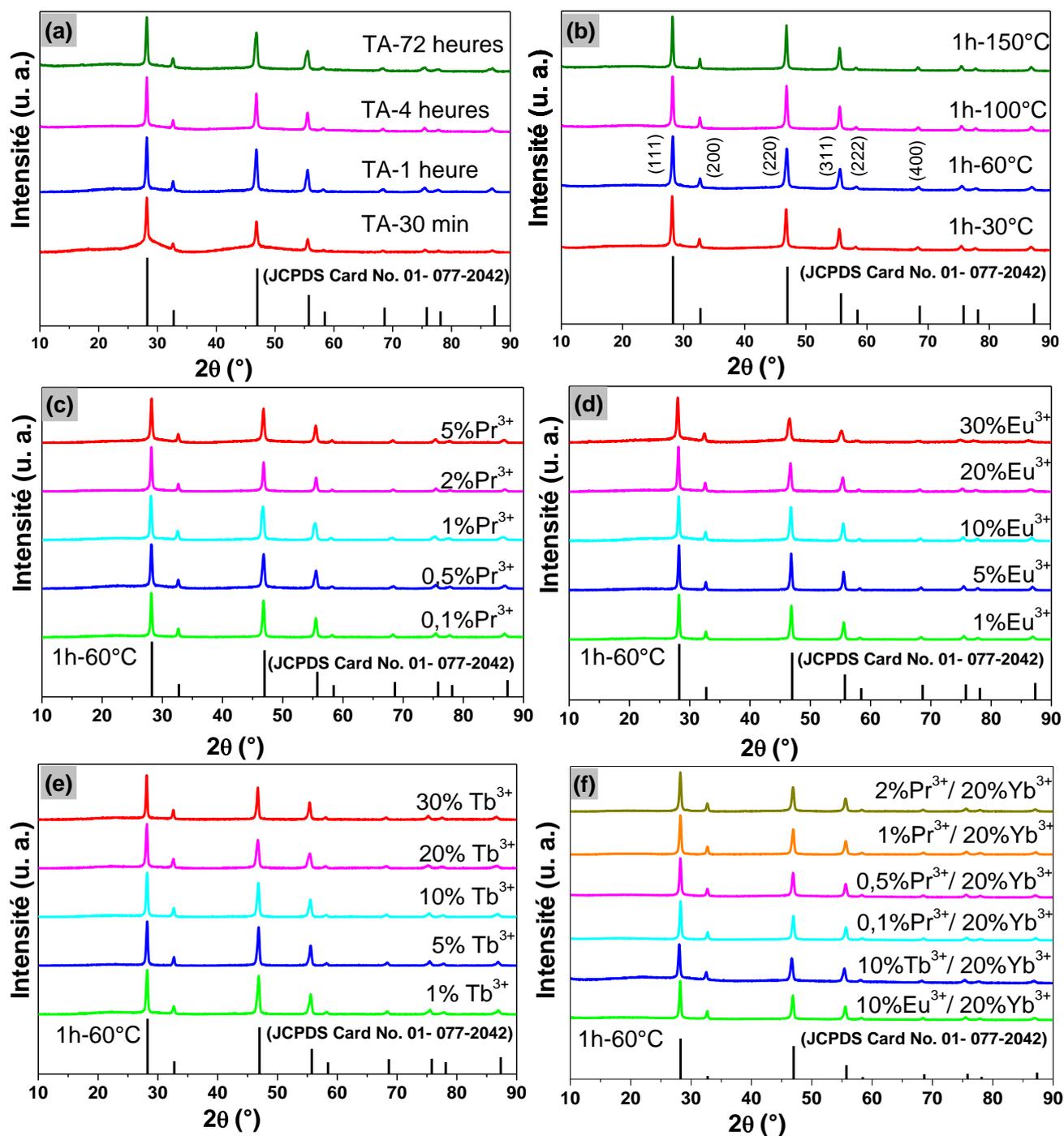


Figure II.13 : DRX des nanoparticules  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> (a) synthétisées à la température ambiante à différents temps de réaction, (b) chauffées à 60°C, 100°C et 150°C pendant 1 heure, (c) activées par des ions Pr<sup>3+</sup> à 60°C-1h, (d) activées par des ions Eu<sup>3+</sup> à 60°C-1h, (e) activées par des ions Tb<sup>3+</sup> à 60°C-1h, (f) dopées 10% Eu<sup>3+</sup>, (0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 5)% Pr<sup>3+</sup>, 10% Tb<sup>3+</sup> et codopées 20% Yb<sup>3+</sup> à 60°C-1h

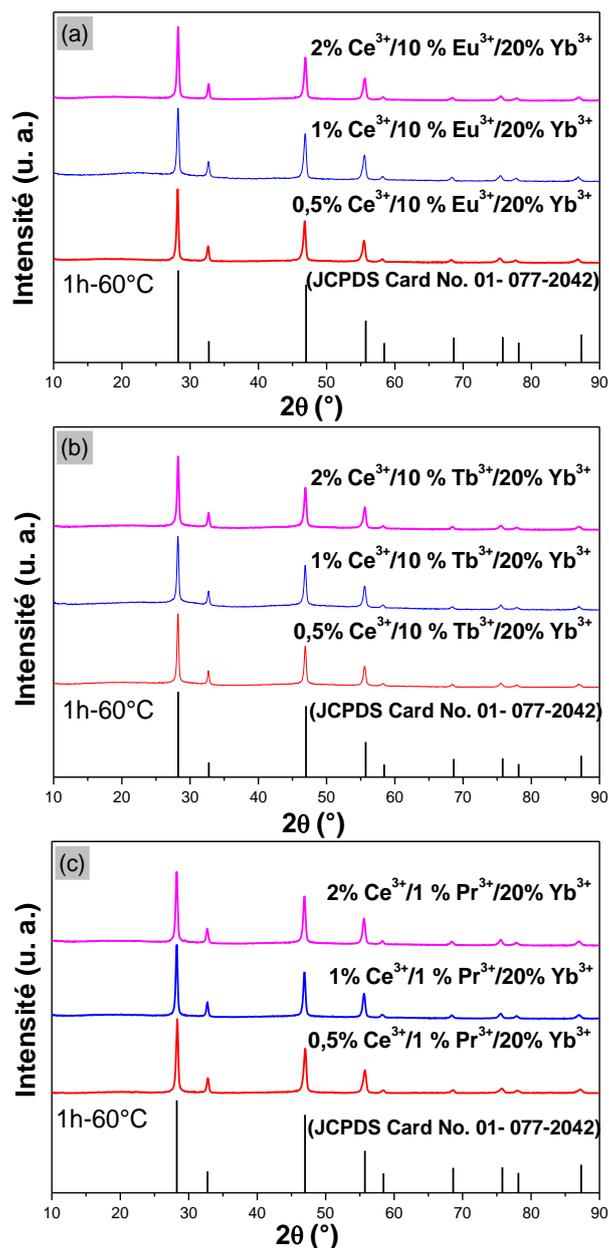


Figure II.14 : DRX des nanoparticules  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : (a) (0,5 ; 1 ; 2)% Ce<sup>3+</sup>/10% Eu<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> à 60°C-1h, (b) (0,5 ; 1 ; 2)% Ce<sup>3+</sup>/10% Tb<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> 60°C-1h, (c) (0,5 ; 1 ; 2)% Ce<sup>3+</sup>/1% Pr<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> 60°C-1h

### ➤ Taille de cristallites de $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>

Les tailles des cristallites de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> ont été calculées en utilisant l'équation de Scherrer [3]. La taille moyenne des cristallites déterminée à partir des pics de diffraction du plan (111) est de 44,6 nm pour les nanostructures synthétisées à 1h et 60°C. Ce résultat est proche de celui obtenu à partir des images MET.

Conditions	1h-60°C	1h-100°C	1h-150°C	TA-1h	TA-4h	TA-72h
D (nm)	44,6	32,8	40,4	37,5	35	40,4

La distance inter réticulaire  $d_{hkl}$  entre deux plans cristallographiques successifs peut être exprimée sous la forme :  $a = b = c$  ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Les paramètres de maille obtenus ont été déterminés pour chaque composé et après chaque étape de synthèse à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus. Les résultats obtenus ont été regroupés dans les [Tableaux II.6, II.7 et II.8](#).

Tableau II.6 : Affinements des paramètres de maille des matrices  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> et  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>: (1, 5, 10, 20, 30) % Eu<sup>3+</sup>

Composés (%)	a(Å)=b(Å)=c(Å)	Volume (10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> )
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub>	5,4843(5)	164,96
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 1 Eu <sup>3+</sup>	5,4870(8)	165,20
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 5 Eu <sup>3+</sup>	5,4896(7)	165,43
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 10 Eu <sup>3+</sup>	5,4942(5)	165,85
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 20 Eu <sup>3+</sup>	5,5045(9)	166,79
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 30 Eu <sup>3+</sup>	5,511(1)	167,42

Tableau II.7 : Affinements des paramètres de maille des matrices  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> et  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>: (0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 5)% Pr<sup>3+</sup>

Composés (%)	a(Å)=b(Å)=c(Å)	Volume (10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> )
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub>	5,4896(5)	164,96
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 0,1 Pr <sup>3+</sup>	5,4881(6)	165,30
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 0,5 Pr <sup>3+</sup>	5,489(1)	165,38
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 1 Pr <sup>3+</sup>	5,4993(2)	166,32
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 2 Pr <sup>3+</sup>	5,515(1)	167,74
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 5 Pr <sup>3+</sup>	5,5392(5)	169,96

Tableau II.8 : Affinements des paramètres de maille des matrices  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> et  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>: (1, 5, 10, 20, 30)% Tb<sup>3+</sup>

Composés (%)	a(Å)=b(Å)=c(Å)	Volume (10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> )
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub>	5,4896(5)	164,96
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 1 Tb <sup>3+</sup>	5,485(1)	165,00
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 5 Tb <sup>3+</sup>	5,486(1)	165,08
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 10 Tb <sup>3+</sup>	5,488(1)	165,27
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 20 Tb <sup>3+</sup>	5,497(1)	166,08
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 30 Tb <sup>3+</sup>	5,501(1)	166,45

Dans le but de confirmer l'évolution du volume de la maille en fonction du taux de dopage, la loi de VEGARD a été tracée pour le cas de Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> et Pr<sup>3+</sup> et reportée sur les [Figures II.15, II.16, II.17](#) respectivement. Nous obtenons une droite croissante,

Chapitre II : Synthèses et caractérisations de matrices de types  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> et NaBiF<sub>4</sub> dopées aux ions de terres rares-TR<sup>3+</sup> [TR<sup>3+</sup>=Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>]

car les rayons ioniques des différents dopants ( $r_{\text{Eu}^{3+}}=1,21 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Tb}^{3+}}=1,18 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Pr}^{3+}}=1,28 \text{ \AA}$  en coordinance huit) sont supérieurs à celui de Y<sup>3+</sup> ( $r_{\text{Y}^{3+}}=1,155 \text{ \AA}$  en coordinance huit).

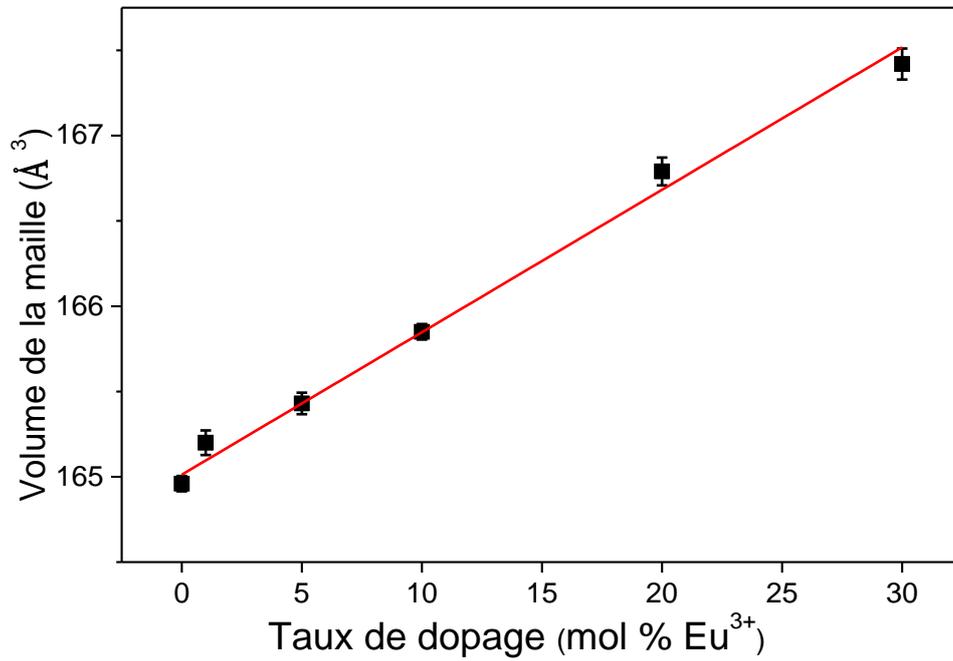


Figure II.15 : Loi de Vegard des nanoparticules de type  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopées Eu<sup>3+</sup>

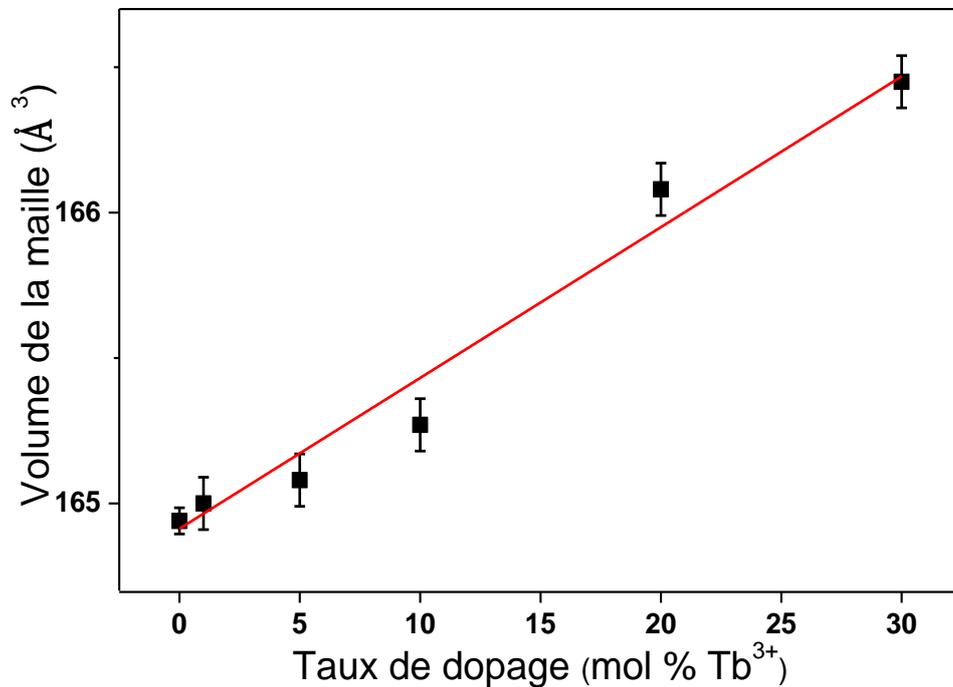


Figure II.16 : Loi de Vegard des nanoparticules de type  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopées Tb<sup>3+</sup>

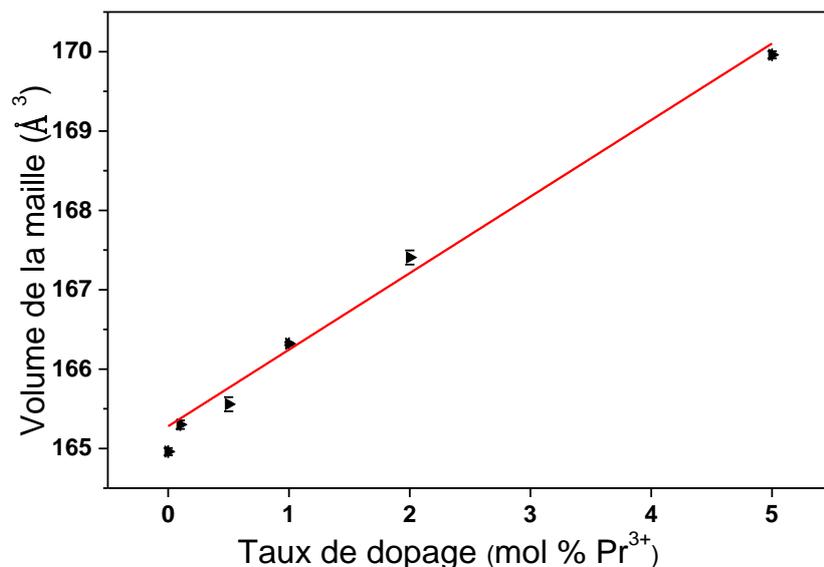


Figure II.17 : Loi de Vegard des nanoparticules de type  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopées Pr<sup>3+</sup>

### 3.1.2 Spectroscopie IR-ATR

La Figure II.18, présente les spectres infrarouges ATR, dans la plage 400-4000 cm<sup>-1</sup>, pour des matériaux  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopés avec différents ions terres rares avec les stœchiométries suivantes : NaY<sub>0,99</sub>F<sub>4</sub> : 0,01 Pr<sup>3+</sup>, NaY<sub>0,90</sub>F<sub>4</sub> : 0,1 Eu<sup>3+</sup> et NaY<sub>0,90</sub>F<sub>4</sub> : 0,1 Tb<sup>3+</sup>. Ces échantillons ont été élaborés à la température de 60°C pendant 1h.

L'interprétation des spectres a été faite sur la base des bandes vibrationnelles caractéristiques de l'EG [4,5]. D'après le Tableau II.4, les bandes de vibrations CH, OH, CC et CO de EG sont situées dans la plage 500-4000 cm<sup>-1</sup>. Cela prouve donc la présence de l'EG dont certaines molécules restent liées à la surface de ces matériaux dopés. Les pics correspondant à l'éthylène glycol ou à l'eau adsorbés apparaissent pour le mode d'élongation à 1640 cm<sup>-1</sup> et pour la déformation à environ 3244 cm<sup>-1</sup> [6].

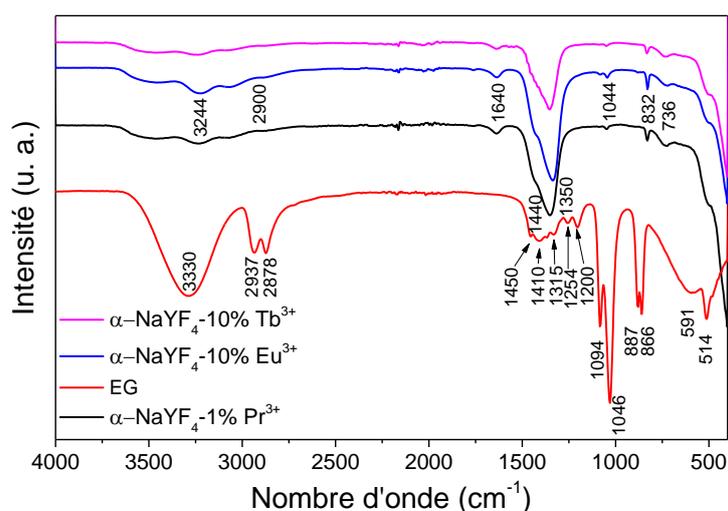


Figure II.18 : Spectres Infrarouges de EG, de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 0,1% Pr<sup>3+</sup>, de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 10% Eu<sup>3+</sup>, et de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 10% Tb<sup>3+</sup>

## 3.2 Caractérisations morphologiques

### 3.2.1 Microscopie électronique à transmission-MET

Les clichés de nanoparticules  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> obtenues à température ambiante et à différents temps de réaction sont illustrés sur la [Figure II.19](#). La morphologie globale observée est cubique. Nous pouvons également observer l'évolution de la forme des cubes et de leurs tailles en fonction du temps de réaction et de la température.

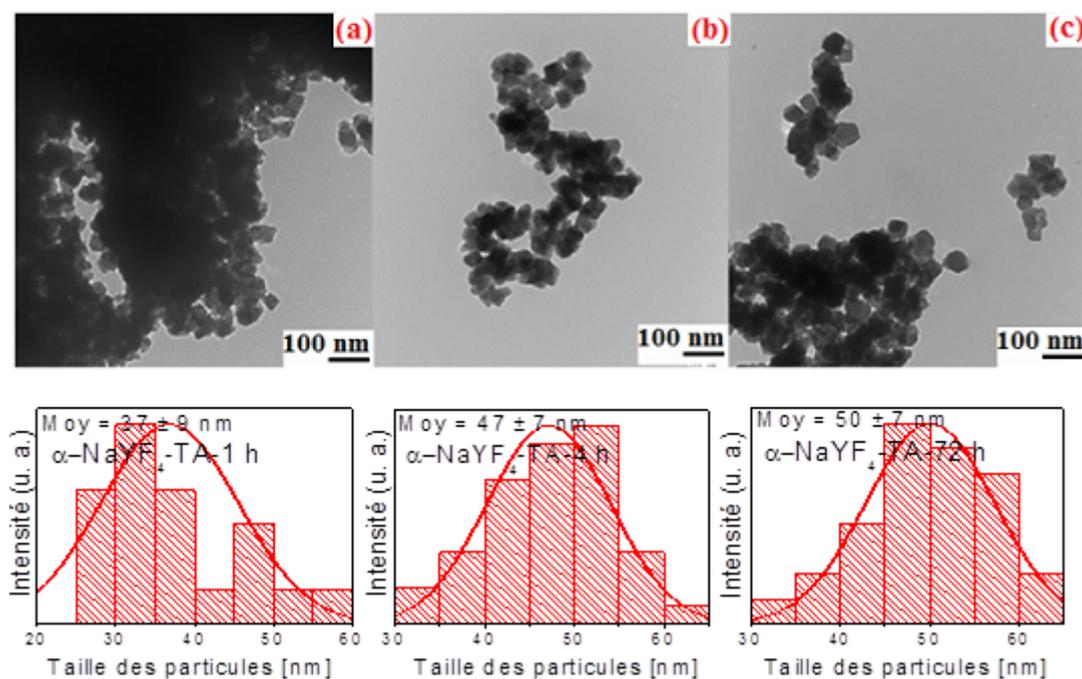


Figure II.19 : MET de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> à la température ambiante pour différents temps de réaction : (a) : 1h, (b) : 4h, (c) : 72h

Les tailles de ces particules primaires sont comprises entre 37 et 50 nm. Nous avons choisi la phase cristallographique de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> synthétisée à 60°C pendant 1 heure comme optimale pour effectuer des dopages. Cette hypothèse a été confirmée par la microscopie électronique à transmission (MET).

En effet, la [Figure II.20](#) montre les clichés MET de nanoparticules de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> obtenues avec une heure de temps de réaction et différentes températures. Des nanocubes homogènes de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> sont bien présents sur la photo de la [Figure II.20](#) (a) qui correspond à une température de 60°C pendant 1h. Ceci explique donc, notre choix de ces conditions expérimentales pour le dopage de nos nanoparticules  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>.

La [Figure II.21](#), montre les clichés MET de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> à différents taux de dopage : ((a) : 0,5 ;(b) : 1 ;(c) : 2)% Ce<sup>3+</sup>/10% Tb<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> à 60°C-1h, les nanocubes obtenus ont presque la même taille et la même morphologie en comparaison avec les phases non dopées présentées au-dessus ([Figure II.20](#)).

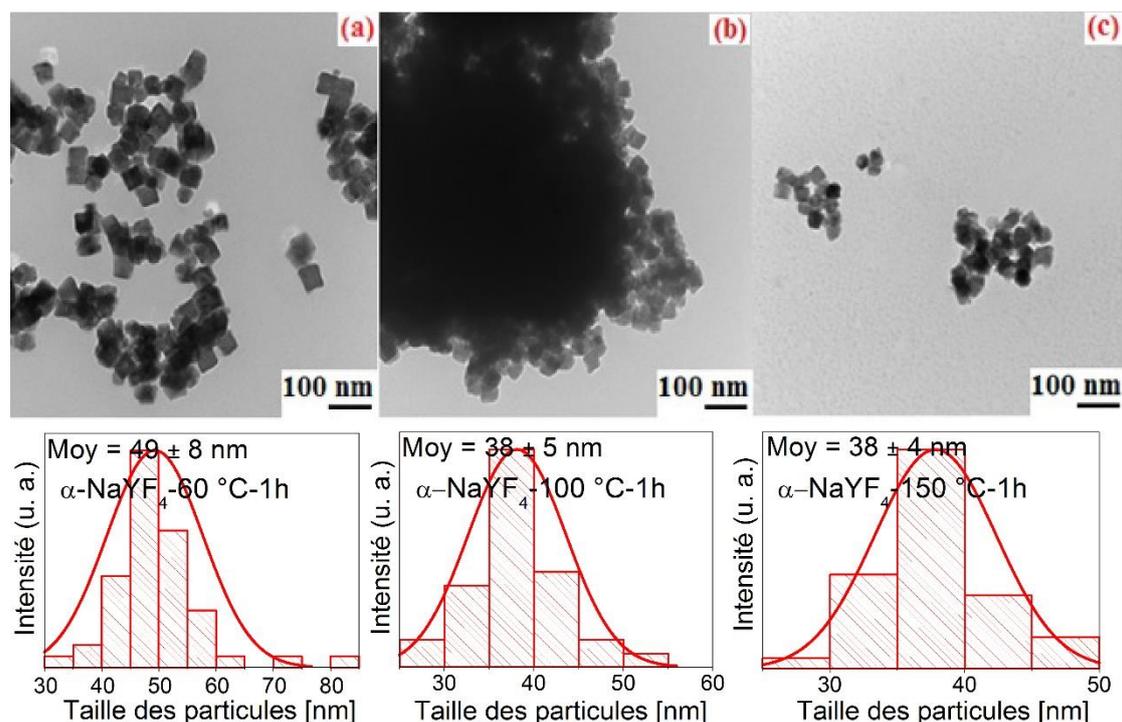


Figure II.20 : Clichés MET et histogramme de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> à différentes températures de réaction pendant 1 heure : (a) :1h-60°C, (b) :1h-100°C, (d) :1h-150°C

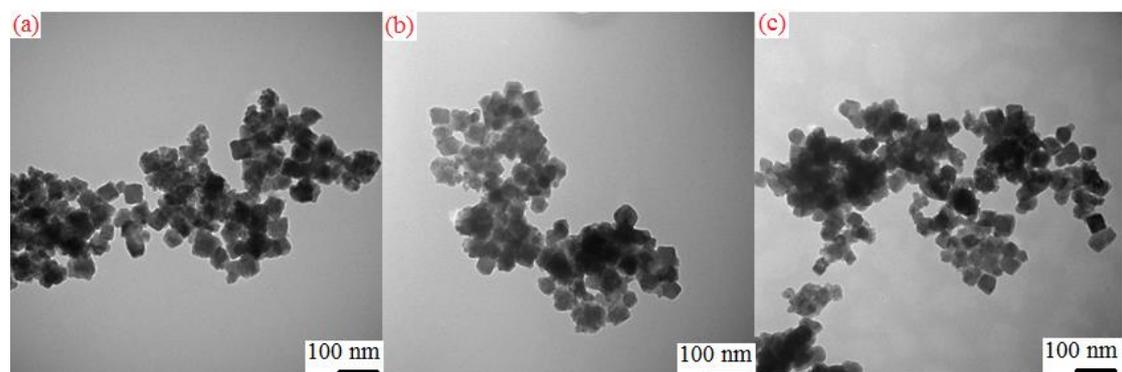


Figure II.21 : Clichés MET de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> à différents taux de dopage : ((a) :0,5 ;(b) :1 ;(c) : 2)% Ce<sup>3+</sup>/10% Tb<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> à 60°C-1h

## 4 Conclusion

Dans ce qui précède, nous avons montré que les matrices de type  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> et  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopées avec des ions de terres rares peuvent être préparées par la méthode de coprécipitation *via* des nitrates.

Les matrices ainsi préparées ont été caractérisées par diffraction des rayons X, pour des taux de dopage variant de 0 à 50% Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup> et de 2% Er<sup>3+</sup>/18% Yb<sup>3+</sup> pour la matrice  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub>. Pour le composé  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> des taux de dopage de 1 à 30% Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup> ainsi que (0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 5)% Pr<sup>3+</sup> monodopés, codopés avec Yb<sup>3+</sup> et tridopés avec le Ce<sup>3+</sup> ont été réalisés. Les diffractogrammes de RX indiquent une cristallisation relativement bonne des échantillons. L'analyse par spectroscopie

Chapitre II : Synthèses et caractérisations de matrices de types  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> et NaBiF<sub>4</sub> dopées aux ions de terres rares-TR<sup>3+</sup> [TR<sup>3+</sup>=Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>]

infrarouge de ces matériaux a permis de confirmer la présence de molécules d'EG en surface des différents échantillons de poudres.

L'évolution du volume de maille en fonction du taux de dopage pour les ions dopants (Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> et Pr<sup>3+</sup>) a été confirmée par la loi de Vegard pour les différents matériaux.

L'étude de la morphologie des poudres par microscopie électronique à transmission (MET) a révélé la formation de particules sphériques de taille moyenne de 637 nm pour le matériau  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> et cubiques pour  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> d'environ 50 nm d'arête moyenne.

Les prochains chapitres de ce mémoire seront consacrés aux études des propriétés optiques des différents échantillons de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopés avec les différents systèmes d'ions de TR.

## 5 Références

- [1] P. Lei, R. An, S. Yao, Q. Wang, L. Dong, X. Xu, K. Du, J. Feng, H. Zhang, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1700505.
- [2] J.F. Suyver, A. Aebischer, S. García-Revilla, P. Gerner, H.U. Güdel, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 125123.
- [3] S. P, *Nachr Ges Wiss Gottingen* (1918) 96–100.
- [4] P. Buckley, P.A. Giguère, *Can. J. Chem.* 45 (1967) 397–407.
- [5] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3. ed., repr. as paperback, Wiley, Chichester, 2010.
- [6] X. Jiang, Y. Wang, T. Herricks, Y. Xia, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 695.

Chapitre III : Propriétés optiques des fluorures de types  
 $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>, dopés aux ions de terres rares-TR<sup>3+</sup>= Eu<sup>3+</sup>,  
Tb<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>

## 1 Introduction

Comme déjà mentionné dans le chapitre 1, un des objectifs de ce travail de thèse est l'élaboration des luminophores susceptibles d'être utilisés dans le domaine du photovoltaïque, de l'éclairage ou du marquage anti-contrefaçon, lorsqu'ils sont activés par des ions de terres rares susceptibles d'être excités sous UV ou NIR, pour émettre dans le domaine du visible.

Dans ce troisième chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés optiques des différentes matrices synthétisées par coprécipitation et dont les caractérisations structurales et morphologiques ont été présentées dans la partie précédente.

Tout d'abord, afin de valider l'efficacité de ce procédé de synthèse pour l'élaboration de fluorures, notre choix s'est porté sur la matrice du type  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>. Ces dernières présentent des propriétés optiques intéressantes et bien connues lorsqu'elles sont activées par des ions de terres rares tels que Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> et codopées avec l'ion Yb<sup>3+</sup>, ce qui fait l'objet de ce chapitre. Pour mettre en évidence l'efficacité du transfert d'énergie entre les ions (Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) et Yb<sup>3+</sup>, l'étude des propriétés de luminescence dans le domaine du visible a été réalisée.

Par la suite, nous avons identifié les différents types d'interactions entre les ions terres rares incorporés dans nos matrices. Pour cela, nous avons enregistré les courbes de déclin de fluorescence à partir des états excités de ces ions de terres rares que nous avons ajustées par le modèle d'Inokuti-Hirayama qui permet de paramétrer les interactions entre ions à l'ordre dipolaire ou multipolaire électrique.

Enfin, nous nous sommes intéressés au calcul des paramètres de Judd-Ofelt, en utilisant les spectres d'émission obtenus pour l'ion Eu<sup>3+</sup>.

## 2 Luminescence de la matrice $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopée Eu<sup>3+</sup> et codopée Eu<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>

La matrice NaYF<sub>4</sub> dopée par l'ion europium trivalent est un luminophore connu pour sa capacité à émettre des photons rouges intenses après excitation dans le domaine de l'ultraviolet (UV). Si beaucoup d'études ont été consacrées à la phase hexagonale  $\beta$ -NaLnF<sub>4</sub>, très peu de publications ont concerné la phase cubique  $\alpha$ -NaLnF<sub>4</sub> (Ln = ions de terres rares ou lanthanides, principalement La, Gd, Lu ou Y). Cela découle de la difficulté qu'il y a à synthétiser et isoler la phase cubique pure d'une part et d'autre part par le fait que la phase  $\alpha$  présente des efficacités quantiques de conversion aussi bien de DC que d'UC plus faibles que celle de la phase  $\beta$ . Comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédant, nous avons pu parfaitement isoler la phase cubique  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>.

Tout d'abord, une étude des propriétés de luminescence du composé  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup> a été réalisée dans le but de mettre en évidence la répartition homogène des ions dopants dans la matrice fluorée en utilisant les propriétés bien connues de l'ion Eu<sup>3+</sup> comme sonde ponctuelle locale, sensible à son environnement cristallographique.

Ensuite l'étude des propriétés de luminescence sous excitations UV et NIR de la matrice  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> a été menée afin d'étudier l'efficacité du transfert d'énergie entre Eu<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> et la capacité qu'a l'ion Yb<sup>3+</sup> à transférer deux photons NIR vers l'ion Eu<sup>3+</sup>.

Enfin, un calcul des paramètres de Judd-Ofelt a été réalisé à partir des spectres d'émission de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup> en exploitant comme indiqué plus haut les propriétés particulières de l'ion Eu<sup>3+</sup>.

## 2.1 Spectres d'émission de la matrice $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopée Eu<sup>3+</sup> et codopée Eu<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>

Les spectres d'émission de nanocristaux  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopés avec des ions Eu<sup>3+</sup> à différentes concentrations (1 %, 5 %, 10 %, 20 %, 30 %), sous une excitation laser à 380 nm, correspondant à la transition d'absorption  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ , sont présentés [Figure III.1](#). Les émissions liées aux transitions  $^5D_1 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$  et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$  des ions Eu<sup>3+</sup> sont observées. En faisant un agrandissement, on constate que la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  est clairement observée sur tous les spectres. De plus, l'intensité de l'émission rouge  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  est presque aussi importante que celle de la transition orange  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . De telles observations indiquent que la symétrie locale des sites cristallographiques occupés par les ions Y<sup>3+</sup> des ions Eu<sup>3+</sup>, est abaissée par rapport à la symétrie cubique idéale (O<sub>h</sub> ou T<sub>d</sub>), comme cela est communément reporté dans la littérature [\[1,2\]](#).

Le groupe spatial de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> est communément **Fm3m**, et les ions Eu<sup>3+</sup> substituant les ions Y<sup>3+</sup> possèdent idéalement une symétrie de site ponctuel O<sub>h</sub>. Les facteurs d'occupation du site (SOF) et les paramètres de position des ions actifs dans des cristaux cubiques de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> sont présentés dans le [Tableau III.1](#).

Les transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,2,4}$  devraient être strictement interdites, car elles sont de type dipôle électrique forcé, et seule la transition de type dipôle magnétique  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  est permise [\[3\]](#).

Selon les règles de branchement et les règles de sélection de transition des 32 groupes d'espace [\[4\]](#), l'abaissement de la symétrie de site la plus élevée pour l'ion Eu<sup>3+</sup>, déformée de O<sub>h</sub>, est C<sub>s</sub> ou C<sub>2</sub>. Ceci est le cas pour nos matériaux, puisque la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  n'est permise que pour les groupes d'espace C<sub>s</sub>, C<sub>n</sub> ou C<sub>nv</sub>.

La symétrie du site cristallographique décroissant de O<sub>h</sub> à C<sub>s</sub> ou C<sub>2</sub> a également été observée dans les nanocristaux cubiques KLaF<sub>4</sub> et KGdF<sub>4</sub> qui présentent la même structure cristalline [\[3\]](#).

Tableau III.1 : Paramètres de position et facteurs d'occupation du site (SOF) dans des cristaux cubiques de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>

Phase	Atome	Site	x/a	y/b	z/c	Taux d'occupation
Cubique ( <i>Fm-3m</i> )	Y	4a	0	0	0	0,5
	Na	4a	0	0	0	0,5
	F	8c	0,25	0,25	0,25	1

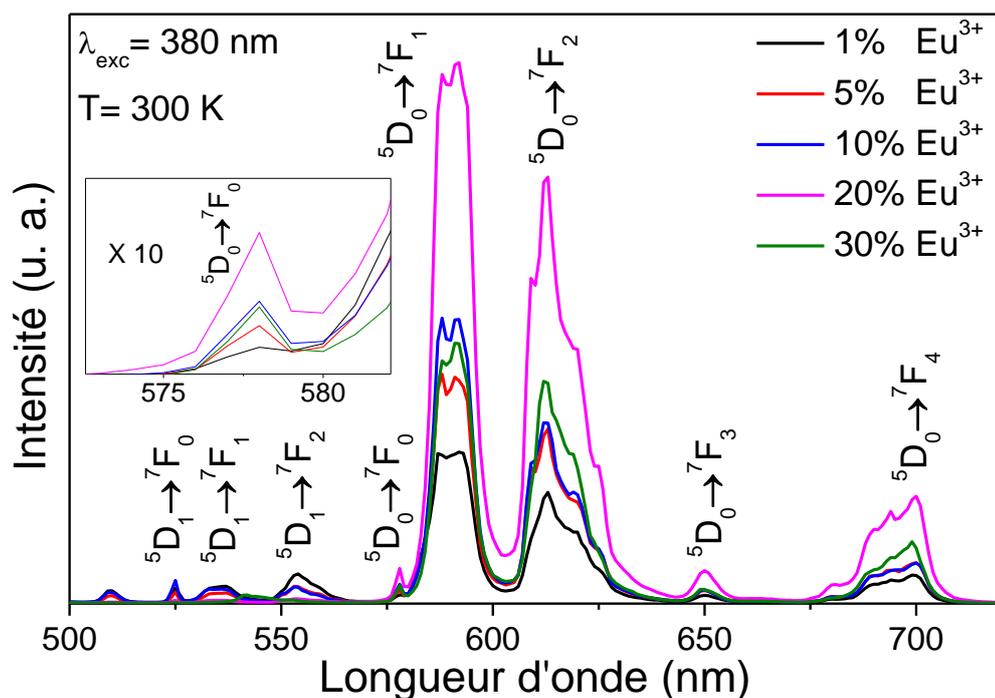


Figure III.1 : Spectres d'émission des nanoparticules de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopées (1, 5, 10, 20, 30)% Eu<sup>3+</sup>, sous excitation à 380 nm

La Figure III.2 présente les spectres d'émission de nanoparticules  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopées 10% Eu<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup>, sous une excitation à 973 nm. Nous observons des pics distincts situés à 590 nm, 613 nm et 700 nm attribués clairement à l'ion Eu<sup>3+</sup>. Cependant, les émissions observées près de 520, 540 et 650 nm correspondent aux transitions  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  et  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  des ions Er<sup>3+</sup>.

Les pics d'émission parasites liés à l'ion Er<sup>3+</sup> dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> sont associés aux impuretés qui existent dans la source Yb (ayant jusqu'à 1500 ppm d'impuretés en terres rares selon le fournisseur). Une telle observation a déjà été rapportée par T. K. Pathak *et al.* [5], qui ont analysé l'UC se produisant dans le composé  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> codopé Eu<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. Étant donné que l'up-conversion ou anti-Stokes (UC) reliant l'ion Yb<sup>3+</sup> à l'ion Er<sup>3+</sup> est un processus efficace, ces résultats prouvent que la conversion (UC) Yb<sup>3+</sup> → Eu<sup>3+</sup> a une faible efficacité, mais qu'elle existe.

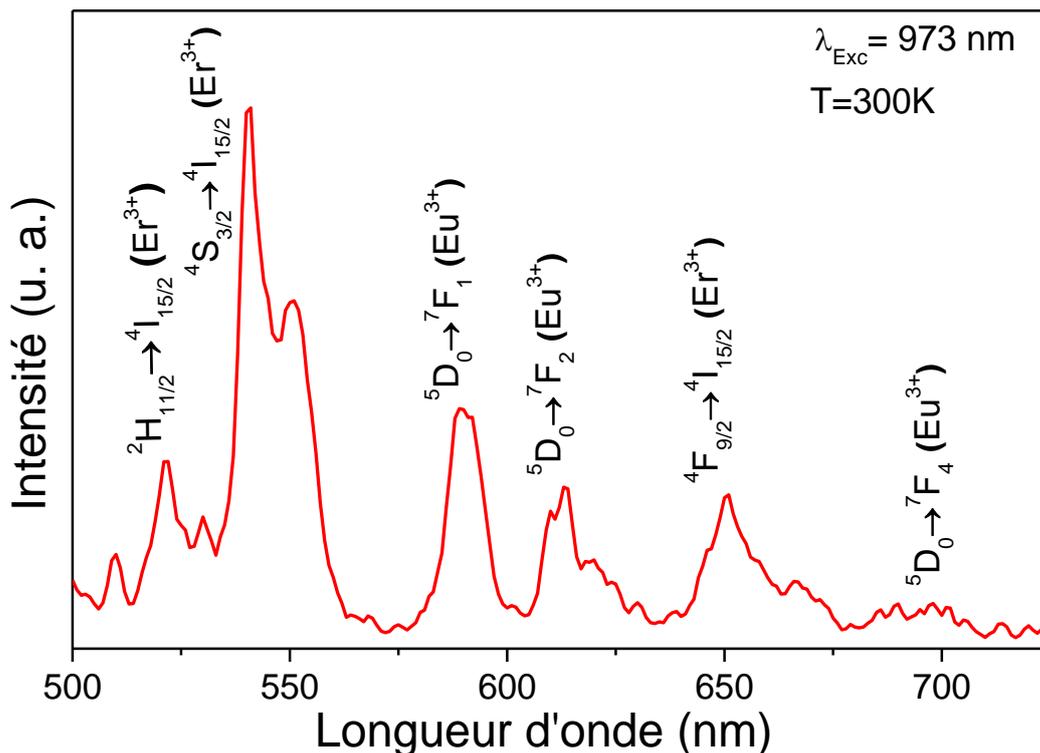


Figure III.2 : Spectres d'émission de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> codopés 10% Eu<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> sous excitation de 973 nm

## 2.2 Courbes de déclin de la luminescence dans $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopée Eu<sup>3+</sup> et codopée Eu<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>

La Figure III.3 représente les courbes de déclin de la luminescence résultant du premier niveau excité  $^5D_0$  de l'ion Eu<sup>3+</sup> sous excitation UV à 380 nm. Les profils des courbes de déclin sont indépendantes de l'émission considérée  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  ou  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Pour les faibles concentrations en ions Eu<sup>3+</sup>, les déclin présentent un temps de montée qui correspond au remplissage du niveau  $^5D_0$  en raison de la désexcitation non-radiative du niveau juste supérieur  $^5D_1$ . La constante de temps mesurée dans le temps de montée dans le cas de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 1% Eu<sup>3+</sup> est d'environ 1 ms, confirmant que la désexcitation non radiative  $^5D_1 \rightarrow ^5D_0$  est faible. Cette montée initiale est suivie d'une décroissance exponentielle avec une constante de temps de l'ordre de  $\sim 10$  ms. Pour les concentrations supérieures à 10% en ions Eu<sup>3+</sup>, les déclin deviennent non exponentiels. La constante de décroissance mesurée à temps long s'étend de  $\sim 9,3$  ms pour l'échantillon dopé 10% Eu<sup>3+</sup> à  $\sim 8$  ms pour l'échantillon dopé 30% Eu<sup>3+</sup>. Ces valeurs sont très élevées comparativement à celles trouvées dans les NPs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopées à 1% Eu<sup>3+</sup> préparées par une méthode chimique en solution basée sur l'émulsion, pour lesquelles la durée de vie mesurée pour le niveau  $^5D_0$  est de  $\sim 5,9$  ms [6]. Elles sont par contre, de l'ordre de celle trouvée pour  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> massif dopé à 0,5% Eu<sup>3+</sup> pour lequel la durée de vie du niveau  $^5D_0$  mesurée atteint  $\sim 9$  ms [7]. Étant donné que dans le cas des NPs, plusieurs défauts, principalement à la surface des NPs, sont connus pour réduire la durée de vie radiative des ions actifs, une telle comparaison indique clairement que nos échantillons sont de très bonne qualité. Dans le cas de l'ion Eu<sup>3+</sup>, le taux de relaxation

multi-phonon est négligeable car il existe un grand gap énergétique d'environ 17300 cm<sup>-1</sup> entre le niveau émetteur <sup>5</sup>D<sub>0</sub> et l'état fondamental <sup>7</sup>F<sub>0</sub> (la transition <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub> se situe à ~ 578 nm). Par conséquent la diminution des durées de vie en fonction de la concentration (effet de quenching ou extinction de la luminescence par concentration) est principalement due au transfert d'énergie par relaxation croisée. Dans le processus de relaxation croisée, un ion Eu<sup>3+</sup> excité dans le niveau <sup>5</sup>D<sub>0</sub> est couplé à un ion non excité dans son niveau fondamental <sup>7</sup>F<sub>0</sub> au moyen d'une interaction dipolaire ou multipolaire électrique. Une telle interaction promet donc l'ion Eu<sup>3+</sup> non excité dans son premier état excité <sup>5</sup>D<sub>0</sub>. Ce processus est en concurrence défavorable avec la relaxation radiative et donne lieu au phénomène d'auto-extinction par concentration de la luminescence. Par conséquent, le processus de transfert d'énergie entre les ions activateurs Eu<sup>3+</sup> fournit un canal de désexcitation supplémentaire susceptible de modifier les profils de courbe de déclin, conduisant à une courbe de déclin non exponentielle.

Le fait que les déclins de luminescence enregistrés avec des concentrations plus élevées en ions Eu<sup>3+</sup> se composent d'une partie initiale rapide et non exponentielle suivie d'une partie à temps long exponentielle ; ce qui implique que le taux de relaxation croisée est considérablement plus élevé que le taux de relaxation radiative. En conséquence, la courbe expérimentale de déclin de la luminescence est souvent cohérente avec la dépendance temporelle théorique prédite par le modèle d'Inokuti-Hirayama (I-H, Eq. III-1), lorsque les interactions entre ions actifs sont à relativement à courte portée [8]:

$$I(t) = I_0 \exp \left[ - \frac{t}{\tau_0} - \frac{C_A}{C_0} \Gamma \left( 1 - \frac{3}{s} \right) \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{\frac{3}{s}} \right] \quad (\text{III-1})$$

où t désigne le temps ;  $\tau_0$  est la durée de vie pour une faible concentration en ions Eu<sup>3+</sup> ; s vaut 6, 8 ou 10 pour les interactions dipôle–dipôle, dipôle–quadripôle ou quadripôle–quadripôle, respectivement ; et  $\Gamma$ , la fonction d'Euler prend les valeurs  $\Gamma(1-3/s) = 1,77$  ; 1,43 et 1,30 pour s = 6, 8 et 10, respectivement.

$C_A$  est la concentration des ions accepteurs, et  $C_0$  est la concentration critique donnée par  $C_0 = 3/(4\pi R_0^3)$  ( $R_0$  est la distance de transfert critique définie comme la distance à laquelle le taux de transfert d'énergie entre une paire donneur-accepteur est égal au taux de désexcitation radiatif intrinsèque  $\tau_0^{-1}$ ). Le paramètre de transfert d'énergie donneur-accepteur  $C_{DA}$  est lié à  $R_0$  par la relation  $C_{DA} = R_0^s \tau_0^{-1}$ .

Lorsque nous fixons s = 6 [ $\Gamma(1-3/6) = 1,77$ ],  $\tau_0 = 11$  ms est la valeur de la durée de vie du niveau <sup>5</sup>D<sub>0</sub> de l'ion Eu<sup>3+</sup> obtenue pour la concentration 1% Eu<sup>3+</sup> ( $\alpha$ -NaY<sub>0,99</sub>Eu<sub>0,01</sub>F<sub>4</sub>), et en utilisant  $C_A/C_0$  comme un paramètre variable dans le fit, nous obtenons les meilleurs ajustements de l'équation (III-1) aux données expérimentales. Une variation de la valeur de s de 6 à 8 ou 10 conduit à des facteurs de réalisabilité moins bons, avec des fits ou ajustements qui divergent, notamment à temps long. La courbe continue sur la [Figure III.3](#) représente le meilleur ajustement pour cette concentration. Ceci nous conduit à conclure que l'interaction entre les ions Eu<sup>3+</sup> se produit via une interaction dipôle–dipôle. Lorsque le processus de transfert d'énergie

est la relaxation croisée, au sein d'un système d'ions identiques, la concentration de l'accepteur est égale à la concentration totale des activateurs. Les valeurs déduites et calculées sont répertoriées dans le [Tableau III.2](#).

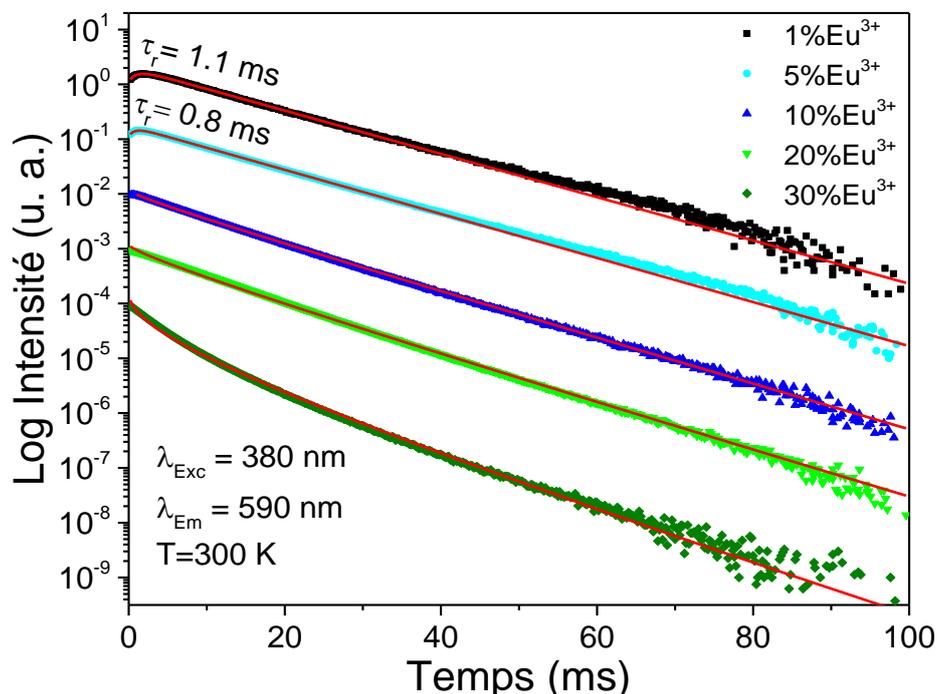


Figure III.3 : Déclins des émissions expérimentales ( $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 590 \text{ nm}$ ) du niveau  $^5D_0$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4 : x\% \text{Eu}^{3+}$  ( $x = 1, 5, 10, 20, 30\%$ ). Les courbes en trait plein représentent le déclin déduit d'un ajustement par une fonction bi-exponentielle (une dans la montée et l'autre dans la descente) pour des échantillons à faible concentration de dopant, et celui déduit à partir du modèle I-H pour des échantillons à concentration élevée

Tableau III.2 : Valeurs expérimentales de  $C_A/C_0$ , de la concentration critique ( $C_0$ ), du micro paramètre à transfert d'énergie ( $C_{DA}$ ) et de la distance critique ( $R_0$ ) obtenues à partir du modèle I-H

échantillon	$C_A/C_0$	$C_A$ ( $10^{20}$ ions/cm <sup>3</sup> )	$C_0$ ( $10^{20}$ ions/cm <sup>3</sup> )	$C_{DA}$ ( $10^{-44}$ cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )	$R_0$ (Å)
$\alpha\text{-NaYF}_4$ [10% $\text{Eu}^{3+}$ ]	0,2	12,1	71	9,8	3,2
$\alpha\text{-NaYF}_4$ [20% $\text{Eu}^{3+}$ ]	0,3	24	85	6,6	3
$\alpha\text{-NaYF}_4$ [30% $\text{Eu}^{3+}$ ]	0,8	36	46	23,3	3,7

On constate que les valeurs du rayon critique  $R_0$ , déduites des fits pour la courbe de déclin de chaque échantillon, sont cohérentes pour les différentes concentrations (~ 3-4 Å).

Cette valeur est petite, ce qui indique que l'interaction entre deux ions  $\text{Eu}^{3+}$  voisins ne devient efficace que pour une très grande concentration de dopage en ions activateurs.

La même procédure est utilisée pour analyser la décroissance de la luminescence de l'état excité  $^5D_0$  des ions  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  codopé : 10%  $\text{Eu}^{3+}$ /20%  $\text{Yb}^{3+}$ . La concentration en ion  $\text{Eu}^{3+}$  fixée à 10% est considérée comme la limite

supérieure pour laquelle l'interaction entre deux ions Eu<sup>3+</sup> voisins est faible. De même, la concentration en ions Yb<sup>3+</sup> est fixée à 20%, valeur pour laquelle les interactions entre ions Yb<sup>3+</sup> sont faibles. Comme nous l'observons sur la Figure III.4, la décroissance de l'émission provenant du niveau <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, n'est pas une simple exponentielle, notamment à temps court, pour  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 10% Eu<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> en comparaison avec la même décroissance enregistrée dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 10% Eu<sup>3+</sup>. Ceci est cohérent avec un transfert d'énergie qui se produit du niveau <sup>5</sup>D<sub>0</sub> des ions Eu<sup>3+</sup> vers des ions voisins Yb<sup>3+</sup>. Les résultats déduits de l'ajustement par le modèle I-H sont reportés dans le Tableau III.3. En considérant le cas où les ions Eu<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> agissent comme accepteurs (1ère ligne) et celui pour lequel seuls les ions Yb<sup>3+</sup> sont considérés comme accepteurs (2ème ligne), les valeurs de R<sub>0</sub> obtenues sont ~ 4 et ~ 4,5 Å respectivement. Les valeurs obtenues pour R<sub>0</sub> sont assez proches, ce qui indique que la valeur utilisée pour C<sub>A</sub> a une faible importance. Cependant, la forme de déclin suggère que le transfert d'énergie Eu<sup>3+</sup>→Yb<sup>3+</sup> se produit plus probablement à temps court.

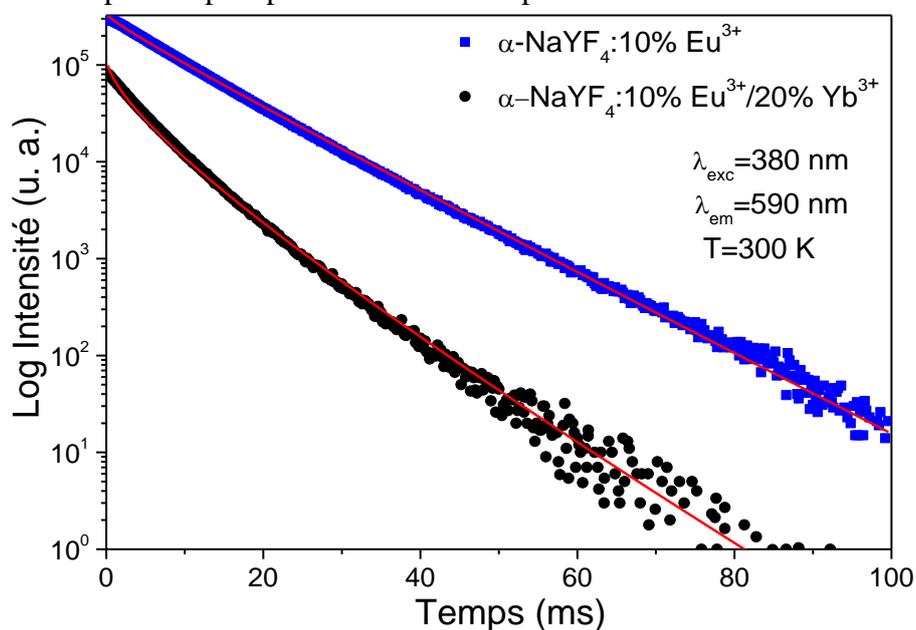


Figure III.4 : Courbes de déclin des émissions ( $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 590 \text{ nm}$ ) issues du niveau <sup>5</sup>D<sub>0</sub> de l'ion Eu<sup>3+</sup> dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 10% Eu<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> et de l'ion Eu<sup>3+</sup> dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 10% Eu<sup>3+</sup> à titre de comparaison. Les lignes continues représentent l'ajustement des déclins déduites à partir du modèle I-H

Tableau III.3 : Valeurs expérimentales de C<sub>A</sub>/C<sub>0</sub>, de la concentration critique (C<sub>0</sub>), du microparamètre de transfert d'énergie (C<sub>DA</sub>) et de la distance critique (R<sub>0</sub>) obtenues à partir du modèle I-H

échantillons	C <sub>A</sub> /C <sub>0</sub>	C <sub>A</sub> (10 <sup>20</sup> ions/cm <sup>3</sup> )	C <sub>0</sub> (10 <sup>20</sup> ions/cm <sup>3</sup> )	C <sub>DA</sub> (10 <sup>-44</sup> cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )	R <sub>0</sub> (Å)
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : [10% Eu <sup>3+</sup> /20% Yb <sup>3+</sup> ]	0,9	36	40	32	3,9
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : [10% Eu <sup>3+</sup> /20% Yb <sup>3+</sup> ]	0,9	24	27	75,5	4,5

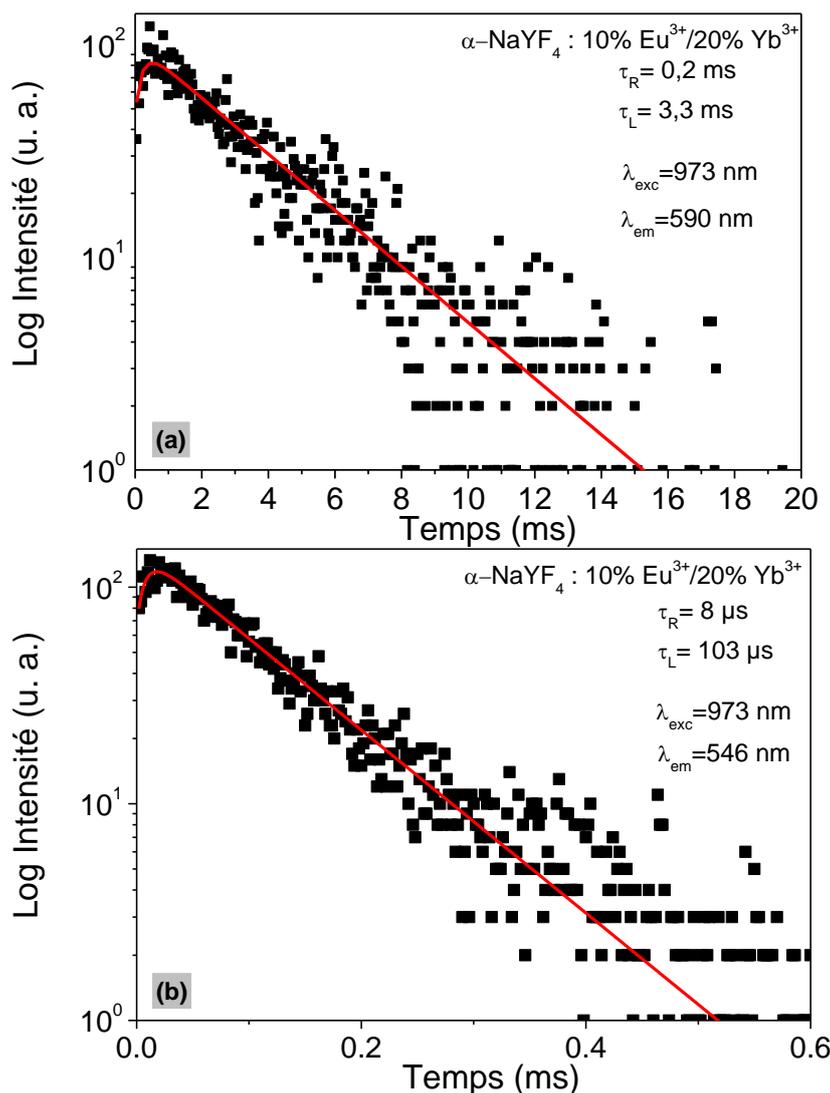


Figure III.5 : Déclins des émissions par up-conversion issues de  $Eu^{3+} : ^5D_0$  ( $\lambda_{em} = 590$  nm) et  $Er^{3+} : ^4S_{3/2}$  ( $\lambda_{em} = 546$  nm) dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopé 10%  $Eu^{3+}$ /20%  $Yb^{3+}$  sous excitation laser à 973 nm. Les lignes continues représentent l'ajustement bi-exponentiel des courbes de déclin

La Figure III.5 présente les déclins de luminescence par up-conversion des émissions à 590 nm et 546 nm dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopé à 10%  $Eu^{3+}$ /20%  $Yb^{3+}$  sous excitation laser dans le NIR à 973 nm. Les déclins présentent un temps de montée initial de 0,2 ms et 8  $\mu$ s suivi d'une décroissance exponentielle dont les constantes de temps  $\tau_L$  sont respectivement de 3,3 ms et 103  $\mu$ s. Ces différences, notables, observées confirment que l'émission située à 590 nm correspond à la désexcitation radiative du niveau  $^5D_0$  de  $Eu^{3+}$  alors que l'émission à 546 nm correspond à la désexcitation du niveau excité  $^4S_{3/2}$  des ions  $Er^{3+}$  présents dans l'échantillon sous forme d'impuretés. Dans le cas de l'ion  $Eu^{3+}$ , la valeur de  $\tau_L$  est largement inférieure à celle de la durée de vie radiative du niveau  $^5D_0$  sous excitation UV ( $\sim 9$ ms). Une telle observation semble indiquer qu'un «transfert inverse ou back transfer» d'énergie peut relier les ions  $Eu^{3+}$

aux ions Yb<sup>3+</sup>. Une telle considération fera l'objet d'un argument plus convaincant en enregistrant les déclin par up-conversion en fonction de la concentration en ions Eu<sup>3+</sup>. À ce stade, nous pouvons proposer un mécanisme de transfert d'énergie comme schématisé sur la Figure III.6, qui peut résumer les mécanismes de transfert d'énergie observés dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopé à 10% Eu<sup>3+</sup> : 20% Yb<sup>3+</sup> sous excitation NIR dans les ions Yb<sup>3+</sup>.

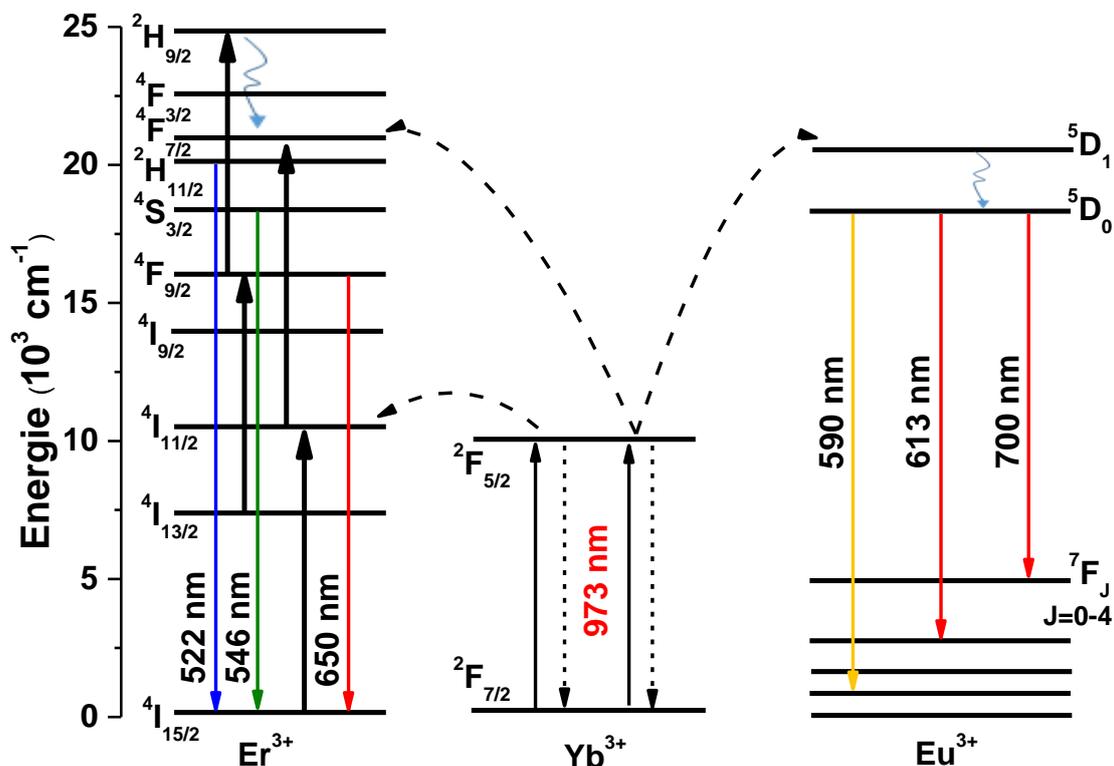


Figure III.6 : Diagramme de niveaux d'énergie des ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  ainsi que le mécanisme UC proposé pour  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:  $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

L'intensité de la transition  $5D_0 \rightarrow 7F_2$  de nature dipolaire électrique est extrêmement sensible aux liaisons chimiques au voisinage de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  et augmente avec l'abaissement de la symétrie du site ponctuel du centre  $\text{Eu}^{3+}$ . En revanche, l'intensité de la transition  $5D_0 \rightarrow 7F_1$  est indépendante de l'environnement de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Par conséquent, le rapport d'asymétrie (R) est largement utilisé comme critère de l'état de coordination et de la symétrie du site pour les ions  $\text{Eu}^{3+}$ . Plus la valeur de R est élevée, plus la symétrie autour des ions  $\text{Eu}^{3+}$  et la covalence Eu–O sont élevées, et vice versa [1,2].

### 2.3 Analyse Judd-Ofelt de la matrice $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : $\text{Eu}^{3+}$

Les barycentres et les rapports d'intensité ont été déduits et répertoriés dans le Tableau III.4 pour  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 1%  $\text{Eu}^{3+}$ . Les intensités des principales bandes d'émission sont normalisées et comparées à la référence standard  $5D_0 \rightarrow 7F_1$ . Les paramètres d'intensité de Judd-Ofelt (J-O) [9,10] sont des indicateurs essentiels pour juger du

potentiel radiatif des ions de terres rares dans différentes matrices hôtes. Ces paramètres sont généralement déduits des spectres d'absorption. La mesure efficace de l'absorption est très difficile pour des poudres de luminophores. Cependant, en raison de la structure électronique particulière de l'ion Eu<sup>3+</sup>, comme indiqué ci-dessus, ils peuvent être calculés à partir des spectres d'émission.

Tableau III.4 : Rapports d'intensité intégrés dans les composés  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>: 1% Eu<sup>3+</sup> (la notation  $I_n / I_1$  fait référence aux rapports d'intensité  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_n / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  où  $n = (0, 2, 3, 4)$ )

Transitions	Barycentres (cm <sup>-1</sup> )	Rapport d'intensité
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (I <sub>0</sub> )	17301	I <sub>0</sub> /I <sub>1</sub> =0.01
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (I <sub>1</sub> )	16891.9	
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (I <sub>2</sub> )	16313.2	I <sub>2</sub> /I <sub>1</sub> =0.80 <b>(R)</b>
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (I <sub>3</sub> )	15384.6	I <sub>3</sub> /I <sub>1</sub> =0.03
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (I <sub>4</sub> )	14306.2	I <sub>4</sub> /I <sub>1</sub> =0.22

Le rapport d'asymétrie R et le paramètre de J-O  $\Omega_2$  révèlent une signification physique assez similaire de la nature des liaisons symétriques / asymétriques et covalentes / ioniques entre les ions Eu<sup>3+</sup> et les ligands environnants.  $\Omega_2$  est très sensible à l'environnement dans lequel les ions Eu<sup>3+</sup> sont plongés. Par conséquent, la valeur maximale de  $\Omega_2$  peut être liée aux changements de l'environnement structural autour de l'ion Eu<sup>3+</sup> en raison de l'hypersensibilité de la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Une valeur du paramètre  $\Omega_2$  élevée est une bonne indication que la symétrie des sites Eu<sup>3+</sup> est déformée [11]. En revanche,  $\Omega_4$  est lié à la rigidité et à la stabilité de la matrice dans laquelle se trouvent les ions de terres rares [12,13]. Les concepts et étapes J-O pour le calcul des paramètres  $\Omega_t$  ont été reportés dans plusieurs articles [12,13]. Pour cette raison, nous raccourcissons cette présentation en ne retenant que deux équations, car elles sont liées à la nature du matériau. Les transitions Eu<sup>3+</sup> de  ${}^5D_0$  à  ${}^7F_J$  (J = 2–4) sont autorisées par un opérateur de transition dipolaire électrique et la probabilité d'émission spontanée A d'un état initial J à un état final J' est donnée par l'expression suivante :

$$A(J;J') = \frac{64\pi^4\bar{\nu}^3}{3h(2J+1)} \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} \right] S_{ED} + n^3 S_{MD} \quad (\text{III-2})$$

Le facteur  $\chi = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$  tient compte du fait que l'ion Eu<sup>3+</sup> n'est pas dans le vide, mais dans un milieu diélectrique où n est l'indice de réfraction du milieu (n=1,432-1,438 dans le cas de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> [14]).  $\bar{\nu}$  est l'énergie moyenne de transition considérée (en cm<sup>-1</sup>), h est la constante de Planck et (2J + 1) est la dégénérescence de l'état initial. S<sub>ED</sub> et S<sub>MD</sub> sont les forces d'oscillateur des dipôles électriques et magnétiques respectivement. Les forces d'oscillateurs de toutes les transitions dipolaires induites peuvent être calculées sur la base de seulement trois paramètres phénoménologiques de J–O en utilisant l'équation suivante :

$$S_{ed}(5D_0; 7F_t) = e^2 \Omega_t |\langle \Psi_J | U^{(t)} | \Psi_{J'} \rangle|^2 \quad (\text{III-3})$$

où  $e$  est la charge élémentaire, et  $|\langle \Psi_J | U^{(t)} | \Psi_{J'} \rangle|^2$  est l'élément de matrice réduite au carré du tenseur de l'opérateur transition unitaire qui est indépendant de l'environnement chimique de l'ion. Pour le cas de l'ion Eu<sup>3+</sup>, ces valeurs sont données dans le [Tableau III.5](#). Les valeurs obtenues pour les rapports de branchement sont très indicatives et proches des intensités relatives entre les transitions d'émission principales reliant le premier état excité <sup>5</sup>D<sub>0</sub> aux niveaux <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0–4) de l'état fondamental comme observé sur la [Figure III.1](#). La valeur de la durée de vie radiative  $\tau_R$  déduite de la théorie J-O pour  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 1% Eu<sup>3+</sup> est estimée à environ 15 ms (voir annexe), qui est également proche de celle mesurée expérimentalement pour cet échantillon (~ 11 ms). Les [Tableaux III.6, III.7 et III.8](#) consignent les informations les plus importantes liées à l'analyse J-O. Nous n'avons trouvé que quelques travaux qui traitent de l'analyse J-O pour la forme cubique  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>.

*Tableau III.5 : Éléments de la matrice réduite au carré utilisés pour le calcul des transitions dipolaires électriques ED dans les spectres d'émission de Eu<sup>3+</sup>, tirés de [15]*

<sup>5</sup> D <sub>0</sub> →	$ \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$
<sup>7</sup> F <sub>2</sub>	0,0032	0	0
<sup>7</sup> F <sub>4</sub>	0	0,0023	0
<sup>7</sup> F <sub>6</sub>	0	0	0,0002

*Tableau III.6 : Comparaison des paramètres de J-O pour les transitions <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> ( $\Omega_2$ ) et <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> ( $\Omega_4$ ) de Eu<sup>3+</sup> dans des matériaux similaires*

	Ce travail	[16]	[17]
$\Omega_2 \times 10^{-20} \text{cm}^2$	1,2	6,13	5,03
$\Omega_4 \times 10^{-20} \text{cm}^2$	0,52	5,88	

La comparaison la plus importante concerne la valeur du paramètre  $\Omega_2$  reportée dans la littérature. P. Ghosh *et al.* ont reporté une valeur de 5,03 [17]. En analysant soigneusement le document, nous nous sommes intéressé au rapport asymétrique qui est d'environ 1,3 dans [16], 1,2 dans [17] et 0,8 dans notre cas. Comme ce rapport présente les mêmes informations que le paramètre  $\Omega_2$ , nous suggérons que nos mesures sont plus proches de la réalité que celles reportées dans la littérature [16,17]. Ces valeurs s'écartent notamment du rapport d'asymétrie R mesuré sur les spectres d'émission représentés sous excitation UV : c'est-à-dire que la transition dipolaire électrique <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> est interdite en symétrie cubique conduisant à un rapport d'asymétrie R qui devrait être inférieur à 1. Ceci est clairement illustré dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>, massif, dont le rapport d'asymétrie mesuré est de 0,6 [7]. Une explication possible réside dans la différence de durée de vie radiative mesurée du niveau <sup>5</sup>D<sub>0</sub> qui est de 9,35 ms en [16] et de 5,6 ms en [17] au lieu de 11 ms dans notre cas. Une autre possibilité concerne la valeur de l'indice de réfraction. Comme indiqué dans le cas de  $\alpha$ -Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu<sup>3+</sup> [18], la durée de vie radiative d'une transition électronique d'un ion incorporé dans un matériau et mesurée dans un milieu (l'air dans notre cas) est corrélée à un indice de

réfraction efficace  $n_{eff}$ , qui est fonction de l'indice de réfraction intrinsèque du matériau et de la fraction d'espace occupée par les NPs entourée par les milieux d'indice de réfraction  $n_{med}$  [19] (Eq.III.4). Les résultats reportés en [18] semblent indiquer que la durée de vie radiative et le rapport d'asymétrie augmentent lorsque l'indice de réfraction  $n_{med}$  diminue.

$$n_{eff}(x) = x * n_{\alpha-NaYF_4} + (1 - x) * n_{med} \quad (III-4)$$

où x est le «facteur de de l'ajustement» indiquant quelle fraction d'espace est occupée par les nanoparticules.

Tableau III.7 :  $S_{ed}$  : force d'oscillateur d'un dipôle électrique,  $S_{md}$  : force d'oscillateur d'un dipôle magnétique,  $A(J, J')$  : probabilités d'émissions spontanées (taux radiatifs)

Transition	$\lambda_{(nm)}$	$S_{ed}$ $10^{-65}C^2$	$S_{md}$ $10^{-65}C^2m^2$	$A(J, J')$ $S^{-1}$
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	590		10,44	35,23
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	613	9,83		26,32
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	700	3,06	5,50	

Tableau III.8 : Rapports de branchement calculés pour  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 1% Eu<sup>3+</sup>

	$\beta(0 \rightarrow 0)$	$\beta(0 \rightarrow 1)$	$\beta(0 \rightarrow 2)$	$\beta(0 \rightarrow 3)$	$\beta(0 \rightarrow 4)$
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : 1% Eu <sup>3+</sup>	0,006	0,48	0,39	0,02	0,1

### 3 Luminescence de la matrice $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopée Tb<sup>3+</sup> et codopée Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>

Dans cette partie, nous nous intéressons aux propriétés de fluorescence de l'ion Tb<sup>3+</sup> dans la matrice  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>. L'échantillon étudié est synthétisé par le procédé de coprécipitation selon le mode opératoire décrit dans la seconde partie de ce manuscrit. Afin de favoriser la compréhension des mécanismes de luminescence, le diagramme d'énergie des ions Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> est illustré sur la Figure III.9.

#### 3.1 Spectres d'émission de la matrice $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopée Tb<sup>3+</sup> et codopée Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>

Les spectres d'émission de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopé (1, 5, 10, 20, 30)% Tb<sup>3+</sup>, sous irradiation laser à 380 nm, sont reportés sur la Figure III.7. Les bandes d'émission centrées à 489, 542, 588 et 620 nm correspondent aux transitions reliant le premier état excité  $^5D_4$  de l'ion Tb<sup>3+</sup> aux niveaux  $^7F_J$  de son état fondamental (J =3, 4, 5, 6). La transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  est la plus intense ce qui est rapporté habituellement, en se confère au matériau son émission verte caractéristique.

Les transitions résultant du niveau  $^5D_3$  sont négligeables par rapport à celles provenant du  $^5D_4$  comme observé dans l'encart de la Figure III.7, indiquant que la désexcitation non radiative du niveau  $^5D_3$  est rapide, probablement au moyen de

mécanismes de relaxation croisée, bien établi dans le cas de Tb<sup>3+</sup> impliquant la quasi-résonance énergétique entre l'émission  $^5D_3 \rightarrow ^7F_{0,1}$  et l'absorption  $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$  (Tb<sup>3+</sup> ( $^5D_3$ ) + Tb<sup>3+</sup> ( $^7F_6$ )  $\rightarrow$  Tb<sup>3+</sup> ( $^5D_4$ ) + Tb<sup>3+</sup> ( $^7F_{0,1}$ )).

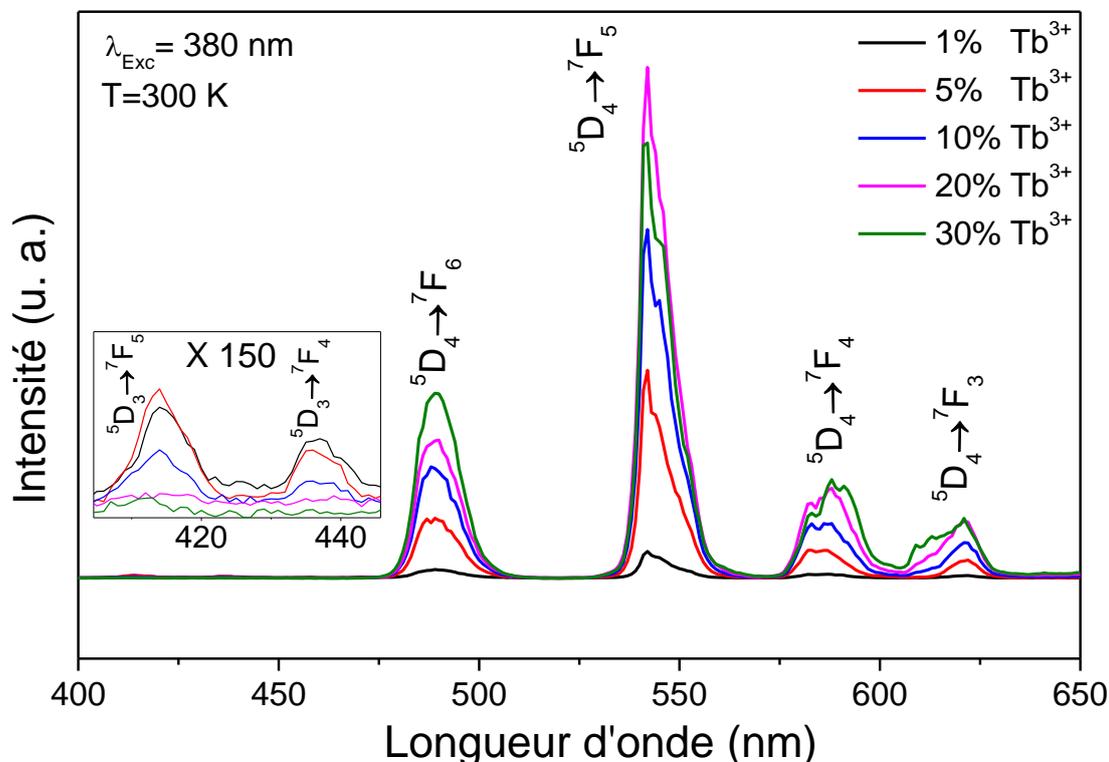


Figure III.7 : Spectres d'émission de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopés (1, 5, 10, 20, 30)% Tb<sup>3+</sup> sous excitation UV à 380 nm. La figure insérée montre le grossissement des émissions résultant à partir du niveau  $^5D_3$  de Tb<sup>3+</sup>

Les mêmes spectres d'émission sont enregistrés pour  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> codopé 10% Tb<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> sous excitation UV à 380 nm ou sous excitation NIR à 973 nm et reportés sur la Figure III.8. Comme dans le cas de l'ion Eu<sup>3+</sup>, les taux de dopage en ions Tb<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> ont été optimisés pour limiter les interactions Tb<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>.

Les mécanismes d'UC sont proposés et illustrés sur la Figure III.9. Les photons incidents à 973 nm sont absorbés par les ions Yb<sup>3+</sup> dans l'état fondamental  $^2F_{7/2}$ , et promu à l'état excité  $^2F_{5/2}$ . Parce que l'ion Tb<sup>3+</sup> n'a pas de niveaux d'énergie correspondants dans cette gamme de longueurs d'onde ; après excitation, deux ions Yb<sup>3+</sup> peuvent simultanément transférer leur énergie vers un ion Tb<sup>3+</sup> se trouvant dans l'état fondamental  $^7F_6$ , qui est ensuite porté au niveau excité  $^5D_4$  à partir duquel la luminescence se produit.

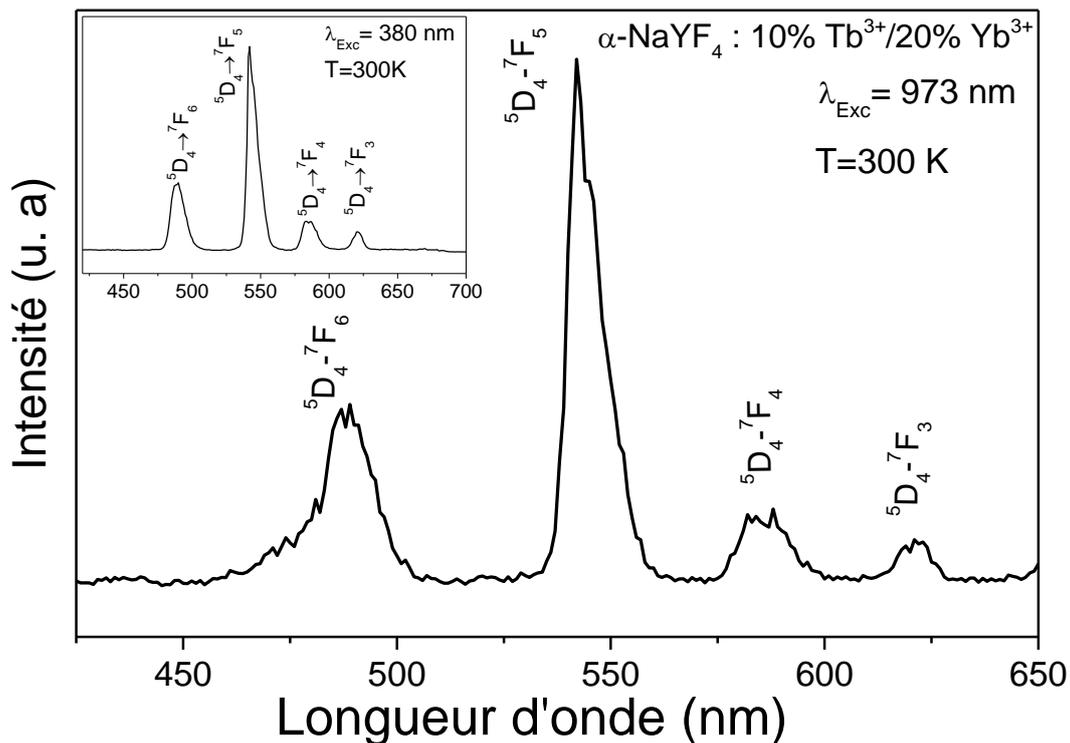


Figure III.8 : Spectre d'émission de nanoparticules  $\alpha\text{-NaYF}_4$  codopées 10%  $\text{Tb}^{3+}$ /20%  $\text{Yb}^{3+}$  sous excitation IR à 973nm

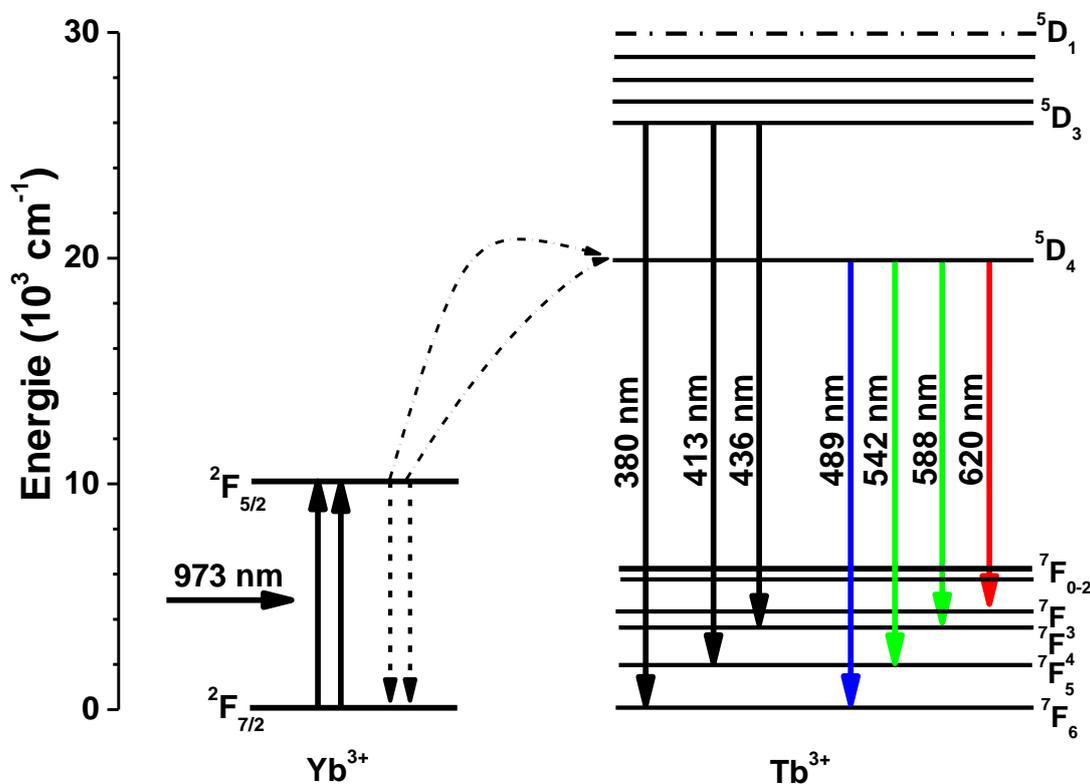


Figure III.9 : Diagramme des niveaux d'énergie des ions  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  codopés dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  ainsi que le mécanisme d'UC proposé

### 3.2 Courbes de déclin de la matrice $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopée Tb<sup>3+</sup> et codopée Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>

La Figure III.10 montre les courbes de déclin du niveau excité <sup>5</sup>D<sub>4</sub> de Tb<sup>3+</sup> dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>: Tb<sup>3+</sup>, avec différentes concentrations (1, 5, 10, 20 et 30)%, sous une excitation UV de 380 nm. Un temps de montée très court est observé dans le cas de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>: 1% Tb<sup>3+</sup> confirmant que la désexcitation non radiative du niveau <sup>5</sup>D<sub>3</sub> est rapide. Les désexcitations radiatives sont presque exponentielles avec une constante de temps de  $\sim 10$ -11 ms pour les faibles concentrations en ions Tb<sup>3+</sup> et réduite à  $\sim 8$  ms pour une teneur en Tb<sup>3+</sup> de 20% et deviennent non exponentielles pour la teneur en Tb<sup>3+</sup> de 30%. Comme discuté plus haut, dans le cas de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopé Eu<sup>3+</sup>, nous avons considéré que le caractère non exponentiel de la décroissance temporelle est lié à l'interaction qui se produit entre les ions actifs Tb<sup>3+</sup>. Pour cette raison, nous avons analysé cette désexcitation en utilisant le modèle I-H. Étant donné que la durée de vie radiative intrinsèque du niveau <sup>5</sup>D<sub>4</sub> est  $\sim 11$  ms, les paramètres déduits de l'ajustement sont donnés dans le Tableau III.9.

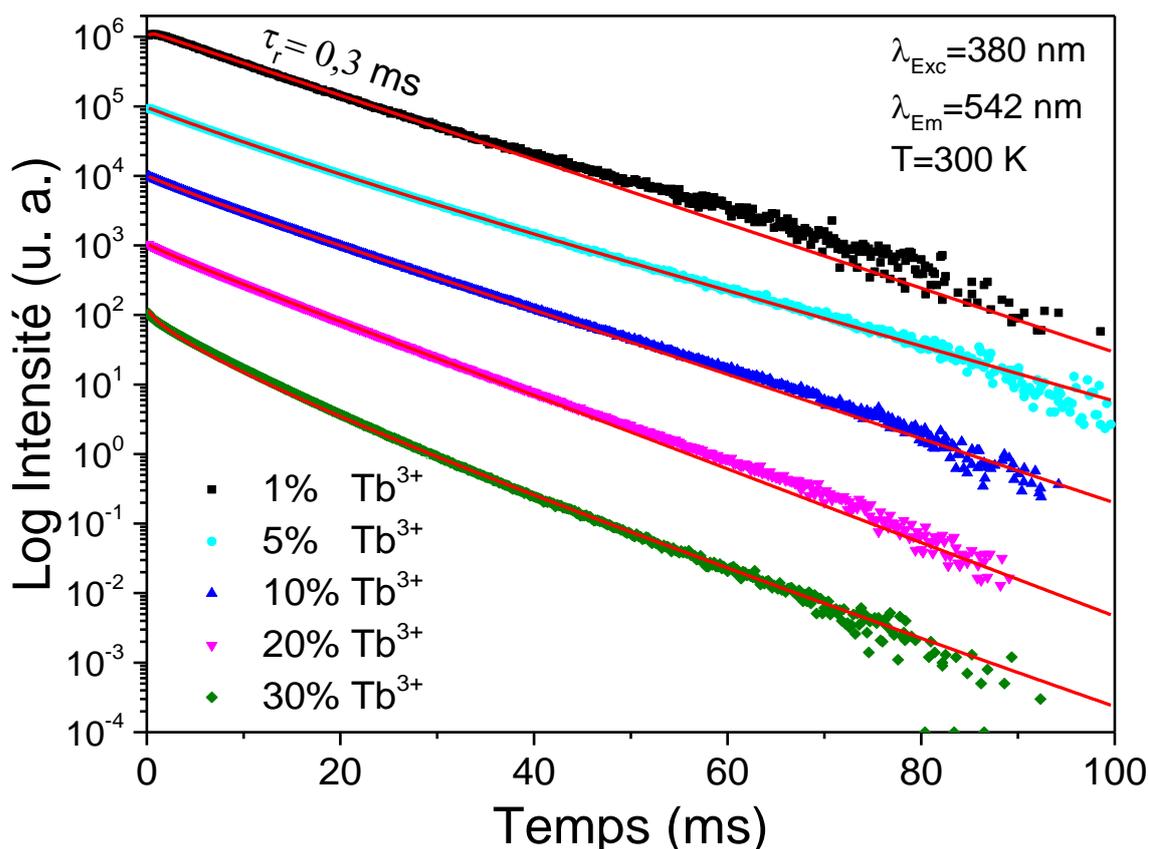


Figure III.10 : Courbes de déclin du niveau excité <sup>5</sup>D<sub>4</sub> de Tb<sup>3+</sup> dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopé Tb<sup>3+</sup> sous excitation UV à 380 nm. Les lignes continues représentent l'ajustement des déclins déduits de l'ajustement par une fonction bi-exponentielle (une dans la montée et l'autre dans la queue des déclins) pour des échantillons de faible concentration, et en utilisant le modèle I-H pour un échantillon de concentration en dopant de 30%

Tableau III.9 : Valeurs expérimentales de  $C_A / C_0$ , de la concentration critique ( $C_0$ ), du micro-paramètre à transfert d'énergie ( $C_{DA}$ ) et de la distance critique ( $R_0$ ) obtenues à partir du modèle I-H

Échantillon	$C_A/C_0$	$C_A$ ( $10^{20}$ ions/cm <sup>3</sup> )	$C_0$ ( $10^{20}$ ions/cm <sup>3</sup> )	$C_{DA}$ ( $10^{-44}$ cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )	$R_0$ (Å)
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : [30% Tb <sup>3+</sup> ]	0,8	36	46	23,3	3,7

La distance critique  $R_0$  et le micro-paramètre de transfert d'énergie  $C_{DA}$  sont les mêmes que ceux obtenus pour Eu<sup>3+</sup>. Cette observation n'est pas surprenante car la partie de l'interaction d'échange est assez similaire dans la fonction d'onde des ions <sup>5</sup>D<sub>4</sub> : Tb<sup>3+</sup> et <sup>5</sup>D<sub>0</sub> : Eu<sup>3+</sup> [20]. Cela signifie que la situation n'est pas essentiellement différente pour Tb<sup>3+</sup> que pour Eu<sup>3+</sup>, sauf que les niveaux <sup>5</sup>D<sub>4</sub> et <sup>7</sup>F<sub>6</sub> sont connectés par une transition optique avec une force d'oscillateur d'absorption plus élevée que celle connectant les niveaux <sup>7</sup>F<sub>0</sub> et <sup>5</sup>D<sub>0</sub> dans le cas de l'ion Eu<sup>3+</sup>. L'extinction par concentration ou quenching de l'émission de Tb<sup>3+</sup> dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> monodopé ne réduit que la durée de vie de la luminescence de  $\approx$ 50% dans l'échantillon fortement dopé (30%) (estimation faite en ajustant la décroissance des émissions <sup>5</sup>D<sub>4</sub> pour cet échantillon par une fonction bi-exponentielle et en utilisant la constante de temps moyenne déterminée comme décrit dans [21]). La même observation concerne l'émission de l'ion Eu<sup>3+</sup> dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> monodopé.

Les déclins du niveau <sup>5</sup>D<sub>4</sub> de l'ion Tb<sup>3+</sup> dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopé 10% Tb<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> sous une excitation UV à 380 nm et une excitation NIR à 973 nm sont reportées sur la Figure III.11. Sous excitation UV, le déclin est exponentiel avec une constante de temps de 7 ms. Cette valeur est inférieure à celle trouvée dans le cas de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 10% Tb<sup>3+</sup> pour lequel la durée de vie mesurée est de  $\sim$ 9 ms. Cette diminution est liée à la présence d'ions Yb<sup>3+</sup> indiquant qu'un transfert d'énergie Tb<sup>3+</sup>→Yb<sup>3+</sup> se produit.

Sous excitation NIR, la décroissance temporelle diverge légèrement d'une mono exponentielle, mais reste relativement longue avec une constante de temps dans la queue de 6,5 ms qui est proche de celle trouvée dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopé 10% Tb<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> sous excitation UV. Étonnamment, aucun temps de montée n'a été enregistré pour ce déclin, ce qui semble indiquer que le mécanisme d'UC est rapide et que le transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>→Tb<sup>3+</sup> se produit principalement pendant l'impulsion laser. Cependant, nous avons ajusté cette évolution temporelle en utilisant le modèle I-H. Les paramètres déduits en utilisant  $\tau_0 = 11$  ms et en supposant que la concentration d'ions agissant comme accepteur n'est que Tb<sup>3+</sup> (1ère ligne) ou Tb<sup>3+</sup> en plus de Yb<sup>3+</sup> (2ème ligne) sont rassemblés dans le Tableau III.10.

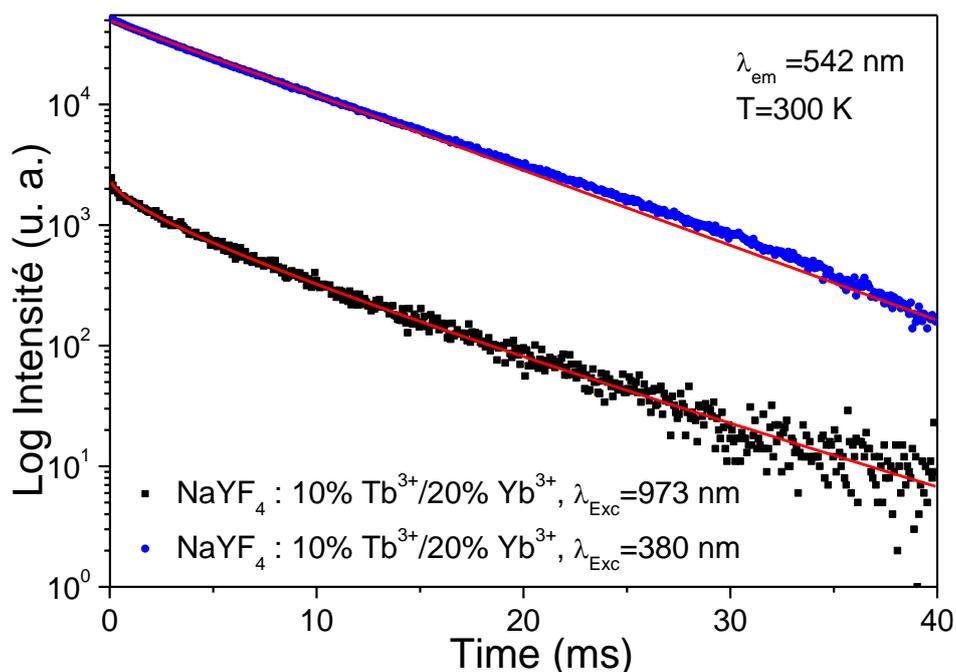


Figure III.11 : Courbes de déclin de la transition  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  de  $Tb^{3+}$  dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> codopé 10%  $Tb^{3+}$ /20%  $Yb^{3+}$  sous excitation IR et UV. Les lignes continues représentent l'ajustement de déclin convenable dérivé en utilisant la fonction exponentielle pour l'excitation UV, et en utilisant le modèle I-H pour l'excitation NIR

Tableau III.10 : Valeurs dérivées des ajustements de  $C_A/C_0$ , de la concentration critique ( $C_0$ ), du micro-paramètre de transfert d'énergie ( $C_{DA}$ ) et de la distance critique ( $R_0$ ) obtenues à partir du modèle I-H

Échantillon	$C_A/C_0$	$C_A$ ( $10^{20}$ ions/cm <sup>3</sup> )	$C_0$ ( $10^{20}$ ions/cm <sup>3</sup> )	$C_{DA}$ ( $10^{-44}$ cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> )	$R_0$ (Å)
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : [10% $Tb^{3+}$ /20% $Yb^{3+}$ ]	0,7	36	54	16,7	3,5
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> : [10% $Tb^{3+}$ /20% $Yb^{3+}$ ]	0,7	24	36	52,3	4,1

Comme indiqué pour tous les ajustements I-H ci-dessus, la distance critique  $R_0$  reste toujours autour de  $\sim 4$  Å et ne diffère guère de ce que nous avons estimé dans ce qui précède. Cependant, cette valeur est plus représentative d'une interaction d'échange ou de super échange, pour laquelle, le déclin doit notamment rester exponentiel. Une question réside dans laquelle, nous pourrions envisager que ces déclins reflètent peut être une discrimination entre les ions  $Tb^{3+}$  se trouvant à la surface et ceux qui sont dans le cœur des NPs. Quand on augmente la concentration en  $Tb^{3+}$ , le rapport de centres surface/cœur augmente et l'on observe une décroissance non exponentielle des déclins qui se paramétrise plus vraisemblablement par une fonction bi-exponentielle ; la constante de temps courte étant caractéristique des centres  $Tb^{3+}$  à la surface et la constante de temps longue à ceux qui sont dans le cœur des NPs. Les valeurs dérivées de tels ajustements ne sont cependant pas cohérents (résultats non reportés ici) car les paramètres, contributions et constantes de temps ne suivent pas une évolution compatible avec la variation en concentration.

### 3.3 Intensité VS pompage laser

Afin de connaître la dynamique d'UC des nano-cristaux de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> codopés Yb<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>, la dépendance à la puissance de la luminescence par UC a également été mesurée sous excitation NIR et représentée en échelle log-log sur la Figure III.12. Les processus photoniques impliqués peuvent être obtenus, selon la relation,  $I \propto (P^n)$ , où I est l'intensité de l'émission obtenue par UC, P est la puissance de la pompe incidente, et n est le nombre de photons de pompe qui sont nécessaires pour peupler l'état excité supérieur [22]. La dépendance, avec une pente de 1,81, est quadratique et illustre le fait que l'émission verte à 542 nm de l'ion Tb<sup>3+</sup> nécessite un processus d'absorption par UC de deux photons. Le même résultat a été reporté pour l'UC pour des nano-cristaux  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> mono disperses codopés Yb<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> [23].

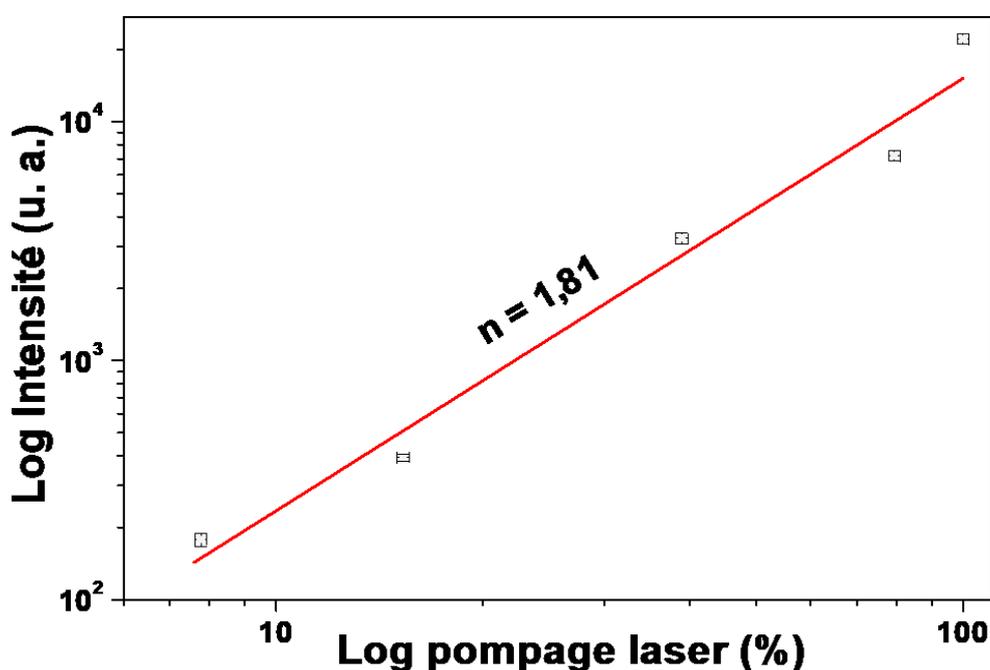


Figure III.12 : Log-Log de l'intensité en fonction de la puissance du laser à 973 nm

## 4 Conclusion

Les nanoparticules de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>, non dopées, monodopées avec Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup> et codopées avec Eu<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> synthétisées par coprécipitation dans l'éthylène glycol ont fait l'objet d'une étude optique sous excitations UV et NIR. Les spectres d'émission des échantillons monodopés ont montré les signatures spectrales des ions Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup>. En utilisant les caractéristiques particulières de l'ion Eu<sup>3+</sup> comme sonde cristallographique locale, nous avons discuté les paramètres de Judd-Ofelt calculés à partir des spectres d'émission de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> monodopé Eu<sup>3+</sup>. Les résultats indiquent que la déformation des sites cristallographiques, bien que leur symétrie soit abaissée, est faible et que la distribution spectrale est proche de celle trouvée dans le monocristal massif à structure cubique pure.

Notamment, le paramètre  $\Omega_2$ , déduit de notre mesure, n'est pas si éloigné du rapport d'asymétrie  $R_{2-1}$  par rapport aux valeurs reportées dans la littérature pour des nanoparticules  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> activées par Eu<sup>3+</sup>. Il est assez représentatif de la qualité de nos NPs. Les courbes de déclin de Eu<sup>3+</sup> et Tb<sup>3+</sup> dans des NPs monodopées ou codopées avec Yb<sup>3+</sup> ont été analysées sous excitations UV et NIR. Les déclins sont principalement exponentiels et s'éloignent de l'exponentielle lorsque la concentration en ions actifs Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup> est élevée ou lorsque l'ion Yb<sup>3+</sup> est introduit dans les matrices comme codopant.

Dans ce cas, les déclins sont bien ajustés en utilisant le modèle d'Inokuti-Hirayama pour l'interaction dipôle-dipôle, pour lequel la distance critique s'est avérée être d'environ 4 ~ 5 Å suggérant une interaction entre ions se produisant à très courte distance. Sous excitation NIR, les analyses de la cinétique de décroissance et de la dépendance de l'intensité d'émission en fonction de la puissance de pompage laser montrent que deux ions Yb<sup>3+</sup> peuvent transférer simultanément leur énergie au premier niveau excité <sup>5</sup>D<sub>0</sub> pour Eu<sup>3+</sup> et <sup>5</sup>D<sub>4</sub> pour Tb<sup>3+</sup> d'où se produit l'émission. L'efficacité d'un tel processus d'up-conversion est efficace dans le cas du couple Yb<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> mais pas pour le couple Yb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> pour lequel les luminescences enregistrées sont faibles.

## 5 Références

- [1] K. Binnemans, K. Van Herck, C. Görller-Walrand, *Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 297–302.
- [2] R. Reisfeld\* †, E. Zigansky, M. Gaft, *Mol. Phys.* 102 (2004) 1319–1330.
- [3] D. Tu, Y. Liu, H. Zhu, R. Li, L. Liu, X. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 1128–1133.
- [4] Q. Ju, Y. Liu, R. Li, L. Liu, W. Luo, X. Chen, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 2309–2315.
- [5] T.K. Pathak, A. Kumar, L.J.B. Erasmus, A. Pandey, E. Coetsee, H.C. Swart, R.E. Kroon, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 207 (2019) 23–30.
- [6] P. Ghosh, A. Patra, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 3223–3231.
- [7] D. Jiang, H. Xia, J. Zhang, C. Wang, Z. Feng, S. He, Q. Tang, Q. Sheng, B. Chen, H. Jiang, *J. Mod. Opt.* 64 (2017) 164–169.
- [8] M. Inokuti, F. Hirayama, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1978–1989.
- [9] B.R. Judd, *Phys. Rev.* 127 (1962) 750–761.
- [10] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 511–520.
- [11] K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45.
- [12] K.A. Gschneidner, L. Eyring, M.B. Maple, eds., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol. 26:1. ed, North-Holland Publ, Amsterdam, 1999.
- [13] G. Anjaiah, Sk. Nayab Rasool, P. Kistaiah, *J. Lumin.* 159 (2015) 110–118.
- [14] R.E. Thoma, G.M. Hebert, H. Insley, C.F. Weaver, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1005–1012.
- [15] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4424–4442.
- [16] C. Cao, H.K. Yang, J.W. Chung, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, K.H. Kim, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1553–1559.

- [17] P. Ghosh, A. Patra, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 19283–19292.
- [18] J.C. Boyer, F. Vetrone, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 20137–20143.
- [19] R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, B. Tissue, H.B. Yuan, *Phys. Rev. B* 60 (1999) R14012–R14015.
- [20] G. Blasse, *Prog. Solid State Chem.* 18 (1988) 79–171.
- [21] R.K. Bauer, P. de Mayo, L.V. Natarajan, W.R. Ware, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 1279–1286.
- [22] B.P. Sobolev, D.A. Mineev, V.P. Pashutin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 150 (1963) 791–794.
- [23] H. Liang, G. Chen, L. Li, Y. Liu, F. Qin, Z. Zhang, *Opt. Commun.* 282 (2009) 3028–3031.



Chapitre IV : Propriétés optiques des fluorures de types  
 $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>

## 1 Introduction

Les propriétés optiques des matrices  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopées Pr<sup>3+</sup> et codopées Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> sont traitées dans ce chapitre. La répartition spectrale et la cinétique de fluorescence des ions Pr<sup>3+</sup> dans les nanoparticules  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopées Pr<sup>3+</sup> et codopées Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> ont été analysées sous excitation NVUV (proche VUV) UV-visible, et proche infrarouge. Si de nombreuses études ont été consacrées à l'étude des paires Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> dans divers systèmes, très souvent, la concentration en ions Pr<sup>3+</sup> est fixée et c'est la concentration en ions Yb<sup>3+</sup> qui varie. Nous nous sommes de ce fait démarqués en fixant la concentration en ions Yb<sup>3+</sup> à 20% molaire, ce qui correspond à la limite supérieure dans les fluorures où les interactions Yb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> sont faibles, et en faisant varier la concentration en ions Pr<sup>3+</sup> entre 0,1 et 2% molaire. Pour des concentrations plus élevées, la fluorescence des ions Pr<sup>3+</sup> est quasi nulle du fait de l'extinction par concentration ou « quenching ».

Le transfert d'énergie entre les ions Yb<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> a été confirmé par l'analyse de la photoluminescence en régime statique et de la dynamique des états excités des ions Pr<sup>3+</sup>. Les résultats sont discutés dans le cadre des deux mécanismes down et up-conversion (DC et UC) conduisant à des transferts d'énergie Pr<sup>3+</sup>→Pr<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup>↔Pr<sup>3+</sup>.

Les études optiques réalisées à partir des échantillons codopés montrent que l'efficacité des mécanismes de DC et UC dépend fortement de la concentration en ions Pr<sup>3+</sup>.

Les résultats obtenus indiquent que les ions Pr<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> jouent tous les deux, un rôle de sensibilisateur ou d'accepteur, conduisant à la modification du rapport d'efficacité DC / UC en raison d'un transfert d'énergie inverse. Une telle hypothèse est discutée dans le cadre d'un système à trois niveaux. Il donne un aperçu sur les facteurs impliqués dans l'extinction par concentration dans les matériaux à DC et UC basés sur les paires Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>.

## 2 Luminescence de la matrice $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopée Pr<sup>3+</sup> et codopée Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> : Excitation UV-Visible et NVUV

Tous les spectres ont été enregistrés à la température ambiante.

### 2.1 Spectre d'émission de la matrice $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopée Pr<sup>3+</sup> et codopée Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>

La [Figure IV.1](#) présente les spectres d'émission de nano-cristaux  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : (0,1 ; 0,5 ; 1 mol%) Pr<sup>3+</sup> excités par un laser à 444 nm correspondant à la transition d'absorption <sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>3</sup>P<sub>2</sub> des ions Pr<sup>3+</sup>. Les bandes d'émission enregistrées à 471 nm et 524 nm correspondent aux transitions <sup>3</sup>P<sub>1</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4,5</sub> des ions Pr<sup>3+</sup>. Les bandes d'émission observées aux alentours de 482, 537, 603 et 640 nm correspondent respectivement aux transitions <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4,5,6</sub> et <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>F<sub>2</sub>. De plus, l'intensité de l'émission bleue <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> est assez similaire à celle de l'émission rouge <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> donnant, ainsi, lieu à une

luminescence globale assez blanche. Aucune émission à partir du niveau <sup>1</sup>D<sub>2</sub> n'est observée de façon claire, particulièrement l'émission rouge relative à transition <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>. Elle devrait se situer au voisinage de la transition <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> comme rapporté par Gao *et al.* [1] dans  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup> et Velázquez *et al.* [2] dans les nano-cristaux  $\beta$ -NaGdF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup> où elle a été mise en évidence. De plus, le gap d'énergie <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>1</sup>D<sub>2</sub> qui est d'environ 3700 cm<sup>-1</sup> est défavorable à la relaxation non radiative reliant ces deux états excités, car il nécessite environ 10 phonons pour être efficace. Pour cette raison, nous avons essayé d'exciter le niveau <sup>1</sup>D<sub>2</sub> sous un pompage orange <sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>1</sup>D<sub>2</sub> à environ 595 nm, comme rapporté par Martin *et al.* [3] pour  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> dopé Pr<sup>3+</sup>, pour observer l'émission directe provenant du niveau <sup>1</sup>D<sub>2</sub> ou l'émission provenant de l'état excité <sup>3</sup>P<sub>0</sub> par UC. Les émissions observées sont très faibles et les spectres enregistrés sont très bruités et non reportés ici, tant pour les émissions provenant du niveau <sup>1</sup>D<sub>2</sub> que du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub>. Cela signifie que les émissions à partir du niveau excité <sup>1</sup>D<sub>2</sub> de Pr<sup>3+</sup> sont très faibles et se chevauchent probablement avec l'émission <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> dans le cas de la transition <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>. Nous discuterons ci-dessous de cette possibilité en analysant les spectres de luminescence de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> codopé Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>.

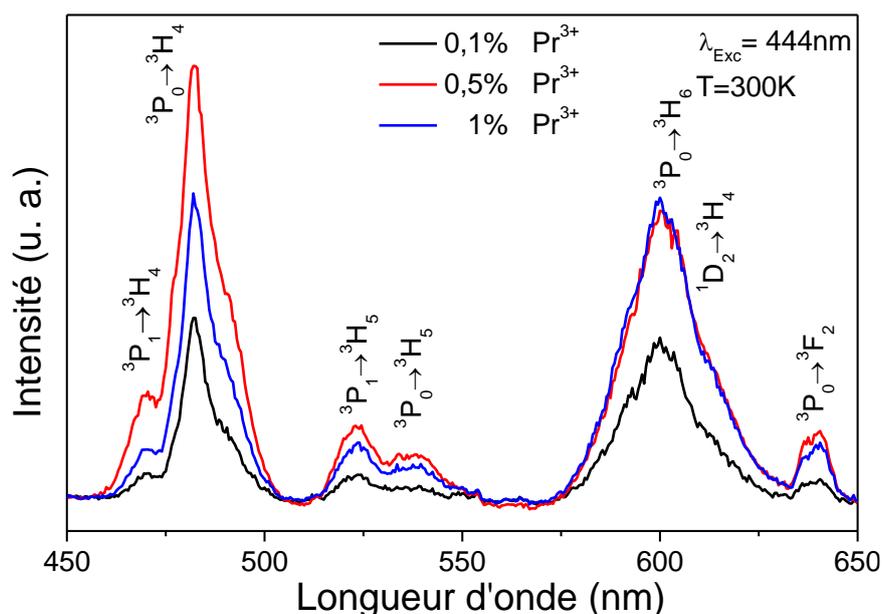


Figure IV.1 : Spectres d'émission de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> dopé (0,1 ; 0,5 ; 1)% Pr<sup>3+</sup>, sous excitation à 444 nm

Les spectres PL de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> codopés (0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2)% Pr<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> (Figure IV.2) montrent les raies d'émission <sup>3</sup>P<sub>0</sub> caractéristiques de Pr<sup>3+</sup> sous excitation à 444 nm. Les émissions sont principalement constituées de bandes attribuées aux transitions <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub>, <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> et <sup>3</sup>P<sub>1</sub>→<sup>3</sup>H<sub>5</sub> comme dans le cas de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> monodopé Pr<sup>3+</sup>. Les intensités de ces bandes d'émission sont largement inférieures à celle mesurée pour  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup>. Une diminution des intensités de luminescence pour  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> codopé Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> peut être considérée comme une preuve directe d'un transfert d'énergie efficace de Pr<sup>3+</sup> à Yb<sup>3+</sup> par relaxation croisée, avec le niveau Pr<sup>3+</sup> : <sup>1</sup>G<sub>4</sub> comme

état intermédiaire tel qu'il est indiqué dans la référence [2]. De plus, des bandes assez étroites sont observées aux alentours de 520, 550 et 584, 591 et 615 nm. Les deux premières peuvent être attribuées aux transitions  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  et  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  des ions  $\text{Er}^{3+}$  comme reporté par Wang *et al.* [4] analysant les propriétés de luminescence de  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  codopé  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . L'apparition de ces émissions s'explique par un transfert d'énergie résonant de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  à l'ion  $\text{Er}^{3+}$  induit par le fait que les émissions  ${}^3\text{P}_1/{}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  à 520-550 nm recouvrent les transitions d'excitations  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ({}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2})$  des ions  $\text{Er}^{3+}$ . Ces émissions parasites sont généralement associées aux impuretés  $\text{Er}^{3+}$  présentes dans la source initiale d'ytterbium. Les émissions observées dans la gamme de longueurs d'onde orange-rouge peuvent être attribuées aux transitions résultant de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  comme indiqué sur la Figure IV.2.

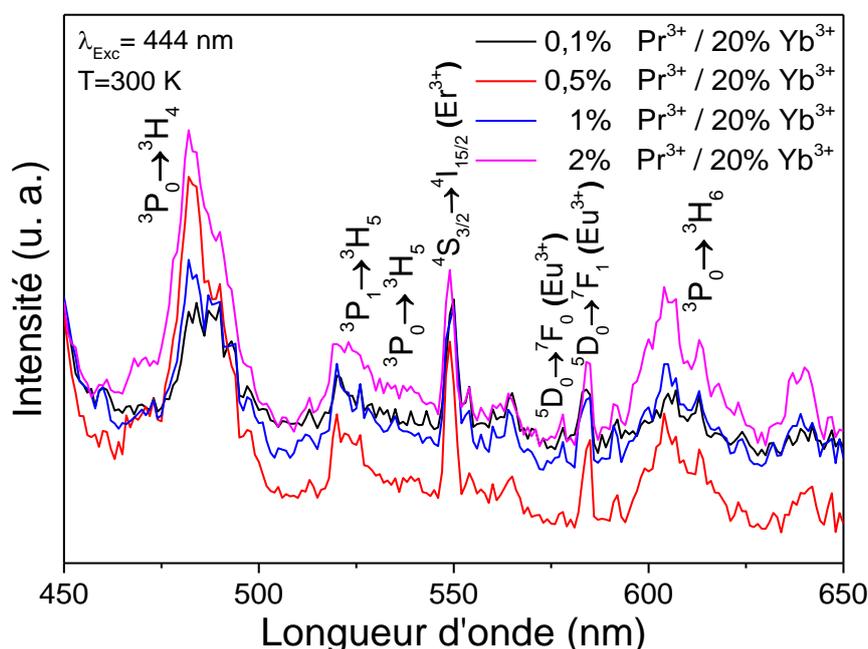


Figure IV.2 : Spectres d'émission de (0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2)%  $\text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$ , codopés  $\alpha\text{-NaYF}_4$  sous excitation à 444 nm

Pour ces raisons, nous avons enregistré le spectre d'émission pour  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 1\% \text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation UV à 273 nm. Le spectre représenté sur la Figure IV.3 correspond bien, dans la répartition spectrale et les intensités relatives, à celui reporté pour  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$  [5] au lieu des spectres d'émission caractéristiques des NPs  $\alpha\text{-NaYF}_4$  dopés  $\text{Eu}^{3+}$  [6]. Notamment, le déclin de luminescence à partir du niveau  ${}^5\text{D}_0$  est très court comme observé dans l'encart de la Figure IV.3. De telles observations excluent un éventuel transfert d'énergie  $\text{Pr}^{3+}$  vers  $\text{Eu}^{3+}$  comme reporté, par exemple, dans  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$  [7]. On considère alors la présence d'émissions  $\text{Eu}^{3+}$  résultant d'une contamination survenant lors de la synthèse de ce matériau. Puisqu'une éventuelle émission par UC peut provenir d'ions  $\text{Er}^{3+}$  sous excitation résonnante dans le niveau  ${}^1\text{D}_2$  de  $\text{Pr}^{3+}$  comme reporté par Malinowski pour  $\text{KYP}_4\text{O}_{12} : \text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  [8], nous avons enregistré le spectre d'émission de  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 1\% \text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation à 595 nm ( $\text{Pr}^{3+} : {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ ). Le spectre obtenu est reporté sur la Figure IV.4.

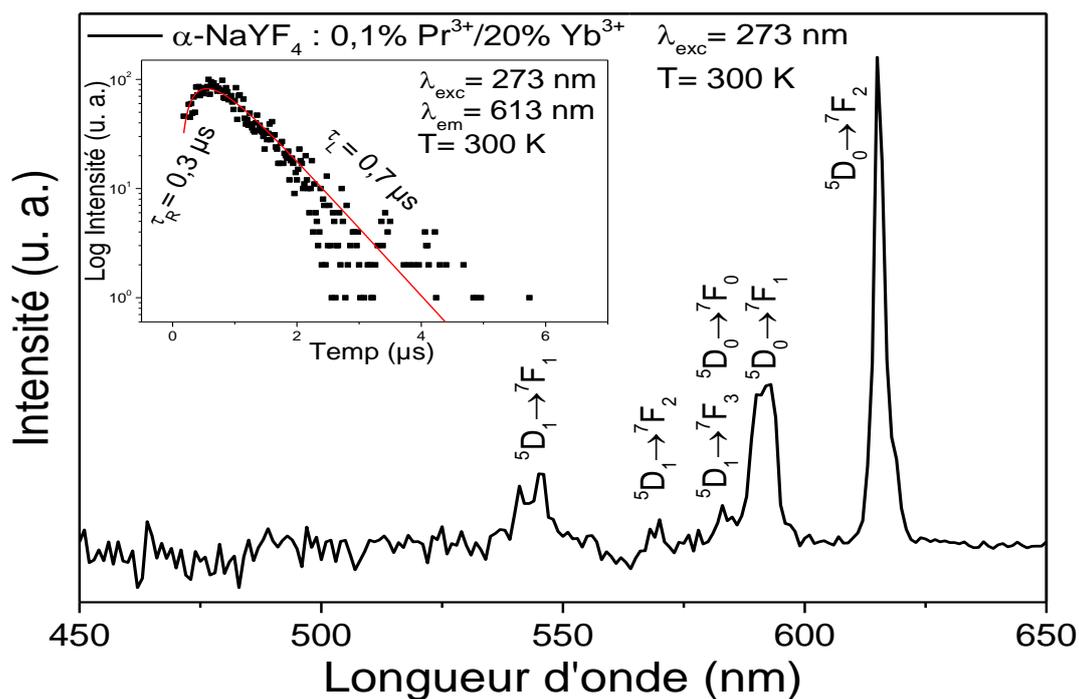


Figure IV.3 : Spectre d'émission de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  codopé 0,1%  $\text{Pr}^{3+}$ /20%  $\text{Yb}^{3+}$ , sous excitation à 444 nm qui correspond bien, à celui reporté pour  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [5], l'encart représente la cinétique de luminescence à partir du niveau  $^5\text{D}_0$

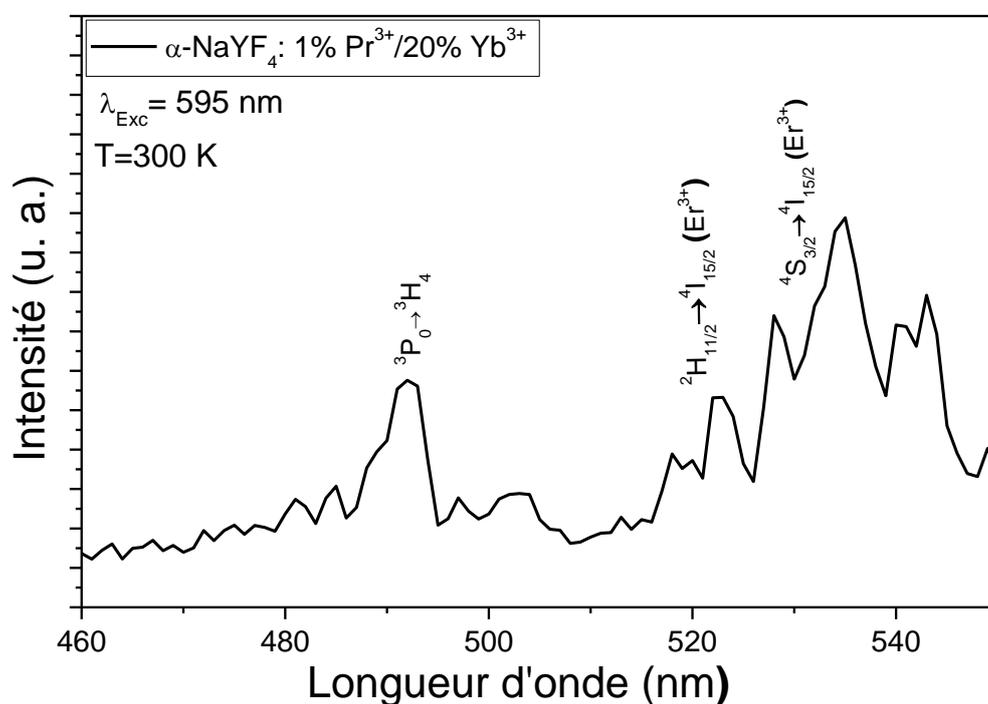


Figure IV.4 : Spectre d'émission de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  codopé 1%  $\text{Pr}^{3+}$ /20%  $\text{Yb}^{3+}$ , sous excitation à 595 nm

Les émissions par UC provenant de  $\text{Pr}^{3+} : ^3\text{P}_0$  et  $\text{Er}^{3+} : ^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2}$  sont clairement mises en évidence. Leurs cinétiques de fluorescence sont reportées et discutées dans ce qui suit.

## 2.2 Courbes de déclin de la fluorescence de $\alpha\text{-NaYF}_4$ dopée $\text{Pr}^{3+}$ et codopée $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Les deux émissions obtenues sous excitation à 595 nm sont caractérisées par des déclin de luminescence (Figure IV.5) qui se situent dans la plage 0 à 400  $\mu\text{s}$  pour la transition  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  et de 0 à 10  $\mu\text{s}$  pour la transition  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . En particulier, un temps de montée détectable  $\tau_R$  de 0,4-0,5  $\mu\text{s}$  a été mesuré. Ce temps de montée peut être lié à la décroissance temporelle du niveau excité  $\text{Pr}^{3+} : {}^1\text{D}_2$ . Une telle observation confirme que l'émission provenant du niveau  ${}^1\text{D}_2$  décroît très rapidement ; notamment l'émission  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  est complètement recouverte par l'émission  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ , comme discuté ci-dessus, rendant difficile la détection de cette émission.

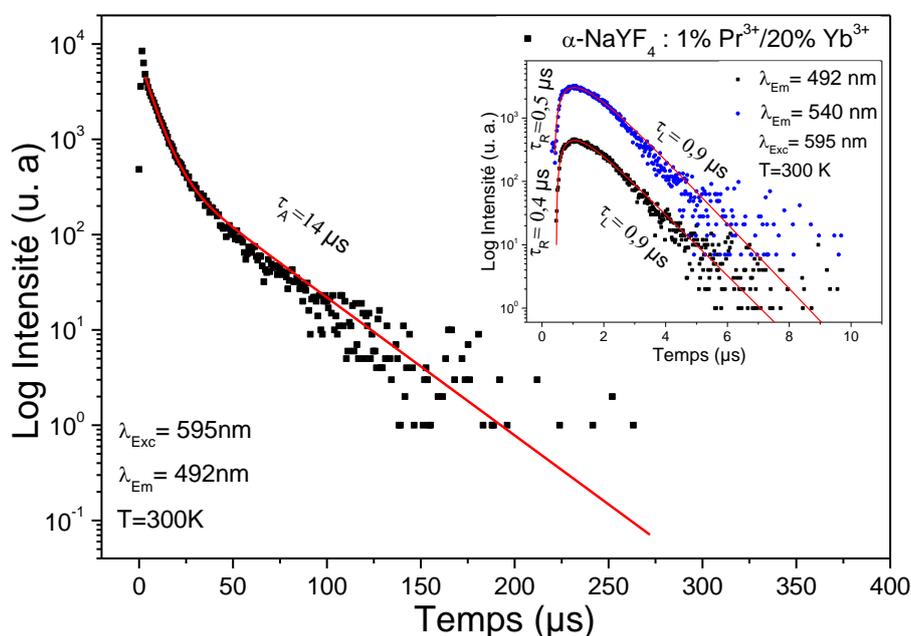


Figure IV.5 : Courbes de déclin de la transition d'émission  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  ( $\lambda_{exc} = 595 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 492 \text{ nm}$ ) de  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  codopé 1%  $\text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  dans la plage 0 à 400  $\mu\text{s}$ . L'encart représente les déclin enregistrés pour les émissions visibles attribuées aux transitions  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  de  $\text{Pr}^{3+}$  et  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  de  $\text{Er}^{3+}$  dans la plage de 0-10  $\mu\text{s}$

Le temps de déclin de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  a été mesuré seul et en présence d'ions  $\text{Yb}^{3+}$ . La décroissance n'est pas une simple exponentielle dans tous les cas. Des exemples de courbes de déclin sont représentés sur les Figures IV.6 et IV.7 pour  $\alpha\text{-NaYF}_4$  monodopé  $\text{Pr}^{3+}$  et sur les Figures IV.8 et IV.9 pour le codopage à 20%  $\text{Yb}^{3+}$  relatives aux bandes d'émission situées à 482 nm ( ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ) et 603 nm ( ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ). Toutes les courbes de déclin sous excitation bleue sont non exponentielles et ne présentent pas de temps de montée indiquant une désexcitation rapide à partir du niveau  ${}^3\text{P}_2$  vers les états  ${}^3\text{P}_{0,1}$ . Puisque les déclin ne sont pas mono-exponentiels, nous avons utilisé une fonction bi-exponentielle pour ajuster les courbes expérimentales avec quatre paramètres, selon l'équation IV-1 [9].

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (\text{IV-1})$$

où  $I(t)$  est l'intensité de luminescence au temps  $t$ ,  $A_1$  et  $A_2$  sont les constantes déduites du meilleur ajustement, et  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont les durées de vie rapide et lente des composantes exponentielles, respectivement. La durée de vie moyenne  $\tau_M$  a été calculée à partir de l'équation IV-2.

$$\tau_M = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (\text{IV-2})$$

La contribution relative des durées de vie rapide et lente a été calculée à partir des équations IV-3 et IV-4.

$$Q_1 = A_1 \tau_1 / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (\text{IV-3})$$

$$Q_2 = A_2 \tau_2 / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (\text{IV-4})$$

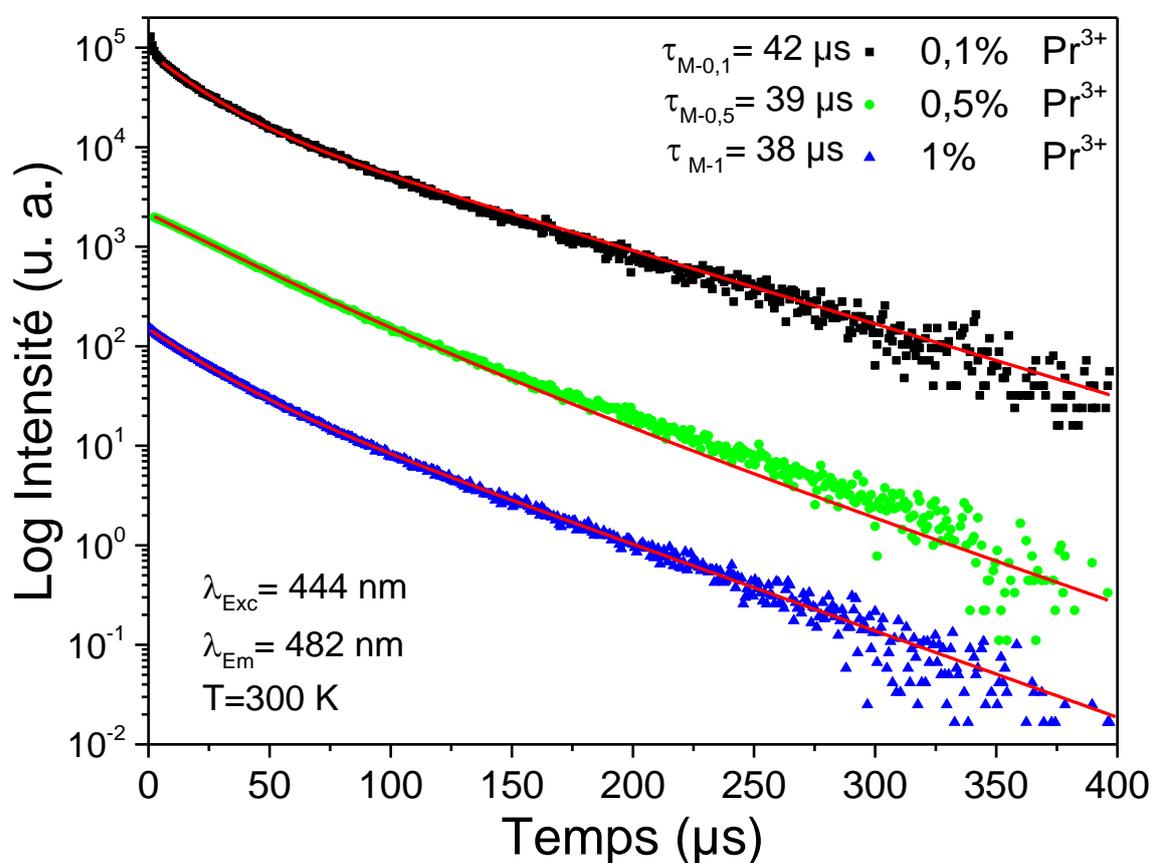


Figure IV.6 : Courbes de déclin de la fluorescence à partir du niveau  $^3P_0$  de l'ion  $Pr^{3+}$  ( $\lambda_{exc} = 444$  nm,  $\lambda_{em} = 482$  nm) dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : (0,1 ; 0,5 ; 1)%  $Pr^{3+}$ . Les traits pleins correspondent aux ajustements obtenus en utilisant la fonction bi-exponentielle

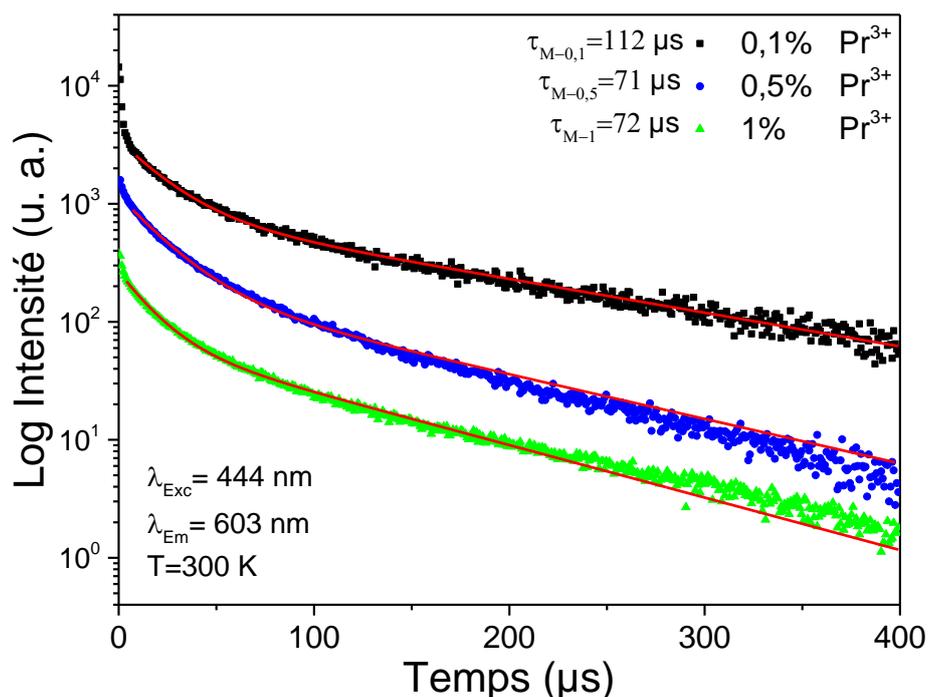


Figure IV.7 : Courbes de déclin de fluorescence à partir du niveau  $^3P_0$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  ( $\lambda_{exc} = 444 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 603 \text{ nm}$ ) dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  : (0,1 ; 0,5 ; 1)%  $\text{Pr}^{3+}$ . Les traits pleins correspondent aux ajustements obtenus en utilisant la fonction bi-exponentielle

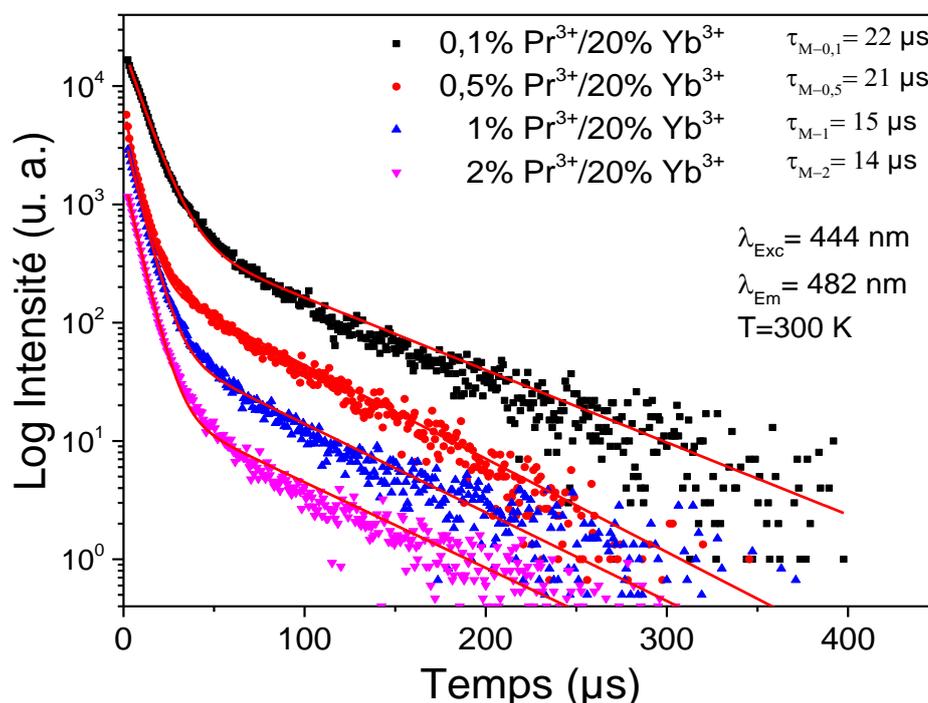


Figure IV.8 : Courbes de déclin de la transition  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  : (0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2)%  $\text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$ , sous excitation bleue à 444 nm. Les traits pleins correspondent aux ajustements obtenus en utilisant la fonction bi-exponentielle

En ajustant les déclins de fluorescence des Figures IV.6, IV.7, IV.8, IV.9, nous obtenons les valeurs des paramètres  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\tau_1$  et  $\tau_2$ . Les résultats sont reportés dans le Tableau IV.1.

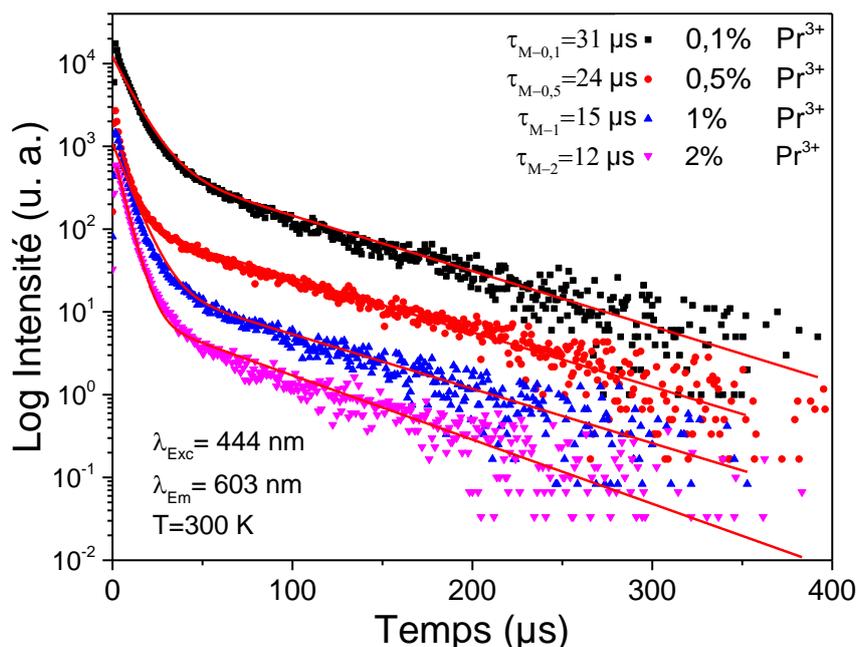


Figure IV.9 : Courbes de déclin de la transition  ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans (0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2)%  $\text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$ , codopé  $\alpha\text{-NaYF}_4 : (0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2)\% \text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$ , sous excitation bleue à 444 nm. Les traits pleins correspondent aux ajustements obtenus en utilisant la fonction bi-exponentielle

Tableau IV.1 : Paramètres déduits des ajustements des déclins de la fluorescence à 482 nm ( ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ ) et à 603 nm ( ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ ) de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans les NPs  $\alpha\text{-Na}(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{F}_4$  et  $\alpha\text{-Na}(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{F}_4 : 20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation à 444 nm

x (%)	Emission (nm)	A <sub>1</sub> (u. a.)	A <sub>2</sub> (u. a.)	$\tau_1$ (µs)	$\tau_2$ (µs)	$\tau_M$ (µs)	Q <sub>1</sub> (%)	Q <sub>2</sub> (%)	$\eta_t$ (%)
$\alpha\text{-Na}(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{F}_4$									
0,1	482	0,7	0,3	18	59	42	41,4	58,6	
0,5		0,7	0,3	32	52	39	63,9	36,1	
1		0,6	0,4	21	50	38	41,3	58,7	
0,1	603	0,75	0,25	22	152	112	30,6	69,4	
0,5		0,8	0,2	15	100	71	37,8	62,2	
1		0,85	0,15	22	115	72	47,8	52,2	
$\alpha\text{-Na}(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{F}_4 : 20\% \text{Yb}^{3+}$									
0,1	482	0,97	0,03	10	71	22	81,1	18,9	47,6
0,5		0,95	0,05	5	54	21	63,5	36,5	46,1
1		0,98	0,02	7	58	15	84,6	15,4	60,5
2		0,98	0,02	6	65	14	86,5	13,5	
0,1	603	0,95	0,05	5	66	31	56,9	43,1	72,3
0,5		0,96	0,04	7	65	24	70,5	29,5	66,2
1		0,98	0,02	5	59	15	82,4	17,6	79,2
2		0,98	0,02	5	55	12	86,7	13,34	

Dans le cas de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  monodopé  $\text{Pr}^{3+}$ , nous pouvons supposer que le caractère non exponentiel des courbes de déclin résulte, pour les deux émissions à 482 nm ( ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ) et 603 nm ( ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ), du chevauchement entre les fluorescences issues des niveaux  ${}^3\text{P}_0/{}^3\text{P}_1$  dans le bleu et des niveaux  ${}^3\text{P}_0/{}^1\text{D}_2$  dans le rouge conduisant au mélange de la luminescence provenant de chaque niveau excité. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons prévu d'effectuer des spectres résolus en temps (TRS) peu de temps après l'impulsion laser. Cela fera l'objet de travaux à venir. Néanmoins, l'analyse des résultats rassemblés dans le [Tableau IV.1](#), nous permet de voir que  $\tau_M$  diminue quand la concentration en ions  $\text{Pr}^{3+}$  augmente. Ces diminutions sont liées à un transfert d'énergie entre les ions  $\text{Pr}^{3+}$  au moyen de relaxations croisées résonnantes ( ${}^3\text{P}_0, {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{G}_4, {}^1\text{G}_4$  et  ${}^3\text{P}_0, {}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6, {}^1\text{D}_2$ ) comme reporté par exemple dans la référence [3]. Cette diminution est plus prononcée dans le cas de  $\alpha\text{-Na}(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{F}_4$  codopé 20%  $\text{Yb}^{3+}$ .

Cela suggère que, en plus du transfert d'énergie  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ , les ions  $\text{Pr}^{3+}$  transfèrent une partie de leur énergie aux ions  $\text{Yb}^{3+}$  conduisant à un quantum cutting (QC) ou une émission par cascade de photons (PCE) comme dans le cas du couple ( $\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ) dans  $\text{SrF}_2$  [10] et dans  $\text{YF}_3$  [11]. En effet, le passage de l'état excité  ${}^2\text{F}_{5/2}$  à l'état fondamental  ${}^2\text{F}_{7/2}$  pour les ions  $\text{Yb}^{3+}$  correspond à une longueur d'onde d'émission de l'ordre de 1000 nm ( $10\,000\text{ cm}^{-1}$ ). Avec un niveau d'énergie ( ${}^3\text{P}_0$ ) à environ  $20\,000\text{ cm}^{-1}$  et un niveau intermédiaire ( ${}^1\text{G}_4$ ) à environ  $10\,000\text{ cm}^{-1}$ , l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  pourrait être un bon choix pour une utilisation comme ion donneur pour un QC efficace avec  $\text{Yb}^{3+}$ . Le schéma des mécanismes de transferts d'énergie possibles est reporté sur la [Figure IV.10](#).

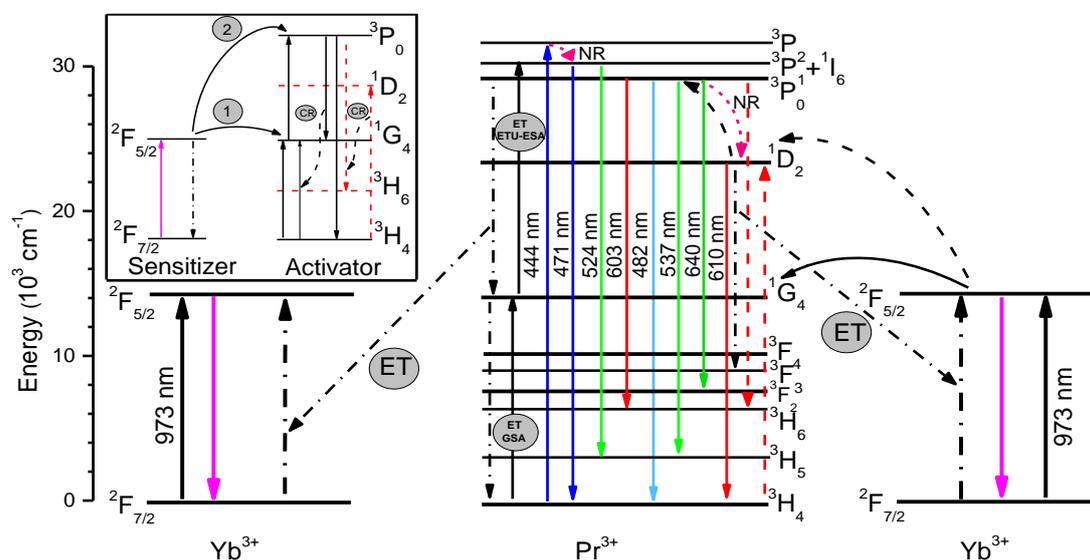


Figure IV.10 : Diagramme schématique des niveaux d'énergie indiquant les mécanismes de transfert d'énergie-TE possibles pour  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$  lors d'une excitation laser à 444 nm et 973 nm. TE fait référence au transfert d'énergie et NR pour la relaxation non radiative. L'encart représente les trois niveaux du système discutés dans le texte

Notre configuration expérimentale ne nous a pas permis de confirmer ces mécanismes en enregistrant les émissions NIR de nos échantillons. Cependant, comme le montre la [Figure IV.2](#), la partie rouge de l'émission est plus éteinte que la partie bleue du spectre d'émission global des ions Pr<sup>3+</sup>. On considère alors qu'une telle observation confirme le rôle du niveau <sup>1</sup>D<sub>2</sub> dans le transfert d'énergie Pr<sup>3+</sup>→Yb<sup>3+</sup>. Notamment, les efficacités des transferts d'énergie Pr-Yb ( $\eta_t$ ) ont été calculées avec  $\eta_t = 1 - (\tau_{Aa}/\tau_{A0})$  [12] où  $\tau_{Aa}$  et  $\tau_{A0}$  représentent la durée de vie moyenne des ions Pr<sup>3+</sup> avec et sans la présence d'ions Yb<sup>3+</sup>. Les valeurs de  $\eta_t$ , en fonction de la teneur en Pr<sup>3+</sup>, sont reportées dans le [Tableau IV.1](#). On voit bien que les valeurs liées à la transition 482 nm (<sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>) s'étalent sur 50-60% tandis que celles liées à 603 nm (<sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>) sont plus importantes et se situent autour de 70-80%. Une partie de l'énergie des ions Pr<sup>3+</sup> dans leur état excité <sup>1</sup>D<sub>2</sub> contribue au transfert d'énergie Pr<sup>3+</sup>→Yb<sup>3+</sup> comme le montre la [Figure IV.10](#).

Cela confirme que le niveau <sup>1</sup>D<sub>2</sub> de Pr<sup>3+</sup> contribue au large pic de luminescence à 603 nm [13].

Les spectres d'excitation et d'émission dans le domaine de l'ultraviolet (UV) et de l'ultraviolet du vide (VUV) de YF<sub>3</sub> et LaF<sub>3</sub> dopés aux ions de terres rares trivalents ont été largement étudiés notamment pour YF<sub>3</sub> : Pr<sup>3+</sup> [14]. De plus, Sommerdijk *et al.* ont reporté l'observation d'une luminescence à deux photons avec une excitation NVUV à 210 nm issue d'ions Pr<sup>3+</sup> dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> massif [15]. Puisque le QC ou PCE (émission par cascade de photons) est possible dans nos matériaux, comme suggéré précédemment, nous avons essayé d'exciter l'échantillon contenant le taux minimum en ions Pr<sup>3+</sup>, plus précisément  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 0,1% Pr<sup>3+</sup>, dans la plage du proche VUV autorisée par notre configuration expérimentale. La [Figure IV.11](#) reporte le spectre d'émission obtenu, sous excitation à 210 nm, des NPs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 0,1% Pr<sup>3+</sup> et  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 0,1% Pr<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> en utilisant un filtre passe-haut approprié pour éviter la diffusion laser d'ordre 2 ( $2\lambda_{exc}$ ).

Ces spectres d'émission divergent notablement de celui reporté dans la référence [15]. Il consiste en une émission large bande entre 300 et 650 nm culminant à 392 nm contenant plusieurs pics de faible intensité. Le signal faible de ces spectres par rapport à ceux obtenus sous excitation bleue est dû à la densité d'excitation laser inférieure de  $\sim 10^2$  fois dans le NVUV que dans le bleu. Sur la base de plusieurs travaux [13,15–17], nous avons essayé d'attribuer les émissions observées aux transitions résultantes à la fois des niveaux <sup>1</sup>S<sub>0</sub> et <sup>3</sup>P<sub>0</sub> de l'ion Pr<sup>3+</sup> pour les faibles pics et à l'émission caractéristique de l'exciton auto-piégé (STE) dans le cas de la large bande. L'observation des émissions provenant des niveaux <sup>1</sup>S<sub>0</sub> et <sup>3</sup>P<sub>0</sub> de l'ion Pr<sup>3+</sup> semble confirmer qu'un QC ou PCE se produit dans les NPs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 0,1% Pr<sup>3+</sup> ; un photon NVUV est converti en deux photons visibles. Indépendamment de ces attributions, il faut réfléchir à expliquer pourquoi le spectre enregistré sous excitation NVUV pour les NPs est différent de celui reporté pour des poudres polycristallines (microniques ou massif), avec approximativement la même composition nominale. En particulier, les positions des émissions enregistrées, qui devraient correspondre aux transitions Pr<sup>3+</sup>, sont légèrement différentes de celles reportées dans la référence [15].

En effet, une certaine contribution peut résulter de l'effet de surface puisque le nombre d'ions  $\text{Pr}^{3+}$  occupant la surface augmente avec la diminution de la taille des particules.

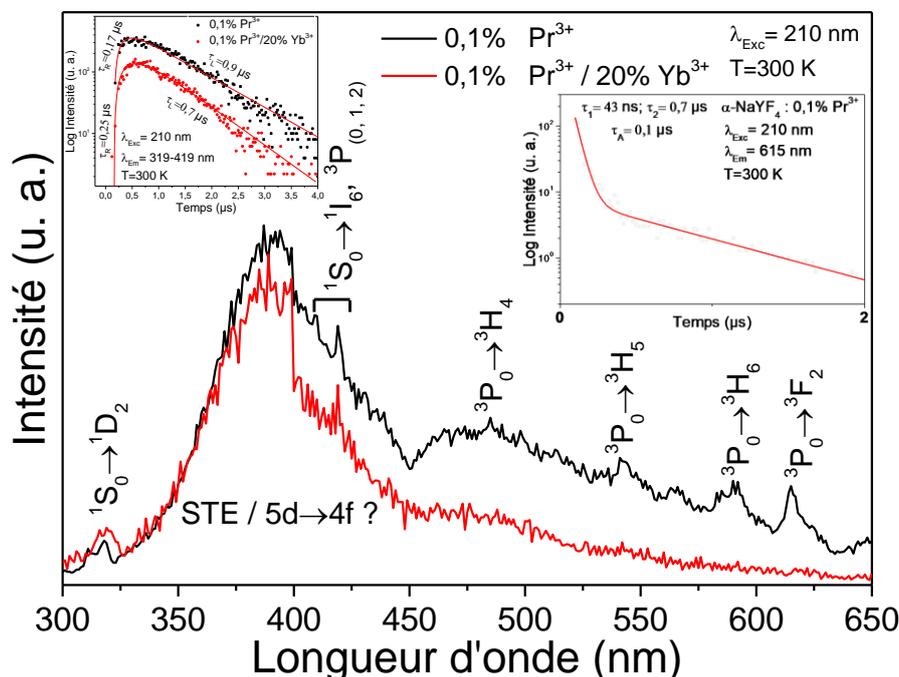


Figure IV.11 : Spectres d'émission de  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 0,1\% \text{Pr}^{3+}$  et  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 0,1\% \text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation laser NVUV à 210 nm. Les inserts représentent les courbes de déclin enregistrées à la fois pour les émissions UV et visibles attribuées aux transitions issues des niveaux  $^1S_0$  et  $^3P_0$  des ions  $\text{Pr}^{3+}$  sous excitation à 210 nm (les traits pleins correspondent aux ajustements obtenus en utilisant la fonction bi-exponentielle)

Un autre point important à considérer, dans ce cas, est la profondeur de pénétration des photons VUV. Dans la gamme VUV, la pénétration en profondeur diminue fortement à mesure que la longueur d'onde décroît [18], de sorte que l'intensité d'émission du site de surface est plus élevée à très courte longueur d'onde d'excitation par rapport à celle du cœur. Pour les fluorures, on sait que sans utiliser de traitement thermique particulier ou de post-recuit, sous des atmosphères telles qu'un flux  $\text{F}_2$  ou  $\text{HF}$ , ils incorporent facilement une petite quantité d' $\text{O}^{2-}/\text{OH}^-$  ( $\text{OH}$ ) [13]. Étant donné qu'une telle contamination est possible, le spectre d'émission sous excitation NVUV de  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 0,1\% \text{Pr}^{3+}$  illustré sur la Figure IV.11 peut être expliqué plus en détail dans le cadre des ions  $\text{Pr}^{3+}$ , situés à la surface des NPs, à proximité de l'impureté  $\text{OH}$ , et assez similaires à ceux obtenus sous excitation VUV-et rayonnement X synchrotron monochromatique pour le grenat  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (CSSO) et les matériaux silico-carnotite  $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (CYSO) et  $\text{Ca}_3\text{Lu}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (CLSO) activés par  $\text{Pr}^{3+}$  [19]. Cependant, dans cet article, la large bande observée est attribuée aux transitions  $5d-4f \rightarrow ^3H_J$  de  $\text{Pr}^{3+}$ . Néanmoins, Kolk *et al.* [13] ont attribué l'émission large bande à l'exciton auto-piégé ou STE (Self Trapped Exciton) se trouvant au voisinage de l'impureté  $\text{Pr}^{3+}$  en enregistrant les spectres d'émission de  $\text{Pr}^{3+}$  dans les fluorures  $\text{LaZrF}_7$  et  $\alpha\text{-LaZr}_3\text{F}_{15}$  sous excitation VUV (205 nm) à température ambiante. Une ambiguïté subsiste donc pour une telle attribution.

La présence des ions Yb<sup>3+</sup> conduit à la disparition des émissions que nous avons attribuées aux transitions issues du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> (Figure IV.11), tandis que les transitions reliant le niveau <sup>1</sup>S<sub>0</sub> aux autres états excités de Pr<sup>3+</sup> restent observables avec toujours les mêmes faibles intensités. Cela signifie que les émissions à partir du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> ont disparu, dans ces conditions, par le transfert d'énergie (<sup>3</sup>P<sub>0</sub>) Pr<sup>3+</sup> → Yb<sup>3+</sup>. Les encarts de la Figure IV.11 montrent la cinétique des émissions principales enregistrées dans les gammes UV et visible. Malgré leur origine, STE ou émission 5d-4f, leurs constantes de temps devraient se situer dans la plage de quelques ps ou quelque ns [20]. Elles chevauchent les émissions que nous avons attribuées aux relaxations radiatives intrinsèques 4f<sup>2</sup>-4f<sup>2</sup> de Pr<sup>3+</sup>. Dans cette abstraction, les déclin des émissions <sup>1</sup>S<sub>0</sub> et <sup>3</sup>P<sub>0</sub> consistent en un temps de montée très faible ( ~ 20-25 ns) et une décroissance exponentielle qui est d'environ ~ 0,7-0,9 μs pour le niveau <sup>1</sup>S<sub>0</sub> et une forme bi-exponentielle pour toutes les émissions attribuées à la décroissance à partir du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> avec des constantes de temps de 44 ns et 0,7 μs conduisant à un τ<sub>A</sub> de ~ 0,1 μs (éq. IV-2). Seuls quelques travaux concernent le temps de déclin du niveau <sup>1</sup>S<sub>0</sub> dans les fluorures. Les résultats les plus probants ont été donnés pour LaF<sub>3</sub> : 0,1% Pr<sup>3+</sup> où le niveau <sup>1</sup>S<sub>0</sub> est pompé par un laser excimère à environ 212 nm [21] et dans YF<sub>3</sub> : 1% Pr<sup>3+</sup> sous excitation à 195 nm [22]. Les auteurs ont trouvé une valeur de 850 ns et 570 ns respectivement avec une très faible dépendance à la concentration en ions Pr<sup>3+</sup>, puisque la constante de temps atteint 520 ns dans le PrF<sub>3</sub> stœchiométrique.

De manière surprenante, lors de l'ajout de Yb<sup>3+</sup> dans la matrice YF<sub>3</sub> : 1% Pr<sup>3+</sup> [22], le taux de désexcitation radiative de l'émission à partir du niveau <sup>1</sup>S<sub>0</sub> augmente, indiquant un dépeuplement de l'état <sup>1</sup>S<sub>0</sub> dû à la présence d'ions Yb<sup>3+</sup>, ce qui n'est pas le cas pour les NPs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 0,1% Pr<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup>. Les valeurs obtenues, dans notre cas, avec le même le temps de déclin du niveau <sup>1</sup>S<sub>0</sub> se situent dans la plage de durées de vie mesurées pour Pr<sup>3+</sup> à la fois dans LaF<sub>3</sub> et YF<sub>3</sub>. Cependant, nous n'avons pas d'explication claire pour le temps de montée observé. D'après les travaux de Zych *et al.* [20], nous pouvons spéculer que ce temps de montée peut représenter la décroissance des transitions 5d-4f → <sup>3</sup>H<sub>J</sub> (les durées de vie radiatives de l'émission *d-f* dans divers réseaux hôtes varient de 7,5 ns à 23,3 ns). Notamment la durée de vie radiative de l'émission *d-f* (à environ 220 nm) dans LiYF<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup> (avec un taux de dopage compris entre 0,05%-0,2% afin d'éviter la relaxation croisée entre les ions de Pr<sup>3+</sup> voisins, ce qui raccourcit la durée de vie) est de 18 ns indiquant un transfert d'énergie possible de 5d-4f à <sup>1</sup>S<sub>0</sub>. Dans le cas de la décroissance radiative du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, la valeur moyenne τ<sub>M</sub> que nous avons mesuré est largement inférieure à celle trouvée sous excitation bleue ~ 112 μs (Tableau IV.1).

Le raccourcissement de cette désexcitation peut être envisagé dans le cadre de deux hypothèses :

i.) Sous NVUV, l'indice de réfraction est notablement augmenté, pour  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>, de 1,432-1,438 [23], à 1,72 sous excitation à 210 nm comme estimé à partir de [24]. La durée de vie radiative d'une transition électronique d'un ion dans un milieu (l'air dans notre cas) est corrélée à un indice de réfraction effectif n<sub>eff</sub>, qui est fonction de l'indice de réfraction intrinsèque du matériau et de la fraction d'espace occupée par les NPs

entourée par un milieu d'indice de réfraction  $n_{\text{med}}$  [25]. Les résultats reportés semblent indiquer que la durée de vie radiative diminue lorsque l'indice de réfraction  $n_{\text{med}}$  augmente, ce qui est confirmé dans notre cas, en analysant les spectres de luminescence et la cinétique de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> [16]. Une estimation approximative de la diminution attendue [25] conduit à une valeur de  $\tau_M$  autour de  $\sim 59 \mu\text{s}$ . Cette hypothèse doit alors être rejetée.

ii.) Comme nous l'avons suggéré précédemment, étant donné qu'une petite quantité d'ions OH<sup>-</sup> est présente à la surface des NPs, la valeur trouvée pour la durée de vie du niveau Pr<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>P<sub>0</sub> peut être davantage liée aux ions Pr<sup>3+</sup> situés au voisinage de l'impureté OH<sup>-</sup>. De plus, les ions se trouvant à la surface des NPs sont soumis à des distorsions structurales du site, associées à des changements de paramètres de maille comme cela a été observé, pour plusieurs NPs activées par des ions de lanthanides.

Dans des travaux récents, consacrés aux NPs de LaF<sub>3</sub> : Pr<sup>3+</sup> préparés par la méthode de coprécipitation [26], les auteurs ont reporté une luminescence à partir du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> des ions Pr<sup>3+</sup> dont la cinétique est bi-exponentielle à l'échelle de 1  $\mu\text{s}$  avec des constantes de temps caractéristiques de  $\tau_1 \sim 51 \text{ ns}$  et  $\tau_2 \sim 560 \text{ ns}$ , pour un faible taux de dopage de Pr<sup>3+</sup> dans LaF<sub>3</sub>, qui aboutit à partir de la figure 8 de la référence [24] à une durée de vie moyenne  $\tau_M$  de  $\sim 0,95 \mu\text{s}$ . Cette valeur est cohérente avec notre estimation pour  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 0,1% Pr<sup>3+</sup>. Comparativement à LaF<sub>3</sub> : Pr<sup>3+</sup> massif ou monocristallin, pour lequel la durée de vie radiative du <sup>3</sup>P<sub>0</sub> est d'environ 48  $\mu\text{s}$  [27], une extinction de luminescence se produit pour les NPs, du fait que les NPs synthétisées par la méthode de coprécipitation contiennent des molécules d'eau capturées dans le réseau en raison de la croissance rapide des NPs en réaction chimique. Une bonne preuve est donnée dans la référence [28], puisque l'enrobage des NPs de LaF<sub>3</sub> : Pr<sup>3+</sup> par une coquille de LaF<sub>3</sub>, conduit à une augmentation notable de la durée de vie radiative moyenne du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> : 0,1  $\mu\text{s}$  dans LaF<sub>3</sub> : 1% Pr<sup>3+</sup> contre 4,7  $\mu\text{s}$  en LaF<sub>3</sub> @ LaF<sub>3</sub> : 1% Pr<sup>3+</sup>.

Ce résultat confirme clairement que la coquille réduit la quantité de défauts de surface et empêche les ions Pr<sup>3+</sup> de surface d'entrer en contact avec les centres d'extinction de la fluorescence de surface. Il est à noter que la valeur de  $\tau_M$  est inférieure à la durée de vie du monocristal LaF<sub>3</sub> : 1% Pr<sup>3+</sup>, ce qui confirme en outre la présence d'extincteurs de fluorescence dans des NPs. Raisonnablement, Nous pensons que les déclin des émissions issues du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, enregistrés pour  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 0,1% Pr<sup>3+</sup> sous NVUV, peuvent principalement être attribués aux ions Pr<sup>3+</sup> se trouvant à la surface des NPs, situés à proximité d'impuretés OH<sup>-</sup>. Cette impureté favorise la relaxation non radiative à partir du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> vers les états excités inférieurs, plus précisément les niveaux <sup>1</sup>D<sub>2</sub> et <sup>1</sup>G<sub>4</sub> et augmente également l'énergie et la densité de phonons nécessaires pour les relaxations croisées qui relient ces niveaux. Dans le cas du <sup>1</sup>S<sub>0</sub>, l'effet est faible, car l'écart d'énergie entre le niveau <sup>1</sup>S<sub>0</sub> et l'état excité <sup>3</sup>P<sub>2</sub> est suffisamment élevé, ce qui évite une relaxation non radiative efficace à partir de ce niveau.

### 3 Luminescence de la matrice $\alpha\text{-NaYF}_4$ codopée $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ : Excitation NIR

Les mécanismes de l'UC dans les paires  $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  ont été largement investigués dans plusieurs matériaux. La majorité des travaux ont étudié l'effet de l'ajout de  $\text{Yb}^{3+}$  sur ces mécanismes. Dans notre cas, nous avons décidé de fixer la quantité de  $\text{Yb}^{3+}$  à 20%, ce qui est autour de la norme utilisée dans le cas des composés fluorés, et nous avons fait varier la concentration en ions  $\text{Pr}^{3+}$ .

#### 3.1 Spectre d'émission de la matrice $\alpha\text{-NaYF}_4$ codopée $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

La Figure IV.12 reporte les spectres d'émissions enregistrés sous excitation à 973 nm de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  codopé (0,1% ; 0,5% ; 1 ; 2%)  $\text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$ . Les spectres consistent en une émission principale dans le bleu à 482 nm correspondant à la transition  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ . De plus, plusieurs bandes faibles apparaissent dans la gamme verte qui correspondent aux transitions  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (à  $\sim 521$  nm),  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (à  $\sim 540$  nm) et  ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  ( $\sim 553$  nm) d'ions  $\text{Er}^{3+}$ , qui sont incorporés lors de la synthèse à partir de la source Yb, comme suggéré précédemment. L'émission qui apparaît dans la gamme rouge liée à la transition  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$  atteint l'effet quenching. Cependant, une émission de très faible intensité, lorsque la concentration en ions  $\text{Pr}^{3+}$  atteint 1 à 2% molaire, est détectée à environ 610 nm. Nous discuterons ci-dessous de la survenue de cette émission. Afin de confirmer le mécanisme impliqué dans le processus UC, l'étude de l'intensité d'émission par UC sur la puissance du faisceau NIR à 973 nm a été réalisée. L'encart de la Figure IV.12, qui montre le résultat obtenu pour l'émission bleue  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  de  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 0,1\% \text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$ , suit une loi de puissance approximativement quadratique, avec une pente de 1,65. Un tel résultat confirme, comme prévu, qu'un pompage à deux photons est responsable de l'alimentation du niveau  $\text{Pr}^{3+} : {}^3\text{P}_0$  sous excitation NIR.

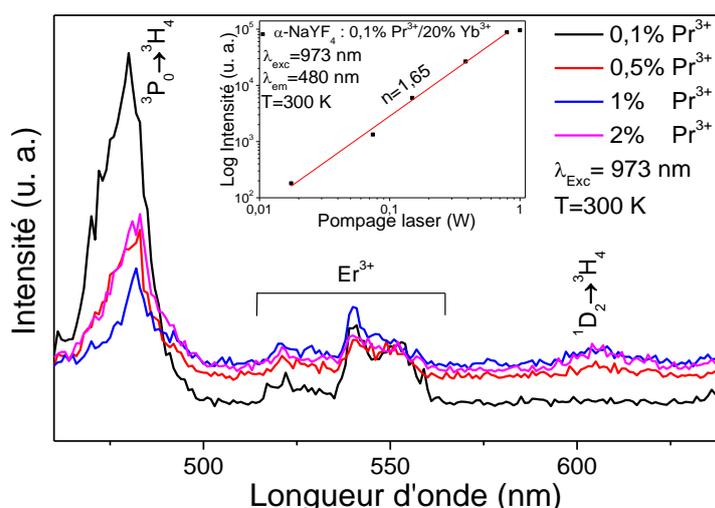


Figure IV.12 : Spectres d'émission de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  codopé (0,1, 0,5, 1, 2)%  $\text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$ , sous excitation à 973 nm. L'encart montre le Log-Log de l'intensité en fonction de la puissance du laser à 973 nm

### 3.2 Courbes de déclin de la fluorescence de l'ion Pr<sup>3+</sup> dans $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> codopé Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>

La cinétique de l'émission d'UC est rapportée sur la [Figure IV.13](#). Les allures des courbes de déclin sont très différentes en fonction de la concentration en ions Pr<sup>3+</sup>. Pour la concentration 0,1% Pr<sup>3+</sup>, la décroissance présente un temps de montée suivi d'une décroissance exponentielle. Pour 0,5% Pr<sup>3+</sup>, la forme est proche de celle rapportée pour le niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> sous excitation bleue. Pour 1 et 2% Pr<sup>3+</sup>, les déclins sont très courts, suggérant un dépeuplement rapide du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub>. Comme observé sur la [Figure IV.10](#), le niveau intermédiaire <sup>1</sup>G<sub>4</sub> de Pr<sup>3+</sup> joue un rôle important dans le mécanisme d'UC. Le barycentre énergétique du niveau <sup>1</sup>G<sub>4</sub> se situe à environ ~1  $\mu$ m comme rapporté par Carnall *et al.* [29] pour Pr<sup>3+</sup> dans LaF<sub>3</sub> avec, cependant, une section efficace d'absorption très faible. À 973 nm, Yb<sup>3+</sup> présente une large section efficace d'absorption et un chevauchement significatif avec la transition d'absorption Pr<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → <sup>1</sup>G<sub>4</sub>. Le niveau <sup>1</sup>G<sub>4</sub> est très rapidement peuplé par les ions Yb<sup>3+</sup> par relaxation croisée résonnante (Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> + Pr<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>4</sub> → Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> + Pr<sup>3+</sup> : <sup>1</sup>G<sub>4</sub>) ou par absorption à l'état fondamental (GSA). Avec un temps de décroissance long à faible concentration de Pr<sup>3+</sup> autour de 258  $\mu$ s, tel que mesuré à température ambiante pour LaF<sub>3</sub> : 0,1% Pr<sup>3+</sup> [30], le niveau <sup>1</sup>G<sub>4</sub> sert comme réservoir pour la deuxième étape du processus UC, avec concurrence entre le transfert d'énergie UC (ETU) et absorption à l'état excité (ESA). La durée de vie radiative intrinsèque du niveau Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> devrait être longue, comme indiqué dans le cas de Ca<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>, dans lequel la valeur mesurée à x = 0,2 est de 3 ms [31]. Pour YF<sub>3</sub> : 0,5% Pr<sup>3+</sup>/2% Yb<sup>3+</sup>, cette valeur est de 405  $\mu$ s sous excitation directe du niveau <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> [11].

On peut considérer que le processus d'UC peut être représenté par un simple système à cinq/trois niveaux comme indiqué dans l'encart de la [Figure IV.10](#). Ce diagramme, en première approximation, peut être réduit principalement à un système à trois niveaux où l'état intermédiaire est Pr<sup>3+</sup> : <sup>1</sup>G<sub>4</sub> ou Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>. Dans ce modèle simplifié, sur la base d'équations de taux, dans des conditions de faible pompage, l'intensité temporelle intégrée de l'émission par UC à partir du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> est proportionnelle à [32] :

$$I(t) \propto \frac{\tau_1 \tau_2}{(2\tau_1 - \tau_2)} \left( e^{-t/\tau_1} - e^{-2t/\tau_2} \right) \quad (\text{IV-5})$$

$\tau_1$  et  $\tau_2$  représentent les valeurs de la durée de vie de (Pr<sup>3+</sup>) <sup>1</sup>G<sub>4</sub> ou le niveau intermédiaire (Yb<sup>3+</sup>) <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>, et de l'état d'émission <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, obtenues sous excitations laser directes (dans le Pr<sup>3+</sup> monodopé, en négligeant une éventuelle désexcitation par transfert d'énergie vers des accepteurs indésirables, ou par relaxations croisées). Le temps de montée est toujours attribué au niveau qui décroît le plus rapidement, par rapport au préfacteur (2 $\tau_1$  -  $\tau_2$ ) qui doit être positif. Une investigation systématique sur les caractéristiques de désexcitation de la luminescence UC (UCL) sous excitation anti-Stokes par des simulations numériques basées sur des modèles d'équations de taux a été rapportée récemment [33,34] et peut être utile pour les lecteurs.

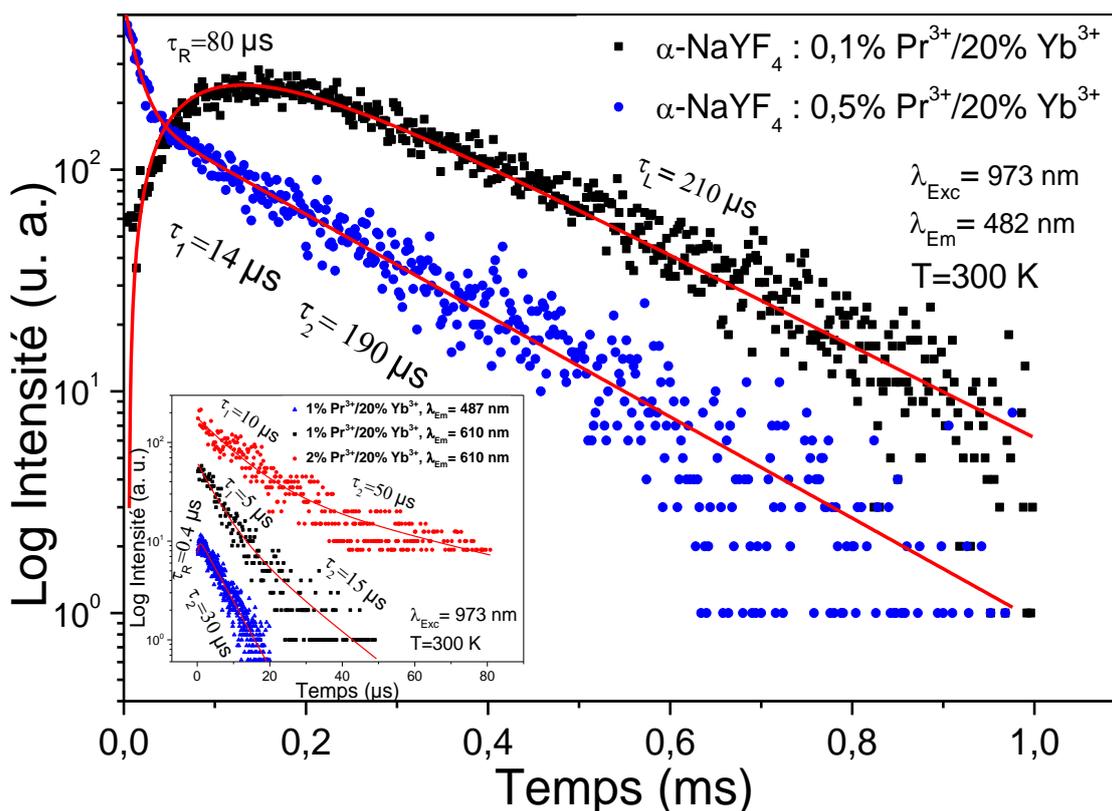


Figure IV.13 : Courbes de déclin du niveau excité  $^3P_0$  de Pr<sup>3+</sup> dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> codopé (0,1, 0,5)% Pr<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup>, sous excitation NIR à 973 nm. Les traits pleins correspondent aux ajustements obtenus en utilisant la fonction bi-exponentielle

Sur la Figure IV.13, nous avons représenté l'ajustement de la désexcitation de l'UC du niveau  $^3P_0$  dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 0,1% Pr<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> sous excitation NIR.

Les valeurs déduites du meilleur ajustement sont de 80  $\mu$ s dans la montée et de 210  $\mu$ s dans la queue, ce qui conduit à  $\tau_2 \sim 160 \mu$ s, avec pré facteur positif. En supposant que la décroissance de luminescence du niveau  $^1G_4$  est proche de celle mesurée dans 0,1% Pr<sup>3+</sup> : LaF<sub>3</sub> [30] (258  $\mu$ s), et en comparant la valeur de  $\tau_2$  avec celle rapportée dans le Tableau IV.1 (152  $\mu$ s), les valeurs déduites de l'ajustement semblent corrélérer avec l'équation IV-5, dans laquelle le temps de montée est caractéristique de la durée de vie du niveau  $^3P_0$ , alors que la queue de la décroissance avec la durée de vie de l'état  $^1G_4$ . Si on considère que l'état intermédiaire est Yb<sup>3+</sup> :  $^2F_{5/2}$  avec une constante de temps de décroissance d'environ 405  $\mu$ s, lorsque le pré facteur de l'équation IV-5 devient négatif, la décroissance à temps long reflète les ions Yb<sup>3+</sup> avec une constante de temps de  $\tau_2/2$  (405  $\mu$ s/2) proche des 210  $\mu$ s obtenue de l'ajustement, et la montée de 80  $\mu$ s est comparable à la constante de temps du niveau  $^3P_0$  comme indiqué dans le Tableau IV.1 :  $\sim 70 \mu$ s. Bien qu'on puisse considérer que l'ajustement obtenu concorde assez bien avec les équations du modèle des taux [32–34], la distinction entre la nature de l'état intermédiaire reste ambiguë. L'augmentation de la concentration de Pr<sup>3+</sup> à 0,5% produit une décroissance de luminescence par UC non exponentielle à partir du niveau  $^3P_0$ , comme observé sous excitation bleue. Le caractère non exponentiel de la décroissance a été, dans ce qui précède, attribué principalement au mélange des niveaux  $^3P_0$  et  $^3P_1$ . Aucun temps de montée n'a été enregistré.

La forme de la courbe de déclin suggère alors une possible absorption à deux photons ou une excitation séquentielle à deux photons, ce qui est possible seulement si l'on considère le niveau Pr : <sup>1</sup>G<sub>4</sub> comme l'état intermédiaire. L'ajustement de la décroissance à l'aide de l'éq.VI-1 conduit à des constantes de temps de 14 et 190  $\mu$ s, avec un temps de décroissance moyen  $\tau_M$  de 166  $\mu$ s (éq.VI-2). Malgré cela, les valeurs  $\tau_1$  et  $\tau_2$  déduites de l'ajustement divergent, notamment pour  $\tau_2$ , de celle rapportée dans le [Tableau IV.1](#) pour les déclins de <sup>3</sup>P<sub>0</sub> dans les deux matériaux  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 0,5% Pr<sup>3+</sup> et  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 0,5% Pr<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> : de 15, 100  $\mu$ s et 7, 65  $\mu$ s respectivement. À très faible concentration, le dépeuplement du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> est principalement lié à la décroissance radiative vers l'état fondamental <sup>3</sup>H<sub>4</sub>. L'augmentation de la concentration de Pr<sup>3+</sup> conduit à d'autres canaux de dépeuplement, du fait des interactions Pr<sup>3+</sup>-Pr<sup>3+</sup>, notamment par des relaxations croisées (CR) ([Figure IV.10](#)) qui induisent l'alimentation des niveaux <sup>1</sup>D<sub>2</sub> et <sup>1</sup>G<sub>4</sub> à partir de l'état excité <sup>3</sup>P<sub>0</sub> (<sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>1</sup>G<sub>4</sub>, <sup>1</sup>G<sub>4</sub> et <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>, <sup>1</sup>D<sub>2</sub>) en plus du transfert de retour d'énergie Pr<sup>3+</sup>→Yb<sup>3+</sup> (Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> + Pr<sup>3+</sup> : <sup>1</sup>G<sub>4</sub> → Yb<sup>3+</sup> : <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> + Pr<sup>3+</sup> : <sup>3</sup>H<sub>4</sub>) qui devient de plus en plus important. Dans le cas de LaF<sub>3</sub> : Pr<sup>3+</sup>, la durée de vie du niveau <sup>1</sup>G<sub>4</sub> est diminuée de 258  $\mu$ s pour 0,1% Pr<sup>3+</sup> à 17  $\mu$ s pour 0,24% Pr<sup>3+</sup> [30]. Nous pensons qu'une situation similaire se produit dans nos matériaux. Cela signifie que pour une certaine concentration, le niveau <sup>1</sup>G<sub>4</sub> ne peut pas servir de réservoir pour la première étape du processus UC et que deux photons NIR sont simultanément absorbés pour promouvoir les ions Pr<sup>3+</sup> dans leur état excité <sup>3</sup>P<sub>0</sub>. Ceci peut expliquer l'absence du temps de montée sur la décroissance du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> en  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : 0,5% Pr<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup>. De plus, une partie des ions Pr<sup>3+</sup> excités dans leur niveau <sup>1</sup>G<sub>4</sub> via le transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>→Pr<sup>3+</sup> ne sont pas disponibles pour le CR à partir du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> (<sup>3</sup>P<sub>0</sub>, <sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>1</sup>G<sub>4</sub>, <sup>1</sup>G<sub>4</sub>). Ceci réduit l'efficacité de la désexcitation du <sup>3</sup>P<sub>0</sub> de ce canal et peut conduire à une augmentation de la durée de vie radiative de l'émission provenant du <sup>3</sup>P<sub>0</sub>. Dans une certaine mesure, cette hypothèse n'est valable que pour une certaine limite de la concentration de Pr<sup>3+</sup>. En effet, pour les concentrations de 1 et 2% Pr<sup>3+</sup>, les déclins du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> présentent des formes totalement différentes de celles enregistrées pour 0,1 et 0,5% de Pr<sup>3+</sup>. À ces concentrations, il existe un régime de transfert d'énergie fort, qui combine plusieurs voies de décomposition via les canaux de transfert d'énergie Yb<sup>3+</sup>↔Pr<sup>3+</sup> et Pr<sup>3+</sup>↔Pr<sup>3+</sup>. Comme nous l'avons expliqué précédemment, le niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> est rapidement peuplé par absorption à deux photons ou excitation séquentielle à deux photons.

La décroissance du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, comme indiqué dans l'encart de la [Figure IV.13](#), présente une accumulation de 0,4  $\mu$ s suivie d'une décroissance exponentielle avec une constante de temps de 30  $\mu$ s. L'observation d'un temps de montée est en contradiction avec la discussion ci-dessus. Dans le même encadré de la [Figure IV.10](#), nous avons rapporté les déclins de la faible émission observée à environ 610 nm pour les teneurs en Pr<sup>3+</sup> à 1 et 2%. Ces déclins sont différents de celui de l'émission provenant du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub>. Il est alors clair que cette émission provient sans ambiguïté du niveau <sup>1</sup>D<sub>2</sub> (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>) et ne peut être attribuée à la transition <sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>. Les déclins de cette émission sont non exponentiels. Ajusté à l'aide de l'éq.VI-1, ils conduisent à des constantes de temps  $\tau_1$  et  $\tau_2$  de 5, 15  $\mu$ s, 10 et 50  $\mu$ s respectivement pour 1% Pr<sup>3+</sup> et 2%

$\text{Pr}^{3+}$ . Dans le cadre de cette attribution, certaines conclusions peuvent être tirées. Une augmentation du taux de CR induit un comportement de désintégration plus rapide que sa désintégration naturelle. Puisque le CR via le niveau  $^1\text{G}_4$  est faible, celui via le niveau  $^1\text{D}_2$  augmente. Ce niveau devient un autre moyen privilégié d'exciter le niveau  $^3\text{P}_0$  par UC. Ce niveau est alimenté par des mécanismes CR impliquant à la fois  $\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2}$  et  $\text{Pr}^{3+} : ^1\text{D}_2$  ( $\text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{7/2} + \text{Pr}^{3+} : ^1\text{G}_4 \rightarrow \text{Yb}^{3+} : ^2\text{F}_{5/2} + \text{Pr}^{3+} : ^1\text{G}_4$  et  $\text{Pr}^{3+} : ^1\text{D}_2 + \text{Pr}^{3+} : ^3\text{H}_6 \rightarrow \text{Pr}^{3+} : ^3\text{P}_0 + \text{Pr}^{3+} : ^3\text{H}_4$ ).

Cette alimentation, à travers ce canal d'excitation, augmente lorsque la concentration de  $\text{Pr}^{3+}$  augmente. Dans ces conditions, le temps de montée observé sur le déclin  $^3\text{P}_0$  des ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  (1-2)%  $\text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  peut être expliqué par la population de ce niveau à partir de CR impliquant le niveau  $^1\text{D}_2$ . La forme de cette décroissance et les constantes de temps déduites sont assez similaires à celles trouvées sous excitation directe dans le niveau  $^1\text{D}_2$  (encadré de la [Figure IV.10](#)). Dans le cadre de cette hypothèse, l'augmentation du temps de décroissance de l'émission  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ , lorsque la concentration de  $\text{Pr}^{3+}$  atteint 2% peut être due au fait qu'à cette concentration, le taux de  $^3\text{P}_0$  est plus rapidement dépeuplé que son alimentation. Il apparaît clairement qu'un processus de boucle d'énergie existe entre l'UC et le DC dans ce système en fonction de l'efficacité de débit des deux mécanismes. Un tel bouclage d'énergie a été rapporté dans plusieurs systèmes, notamment pour les paires  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  dans  $\text{LaF}_3$  [35] ou pour les paires  $\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  [36]. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle possibilité est envisagée pour les paires  $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ . Une telle hypothèse doit être argumentée, notamment en enregistrant dans le NIR, les déclins de luminescence du niveau  $^2\text{F}_{5/2}$  de  $\text{Yb}^{3+}$  et le niveau  $^1\text{G}_4$  de  $\text{Pr}^{3+}$  dans nos NPs.

## 4 Conclusion

En résumé, sous excitations bleues et NIR, les spectres de luminescence des échantillons ont montré les émissions caractéristiques des ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$ , les intensités d'émission sont faibles dans les matériaux codopés ; notamment les émissions situées dans la partie rouge des spectres qui sont atteints l'effet quenching (extinction par concentration). En effet, les ions  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  jouent à la fois le rôle d'accepteur et de sensibilisateur. Dans ce cadre, les mécanismes de DC et UC sont en concurrence, en fonction, fortement, de la concentration de  $\text{Pr}^{3+}$ , conduisant à la fois à des transferts d'énergie directs et inverses dans les paires  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  ( $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ ). L'analyse des déclins de luminescence du niveau  $^3\text{P}_0$ , dans les échantillons monodopés, est faite en considérant un chevauchement entre les émissions provenant de ce niveau et celles des niveaux  $^3\text{P}_1$  et  $^1\text{D}_2$ . La diminution de la durée de vie du niveau  $^3\text{P}_0$  avec l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Pr}^{3+}$  est attribuée au processus CR reliant ce niveau à l'état excité  $^1\text{D}_2$ , situé juste en dessous. Dans l'échantillon codopé, sous excitation bleue, les taux de décroissance des niveaux  $^3\text{P}_0$  sont notablement augmentés, confirmant qu'un transfert d'énergie se produit entre les ions  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ . Sous excitation NIR, la situation est plus complexe. Le niveau  $^3\text{P}_0$  peut être alimenté par plusieurs mécanismes, en fonction de la concentration en  $\text{Pr}^{3+}$ . Pour de faibles concentrations, l'émission par UC des ions  $\text{Pr}^{3+}$  est attribuée, sans ambiguïté, à un

processus ETU qui peut être paramétré sur la base d'un modèle d'équations de taux impliquant trois niveaux avec le niveau <sup>1</sup>G<sub>4</sub> comme état intermédiaire et jouant le rôle d'un réservoir pour la deuxième étape de l'ETU.

Pour des concentrations intermédiaires en ions Pr<sup>3+</sup>, deux photons NIR sont simultanément absorbés, comme le confirme l'absence de temps de montée sur le déclin du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub>, conduisant à un processus d'excitation séquentielle à deux photons, avec <sup>1</sup>G<sub>4</sub> comme niveau intermédiaire, ce qui favorise la promotion des ions Pr<sup>3+</sup> dans leur niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub>. Pour des concentrations de Pr<sup>3+</sup> plus élevées, les durées de vie des niveaux <sup>3</sup>P<sub>0</sub> sont fortement diminuées par rapport à celles mesurées sous excitation bleue, indiquant qu'un transfert de retour rapide se produit en reliant les ions Pr<sup>3+</sup> à des ions Yb<sup>3+</sup>, en plus de leur dépeuplement via un mécanisme de CR impliquant les niveaux <sup>1</sup>D<sub>2</sub>. De plus, pour ces concentrations de Pr<sup>3+</sup>, les courbes de déclin du niveau <sup>3</sup>P<sub>0</sub> présentent à temps court une accumulation provoquée par l'alimentation de ce niveau par l'état excité <sup>1</sup>D<sub>2</sub>. Il semble donc qu'à ces concentrations, le mécanisme UC combine le GSA et l'ETU résonants avec une boucle de rétroaction CR, mécanisme qui est appelé dans la littérature mécanisme de «bouclage d'énergie», processus qui à notre connaissance, n'a jamais été rapporté pour le couple Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>.

## 5 Références

- [1] W. Gao, H. Zheng, D. Gao, E. He, J. Li, Y. Tu, J. Nanosci. Nanotech. 14 (2014) 4308–4312.
- [2] J.J. Velázquez, R. Balda, J. Fernández, G. Gorni, L. Pascual, G. Chen, M. Sundararajan, A. Durán, M.J. Pascual, Journal of Luminescence 193 (2018) 61–69.
- [3] N. Martin, Thèse de doctorat, Université de Clermont-Fd, 1999.
- [4] X.-J. Wang, S. Huang, L. Lu, W.M. Yen, A.M. Srivastava, A.A. Setlur, Optics Communications 195 (2001) 405–410.
- [5] A.V. Kharcheva, S.V. Patsaeva, N.E. Borisova, D.A. Kharitonov, Z. Charyshnikova, in: A.V. Klimkin, V.F. Tarasenko, M.V. Trigub (Eds.), XIV International Conference on Pulsed Lasers and Laser Applications, SPIE, Tomsk, Russian Federation, 2019, p. 32.
- [6] C.B. Zheng, Y.Q. Xia, F. Qin, Y. Yu, J.P. Miao, Z.G. Zhang, W.W. Cao, Chemical Physics Letters 496 (2010) 316–320.
- [7] Y. Gao, S. Zhan, Y. Liu, Optics Communications 285 (2012) 3150–3153.
- [8] M. Malinowski, Journal of Physics and Chemistry of Solids 51 (1990) 59–64.
- [9] B.P. Kore, S. Tamboli, N.S. Dhoble, A.K. Sinha, M.N. Singh, S.J. Dhoble, H.C. Swart, Materials Chemistry and Physics 187 (2017) 233–244.
- [10] L.A. B. M. van der Ende A. Meijerink, Adv. Mater. 21 (2009) 3073–3077.
- [11] L. Aarts, B. van der Ende, M.F. Reid, A. Meijerink, Spectroscopy Letters 43 (2010) 373–381.
- [12] C.-H. Huang, T.-M. Chen, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 2349–2355.
- [13] E. van der Kolk, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, Optics Communications 197 (2001) 317–326.
- [14] A.M. Srivastava, S.J. Duclos, Chemical Physics Letters 275 (1997) 453–456.

- [15] J.L. Sommerdijk, A. Bril, A.W. de Jager, *Journal of Luminescence* 8 (1974) 341–343.
- [16] Z. Smara, Y. Cheroura, D. Boyer, A. Potdevin, A. Chafa, O. Ziane, R. Mahiou, *Optical Materials* 104 (2020) 109932.
- [17] M.A. Gusowski, H.C. Swart, L.S. Karlsson, M. Trzebiatowska-Gusowska, *Nanoscale* 4 (2012) 541–546.
- [18] B. Moine, J. Mugnier, D. Boyer, R. Mahiou, S. Schamm, G. Zanchi, *Journal of Alloys and Compounds* 323–324 (2001) 816–819.
- [19] F. Piccinelli, A. Speghini, K. Ivanovskikh, A. Meijerink, C. Ronda, M. Bettinelli, *MRS Proc.* 1111 (2008) 1111-D08-07.
- [20] A. Zych, M. de Lange, C. de Mello Donegá, A. Meijerink, *Journal of Applied Physics* 112 (2012) 013536.
- [21] C.G. Levey, T.J. Glynn, W.M. Yen, *Journal of Luminescence* 31–32 (1984) 245–247.
- [22] P. Vergeer, V. Babin, A. Meijerink, *Journal of Luminescence* 114 (2005) 267–274.
- [23] R.E. Thoma, G.M. Hebert, H. Insley, C.F. Weaver, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 1005–1012.
- [24] H. Uhlig, R. Thielsch, J. Heber, N. Kaiser, in: C. Amra, N. Kaiser, H.A. Macleod (Eds.), *Jena, Germany*, 2005, p. 59630N.
- [25] R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, B. Tissue, H.B. Yuan, *Phys. Rev. B* 60 (1999) R14012–R14015.
- [26] M.S. Pudovkin, P.V. Zelenikhin, V. Shtyreva, O.A. Morozov, D.A. Koryakovtseva, V.V. Pavlov, Y.N. Osin, V.G. Evtugyn, A.A. Akhmadeev, A.S. Nizamutdinov, V.V. Semashko, *Journal of Nanotechnology* 2018 (2018) 1–9.
- [27] R. Buisson, J.C. Vial, *J. Physique Lett.* 42 (1981) 115–118.
- [28] M.S. Pudovkin, D.A. Koryakovtseva, E.V. Lukinova, S.L. Korableva, R.Sh. Khusnutdinova, A.G. Kiiamov, A.S. Nizamutdinov, V.V. Semashko, *Advances in Materials Science and Engineering* 2019 (2019) 1–14.
- [29] W.T. Carnall, P.R. Fields, R. Sarup, *The Journal of Chemical Physics* 51 (1969) 2587–2591.
- [30] C. Garapon, M. Malinowski, M.F. Joubert, A.A. Kaminskii, B. Jacquier, *J. Phys. IV France* 04 (1994) C4-349-C4-352.
- [31] M. Ito, C. Goutaudier, Y. Guyot, K. Lebbou, T. Fukuda, G. Boulon, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 1501–1521.
- [32] R. Mahiou, B. Jacquier, C. Madej, *The Journal of Chemical Physics* 89 (1988) 5931–5942.
- [33] J. Bergstrand, Q. Liu, B. Huang, X. Peng, C. Würth, U. Resch-Genger, Q. Zhan, J. Widengren, H. Ågren, H. Liu, *Nanoscale* 11 (2019) 4959–4969.
- [34] J. Kong, X. Shang, W. Zheng, X. Chen, D. Tu, M. Wang, J. Song, J. Qu, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020) 3672–3680.
- [35] S. Sivakumar, F.C.J.M. van Veggel, P.S. May, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 620–625.
- [36] E.S. Levy, C.A. Tajon, T.S. Bischof, J. Iafrati, A. Fernandez-Bravo, D.J. Garfield, M. Chamanzar, M.M. Maharbiz, V.S. Sohal, P.J. Schuck, B.E. Cohen, E.M. Chan, *ACS Nano* 10 (2016) 8423–8433.



Chapitre V : Propriétés optiques des fluorures de types  $\alpha$ -  
NaYF<sub>4</sub> : Ce<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> et  
Ce<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>

## 1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons focalisé notre étude sur les propriétés d'émission de lumière de Nps de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> monodopées par Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> et Pr<sup>3+</sup> et codopées par ces ions et l'ion Yb<sup>3+</sup>. Particulièrement, nous avons montré en analysant les déclins de la fluorescence des ions TR<sup>3+</sup> (TR<sup>3+</sup> = Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> et Pr<sup>3+</sup>) à partir de leurs états excités <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> et <sup>3</sup>P<sub>0</sub> respectivement qu'un transfert d'énergie vers l'ion Yb<sup>3+</sup> était possible. Bien que nous n'ayons pas enregistré les spectres d'émission dans le domaine de l'infrarouge, on sait que la transition d'émission <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> de l'ion Yb<sup>3+</sup> se situe aux alentours de 1000 nm (10000 cm<sup>-1</sup>).

Le transfert d'énergie TR<sup>3+</sup>→Yb<sup>3+</sup> peut être réalisé par DC de deux façons : soit par décalage de Stokes DS ou « Down Shifting » (un photon de courte longueur d'onde génère un photon de grande longueur d'onde), soit par division de photons DP ou « Quantum Cutting » QC (un photon de courte longueur d'onde génère deux photons de grandes longueurs d'onde). En effet, les transitions principales de ces ions TR<sup>3+</sup> ont des émissions qui peuvent sensibiliser la fluorescence des ions Yb<sup>3+</sup>, puisque certaines d'entre elles sont à des énergies qui correspondent approximativement à deux fois l'énergie de la transition d'absorption <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>→<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> de l'ion Yb<sup>3+</sup>. Un des problèmes cruciaux de ces mécanismes de transfert d'énergie est sa faible efficacité inhérente à la faible section efficace d'absorption des 4f-4f des ions TR<sup>3+</sup> considérés. Pour y remédier, une solution, notamment dédiée à l'accroissement des rendements des cellules photovoltaïques à base de silicium, consiste à introduire un troisième ion ayant des forces d'oscillateur d'absorption importantes, capable à la fois de capter la partie UV du spectre solaire et de la transférer vers les niveaux émetteurs des ions TR<sup>3+</sup> considérés en accroissant considérablement leurs sections efficaces d'émission. Il en est de même, dans le cadre de l'accroissement de l'efficacité d'émission des LEDs basées sur l'excitation NUV.

Pour ce propos trois ions présentant des transitions fortement permises à l'ordre dipolaire (transitions 4f-5d) ont été envisagés, comme Eu<sup>2+</sup>, Yb<sup>2+</sup> et Ce<sup>3+</sup> [1-3]. Parmi ces trois ions, Ce<sup>3+</sup> est le plus prometteur [4], car en plus de présenter la section efficace d'absorption la plus élevée des trois, il ne nécessite pas d'atmosphère particulière pour stabiliser son degré d'oxydation. Ainsi en réalisant un tri-dopage en associant l'ion Ce<sup>3+</sup> comme sensibilisateur, on peut réaliser sur une seule NP des mécanismes de DC et d'UC. C'est ce que nous allons présenter et discuter dans ce qui suit.

## 2 Luminescence de la matrice $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> tridopés (0,5 ; 1 ; 2)% Ce<sup>3+</sup>/10% Tb<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup>

Avant d'aborder la présentation de nos résultats, nous reportons ci-dessous une photographie des phases codopées et tridopées excitées par une lampe UV à 254 nm (Figure V.1).

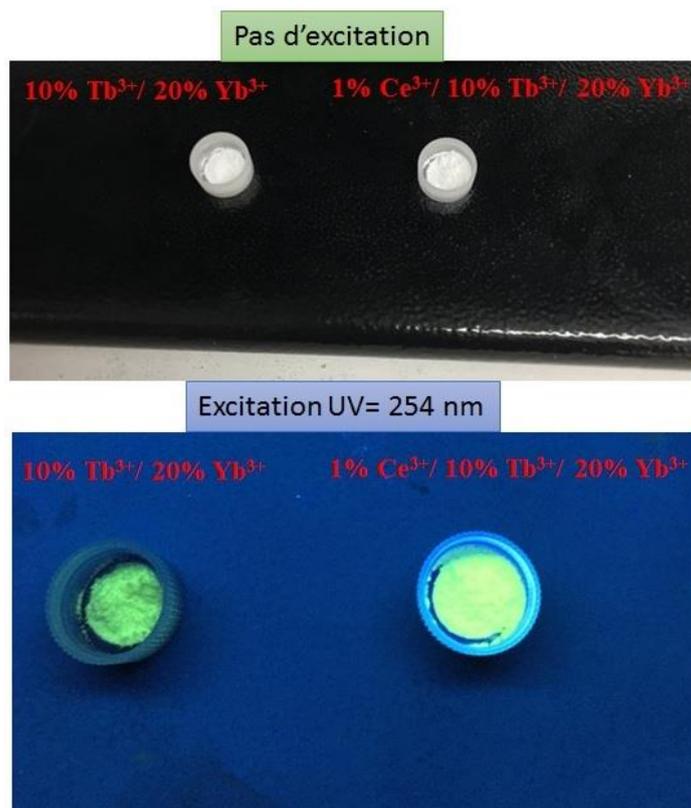


Figure V.1 : photographie des phases codopées et tridopées sans excitation et excitées par une lampe UV à 254 nm

Bien que nous n'ayons pas mesuré le rendement quantique de fluorescence, nous voyons clairement que l'intensité de l'émission verte ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ) de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  augmente notablement dans la phase  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopée.

## 2.1 Spectre d'excitation et d'émission de $\alpha\text{-NaYF}_4$ tridopées (0,5 ; 1 ; 2) $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Tb}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$

Le spectre d'excitation de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopée 1%  $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Tb}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  a été enregistré pour l'émission à 543 nm (Figure V.2). Ce dernier consiste en une large bande, aux alentours de 250 nm caractéristique de la transition d'absorption  $4f \rightarrow 5d$  de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Nous n'avons pas pu l'enregistrer à plus basse longueur d'onde du fait de la limitation de notre dispositif expérimental, mais elle a été reportée pour des nanobâtonnets de  $\beta\text{-NaYF}_4$  :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  comme présentant deux pics centrés à 256 nm et 289 nm [5]. Ces deux pics correspondent aux transitions d'absorption reliant le niveau fondamental  $^4\text{F}_{7/2}$  (4f) de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  aux deux composantes  $^2\text{D}_{3/2}$  et  $^2\text{D}_{5/2}$  de l'état 5d de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Ce spectre d'excitation comporte aussi un certain nombre de bandes allant de 280 à 485, qui sont attribuées aux transitions d'absorption  $4f-4f$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans sa configuration  $4f^8$ . L'observation des bandes d'absorption de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans le spectre d'excitation de l'émission verte de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  confirme l'existence d'un transfert d'énergie  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ .

Sous excitation à 245 nm (valeur correspondant au maximum d'absorption de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaGdF}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  [6]) en utilisant un laser OPO [Figure V.3](#), une bande large et intense entre 350 et 450 nm est observée ; elle correspond à l'émission  $5d \rightarrow 4f$  de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  connectant le niveau  ${}^2D_{3/2}$  (5d) vers les deux composantes Stark  ${}^2F_{5/2}$  (4f) et  ${}^2F_{7/2}$  (4f) de l'état fondamental de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Les pics d'émission observés à 489, 543, 585 et 620 nm correspondent respectivement aux transitions d'émission  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 6, 5, 4, 3$ ) de  $\text{Tb}^{3+}$ .

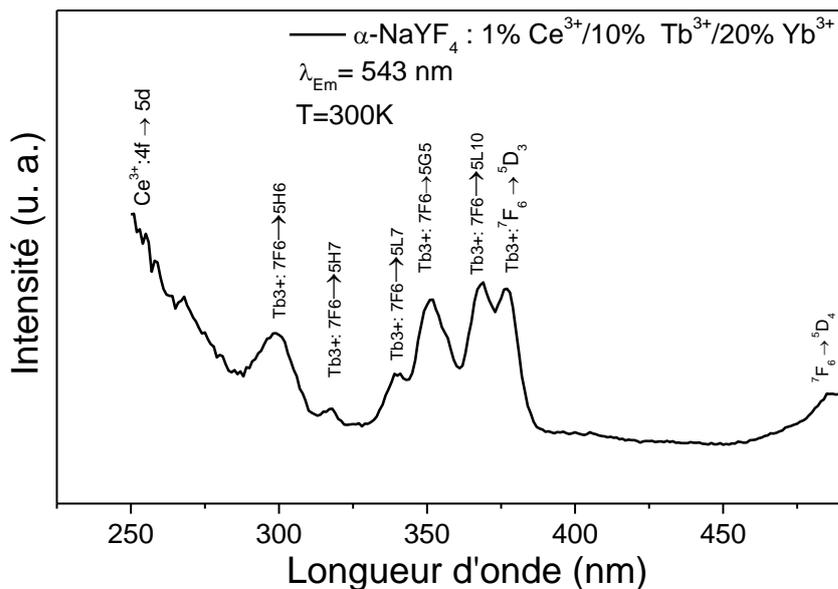


Figure V.2 : Spectre d'excitation de  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 1\% \text{Ce}^{3+}/10\% \text{Tb}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  pour une émission à 543 nm

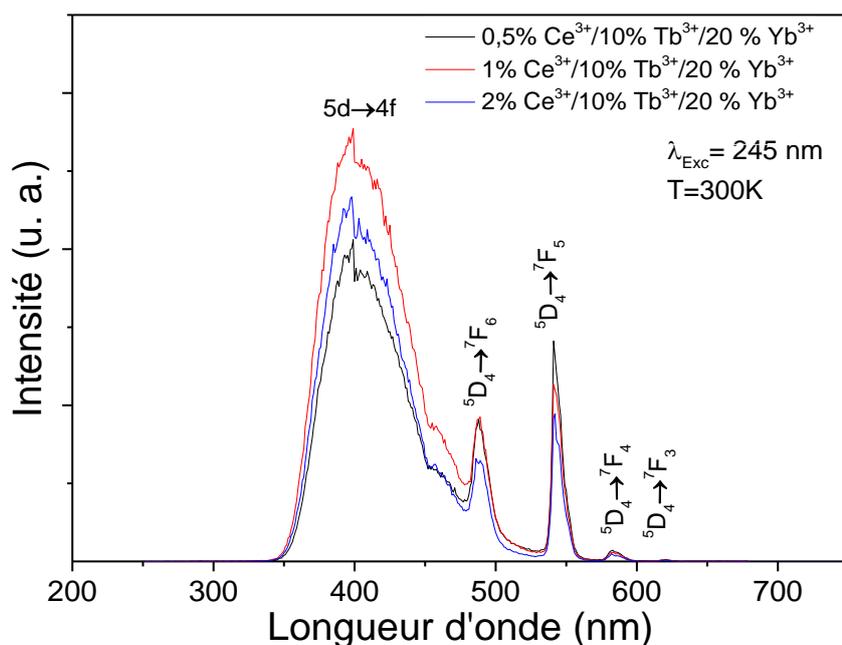


Figure V.3 : Spectre d'émission de  $\alpha\text{-NaYF}_4 : (0,5 ; 1 ; 2)\% \text{Ce}^{3+}/10\% \text{Yb}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  excité à 245 nm en utilisant un laser OPO

Nous voyons que le maximum de l'émission de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  est obtenu pour une concentration de 1% en ions  $\text{Ce}^{3+}$ . Le fait que la bande d'émission de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  soit intense est une indication de la faible efficacité du transfert d'énergie  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ . Nous constatons de plus que cette émission recouvre complètement les émissions issues du niveau  $^5\text{D}_3$  et partiellement celles issues du niveau  $^5\text{D}_4$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ . La Figure V.4 représente un spectre d'émission en utilisant un spectrophotomètre sous excitation continue à 245 nm. La partie visible du spectre est semblable à celle reportée sur la Figure V.3. Nous avons enregistré en plus l'émission dans le proche infrarouge (NIR) où l'on distingue les transitions  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=1-6$ ) de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  et les transitions  $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  (le niveau  $^2\text{F}_{7/2}$  de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$  est séparé en deux composantes Stark sous l'effet du champ cristallin).

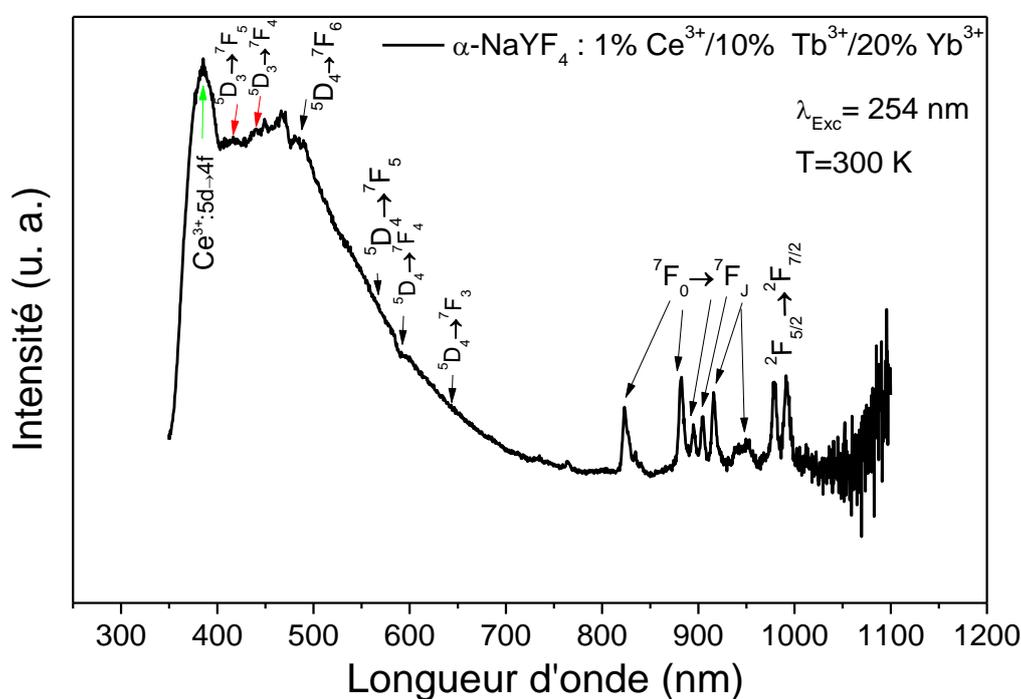


Figure V.4 : Spectre d'émission NIR de  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 1\% \text{Ce}^{3+}/10\% \text{Tb}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  excité à 245 nm

Ainsi il apparaît un transfert d'énergie successif  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ . Nous ne pouvons cependant pas exclure dans ce processus la possibilité d'un transfert d'énergie direct  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  qui a été reporté dans divers oxydes [7] du fait de l'oxydation de l'ion  $\text{Ce}^{3+} 5d^1(1) \rightarrow 5d^0 \text{Ce}^{4+}$  qui libère un électron capté par  $\text{Yb}^{3+} 4f^{13} \rightarrow 4f^{14} \text{Yb}^{2+}$ . Cependant ce processus nécessite la présence d'ions  $\text{O}^{2-}$  qui servent d'oxydants. A notre connaissance, le transfert d'énergie direct  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$  n'a été reporté que dans le cas de  $\text{LiYbF}_4 : \text{Ce}^{3+}$  [8] qui s'explique par une interaction entre les bandes de transfert de charge (CTS) des ions  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ ) et  $\text{Yb}^{3+}$  ( $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{2+}$ ). Cependant, ce processus conduit à l'extinction de la fluorescence de l'ion  $\text{Yb}^{3+}$ , chose que nous n'avons pas observé (Figure V.4).

La Figure V.5 présente les spectres d'émission de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopés (0,5 ; 1 ; 2)%  $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Tb}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$ , sous une excitation à 973 nm en utilisant un laser OPO. Nous observons des pics distincts situés à 535, 489, 540, 585 et 620 nm attribués successivement aux transitions  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$  et  $(^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6, 5, 4, 3})$  des ions  $\text{Tb}^{3+}$ , ce qui confirme le transfert d'énergie entre les ions  $\text{Yb}^{3+}$  et les ions  $\text{Tb}^{3+}$  comme ce que nous avons observé pour les phases codopées  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ .

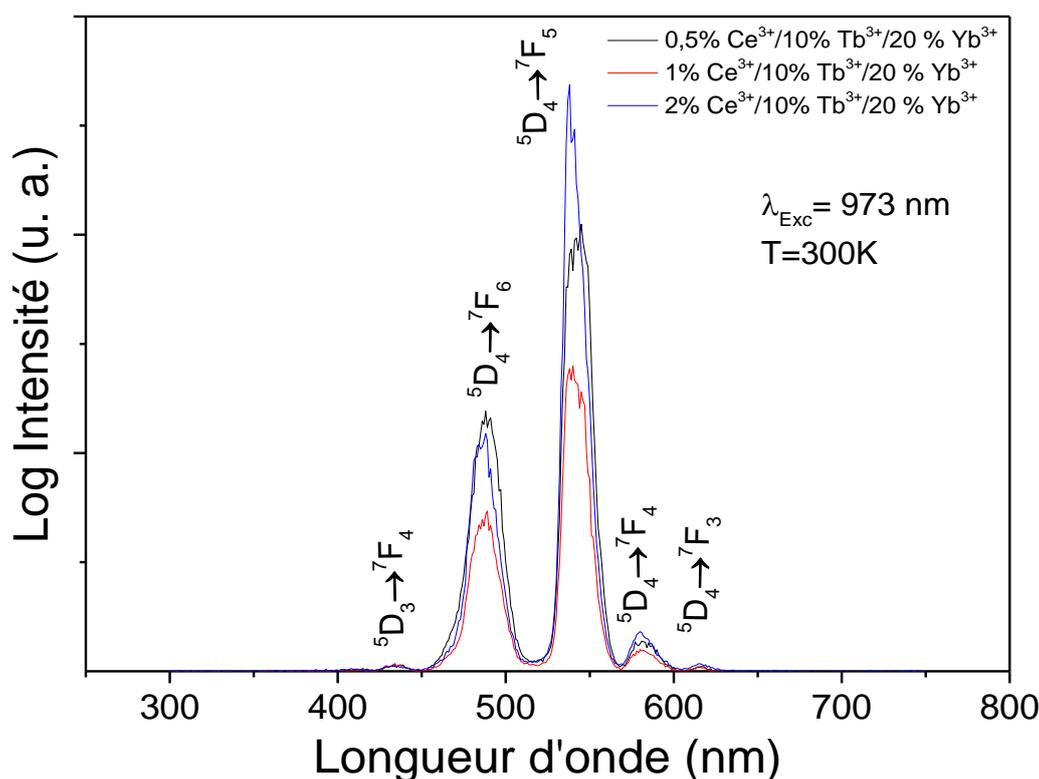


Figure V.5 : Spectre d'émission de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  : (0,5 ; 1 ; 2)%  $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Tb}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  excité à 973 nm utilisant un laser OPO

En utilisant une diode laser à 980 nm, les spectres d'émission de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  : (0,5 ; 1 ; 2)%  $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Yb}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  montrent les transitions de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6, 5, 4, 3, 2}$ ) (Figure V.6), ainsi que la transition d'émission  $5d \rightarrow 4f$  de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$ . L'observation de la transition d'émission de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  suggère qu'un transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  a lieu. La différence des spectres entre le régime impulsionnel (laser OPO) et le régime continu (diode laser) vient du fait que la durée de vie de l'état  $5d$  de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  est très courte. Avec un taux de répétition de 10 Hz, notre laser n'est pas adapté pour enregistrer une émission de très faible intensité. Il n'en reste pas moins que le mécanisme de transfert d'énergie permettant de promouvoir les ions  $\text{Ce}^{3+}$  dans leur état excité  $5d$  par UC paraît complexe et nécessite certainement d'autres expérimentations en enregistrant par exemple les spectres d'excitation de la fluorescence  $5d \rightarrow 4f$  de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans le domaine visible-NIR.

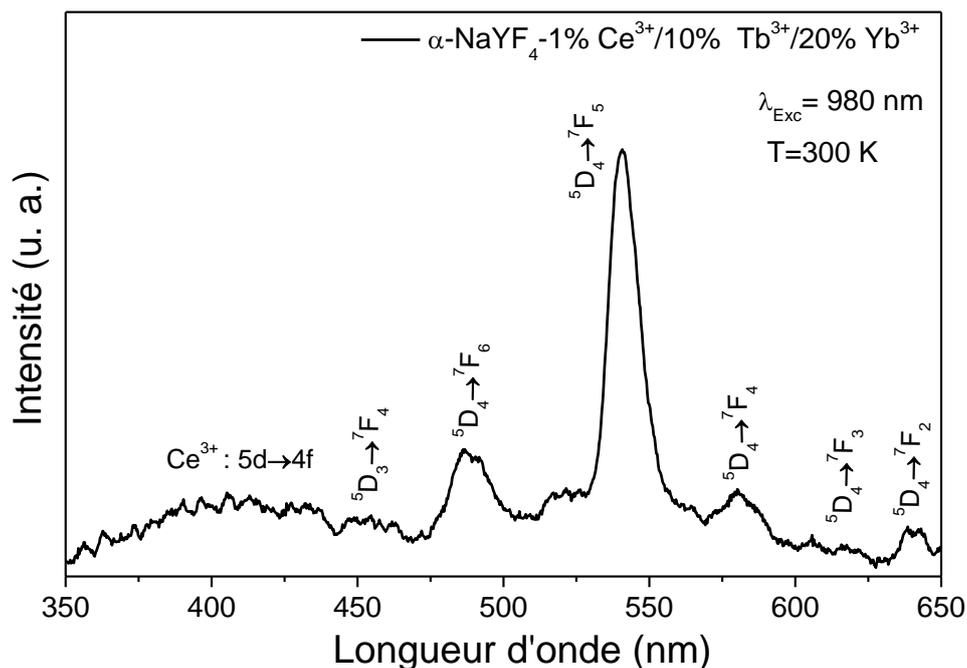


Figure V.6 : Spectre d'émission de  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 1\% \text{Ce}^{3+}/10\% \text{Tb}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  excité à 980 nm utilisant une diode laser

La dépendance quadratique de l'intensité de l'émission verte de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  en fonction de la puissance de pompage confirme que le processus d'UC est à deux photons (Figure V.7).

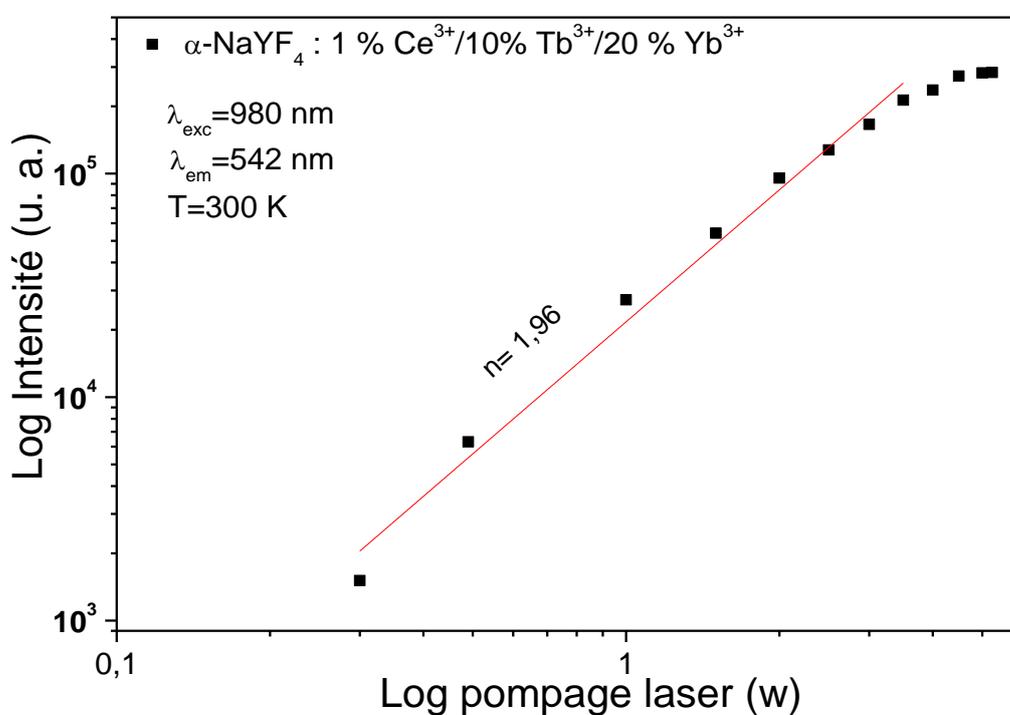


Figure V.7 : Log-Log de l'intensité d'émission de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  (542 nm) en fonction de la puissance de la diode laser à 980 nm

## 2.2 Courbes de déclin de la fluorescence de $\alpha\text{-NaYF}_4$ tridopés (0,5 ; 1 ; 2)% $\text{Ce}^{3+}/10\%\text{Tb}^{3+}/20\%\text{Yb}^{3+}$

La Figure V.8 représente les courbes de déclin de la fluorescence à partir du niveau  $^5\text{D}_4$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  : (0,5 ; 1 ; 2)%  $\text{Ce}^{3+}/10\%\text{Tb}^{3+}/20\%\text{Yb}^{3+}$ , sous excitation à 245 nm. Ces déclin sont caractérisés par une décroissance rapide à temps court, suivie d'une décroissance exponentielle dont les constantes de temps varient entre 5 et 8 ms. La composante courte de l'ordre de 50-90  $\mu\text{s}$  provient de la contribution des ions  $\text{Ce}^{3+}$  aux déclin du fait du recouvrement partiel entre l'émission  $5\text{d}\rightarrow 4\text{f}$  de  $\text{Ce}^{3+}$  avec la transition  $^5\text{D}_4\rightarrow ^7\text{F}_5$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$ . (Figure V.3).

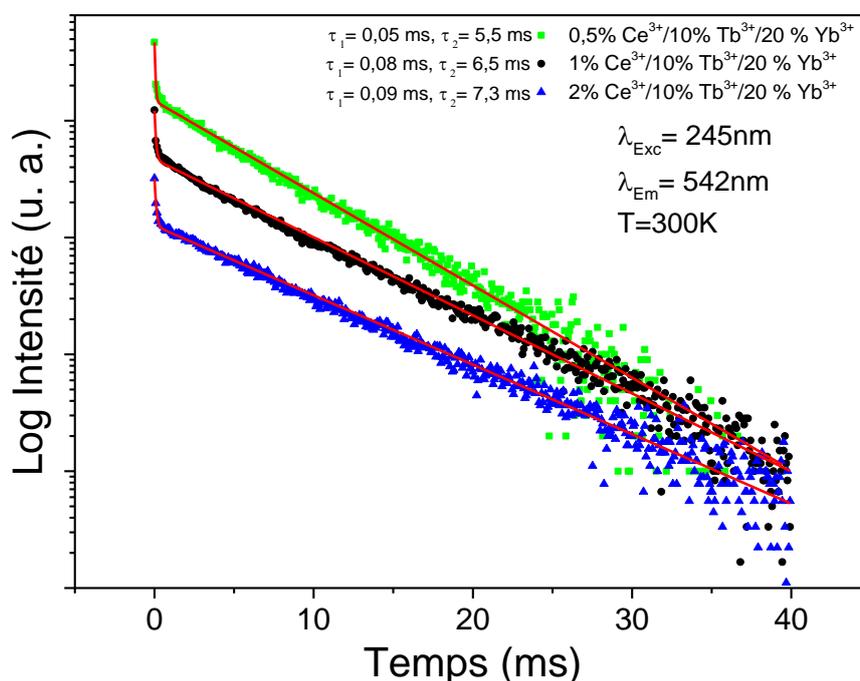


Figure V.8 : Courbe de déclin du niveau excité  $^5\text{D}_4$  de  $\text{Tb}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  dopés (0,5 ; 1 ; 2)%  $\text{Ce}^{3+}/10\%\text{Tb}^{3+}/20\%\text{Yb}^{3+}$  sous excitation UV à 245 nm

La constante de décroissance à temps long est plus faible que celle mesurée dans la phase  $\alpha\text{-NaYF}_4$  : 10%  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\alpha\text{-NaYF}_4$  : 10%  $\text{Tb}^{3+}/20\%\text{Yb}^{3+}$  où elle est de 10 et 9 ms respectivement sous excitation UV à 380 nm (Cf : Chapitre 3). Curieusement, l'ajout de 0,5% en ions  $\text{Ce}^{3+}$  produit la plus importante diminution. Deux hypothèses peuvent expliquer ces différences de temps de déclin. La première d'ordre basique consiste en la différence entre les rayons ioniques de  $\text{Ce}^{3+}$  (1,28 Å) et de  $\text{Y}^{3+}$  (1,155 Å) pour CN = 8, qui induit une déformation de la maille, et la deuxième est de considérer que l'excitation UV excite majoritairement les centres émetteur se trouvant à la surface des NPs. Dans ces deux cas, le signal de la fluorescence des centres  $\text{Tb}^{3+}$  est diminué par des défauts de structure ou de surface.

A faible concentration en ions  $\text{Ce}^{3+}$ , le transfert d'énergie  $\text{Ce}^{3+}\rightarrow\text{Tb}^{3+}$  implique plus favorablement les ions  $\text{Tb}^{3+}$  se trouvant à la surface, alors que l'accroissement de

la concentration en ions  $\text{Ce}^{3+}$  provoque la sensibilisation par transfert d'énergie des ions  $\text{Tb}^{3+}$  se trouvant à la surface et dans le cœur des NPs, d'où un allongement du temps de déclin qui passe de 5 ms à 6 puis 7 ms dans l'ordre croissant de la concentration en ions  $\text{Ce}^{3+}$ . La Figure V.9 représente les courbes de déclin de la fluorescence des émissions à partir du niveau  $^5\text{D}_4$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  sous excitation NIR à 973 nm. Comme dans le cas de l'excitation UV, les déclins présentent une décroissance rapide à temps court de l'ordre de 50-60  $\mu\text{s}$  qui provient de la contribution des ions  $\text{Ce}^{3+}$ , suivi d'une décroissance à temps long qui diverge légèrement d'une simple exponentielle. Les durées de vie estimées, sont de  $\sim 5\text{-}6$  ms valeurs qui restent proches de la valeur mesurée pour le composé  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 10\% \text{Tb}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  qui est de 6,5 ms [9] (Cf : Chapitre 3).

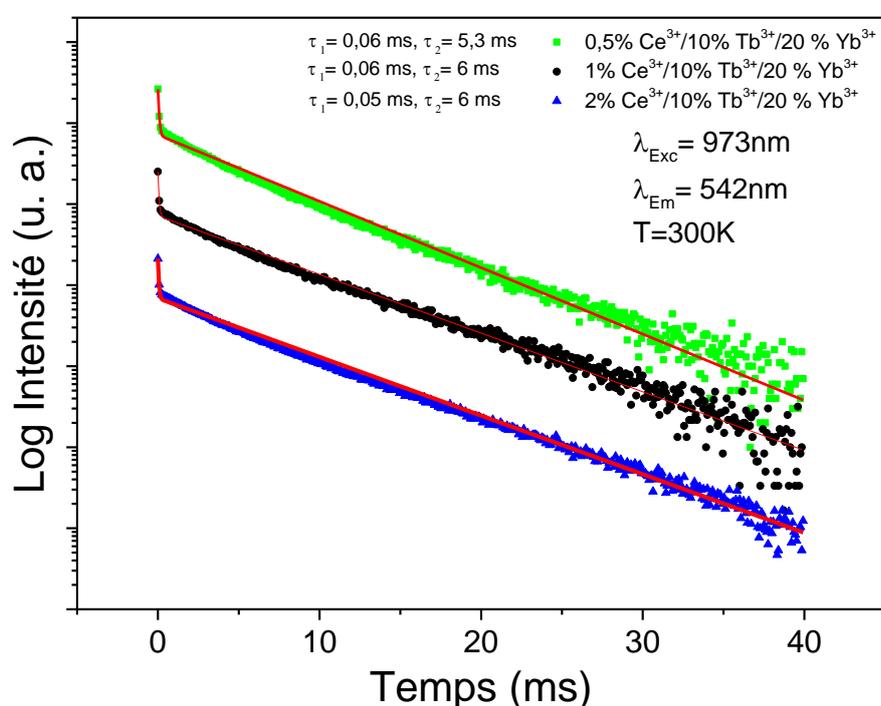


Figure V.9 : Courbes de déclins du niveau excité  $^5\text{D}_4$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  dopés (0,5 ; 1 ; 2)%  $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Tb}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation NIR à 973 nm

La Figure V.10 présente les courbes de déclins de l'émission de la bande large enregistrée vers 400 nm dans  $\alpha\text{-NaYF}_4 : (0,5 ; 1 ; 2) \% \text{Ce}^{3+}/10\% \text{Tb}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation UV à 245 nm, que nous avons attribuée comme l'émission provenant du niveau  $5\text{d}$  de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$ . Les déclins sont quasi-exponentiels avec des constantes de temps de l'ordre de 0,12 ms, valeurs largement supérieures à ce qui est communément publié pour l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans des fluorures où elle est de quelques ns comme reporté pour  $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  par Ding *et al.* [10]. Du fait que l'émission des ions  $\text{Ce}^{3+}$  recouvre complètement les émissions issues du niveau  $^5\text{D}_3$  de l'ion  $\text{Tb}^{3+}$  comme le suggère la Figure V.6, nous avons considéré que ces déclins représentent la décroissance temporelle des ions  $\text{Tb}^{3+}$  à partir de leurs état excité  $^5\text{D}_3$ .

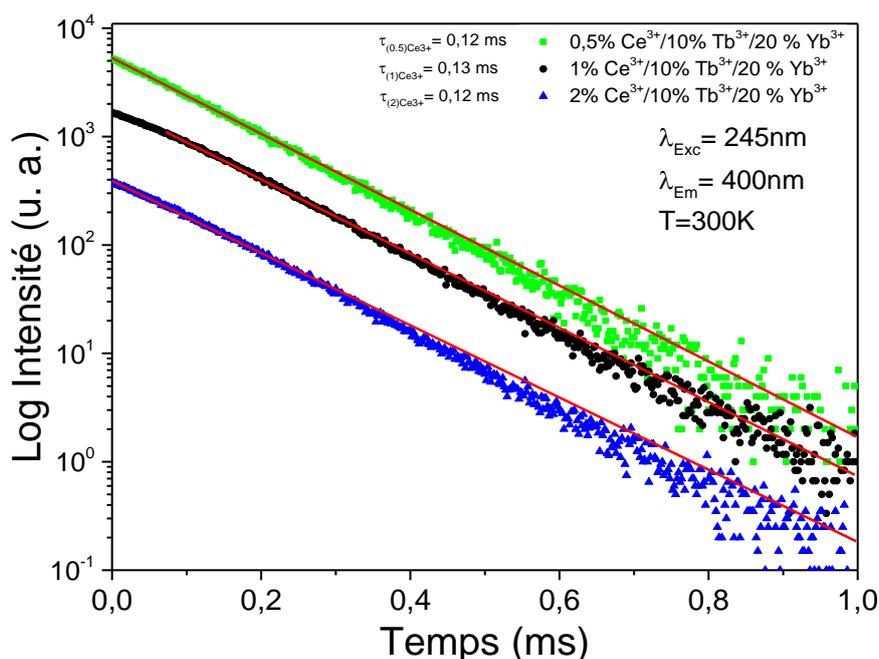


Figure V.10 : Courbes de déclin de l'émission de bande centrée à 400 nm attribuée aux ions  $\text{Ce}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  dopés (0,5 ; 1 ; 2)%  $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Tb}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation UV à 245 nm

### 3 Luminescence de $\alpha\text{-NaYF}_4$ tridopés (0,5 ; 1 ; 2) % $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Eu}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$

#### 3.1 Spectres d'émission de $\alpha\text{-NaYF}_4$ tridopés (0,5 ; 1 ; 2) % $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Eu}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$

La Figure V.11 représente le spectre d'émission de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopés 1%  $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Eu}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitations UV à 245 et à 254 nm. Le spectre est constitué d'une émission de bande large centrée vers 400 nm qui est attribuée à la transition  $5d-4f$  de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  en plus d'un épaulement du côté des basses énergies qui peut correspondre à l'émission  $4f^6-5d \rightarrow 4f^7$  de l'ion  $\text{Eu}^{2+}$  comme nous allons en discuter dans ce qui suit, Sous excitation à 254 nm, on observe deux pics de faibles intensités à 540 et à 587 nm qui sont attribués successivement aux transitions  $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$  et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Deux constats s'imposent : i) l'excitation à 245 nm ne produit pas de signaux caractéristiques de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , ce qui veut dire que le transfert d'énergie  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  est inexistant, ii) l'émission à partir du niveau  $^5D_0$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est complètement éteinte.

Pour essayer de comprendre ce qui se passe, nous avons enregistré le spectre d'émission de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  : 1%  $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Eu}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation à 392 nm (transition d'excitation  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ ). Comme le montre la Figure V.12, nous retrouvons les signatures spectrales caractéristiques des émissions de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  (Cf : Chapitre 3) avec cependant une diminution des intensités des émissions se trouvant dans la partie rouge du spectre.

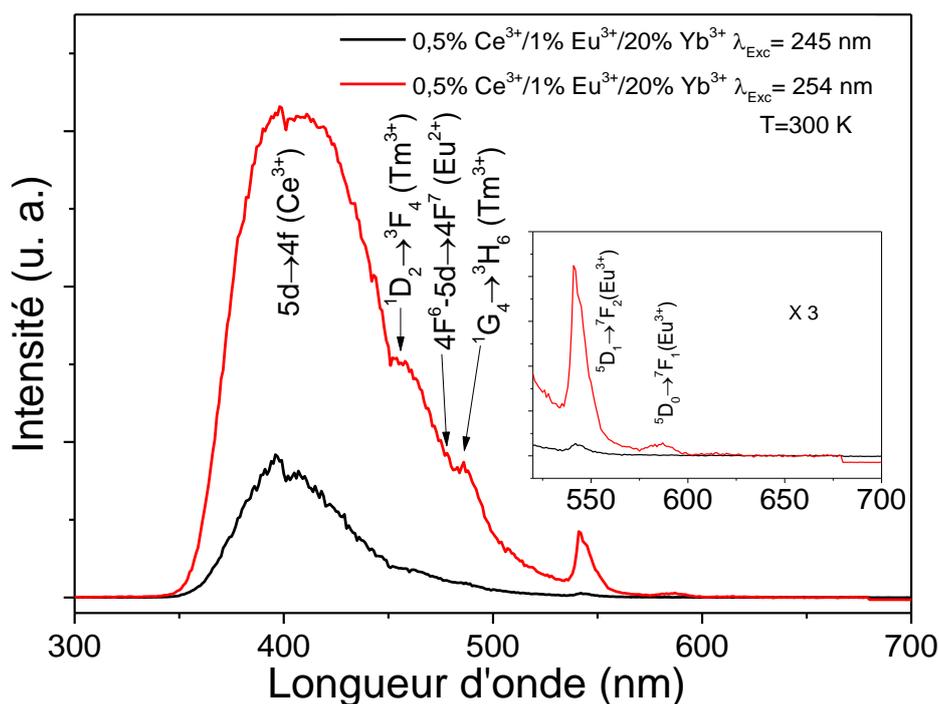


Figure V.11 : Spectres d'émission de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopés 0,5%  $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Eu}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitations à 245 et à 254 nm

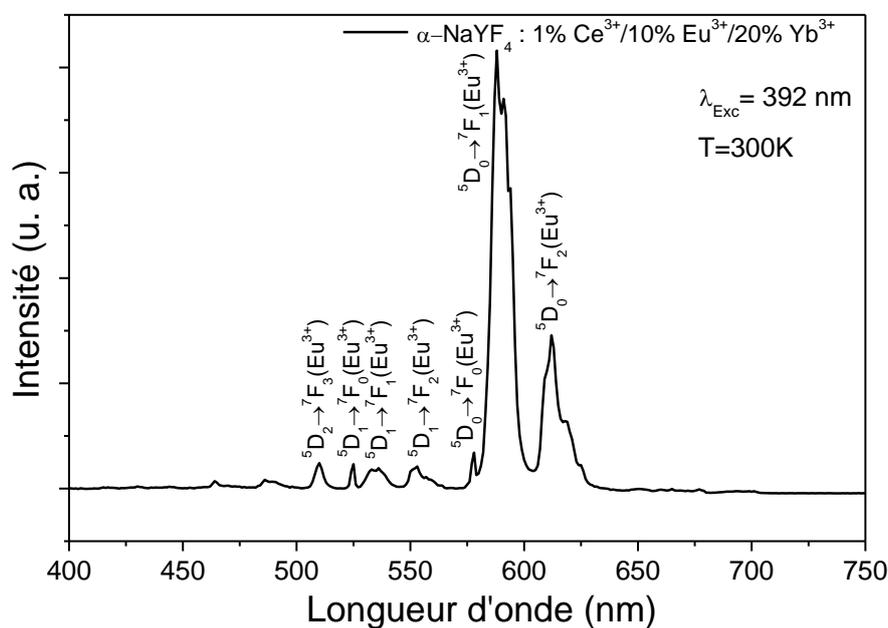


Figure V.12 : Spectre d'émission de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopés 1%  $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Eu}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation à 392 nm

Cela nous amène à émettre quelques hypothèses. Sous une excitation à 254 nm, l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  n'a pas de niveau absorbant dans les fluorures, par compte une bande de transfert de charge (CTS) existe dans les oxydes (Eu-O) située aux alentours de 260 nm. Nous pouvons donc considérer que sous cette excitation, nous voyons les

signatures spectrales des ions Eu<sup>3+</sup> se trouvant à la surface des NPs proches d'une impureté OH comme ce que nous avons suggéré pour l'ion Pr<sup>3+</sup> dans nos NPs (Cf : Chapitre 4). Dans ce même chapitre, nous avons aussi noté que les fluorescences rouges de l'ion Pr<sup>3+</sup> (<sup>3</sup>P<sub>0</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> et <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>) avaient leurs intensités d'émission très atténuées voire éteintes par la présence de ces impuretés. Une telle considération nous oblige à admettre que nos NPs dans le cas du tri-dopage sont de mauvaise qualité.

Sous excitation NIR à 973 nm, nous avons enregistré le spectre d'émission par UC de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> tridopé 1% Ce<sup>3+</sup>/10% Eu<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup>. Il est représenté sur la [Figure V.13](#). Les bandes d'émission centrées à 520, 542, 585 et 612 nm correspondent aux transitions <sup>5</sup>D<sub>1</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub> et <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1,2</sub> de l'ion Eu<sup>3+</sup> Cependant, l'émission observée vers 546 nm correspond à la transition <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> de l'ion Er<sup>3+</sup>. Par contre l'émission centrée vers 477 nm interpelle. Elle peut être attribuée à la transition <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> de Tm<sup>3+</sup> comme reporté dans plusieurs papiers dans ( $\alpha$ ,  $\beta$ )-NaYF<sub>4</sub> [11] et  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> [12] de même qu'à la transition <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> comme suggéré dans KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub> : Ce<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> par Moine *et al.* [13] Dans ce dernier cas, l'émission 5d-4f de l'ion Ce<sup>3+</sup> est réabsorbé par l'ion Tm<sup>3+</sup> qui est promu dans son état excité <sup>1</sup>D<sub>2</sub> à partir duquel il peut émettre et relaxer vers son état <sup>1</sup>G<sub>4</sub>.

Comme discuté dans ce qui précède, ces pics d'émission parasites peuvent être liés aux ions Er<sup>3+</sup> et Tm<sup>3+</sup> dans les phases  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> tridopées, présents comme impuretés dans la source Yb (ayant jusqu'à 1500 ppm d'impuretés en terres rares selon le fournisseur).

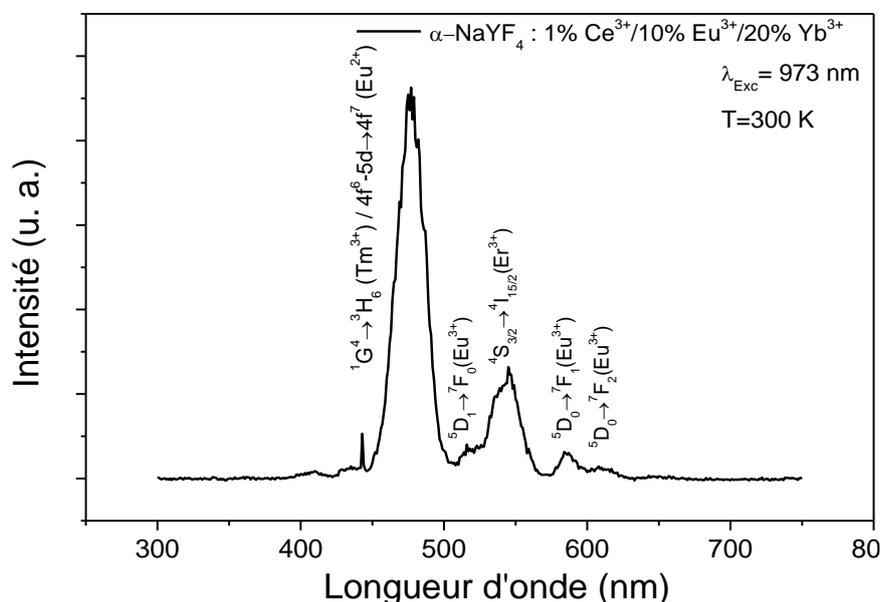


Figure V.13 : Spectre d'émission par UC de NaYF<sub>4</sub> tridopés 1% Ce<sup>3+</sup>/10% Eu<sup>3+</sup>/20% Yb<sup>3+</sup> sous excitation NIR à 973 nm

Si la signature spectrale de l'ion Er<sup>3+</sup> par UC a été identifiée dans les phases codopées Eu<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, celle relative à l'ion Tm<sup>3+</sup> n'a pas été observée (Cf : Chapitre 3). Son observation peut s'expliquer par le fait que le transfert d'énergie Ce<sup>3+</sup>→Tm<sup>3+</sup> peut s'avérer efficace comme discuté précédemment [13]. Cette observation peut aussi

s'expliquer en considérant une interaction entre les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ . En effet Blasse *et al.* [14] ont montré que le transfert d'énergie  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  est improbable dans un fluorure comme pour  $\text{YF}_3 : \text{Ce}$ ,  $\text{Tb}$  du fait de l'existence d'une mutuelle extinction des fluorescences de ces ions par une interaction Metal-Metal-Transfert de charge (MMCT) de type  $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}/\text{Eu}^{2+}$ . Ce type de mécanisme est induit par l'oxydation de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dû à la présence d'impuretés  $\text{OH}^-$  et une partie des ions  $\text{Eu}^{3+}$  est transformée en ions  $\text{Eu}^{2+}$  dont l'émission se situe dans le bleu, Elle présente deux pics d'émission à 420 et 480 nm dans des NPs de  $\text{BaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$  et à 400 et 450 nm dans des NPs de  $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$  avec un temps de déclin de 900 ns [15].

Dans les deux hypothèses d'attribution,  $\text{Tm}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{2+}$ , l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  est le médiateur à l'origine de cette émission. Une telle médiation ne peut s'expliquer que si un transfert d'énergie inverse  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  existe *via* vraisemblablement un ou plusieurs ions impuretés, comme ce qui a été reporté par Voroshilov *et al.* dans des cristaux de  $\text{CaGd}_4\text{Si}_3\text{O}_{13} : \text{Yb}$ ,  $\text{Ce}$  (CGS) [16]. Cette hypothèse reste cependant sujette à confirmation, car dans les fluorures le niveau 5d de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  est localisé à très haute en énergie.

### 3.2 Courbes de déclin de la fluorescence de $\alpha\text{-NaYF}_4$ tridopés (0,5 ; 1 ; 2) $\text{Ce}^{3+}/10\%\text{Eu}^{3+}/20\%\text{Yb}^{3+}$

La Figure V.14 représente la courbe de déclin de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopés 1%  $\text{Ce}^{3+}/10\%\text{Eu}^{3+}/20\%\text{Yb}^{3+}$  résultant de la transition d'émission  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  sous excitation UV à 392 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ). La durée de vie enregistrée  $\tau_M \sim 4,8$  ms reste toujours inférieure aux valeurs enregistrées dans (Cf : chapitre 03) pour le matériau monodopé  $\text{Eu}^{3+}$  (9,3 ms pour 10%  $\text{Eu}^{3+}$ ) et codopé  $\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ( $\sim 8$ ms pour 10%  $\text{Eu}^{3+}/20\%\text{Yb}^{3+}$ ), confirmant l'accroissement du taux de désexcitation radiative du niveau  $^5\text{D}_0$  dans le matériau tridopé.

Comme discuté précédemment, ce raccourcissement est certainement lié à la présence de défauts structuraux et aux impuretés OH présentes dans les NPs.

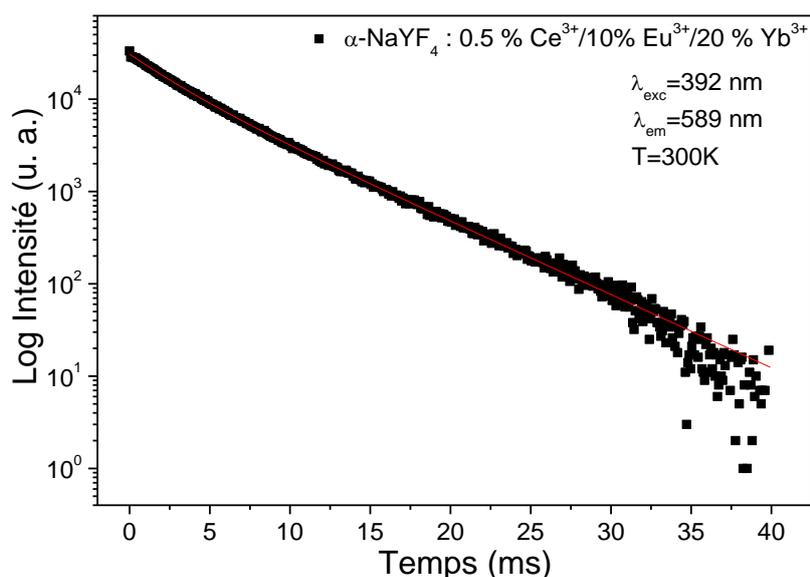


Figure V.14 : Courbe de déclin du niveau  $^5\text{D}_0$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopés 0,5%  $\text{Ce}^{3+}/10\%\text{Eu}^{3+}/20\%\text{Yb}^{3+}$  sous excitation UV à 392 nm ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ )

La Figure V.15 représente le déclin de l'émission à 400 nm dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopés 0.5%  $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Eu}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation UV à 245 nm, attribué premièrement sur la base des hypothèses à 1) : l'émission  $5d \rightarrow 4f$  de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  ou 2) : l'émission  $4f^6-5d \rightarrow 4f^7$  de l'ion  $\text{Eu}^{2+}$  ou 3) l'émission  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$ .

La position de l'émission à 400 nm est proche de la position de l'émission  $5d-4f$  de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  dans les fluorures, l'analyse du déclin de la fluorescence de cette émission, qui a une constante de temps de  $\sim 120 \mu\text{s}$ , exclut cette possibilité car la durée de vie de l'émission  $5d-4f$  est de l'ordre de  $20-40 \sim \text{ns}$  dans la littérature [7,10].

L'émission à 400 nm peut être attribuée alors, à la transition  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  ( $^8\text{S}$ ) de l'ion  $\text{Eu}^{2+}$  comme discuté plus haut. La durée de vie de l'ion  $\text{Eu}^{2+}$  reportée pour les fluorures est environ  $\sim 1-2 \mu\text{s}$  [15], ce qui à priori exclut aussi cette hypothèse.

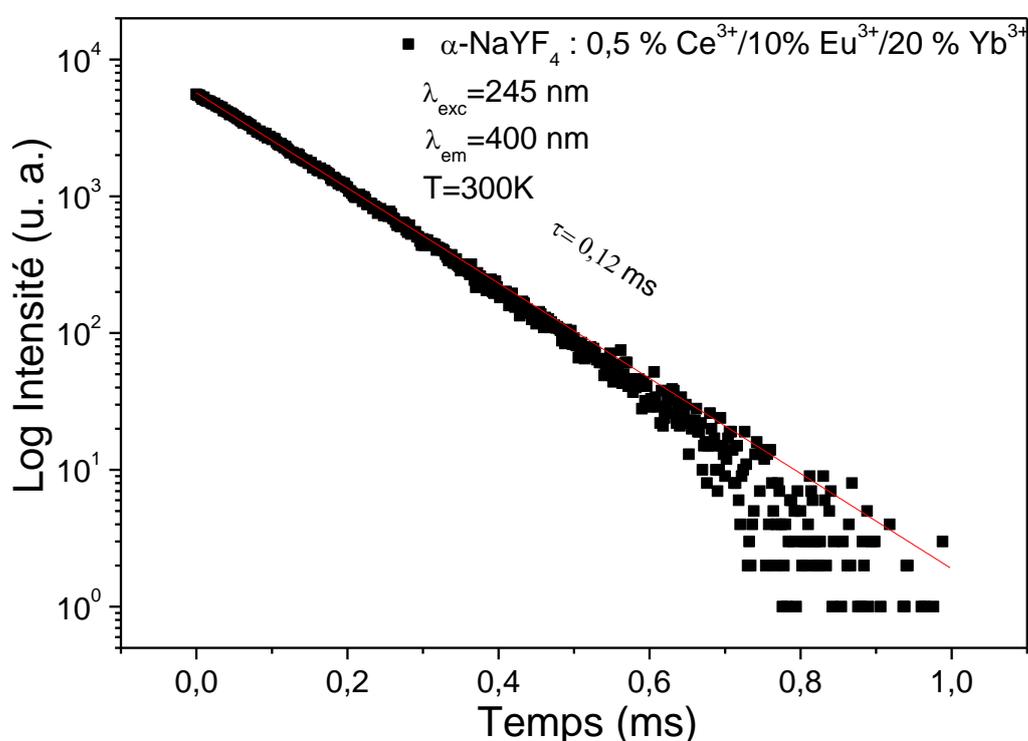


Figure V.15 : Courbe de déclin de l'émission à 400 nm dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopés 0,5%  $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Eu}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation UV à 245 nm

La troisième hypothèse est celle qui consiste à considérer, que ce déclin représente la décroissance temporelle des niveaux  $^1\text{G}_4/^1\text{D}_2$  de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  qui est modifiée par la contribution au déclin par les ions  $\text{Ce}^{3+}$  dont l'émission  $5d-4f$  recouvre complètement les émissions  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  et  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ , de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$ , dont la répartition spectrale a été reportée pour  $\beta\text{-NaYF}_4 : \text{Tm}^{3+}$  par O'Connor *et al.* [12].

La durée de vie purement radiative du niveau  $^1\text{D}_2$  a été estimée à  $77,5 \mu\text{s}$  dans  $\text{LiYF}_4 : 1,5\% \text{Tm}^{3+}$  [17] et celle du niveau  $^1\text{G}_4$  à  $440 \mu\text{s}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 0,1\% \text{Tm}^{3+}$  [18]. De ce fait cette hypothèse est la plus vraisemblable, puisque tous les temps de déclin sont dans la gamme des centaines de  $\mu\text{s}$  en accord avec nos mesures.

La Figure V.16 représente la courbe de déclin de l'émission par UC à 477 nm dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopé 1%  $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Eu}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation NIR à 973 nm. Le déclin a été ajusté par deux exponentielles, une dans la montée initiale, et l'autre dans la décroissance à temps long (Eq V-2) :

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (\text{V-2})$$

Le temps de montée initial est estimé à 50  $\mu\text{s}$  suivi d'une décroissance quasi-exponentielle dont la constante de temps  $\tau_L$  est de 200  $\mu\text{s}$ . Ce déclin est attribué à l'émission  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  de l'ion  $\text{Tm}^{3+}$  comme discuté plus haut et en accord avec les résultats reportés par Zhao *et al.* [19] ( $\tau_L \sim 0,3 \text{ ms}$ ) et O'Connor *et al.* [12] ( $\tau_L \sim 0,5 \text{ ms}$ ).

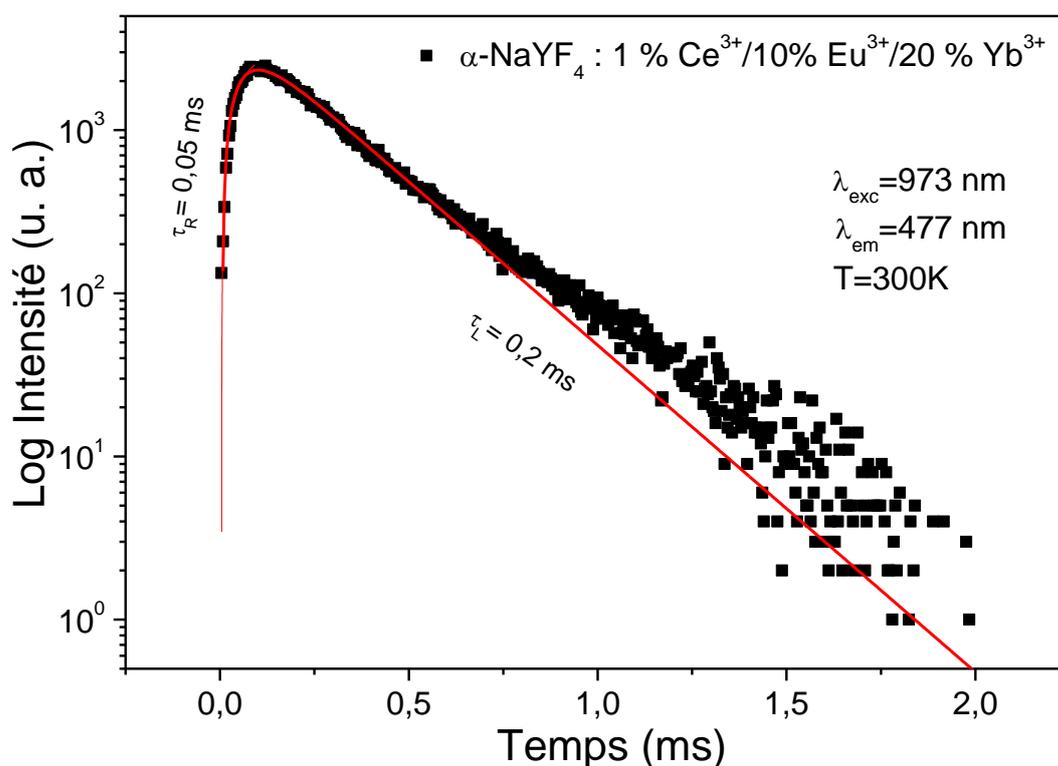


Figure V. 16 : Courbe de déclin de l'émission à 477 nm de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopés 1%  $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Eu}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation NIR à 973 nm

La Figure V.17 montre le déclin de luminescence par up-conversion de l'émission à 546 nm dans  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 1\% \text{Ce}^{3+}/10\% \text{Eu}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation laser dans le NIR à 973 nm. Le déclin présente un temps de montée initial de 4  $\mu\text{s}$  suivi d'une décroissance exponentielle de constante de temps  $\tau_L$  de 65  $\mu\text{s}$ . Ce résultat est conforme à ce que nous avons observé pour les phases codopées confirmant que cette émission à 546 nm correspond à la désexcitation du niveau excité  $^4\text{S}_{3/2}$  des ions  $\text{Er}^{3+}$  présents dans l'échantillon sous forme d'impuretés.

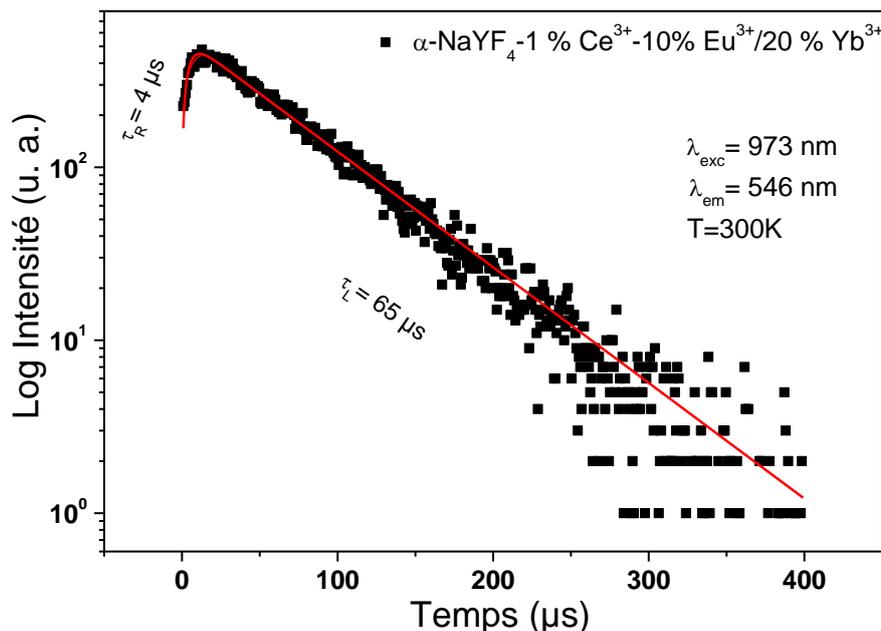


Figure V.17 : Déclin de l'émission par UC issue de  $\text{Er}^{3+}$ :  $^4\text{S}_{3/2}$  ( $\lambda_{em} = 546 \text{ nm}$ ) dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$  dopé 1%  $\text{Ce}^{3+}/10\% \text{Eu}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation laser à 973 nm. Les lignes continues représentent l'ajustement bi-exponentiel des courbes de déclin

## 4 Luminescence de $\alpha\text{-NaYF}_4$ tridopé 1% $\text{Ce}^{3+}/1\%$ $\text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$

Dans le chapitre précédent, nous avons discuté du caractère particulier du système  $\alpha\text{-NaYF}_4$  codopé  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Comme nous l'avons signalé, plusieurs mécanismes de transfert d'énergie co-existent  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{3+}$ . Nous n'avons pas eu le temps d'enregistrer le spectre d'émission sous excitation à 245 nm, COVID oblige et nous ne présenterons donc que les résultats sous excitation NIR en régime impulsif.

### 4.1 Spectre d'émission et courbes de déclin de la matrice $\alpha\text{-NaYF}_4$ tridopée 1% $\text{Ce}^{3+}/1\% \text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$

La Figure V.18 représente le spectre d'émission de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  : 1%  $\text{Ce}^{3+}/1\% \text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation laser à 973 nm. La bande d'émission à  $\sim 524 \text{ nm}$  correspond à la transition  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$  des ions  $\text{Pr}^{3+}$ . Les bandes d'émission observées aux alentours de 482, 537 et 610 nm correspondent respectivement aux transitions  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^5\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ . Ces attributions sont en accord avec ce que nous avons observé pour les phases codopées  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  (Cf : Chapitre 4).

Nous noterons cependant que ce spectre est nettement moins bruité que celui enregistré pour la phase  $\alpha\text{-NaYF}_4$  : 1%  $\text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  (Figure IV- 2). Notamment, les transitions  $^3\text{P}_{1,0} \rightarrow ^3\text{H}_5$  sont nettement identifiées. Il apparaît donc clairement que l'ajout de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  améliore nettement la fluorescence par UC des ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans nos NPs. Comme nous avons suggéré précédemment, une telle observation peut s'expliquer par

un transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  en plus du transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$  suivi d'un transfert d'énergie  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ . Ce dernier transfert semble efficace dans les fluorures comme reporté par Duan *et al.* [20] dans  $\text{Cs}_2\text{KYF}_6 : \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ , matériau présentant des sites centro-symétriques comme dans le cas de  $\alpha\text{-NaYF}_4$ .

La Figure V.19 représente la courbe de déclin de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopée 1%  $\text{Ce}^{3+}/1\% \text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation NIR à 973 nm pour une émission à 482 nm. Les premiers résultats indiquent que le déclin enregistré est similaire à celui reporté dans le chapitre 4 pour  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 0,5\% \text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$ . L'allure de la courbe de déclin suggère alors une possible absorption à deux photons ou une excitation séquentielle à deux photons, ce qui est seulement possible si l'on considère le niveau Pr :  $^1\text{G}_4$  comme état intermédiaire. L'ajustement de la décroissance temporelle à l'aide de (Eq V-3) conduit à des constantes de temps de 11 et 150  $\mu\text{s}$ , avec un temps de décroissance moyen  $\tau_M$  de 73  $\mu\text{s}$  (Eq V-4).

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (\text{V-3})$$

$$\tau_A = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2) \quad (\text{V-4})$$

Les valeurs  $\tau_1$  et  $\tau_2$  dérivées de l'ajustement divergent, notamment pour  $\tau_2$ , de celles reportées dans le Tableau IV.3 pour les déclins de la fluorescence à partir du niveau  $^3\text{P}_0$  de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans les deux matériaux  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 0,5\% \text{Pr}^{3+}$  et  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 0,5\% \text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  : 15, 100  $\mu\text{s}$  et 7, 65  $\mu\text{s}$ .

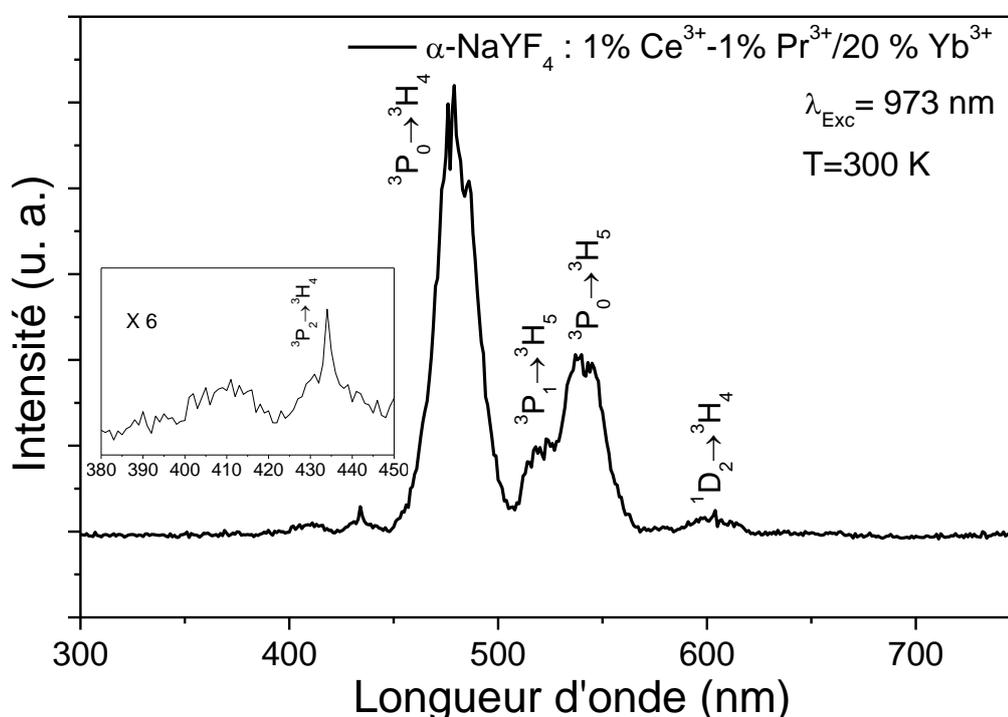


Figure V.18 : Spectre d'émission de  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 1\% \text{Ce}^{3+}/1\% \text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation laser à 973 nm

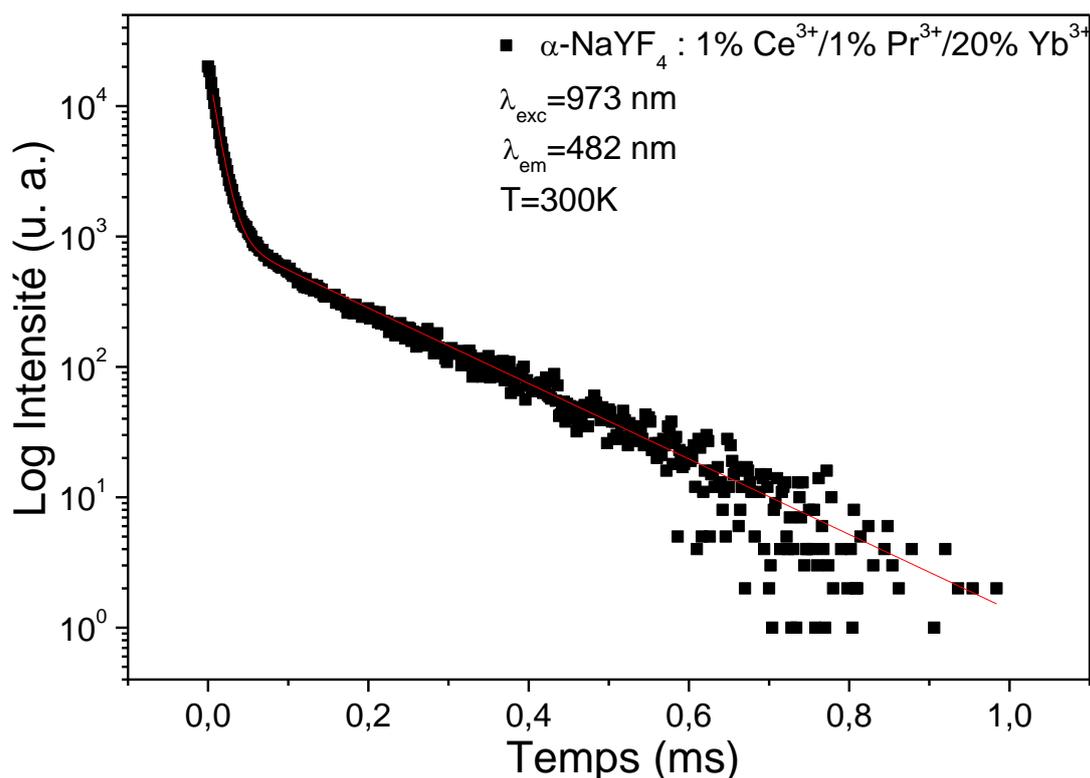


Figure V.19 : Courbe de déclin de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopées 1%  $\text{Ce}^{3+}/1\% \text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation NIR à 973 nm pour une émission à 482 nm

L'allongement à temps long du déclin de la fluorescence à partir du niveau  $^3\text{P}_0$  confirme notre argumentation sur le fait que l'introduction de l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  accroît l'intensité de la fluorescence des ions  $\text{Pr}^{3+}$ .

D'autre part, comme nous l'avons vu dans le chapitre 4 (Figure IV.14), l'absence de temps de montée sur la décroissance temporelle du niveau  $^3\text{P}_0$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4 : 1\% \text{Ce}^{3+}/1\% \text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  résulte du fait que le niveau  $^1\text{G}_4$  qui ne peut pas servir comme réservoir pour la première étape du processus d'UC et par conséquent une partie des ions  $\text{Pr}^{3+}$  excités dans leur niveau  $^1\text{G}_4$  via le transfert d'énergie  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$  ne sont pas disponibles pour la CR à partir du niveau  $^3\text{P}_0$  ( $^3\text{P}_0, ^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4, ^1\text{G}_4$ ). Ceci réduit l'efficacité de la désexcitation du  $^3\text{P}_0$  et peut conduire aussi à une augmentation de la durée de vie radiative de l'émission provenant du niveau  $^3\text{P}_0$ .

La Figure V.20 représente la courbe de déclin de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopées 1%  $\text{Ce}^{3+}/1\% \text{Pr}^{3+}/20\% \text{Yb}^{3+}$  sous excitation NIR à 973 nm pour l'émission ( $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ) à 543 nm [21]. Les durées de vie tirées de l'ajustement par deux exponentielles sont  $\tau_1 = 7 \mu\text{s}$  et  $\tau_2 = 22 \mu\text{s}$ . Concernant l'émission à 610 nm ( $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) (Figure V.21) :  $\tau_1 = 3 \mu\text{s}$  et  $\tau_2 = 13 \mu\text{s}$ .

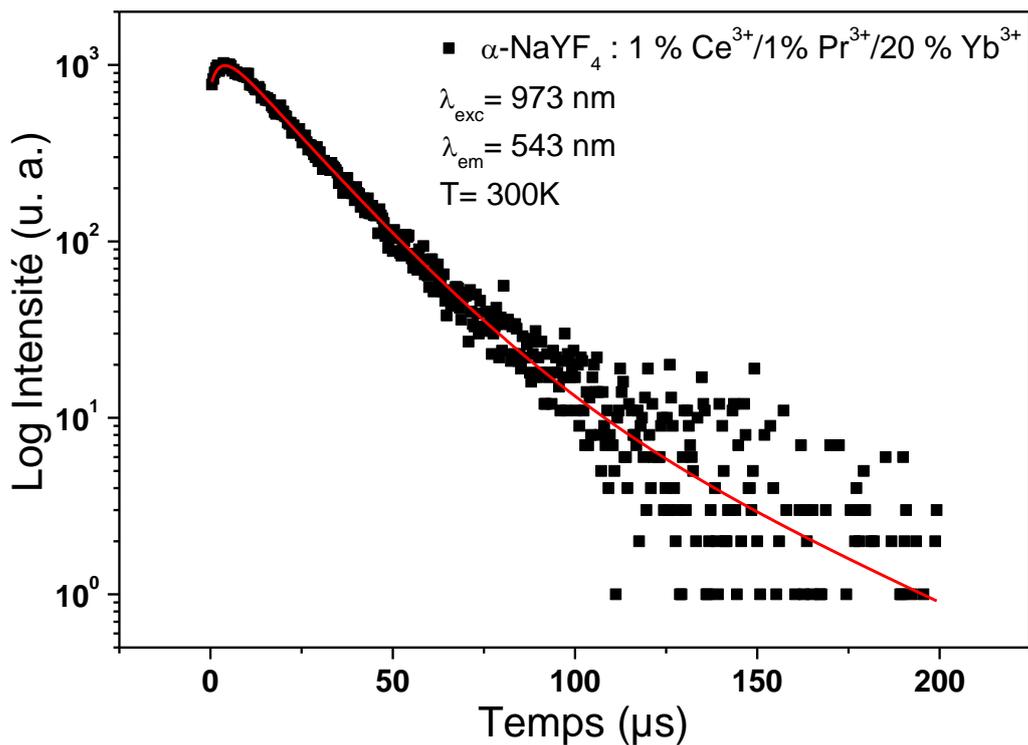


Figure V.20 : Courbe de déclin de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopées  $1\%\text{Ce}^{3+} / 1\%\text{Pr}^{3+} / 20\%\text{Yb}^{3+}$  sous excitation NIR à 973 nm pour l'émission ( $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ ) à 543 nm

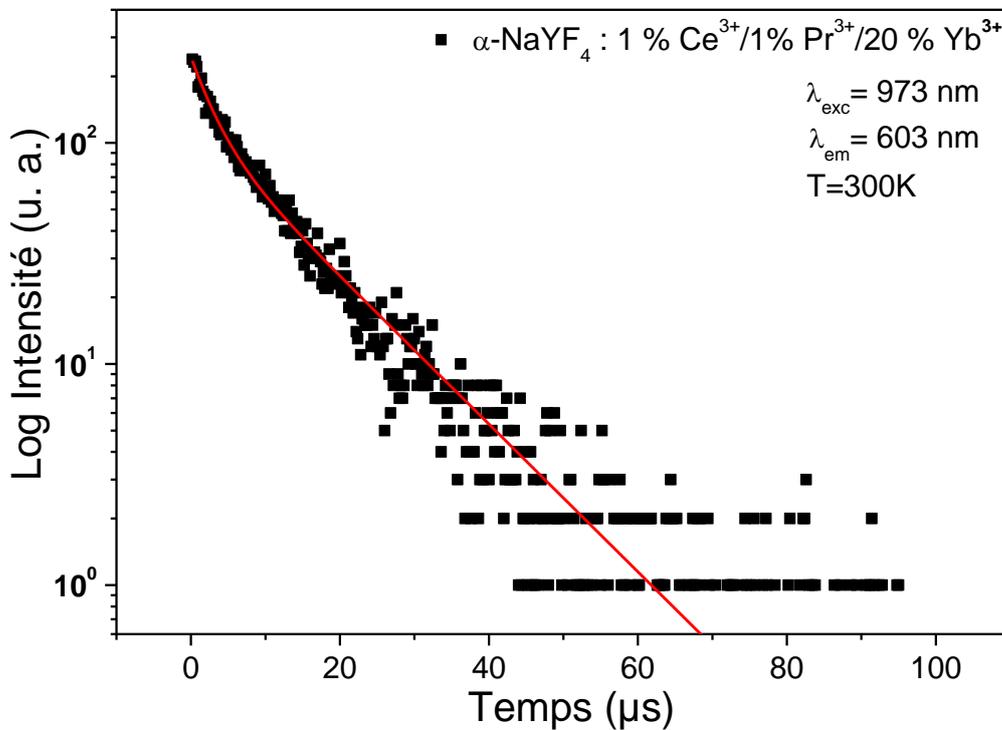


Figure V.21 : Courbe de déclin de  $\alpha\text{-NaYF}_4$  tridopées  $1\%\text{Ce}^{3+} / 1\%\text{Pr}^{3+} / 20\%\text{Yb}^{3+}$  sous excitation NIR à 973 nm pour l'émission ( $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ) à 610 nm

## 5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés d'émission de lumière de NPs de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> tridopées Ce<sup>3+</sup>/TR<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> (TR<sup>3+</sup> = Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>) sous excitations UV et NIR dans les niveaux d'absorption des ions Ce<sup>3+</sup> et Yb<sup>3+</sup> respectivement. Les trois ions Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> et Eu<sup>3+</sup>, sont connus pour émettre principalement dans le bleu, le vert et le rouge.

La ligne directrice de cette étude a été de montrer que des émissions dans le domaine du visible par DC (DS) et UC pouvaient être générées sur la même NP. Le choix de l'ion Ce<sup>3+</sup> comme sensibilisateur a été dicté par la nature de ses transitions d'absorption et d'émission permises à l'ordre dipolaire électrique par les règles de sélection du fait de sa configuration électronique 4f<sup>1</sup>-5d. D'autre part, ces transitions recouvrent partiellement ou complètement certaines transitions d'excitation des ions Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> et Pr<sup>3+</sup>.

L'analyse des répartitions spectrales et des déclin de fluorescence de ces trois ions nous ont permis de montrer que l'ajout de l'ion Ce<sup>3+</sup> améliorerait notablement les intensités des émissions de la fluorescence de ces ions sauf dans le cas de l'ion Eu<sup>3+</sup>. Dans le cas de cet ion, deux raisons peuvent expliquer cet absence de sensibilisation efficace par l'ion Ce<sup>3+</sup> : i) un recouvrement fort entre l'émission de l'ion Ce<sup>3+</sup> et la transition d'absorption <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub> de l'ion Eu<sup>3+</sup> qui implique un transfert radiatif, peu efficace en plus d'une réabsorption possible par l'ion Ce<sup>3+</sup>, alors qu'avec les deux autres ions c'est une interaction dipolaire ou multipolaire électrique qui est impliquée dans le transfert d'énergie. ii) une contamination de surface des NPs par des impuretés oxygène qui éteignent l'émission des ions Eu<sup>3+</sup> riche dans le domaine spectral du rouge (cette remarque concerne aussi la partie rouge du spectre d'émission de l'ion Pr<sup>3+</sup>).

La discussion des mécanismes de transfert d'énergie à partir des ions Ce<sup>3+</sup> (DC/DS) ou Yb<sup>3+</sup> (UC) a été appréhendée en considérant des transferts d'énergie possibles Ce<sup>3+</sup> ↔ Yb<sup>3+</sup>. Bien que reportés dans la littérature comme très faibles, c'est la seule explication plausible que nous avons trouvée pour expliquer les dynamiques de la fluorescence. Nous avons montré que le système  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> tridopé Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> est très efficace pour générer de la lumière verte. Le système  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> tridopé Ce<sup>3+</sup> / Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> qui semble prometteur n'a été que partiellement étudié et nécessitera d'autres expérimentations plus approfondies.

## 6 Références

- [1] M. Yagoub, H. Swart, L. Noto, P. Bergman, E. Coetsee, *Materials* 8 (2015) 2361–2375.
- [2] A. Guille, A. Pereira, G. Breton, A. Bensalah-Ledoux, B. Moine, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 043104.
- [3] Q. Yan, J. Ren, Y. Tong, G. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1349–1351.
- [4] M.Y.A. Yagoub, H.C. Swart, E. Coetsee, *J. Lumin.* 187 (2017) 96–101.
- [5] P. Ghosh, A. Kar, A. Patra, *Nanoscale* 2 (2010) 1196.

- [6] J.-C. Boyer, J. Gagnon, L.A. Cuccia, J.A. Capobianco, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3358–3360.
- [7] L. Wang, Y.-F. Li, Z. Wang, R. Yang, Y. Tong, L. Sun, *J. Lumin.* 203 (2018) 121–126.
- [8] J.W.M. Verweij, C. Pédrini, D. Bouttet, C. Dujardin, H. Laturesse, B. Moine, *Opt. Mater.* 4 (1995) 575–582.
- [9] Z. Smara, Y. Cheroura, D. Boyer, A. Potdevin, A. Chafa, O. Ziane, R. Mahiou, *Opt. Mater.* 104 (2020) 109932.
- [10] M. Ding, C. Lu, L. Chen, Z. Ji, *J. Alloys Compd.* 763 (2018) 85–93.
- [11] G. Wang, W. Qin, J. Zhang, L. Wang, G. Wei, P. Zhu, R. Kim, *J. Alloys Compd.* 475 (2009) 452–455.
- [12] R. O’Connor, R. Mahiou, D. Martinant, M.T. Fournier, *J. Alloys Compd.* 225 (1995) 107–110.
- [13] B. Moine, L. Beauzamy, *J. Lumin.* 142 (2013) 135–138.
- [14] G. Blasse, *Phys. Status Solidi A* 75 (1983) K41–K43.
- [15] S. Anghel, S. Golbert, A. Meijerink, A.-V. Mudring, *J. Lumin.* 189 (2017) 2–8.
- [16] I.V. Voroshilov, V.A. Lebedev, A.N. Gavrilenko, B.V. Ignatiev, V.A. Isaev, A.V. Shestakov, *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) L211–L215.
- [17] M. Dulick, G.E. Faulkner, N.J. Cockroft, D.C. Nguyen, *J. Lumin.* 48–49 (1991) 517–521.
- [18] M. Misiak, K. Prorok, B. Cichy, A. Bednarkiewicz, W. Stręk, *Opt. Mater.* 35 (2013) 1124–1128.
- [19] C. Zhao, X. Kong, X. Liu, L. Tu, F. Wu, Y. Zhang, K. Liu, Q. Zeng, H. Zhang, *Nanoscale* 5 (2013) 8084.
- [20] C.-K. Duan, P.A. Tanner, V. Makhov, N. Khaidukov, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 8870–8876.
- [21] W. Gao, H. Zheng, D. Gao, E. He, J. Li, Y. Tu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) 4308–4312.



## **Conclusion Générale**

L'objectif principal de ce travail a été de développer des nanoparticules de fluorures par coprécipitation et présentant des caractéristiques de nanolumino-phores à émission Stokes et anti-Stokes générées sur la même nanoparticule.

Nous nous sommes fortement aidés d'un existant bibliographique permettant de préparer et produire ce type de nanoparticules à partir de la synthèse par coprécipitation. Nous avons, dans un premier temps, défini un protocole d'élaboration original pour les fluorures  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> en nous inspirant du travail réalisé pour préparer le composé  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> basé sur les principes du procédé par coprécipitation permettant de préparer ces matériaux sous forme des poudres pulvérulentes de tailles nanométriques. La synthèse et la production de nanoparticules de ces tailles conditionnent le souci de miniaturisation de dispositifs pour l'optique basés sur la fluorescence, mais aussi par l'intérêt que présentent ces tailles pour développer des dispositifs ou objets susceptibles d'intéresser des secteurs comme l'environnement, l'énergie, la santé, la contrefaçon ou la décoration. Insérer sur une même nanoparticule des processus de conversion Stokes et anti-Stokes a été le leitmotiv et la ligne directrice de cette étude. Nous avons fait le choix de trois ions de terres rares Pr<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> et Eu<sup>3+</sup> qui présentent des spectres de fluorescence caractéristiques que nous avons précisément identifiées. Nous avons couplé ces ions avec l'ion Yb<sup>3+</sup> pour accroître l'absorption dans le domaine proche infrarouge (NIR) et dans le domaine UV en utilisant l'ion Ce<sup>3+</sup> *via* des transferts d'énergie, directs NIR-visible ou UV-visible, ou croisés impliquant trois ions insérés dans la même nanoparticule.

La caractérisation des différents composés a ensuite été réalisée aussi bien d'un point de vue structural que morphologique par différentes techniques, notamment la diffraction des rayons X, confirmant leurs structures moyennes, la spectroscopie infrarouge et la détermination de la morphologie par microscopie électronique à balayage et à transmission. Enfin, l'étude de leurs propriétés de luminescence par rayonnement continu ou par laser impulsionnel sous excitation UV et NIR a été réalisée.

L'utilisation de l'euprium trivalent comme sonde structurale a aussi permis d'affiner la caractérisation des matériaux en identifiant les signatures spectrales des centres émetteurs en corrélation avec leurs environnements cristallographiques.

Des poudres de formulation NaYF<sub>4</sub> et NaBiF<sub>4</sub> non dopées et dopées par les ions Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, codopés avec Yb<sup>3+</sup> et tridopés avec Ce<sup>3+</sup> ont été synthétisées avec succès par coprécipitation. Les spectres IR nous ont permis de mettre en évidence l'existence de résidus organiques dans les fluorures synthétisés avec des signaux caractéristiques de l'éthylène glycol, solvant utilisé au cours de la synthèse, indiquant la présence de molécules d'EG à la surface de ces nanoparticules. L'étude des propriétés optiques, dans le domaine du visible, a confirmé l'efficacité du procédé de transfert d'énergie UV-Visible et NIR-Visible.

Les cinétiques de fluorescence ajustées par le modèle d'Inokuti-Hirayama dans  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> : Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, indiquent qu'une interaction dipolaire se produit, à courte distance (d'environ 4 ~ 5 Å), ces distances sont proches d'une interaction par échange entre centres luminescent, mais confirment une distribution de sites émetteurs se trouvant aussi bien au cœur qu'à la surface des nanoparticules. Sous excitation NIR, les études réalisées sur les déclin de luminescence et de la dépendance de la puissance en

fonction du pompage laser montrent que deux ions  $\text{Yb}^{3+}$  peuvent transférer simultanément leur énergie au premier niveau excité  $^5\text{D}_0$  pour  $\text{Eu}^{3+}$  et  $^5\text{D}_4$  pour  $\text{Tb}^{3+}$  par le processus d'émission à deux photons. Un tel processus d'up-conversion est validé pour le couple  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  mais en raison de la présence d'impuretés  $\text{Er}^{3+}$  un tel processus n'est pas validé pour le couple  $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  pour lequel les luminescences verte et rouge sont enregistrées.

Une étude similaire a été menée sur  $\alpha\text{-NaYF}_4$  dopés  $\text{Pr}^{3+}$  et codopés  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , sous excitations bleues et NIR, les spectres de luminescence des échantillons ont montré des émissions caractéristiques des ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$ , les intensités d'émission sont faibles dans les matériaux codopés ; en effet, les ions  $\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  jouent à la fois le rôle d'accepteur et de sensibilisateur. Très peu d'études ont été consacrées à la dépendance de ce transfert en fonction de la concentration en ions  $\text{Pr}^{3+}$ . Dans ce cadre, les mécanismes de DC et UC sont en concurrence, et dépendent fortement, de la concentration de  $\text{Pr}^{3+}$ , conduisant à la fois à des transferts d'énergie directs et inverses dans les paires  $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$  ( $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$  et  $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$ ). Les mesures et observations de la dynamique de fluorescence dans ce système nous a suggéré un mécanisme de « looping » ou de boucle de transfert d'énergie.

Afin de confirmer l'hypothèse qu'un processus de boucle d'énergie existe entre l'UC et le DC en fonction de l'efficacité de débit des deux mécanismes pour les paires  $\text{Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  dans  $\alpha\text{-NaYF}_4$ , qui a été envisagée pour la première fois, il faudrait enregistrer, dans le NIR, les déclins de luminescence du niveau  $^2\text{F}_{5/2}$  de  $\text{Yb}^{3+}$  et le niveau  $^1\text{G}_4$  de  $\text{Pr}^{3+}$  dans nos NPs.

Le tri-dopage  $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$  ou  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  a permis de montrer que le système  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  était prometteur, car ne produisant que des mécanismes de transfert directs NIR-visible et UV-visible sans connections entre ces deux mécanismes. Le système  $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  ne présente pas d'intérêt, car les émissions de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  sont favorablement éteintes par les défauts de surface, notamment CH/OH. Un système intéressant  $\text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  n'a pu être complètement étudié. Il est l'objet actuellement de nombreuses recherches, notamment dans les oxydes. Nous planifions des mesures plus précises dans le cas de nos fluorures, car dans ce type de système nous espérons découpler favorablement les transferts d'énergie NIR-visible et UV-visible en mettant en plus à profit les boucles de transfert d'énergie.



## **Annexes**

## Annexe 1

### Luminescence des ions de terres rares

#### 1 Généralités sur les lanthanides

Depuis la découverte du laser YAG : Nd<sup>3+</sup> en 1964 par Geusic, plusieurs recherches ont été consacrées d'abord au néodyme et ensuite à d'autres ions de terres rares comme Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, et Yb<sup>3+</sup>. Les lanthanides représentent le groupe constitué de quinze éléments dont le numéro atomique varie de Z=57 (lanthane) à Z=71 (lutécium) [Figure 1](#).

De gauche à droite dans la classification périodique, l'effet d'écran dû à la présence des électrons f dans la sous-couche augmente légèrement moins vite que la charge du noyau. Ce qui entraîne une diminution lente du rayon atomique et donc une augmentation faible de la charge effective du noyau. Par contre cette contraction lanthanidique n'est pas régulière pour les ions de transition jusqu'à la fin de la série des éléments 4f. Les ions Ln<sup>3+</sup> possèdent une configuration électronique à couche externe complète s'écrit comme suit : [Xe] 4f<sup>n</sup> 6s<sup>2</sup> avec n=0-14.

Les ions de terres rares peuvent exister dans une matrice cristalline sous deux formes :

- Soit comme un élément non luminescent dans la matrice, c'est le cas de l'ion Ln<sup>3+</sup> qui présente une couche 4f saturée (Lu<sup>3+</sup>), ou vide (La<sup>3+</sup>), donc les configurations électroniques sont stables, et les transitions interconfigurationnelles 4f-5d sont permises.
- Soit comme un élément optiquement actif dans le cas où la couche 4f<sup>n</sup> est incomplète (n différent de 14 et 0), lors d'une excitation les ions trivalents sont fortement fluorescents, et le retour vers l'état fondamental est accompagné d'un rayonnement sous forme de raies fines.

Les ions trivalents de terres rares correspondent au remplissage de la sous-couche 4f. Cette sous-couche est entourée d'une couche saturée 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup> formant un écran électrostatique. Donc les interactions entre les fonctions d'onde de ces électrons et celles des cortèges électroniques des ions voisins dans un édifice cristallin sont faibles.

Comme déjà dit, ce sont les électrons de la couche 4f qui jouent un rôle principal dans les propriétés spectroscopiques des ions de terres rares, ce qui résulte par des spectres de luminescence qui se composent de raies très fines sans décalage de Stokes (l'émission et l'absorption des transitions 4f-4f se produisent aux mêmes énergies).

**Classification périodique des éléments**

*J. U. T. - Département de Chimie - Cours & Travaux Dirigés de Chimie Générale (1R/2) - Première année.*

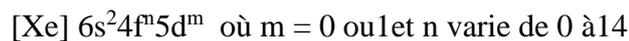
*Bohert UALLES - septembre 2011.*

Figure 1 : Tableau périodique des éléments (bleu : lanthanides ; orange : scandium et yttrium)

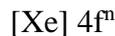
## 2 Propriétés spectroscopique des ions de terres rares-TR<sup>3+</sup>

La sous couche 4f est entourée d'une couche saturée 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup> formant un écran électrostatique. Les ions trivalents de terres rares correspondent au remplissage de la sous couche 4f.

A partir du xénon, gaz rare qui précède les lanthanides, la configuration électronique élémentaire ou fondamentale des lanthanides métalliques s'écrit :



Dans le cas des ions Ln<sup>3+</sup>, la configuration électronique s'écrit :



La règle de remplissage des orbitales de Klechkowski n'est pas respectée pour tous les lanthanides. Suivant cette règle, le remplissage doit se faire dans l'ordre 4f puis 5d. Pour trois éléments, c'est l'inverse qui se produit :

- couche 4f vide (La-4f<sup>0</sup>) ou presque (Ce-4f<sup>1</sup>)
- couche demi-pleine (Gd-4f<sup>7</sup>).

Les configurations électroniques des ions de terres rares sont représentées dans le [Tableau 1](#) et les énergies des bandes 4f rassemblés dans un diagramme par Dieke dans la [Figure 2](#).

Tableau 1 : Configurations électroniques des ions de terres rares

Z	Symbole	Métaux	Ions Ln <sup>3+</sup>	Ions Ln <sup>2+</sup> ou Ln <sup>4+</sup>	État fondamental
39	Y	[Kr] 5s <sup>2</sup> 4d <sup>1</sup>	[Kr]		<sup>1</sup> S <sub>0</sub>
57	La	[Xe] 6s <sup>2</sup> 5d <sup>1</sup> 4f <sup>0</sup>	[Xe] 4f <sup>0</sup>		<sup>1</sup> S <sub>0</sub>
58	Ce	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>	Ce <sup>4+</sup> : [Xe] 4f <sup>0</sup>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>
59	Pr	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	Pr <sup>4+</sup> : [Xe] 4f <sup>1</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>
60	Nd	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>		<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>
61	Pm	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>		<sup>5</sup> I <sub>4</sub>
62	Sm	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	Sm <sup>2+</sup> : [Xe] 4f <sup>6</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>
63	Eu	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	Eu <sup>2+</sup> : [Xe] 4f <sup>7</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>
64	Gd	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>		<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>
65	Tb	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	Tb <sup>4+</sup> : [Xe] 4f <sup>7</sup>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>
66	Dy	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>		<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>
67	Ho	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>		<sup>5</sup> I <sub>8</sub>
68	Er	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>		<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
69	Tm	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>		<sup>3</sup> H <sub>6</sub>
70	Yb	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	Yb <sup>2+</sup> : [Xe] 4f <sup>14</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>
71	Lu	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>		<sup>1</sup> S <sub>0</sub>

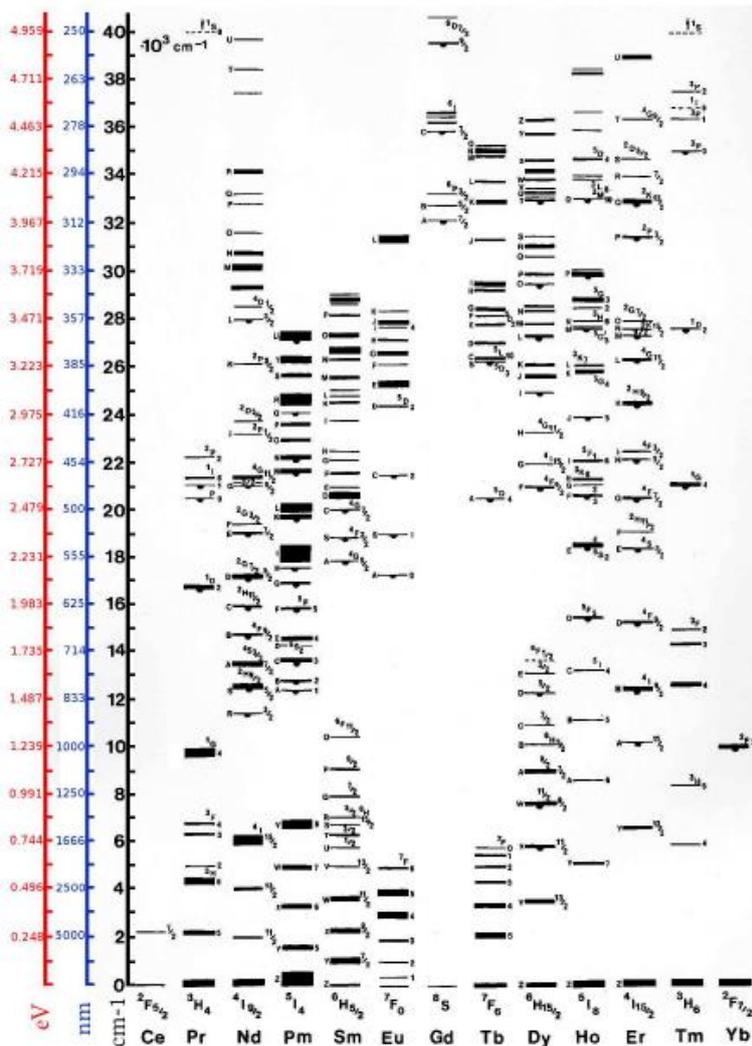


Figure 2 :  
de Dieke

Diagramme

D'après le [Tableau 1](#) le Lanthane  $\text{La}^{3+}$  possède une couche 4f vide, le lutécium  $\text{Lu}^{3+}$  par contre possède une couche 4f totalement remplie avec 14 électrons, ils sont donc optiquement inactifs.

A titre d'exemple, la configuration électronique fondamentale de l'ion praséodyme trivalent  $\text{Pr}^{3+}$  est  $4f^2$  et sa première configuration excitée est  $4f^1 5d^1$ .

L'affaiblissement de l'effet du champ cristallin des ligands est due aux sous couches saturées  $5s^2$  et  $5p^6$ , qui forment un écran électrostatique entre les électrons 4f et l'environnement.

Dans a première configuration excitée de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$ , les électrons de 5d sont soumis directement à l'effet du champ cristallin des ligands, car l'électron de la couche 5d n'est pas écrané par les couches saturées externes 5s et 5p. Le niveau-d'énergie de l'état 5d est donc dépendant du champ cristallin, et varie selon la matrice hôte (distance inter atomique, valence et électronégativité des ions de ligands, symétrie du site occupé par l'ion terre rare, etc. ) [1]. De ce fait, la bande 4f-5d de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  est à très haute énergie dans les fluorures alors qu'elle est fortement abaissée dans les oxydes, de sorte que le niveau  $^1\text{S}_0$  (4f) de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  est observé dans les fluorures et n'est pas observé dans les oxydes.

## 2.1 L'ion libre

Les niveaux d'énergie des ions de terres rares sont indépendants du réseau cristallin, donc peuvent être décrits par l'hamiltonien de l'ion libre. Le calcul des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde qui leurs associés est permise à l'aide d'un hamiltonien qui regroupe toutes les interactions entre les électrons de la couche 4f.

L'hamiltonien d'un ion à N électrons dans la sous couche 4f incomplète s'écrit :

$$H = H_{\text{CONF}} + H_{\text{REPULSION}} + H_{\text{SO}}$$

$H_{\text{CONF}}$  est l'énergie cinétique des électrons et de leur énergie potentielle (énergie électrostatique), calculée pour un champ central crée par le noyau.

$$H_{\text{conf}} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{P_i^2}{2m} + V(r_i) \right)$$

(avec i pour l'ensemble des électrons)

$\frac{P_i^2}{2m}$  est l'énergie cinétique,  $V(r_i) = -\frac{Ze^2}{r_i}$  représente l'interaction de l'électron i avec le noyau de charge Ze et écranée du noyau, et  $r_i$  la position de l'électron i par rapport au noyau.

Comme les autres couches des lanthanides sont pleines, seuls les électrons de la sous couche 4f contribuent à la structure énergétique. Les électrons de cette couche sont considérés comme indépendants.

$H_{\text{REPULSION}}$  est l'hamiltonien de répulsion électronique entre le  $i^{\text{ème}}$  et le  $j^{\text{ème}}$  électron, ou :

$$H_{repulsion} = \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

avec  $\vec{r}_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$

$\vec{r}_{ij}$  est la distance entre l'électron i et l'électron j, avec  $j > i$ .

La levée de la dégénérescence des niveaux  $^{2S+1}L$  en J niveaux avec  $L-S < J < L+S$  est due à l'interaction Spin Orbite, qui s'écrit :

$$H_{SO} = \lambda_i \sum_i s_i \cdot l_j$$

Avec  $\lambda_i$  le coefficient du couplage spin orbite.

## 2.3 L'ion dans son environnement chimique

### 2.3.1 Influence du champ cristallin

L'ion libre, une fois introduit dans une matrice cristalline ou dans un verre est entouré d'ions ligands placés dans un site géométrique. L'ion  $TR^{3+}$  qui se substitue à un cation, est entouré d'anions (oxygène, fluor, chlore ou brome...Etc). Les ions de la matrice hôte interagissent avec les électrons 4f de l'ion  $TR^{3+}$ . L'interaction coulombienne induit, caractérise la présence du champ cristallin. La couche 4f<sup>n</sup> étant isolée de l'environnement extérieure à l'ion dopant par les couches 5s<sup>2</sup> et 5p<sup>6</sup>, l'effet du champ cristallin restera assez faible. L'interaction du champ cristallin est traitée comme une perturbation de l'hamiltonien de l'ion libre :

$$H = H_{ion\ libre} + H_{Champ\ cristallin}$$

La première action du champ cristallin est de briser la symétrie sphérique de l'ion libre de l'ion de terre rare. Cette symétrie est remplacée par la symétrie ponctuelle, qui considère que chaque ion ligand autour de l'ion dopant est assimilable à une charge ponctuelle [1]. Cet abaissement de symétrie se traduit par une levée partielle ou totale de la dégénérescence de la structure fine de l'ion dopant des multiplets  $^{2S+1}L_J$  vers  $(2J+1)$  sous niveaux Stark si J est entier et en  $(J+1/2)$  sous niveaux Stark si J est demi entier.

La [Figure 3](#) représente dans le cas des ions de terres rares, l'ordre de grandeur des différentes interactions mises en jeu (répulsion électronique, spin orbite et éclatement du champ cristallin (effet Stark)).

Les levées de la dégénérescence ainsi que l'ordre de grandeur des énergies correspondantes sont représentés sur la [Figure 3](#), où  $H_{ee}$  est l'interaction coulombienne,  $H_{so}$  est l'interaction spin orbite et  $H_{cc}$  celle du champ cristallin.

La détermination de la position des sous niveaux Stark nécessite des spectres d'absorption et d'émission à basse température. La distribution des populations entre les sous niveaux Stark obéit à la loi de Maxwell-Boltzmann. L'identification des sous

niveaux Stark se fait à l'aide de la théorie des groupes. Cette théorie permet de recenser à partir de la symétrie du site de l'ion dopant le nombre de sous niveaux Stark pour un J donné.

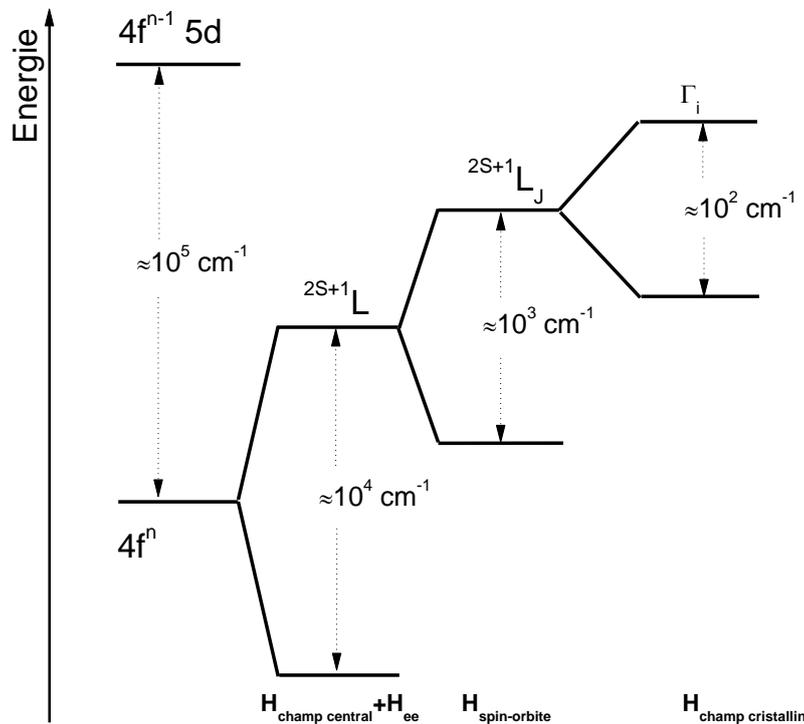


Figure 3 : Eclatement des niveaux d'énergie d'un ion de terre rare dans une matrice cristalline sous l'effet des différentes interactions

### 2.3.2 Transition entre niveaux-règle de sélection

La naissance des transitions radiatives entre les niveaux énergétiques  $^{2S+1}L_J$  est due principalement à l'interaction des ions de terres rares  $TR^{3+}$  avec le rayonnement électromagnétique. Le champ électromagnétique d'interaction conduit à deux types de transition [2] : transition dipolaire électrique DE, et transition dipolaire magnétique DM, Les transitions entre les niveaux d'énergie et leurs intensité sont régies par des règles de sélection ; ce sont les règles de Laporte.

Dans le cas de l'ion libre, les transitions dipolaires électriques entre niveaux de même parité sont interdites, donc cela interdit théoriquement toutes transitions intraconfigurationnelles  $4f^n \rightarrow 4f^n$  par exemple. Par contre les transitions dipolaires magnétiques sont permises.

Lorsque l'ion de terres rares est introduit dans une matrice, il est soumis forcément à l'effet du champ cristallin, les transitions dipolaire électrique DE deviennent alors permises grâce au mélange des configurations  $4f^n$  et  $4f^{n-1}5d$ , de parités opposées. On parle de *transitions dipolaires forcées*, qui sont traitées par la théorie de **Judd Ofelt**.

- Les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques sont :

$\Delta l = \pm 1$        $\Delta l \leq 6 \Delta S = 0$        $|\Delta J| \leq 6$  (les transitions  $0 \leftrightarrow 0$  sont permises pour les symétries  $C_s$ ,  $C_n$  ou  $C_{nv}$ )

- Les règles de sélection pour les transitions dipolaires magnétique sont :

$\Delta S = 0$  et  $|\Delta J| = 0 ; \pm 1$  (les transitions  $0 \leftrightarrow 0$  sont strictement interdites)

### 2.3.3 Transition entre niveaux-Probabilité de transition (théorie de Judd-Ofelt)

La force d'une transition dipolaire électrique entre deux niveaux  $|J' \rangle$  et  $|J \rangle$  est donnée par la relation [2] :

$$S_{ed}(J; J') = e^2 \sum_{t \text{ even}} \Omega_t |\langle \Psi_J | U^{(t)} | \Psi_{J'} \rangle|^2$$

Les  $\Omega_k$  sont des coefficients phénoménologiques qui traduisent l'influence de la matrice hôte sur les probabilités de transitions radiatives. Ils sont connus sous le nom de paramètres de Judd-Ofelt. Ils reflètent les effets de la matrice cristalline, des fonctions d'ondes électroniques, et des séparations entre niveaux d'énergie [3,4]

Les  $U(k)$  sont les composantes de l'opérateur tensoriel réduit reflétant l'approximation du couplage intermédiaire. Les valeurs de  $U(k)$  sont constantes et indépendantes de la matrice hôte, et elles sont tabulées [2].

La force d'oscillateur de la transition dipolaire magnétique  $S_{md}$  expérimentale est définie par la relation suivante [3] :

$$S_{md}(J; J') = \mu_B^2 |\langle \Psi_J | \vec{L} + 2\vec{S} | \Psi_{J'} \rangle|^2 \quad \text{avec} \quad \mu_B^2 = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (2)$$

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

La force de l'oscillateur entre deux états  $4f$  ; SLJ et  $4f$  ; S'L'J' des ions de terres rares peut se calculer par la théorie de Judd – Ofelt pour les contributions du dipôle électrique DE et du dipôle magnétique DM [2] :

$$f(J; J')^{cal} = \frac{8\pi^2 m \bar{\nu}}{3(2J+1) \hbar e^2} S(J; J') \quad (3)$$

La force de l'oscillateur peut également être exprimée en termes de sections efficaces d'émission intégrées  $\sigma(\nu)$  par la relation [3]

$$f(J; J')^{mes} = \frac{mc n^2}{\pi e^2 \chi} \int \sigma(\nu) d\nu$$

$\chi$  est le facteur de correction de champ local  $\chi_{ed} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$  pour l'émission dipolaire électrique et  $\chi_{md} = n^3$  pour l'émission dipolaire magnétique ou  $n$  est l'indice du milieu dans lequel l'ion terre rare est plongé.

Soit  $q$  le nombre des bandes d'absorption considérées expérimentalement ; la résolution d'un système de  $q$  équations à 3 inconnues, par une approximation par moindres carrés, permet d'atteindre les valeurs des paramètres  $\Omega_k$ . Chaque transition observée donne lieu à l'équation :

$$[S] = [U] * [\Omega] \rightarrow [\Omega] = ([U]^T * [U])^{-1} * [U]^T * [S]$$

Ces paramètres s'expriment en  $cm^2$ .

Les valeurs des paramètres de Judd-Ofelt obtenus par comparaison entre les forces d'oscillateur mesurées  $f_{mes}$  et théoriques  $f_{calc}$  sont utilisées pour calculer les forces d'oscillateurs des transitions entre l'état initial  $J$  et l'état final  $J'$  à l'aide de l'équation (3).

Les probabilités des transitions radiatives sont données par l'équation suivante :

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

Les rapports de branchement peuvent être obtenus à partir des probabilités des transitions radiatives  $A$  par l'équation :

$$\beta = \frac{A_{jj'}}{\sum_{j'} A_{jj'}}$$

La durée de vie radiative du niveau  $J$  est donnée par :

$$\frac{1}{\tau_j} = \sum_{j'} A_{jj'}$$

Après absorption, la désexcitation de l'état excité jusqu'au niveau fondamental peut se faire :

- soit en émettant un photon d'énergie  $h\nu$  : la transition est dite radiative
- soit en transférant son énergie par phonon  $h\omega$  : la transition est dite non-radiative

En régime transitoire, lorsque chaque ion se comporte indépendamment les uns des autres, l'intensité d'émission décroît de façon monoexponentielle :

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Cette expression est juste pour un système de  $N$  ions émetteurs se comportant tous de façon identique. Tous les transferts non radiatifs entre ions donneurs-accepteurs identiques (Eu-Eu par exemple) ou non (Yb-Er par exemple) sont très dépendants de la distance qui les sépare. Les ions les plus proches vont décliner de façon non exponentielle à cause de leurs interactions fortes. De même, les ions émetteurs situés en surface du matériau ou ceux qui sont situés près de tout autre défaut cristallin ne sont

pas soumis au même environnement que ceux du « cœur » ou “bulk” et vont introduire des perturbations sur le déclin global, qui sera alors multi-exponentiel.

### **3 Références**

- [1] K. Saidi, University badji mokhtar annaba, 2002.
- [2] M.J. Weber, T.E. Varitimos, B.H. Matsinger, Phys. Rev. B 8 (1973) 47–53.
- [3] B.R. Judd, Phys. Rev. 127 (1962) 750–761.
- [4] G.S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511–520.

## Annexe 2

### Modèle de Inokuti-Hirayama

Le modèle de Inokuti-Hirayama est donné par la formule :

$$I(t) = I_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - \frac{C_A}{C_0} \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{\frac{3}{s}}\right] \quad (1)$$

où  $C_A$  est la concentration des accepteurs,  $C_0$  la concentration critique des accepteurs,  $\Gamma(1 - 3/s)$  la fonction gamma, et un paramètre qui dépend du type d'interaction (pour les interactions dipôle – dipôle  $s = 6$ , l'interaction dipôle-quadrupole  $s = 8$ , et pour l'interaction quadrupole-quadrupole  $s = 10$ ). La concentration critique  $C_0$  est définie comme :  $C_0 = 3 / (4\pi R_0^3)$ , où  $R_0$  est la distance de transfert critique, qui est définie comme la distance entre le donneur et l'accepteur à laquelle la probabilité de transfert d'énergie par unité de temps est égale à la probabilité de décroissance du donneur par unité de temps.

Pour l'analyse des déclin, nous pouvons écrire l'équation ci-dessus dans le cas d'une interaction dipôle-dipôle :

$$I(t) = P_1 \exp\left[-\frac{t}{P_2} - P_3 \left(\frac{t}{P_2}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (2)$$

$$P_1 = I_0$$

$$P_2 = \tau_0$$

$$P_3 = \frac{C_A}{C_0} \Gamma\left(1 - \frac{3}{s}\right) \quad (3)$$

Le paramètre de transfert d'énergie dans l'interaction dipôle – dipôle est écrit comme suit :

$$C_{DA} = \frac{R_0^6}{\tau_0} \quad (4)$$

Pour l'interaction dipôle-dipôle le paramètre  $P_3$  de l'équation (3) est donné :

$$P_3 = 1.77 \frac{C_A}{C_0}$$

## Annexe 3

### Techniques expérimentales de caractérisation

#### 1 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 1](#). Le schéma représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance  $d$ . L'angle  $\theta$  (angle *de Bragg*) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que  $\theta$  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.

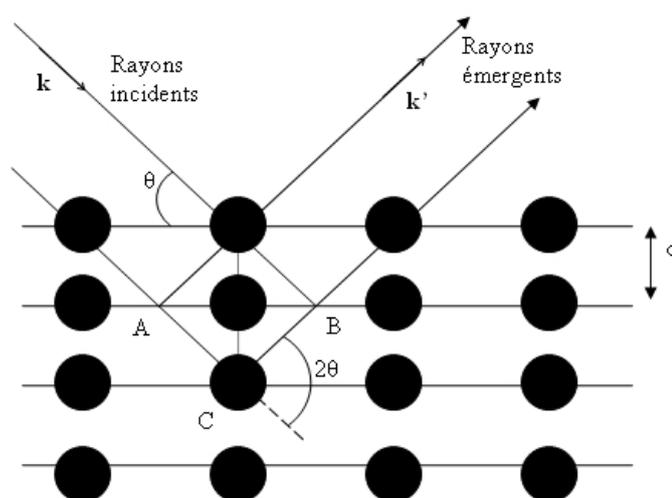


Figure 1 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance  $d$

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



*Figure 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.

## 2 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 3) :

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

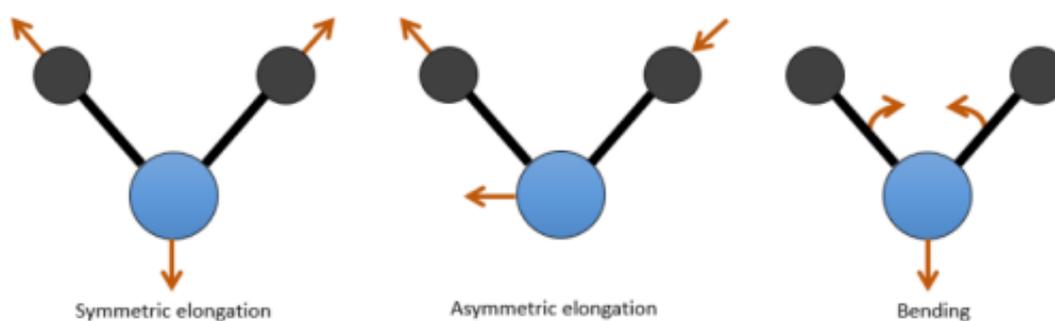


Figure 3 : Modes de vibrations d'une molécule

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

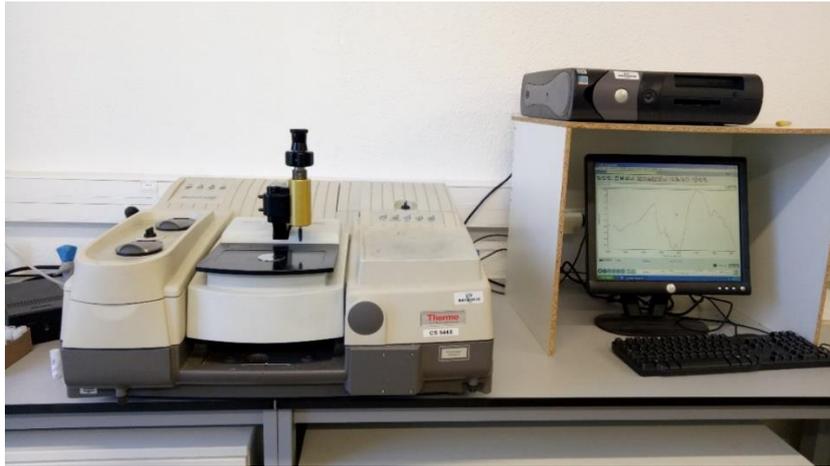


Figure 4 : Spectromètre à transformée de Fourier NICOLET 5700

### 3 Microscopie électronique

#### ➤ 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 mm<sup>2</sup> et une fenêtre d'élément supra léger. Le système Esprit permet des analyses chimiques quantitatives et semi-quantitatives.

#### ➤ 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 x 5 000 000. 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 picomètre 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 poudres ont été dissoutes dans une solution d'éthylène glycol avant de les mettre sous ultrasons pour éviter les agrégations et les laisser sécher sur une membrane pendant une nuit.

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.

## **4 Mesure des spectres d'émission**

Les spectres de photoluminescence (PL) en régime 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.

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, seront 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 5](#).



Figure 5 : Dispositif expérimental UV de l'équipe MI de l'ICCF

Les spectres d'émission ont aussi été enregistrés en régime impulsionnel en utilisant un ensemble Laser OPO/ spectrophotomètre Edimburg dont les caractéristiques sont données ci-après. Une diode laser CNI6FC-980-5W fibrée émettant à 980 nm a été utilisée pour enregistrer les spectres d'émission par UC en régime continu. La détection est faite en utilisant le système Jobin-Yvon / Horiba TRIAX550, décrit plus haut.

## 5 Mesure des déclins de fluorescence

Les déclins de la fluorescence ont été enregistrés en utilisant un laser pulsé Nd: YAG OPO Ekspla NT342A (Figure 6) délivrant des impulsions couvrant le domaine UV-IR avec une durée d'impulsion de 3-5 ns, un taux de répétition de 10 Hz, et une largeur de raie de  $5 \text{ cm}^{-1}$ , avec une énergie de 0,3-0,5 mJ dans l'UV, 10-40 mJ dans le visible et 1-4 mJ dans le proche infrarouge. Les photons émis sont détectés et analysés par un spectrophotomètre Edinburgh FLS980 (monochromateur Czerny-Turner, distance focale de 300 mm, réseau de  $1200 \text{ mm}^{-1}$  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.

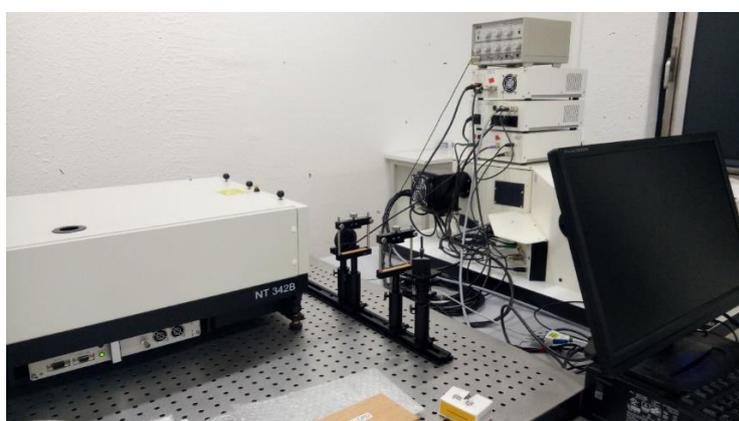


Figure 6 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de Fluorescence et de temps de déclins en régime impulsionnel

## **Annexe 4**

### **Liste des acronymes**

TR : Terre rare

Ln : Lanthanide

Eu : Europium

Tb : Terbium

Pr : Praséodyme

Yb : Ytterbium

Ce : Cérium

Er : Erbium

Tm : Thulium

Y : Yttrium

Bi : Bismuth

Gd : Gadolinium

M : Ion de transition

Si : Silicium

Au : Or

$\alpha$  : Phase cubique

$\beta$  : Phase hexagonal

DC : Down-conversion

UC : Up-conversion

DS : Down-shifting

NPs : Nanoparticules

NCs : Nanocristaux

EDTA : Ethylène diamine tétraacétique

EG : Éthylène Glycol

TE : Transfert d'énergie

APTES : Addition de Photons par Transfert d'Energie

ESA : Absorption à l'état excité

GSA : Absorption à l'état fondamental

APTE : Addition de photons par transfert d'énergie  
PCE : Emission par cascade de photons  
ETU : Transfert d'énergie par up-conversion  
QC : Quantum-cutting  
UV : Ultraviolet  
NVUV : Proche ultraviolet du vide  
NIR : Proche infrarouge  
AM1.5G : Irradiation correspondant au spectre solaire de l'ordre de  $970 \text{ W/m}^2$   
SC : Silicium cristallin  
SA : Silicium amorphe  
DSSC : Cellules solaires colorées  
IRM : Imagerie à résonance magnétique  
TDM : Tomodensitométrie par rayons X  
SPECT : Tomographie par émission de photons uniques  
CA : Cyanoacrylate  
IRC : Indice de rendu des couleurs  
RVB : Rouge, verte et bleue  
RX : Rayon X  
MEB : Microscope électronique à balayage  
MET : Microscopie électronique à transmission  
DRX : Diffraction des rayons X  
ATR : Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée  
J-O : Judd-Ofelt  
SOF : Facteurs d'occupation du site  
I-H : Inokuti-Hirayama  
 $n_{\text{eff}}$  : Indice de réfraction efficace  
 $n_{\text{med}}$  : Indice de réfraction du milieu  
STE : Exciton auto-piégé  
CR : Relaxation croisé

CTS : Bande de transfert de charge

CN : Coordinance

MMCT : Metal-Metal-Transfert de charge

SDD : Détecteur de type à dérive de silicium



# Études des propriétés optiques de nanoparticules de fluorures Na(Y,Bi)F<sub>4</sub> dopées par des ions de terres rares et synthétisées par coprécipitation

## Résumé

Ce travail est consacré à l'élaboration de nanoluminophores de formulations  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> et  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> monodopés Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, codopés avec Yb<sup>3+</sup> et tridopés avec Ce<sup>3+</sup>. Ces matériaux ont été préparés par coprécipitation, et les paramètres de synthèse ont été optimisés afin de produire des nanocubes (NCs) avec des longueurs d'arête entre 35 et 65 nm, de façon reproductible et avec une distribution de taille étroite. Les NCs de fluorures obtenus ont été caractérisés d'un point de vue structural (DRX, IR), morphologique (MEB et TEM) et optique (photoluminescence) permettant de confirmer leurs puretés cristallines d'une part et d'enregistrer des répartitions spectrales de luminescence conformes à celles attendues d'autre part. L'analyse des spectres d'émission et des déclin de la fluorescence, sous excitations UV et/ou proche infrarouge, a permis de démontrer que des processus de conversion Stokes et anti-Stokes efficaces se produisent dans ces NCs. Les résultats sont discutés en considérant divers chemins de désexcitations radiatives et de transfert d'énergie, permettant de conclure que l'on peut générer sur un même NC les deux processus, même si ces derniers sont en concurrence dans certains cas.

## Mots clés :

Nanoluminophores, fluorures, luminescence, down-conversion, up-conversion.

# Studies of the optical properties of Na (Y, Bi) F<sub>4</sub> fluoride nanoparticles doped with rare earth ions and synthesized by coprecipitation

## Abstract

This work is devoted to the development of nanophosphors of formulations  $\beta$ -NaBiF<sub>4</sub> and  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub> monodoped Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, codoped with Yb<sup>3+</sup> and tridoped with Ce<sup>3+</sup>. These materials were prepared by coprecipitation, and the synthesis parameters were optimized to produce nanocubes (NCs) with edge lengths between 35 and 65 nm, reproducibly and with a narrow size distribution. The obtained NCs were characterized from a structural (XRD, IR), morphological (SEM and TEM) and optical (photoluminescence) point of view, making it possible to confirm their crystalline purities on the one hand and to record spectral distributions of luminescence in accordance with those expected on the other hand. Analysis of emission spectra and fluorescence decays, under UV and / or near infrared excitations, has demonstrated that efficient Stokes and anti-Stokes conversion processes occur in these NCs. The results are discussed by considering various paths of radiative de-excitations and energy transfer, making it possible to conclude that the two processes can be generated on the same NC, even if the latter are in competition in certain cases.

## Mots clés :

Nanophosphors, fluorides, luminescence, down-conversion, up-conversion.