

Réf :.....

MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

En vue d'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Génie des procédés des matériaux

Thème

Étude des propriétés structurales et de photoluminescence des nanopoudres Y_2O_3 dopées aux ions du Sm^{3+}

Présenté par :

BOUAIFEL Mohand Akli & MOUSSAOUI Abderrahmane

Soutenu le : 04 /10 /2020

Devant le jury composé de :

- | | | |
|---------------------------|--------------------|-----------------------|
| • <i>Mr S. HADDAD</i> | <i>MCA (UAMB)</i> | <i>Président</i> |
| • <i>Mme D. HAMMICHE</i> | <i>M CA (UAMB)</i> | <i>Examinatrice</i> |
| • <i>Mr B. KAHOUADJI</i> | <i>MCB (UAMB)</i> | <i>Encadreur</i> |
| • <i>Mme K. ANARAKDIM</i> | <i>MCB (UAMB)</i> | <i>Co- encadrante</i> |

Année universitaire : 2019 / 2020

Remerciements

Nous tenons à remercier tout d'abord le bon Dieu d'avoir été avec nous, et qui nous a donné la force et la sagesse d'être patients dans nos études.

*Nous remercions tous ceux et celles qui nous ont aidé de près ou de loin à finaliser ce modeste travail en particulier ; notre promoteur **Mr KAHOUADJI. B** et notre Co promotrice **M^{me} ANARAKDIM .K** qui nous a encouragé et dirigé durant la réalisation de ce travail.*

Nous remercions vivement la commission de membres de jury d'avoir accepté d'examiner et de juger ce modeste travail.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué chacun à sa manière au bon déroulement de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents en reconnaissance de leur gratitude encouragement durant toute ma période de formation, et d'avoir donné tous les moyens pour réussir. Je ne peux les remercier assez pour tous ce qu'ils font pour me donner un meilleur avenir.

Et que Dieu me les gardes.

A mes chers frères

A ma chère sœur

A mes oncles et mes tantes.

A toute la famille.

A mes amis (es) et toutes les personnes qui me connaissent.

Abderrahmane

Dédicace

Je dédie cet humble travail :

A mes chers parents qui ont consacré toute leur vie pour me

Garantir une vie paisible,

M'entourer de leur amour, leur disponibilité dans tous les moments et

Leurs précieux conseils qui m'accompagnent là où je vais.

*Que **dieu** le tout puissant vous accorde une longue vie.*

A mon cher frère.

A ma chère sœur.

A mes oncles et mes tantes.

A toute ma famille.

*A mon binôme Abderrahmane et sa famille, et je la remercie pour son
dévouement et sa volonté.*

*A toutes personnes ayant contribué de près ou de loin soit d'un soutien
moral ou pratique durant la réalisation de ce travail.*

Mohand Akli

Liste des figures

Chapitre I : Généralités et revue bibliographique

Figure I.1. L'échelle des dimensions du visible à l'invisible.....	5
Figure I.2. Nanotubes de carbone en Phase liquide.....	6
Figure I.3. Trois catégories du nano-objet Selon la norme ISO TS 80004-1.....	6
Figure I.4. Familles des nanostructures selon la norme ISO TS 80004-.....	7
Figure I.5. Mécanisme de la photoluminescence.....	9
Figure I.6. Mine d'Ytterby (Près de Stockholm), (a) Johan Gadolin, (b) Yttrium.....	11
Figure I.7. Présentation des éléments de terres rares dans le tableau périodique.....	12
Figure I.8. Diagramme énergétique de l'ion Sm^{3+} dans la matrice Y_2O_3	14
Figure I.9. Représentation de la maille élémentaire de l'oxyde d'yttrium dans la structure cubique-C.....	15
Figure I.10. Distances Y-O (en Angströms) dans la structure cubique-C de l'oxyde d'yttrium, (a)symétrie $C_{3i}(S_6)$, (b) symétrie C_2	16

Chapitre II : Différentes méthodes de synthèse des nanopoudres Y_2O_3 et techniques de caractérisation

Figure II.1. Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel.....	24
Figure II.2. Différentes étapes du protocole de synthèse par la voie solide des poudres Y_2O_3 dopées aux ions Sm^{3+}	29
Figure II.3. Différentes étapes d'élaboration des poudres $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ par la voie sol-gel.....	30
Figure II.4. Protocole de synthèse d' Y_2O_3 préparées par la méthode de Co-précipitation.....	31
Figure II.5. Différentes étapes d'élaboration des poudres $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ par la combustion.....	32
Figure II.6. Exemple d'un traitement du spectre DRX d'une poudre du YAG : Ce^{3+} par logiciel High score plus.....	33
Figure II.7. Diffractomètre de rayons X de type (a) Philips X'Pert Pro (CRNA), (b) Rigaku Smart Lab (Vinca Institut of Nuclear Science).....	34
Figure II.8. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de type JEOL JSM 6390LV (Faculté d'agronomie, université de belgrade).....	35

Figure II.9. Appareil d'analyse thermique (TGA-DTA) de type SETARYS SETSYS Evolution 175	36
Figure II.10. Photographie du spectromètre infrarouge type Nicolet 380.....	37
Figure II.11. Spectres d'excitation et d'émission de la matrice $YPO_4 : Ce^{3+}$ (x at. %).	38
Figure II.12. Principe d'enregistrement des spectres d'émission et d'excitation	38
Figure II.13. Spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 50B (CRNA).....	39

Chapitre III : Résultats bibliographiques relatifs à la synthèse et la caractérisation structurales et de photoluminescence des nanopoudres Y_2O_3 non dopées et dopées aux ions du samarium (Sm^{3+})

Figure III.1. Courbe thermogravimétrique de la poudre Y_2O_3 non recuite.....	43
Figure III.2. Diffractogramme X des poudres Y_2O_3 non recuite et recuite à $500^\circ C$	44
Figure III.3. Spectres UV-vis des poudres Y_2O_3 , (a) calcinée, (b) non recuite.....	45
Figure III.4. Spectres d'émission des poudres Y_2O_3 sous, (a) non recuite, (b) calcinée.	46
Figure III.5. Diffractogramme X des poudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1 mol. %) non recuite et calcinée à $1200^\circ C$ pendant 5h.....	47
Figure III.6. Spectres FTIR des poudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1 mol. %) non recuite et calcinée à $1200^\circ C$ pendant 5h.....	48
Figure III.7. Micrographes MEB des nanopoudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1 mol. %), (a) non recuite, (b) calcinée à $1200^\circ C$	49
Figure III.8. Spectres d'excitation des nanopoudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1 mol. %) recuite et non recuite.....	51
Figure III.9. Spectres d'émission des nanopoudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$	52
Figure III.10. Diagramme énergétique du Sm^{3+} avec différentes transitions sous excitation à $704nm$	53
Figure III.11. Spectres d'émission de la nanopoudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1 mol. %) recuite obtenus sous excitation à différentes longueurs d'onde.....	54

Liste des Tableaux

Chapitre I : Généralités et revue bibliographique

Tableau I.1. Configuration électronique des lanthanides et leurs ions trivalents.....	13
Tableau I.2. Données cristallographiques de la structure sesquioxyde de type-C d' Y_2O_3 ...	16
Tableau I.3. Distances Y-O et Y-Y dans Y_2O_3	16
Tableau I.4. Propriétés structurales, physiques, et optiques de la matrice Y_2O_3	17
Tableau I.5. Applications potentielles des Y_2O_3 dopés aux ions terres rares.....	18

Chapitre III : Résultats bibliographiques relatifs à la synthèse et la caractérisation structurales et de photoluminescence des nanopoudres Y_2O_3 non dopées et dopées aux ions du samarium (Sm^{3+})

Tableau III.1. Pics d'absorption des nanopoudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1 mol. %).....	50
--	----

Table Des Matières

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction generale	1
Reférences bibliographiques	3

Chapitre I : Généralités et revue bibliographique

I.1. Introduction	4
I.2. Nanomatériaux.....	4
I.2.1. Définition	4
I.2.2. Classification des nanomatériaux :	5
I.3. La luminescence.....	7
I.3.1. Définition	7
I.3.2. Différentes types de La luminescence	7
I.4. Matériaux luminescents	8
I.5. Terres rares.....	8
I.5.1. Bref historique	9
I.5.2. Spécificité des ions terres rares	10
I.5.3. ion actif Sm^{3+}	13
I.6. Oxyde d'yttrium Y_2O_3	13
I.6.1. Propriétés structurales et optique de la matrice Y_2O_3	13
I.6.2. Applications de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 dopés aux ions terres rares	17
Reférences bibliographiques.....	19

Chapitre II : Différentes méthodes de synthèse des nanopoudres Y_2O_3 et techniques de caractérisation

II.1. Introduction.....	22
II.2. Différentes méthodes d'élaboration d'oxyde d'yttrium.....	22
II.2.1. La méthode solide.....	22
II.2.2. La méthode de co-précipitation.....	22
II.2.3. La méthode de combustion.....	23
II.2.4. La méthode sol-gel.....	23
II.2.4.1.Principe de la méthode.....	23
II.2.4.2.Mécanismes réactionnels.....	25
II.2.4.3. Paramètres influents sur la cinétique des réactions.....	27
II.2.4.4. Avantages de la méthode sol gel.....	28
II.3. Protocoles expérimentaux.....	29
II.3.1. Protocole de synthèse par la voie solide.....	29
II.3.2. Protocole de synthèse par voie sol gel.....	29
II.3.3. Protocole de synthèse par voie de co- précipitation.....	31
II.3.4. Protocole de synthèse par combustion.....	32
II.4.Techniques expérimentales de caractérisation.....	33
II.4.1. Caractérisation structurale et morphologique.....	33
II.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	33
II.4.1.2. Microscopie electronique a balayage(MEB).....	35
II.4.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	35
II.4.1.4. Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (FT-IR).....	36
II.4.2. Caractérisation de la photoluminescence.....	37
Références bibliographiques.....	40

Chapitre III : Résultats bibliographiques relatifs à la synthèse et la caractérisation structurales et de la photoluminescence des nanopoudres Y_2O_3 non dopées et dopées aux ions du samarium Sm^{+3}

III.1.Introduction.....	43
III.2.Propriétés structurales et optiques des nanopoudres Y_2O_3 non dopées.....	43
III.2.1. Propriétés structurales.....	43

III.2.1.1. Analyse thermique ATG.....	43
III.2.1.2. Etude structurale.....	44
III.2.2. Propriétés optiques.....	45
III.2.2.1.Spectroscopie Uv-Vis.....	45
III.2.2.2.Spectroscopie de luminescence.....	45
III.3.Propriétés structurales et optiques des nanopoudres $Y_2O_3 :Sm^{3+}$	46
III.3.1. Effet de recuit.....	46
III.3.1.1.Etude structurale et morphologique.....	46
III.3.1.2.Spectroscopie de photoluminescence.....	49
III.3.2. Effet de la concentration.....	51
III.3.3. Effet de la longueur d'onde d'excitation.....	54
Références bibliographiques.....	55
Conclusion generale.....	57

Introduction générale

La nanotechnologie, science des nanomatériaux et nanocomposites ont connu un développement croissant au cours de la dernière décennie, grâce à leurs tailles nanométriques. L'étude des propriétés physiques des matériaux nanostructures présente un grand intérêt pour les communautés scientifiques et industrielles

Les nanomatériaux luminescents à base des matériaux inorganiques dopés aux ions des terres rares trivalents (TR^{3+}) ont reçus une grande attention de la part de la communauté scientifique. Les ions des terres rares (TR^{3+}) peuvent être des dopants dans les différents matériaux denses à base de Lanthanide (La), Yttrium (Y), Gadolinium (Gd), et Lutécium (Lu) qui lui offre différentes sites cristallographiques. Ces dernières années les matériaux d'oxydes nanocristalline sont devenus très important point de vue technologique. En effet, une attention particulière a été consacrée à l'étude des particules d'oxyde de taille nanométrique qui veut émettre de la lumière de façon efficace et contrôlée [1-2]. Dans le présent travail nous proposons l'étude d'une classe très spécifique des nanomatériaux luminophores qui sont les sesquioxides des lanthanides Ln_2O_3 .

L'oxyde d'yttrium Y_2O_3 est l'une des meilleures matrices hôtes pour les différents ions terres rares à cause de leurs excellentes propriétés structurales, physiques, et optiques [3-6]. Plusieurs études ont été consacrées à la synthèse et la caractérisation d' Y_2O_3 dopé aux ions du Samarium (Sm^{3+}) à l'échelle nanométrique avec différentes formes : nanopoudres, couches minces pour des applications liées à l'affichage, les lasers, les scintillateurs, et les capteurs [7-9].

Actuellement, de nombreuses études ont été focalisées sur le développement des méthodologies de la synthèse des luminophores nanocristallins [10-11] pour améliorer les propriétés structurales et optiques de ces matériaux, car de différentes études ont démontré que les propriétés optiques sont significativement affectées par la morphologie, la structure cristalline, la taille des particules et la pureté des matériaux luminescents. Ces caractéristiques modifient leurs performances et sont étroitement liées à leurs processus de synthèse. Différentes méthodes de synthèse ont été utilisées pour élaborer l'oxyde d'yttrium telles que : sol gel, combustion, Co-précipitation [9-12-13].

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à une étude bibliographique relative à l'étude des propriétés structurales et de photoluminescence des nanopoudres Y_2O_3 (Oxyde d'Yttrium) dopées aux ions du Samarium (Sm^{3+}) synthétisées par différentes méthode à savoir : la combustion, et la Co-précipitation.

La présentation de ce travail est organisée en trois parties tout à fait distinctes.

Le premier chapitre consiste à la présentation des terres rares et aussi à la description des différentes propriétés de l'oxyde d'yttrium, ainsi qu'à l'issue d'une recherche bibliographique qui touche ses principales propriétés.

Le second chapitre est dédié à la présentation des différentes méthodes de synthèses des nanopoudres Y_2O_3 . Ce chapitre s'intéresse également à la présentation des différentes techniques de caractérisation.

Le troisième chapitre est réservé à la présentation des résultats bibliographiques relatifs aux propriétés structurales et de photoluminescence des nanopoudres $Y_2O_3 :Sm^{3+}$.

Enfin, le travail se termine par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] C.L. Melcher, *Perspectives on the future development of new scintillators*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 537 (2005) 6–14.
- [2] Y. Zhou , D. D. Jia , L. A. Lewis , S. P. Feofilov , R. S. Meltzer, *Deep UV emitting scintillators for alpha and beta particle detection*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 633 (2011) 31–35.
- [3] B.H.O’connor, T.M.Valentine, *A neutron diffraction study of the crystal structure of the C-form of yttrium sesquioxide* ,*Actacrystallogr.B* 25 (1969)2140.
- [4] K. Goyot, R. Monocrge, L .D. MerKle, A. Pinto, B McIntnsh, H. Verdun, *Luminescence properties of Y₂O₃ single crystals doped with Pr³⁺ or Tm³⁺ and codoped with Yb³⁺, Tb³⁺ or Ho³⁺ ions* ,*Opt. Mater.*5 (1996)127.
- [5] K.Bundshuh, M.schuze, C.Muller, P.Greil, H.Heider, *Selection of materials for use at temperatures above 1500°C in oxidizing atmospheres*, *J.Eur.Ceram.Soc.*18 (1998)2389
- [6] R.J.Gaboriaud, F.Pailloux, J.perriere, *Applied surface science* 186(2002)447-482
- [7] V. K. Rai, A. Pandey, and R. Dey, “*Photoluminescence study of Y₂O₃: Er³⁺ -Eu³⁺ -Yb³⁺ phosphor for lighting and sensing applications*,” *J. Appl. Phys.* 113(8), 083104 (2013).
- [8] I. N. Stanton, M. D. Belley, G. Nguyen, A. Rodrigues, Y. Li, D. G. Kirsch, T. T. Yoshizumi, and M. J. Therien, “*Europium- and lithium-doped yttrium oxide nanocrystals that provide a linear emissive response with X-ray radiation exposure*,” *Nanoscale* 6(10), 5284–5288 (2014).
- [9] R.S. Yadav, S.B. Rai, *Effect of annealing and excitation wavelength on the downconversion photoluminescence of Sm³⁺ doped Y₂O₃nano-crystalline phosphor*, *Optics and Laser Technology* 111 (2019) 169–175.
- [10] P.P. Fedorov, *Nanofluorides*, *Journal of Fluorine Chemistry*, 132 (2011) 1012-1039.
- [11] N.ClavierPodor, R. Dacheux, *Crystal chemistry of the monazite structure*, *Journal of the European ceramic Society*, 31 (2011) 941-976.
- [12] Santosh Kumar and Anup Kumar, *Upconversion emission in Sm³⁺ doped Y₂O₃phosphor*, *Santosh Kumar and Anup Kumar/ Elixir Space Sci.* 71 (2014) 24592-24593.

- [13] C.A. Kodaira, R. Stefani, A.S. Maia, M.C.F.C. Felint, H.F. Brito, *Optical investigation of $Y_2O_3:Sm^{3+}$ nanophosphor prepared by combustion and Pechini methods*, *Journal of Luminescence* 127 (2007) 616–622.

Chapitre I

Généralités et revue bibliographique

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord de façon générale les nanomatériaux et plus particulièrement les matériaux luminescents, ensuite les terres rares seront présentées et le matériau retenu dans le cadre de notre étude sera décrit notamment d'un point de vue structural.

I.2. Nanomatériaux

I.2.1. Définition

Un nanomatériau est un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm, et qui présente une surface spécifique en volume supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, cette définition a été préposée par la commission européenne en 2011.

Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique [1-2].

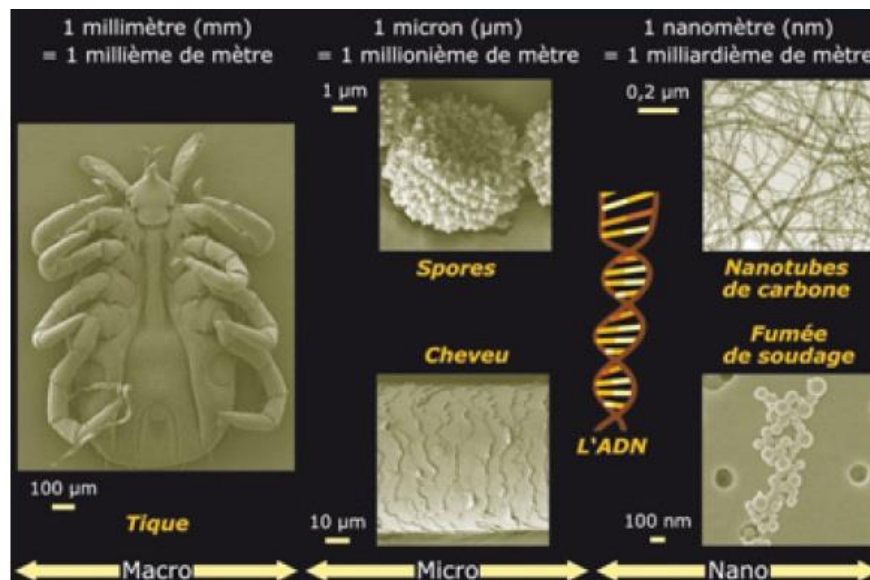


Figure I.1. L'échelle des dimensions du visible à l'invisible.

I.2.2. Classification des nanomatériaux

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux [1, 2] :

a. Les nano-objets

Ce sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique, approximativement entre 1 et 100 nm. Les nano-objets peuvent être utilisés en tant que tels sous forme de poudre, de suspension liquide ou de gel (figure I.2) .On distingue trois catégories (figure I.3) selon la (Norme ISO TS 80004-1) :

✓ Nanoparticules

Egalement appelées particules ultrafines (PUF), sont des nano-objets dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire une particule dont le diamètre nominal est inférieur à 100 nm environ (selon la norme ISO TS/27687).

✓ Nanofibres, nanotubes

Se rapportent à des nano-objets dont deux dimensions sont à l'échelle nanométrique, et la troisième dimension significativement supérieure.

✓ Nanofeuillets, nanoplaquettes

Définissent les nano-objets dont une dimension est à l'échelle nanométrique, et les deux autres dimensions significativement supérieures.



Figure I.2. Nanotubes de carbone en Phase liquide [2].

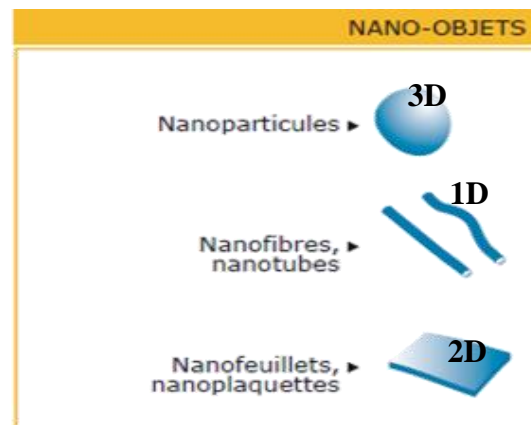


Figure I.3. Trois catégories du nano-objet Selon la norme ISO TS 80004-1

b. Matériaux nanostructurés

Ce sont des matériaux qui ont une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique. Parmi les matériaux nanostructures, il est possible de distinguer plusieurs familles (figure 1.4) parmi lesquelles :

✓ Nanocomposites

Ces matériaux sont composés de différents nano-objets incorporés dans une matrice (ou sur une surface) qui leur confèrent des propriétés (mécaniques, thermiques...) améliorées.

✓ Agrégats et agglomérats

Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle (particule primaire), soit sous forme d'agrégat (ensemble de particules fortement liées) ou sous forme d'agglomérat (ensemble d'agrégats faiblement liés).

✓ Nano-poreux

Ces matériaux possèdent des pores à l'échelle nanométrique.



Figure 1.4. Familles des nanostructures selon la norme ISO TS 80004-1

I.3. La Luminescence

I.3.1. Définition

La luminescence est définie comme étant l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine thermique [3]. Le terme luminescence fut inventé par le physicien Allemand Eilhard Wiedemann en 1888, à partir du mot latin "lumen", signifiant lumière [3].

I.3.2. Différentes types de la luminescence

Il existe de nombreux types de luminescence, chacun en fonction de la nature de l'excitation qui produit la lumière [3].

a. Photo luminescence

Émission de la lumière sous l'excitation par des photons (ultraviolet et la lumière visible).

b. Cathodoluminescence

Émission de la lumière par bombardement électronique. Avant la découverte de l'électron, un faisceau d'électrons était connu en tant que rayons cathodiques, d'où vient le terme cathodoluminescence.

c. Electroluminescence

L'émission de la lumière par l'excitation d'une substance fluorescente avec un champ électrique par exemple LED.

d. Bioluminescence

Le mot a pour origine le terme grec "bio" signifiant vie et le terme latin "lumen" signifiant lumière. La bioluminescence est la production et l'émission de lumière froide par certains êtres vivants, liée à une fonction organique résultant d'une réaction chimique au cours de laquelle l'énergie chimique est convertie en énergie lumineuse, souvent sans aucune production de chaleur.

e. Chimiluminescence

Production de lumière accompagnant certaines réactions chimiques. Un processus est dit chimiluminescence lorsqu'il conduit à l'apparition d'une espèce dans un état électronique excité et que le retour de cette espèce à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon, la couleur bleue de la flamme d'une gazinière est due au phénomène de chimiluminescence.

I.4. Matériaux luminescents

Les matériaux luminescents, également appelés luminophores, sont des matériaux inorganiques ou organiques constitué par un réseau hôte, habituellement dopée avec des impuretés (un centre émetteur) ; l'absorption de l'énergie de l'excitation a lieu soit par le réseau hôte ou intentionnellement par les ions dopants. Dans la plupart des cas, l'émission a lieu par les ions dopants introduire dans la matrice hôte dans ce cas sont appelés "ions activateurs", également l'émission. Quand les ions activateurs montrent trop une faible absorption, un second type d'impuretés peuvent être ajoutés (sensibilisateurs), qui absorbent l'énergie et ensuite transférer l'énergie aux ions activateurs. Ce procédé implique le transport de l'énergie à travers les matériaux luminescents. Ces matériaux luminescents ont la particularité d'émettre un rayonnement dans le domaine UV-visible-IR [4].

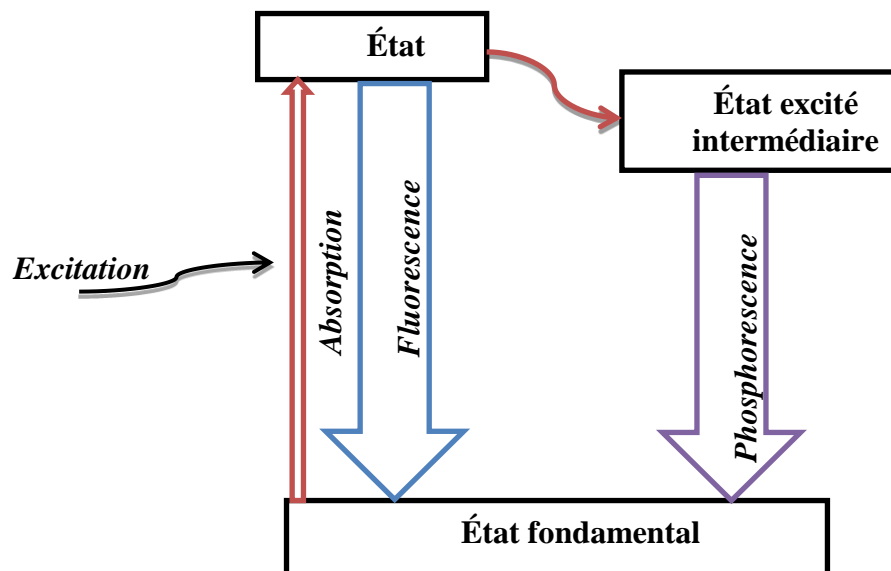


Figure I.5. Mécanisme de la photoluminescence.

Les matériaux luminescents sont généralement classés en deux types :

- **Matériaux luminescents intrinsèques**

Dans ce type des matériaux le centre de luminescence est créé par la structure (réseau hôte) ou un défaut intrinsèque de l'hôte : CsI, Bi₄Ge₃O₁₂, CeF₃, PbWO₄, BaF₂ .

- **Matériaux luminescents extrinsèques**

Dans ce cas le centre de luminescence est une impureté bien définie (dopant) introduit dans un réseau hôte. Un bon exemple de ce type de matériau est NaI : Tl ; d'autres comprennent les matériaux plus modernes à large bande interdite utilisant certains ions RE³⁺ tels que : Ce³⁺, Pr³⁺, et Nd³⁺.

On peut aussi classer les matériaux luminescents selon leur nature en deux groupes

○ **Matériaux luminescents organiques :**

Ces matériaux sont fabriqués à partir de polymères liquides ou solides. Une molécule scintillante, qui est souvent une dérive du benzène, est ajoutée au matériau. Ces scintillateurs peuvent se présenter sous diverses formes : cristaux organique, liquides organiques, plastiques.

○ **Matériaux luminescents inorganiques :**

Sont le plus souvent des cristaux semi-conducteurs ou isolants, se présenter sous forme mono cristalline ou poly cristalline. Ils peuvent se trouver sous forme de poudres, de monocristaux ou de films.

I.5. Terres rares

I.5.1. Bref historique

C'est en 1794 que les terres rares furent découvertes dans la gadolinite d'Ytterby près de Stockholm par Johan Gadolin (1760-1852) [5]. Il leur donna le nom d'yttria ; elles contenaient essentiellement l'Yttrium qui est le premier élément chimique du groupe des terres rares, on désigne sous ce vocable Terres Rares «un certain nombre de sesquioxides difficilement réductibles et dont les propriétés chimiques diffèrent extrêmement peu» [6]. A ce titre, M.G. Urbain a écrit en 1900 : «Et encore, que d'efforts et de patience faut-il déployer pour arriver à n'isoler que quelques-unes de ces substances !» [7].

L'histoire de la découverte du néodyme est un exemple de ces difficultés. Le Cérium fut ensuite découvert en 1804 dans la cérite simultanément en Allemagne (Klaproth) et en Suède (Berzelius et Hisinger). En 1814, Berzelius et Gahn séparèrent aussi l'oxyde de cérium de l'yttria. Après de nombreuses recherches sur le cérium et l'yttria, Carl Mosander (1797-1858) montra en 1839 que ce cérium était en réalité un mélange d'au moins deux éléments : le cérium et le Lanthane. Il put ensuite scinder son cérium en cérium vrai et en un mélange complexe appelé didyme. En 1843, Mosander scinda l'yttria en 3 corps distincts : l'yttria vrai (yttrium), la terbine (Terbium) et l'erbine (Erbium) [8].

Après de nombreuses contestations concernant les résultats de Mosander, Jean-Charles Galissard de Marignac (1817-1894) reprit les travaux de Mosander et réussit à isoler en 1878 le terbium, le samarium, le Gadolinium et l'ytterbium [9].

Enfin, en 1885, M. Auer de Welsbach décomposa le didyme exempt de samarium en néodyme et praséodyme. Néodyme signifiant nouveau jumeau et praséodyme jumeau vert. Par la suite, différentes hypothèses ont été émises selon lesquelles le néodyme et le praséodyme ne seraient pas des corps simples. Une décomposition du praséodyme en trois éléments et du didyme en neuf autres éléments a même été proposée [7]. L'ensemble de ces découvertes successives amena les chimistes qui traitèrent les terres rares en suivant leur fractionnement au spectroscope à chercher si les bandes d'absorption des éléments admis ne subissaient pas des variations d'intensité relative, indice probable d'un commencement de scission. C'est ainsi que Lecoq de Boisbaudran montra en 1886 que l'holmium précédemment caractérisé renfermait en fait deux éléments : l'holmium et le Dysprosium. À l'aide des spectres d'étincelle, de Boisbaudran et Eugène Demarcay (1852-1904) découvrirent en 1901 l'Europium puis isolèrent le dysprosium lors du fractionnement des terres rares. Ce furent ensuite les travaux de Georges Urbain (1872-1938) entre 1900 et 1907 qui permettent de montrer en 1907 que l'ytterbium était en réalité un mélange d'ytterbium et de Lutécium, et d'obtenir à l'état pur beaucoup de terres rares : europium, gadolinium, terbium, holmium, dysprosium, ytterbium et lutécium par cristallisation fractionnée.



(a)



(b)

Figure I.6. Mine d'Ytterby (Près de Stockholm), (a) Johan Gadolin, (b) Yttrium

I.5.2. Spécificité des ions terres rares

Les éléments de terres rares (RE ou TR) regroupent les 17 éléments chimiques (métalliques) présents dans le tableau périodique (figure I.7). Ce groupe est formé des 15 lanthanides (Ln) allant dans la classification périodique de Lanthane ($Z=57$) au Lutécium ($Z=71$) qui sont classés en deux sous-groupes :

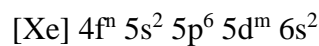
- ✓ Du Lanthane(La) au Gadolinium (Gd) pour les terres rares Cériques.
- ✓ Du terbium (Tb) au Lutécium (Lu) pour les terres rares Ytriques, auxquels les chimistes ont ajouté deux éléments Yttrium (Y, Z=39) et Scandium (Sc, Z=21) à cause de leurs propriétés chimiques très voisines ainsi que leur présence fréquente dans les mêmes minéraux [10].

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen (1.007 94)	2 He helium (4.002 602)											13 B boron (10.811)	14 C carbon (12.011)	15 N nitrogen (14.006 42)	16 O oxygen (15.999 03)	17 F fluorine (18.998 403)	18 Ne neon (20.179 7)
3 Li lithium (6.941)	4 Be beryllium (9.012 2)											13 Al aluminium (26.981 538)	14 Si silicon (28.085 5)	15 P phosphorus (30.973 762)	16 S sulfur (32.06)	17 Cl chlorine (35.453)	18 Ar argon (39.948)
11 Na sodium (22.989 769 28)	12 Mg magnesium (24.304)	21 Sc scandium (44.955 912)	22 Ti titanium (47.88)	23 V vanadium (50.941 5)	24 Cr chromium (51.996 1)	25 Mn manganese (54.938 044)	26 Fe fer (55.845)	27 Co cobalt (58.933 195)	28 Ni nickel (58.693 4)	29 Cu copper (63.546)	30 Zn zinc (65.38)	31 Ga gallium (69.723)	32 Ge germanium (72.630)	33 As arsenic (74.921 6)	34 Se selenium (78.96)	35 Br bromine (79.904)	36 Kr krypton (83.80)
37 Rb rubidium (85.467 8)	38 Sr strontium (87.62)	39 Y yttrium (88.905 848)	40 Zr zirconium (91.224)	41 Nb niobium (92.906 38)	42 Mo molybdenum (95.94)	43 Tc technetium (98)	44 Ru ruthenium (101.07)	45 Rh rhodium (102.905 5)	46 Pd palladium (106.367 5)	47 Ag silver (107.868 2)	48 Cd cadmium (112.411)	49 In indium (114.818)	50 Sn tin (118.710)	51 Sb antimony (121.757)	52 Te tellurium (127.6)	53 I iode (126.905 47)	54 Xe xénon (131.29)
55 Cs caesium (132.905 451)	56 Ba barium (137.327)	57-71 lanthanides	72 Hf hafnium (178.49)	73 Ta tantalum (180.947 88)	74 W tungsten (183.84)	75 Re rhenium (186.207)	76 Os osmium (190.23)	77 Ir iridium (192.222)	78 Pt platineum (195.084)	79 Au gold (196.966 569)	80 Hg mercure (200.59)	81 Tl thallium (204.383 3)	82 Pb lead (207.2)	83 Bi bismuth (208.980 4)	84 Po polonium (209)	85 At astatine (210)	86 Rn radon (222)
87 Fr francium (223)	88 Ra radium (226)	89-103 actinides	104 Rf rutherfordium (261)	105 Db dubnium (262)	106 Sg seaborgium (263)	107 Bh bohrium (264)	108 Hs hassium (265)	109 Mt meitnerium (266)	110 Ds darmstadtium (267)	111 Rg roentgenium (268)	112 Cn copernicium (269)	113 Nh nihonium (270)	114 Fl flerovium (271)	115 Lv livermorium (272)	116 Ts tennessine (273)	117 Og oganesson (274)	118 Og oganesson (276)
		57 La lanthanum (138.905 47)	58 Ce cerium (140.12)	59 Pr praseodymium (140.907 64)	60 Nd neodymium (144.242)	61 Pm promethium (144.912 62)	62 Sm samarium (150.36)	63 Eu europium (151.964)	64 Gd gadolinium (157.25)	65 Tb terbium (158.925 349)	66 Dy dysprosium (162.500 108)	67 Ho holmium (164.930 329)	68 Er erbio (167.259 308)	69 Tm thulium (168.930 324)	70 Yb ytterbium (173.054 688)	71 Lu lutetium (174.967 088)	
89 Ac actinium (227)	90 Th thorium (232.037 7)	91 Pa protactinium (231.036 888)	92 U uranium (238.028 91)	93 Np neptunium (237.048 173)	94 Pu plutonium (244.064 22)	95 Am americium (243.061 361)	96 Cm curium (247.077 243)	97 Bk berkelium (247.067 215)	98 Cf californium (251.080 708)	99 Es einsteinium (252.083 206)	100 Fm fermium (257.103 52)	101 Md mendelevium (258.103 824)	102 No nobelium (259.103 884)	103 Lr lawrencium (260.103 944)			

Figure I.7. Présentation des éléments de terres rares dans le tableau périodique.

Le groupe des éléments terres rares présentent une particularité contrairement aux autres atomes concernant leurs configurations électroniques, les lanthanides se caractérisent par le remplissage progressif de la couche interne 4f après celui des couches externes 5s, 5p, 6s. La configuration électronique des atomes terres rares réduite à la présentation suivante :



[Xe] : Configuration électronique du Xénon (Xe, Z=54).

$$n = 1, 2, 3 \dots 14 \text{ et } m=0 \text{ ou } 1$$

La configuration fondamentale des ions lanthanides à l'état trivalent (Ln^{3+}), état le plus courant, est $[\text{Xe}] 4f^n$, n variant de 1 pour le cérium à 14 pour le lutécium. Les difficultés rencontrées pour différencier ces éléments reposent sur le fait que les couches électroniques périphériques (celles qui déterminent nombre de leurs propriétés physico-chimiques) sont complètement remplies pour les lanthanides Ln^{3+} ($5s^2 5p^6$) et sont similaires pour Sc^{3+} et Y^{3+} ($ns^2 np^6$, avec $n = 3$ et 4 respectivement). Les électrons 4f, impliqués dans les transitions donnant lieu à une émission optique ne sont donc pas les électrons de valence. De plus, comme le montre le (tableau I.1).

Tableau I.1. Configuration électronique des lanthanides et leurs ions trivalents [12].

Elément Ln	Symbole	Z	Configuration électronique	Ln ³⁺	r _i pour n=6 A° [10]	r _i pour n=9 A° [11]
Scandium	Sc	21	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Ar]	0.73	
Yttrium	Y	39	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]	0.892	
Lanthane	La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	1.061	1.22
Cérium	Ce	58	[Xe] 4f ² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f¹	1.034	1.20
Praséodyme	Pr	59	[Xe] 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f²	1.013	1.18
Néodyme	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f³	0.995	1.16
Prométhium	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f⁴	0.979	1.14
Samarium	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f⁵	0.964	1.13
Europium	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f⁶	0.95	1.12
Gadolinium	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f⁷	0.938	1.11
Terbium	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f⁸	0.923	1.04
Dysprosium	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f⁹	0.903	1.03
Holmium	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f¹⁰	0.894	1.02
Erbium	Er	68	[Xe] 4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f¹¹	0.881	1.00
Thulium	Th	69	[Xe] 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f¹²	0.869	0.99
Ytterbium	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f¹³	0.858	0.99
Lutécium	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f¹⁴	0.848	0.98
[Xe]:1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰4s² 4p⁶ 4d¹⁰5s² 5p⁶						

I.5.3. Ion actif Sm^{3+}

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons proposé l'étude des nanopoudres d' Y_2O_3 dopées aux ions du Sm^{3+} . En effet, il est nécessaire de donner les différents niveaux d'énergie de ces ions actifs. Les niveaux d'énergie des ions terres rares (TR^{3+}) ont été reportés de façon générale dans le diagramme bien connu de Dieke [11]. (Figure I.8)

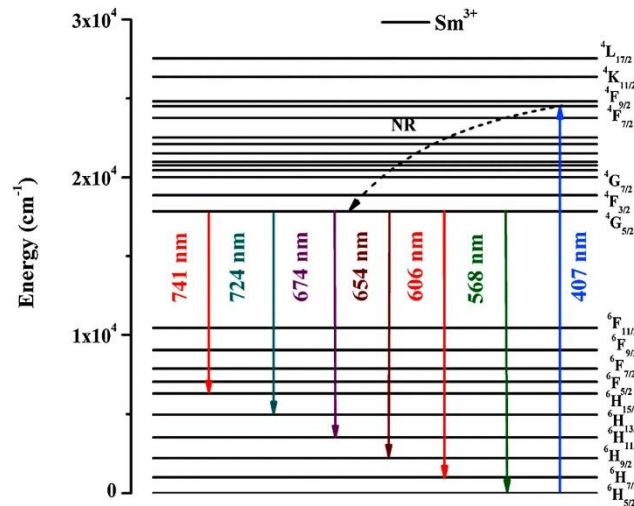


Figure I.8. Diagramme énergétique de l'ion sm^{3+} dans la matrice Y_2O_3 .

L'analyse des propriétés de fluorescence de l'ion Sm^{3+} est l'une des plus fascinantes parmi les ions de terres rares en raison de son utilisation dans le stockage de données optiques à haute densité, dans les communications sous-marines, les affichages en couleur, etc. La présence du niveau $^4\text{G}_{5/2}$ dans l'ion Sm^{3+} présente relativement haute efficacité quantique et montre également divers canaux d'émission [12].

I.6. Oxyde d'yttrium Y_2O_3

I.6.1. Propriétés structurales et optique de la matrice Y_2O_3

La structure de l'oxyde d'yttrium est cubique présentant les mêmes caractéristiques cristallographiques que la bixbyite $(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_3$ dans les conditions normales de température et de pression, appartient au groupe d'espace Ia3. Sa densité est égale à $5,03 \text{ g/cm}^3$. Sa maille élémentaire (schématisée sur la figure I.9), de paramètre $a = 10,604 \text{ \AA}$ à 27°C , est constituée de 80 atomes (16 molécules Y_2O_3) qui sont répartis de la façon suivante [13] :

- ✓ 8 ions yttrium en positions de Wyckoff (8b)
- ✓ 24 ions yttrium en positions de Wyckoff (24d)
- ✓ 48 ions oxygène en positions de Wyckoff (48e)

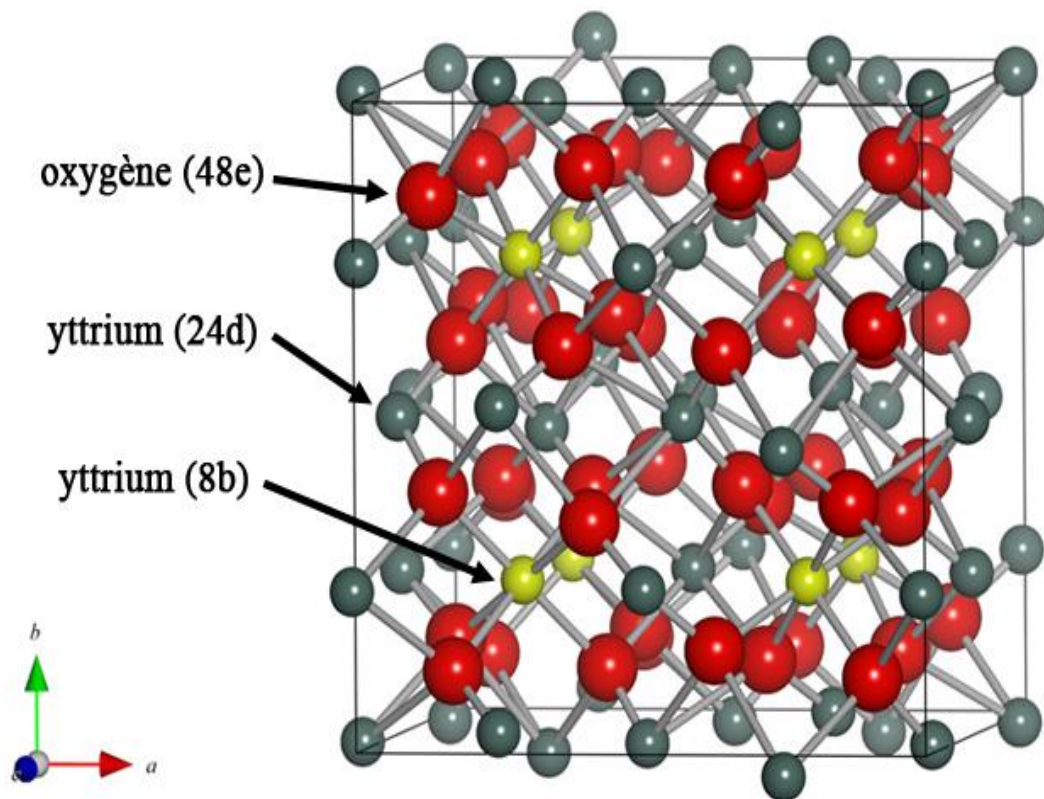


Figure I.9. Représentation de la maille élémentaire de l'oxyde d'yttrium dans la structure cubique-C.

Dans la structure cubique les ions yttrium forment un réseau cubique à faces centrées (CFC), chacun d'entre eux se trouvant au centre d'un cube légèrement distordu où seulement 6 des 8 sommets sont occupés par des ions oxygène (coordination 6). Deux sites octaédriques différents pour l'yttrium se répartissent alors sur les positions (8b) et (24d) selon leur environnement en oxygène, avec des distances yttrium-oxygène caractéristiques déterminées par [14] :

- ✓ Y (8b) en site S_6 (symétrie de groupe C_{3i}) : les lacunes anioniques sont situées aux extrémités de la diagonale du cube distordu.
- ✓ Y (24d) en site C_2 (symétrie de groupe C_2) : les lacunes anioniques sont situées aux extrémités de la diagonale d'une face du cube distordu

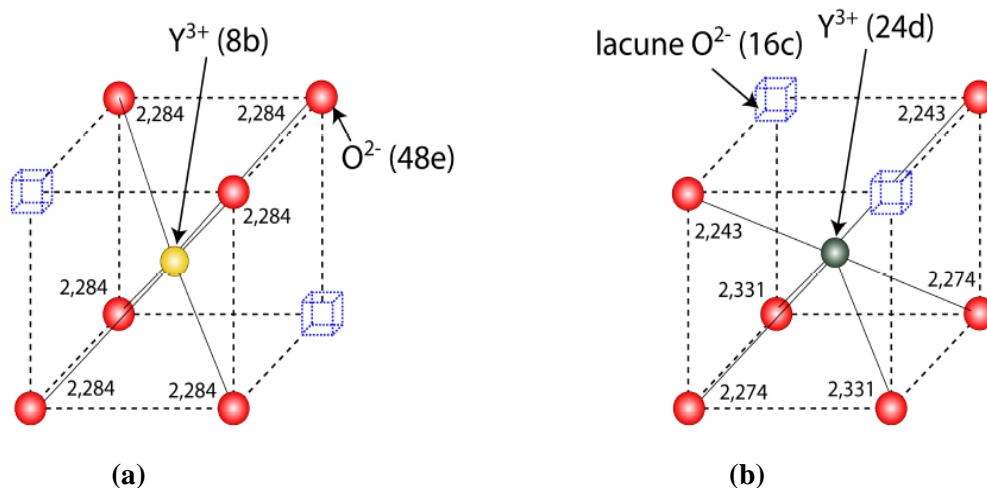


Figure I.10. Distances Y-O (en Angströms) dans la structure cubique-C de l'oxyde d'yttrium, (a) symétrie $C_{3i}(S_6)$, (b) symétrie C_2 .

Le tableau I.2 regroupe les caractéristiques des différents sites atomiques, décrits pour la structure Y_2O_3 :

Tableau I.2. Données cristallographiques de la structure sesquioxyde de type-C d' Y_2O_3

Groupe d'espace $Ia\bar{3}$	Atome	Symétrie	Wyckoff	X	Y	Z	U
	Y (site 1)	C_{3i}	8b	-	-	-	-
	Y (site 2)	C_2	24d	-	-	-	- 0.0327
	O	-	48 ^e	0.3910	0.152	0.380	-

Tableau I.3. Distances Y-O et Y-Y dans Y_2O_3

Type d'atomes	Nombre d'atomes plus proches voisins	Distances (Å°)
Y(C_{3i})-O	2	22.343
	2	22.268
	2	2.337
Y(C_2)	6	2.288
Y(C_{3i})- Y(C_2)	6	3.529
	6	4.001
Y(C_{3i})- Y(C_{3i})	6	5.301
Y(C_2)-Y(C_2)	4	3.529
	4	4.016

L'oxyde d'Yttrium Y_2O_3 a reçu une grande attention de la part de la communauté scientifique à cause de leurs propriétés structurales, physiques, et optiques :

- ✓ Excellente stabilité chimique et physique,
- ✓ Optiquement transparent sur une large gamme de longueurs d'onde
- ✓ Bonne résistance mécanique,
- ✓ Constante diélectrique élevé.
- ✓ Indice de réfraction élevé.
- ✓ Large bande interdite.

Le tableau ci-dessous représente récapitulatif des propriétés structurales, physiques, et optiques de la matrice Y_2O_3 :

Tableau I.4. Propriétés structurales, physiques, et optiques de la matrice Y_2O_3

Paramètre	Valeur	Réf
Structure	Cubique centrée	[15]
Unité de formule par maille Élémentaire	16 soit 80 atomes 32 yttriums et 48 oxygènes	[15]
Paramètre de maille	$a=10.604 \text{ \AA}$	[15]
Sites cristallographiques	C_2 (75%) asymétriques C_{3i} (symétriques)	[14]
Indice de réfraction	1.9	[15,16]
Domaine de transparence	290 nm-0.8 μ m	[12]
Température de fusion	2440 °C	[17]
Température de changement de Phase	2640 °C	[18]
Coefficient de dilatation thermique	$7.10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	[19]
Gap	5.8 eV	[20,21]
Energie de phonon	430-500 cm^{-1}	[22]
Constante diélectrique	$k \sim 18$	[20]

I.6.2. Applications de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 dopés aux ions terres rares

Les propriétés chimiques et physiques de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 en font un matériau d'intérêt technologique. Dans ces dernières années, l' Y_2O_3 dopés aux ions terres rares a reçu un intérêt particulier pour les applications liées à l'affichage, les lasers, les scintillateurs, et les capteurs [23-24]. Nous avons donnés dans le (tableau I.5). Ci-dessous quelques applications de la matrice Y_2O_3 dopés aux ions terres rares.

Tableau I.5. Applications potentielles d' Y_2O_3 dopés aux ions terres rares.

Matrice Y_2O_3	Application
$Y_2O_3 :Er^{3+}-Eu^{3+}-Yb^{3+}$	Affichage (LED, Ecran) et capteur [23]
$Y_2O_3 :Sm^{3+}/Tb^{3+}$	Lumière blanche [22]
$Y_2O_3 : Sm^{3+}$	Down conversion [25]
$Y_2O_3 : Eu^{3+}/Sm^{3+}$	Détecteurs [26]

Références bibliographiques

-
- [1] BAJJOU.O, *Méthodes de synthèse des nanomatériaux, Mémoire online, Faculté de sciences de Fès-master.*
- [2] MYRIAM. R et OLIVIER. W, *Les nanomatériaux nanoparticules, 2012.*
- [3] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent materials, Springer, Verlag ,1994.*
- [4] MANSUY. C, *Elaboration par voie sol-gel et caractérisations de matériaux scintillateurs inorganiques, Mémoire de doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.*
- [5] C. Huang, *Rare earth coordination chemistry fundamentals and applications, Peking University, China, 2010.*
- [6] H. S. Seo, K. Oh, U. C. Paek, *Simultaneous amplification and channel equalization using raman amplifier for 30 channels in 1.3 μ m band. Journal of Light wave Technology. 19(2001)391.*
- [7] D.V. Gapontsev, S. V. Chernikov, J. R. Taylor, *Fiber raman amplifiers for broadband operation at 1.3 μ m, Optics Communications. 85 (1999)166.*
- [8] S. V. Chernikov, N. S. Platonov, D. V. Gapontsev, Do Ill Chang, M. J. Guy, J. R. Taylor, *Raman fiber laser operating at 1.24 μ m. Electronics Letters. 34(1998)680.*
- [9] D. T. Schaafsma, L. B. Shaw, B. Cole, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, *Modeling of Dy³⁺ - doped GeAsSe glass 1.3- μ m optical fiber amplifier, IEEE Photonics Technology Letters. 10(1998) 1548.*
- [10] K. Isshiki, M. Kubota, Y. Kuze, S.Yamaguchi, H. Watanabe, K. Kasahara, *1.3- μ m Prdoped In-Ga-based fluoride fiber amplifiers pumped by grating-fiber- pigtailed 0.98- μ m-band laser diodes with a detuned wavelength of 1 μ m. IEEE Photonics Technology Letter. 10(1998, 1112)*
- [11] DIEKE, G.H., H.M. Cross white, and H. Cross white, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. 1968: Interscience Publishers.*
- [12] *Up conversion emission in Sm³⁺ doped Y₂O₃ phosphor Santosh Kumar and Anup Kumar Department of Applied Sciences, Accurate Institute of Technology, Greater Noida, and India.*

- [13] L. Pauling et M. D. Shappell. *The crystal structure of bixbyite and the C modification of the sesquioxides*. *Z. Kristallogr.*, 75: 128–142, 1930.
- [14] B. H. O'Connor et T. M. Valentine. *A Neutron Diffraction Study of the Crystal Structure of the C-form of Yttrium Sesquioxide*. *Acta Crystallographica*, B25 :2140, 1969
- [15] LAMIRI L, *synthèse et caractérisation des poudres ultrafines de sesquioxides d'yttrium dopés par des ions d'euporium trivalents (Eu³⁺) élaborées par voie sol-gel, mémoire de doctorat, université de Bejaia*.
- [16] S. Čulubrk, V. Lojpur, V. Đordjević, M. D. Dramićanin, *Annealing and Doping Concentration Effects on Y₂O₃: Sm³⁺ Nanopowder Obtained by Self-Propagation Room Temperature Reaction*, *Science of Sintering*, 45 (2013) 323-329
- [17] GABORIAUD R-J, *Sous-structure de dislocations dans l'oxyde d'yttrium monocristallin*, *Bulletin de Minéralogie, Mécanismes de déformation des minéraux et des roches*, 2019.
- [18] RACHED. S, *Effet de l'humidité du gaz vecteur et de l'assistance UV dans le procédé aérosol CVD pour l'élaboration de couches minces fluorescentes dopées terre rare*. *Mémoire de doctorat, UNIVERSITÉ DE GRENOBLE*.
- [19] Wilfried. B, *Propriétés de luminescence des ions de terres rares dopés dans des nanoparticules diélectriques incorporées dans une matrice vitreuse*. *Matériaux et Techniques*, EDP Sciences, 2015.
- [20] *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (123 (2017) 229–236). *Journal homepage:www.elsevier.com/locate/jaap*
- [21] S. Čulubrk, V. Lojpur, V. Đordjević, M. D. Dramićanin, *Annealing and Doping Concentration Effects on Y₂O₃: Sm³⁺ Nanopowder Obtained by Self-Propagation Room Temperature Reaction*, *Science of Sintering*, 45 (2013) 323-329
- [22] RS Yadav, RVYadav, ABahadur, T P Yadav and S B Rai, *Role of Li⁺ on white light emission from Sm³⁺ and Tb³⁺ co-doped Y₂O₃ nano-phosphor*.
- [23] V. K. Rai, A. Pandey, and R. Dey, *“Photoluminescence study of Y₂O₃: Er³⁺ -Eu³⁺ -Yb³⁺ phosphor for lighting and sensing applications,” J. Appl. Phys.* 113(8), 083104 (2013).

- [24] I. N. Stanton, M. D. Belley, G. Nguyen, A. Rodrigues, Y. Li, D. G. Kirsch, T. T. Yoshizumi, and M. J. Therien, “Europium- and lithium-doped yttrium oxide nanocrystals that provide a linear emissive response with X-ray radiation exposure,” *Nanoscale* 6(10), 5284–5288 (2014).
- [25] R.S. Yadav, S.B. Rai, *Effect of annealing and excitation wavelength on the downconversion photoluminescence of Sm³⁺ doped Y₂O₃ nano-crystalline phosphor*, *Optics and Laser Technology* 111 (2019) 169–175.
- [26] Tarkeshwari Verma, Sadhana Agrawal, *Investigation of TL characteristics of UV and gamma induced Eu³⁺ and Sm³⁺ activated Y₂O₃ phosphors*, *Chemical Physics Letters* 743 (2020) 137158

Chapitre II

Différentes méthodes de synthèse des nanopoudres Y_2O_3 et techniques de caractérisation

II.1. Introduction

Ce second chapitre décrit un état d'art des méthodes de synthèse des nanopoudres et leurs techniques de caractérisation. Il est structuré en deux parties. Tout d'abord, nous allons présenter les différents modes de synthèse relevés dans la littérature permettant de préparer le matériau retenu pour notre étude. Nous donnerons ensuite d'une manière générale le protocole expérimental nécessaire pour la synthèse des nanopoudres Y_2O_3 pour chaque méthode. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la description des différentes techniques expérimentales de caractérisation utilisées dans le cadre de cette étude

II.2. Différentes méthodes d'élaboration d'oxyde d'yttrium

Il est bien connu que les performances des matériaux sont liées aux procédures de leur synthèse [1-2]. Les méthodes de synthèse ont joué un rôle significatif dans la détermination des propriétés structurales et de luminescence des matériaux [3]. Plusieurs voies de synthèse sont exploitées pour la préparation de l'oxyde d'yttrium dopés aux ions terre rares [4-6]. Deux grands types de réactions sont en général utilisés : la réaction en phase solide (voie sèche) et la chimie douce (Voie humide)

II.2.1. La méthode solide

La méthode solide ou la réaction à l'état solide est la voie la plus simple et répandue à la préparation des solides, consistant un chauffage des solides non volatils ensemble qui réagissent entre eux pour former le produit désiré, cette méthode est utilisée largement à l'échelle industrielle et en laboratoire et peut utiliser à la synthèse des matériaux comme les oxydes des métaux mixtes [7]. Ce mode de synthèse présente les avantages d'être rapide et économique mais il présente également certains inconvénients :

- ✓ Pour l'obtention de la phase pure, le précurseur à base de bore est souvent mis en excès car il se volatilise facilement à haute température.
- ✓ Les températures de calcination sont très élevées (>1300°C).
- ✓ La granulométrie des poudres synthétisées n'est pas homogène.

II.2.2. La méthode de co-précipitation

Cette méthode consiste à préparer une solution des différents précurseurs, qui sont généralement des nitrates puis à provoquer leur insolubilisation par l'ajout d'une base forte de type ammoniacque (ou dérivés) ou soude ou bien grâce à un composé de type urée qui conduisent à la formation d'hydroxydes ou de carbonates. Le précipité peut également être formé en ajoutant goutte à goutte la solution de précurseur à la solution de précipitant. Cette précipitation

inversée permet d'obtenir une plus grande homogénéité des cations impliqués dans la synthèse au sein de la matrice finale. Après l'étape de précipitation, le précipité est séparé du solvant par filtration ou par centrifugation. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol, séché puis décomposé thermiquement en oxydes. Par rapport à la voie solide, ce mode de préparation permet d'effectuer des synthèses à des températures inférieures et d'avoir une meilleure homogénéité et pureté des produits finaux. Cependant, le contrôle des intermédiaires de réaction est difficile, rendant impossible le contrôle des propriétés des matériaux [3].

II.2.3. La méthode de combustion

Dans cette voie de synthèse les précurseurs utilisés sont généralement des nitrates, précurseurs relativement répandus et bon marché. Elle est basée sur une réaction d'oxydo/réduction entre ces nitrates et un carburant organique tels que l'urée, la glycine, ou un carbohydrazide. Cette réaction exothermique, très vigoureuse, entraîne une germination explosive qui consomme la plus grande partie des réactifs et conduit alors à des poudres ultrafines. C'est pourquoi elle est souvent utilisée pour élaborer des nanoparticules, notamment dans le cadre de l'élaboration de matériaux luminescents. La taille de ces particules dépend de la température de la flamme qui engendre la réaction et du rapport nitrate/carburant organique. Cette voie de synthèse a été utilisée pour élaborer des nano poudres de YAG dopées par les ions Eu^{3+} , Ce^{3+} ou encore Tb^{3+} dont les propriétés de luminescence ont été étudiées [3].

II.2.4. La méthode sol-gel

II.2.4.1. Principe de la méthode

Le procédé sol-gel est un processus de polymérisation analogue à la polymérisation organique en partant de précurseurs moléculaires en solution, on aboutit à un réseau d'oxyde via des réactions d'hydrolyse-condensation. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé « sol-gel ». Ces réactions s'effectuent en majorité à température ambiante ou modérée [8-9]. à cette étape, il convient de définir les principaux termes employés lorsque l'on étudie la chimie du sol-gel [10].

- **Un sol** est une dispersion stable de particules colloïdales (1 à 1000 nm) au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.
- **Un gel** est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel

est dit «**colloïdal**». Si la trame est constituée d'unités chimiques macromoléculaires, le gel est alors qualifié de «**polymérique**».

La transition du sol vers le gel peut donc s'effectuer soit en déstabilisant une solution colloïdale ou en retirant le solvant (apparition du phénomène d'agrégation), soit en initiant une réaction de polymérisation au sein de cette solution [11-12]. Le passage par ces états intermédiaires sol et gel permet de mettre en forme le matériau final selon l'application à laquelle on le destine : poudres, fibres, films minces ou encore matériaux massifs. Les différentes étapes conduisant à l'obtention du matériau final sont schématisées à la (figure II.1).

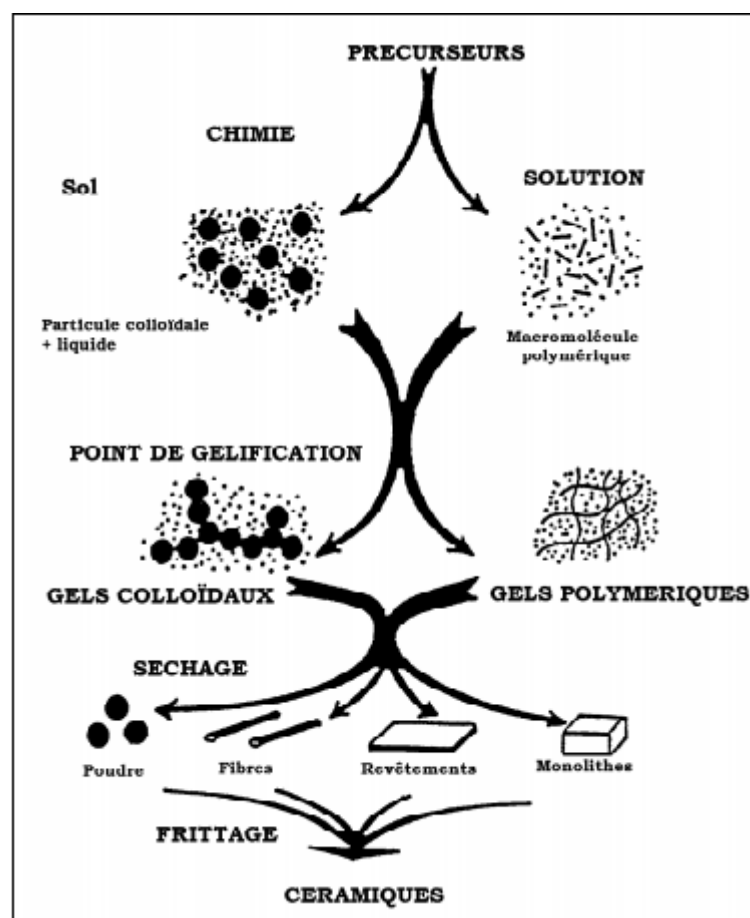


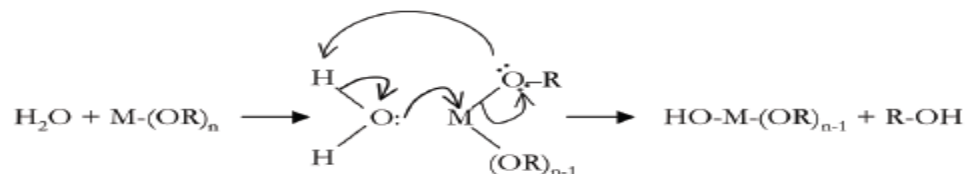
Figure II.1. Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel [9].

Le séchage du gel polymérique peut être réalisé soit en conditions atmosphériques, conduisant à un « xérogel » après évaporation du solvant, soit en conditions supercritiques. On a alors extraction du solvant et l'on obtient un « aérogel », généralement moins dense que le xérogel [12-13]. Les précurseurs utilisés pour la synthèse de matériaux par voie sol-gel sont de deux types : des précurseurs inorganiques et des précurseurs métal-organiques [14].

- **Les Précurseurs inorganiques** : (les sels de type cation métallique, les oxydes), l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse.
- **Les précurseurs métallo-organiques ($M(OR)_n$)** : les plus couramment utilisés sont les alcoxydes métalliques dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alcoxyde).

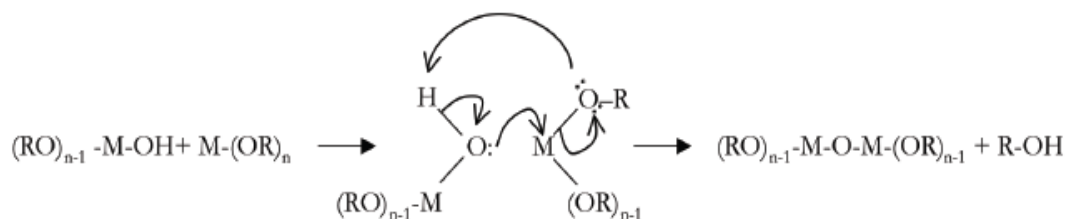
II.2.4.2. Mécanismes réactionnels

Les réactions impliquées dans le processus de polymérisation sol-gel sont essentiellement de deux types : **hydrolyse** et **condensation**. L'hydrolyse correspond à l'étape d'initiation du processus de polymérisation et conduit à une hydroxylation partielle ou totale du composé métallo-organique selon la réaction [8-9] :

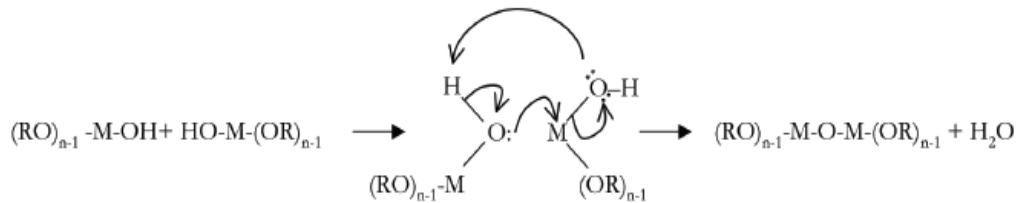


L'électronégativité du groupe alcoxo rend le métal vulnérable pour une attaque nucléophile. On a alors addition nucléophile de la molécule d'eau sur le métal puis transfert d'un proton vers l'alcoolate. Cette étape d'hydroxylation correspondant à une substitution nucléophile s'accompagne d'une libération d'alcool. Le taux d'hydroxylation de l'alcoxyde dépend fortement du degré d'hydrolyse h ($h = [H_2O] / [M-(OR)_n]$) mais également du pH. Dès que l'espèce réactive $(RO)_{n-1}-M-OH$ est formée, elle peut réagir avec une molécule semblable ou avec une molécule d'alcoxyde non hydrolysée ; commence alors l'étape de propagation pendant laquelle vont se produire les réactions de condensation suivantes :

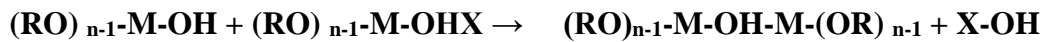
- **L'alcoxolation** : consiste à former un pont oxygène entre deux atomes métalliques tout en libérant une molécule d'alcool.



- **L'oxolation** : consiste aussi à former un pont oxygène entre deux atomes métalliques mais s'accompagne, quant à elle, d'une déshydratation :

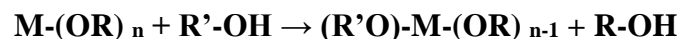


Ces réactions d'oxolation et alcoxolation peuvent être en concurrence avec d'autres types de réactions qui conduisent non pas à la formation de ponts oxygènes entre les atomes métalliques mais à l'établissement de ponts hydroxo OH. Ces processus sont appelés "réactions d'olation" et peuvent être décrits par la réaction :



Avec : $X=R$ ou H

Cette réaction n'est possible que dans le cas où ne correspond pas exactement à la valence du métal M . Notons que les alcoxydes et l'eau n'étant pas miscibles, ces réactions sont réalisées dans un solvant alcoolique qui est en général l'alcool parent correspondant $R-OH$. Cette précaution permet d'éviter les réactions d'alcoolyse qui peuvent intervenir entre l'alcoxyde et le solvant $R'-OH$ telles que :



Cette substitution de R par R' modifierait alors la réactivité de l'alcoxyde, la nature du groupement alcoxo étant un élément déterminant pour les cinétiques de réaction. C'est la combinaison des phases d'hydrolyse et de condensation qui entraîne le passage du sol vers le gel. En effet, les réactions impliquées dans ces différentes étapes conduisent généralement à l'élaboration de macromolécules ou polymères dont la structure et la morphologie dépendent entre autres de la fonctionnalité du monomère formé (nombre de liaisons que ce monomère peut établir). Ainsi, on atteint une structure tridimensionnelle dès que cette fonctionnalité est supérieure à 2 ce qui est communément le cas si l'alcoxyde précurseur n'est pas modifié chimiquement.

II.2.4.3. Paramètres influents sur la cinétique des réactions

L'ensemble des paramètres influençant le déroulement des réactions précédemment détaillées, et donc les caractéristiques du matériau final, sont les suivants [9] :

- **Le taux d'hydrolyse** $h = [H_2O] / [M-(OR)_n]$:

$h < 1$: condensation régie par la formation de ponts par alcoxylation : matériaux sous forme de chaînes.

$1 < h < n$: formation de gels polymériques : matériaux sous forme de fibres ou revêtements.

$h > n$: formation de polymères très réticulés, de gels colloïdaux voire de précipités si un grand excès d'eau est ajouté à l'alcoxyde : matériaux sous formes de gels massifs ou poudres.

- **Le solvant et la dilution**

Les solvants permettent d'obtenir une solution homogène. Les solvants les plus utilisés sont les alcools. Les solvants n'affectent pas uniquement la viscosité et les forces de tension superficielle, mais aussi les propriétés de l'oxyde, telles que la densité du gel et par conséquent sa porosité et la taille des pores du matériau.

Une dilution trop importante conduit à des cinétiques de réaction beaucoup plus lentes et faisant intervenir le phénomène de diffusion des molécules dans le solvant.

- **Le nombre de groupement alkoxo**

Quand n augmente, la vitesse d'hydrolyse diminue.

- **La nature du métal et la polarité de la liaison M-O-R**

La réactivité de l'alcoxyde sera d'autant plus importante que la liaison M-O sera ionique.

- **La nature de R**

La vitesse d'hydrolyse augmente avec la longueur et la ramification des chaînes alkyles R [5].

- **Le pH**

- ✓ En milieu acide, on a catalyse des réactions d'hydrolyse ce qui conduit à des matériaux à chaînes linéaires.
- ✓ En milieu basique, on favorise les réactions de condensation, ce qui conduit à des matériaux davantage ramifiés.

Il influence le potentiel Zeta des particules, ce qui modifie les interactions électrostatiques entre ces dernières et règle la floculation ou la gélification du matériau.

- **La température :**

Une élévation de la température accroît les cinétiques de réactions.

II.2.4.4. Avantages de la méthode sol gel

Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont [15-17] :

- ✓ L'élaboration du matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication. Les températures utilisées lors de synthèses par voie sol-gel sont beaucoup plus basses que celles utilisées dans les autres procédés
- ✓ Les nombreux paramètres de synthèse sur lesquels il est possible d'agir pour contrôler la structure et la composition, permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité).
- ✓ La voie sol-gel appartient à la chimie moléculaire basse sur la connaissance des chemins réactionnels. Elle rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi-composants de grande pureté et homogénéité inaccessibles par d'autres voie.
- ✓ Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs ...
- ✓ Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- ✓ Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau élaboré ; L'utilisation de précurseurs en solution permet l'obtention d'un matériau d'une grande pureté et d'une grande homogénéité.
- ✓ Le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres de plusieurs variétés qui peuvent ainsi s'adapter aux domaines d'applications envisagés. Ces verres ont les mêmes propriétés que ceux fabriqués par les méthodes traditionnelles.

II.3. Protocoles expérimentaux

II.3.1. Protocole de synthèse par la voie solide

Ce mode de synthèse consiste à faire réagir l'oxyde d'Yttrium (Y_2O_3), souvent en excès de quelques pourcents, et l'oxyde de terre rare (Ln_2O_3). Les deux réactifs sont ensuite broyés pour obtenir un mélange homogène et calcinés pendant plusieurs heures à température élevée. La calcination peut être effectuée sous atmosphère réductrice H_2/N_2 dans le cas d'un dopage par des ions praséodyme ou cérium, afin d'obtenir le degré d'oxydation désiré, (figure II.2).

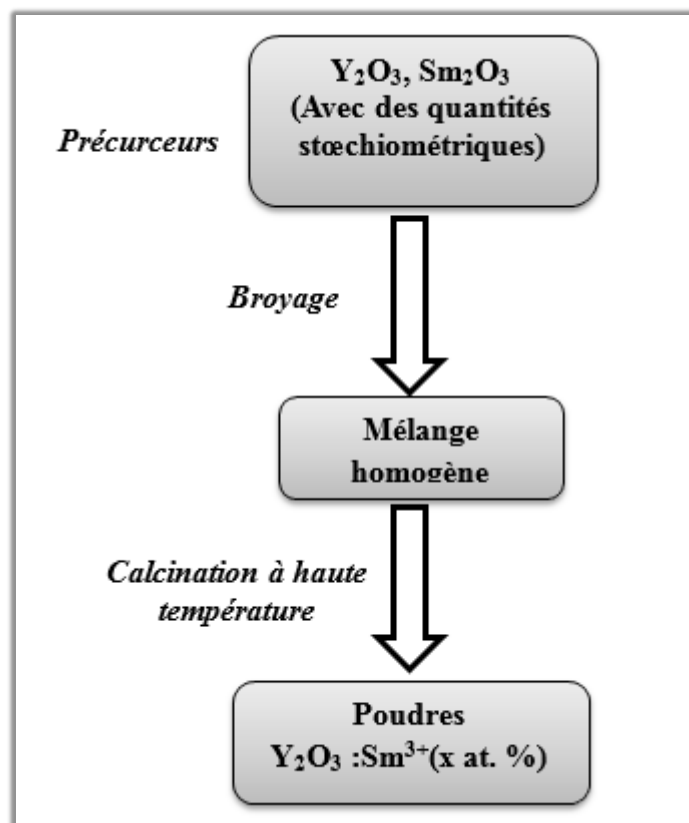


Figure II.2. Différentes étapes du protocole de synthèse par la voie solide des nanopoudres Y_2O_3 dopées aux ions Sm^{3+} .

II.3.2. Protocole de synthèse par voie sol gel

Dans une première étape, des proportions stœchiométriques des précurseurs appropriés sous forme des oxyde ou des nitrates (Y_2O_3 ou $Y(NO)_3$), ($Sm(NO)_3$ ou Sm_2O_3) sont dissoutes dans une quantité d'eau dés-ionisée et préalablement mélangée avec d'acide nitrique (HNO_3) est agitée pendant une longue durée pour dissocier les précurseurs et former une solution transparente et homogène.

Après la dissolution totale des précurseurs, finalement, le pH de la solution est ajusté et maintenu à la valeur désirée par l'addition d'hydroxyde d'ammonium (NH_3). La solution résultante a été pré-séchée à $120\text{ }^\circ\text{C}$ à l'air libre sur une plaque chauffante jusqu'à l'obtention d'un gel transparent. Nous continuons le processus de séchage (évaporation et élimination totale du solvant) du gel à $120\text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à l'obtention d'un xerogel. Ce dernier est broyé manuellement à l'aide d'un mortier et puis chauffée dans un creuset à la température désirée pendant 4 heures pour cristalliser la poudre obtenue [18], (figure II.3).

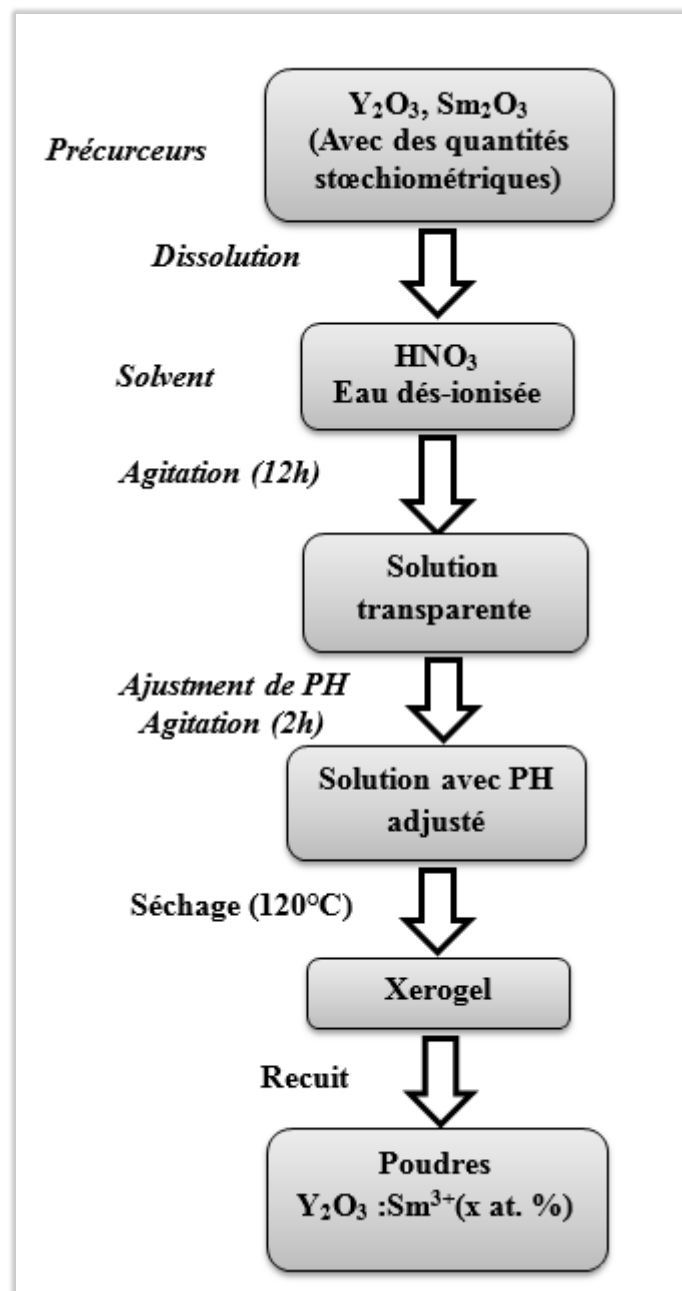


Figure II.3. Différentes étapes d'élaboration des poudres $Y_2O_3 :Sm^{3+}$ par la voie sol-gel [18].

II.3.3. Protocole de synthèse par voie de co- précipitation

Le protocole de synthèse de Nanoparticules d' Y_2O_3 préparées par la méthode de Co-précipitation est représenté dans (la figure II.4) [6]. Dans une synthèse typique de nanoparticules d' Y_2O_3 , aqueuses une solution hexa hydratée de nitrate d'yttrium a été préparée en dissolvant nitrate d'yttrium hexa hydraté (0,1 M) en Millipore eau (résistance ~ 18 M). Quantité d'ammonium requise une solution d'hydroxyde a été ajoutée à la solution ci-dessus (goutte à goutte) sous agitation, jusqu'à ce que les précipités blancs soient obtenus. Après agitation constante à température ambiante pendant 3h, le précipité blanc a été recueilli et séché pendant une nuit à $70^\circ C$ pour éliminer le solvant. Les particules séchées étaient lavé plusieurs fois à l'éthanol et à l'eau pour éliminer les impuretés ioniques, (figure II.4)

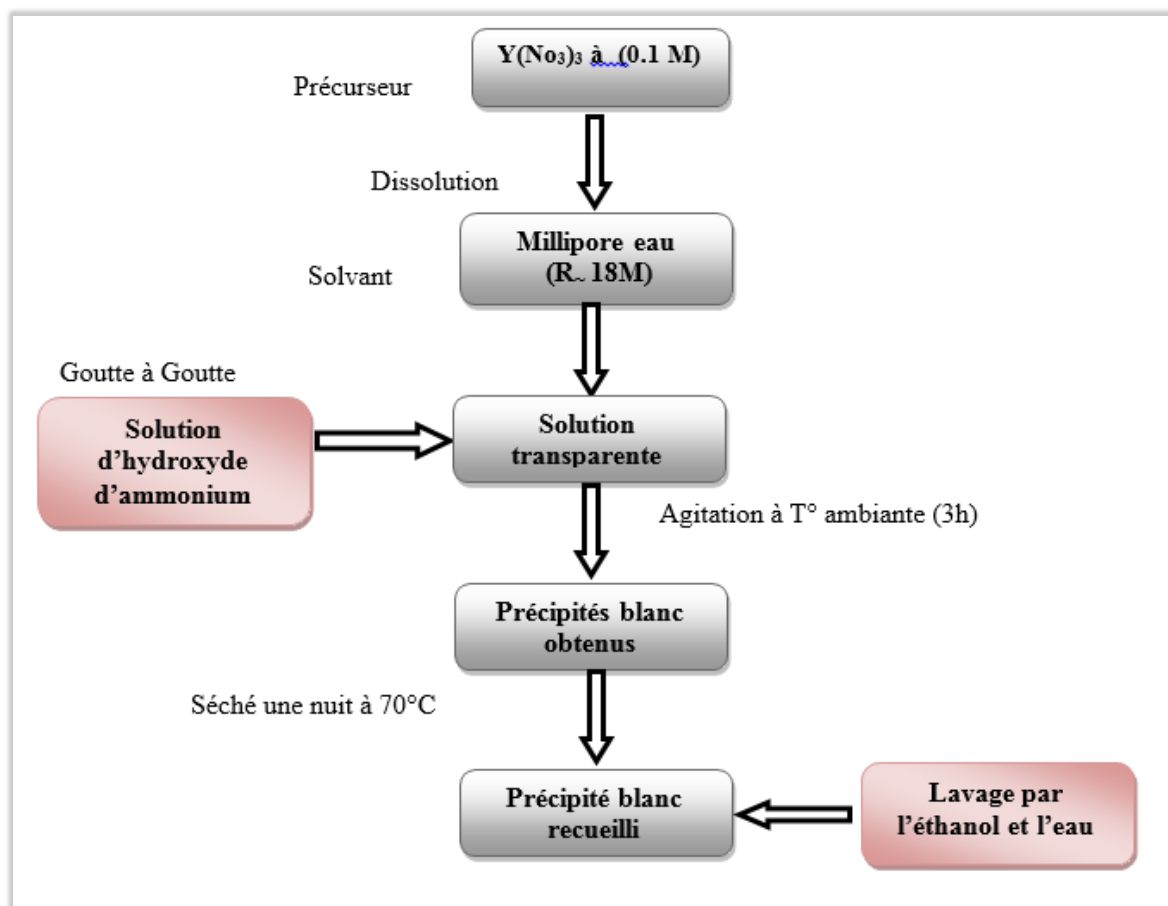


Figure II.4. Protocole de synthèse d' Y_2O_3 préparées par la méthode de Co-précipitation.

II.3.4. Protocole de synthèse par combustion

Le protocole expérimentale de cette méthode ça ressemble exactement au protocole expérimentale de synthèse par la voie sol gel, juste la méthode de combustion nécessite l'ajout d'un carburant organique tel que : Urée, (figure II.5).

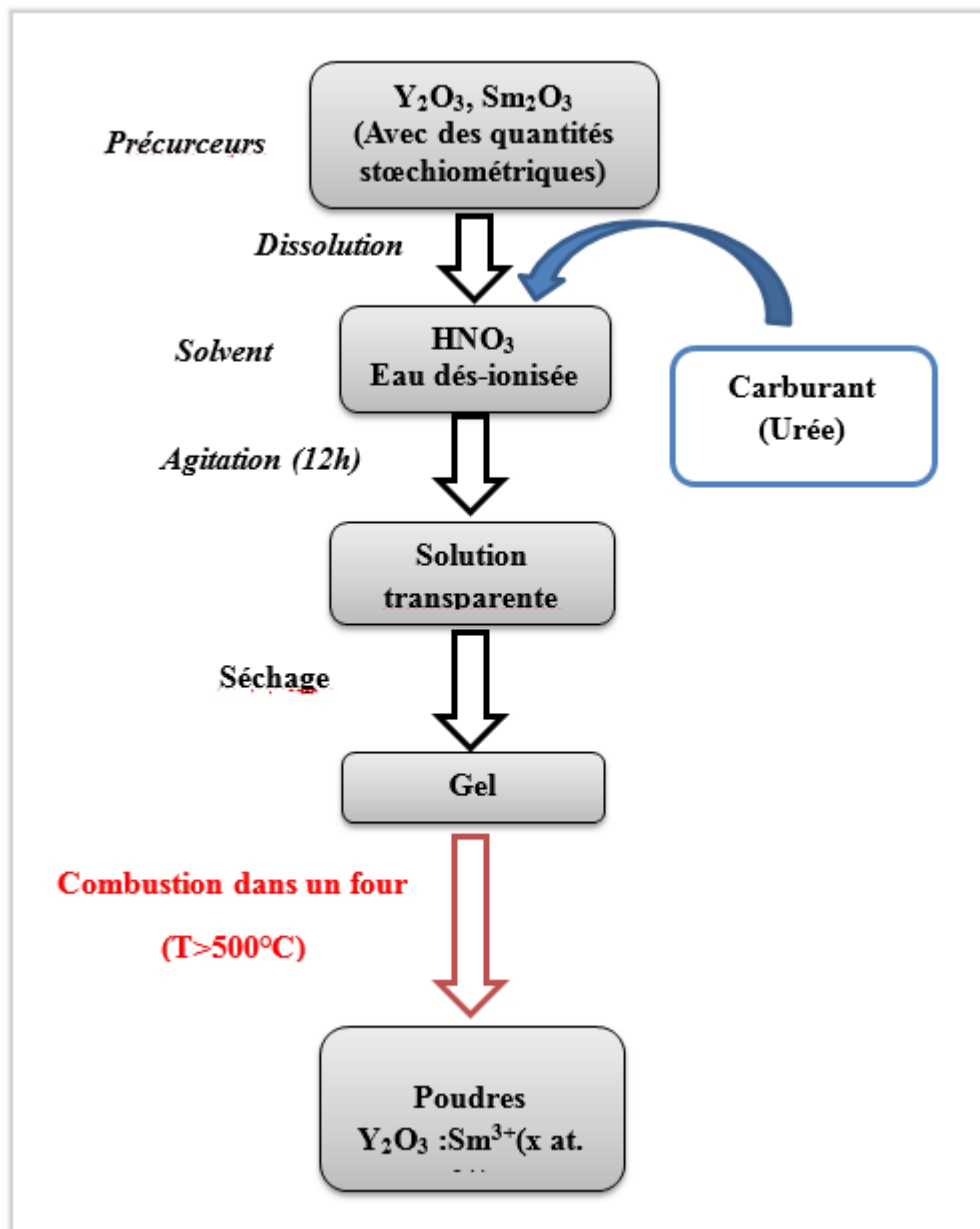


Figure II.5. Différentes étapes d'élaboration des poudres $Y_2O_3:Sm^{3+}$ par la combustion [5-19].

II.4. Techniques expérimentales de caractérisation

La caractérisation structurale et de photoluminescence des poudres retenues dans le cadre de notre étude nécessitent l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales de caractérisation. Tous les appareillages utilisés ainsi que les techniques instrumentales sont décrits dans cette partie.

II.4.1. Caractérisation structurale et morphologique

II.4.1.1. Diffraction des rayons x (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Le diffractogramme enregistré par diffractomètre de rayons X de est un enregistrement de l'intensité diffractée par les plans atomique en fonction de l'angle 2θ ou θ (ça dépend la configuration) formé avec le faisceau incident. Le dépouillement du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations structurales et microstructurales de l'échantillon telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, les contraintes et la texture [19]. Les positions angulaires et les intensités des raies de diffraction X de la plupart des matériaux connus ont été étudiés et répertoriés dans des bases de données telles que : JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) et ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), (figure II.6). La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de définir la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

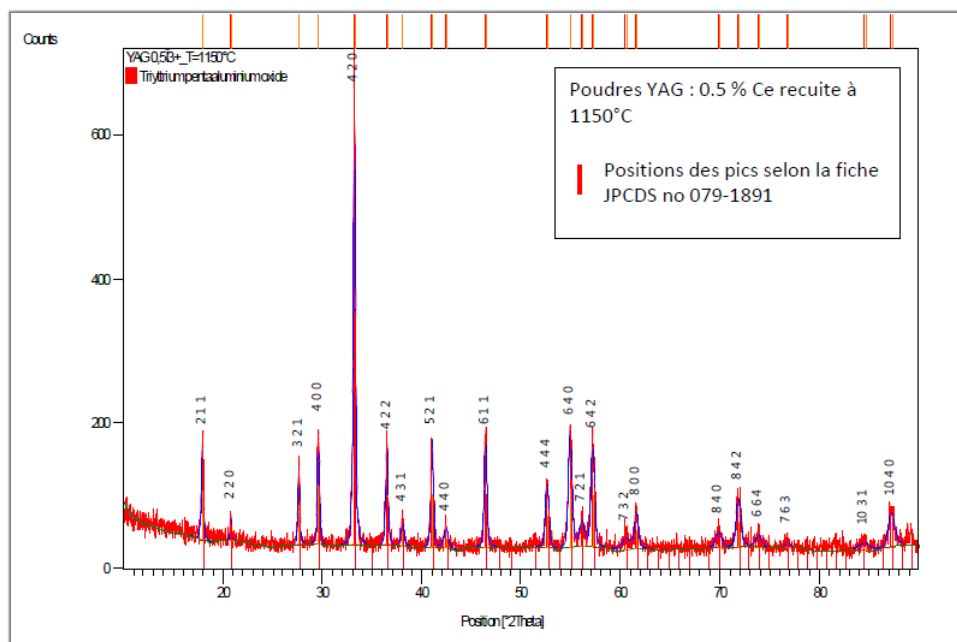


Figure II.6. Exemple d'un traitement du spectre DRX d'une poudre du YAG : Ce^{3+} par logiciel High score plus [3].

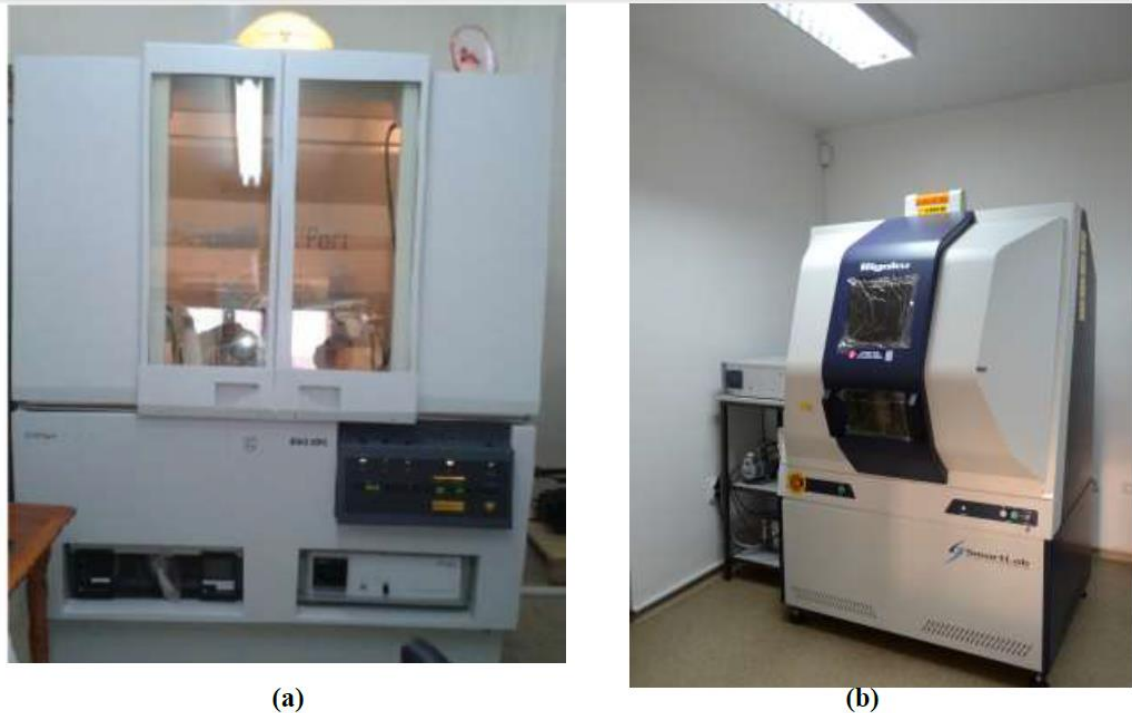


Figure II.7. Diffractomètre de rayons X de type (a) Philips X'Pert Pro (CRNA), (b) Rigaku Smart Lab (Vinca Institut of Nuclear Science) [18].

Il est possible de déterminer la taille des cristallites à partir le difctogramme x de l'échantillon en utilisant la relation de Debaye-Scherrer et en choisissant les pics les plus intenses [20-21] :

$$D_{Sch} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{éch} \cos \theta}$$

Avec :

D_{Sch} : Taille des cristallites en nm (pour un plan atomique).

λ : Longueur d'onde des rayons X en nm,

$\beta_{éch}$: Largeur intégrale vraie égale, $\beta_{éch} = \sqrt{\beta_{exp}^2 + \beta_{inst}^2}$, β_{exp} (observée) est la largeur intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction (FWHM) et β_{inst} (instrumentale) représente la contribution de l'instrument à la largeur observée.

θ : Angle de diffraction,

k : Constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1).

Ce modèle (méthode de Debaye-Scherrer) il donne la taille des cristallites, mais il néglige l'effet des micros contraintes sur l'élargissement des pics, ainsi que la position des pics. Un autre modèle a été proposé par Williamson et Hall pour calculer à la fois la taille des cristallites ainsi que les microcontraintés [22-23].

II.4.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (ou Scanning Electron Microscopy) est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon ; elle est utilisée couramment pour l'imagerie des matériaux sur l'échelle micro à nanomètre.



Figure II.8. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de type JEOL JSM 6390LV (Faculté d'agronomie, université de belgrade) [18].

II.4.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte (gaz inerte : Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant. Cette variation de masse peut être une perte de masse (telle que l'émission de vapeurs) ou un gain de masse lors de la fixation de gaz par exemple. Toutes les pertes de masse observées sur les thermogrammes (ATG) sont accompagnées par des pics exothermiques ou endothermiques sur thermogrammes (DTA).

L'analyse thermique différentielle, en anglais Differential Thermal Analysis (DTA), est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Cette technique se base sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenu à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition.



Figure II.9. Appareil d'analyse thermique (TGA-DTA) de type SETARYS SETSYS Evolution 1750 [18].

II.4.1.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons de vibration de composé étudié. Sous l'effet d'un rayonnement IR, le matériau absorbe une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit. Cette absorption, qui a lieu lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, se traduit par une vibration ou une rotation forcée de certaines liaisons covalentes présentes dans le matériau.

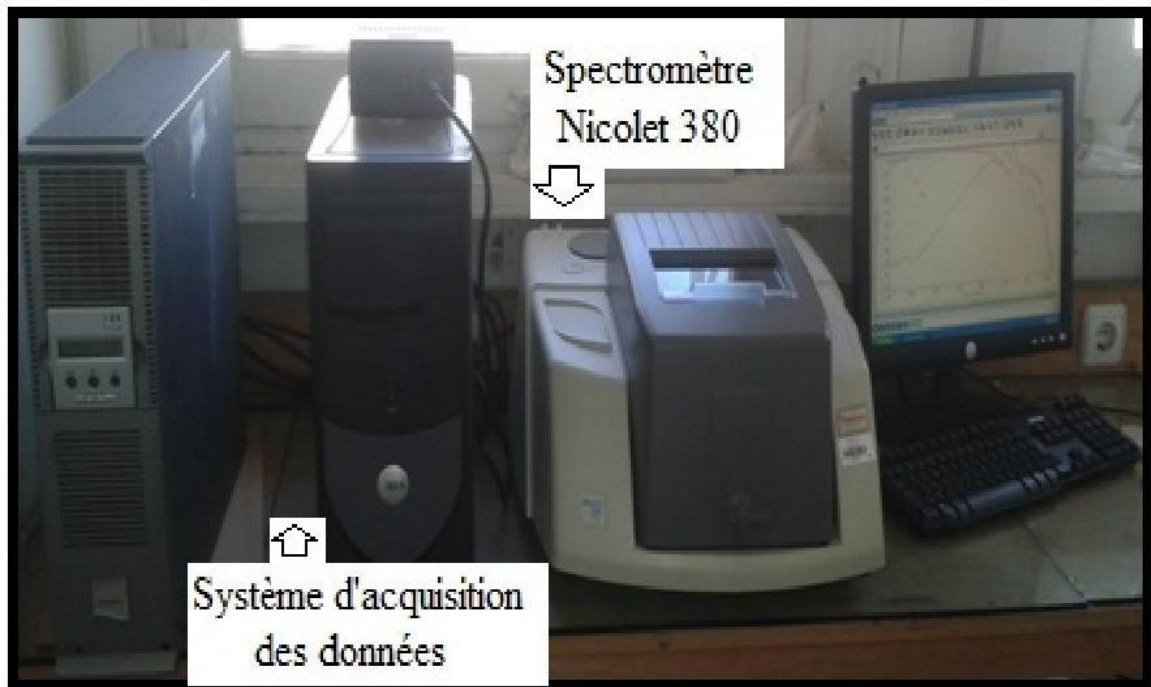


Figure II.10. Photographie du spectromètre infrarouge type Nicolet 380 [3].

II.4.2. Caractérisation de la photoluminescence

La spectroscopie photoluminescence (Eng. Photoluminescence spectroscopy PL) représente une méthode spectroscopique d'analyse des phénomènes de luminescence. Cette méthode d'analyse permet d'enregistrer deux types de spectres :

- **Spectre d'excitation** : variation de l'intensité de la luminescence (d'émission) en fonction de la longueur d'onde à une longueur d'émission fixe, (figure II.11. (a)).
- **Spectre d'émission** : variation de l'intensité d'émission en fonction de la longueur d'onde à une longueur d'onde d'excitation fixe, (figure II.11. (b)).

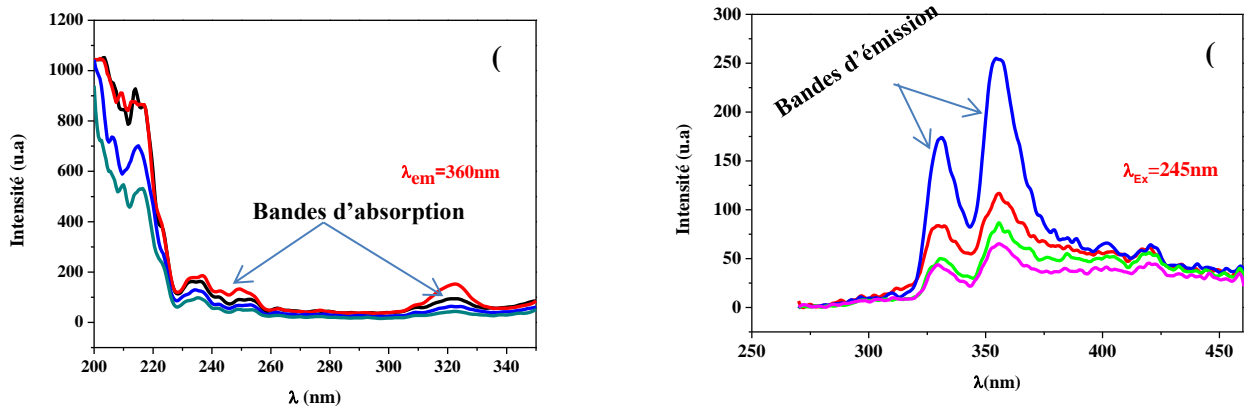


Figure II.11. Spectres d'excitation et d'émission de la matrice $YPO_4:Ce^{3+}$ (x at. %) [18].

Dans un spectromètre de luminescence souvent la source lumineuse est une lampe à Xénon. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente (beam splitter). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur [23], (figure II.11).

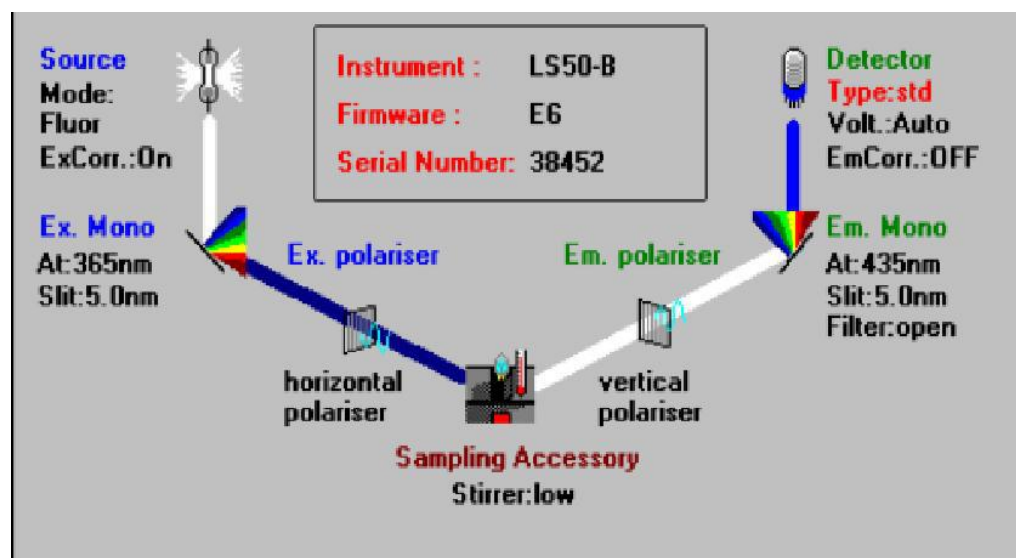


Figure II.12. Principe d'enregistrement des spectres d'émission et d'excitation [23].



Figure II.13.Spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 50B (CRNA)

Références bibliographiques

- [1] Nie ZG, Zhang JH, Zhang X, Lu SZ, Ren XG, Zhang GB, et al. « Photon cascade luminescence in CaAl_2O_9 : Pr, Cr », *J. Solid State Chem* 2007;180:2933–41.
- [2] Weihua Di, Xiaojun Wang, Baojiu Chen, Shaozhe Lu, *Structure-induced change of luminescent properties in the hydrated and dehydrated YPO_4 :Tb*, *Materials Letters* 59 (2005) 2310 – 2313.
- [3] BOUKERIKA A, *Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenats (Y, Lu) $3\text{Al}_2\text{O}_3$ activés aux ions cérium*, Thèse de doctorat, Université de Jijel.
- [4] C.A. Kodaira, R. Stefani, A.S. Maia, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, *Optical investigation of Y_2O_3 :Sm³⁺ nanophosphor prepared by combustion and Pechini methods*, Universidade de São Paulo, 2007.
- [5] R.S. Yadav, S.B. Rai, *Effect of annealing and excitation wavelength on the downconversion photoluminescence of Sm³⁺ doped Y_2O_3 nano-crystalline phosphor*, *Optics and Laser Technology* 111 (2019) 169–175.
- [6] THULASINGAM S, SRINIVASAN G R, NAGAMUTHU R K Ch, RAMASAMY J, *Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of Y_2O_3 Nanoparticles Prepared by Co-Precipitation Method*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015, Vol. 15, No. 6
- [7] AOUISSI M L, *Élaboration, caractérisation et étude catalytique de nouvelles phases de matériaux mixtes à base de cérium*, Mémoire de magister, Université Mohamed Khider Biskra, 2014/2015.
- [8] LAMIRI .L, *Synthèse et caractérisation des poudres ultrafines de sesquioxydes d'yttrium dopés par des ions d'euporium trivalents (Eu^{3+}) élaborées par voie sol-gel*, Mémoire de doctorat, Université de Bejaia.
- [9] POTDEVIN-CAUMOND A, *Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructures applicables dans une nouvelle génération de lampes propres*, Thèse de doctorat, Université BLAISE PASCAL - CLERMONT FERRAND II, Ecole de doctorale des sciences fondamentales, 5 juin 2007.
- [10] G. Bertrand-Chadeyron, M. El-Ghozzi, D. Boyer, R. Mahiou, J.C. Cousseins, *J. Alloys Compd.*, 317-318(2001) 183-185.

- [11] O. Poncelet, *Thèse de Doctorat, Université de Nice, soutenue publiquement le 10 septembre 1988.*
- [12] L.L. Hench & J.K. West, *Chem. Rev.* 90, pp.33-72 (1990).*The sol-gel Process.*
- [13] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of sol-gel processing, Academic Press, San Diego (1990).*
- [14] J. Livage, D. Ganguli, *Sol-gel electrochromiccoatings and devices: A review, Sol.Energ. Mat. Sol. C.* 68 (2001) 365-381.
- [15] S. Benramache , *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse doctorat, Université de Biskra, Algérie (2012).*
- [16] N. Tchenar, *Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes $MxOy-Al_2O_3$ ($M = Cr, Cu, V$) et de 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$.Application à l'oxydation du cyclohexane, Thèse doctorat, Université de Tlemcen, Algérie (2013).*
- [17] GABIS M, KISSOUS H, *Elaboration et caractérisation des aérogels monolithiques de $ZnO : Al/SiO_2$ par voie sol-gel, Mémoire master, Université de Bejaia, 16/06/2014.*
- [18] KAHOUADJI. B, *Synthèse par voie sol-gel et étude des propriétés structurales et optiques des scintillateurs à base des ortho-phosphates $LnPO_4$ ($Ln=Y, Lu, La$ and Gd) dopés aux ions des terres rares trivalents, Mémoire doctorat, Université de Bejaia, 2017.*
- [19] R.S. Yadav, R.K. Verma, S.B. Rai, *Intense white light emission in $Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$ co-doped Y_2O_3-ZnO nano-composite, J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (275101) (2013) 1–8.
- [20] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, *Low temperature synthesis and luminescence properties ofYAG:Eunanopowders prepared by modified sol-gel method, Trans. Nonferrous Met. Soc.China.* 21(2011) 2443-2447.
- [21] S. Som and S. K. Sharma, *Eu^{3+}/Tb^{3+} -codoped Y_2O_3 nanophosphors: Rietveld refinement,bandgap and photoluminescence optimization, J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 415102.
- [22] G. K. Williamson, W. H. Hall, *X-Ray line broadening from filed aluminum and wolfram,Acta Metall.* 1 (1953)1-22.

- [23] *SERAICHE M, Mémoire de magister, Etude de l'influence de couplage électron-phonon sur la transition $4f^n-4f^{n-1}$ des ions de terres rares, USTHB, Alger, 2012.*

Chapitre III

*Résultats bibliographiques relatifs à la
synthèse et la caractérisation
structurale et de photoluminescence
des nanopoudres Y_2O_3 non dopées et
dopées aux ions du samarium (Sm^{3+})*

III.1. Introduction

Plusieurs travaux ont été consacrés pour la synthèse et la caractérisation des nanopoudres Y_2O_3 dopées aux ions terres rares. Dans ce chapitre nous allons présenter quelques résultats bibliographiques relatifs à la synthèse et la caractérisation structurales et de photoluminescence des nanopoudres Y_2O_3 dopées aux ions du samarium (Sm^{3+}).

III.2. Propriétés structurales et optiques des nanopoudres Y_2O_3 non dopées

III.2.1. Propriétés Structurales

III.2.1.1. Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse thermique différentielle (DTA) permet d'étudier l'évolution de poudre $YPO_4:Ce^{3+}$, de sa forme amorphe vers sa forme cristallisée, et de déterminer les températures permettant d'éliminer les groupements organiques (provenant des solvants de synthèse ou des réactifs) et celle de cristallisation. Les résultats de l'analyse thermique correspondent à la nanopoudre Y_2O_3 synthétisée par la méthode de Co-précipitation obtenus par T. Saravanan et al [1] sont illustrés sur la (figure III.1).

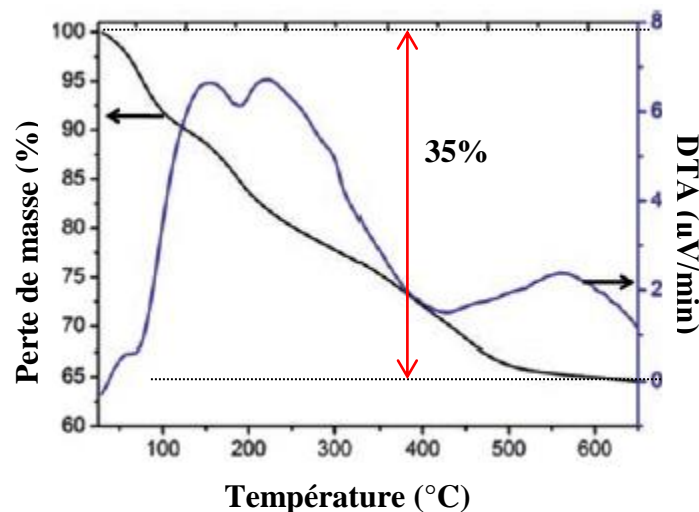


Figure III.1. Courbe thermogravimétrique de la poudre Y_2O_3 non recuite [1].

Une perte totale de masse de l'ordre de 35 % a été observée, une première perte de masse environ de 10 % est observée autour de 60°C attribuée à l'élimination des molécules de l'éthanol. Une deuxième perte de masse a été observée autour de 150°C qui peut être attribuée à l'élimination d'espèces adsorbées telles que des molécules d'eau.

Une troisième perte de masse est observée à plus haute température, à partir de 250°C qui peut être attribuée à la disparition des résidus de solvants organiques de synthèse ou la décomposition de certaine espèce chimique tel que hydroxyde d'yttrium ($Y(OH)_3$), à partir de 600°C la croissance cristalline se produit et aucune perte de masse significative n'est observée. Toutes les pertes de masse observées sont accompagnées par des pics exothermiques observés sur le thermogramme DTA.

III.2.1.2. Etude structurale

La figure III.2. Donnée par T. Saravanan et al [1] présente les diffractogramme X de la poudre Y_2O_3 non recuite et de la poudre Y_2O_3 recuite à 500°C.

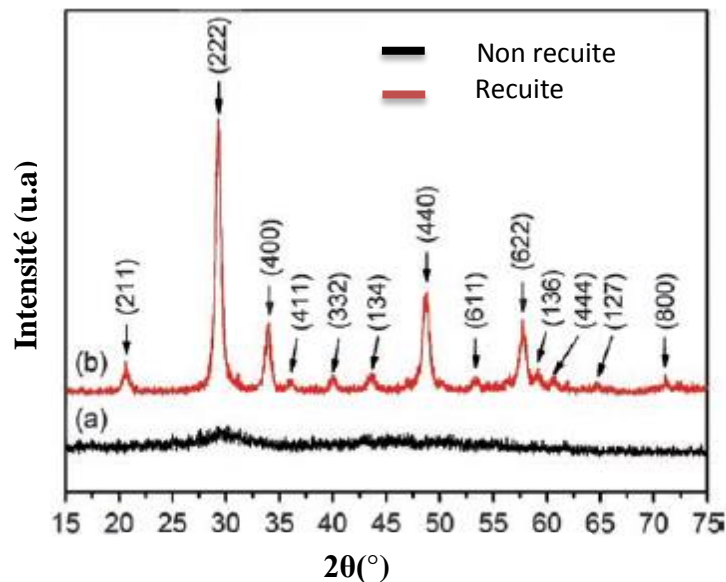


Figure III.2. Diffractogramme X des poudres Y_2O_3 non recuite (a) et recuite (b) à 500°C [1].

Sur la base de ces résultats, nous pouvons constater que tous les pics de diffraction observés sur le diffractogramme x de la poudre Y_2O_3 calcinée à 500°C sont caractéristiques à la phase cubique d' Y_2O_3 selon la carte JCPDS (83-0927), par contre aucun pic de diffraction a été observé sur le diffractogramme X de la poudre Y_2O_3 non calcinée, cela signifie que cette poudre présente une phase amorphe.

Les spectres d'émission et d'excitation des poudres Y_2O_3 (sans et avec le traitement thermique) sont aussi rapportés par C.A. Kodaira et al [3], et qui sont en concordance avec les résultats obtenus par T. Saravanan et al [1].

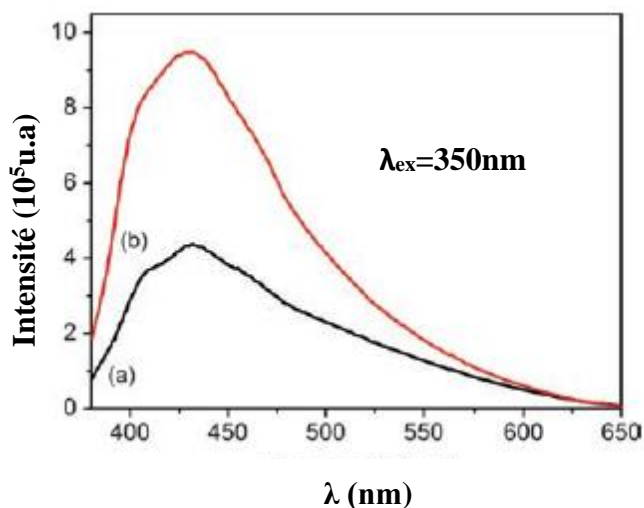


Figure III.4. Spectres d'émission des poudres Y_2O_3 sous, (a) non recuite, (b) calcinée [1].

III.3. Propriétés structurales et optiques des nanopoudres $Y_2O_3 :Sm^{3+}$

Dans cette partie nous allons présenter les résultats publiés dans littérature relatifs à la caractérisation des nanopoudres Y_2O_3 dopées aux ions du Samarium (Sm^{3+}) synthétisées par la méthode de combustion [4].

III.3.1. Effet de recuit

III.3.1.1. Etude structurale et morphologique

a- Analyse DRX

Les diffractogramme X des nanopoudres $Y_2O_3 :Sm^{3+}$ (1mol. %) non recuite et calcinée à $1200^\circ C$ pendant 5h sont présentées sur la figure III.5. R.S. Yadav et al [4] ont constaté que tous les pics de diffraction observés sur les diffractogramme X des nanopoudres sont caractéristiques à la phase cubique pure de la matrice Y_2O_3 et ses pics sont indexés conformément au fichier JCPDS N°. 43 1036. Toutefois, un léger shift des pics de diffraction de la poudre Y_2O_3 non recuite par rapport à la position des pics de la poudre calcinée à $1200^\circ C$ a été observé (voir figure III.5). Il est également évident de remarquer d'après la figure III.5 que la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction de poudre Y_2O_3 calcinée est réduite, cela est due à

l'amélioration de la cristallinité, ainsi, une structure cristalline ordonnée est formée dans le luminophore recuit, ce comportement a été observé par plusieurs auteurs [5-6]. Il est possible de calculer la taille moyenne des cristallites D_{av} à partir les diffractogramme X en choisissant le pic le plus intense (200), et en utilisant la relation de Debye-Scherrer. La taille moyenne des cristallites de la poudre non recuite et la poudre calcinée à 1200°C est respectivement 23nm et 43nm [4].

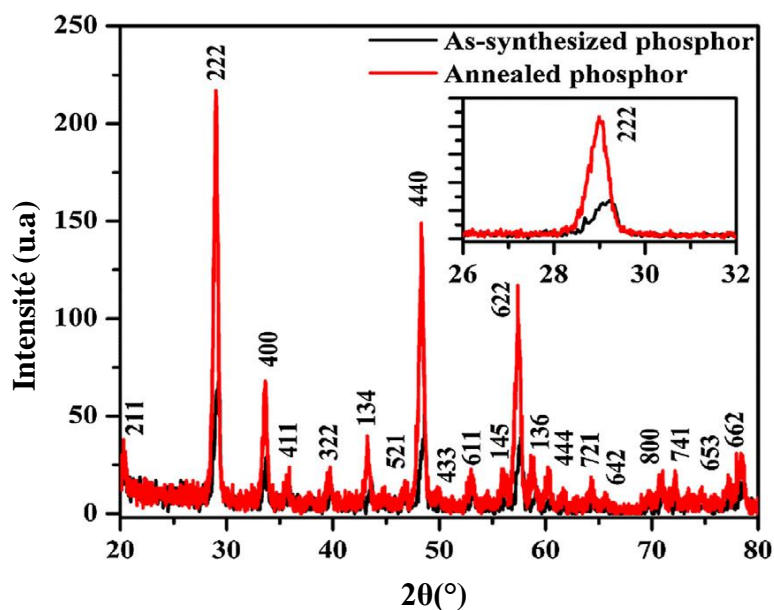


Figure III.5. Diffractogramme X des poudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1 mol. %) non recuite et calcinée à 1200°C pendant 5h [4].

b- Analyse par spectroscopie infrarouge(FTIR)

La (figure III.6) .présente les spectres de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) des nanopoudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1mol. %) non recuite et calcinée à 1200°C pendant 5h enregistrés dans la région.

Généralement les nanopoudres Y_2O_3 non calcinées présente plusieurs impuretés telles que : CO , OH^- , NO_3^- ... dues précurseurs utilisés dans le protocole expérimental d'élaboration de ces nanopoudres, sous un traitement thermique avec des températures élevées la densité de ces impureté diminuée considérablement [7], et peut être éliminées totalement.

Les deux spectres FTIR des nanopoudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1mol. %) obtenus par les auteurs [4] présentent trois bands d'absorption :

- La première band d'absorption est localisée dans la région $415\text{-}625\text{Cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations stretching des liaisons Y-O de la matrice hôte.
- La deuxième band d'absorption est caractérisée par un pic localisé à 883Cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation asymétrique des liaisons C-O.
- La troisième band d'absorption est localisée dans la région $1405\text{-}1509\text{Cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations stretching des molécules NO_3^- [5].

Nous remarquons que l'intensité des bands d'absorption attribuées aux différentes impuretés diminuée considérablement sous un traitement thermique. Il est à noter que la matrice Y_2O_3 a une faible énergie de phonons (461 et 557 cm^{-1}), ce qui favorise fortement les transitions radiatives des ions terres rares, y compris l'ion Sm^{3+} [7-8].

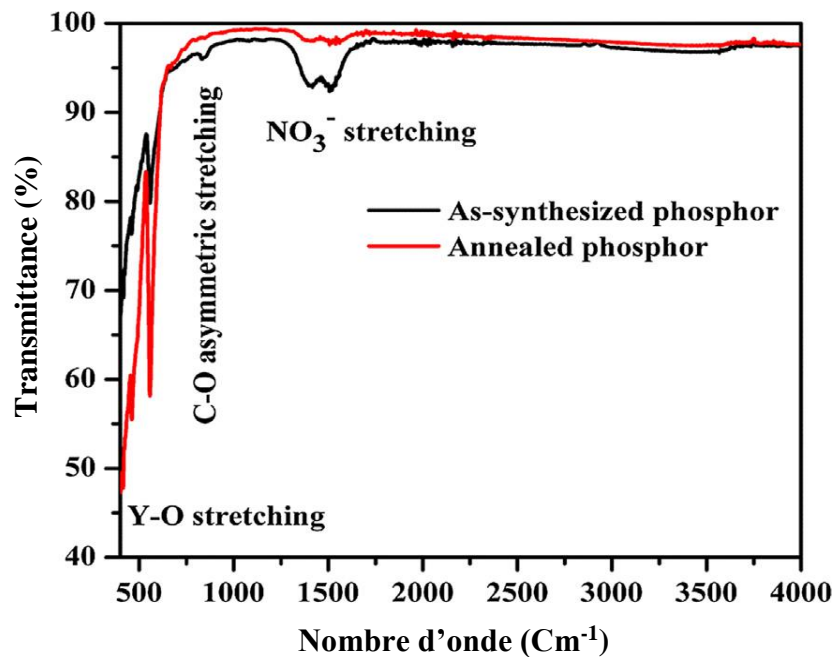


Figure III.6. Spectres FTIR des poudres $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$ (1 mol. %) non recuite et calcinée à 1200°C pendant 5h [4].

c- Analyse par MEB

Afin de mettre en évidence l'influence du mode de synthèse sur la morphologie et l'homogénéité des nanopoudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1mol. %) sans et avec un traitement thermique une étude par microscopie électronique à balayage (MEB) a été faite.

R.S. Yadav et al [4] ont remarqué que le micrographe correspond à la poudre non recuite (figure III.7.a) montre que la poudre est formée d'agrégats de tailles et de formes très hétérogènes caractérisé par particules du grandes taille, par contre la poudre recuite à $1200^{\circ}C$ présente des agrégats d'une taille réduite caractérisé par particules du petites taille(figure III.7.b).

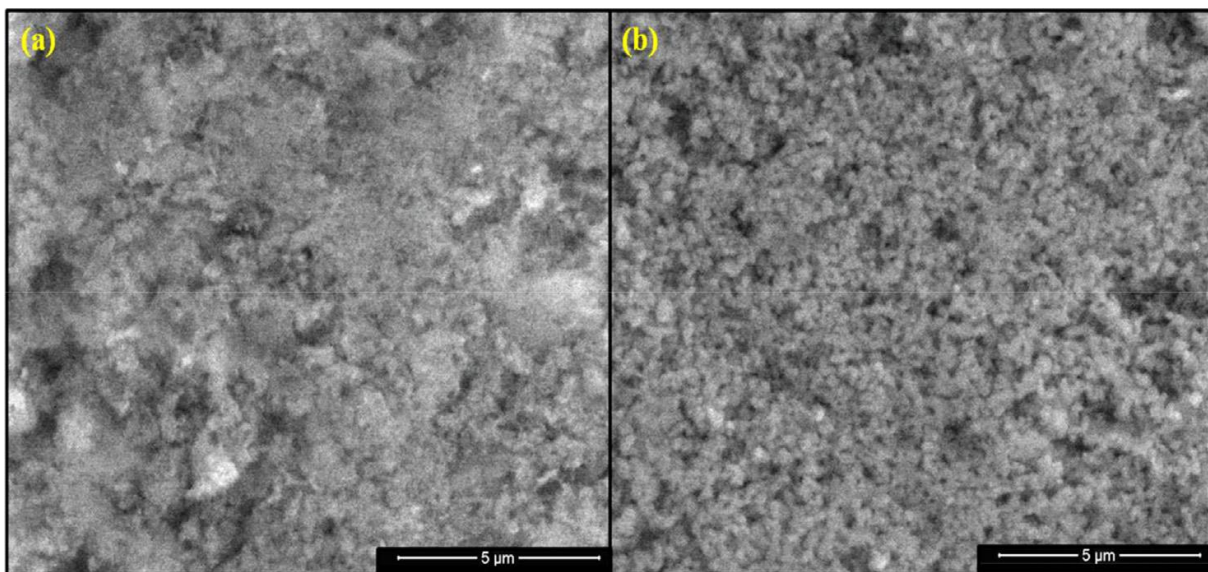


Figure III.7. Micrographes MEB des nanopoudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1 mol. %), (a) non recuite, (b) calcinée à $1200^{\circ}C$ [4].

III.3.1.2. Spectroscopie de photoluminescence

La détermination de la longueur d'onde d'excitation nécessaire pour avoir une meilleure réponse optique de l'ion dopant (selon l'application) est une étape primordiale ; cette étape est basée sur l'enregistrement du spectre d'excitation de l'échantillon.

La figure III.7. montre les spectres d'excitation (PLE) des nanopoudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1 mol. %) sans et avec un traitement thermique enregistrés à la température ambiante pour une longueur d'onde d'émission à 606nm ($\lambda_{em}=606nm$).

Les spectres d'excitation obtenus présentent plusieurs pics d'excitation localisés à : 336, 346, 363, 379, 407, 424, 450, 464, 477, 492, 505 et 531 nm, qui sont attribués aux transitions intra

configurationnelles du Sm^{3+} . Le tableau III.1 regroupe les différentes transitions du Sm^{3+} dans la matrice Y_2O_3 pour $\lambda_{\text{em}}=606\text{nm}$ observées par R.S. Yadav et al [4] et autres auteurs [9-10].

Tableau III.1. Pics d'absorption des nanopoudres $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$ (1 mol. %).

Position du pic (nm)	Transition
336	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{7/2}$
346	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{7/2}$
363	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{17/2}$
479	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{11/2}$
407	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$
424	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ({}^6\text{P}, {}^4\text{P})_{7/2}$
450	${}^4\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$
464	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$
477	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$
492	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$
505	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$
531	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$

L'intensité des pics d'absorption du Sm^{3+} dans la poudre Y_2O_3 subit à un traitement thermique est plus intense que dans la poudre Y_2O_3 non recuite cela est due l'amélioration de cristallinité. L'ion du Sm^{3+} présente une absorption maximale à 407nm dans les deux échantillons contrairement aux autres pics d'absorption qui sont pratiquement faibles, Cette longueur d'onde a été utilisée par la plupart des travailleurs pour exciter et explorer les spectres de photoluminescence du Sm^{3+} dans les différentes matrices hôtes. Les spectres d'émission des nanopoudres $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$ (1 mol. %) seront présentées dans la prochaine section.

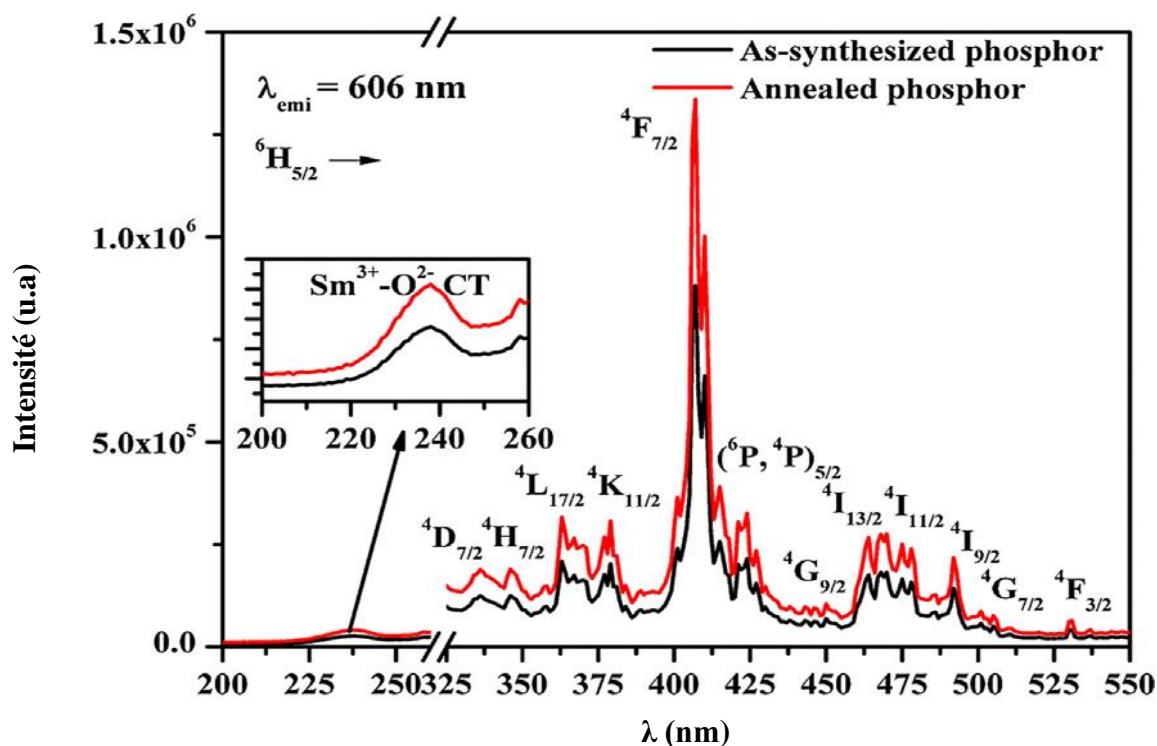


Figure III.8. Spectres d'excitation des nanopoudres $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$ (1 mol. %) recuite et non recuite [4].

III.3.2. Effet de la concentration

La concentration des dopants introduite dans la matrice hôte affecte fortement ses propriétés de luminescence. En effet, la détermination de la concentration optimale du dopant qui donne une meilleure luminescence en termes de l'intensité est une étape intéressante et inéluctable dans la synthèse et la caractérisation des matériaux luminescents dopés aux ions terres rares.

La figure III.9, obtenue par R.S. Yadav et al [4], présente le spectre d'émission de la nanopoudre $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$ (1 mol. %) non recuite, et les spectres d'émission des nanopoudres Y_2O_3 dopées à différentes concentrations en ions Sm^{3+} (0.5, 1, 1.5 mol. %) calcinées à 1200°C sous excitation sélective au niveau $^4\text{F}_{7/2}$ ($\lambda_{\text{ex}}=407\text{nm}$).

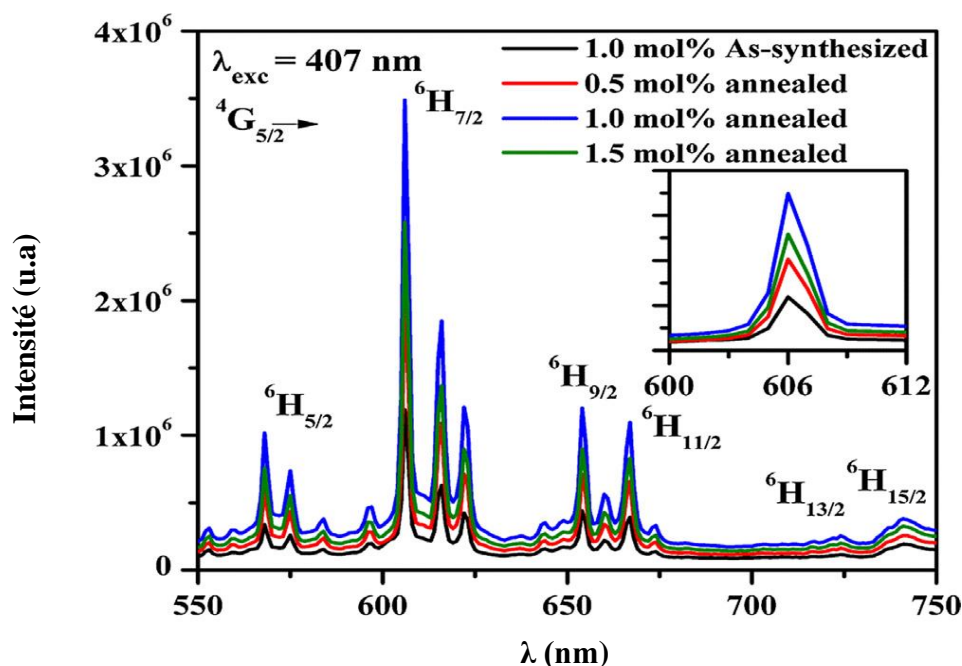


Figure III.9. Spectres d'émission des nanopoudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ [4].

R.S. Yadav et al ont constaté que les électrons excités au niveau $^4F_{7/2}$ peuplés le niveau $^4G_{5/2}$ par la relaxation non radiative (NR), ces électrons provoquent plusieurs branches d'émission. Les différentes bandes d'émission observées sur les spectres sont attribuées aux transitions : $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (voir la figure III.9). L'intensité des bandes d'émission correspond à la nanopoudre $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1 mol. %) non recuite est plus intense que celle correspond à la nanopoudre $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1 mol. %) calcinée à $1200^\circ C$, cela est due à l'amélioration de la cristallinité et l'élimination des défauts sous le traitement thermique. Les spectres d'émission des nanopoudres dominent par une émission "reddish orange" à 606 nm due à la transition $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$.

L'échantillon $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (avec un recuit) conduisant à la meilleure luminescence en termes d'intensité sous excitation 407nm correspond à une concentration en ions Sm^{3+} de 1 (mol. %). Au-delà de cette concentration, le phénomène d'auto-extinction par concentration a lieu et l'on assiste à une diminution de la luminescence produite par les échantillons, ce phénomène est dit quenching par concentration. En effet, dans le cas où les ions Sm^{3+} sont en concentration importante, la distance entre ces ions au sein de la matrice Y_2O_3 est devenue plus courte, ce qui conduit à une interaction entre eux, ainsi un retour non radiatif se provoque. Ce phénomène de quenching a été observé par plusieurs auteurs pour les différents ions terres rares dans les différentes matrices hôtes [11-12].

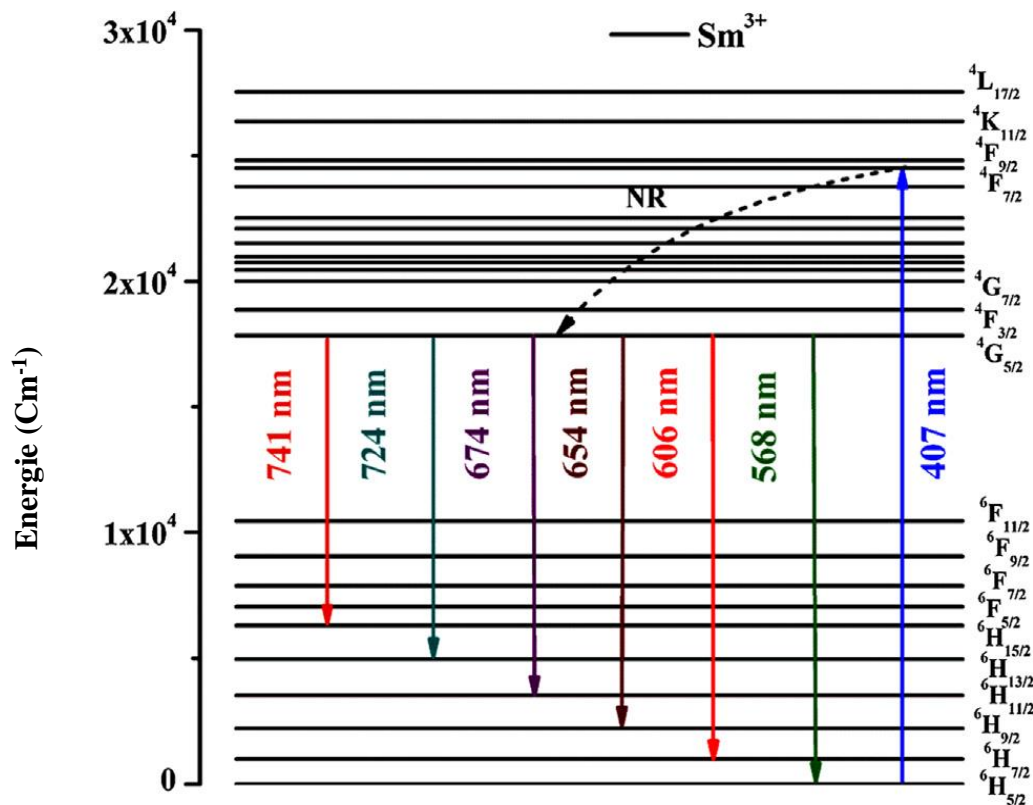


Figure III.10. Diagramme énergétique du Sm^{3+} avec différentes transitions sous excitation à 704nm [4].

III.3.3. Effet de la longueur d'onde d'excitation

Après avoir présenté l'effet de recuit et l'effet de la concentration du Sm^{3+} sur la luminescence des nanopoudres Y_2O_3 , nous allons présenter maintenant l'effet de la longueur d'onde d'excitation sur le spectre d'émission des nanopoudres $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$.

La nanopoudre $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$ (1 mol. %) recuite à 1200°C a été excitée par différentes longueurs d'onde ($\lambda_{ex} = 363, 407, 424, 464$ nm), les spectres d'émission obtenus sont présentés sur la figure.III.11.

D'après les résultats obtenus par R.S. Yadav et al [4], le spectre d'émission de la poudre $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$ (1 mol. %) excitée par une longueur d'onde à 407nm présente une meilleure luminescence en termes de l'intensité par rapport aux autres longueurs d'onde d'excitation, cela signifie que les ions Sm^{3+} présentent une grande section efficace d'absorption pour $\lambda_{ex} = 407\text{nm}$, ce résultat a été observé lors l'étude des spectres d'excitation des nanopoudres.

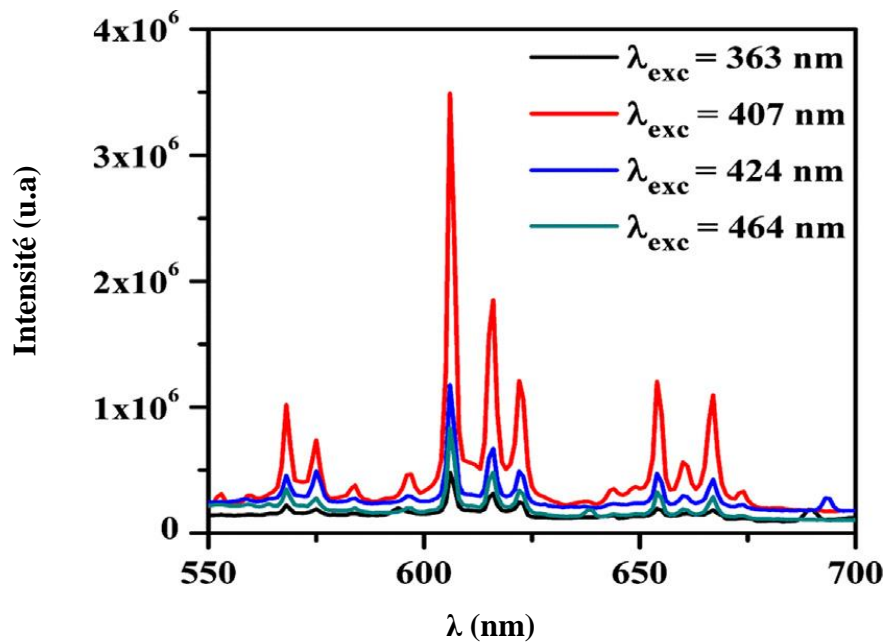


Figure III.11. Spectres d'émission de la nanopoudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1 mol. %) recuite obtenus sous excitation à différentes longueurs d'onde [4].

Références bibliographiques

-
- [1] T.Saravanan J. *Nanosci, Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of Y₂O₃ Nanoparticles Prepared by Co-Precipitation Method*, *J. Nanosci. Nanotechnol.*15, 4353–4357, 2015.
- [2] N. Krishna Chandar, R. Jayavel, *Synthesis and photoluminescence properties of HMT passivated Dy₂O₃ nanoparticles*, *Physica E* 44, 1315 (2012).
- [3] C.A. Kodaira et al *Optical investigation of Y₂O₃:Sm³⁺ nanophosphor prepared by combustion and Pechini methods*, *Journal of Luminescence* 127 (2007) 616–622.
- [4] R.S. Yadav, S.B. Rai, *Effect of annealing and excitation wavelength on the downconversion photoluminescence of Sm³⁺ doped Y₂O₃ nano-crystalline phosphor*, *Optics and Laser Technology* 111 (2019) 169–175.
- [5] R.S. Yadav, S.B. Rai, *Effect of concentration and wavelength on frequency downshifting photoluminescence from a Tb³⁺ doped yttrianano-phosphor: a photochromic phosphor*, *J. Phys. Chem. Solids* 114 (2018) 179–186.
- [6] B. Kahouadjia,*, L. Guerbousb, Dragana J. Jovanovićc, Miroslav D. Dramićaninc, M. Samaha, L. Lamiria, L. Benchallala, Milena MarinovićCincovićc, *Annealing effect on the photoluminescence properties of Ce³⁺ doped YPO₄ Nanophosphors*, *Optical Materials* 91 (2019) 35–41.
- [7] R.S. Yadav, R.K. Verma, A. Bahadur, S.B. Rai, *Structural characterizations and intense greenupconversion emission in Yb³⁺, Pr³⁺ co-doped Y₂O₃ nano-phosphor*, *Spectrochim. Acta Part A* 137 (2015) 357–362.
- [8] C.A. Kodaira, R. Stefani, A.S. Maia, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, *Optical investigation of Y₂O₃:Sm³⁺ nanophosphor prepared by combustion and Pechini methods*, *J. Lumin.* 127 (2007) 616–622.
- [9] Y.C. Li, Y.H. Chang, Y.F. Lin, Y.S. Chang, Y.J. Lin, *Synthesis and luminescent properties of Ln³⁺ (Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺)-doped lanthanum aluminum germinate LaAlGe₂O₇ phosphors*, *J. Alloys Compds.* 439 (2007) 367–375.
- [10] R.S. Yadav, R.V. Yadav, A. Bahadur, T.P. Yadav, S.B. Rai, *Role of Li⁺ on white light emission from Sm³⁺ and Tb³⁺ co-doped Y₂O₃ nano-phosphor*, *Mater. Res. Exp.* 3 (036201) (2016) 1–13.

- [11] .Lamiri. L, Guerbous L, Madani .S, Boukerikaa A, Ouhenia A, *Structural, morphological and steady state photoluminescence spectroscopy studies of red Eu³⁺-doped Y₂O₃ nanophosphors prepared by the sol-gel method, Luminescence 2015.*
- [12] B. Kahouadji , L. Guerbous , A. Boukerika , Slobodan D. Dolic , Dragana J. Jovanovic, Miroslav D. Dramicanin, *Intra- and inter-configurational luminescence spectroscopy of Pr³⁺ -doped YPO₄ nanophosphors, Current Applied Physics 18 (2018) 437-446.*

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire est une étude bibliographique des résultats expérimentaux publiés dans la littérature relatifs à la caractérisation structurale, morphologique et de photoluminescence des nanopoudres Y_2O_3 non dopées et dopées par les ions du Sm^{3+} .

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude de l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales et de photoluminescence des nanopoudres Y_2O_3 non dopées.

L'analyse DRX des nanopoudres Y_2O_3 non dopées élaborées par la voie Co-précipitation montre que la poudre Y_2O_3 non recuite présente une structure amorphe, par contre la poudre calcinée à $500^\circ C$ présente une phase cubique-C pure d' Y_2O_3 . Les thermogrammes ATG et DTA montrent que la température de cristallisation d' Y_2O_3 commence à partir de $500^\circ C$. Les spectres UV-vis de ces poudres montrent une bande d'absorption large et intense dans la région UV centrée à 275 nm, leurs spectres d'émission sous excitation à 350nm présentent une bande d'émission large intense centrée à 430 nm correspond à une émission violet/bleu, cette bande est plus intense dans le cas de la nanopoudre Y_2O_3 non dopée calcinée cela est due à sa bonne qualité de cristallinité.

La deuxième partie ce travail est réservée à l'étude de l'effet de quelques paramètres sur les propriétés structurales et de photoluminescence des nanopoudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ élaborées par la méthode de combustion, à savoir : la température de recuit, la concentration du dopant, longueur d'onde d'excitation.

Lors de l'étude des propriétés structurales et morphologiques des nanopoudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1 mol. %) non calcinée et calcinée à $T=1200^\circ C$ par l'analyse DRX nous avons constaté que la poudre recuite à $1200^\circ C$ montre une bonne cristallinité par rapport à celle non calcinée, même par rapport à celle de la poudre Y_2O_3 non dopée calcinée à $500^\circ C$ étudiée dans la première partie, et la taille des cristallites augmente avec la température de recuit. L'analyse MEB montre que le poudre $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1 mol. %) non calcinée est formée d'agrégats de tailles et de formes très hétérogènes caractérisé par particules du grandes taille, par contre la poudre recuite à $1200^\circ C$ présente des agrégats d'une taille réduite caractérisé par particules du petites taille.

Les spectres d'émission des nanopoudres Y_2O_3 (calcinée et non calcinée) dopées par 1 mol.% Sm^{3+} présentent une absorption maximale à 407nm pour longueur d'émission à 606nm attribuée à la transition ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$. Les spectres d'émission des nanopoudres Y_2O_3 dopées à

différentes concentrations en ions Sm^{3+} (0.5, 1, 1.5 mol. %) calcinées à 1200°C sous excitation à 407nm présentent plusieurs bandes d'émission avec une émission dominante "reddish orange" à 606 nm, ces spectres montrant que la concentration optimale en ions Sm^{3+} conduisant à une bonne luminescence correspond à 1 mol.%. L'intensité des bandes d'émission correspond à la poudre $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$ (1 mol. %) non recuite est plus intense que à celle correspond à la poudre $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$ (1 mol. %) calcinée à 1200°C .

Les spectres d'émission de lananopoudre $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$ (1 mol. %) recuite à 1200°C excitée par différentes longueurs d'onde ($\lambda_{ex}=363, 407, 424, 464$ nm), montrent que l'ion Sm^{3+} présente une grande section efficace d'absorption pour une longueur d'onde à 407nm.

D'après ces résultats bibliographiques présentés au cours de cette étude on peut dire que :

- La matrice Y_2O_3 dopée par Sm^{3+} présente des propriétés de photoluminescence plus importante que la matrice Y_2O_3 non dopée.
- La calcination des nanopoudres $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$ est une étape primordiale dans la synthèse de ces nanopoudres car elle présente un effet très remarquable sur la croissance cristalline du nanomatériau.
- La concentration du dopant dans la matrice hôte affecte la luminescence du nanomatériau et provoque un phénomène dit "quenching" lorsque on dépasse certaine concentration "concentration optimale.
- Les spectres d'émission des nanopoudres $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$ sont fortement liés à longueur d'onde d'excitation. L'ion Sm^{3+} présente une grande section efficace d'absorption dans la matrice Y_2O_3 pour une longueur d'onde d'excitation à 407nm.

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

- ✓ Synthèse par le procédé sol gel, caractérisation structurale et de photoluminescence des nanopoudres $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$
- ✓ Elaboration de la matrice étudiée sous forme des couches minces en utilisant le procédé sol gel.

Résumé

Récemment, les nanomatériaux luminophores inorganiques à base des sesquioxydes des lanthanides LnO₃ dopés aux ions des terres rares trivalents (Ln³⁺ ou TR³⁺) ont reçus une grande attention de la part de la communauté scientifique. Dans ce travail nous avons présenté quelques résultats bibliographiques relatifs à la synthèse et la caractérisation structurale et de photoluminescence des nanopoudres Y₂O₃ non dopées et dopées aux ions du Samarium (Sm³⁺). L'effet de la température de recuit, de concentration du dopant, et de longueur d'onde d'excitation sur les propriétés structurales et de photoluminescence des nanopoudres a été présenté.

Mots-clés : Y₂O₃, Nanopoudres, Ions terres rares, Sm³⁺, Photoluminescence.

Abstract

Recently, inorganic phosphor nanomaterials based on the lanthanide sesquioxides Ln₂O₃ doped with trivalent rare earth ions (Ln³⁺ or TR³⁺) have received great attention from the scientific community. In this work, we presented some bibliographic results relating to the synthesis and the structural and photoluminescence characterization of undoped and Samarium ions (Sm³⁺) doped Y₂O₃ nanopowders. The effect of annealing temperature, dopant concentration, and excitation wavelength on the structural and photoluminescence properties of nanopowders was presented.

Keywords: Y₂O₃, Nanopowders, Rare earth ions, Sm³⁺, Photoluminescence.