

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A.MIRA-BEJAIA

Faculté des sciences exactes

Département physique



جامعة بجاية  
Tasdawit n Bgayet  
Université de Béjaïa

# Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière : physique

Option : physique des matériaux

Thème

**Caractérisation structurale et de photoluminescence des nanopoudres  $YPO_4$  synthétisées par la voie sol-gel dopées aux ions  $Pr^{3+}$**

Présenté par : **Mr Mebarki lamine**

Mémoire Soutenu le : 29 /09/2021 devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr Souici Abdelhafid	professeur	Univ.de Bejaïa	Président
Mr Ouhenia salim	professeur	Univ.de Bejaïa	Examineur
Mr Kahouadji badis	MCB	Univ.de Bejaïa	Encadrent
Mr Lamiri lyes	MCB	Univ.de Bejaïa	Co-encadrent

Année Universitaire : 2020/2021

# *Remerciements*

*Mes remerciements vont tout premièrement à dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné pour terminer ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes profondes reconnaissance à tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin à finaliser ce modeste travail en particulier ; mon promoteur Monsieur*

*KAHOUADJI B et mon Co-promoteur Monsieur Lamiri L*

*Qui m'ont encouragé et dirigé durant la réalisation de ce mémoire.*

*Je tiens également à remercier la commission de jury d'avoir accepté d'examiner et de juger ce modeste travail.*

*Enfin, mes remerciements chaleureuses aux enseignants du département de physique qui ont déployé leurs efforts pour assurer une formation Aussi complète.*

# *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 et ma chère sœur*

*A mes oncles*

*Mon ami radwan*

*Je n'oublie pas mes collègues de la promotion avec qui j'ai partagé de bons moments : adrar faycal, bara anis, benkhanouche zoubir, tahrat youva,*

*Moussouni youcef. AIT MEBROUK Lamine.*

*A mes amis (es) et toutes les personnes qui me connaissent et dont je n'ai pas cité leurs noms.*

## Liste des figures

### *Chapitre I : Généralités et revue bibliographique*

<b>Figure I.1</b> Mine d'Ytterby ( Près de Stockholm).(a)-Yttrium, (b)- Johan Gadolin. ....	3
<b>Figure I.2</b> Présentation des éléments de terres rares dans le tableau périodique. ....	4
<b>Figure I.3</b> Dépendance radiale de la densité de probabilité de présence des électrons externes de l'ion $\text{Eu}^{2+}$ .....	6
<b>Figure I.4</b> Eclatement des niveaux de la configuration $4f^n$ sous l'effet de différentes interactions .....	8
<b>Figure I.5</b> Diagramme énergétique de l'ion $\text{Pr}^{3+}$ dans la matrice $\text{YPO}_4$ .....	9
<b>Figure I.6</b> Mécanisme de la photoluminescence.....	10
<b>Figure I.7</b> Principe d'utilisation d'un matériau scintillateur.....	11
<b>Figure I.8</b> Principe de fonctionnement de la gamma-caméra.....	13
<b>Figure I.9</b> Système de la tomographie X.....	13
<b>Figure I.10</b> Principe de l'exploration géophysique .....	14
<b>Figure I.11</b> (a)Minéral Monazite ( $\text{CePO}_4$ ),(b) Minéral Xenotime ( $\text{YPO}_4$ ).....	15
<b>Figure I. 12</b> (a) Structure de la Monazite, (b) Polyèdre de coordination de l'ion terre rare dans la structure monazite .....	16
<b>Figure I.13</b> Structure de la Monazite.....	16
<b>Figure I.14</b> (a) : Structure cristalline de $\text{YPO}_4$ (tétraogonal), (b) : Les représentations polyédriques de $\text{PO}_4$ (tétraèdre) et $\text{YO}_8$ (dodécaèdre).....	17

### *Chapitre II : Synthèse des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ et techniques expérimentales*

<b>Figure II.1</b> Différentes étapes du protocole de synthèse par la voie solide des poudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ ....	20
<b>Figure II.2</b> Différentes étapes du protocole de synthèse des poudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ par la méthode hydrothermale.....	21
<b>Figure II.3</b> Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel.....	23
<b>Figure II.4</b> Séchage du gel polymérique sous différentes conditions.....	24
<b>Figure II.5</b> Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse.....	26
<b>Figure II.6</b> Photographie des précurseurs utilisée dans la synthèse par voie sol-gel .....	29
<b>Figure II.7</b> Photographie des précurseurs utilisée dans la synthèse par voie sol-gel .....	29
<b>Figure II.8</b> Différentes étapes de synthèse des poudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ par le procédé sol gel.....	31

<b>Figure II.9</b> Photographie des poudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (1% .at) préparées au laboratoire physique de la matière condensée (université de Bejaia) (a) Sans recuit (b) Après un traitement thermique à $T=900^\circ\text{C}$ pendant 4h. ....	32
<b>Figure II.10</b> Diffractomètre de rayons X de type Rigaku Mini flex-II diffractometer.....	33
<b>Figure II.11</b> Exemple d'un traitement du spectre DRX d'une poudre du $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ .....	34
<b>Figure II.12</b> Appareil d'analyse thermique (TGA-DTA) de type SETARYS SETSYS Evolution 1750 .....	36
<b>Figure II.13</b> Photographie du spectromètre infrarouge de type Prekin Elmer « spectrum two ».....	37
<b>Figure II.14</b> Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) de la matrice $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ .....	38
<b>Figure II.15</b> Photographie des spectromètres de photoluminescence.....	38

### *Chapitre III : Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$*

<b>Figure III.1</b> Diffractogrammes des rayons x des échantillons témoins.....	40
<b>Figure III.2</b> Spectres d'excitation et d'émission de la poudre $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (1%.at).....	42
<b>Figure III.3</b> Diffractogrammes x des nano-poudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (x at%) calcinées à $900^\circ\text{C}$ pendant 4h .....	43
<b>Figure III.4</b> Spectres d'excitation de la fluorescence des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (x at%) pour une $\lambda_{em} = 260 \text{ nm}$ .....	45
<b>Figure III.5</b> Spectres d'émission de la fluorescence des poudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (x at%) sous excitation à 230 nm et un schéma explicatif des transitions observées .....	46
<b>Figure III.6</b> Spectres d'émission de la fluorescence $^1\text{D}_2\text{-}^3\text{H}_4$ des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (x % . at) sous à 230 nm.....	47
<b>Figure III.7</b> Représentation schématique de phénomène PCE.....	48
<b>Figure III.8</b> Spectres d'excitation des poudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (x at%) sous émission à 588 nm.....	49
<b>Figure III.9</b> Spectres d'émission des poudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (x at%) sous excitation à 449 nm et un schéma explicatif des transitions intraconfigurationnelles.....	50
<b>Figure III.10</b> Variation de l'intensité de la fluorescence $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ en fonction du taux de dopage en ions $\text{Pr}^{3+}$ dans les nanopoudres $\text{YPO}_4$ sous excitations Vis.....	51
<b>Figure III.11</b> Thermogrammes ATG et DTG d'un xerogel $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0.1 % . at).....	52
<b>Figure III.12</b> Diffractogrammes x des poudres $\text{YPO}_4$ calcinées à différentes températures .....	56

<b>Figure III.13</b> Evolution de la taille moyenne des cristallites et du volume de la maille en fonction de la température du traitement thermique.....	58
<b>Figure III.14</b> Spectres FTIR des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ (0.1% .at) recuite à différentes température .....	59
<b>Figure III.15</b> Spectres d'excitation des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ (0.1 % .at) calcinées à différentes températures sous émission UV .....	61
<b>Figure III.16</b> Spectres d'émission des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ (0.1 % .at) calcinées à différentes températures sous excitation UV.....	62
<b>Figure III.17</b> Spectres d'excitation des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ (0.1 % .at) calcinées à différentes températures sous émission Vis.....	63
<b>Figure III.18</b> Spectres d'émission des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ (0.1 % .at) calcinées à différentes températures sous excitation Vis.....	64

## Liste des tableaux

### *Chapitre I : Généralités et revue bibliographique*

<b>Tableau I.1</b> Configuration électronique des lanthanides et leurs ions trivalents.....	5
<b>Tableau I.2</b> Termes et multiples spectroscopiques de l'ion $\text{Pr}^{3+}$ .....	9
<b>Tableau I.3</b> Paramètres optiques et cristallographiques de la matrice $\text{YPO}_4$ .....	18

### *Chapitre II : Synthèse des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ et techniques expérimentales*

<b>Tableau II.1</b> Produits chimiques utilisés pour la synthèse des poudres $\text{YPO}_4$ .....	28
<b>Tableau II.2</b> Poudres $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ élaborée avec différents paramètres de synthèse.....	32

### *Chapitre III : Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$*

<b>Tableau III.1</b> Paramètres cristallographiques des échantillons témoins .....	40
<b>Tableau III.2</b> Paramètres cristallographiques des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ (x % .at) .....	44
<b>Tableau III.3</b> Evolution des paramètres cristallographiques et de la microstructure en fonction de la température de recuit.....	57

# Table des matières

*Remerciements*

*Dédicaces*

*Liste des figures*

*Liste des tableaux*

*Introduction générale.....1*

*Références bibliographiques*

## *Chapitre I : Généralités et revue bibliographique*

I.1. Introduction -----	3
I.2. Présentation des terres rares -----	3
I.2.1 Bref historique -----	3
I.2.2 Définition -----	4
I.2.3 Spécificité des terres rares -----	5
I.2.4. Niveaux d'énergie des ions terres rares -----	7
I.2.5. Ion actif $Pt^{3+}$ -----	8
I.3 La luminescence -----	10
I.4 Matériaux luminescents -----	11
I.5. Applications des matériaux scintillateurs -----	12
I.5.1. L'imagerie médicale -----	12
I.5.2. Exploration géophysique -----	13
I.6. Orthophosphates des terres rares ( $LnPO_4$ ) -----	14
I.6.1 Aspects géologiques -----	14
I.6.2. Aspects structuraux -----	15
I.6.2.1 La structure Manazite -----	15
I.6.2.2 La structure Xenotime -----	16
I.7. Propriétés de la matrice $YPO_4$ -----	18

Références bibliographiques

## ***Chapitre II : Synthèse des nanopoudres $YPO_4:Pr^{3+}$ et techniques expérimentales***

II.1. Introduction	19
II.2. Méthodes de synthèse des orthophosphates d'yttrium	19
II.2.1. La réaction à l'état solide "Voie sèche"	19
II.2.2. La chimie douce "Voie sèche"	21
II.2.2.1 La méthode hydrothermale	21
II.2.2.2 La Méthode sol-gel	22
a.Principe de la méthode	22
b.Mécanismes réactionnels	24
c.Paramètres influents sur la cinétique des réactions	26
d.Avantages de la méthode sol gel	27
II.3 Synthèse des poudres $YPO_4 :Pr^{3+}$	28
II.3.1 Précurseurs et matériels utilisés pour la synthèse	28
II.3.2 Protocole de synthèse	30
II.4. Techniques expérimentales de Caractérisation	32
II.4.1. Caractérisation Structurale	33
II.4.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	33
II.4.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	35
II.4.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	36
II.4.2. Caractérisation de photoluminescence	37

Références bibliographiques

## ***Chapitre III : Caractérisation structurale et spectroscopie de photoluminescence des nanopoudres $YPO_4 :Pr^{3+}$***

III.1 Introduction	39
III.2. Validation du protocole expérimental	39
III.2.1 Caractérisation structurale	39
III.2.2 Spectroscopie de photoluminescence	41
III.3 Effet de la concentration	43
III.3.1 Analyse DRX	43
III.3.2 Spectroscopie de photoluminescence	44
III.3.2.1 Transition interconfigurationnelles $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$	44

a.Spectres d'excitation -----	44
b.Spectres d'émission -----	45
III.3.2.2 Transition intraconfigurationnelles $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$ -----	49
a.Spectre d'excitation -----	49
b.Spectre d'émission -----	50
III.4 Effet de la température de recuit-----	52
III.4.1 Caractérisation structurale-----	52
III.4.1.1 Analyse thermique ATG -----	52
III.4.1.2 Analyse DRX -----	53
III.4.1.3 Analyse infra-rouge FTIR-----	59
III.4.2 Spectroscopie de photoluminescence-----	60
III.4.2.1 Transitions interconfigurationnelles $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$ -----	60
a.Spectres d'excitation -----	60
b.Spectres d'émission -----	61
III.4.2.2 Transitions intraconfigurationnelles $4f^2 \rightarrow 4f^2$ -----	63
a.Spectre d'excitation -----	63
b.Spectre d'émission -----	63

Références bibliographiques

***Conclusion générale.....65***

***Annexe***

# **Introduction générale**

Le monde des nanomatériaux luminescents a reçu une grande attention de la part de la communauté scientifique, ceci est dû à la demande sans précédent sur les détecteurs de rayonnements ionisants (rayons X et  $\gamma$ ) suite aux exigences imposées par les techniques modernes dans les différents domaines : L'imagerie médicale nucléaire (tomographie par émission à positons ( PET), Gamma camera...), la physique des hautes énergies, l'inspection de la sécurité, les applications spatiales, l'exploration géophysique.

Un scintillateur est un matériau luminescent (intrinsèque ou extrinsèque) capable de convertir en lumière visible ou proche du visible l'énergie reçue sous forme de radiations ionisantes de type rayons X,  $\gamma$  par exemple .La lumière émise par le scintillateur peut ensuite être détectée par un photomultiplicateur ou une photodiode et transformée en signal électrique, ce qui permet de quantifier l'énergie incidente absorbée par le scintillateur. Les technologies modernes nécessitent des caractéristiques des scintillateurs plus efficaces à ceux livrés par les traditionnels, notamment en termes d'efficacité quantique, de réponse temporelle, de stabilité mécanique et chimique et de résistance au rayonnement.

Au cours des deux dernières décennies, une forte activité de recherche a donné lieu à la formulation de nouveaux scintillateurs à base d'hôtes d'oxyde complexes dopées aux ions  $Ce^{3+}$  et  $Pr^{3+}$ . Ces matériaux présentent des émissions dipolaires électriques 5d-4f efficaces et relativement rapides (20-70 ns) dans une large gamme spectrale (350-600 nm) [1-2].

La découverte du premier scintillateur ultra-rapide à base de phosphate  $CeP_5O_{14}$  [13], dont l'émission 5d $\rightarrow$ 4f de l'ion  $Ce^{3+}$  se situe dans UV avec une durée de vie de l'ordre 12ns, a ouvert la voie à l'étude des phosphates des terres rares dans le cadre des recherches sur les matériaux scintillateurs denses et rapides émettant dans VUV pour la détection de rayons  $\gamma$  ou de particules de hautes énergies [3-4]. Dans ces dernières années, un intérêt particulier a été porté sur un groupe très spécifique des matériaux scintillateurs à base des phosphates qui sont les scintillateurs à base des orthophosphates de lanthanides  $LnPO_4$  ( $Ln$ =Lanthanide) dopés aux ions terres rares  $TR^{3+}$ , ce type de matériaux présente des propriétés physiques et chimiques excellentes ce qui les rend des bons candidats pour le développement des nouveaux matériaux scintillateurs efficaces [5-6].

Actuellement, de nombreuses études ont été focalisées sur le développement des méthodologies de la synthèse des luminophores nanocristallins [7-8] 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

crystalline, la taille des particules et la pureté des matériaux luminescents. Différentes méthodes de synthèse ont été utilisées pour synthétiser les orthophosphates de lanthanides : la réaction à l'état solide [9], sol gel [10-11], précipitation [12-13], hydrothermale [14-15].

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à l'étude des propriétés structurales et de photoluminescence des nano-poudres des orthophosphates d'Yttrium ( $\text{YPO}_4$ ) dopée aux ions du praséodyme ( $\text{Pr}^{3+}$ ) synthétisées par un protocole expérimental basé sur la méthode sol-gel.

L'objectif principal de notre travail est l'étude de l'effet de concentration en ions  $\text{Pr}^{3+}$  et l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales et photoluminescence des nanopoudres  $\text{YPO}_4$ . Dans le cadre de cette étude diverses techniques de caractérisation structurales et de photoluminescence ont été utilisées : XRD, TGA-DTA, FT-IR, Spectroscopie de photoluminescence PL.

La présentation de ce travail est organisée en trois parties.

Le premier chapitre est consacré description des éléments terres rares, ainsi à la présentation des matériaux luminescents d'une manière générale et en concentrant particulièrement sur les matériaux scintillateurs dopés aux ions terres rares. La suite de cette partie est relative à la description de la matrice  $\text{YPO}_4$  en se basant sur leurs propriétés physiques et cristallographiques.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des différentes méthodes de synthèses des nano-poudres  $\text{YPO}_4$ , en mettant l'accent sur la méthode de sol gel où nous avons donné un bref rappel sur la chimie du procédé sol-gel, le protocole d'élaboration des nano-poudres  $\text{YPO}_4$ . Ce chapitre s'intéresse également à la présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation et l'analyse de l'ensemble des résultats obtenus après la caractérisation des nano poudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ .

Enfin, le travail se termine par une conclusion générale et perspective.

**Rréférences bibliographiques**

- [1] J.M. Ogiegło, and al, Luminescence and Energy Transfer in Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Scintillators Co-Doped with Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>, Journal of Physical Chemistry A, 116(2012) 8464- 8474.
- [2] C.W.E.V. Eijk, Inorganic scintillators in medical imaging, Physics in Medicine and Biology, 47(2002)85.
- [3] W.W. Moses, M.J.Weber, S.E. Derenzo, D.Perry, P.Berdahl .Schwarz,U.Sasum ,L.A. Boatner, Proceedings of the International Conference on inorganic scintillation and their applications(1997)358.
- [4] J. Becker, J. Y. Gesland, N. Yu , Kirikova , J. C. Krupa,V. N. Makhov, Mrunne,M. Quereffelec,T. V Uvarova, G. Zimmerer, J. Alloys Comp,275-277,1998,205.
- [5] C.L. Melcher, Perspectives on the future development of new scintillators, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A537 (2005) 6–14.
- [6] 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.
- [7] P.P. Fedorov, Nanofluorides, Journal of Fluorine Chemistry, 132 2011) 1012-1039.
- [8] N.Clavier Podor, R. Dacheux, Crystal chemistry of the monazite structure, Journal of the European ceramic Society, 31 (2011) 941-976.
- [9] A. Yoshikawa, and al., Energy Transfer to Pr<sup>3+</sup>Ions in Pr: Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LuAG) Single Crystals, IEEE Transactions on Nuclear Science, 55(2008) 1372-1375.
- [10] Mikail,Solid state reactions of alkali chlorides with acid tantalum phosphate, acid zirconium phosphate and vanadium oxyphosphate, Solid state ionics,162-163(2003)197-202.
- [11] K.Rajesh, P.Mukundan, High-surface area Nano crystalline cerium phosphate through aqueous sol-gel route, Chem.Mater. 16(2004)2700-2705.
- [12] J.M Nedelec, C. Mansuy,R. Mahiou, J.Mol.Struct.,165(2003) 651-653.
- [13] K. Riwotzki, H. Meyssamy, Handbook on the physics and chemistry of rare earths: Optical spectroscopy, Chem., Int.Ed.Engl, 40(2001)573.

[14] K. Riwotzki, H. Meysamy, Liquid-phase synthesis of doped nanoparticles: colloids of luminescing  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{CePO}_4:\text{Tb}^{3+}$  particles with a narrow particle size distribution, *J.Phys.Chem.B*, 104 (200) 2824-2828.

[15] Y.P.Fang, A.W.Xu, synthesis and characterization of single-crystal lanthanide orthophosphate nanowires, *J.Am.Chem.Soc.* 125(2003) 16025-16034.

***Chapitre I : Généralités***  
***et revue bibliographique***

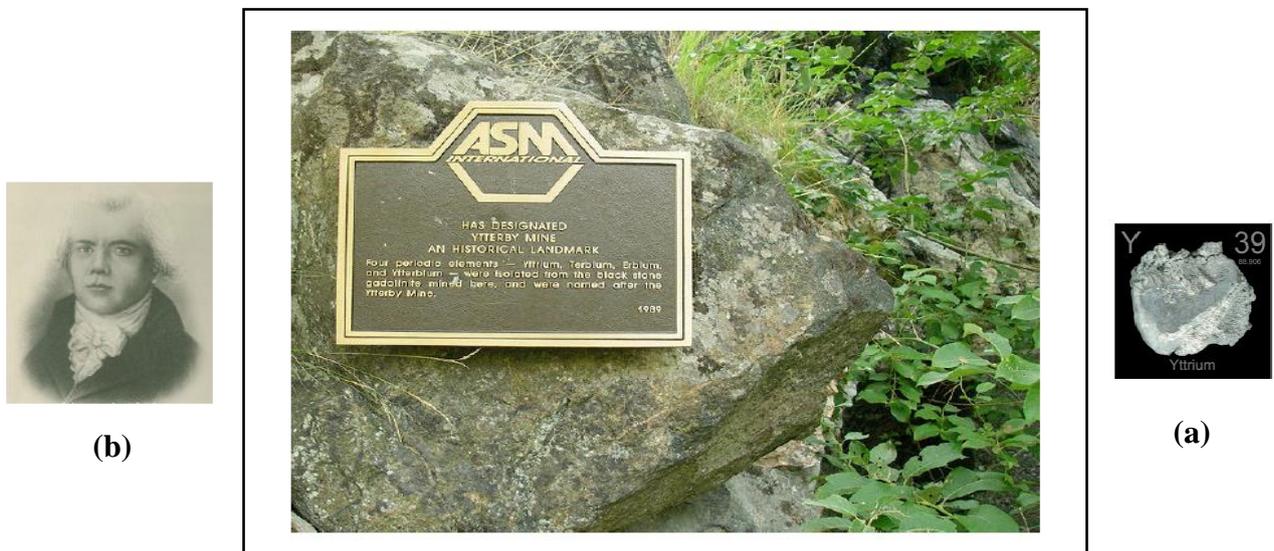
## I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les éléments des terres rares en donnant leurs propriétés spécifiques, ensuite nous présenterons de façon générale les matériaux luminescents en nous attachant plus particulièrement aux matériaux scintillateurs dopés aux ions terres rares. Les différentes applications seront présentées et la matrice retenue dans le cadre de notre étude sera décrite notamment d'un point de vue structural.

## I.2. Présentation des terres rares

### I.2.1 Bref historique

Les terres rares ont été découvertes pour la première fois en 1794 dans la gadolinite d'Ytterby près de Stockholm par *Johan Gadolin* (1760-1852) [1]. 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» [2]. 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 !» [3]. L'histoire de la découverte du néodyme est un exemple de ces difficultés.



**Figure I.1.** Mine d'Ytterby ( Près de Stockholm).(a)-Yttrium, (b)- Johan **Gadolin** [2].

I.2.2 Définition

Les « **Terres Rares TR** » ou en anglais “**Rare Earth RE**”, comme leur nom l’indique, sont formées de deux mots dont « terres » le terme qui désigne des oxydes réfractaires au feu, et « rares » car les chimistes ont qu’elles se présentent en petites quantités dans le monde.

Les éléments de terres rares (RE ou TR) regroupent de 17 éléments chimiques (métalliques) présents dans le tableau périodique, figure I.2. Ce groupe est formé des 15 lanthanides 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 [4,5].

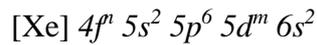
**Tableau périodique**

1 H hydrogen (1.007, 1.008)																	18 He helium 4.003																														
3 Li lithium (6.939, 6.941)	4 Be beryllium 9.012											5 B boron (10.81, 10.83)	6 C carbon (12.010, 12.012)	7 N nitrogen (14.006, 14.01)	8 O oxygen (15.999, 16.00)	9 F fluorine 18.99	10 Ne neon 20.18																														
11 Na sodium 22.99	12 Mg magnesium 24.31											13 Al aluminium 26.98	14 Si silicon (28.08, 28.09)	15 P phosphorus 30.97	16 S sulfur (32.06, 32.08)	17 Cl chlorine (35.44, 35.46)	18 Ar argon 39.95																														
19 K potassium 39.10	20 Ca calcium 40.08	21 Sc scandium 44.96	22 Ti titanium 47.87	23 V vanadium 50.94	24 Cr chromium 52.00	25 Mn manganese 54.94	26 Fe iron 55.85	27 Co cobalt 58.93	28 Ni nickel 58.69	29 Cu copper 63.55	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.72	32 Ge germanium 72.63	33 As arsenic 74.92	34 Se selenium 78.96(2)	35 Br bromine 79.90	36 Kr krypton 83.80																														
37 Rb rubidium 85.47	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.91	40 Zr zirconium 91.22	41 Nb niobium 92.91	42 Mo molybdenum 95.94(2)	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.1	45 Rh rhodium 102.9	46 Pd palladium 106.4	47 Ag silver 107.9	48 Cd cadmium 112.4	49 In indium 114.8	50 Sn tin 118.7	51 Sb antimony 121.8	52 Te tellurium 127.6	53 I iodine 126.9	54 Xe xenon 131.3																														
55 Cs caesium 132.9	56 Ba barium 137.3	lanthanoids 57-71	72 Hf hafnium 178.5	73 Ta tantalum 180.9	74 W tungsten 183.8	75 Re rhenium 186.2	76 Os osmium 190.2	77 Ir iridium 192.2	78 Pt platinum 195.1	79 Au gold 197.0	80 Hg mercury 200.6	81 Tl thallium 204.4, 204.4	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 209.0	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon																														
87 Fr francium	88 Ra radium	actinoids 89-103	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	114 Fl flerovium		116 Lv livermorium																																	
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>57 La lanthanum 138.9</td> <td>58 Ce cerium 140.1</td> <td>59 Pr praseodymium 140.9</td> <td>60 Nd neodymium 145.0</td> <td>61 Pm promethium</td> <td>62 Sm samarium 150.4</td> <td>63 Eu europium 152.0</td> <td>64 Gd gadolinium 157.3</td> <td>65 Tb terbium 158.9</td> <td>66 Dy dysprosium 162.5</td> <td>67 Ho holmium 164.9</td> <td>68 Er erbium 167.3</td> <td>69 Tm thulium 168.9</td> <td>70 Yb ytterbium 173.1</td> <td>71 Lu lutetium 175.0</td> </tr> <tr> <td>89 Ac actinium</td> <td>90 Th thorium 232.0</td> <td>91 Pa protactinium 231.0</td> <td>92 U uranium 238.0</td> <td>93 Np neptunium</td> <td>94 Pu plutonium</td> <td>95 Am americium</td> <td>96 Cm curium</td> <td>97 Bk berkelium</td> <td>98 Cf californium</td> <td>99 Es einsteinium</td> <td>100 Fm fermium</td> <td>101 Md mendelevium</td> <td>102 No nobelium</td> <td>103 Lr lawrencium</td> </tr> </table>																		57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 145.0	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.1	71 Lu lutetium 175.0	89 Ac actinium	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium
57 La lanthanum 138.9	58 Ce cerium 140.1	59 Pr praseodymium 140.9	60 Nd neodymium 145.0	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.4	63 Eu europium 152.0	64 Gd gadolinium 157.3	65 Tb terbium 158.9	66 Dy dysprosium 162.5	67 Ho holmium 164.9	68 Er erbium 167.3	69 Tm thulium 168.9	70 Yb ytterbium 173.1	71 Lu lutetium 175.0																																	
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.0	91 Pa protactinium 231.0	92 U uranium 238.0	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium																																	

Figure I.2. Présentation des éléments de terres rares dans le tableau périodique [4,5].

### I.2.3 Spécificité des terres rares

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, tableau I.1. La configuration électronique des atomes terres rares est réduite à la présentation suivante :

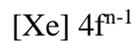


Avec:

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

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

La configuration fondamentale des ions lanthanides à l'état trivalent ( $\text{Ln}^{3+}$ ), état le plus courant, est :



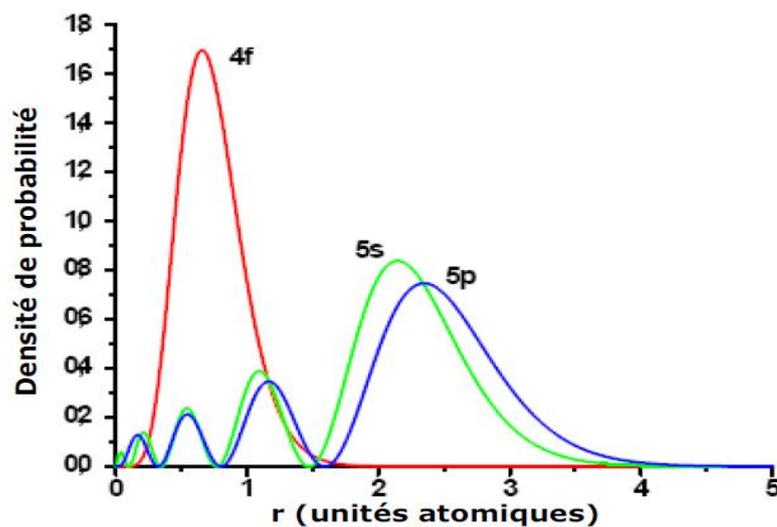
n variant de 1 pour le cérium à 14 pour le lutécium

**Tableau I.1.** Configuration électronique des lanthanides et leurs ions trivalents [6,7]

Élément Ln	Symbole	Z	Configuration électronique	$\text{Ln}^{3+}$	$r_i$ pour n=6 Å° [10]	$r_i$ pour n=9 Å° [11]
Scandium	Sc	21	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]	0.73	
Yttrium	Y	39	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr]	0.892	
Lanthane	La	57	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]	1.061	1.22
Cérium	Ce	58	[Xe] 4f <sup>2</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>	1.034	1.20
Praséodyme	Pr	59	[Xe] 4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	1.013	1.18
Néodyme	Nd	60	[Xe] 4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>	0.995	1.16
Prométhium	Pm	61	[Xe] 4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	0.979	1.14
Samarium	Sm	62	[Xe] 4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	0.964	1.13
Europium	Eu	63	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	0.95	1.12
Gadolinium	Gd	64	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>	0.938	1.11
Terbium	Tb	65	[Xe] 4f <sup>9</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	0.923	1.04
Dysprosium	Dy	66	[Xe] 4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	0.903	1.03

Holmium	Ho	67	[Xe] 4f <sup>11</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	0.894	1.02
Erbium	Er	68	[Xe] 4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>	0.881	1.00
Thulium	Th	69	[Xe] 4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	0.869	0.99
Ytterbium	Yb	70	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	0.858	0.99
Lutécium	Lu	71	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	0.848	0.98

Les électrons 4f, impliqués dans les transitions donnant lieu à une émission optique, ne sont donc pas les électrons de valence. La couche 4f des ions des terres rares présente également une particularité intéressante : son extension spatiale est moins importante que les deux couches 5s et 5p qui lui sont pourtant inférieures en énergie (Figure I.3). Ce confinement de l'orbital 4f est d'autant plus important que l'on avance dans la série des lanthanides. On parle de contraction lanthanidique. Les électrons de la couche 4f sont donc protégés des influences électrostatiques extérieures et du champ cristallin. Ce blindage électrostatique explique aussi la réactivité chimique peu différenciée des lanthanides et les difficultés de séparation et de purification qui en ont longtemps résulté.



**Figure I.3.** Dépendance radiale de la densité de probabilité de présence des électrons externes de l'ion  $\text{Eu}^{2+}$  [8].

#### I.2.4. Niveaux d'énergie des ions terres rares

Les ions des terres rares sont des ions optiquement actifs, ils sont caractérisés par deux types de transitions électroniques :

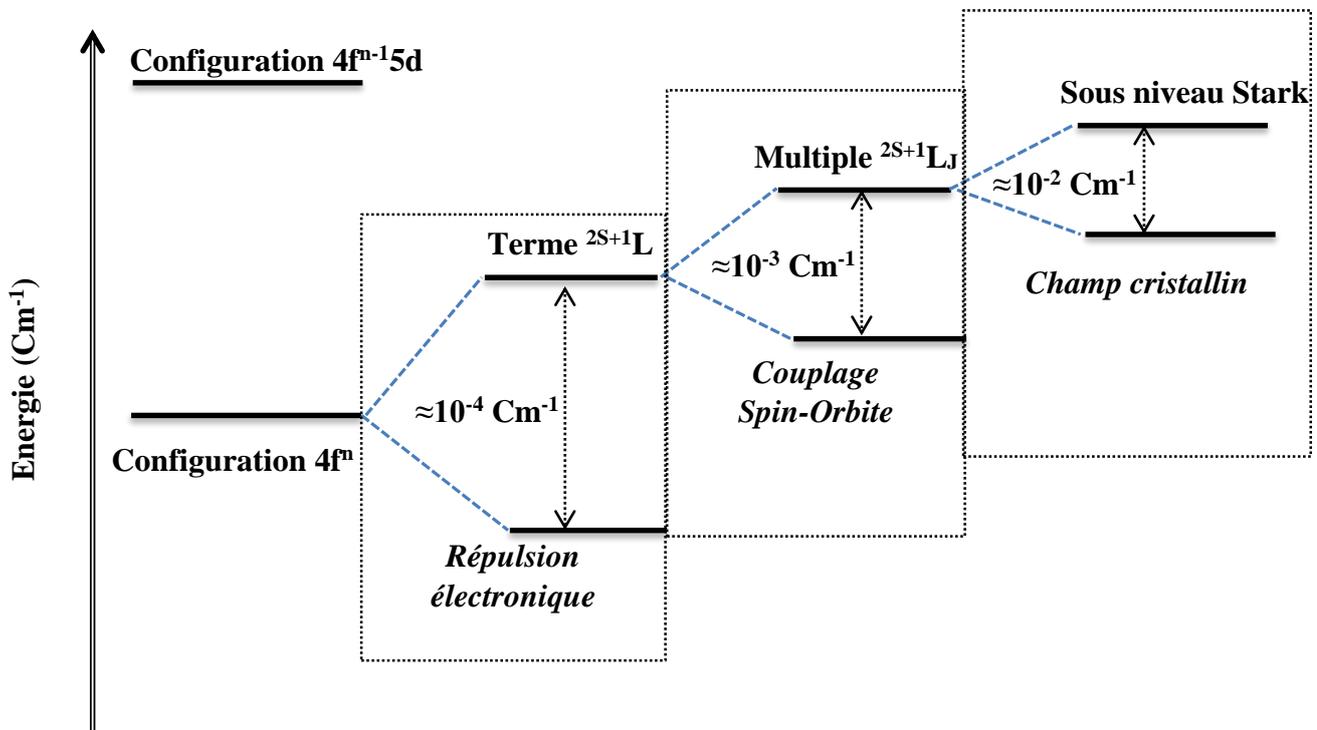
- Transitions intraconfigurationnelles :  $4f^n \rightarrow 4f^n$ .
- Transitions interconfigurationnelles :  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}d$ .

Une transition électronique suit également des règles de sélection; La première règle de sélection est que les transitions entre états de même parité sont interdites. En d'autres termes, les transitions f-f pures sont interdites, mais des transitions telles que s-p, p-d ou d-f seraient permises.

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

- Interaction coulombienne (répulsion électronique).
- Couplage Spin-Orbite.
- Champ cristallin.
- Couplage vibronique.

La figure I.4 présente les différentes interactions conduisant à l'éclatement des configurations  $4f^n$  des ions terres rares.



**Figure I.4** Eclatement des niveaux de la configuration  $4f^n$  sous l'effet de différentes interactions [9].

### I.2.5. Ion actif $\text{Pr}^{3+}$

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons proposé l'étude des nanopoudres d' $\text{YPO}_4$  dopées Aux ions du  $\text{Pr}^{3+}$ . En effet, il est nécessaire de donner les différents niveaux d'énergie de ces Ions actifs. Les niveaux d'énergie des ions terres rares ( $\text{TR}^{3+}$ ) ont été reportés de façon générale dans le diagramme bien connu de Dieke [10].

L'ion  $\text{Pr}^{3+}$  possède une configuration électronique dont la couche  $4f^n$  contient deux électrons qui sont caractérisés par les nombres quantiques orbitaux et de spin suivants :  $l_1=l_2=3$  et  $s_1=s_2=1/2$  ; dans ce cas les nombres quantiques orbitaux et de spin totaux sont :

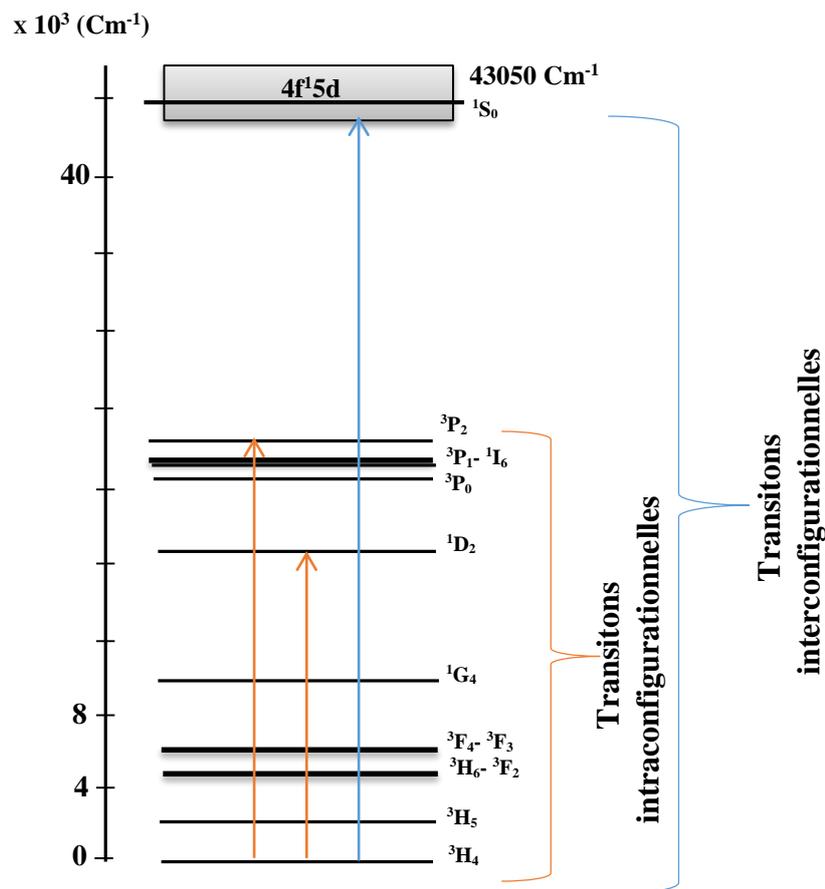
$$\begin{cases} L=0,1,2,3,4,5,6 \\ S=0,1 \end{cases}$$

Le tableau I.2 ci-dessous récapitule les termes spectroscopiques  $^{2S+1}L$  et les multiples  $^{2S+1}L_j$  de l'ion  $Pr^{3+}$  ; le principe de Pauli impose le choix de L et S de la même parité.

**Tableau I.2.** Termes et multiples spectroscopiques de l'ion  $Pr^{3+}$  [7].

<b>L</b>	0	1			2	3			4	5			6
<b>S</b>	0	1			0	1			0	1			0
$^{2S+1}L$	$^1S$	$^3P$			$^1D$	$^3F$			$^1G$	$^3H$			$^1I$
$^{2S+1}L_j$	$^1S_0$	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^1D_2$	$^3F_2$	$^3F_3$	$^3F_4$	$^1G_4$	$^3H_4$	$^3H_5$	$^3H_6$	$^1I_6$
$g(^{2S+1}L_j)$	1	1	3	5	5	5	7	9	9	9	11	13	13

La figure I.5 représente les niveaux d'énergie de la configuration  $4f^n$  de l'ion  $Pr^{3+}$ .



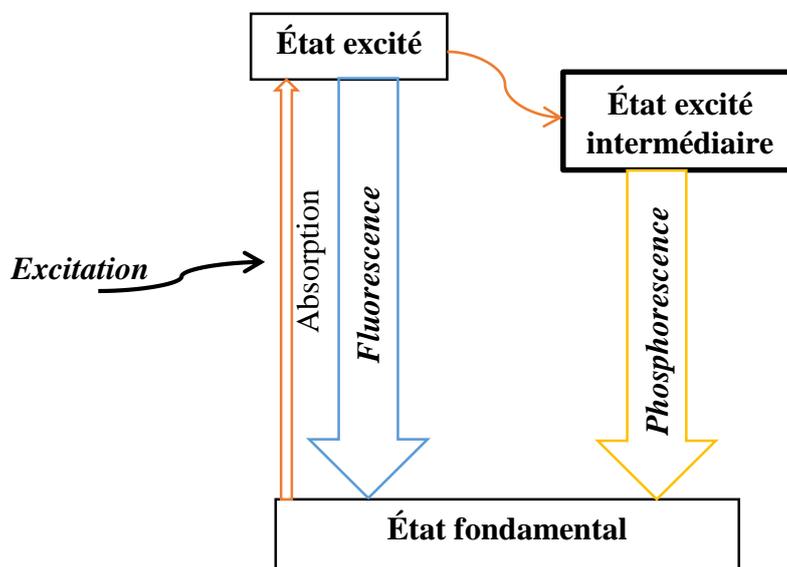
**Figure I.5.** Diagramme énergétique de l'ion  $Pr^{3+}$  dans la matrice  $YPO_4$  [11].

### I.3 La luminescence

La luminescence est définie comme étant l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge sous excitation externe [12], Le terme luminescence fut inventé par le physicien Allemand **Eilhard Wiedemann** en 1881, à partir du mot latin ‘‘lumen’’, signifiant lumière [13]. Selon la nature de l'excitation, on distingue plusieurs type de luminescence :

- Photoluminescence.
- Cathodoluminescence.
- Electroluminescence.
- Chimiluminescence.
- Bioluminescence.
- Thermoluminescence.

La photoluminescence est le seul type de luminescence qui sera présenté dans notre travail. Dans ce type de la photoluminescence c'est les photons (visible-Ultraviolet) qui sont les responsables de la luminescence. La figure I.6 représente d'une manière générale le mécanisme de la photoluminescence.



**Figure I.6.** Mécanisme de la photoluminescence [12].

#### I.4 Matériaux luminescents

Les matériaux luminescents, également appelés luminophores, sont des matériaux inorganiques essentiellement solides 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" [7].

Les luminophores qui sont capable de convertir les rayonnements et particules hautement énergétiques en les convertissant en lumières ultra-violette, visible ou infra-rouge détectable par un photodétecteur (photomultiplicateur, photodiode ou caméra CCD), sont appelés les scintillateurs [14].



Figure I.7. Principe d'utilisation d'un matériau scintillateur [14].

Les matériaux scintillateurs sont généralement divisés en deux grandes familles :

- **Les scintillateurs organiques** : Ces scintillateurs sont fabriqués à partir de polymères liquides ou solides.
- **Les scintillateurs inorganiques** : sont le plus souvent des cristaux semi-conducteurs ou isolants, se présentent sous forme monocristalline ou polycristalline.

On peut aussi regrouper les matériaux scintillateurs selon le mécanisme de la scintillation en deux classes :

- **Scintillateurs intrinsèques** : Dans lequel le centre de luminescence est créé par la structure ou un défaut intrinsèque de l'hôte : CsI, Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, CeF<sub>3</sub>, PbWO<sub>4</sub>, BaF<sub>2</sub>.
- **Scintillateurs extrinsèques** : Dans lequel le centre de luminescence est une impureté bien définie "dopant" introduit dans un réseau hôte.

Les performances des matériaux scintillateurs sont liées aux différents paramètres [14] :

- **La masse volumique ( $\rho$ ) :**

La probabilité d'interactions des photons de haute énergie par unité de longueur du matériau est liée à ce paramètre.

- **Le rendement de scintillation :**

Le rendement de scintillation, donné en photons/MeV, correspond au nombre de photons de scintillation émis suite à une excitation par un photon d'énergie donnée.

- **La longueur d'onde d'émission ( $\lambda$ ):**

La longueur d'onde d'émission du matériau doit correspondre au maximum de sensibilité du photodétecteur désiré.

- **La durée de vie d'émission ( $\tau$ ):**

C'est le temps caractéristique du déclin d'émission après absorption d'un photon de haute énergie.

## **I.5. Applications des matériaux scintillateurs**

Les matériaux scintillateurs sont utilisés dans nombreux domaines tels que : l'imagerie médicale, l'exploration géophysique, la physique des hautes énergies, la sécurité dans les aéroports [15].

### **I.5.1. L'imagerie médicale**

Les techniques d'imagerie médicale employant les matériaux scintillateur sont nombreux : Gamma caméra, Tomographie de rayon X.

- Les « gamma-caméras » ou caméras à scintillation sont des appareils qui permettent aux médecins nucléaires d'effectuer des « scintigraphies », examens qui fournissent des diagnostics détaillés sur le fonctionnement de la thyroïde, du cœur, des poumons, et de bien d'autres parties du corps ,figure I.8.

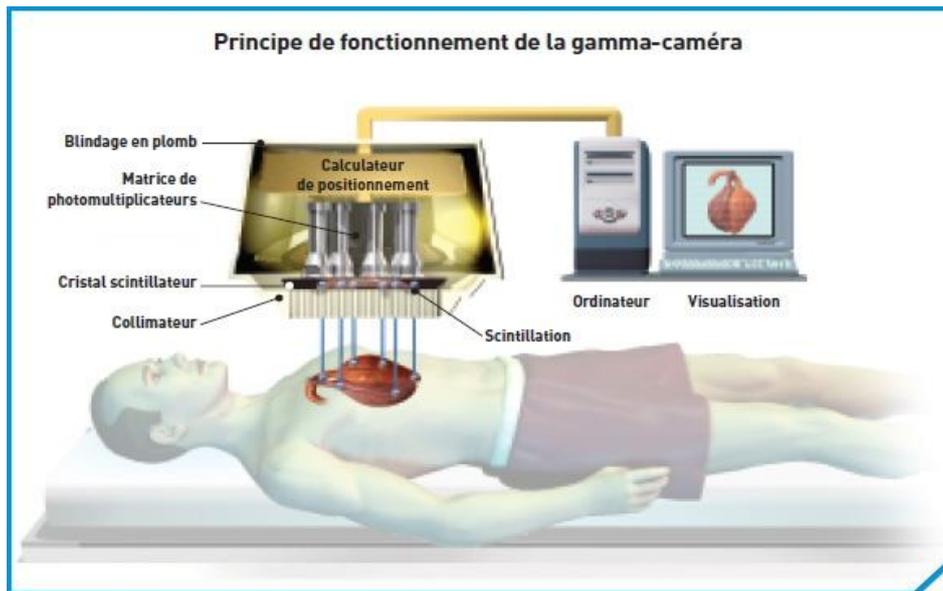


Figure I.8. Principe de fonctionnement de la gamma-caméra [15].

➤ Dans cette technique d'imagerie un tube de rayons X et un détecteur (scintillateur + photodiode) solidaire tournant instantanément et rapidement autour du patient, figure I.9.

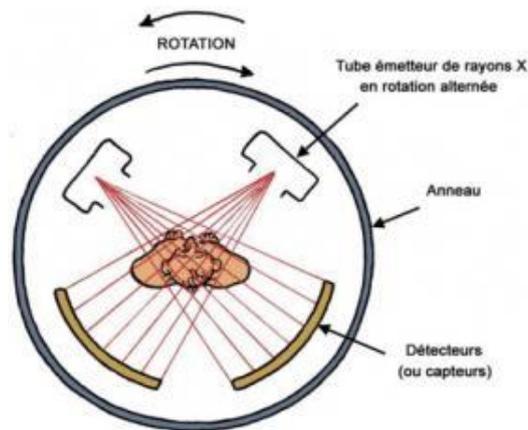


Figure I.9. Système de la tomographie X [15].

### I.5.2. Exploration géophysique

Le principe d'exploration consiste de faire descendre une sonde contenant des détecteurs (Scintillateurs + photomultiplicateurs) vers les différentes formations géologiques, figure I.10. L'exploration géophysique permet de localiser des couches d'hydrocarbures ou de gaz

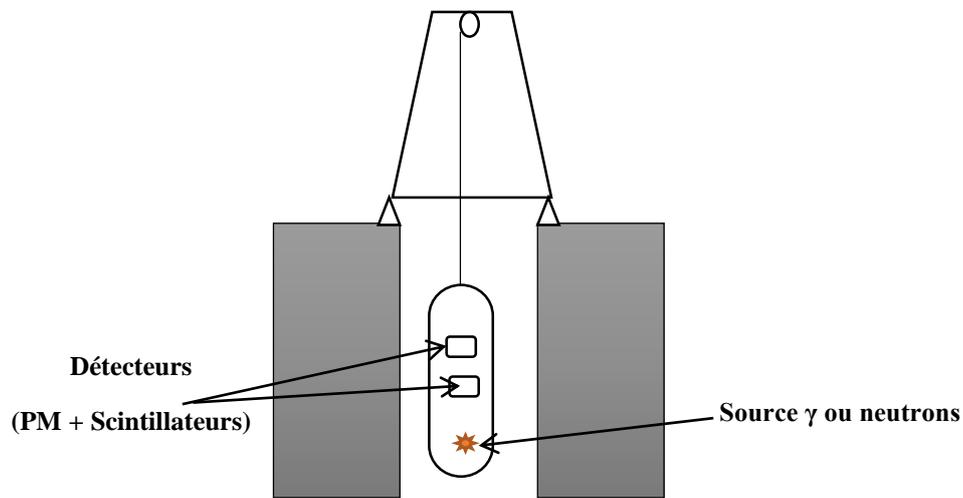


Figure I.10. Principe de l'exploration géophysique [15].

## I.6. Orthophosphates des terres rares ( $\text{LnPO}_4$ )

L'histoire géologique des composés minéraux orthophosphates de terres rares montre qu'ils existent depuis plusieurs millions d'années [16]. Ces composés remarquablement stables ont conduit les chercheurs à les synthétiser, à étudier leurs propriétés et à leur trouver des applications.

### I.6.1 Aspects géologiques

Dans la nature, il existe plus de 300 phosphates minéraux classés en de nombreux groupes en fonction de l'élément cationique les constituant [17]. Les phosphates de terres rares sont les principaux minéraux contenant des terres rares dans l'environnement naturel, ils représentent un petit groupe d'une quinzaine de minéraux. Les plus connus sont la monazite (Fig.I.11.a) et le xénotime (Fig.I.11.b).



**Figure I.11.** (a)Minéral Monazite ( $CePO_4$ ), (b) Minéral Xenotime ( $YPO_4$ ) [17,18].

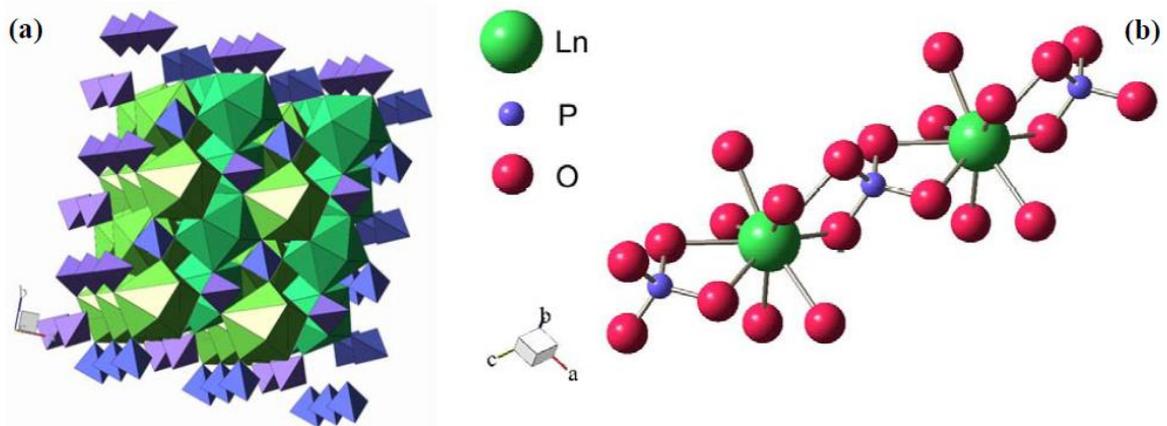
### I.6.2. Aspects structuraux

Les orthophosphates de terres rares,  $LnPO_4$ , vont donc être divisés en deux groupes sur la base de leur structure cristalline :

- Les orthophosphates formés à partir des éléments de la première moitié de la série des lanthanides ( $Ln = La$  à  $Gd$ ) ont une structure analogue à la minérale monazite.
- Les orthophosphates formés moitié de la série ( $Ln = Tb$  à  $Lu$ ) vont cristalliser dans une structure analogue à celle du xénotime.

#### I.6.2.1 La structure Manazite

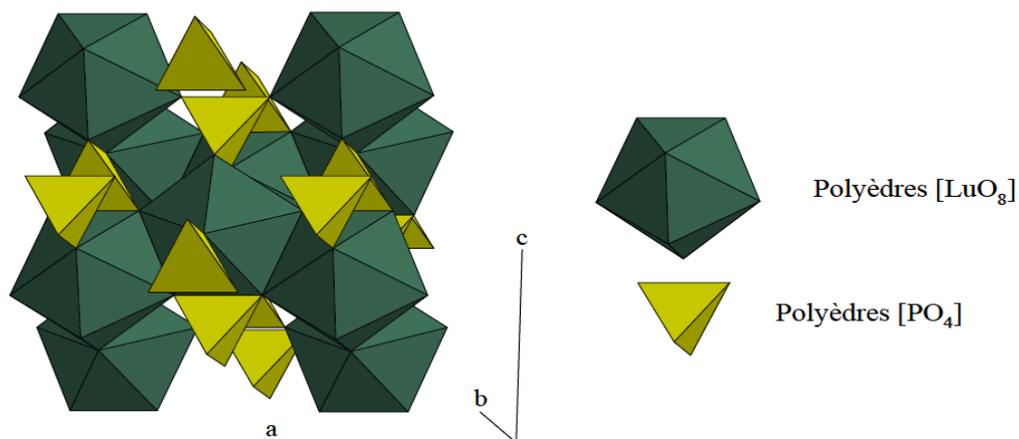
La monazite cristallise dans un système monoclinique, son groupe d'espace est  $P2_1/n$  ( $C_{2h}^5$  n°14), cette structure a été rapporté pour la première fois par Monney [19]. Dans cette structure l'élément terre rare est coordiné à 9, cette coordinence forme un polyèdre qui peut être décrit comme un pentagone interpénétrant un tétraèdre. Ce polyèdre  $LnO_9$  est lié au groupe phosphate  $PO_4$  par mise en commun de deux atomes d'oxygène, figure I.12.



**Figure I.12.** (a) Structure de la Monazite [20], (b) Polyèdre de coordination de l'ion terre rare dans la structure monazite.

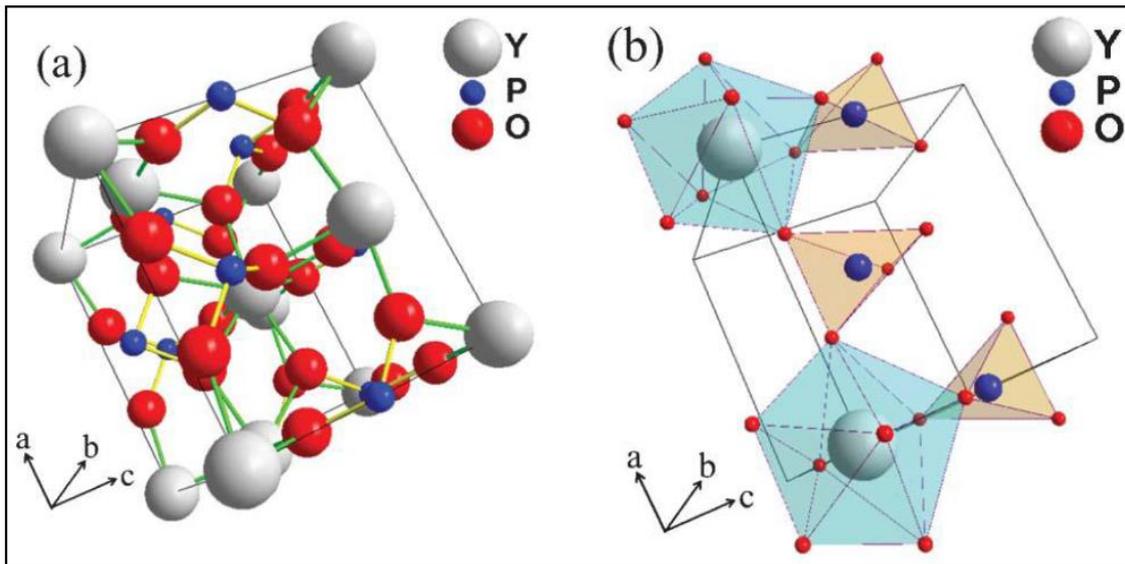
### I.6.2.2 La structure Xenotime

Les composés de type xénotime, cristallisent dans le système tétragonal avec le groupe d'espace  $I4_1/amd$  ( $D_{4h}^{19}$  n°141) [21]. Ils contiennent 4 motifs par maille dont la représentation est donnée en figure I.13. Le lanthanide est coordonné à 8 atomes d'oxygène. Le polyèdre résultant,  $LnO_8$ , peut être décrit comme deux tétraèdres orthogonaux interpénétrés formant un dodécaèdre déformé [22]. Le groupement phosphate forme aussi un tétraèdre déformé.



**Figure I.13.** Structure de la Monazite [21].

La figure I.14 représente la structure Monazite de la matrice  $\text{YPO}_4$ .



**Figure I.14.** (a) : Structure cristalline de  $\text{YPO}_4$  (tétragonal), (b) : Les représentations polyédriques de  $\text{PO}_4$  (tétraèdre) et  $\text{YO}_8$  (dodécaèdre [22]).

### I.7. Propriétés de la matrice YPO<sub>4</sub>

Les différentes propriétés structurales, physiques et optiques de la matrice YPO<sub>4</sub> sont résumées dans le tableau I.3.

**Tableau I.3.** Paramètres optiques et cristallographiques de la matrice YPO<sub>4</sub> [22, 23, 24, 25].

	YPO <sub>4</sub>
Structure	tétraгонаle
Groupe d'espace (Schönfliess-Fedorov) (Hermann-Mauguin)	$D_{4h}^{19}$ I4 <sub>1</sub> /amd
Symétrie locale	D <sub>2d</sub>
Paramètres de mailles (Å)	a = b = 6.882 c = 6.018
Densité (g/Cm <sup>3</sup> )	4.28
Energie maximale de phonon (cm <sup>-1</sup> )	1060
Bande interdite (ev)	8.3, 8.6
Propriété optique	uniaxe
Longueur d'onde de coupure (nm)	149
Indice de réfraction	1.72
Température de fusion (°C)	1600

Actuellement, les propriétés chimiques et physiques de leurs analogues synthétiques en font des matériaux d'intérêt technique, ils sont utilisés pour diverses applications :

- le conditionnement de déchets nucléaires, en tant que matrice de stockage [26].
- les matériaux composites, en tant qu'interface fibre-matrice dans les composites à matrice céramique (CMC) [27,28].
- les luminophores [29, 30, 31].

**Références bibliographies**

- [1] Bian, Zuqiang, and Chunhui Huang."Electroluminescence Based on Lanthanide Complexes." Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2010. 435-472.
- [2] H.S.Seo, K.Oh, U. C. Paek .Simultaneous amplification and channel equalization using Raman amplifier for 30 channels in 1.3 $\mu$ m band. Journal of Light wave Technology, 19(2001)391.
- [3] D.V. Gapontsev, S. V. Chernikov, and J.R. Taylor. Fiber Raman amplifiers for broadband operation at 1.3  $\mu$ m, Optics Communications, 85 (1999)166.
- [4] Trombe, F., et al. "Éléments des Terres Rares (ou Lanthanides), Scandium, Yttrium, Actinium." Nouveau Traité de Chimie Minérale. Vol. 7. Masson Paris, 1959. 745.
- [5] Trombe, F. et al. « Eléments des terres rares (ou lanthanides): scandium, yttrium, actinium, Nouveau traité de chimie minérale », P. Pascal. Paris, Masson et Cie. VII(1) 1959.
- [6] P. Jenouvrier, Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol gel et intégration dans des dispositifs actifs, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 21 Octobre 2003.
- [7] KAHOUADJI. B, Synthèse par voie sol-gel et étude des propriétés structurales et optiques des scintillateurs à base des ortho-phosphates LnPO<sub>4</sub> (Ln=Y, Lu, La and Gd) dopés aux ions des terres rares trivalents, thèse doctorat, Université de Bejaia, 2017.
- [8] Hakim LOUDYI, ‘‘Etude de la photoconductivité dans les matériaux luminescents dopés terres rares par la méthode de la cavité résonante micro-ondes’’, Thèse de Doctorat, l’université CLAUDE BERNARD - LYON 1,2002.
- [9] J. Margerie, Champ cristallin et spectre optique des ions dans les cristaux, journal physique, Tome 26, Mai 1965, P268.
- [10] DIEKE, G.H., H.M. Cross white, and H. Cross white, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Interscience Publishers “1968”.
- [11] R. C. Naik, N. P. KranJikar and N. A. Narasimham, X-Ray excited optical luminescence spectrum of Pr<sup>3+</sup> doped YPO<sub>4</sub>, Solid State Cormmunications, 38 (1981)389-391.
- [12] Blasse, George et BC Grabmaier."Une introduction générale aux matériaux luminescents." Matériaux luminescents. Springer, Berlin, Heidelberg, 1994. 1-9.
- [13] Bernard Valeur, Lumière et luminescence, Belin, 2005.

- [14] MANSUY Christelle, Elaboration par voie sol-gel et caractérisations de matériaux scintillateurs inorganiques, thèse de Doctorat, Sciences des Matériaux, Université BLAISE PASCAL, 2004
- [15] B. Viana, Cristaux et céramiques transparentes comme matériaux scintillateurs pour l'imagerie médicale, EDP Sciences, 2010 (2011) 153–159.
- [16] MILLIGAN, W. O., MULLICA, D. F., et al, Structural investigations of  $\text{YPO}_4$ ,  $\text{ScPO}_4$  and  $\text{LuPO}_4$ . *Inorganica Chimica Acta* 60(1982)39-43.
- [17] BYRAPPA, K, Preparative methods and growth of rare earth phosphates. *Prog. Crystal Growth and Charact.* 13 (1986)163-196.
- [18] PASCAL. P, Monazite. *Nouveau traité de chimie minérale*, Editions Masson Paris et Cie. (1956) 108-117.
- [19] C. L. Monney, Crystal structure of a series of rare earth phosphates, *J. Chem. Phys.* 16(1948) 1003.
- [20] Y.X. Ni, J.M. Hugues, A.N. Mariano, Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures, *Am. Mineral*, 80 (1995)21.
- [21] A.HEZEL, S.D. ROSS, X-ray powder data and cell dimensions of some rare earth orthophosphates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29 (1967)2085-2089.
- [22] W.O. MILLIGAN, D.F. MULLICA, and al., Structural investigations of  $\text{YPO}_4$ ,  $\text{ScPO}_4$  and  $\text{LuPO}_4$ , *Inorganica Chimica Acta*, 60 (1982),39-43.
- [23] G. M. Begun , G.W. Beall , L. A. Boatner , W. J. Gregor , Raman spectra of the rare earth orthophosphates, *J. Raman Spectrosc*, 11 (1981)273.
- [24] A. K. Parchur, A. I. Prasad, S. B. Rai, R.Tewari, R. K. Sahu, G.S. Okram, R. A. Singh, R. S. Ningthoujam, Observation of intermediate bands in  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{YPO}_4$  host:  $\text{Li}^+$  ion effect and blue to pink light emitter, *AIP ADVANCES* 2, 032119 (2012).
- [25] Guillot-Noel, Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie - PARIS VI ,1998.
- [26] H. Khajuria, J. Ladol, S. Khajuria, M. S. Shah, H.N. Sheikh, Surfactant mediated hydrothermal synthesis, characterization and luminescent properties of  $\text{GdPO}_4$ :  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  &  $\text{GdPO}_4$  core shell nanorods, *Materials Research Bulletin*, 80 (2016) 150–158.
- [27] J.M. Montel, S. Foret, Electron microprobe dating of monazite, *Chemical Geology* 131 (1996) 37-53.
- [28] J.B. Davis, D.B.Marshall, Oxide composites of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{LaPO}_4$ , *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 2421-2426.
- [29] M.H. Lewis, A. Tye, Oxide CMCs: interphase synthesis and novel fibre development, *Journal of the European Ceramic Society* 20(2000) 639-644.

## ***Références bibliographiques***

---

[30] M.Z. Su, J. Zhou, Reaction mechanism for the solid state synthesis of LaPO<sub>4</sub>: Ce, Tb phosphor. Journal of Alloys and Compounds 207-208 (1994) 406-408.

[31] M. Junker, Etude et optimisation des propriétés optiques et morphologiques d'un luminophore de type La<sub>1-x-y</sub>Ce<sub>x</sub>Tb<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>, Thèse de doctorat, ENSM St Etienne et INP Grenoble, 1995



**Chapitre II : Synthèse**  
**des nanopoudres**  
**YPO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup> et techniques**  
**expérimentales**

## II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter d'une manière générale les différents procédés de synthèse des nanomatériaux à base des orthophosphates des lanthanides  $LnPO_4$  relevés dans la littérature, ensuite nous détaillerons le protocole expérimental de la synthèse des nanopoudres  $YPO_4:Pr^{3+}$  rentrent dans le cadre de notre travail. Nous concluons ce chapitre en détaillant les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des nanopoudres préparées.

## II.2. Méthodes de synthèse des orthophosphates d'yttrium

Plusieurs voies de synthèse sont exploitées pour la préparation des orthophosphates de terres rares. Deux grands types de réactions sont en général utilisés :

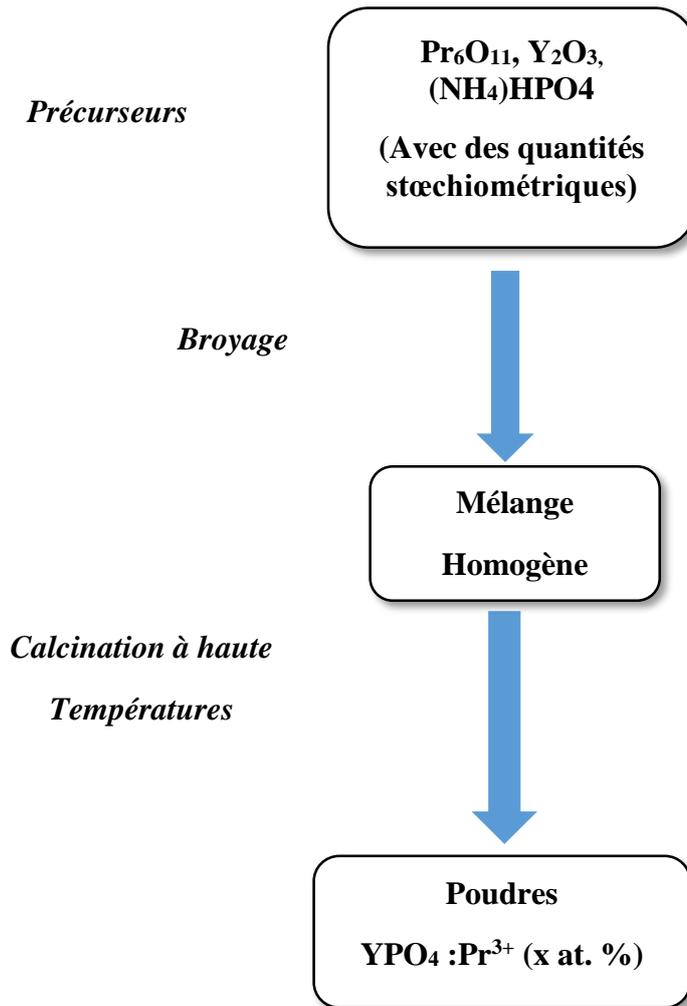
- La réaction en phase solide (voie sèche)
- La chimie douce (Voie humide) : Cette méthode est basée sur l'utilisation de plusieurs méthodes tels que : sol-gel [1,2], précipitation [3, 4,5], et hydrothermal [6,7].

### II.2.1. La réaction à l'état solide 'Voie sèche'

Les orthophosphates de terres rares  $LnPO_4$  peuvent être obtenus par voie sèche en utilisant les oxydes de terres rares  $Ln_2O_3$  et le phosphate d'ammonium  $(NH_4)_2HPO_4$  ou l'acide phosphorique comme réactif de départ [8,9], Le mélange est soigneusement broyé de manière à constituer une poudre homogène puis chauffé à une température supérieure à  $260^\circ C$  pendant plusieurs heures [10]. Sous l'action de la chaleur, le phosphate d'ammonium perd son eau à partir de  $160^\circ C$  et se transforme en acides pyro-, poly- et métaphosphoriques ce qui permet d'avoir des poudres avec des défauts de stœchiométrie dus à la volatilisation d'une partie des réactifs à haute température.

Les différentes étapes de la synthèse des poudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  sont illustrées sur la figure II.1. Ce mode de synthèse présente les avantages d'être rapide et économique mais il présente également certains inconvénients [11]:

- Nécessite un contrôle précis des réactifs utilisés afin d'obtenir le composé final pur.
- Les températures de calcination sont très élevées.
- La granulométrie des poudres synthétisées n'est pas homogène.



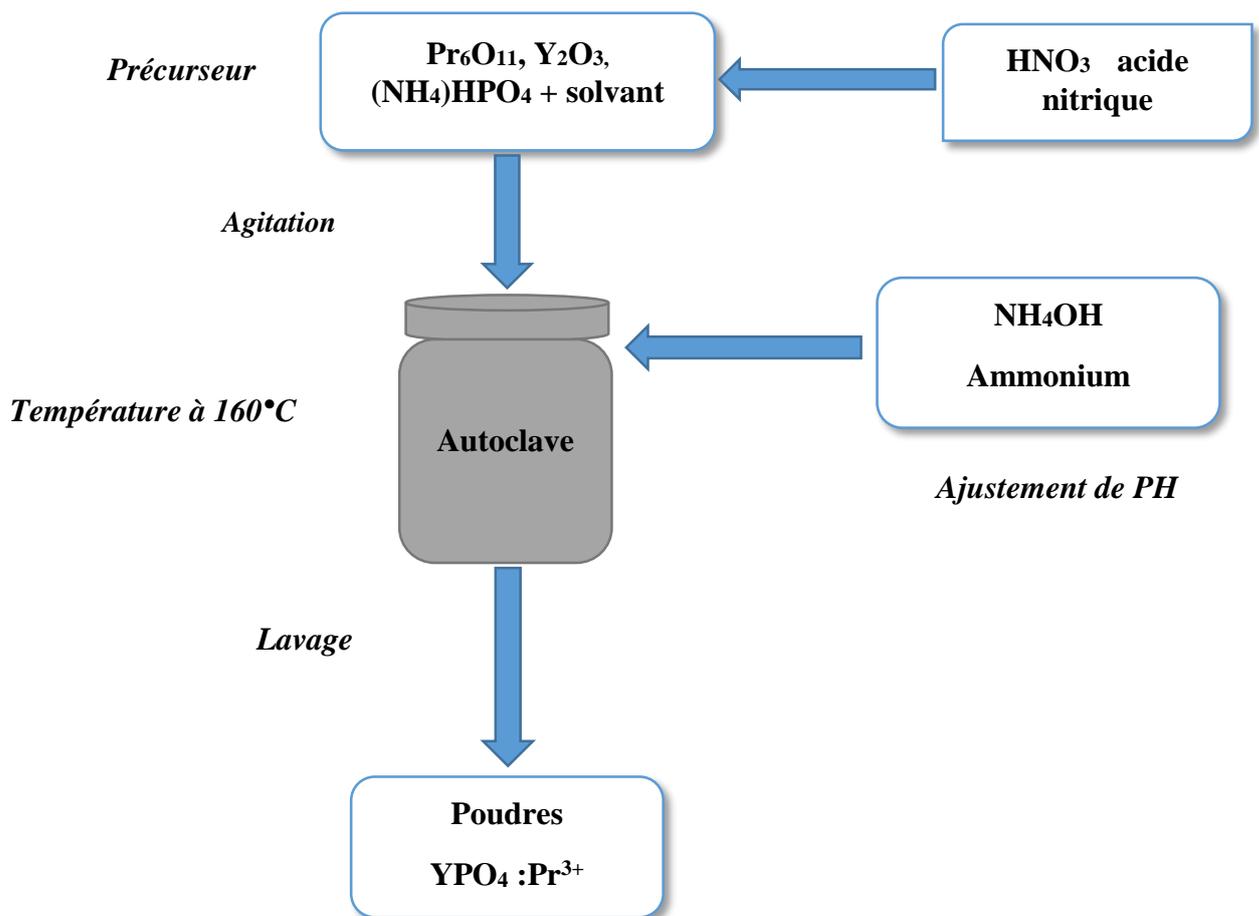
**Figure II.1.** Différentes étapes du protocole de synthèse par la voie solide des poudres  $\text{YPO}_4$  dopées aux ions  $\text{Pr}^{3+}$

## II.2.2. La chimie douce ‘Voie sèche’

### II.2.2.1 La méthode hydrothermale

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques dans un système clos ‘Autoclave’, en présence d’un solvant au-delà de sa température d’ébullition [12], d’une manière générale, elle est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d’une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, composition, ...) [13]. Jusqu’à ces dernières années, les solvants les plus utilisés étaient les solutions aqueuses, d’où la dénomination usuelle de "synthèse hydrothermale". Le développement des solvants non aqueux, comme l’ammoniac liquide ou l’hydrazine, a conduit à choisir le nom générique de "réactions solvothermales" [14].

Les différentes étapes de la synthèse des poudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  par la méthode hydrothermale sont illustrées sur la figure II.2.



**Figure II.2.** Différentes étapes du protocole de synthèse des poudres  $\text{YPO}_4$  dopées aux ions  $\text{Pr}^{3+}$  par la méthode hydrothermale.

Le développement de la méthode hydrothermale a été remarquable, grâce à ses avantages par rapport à d'autres méthodes classiques, certains de ces avantages sont:

- On peut contrôler par voie hydrothermale la morphologie et les dimensions des particules en utilisant des autoclaves spécifiques.
- La synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produits purs et bien cristallisés.
- Fonctionnement à basse température et une meilleure cinétique de réaction.

### II.2.2.2 La Méthode sol-gel

#### a. 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.

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation «solution-gélification». Brièvement, un «sol» est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce «sol», par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé «gel» [15].

A cette étape, il convient de définir les principaux termes employés lorsque l'on étudie la chimie du sol-gel [16]:

➤ **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*".

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce [17].

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 [18-19]. 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.3 [20].

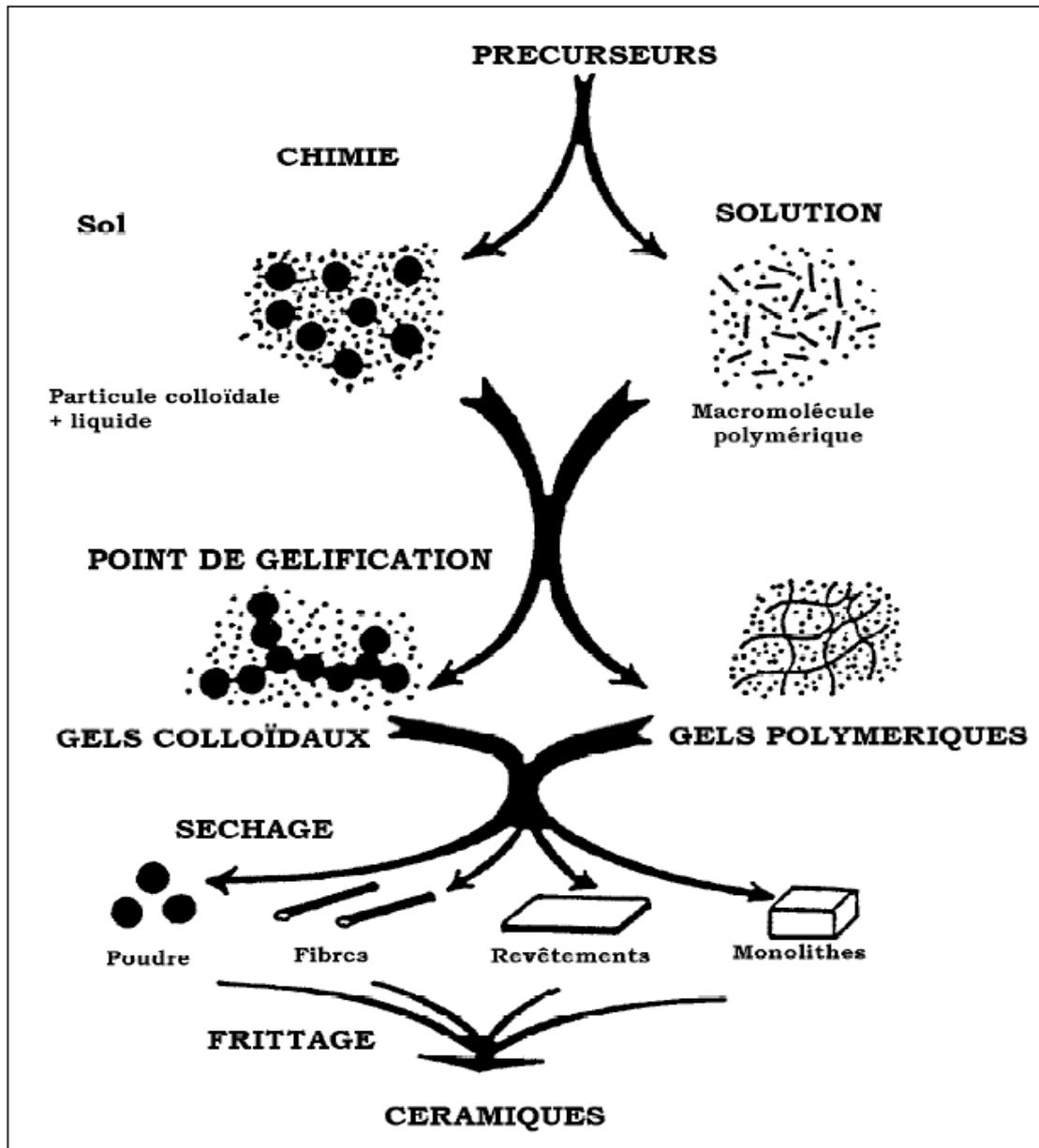
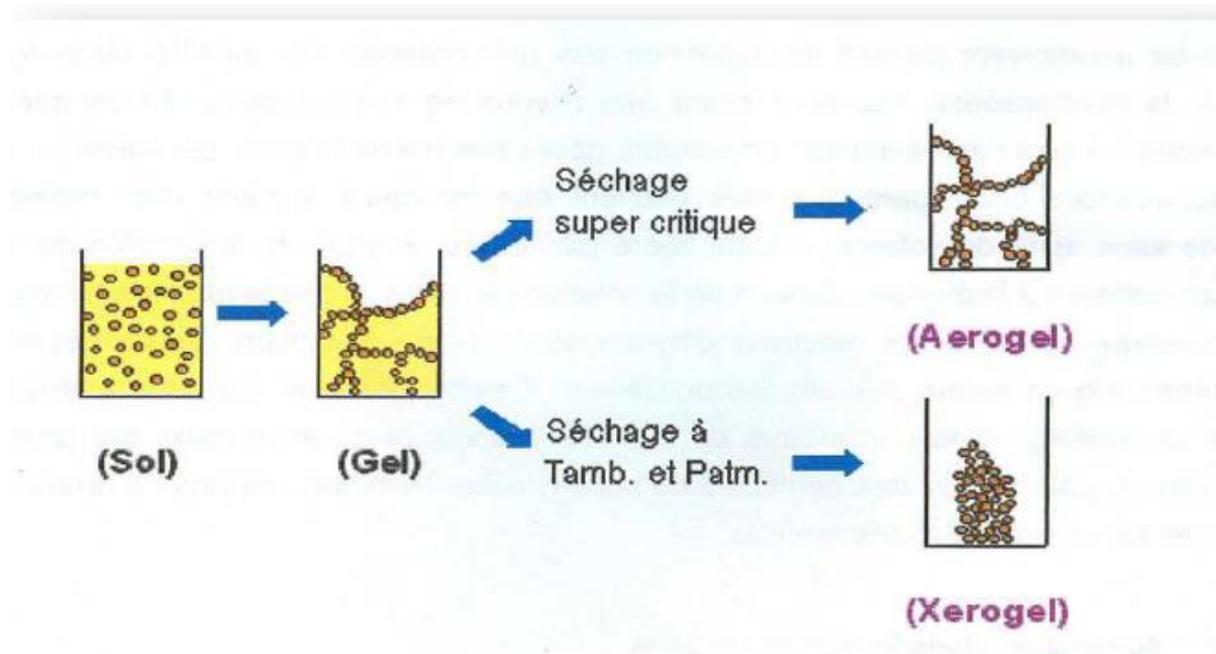


Figure II.3. Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel [20].

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 [19].



**Figure II.4.** Séchage du gel polymérique sous différentes conditions [21].

### b. Mécanismes réactionnels

Bien que le procédé sol-gel soit connu depuis un siècle, tous les mécanismes complexes le régissant ne sont pas encore parfaitement compris. Aussi la présentation du procédé exposée ci-dessous n'est que très schématique. La chimie du procédé sol-gel se base sur l'hydrolyse et la condensation [22].

Selon la nature précurseurs utilisés dans la synthèse du matériau par la méthode sol gel, on distingue deux voies de synthèse [23, 24] :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir des précurseurs inorganiques, qui sont des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Dans ce cas, l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse.
- **Voie métalo-organique ou polymérique** : obtenue à partir des alcoxydes métalliques ( $M(OR)_n$ ) dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alcoxyde)

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

Le mécanisme de polymérisation des alcoxydes peut être décrit en deux étapes : une étape d'hydrolyse suivie d'une réaction de condensation [25,15].

L'hydrolyse est une étape d'initiation ou d'activation conduisant à l'obtention de groupements réactifs. Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool.



Où M représente un cation métallique et R, un groupe organique alkyl.

Cette réaction correspond à la substitution nucléophile (SN2) d'un ligand OR par un ligand OH. Les réactions de condensation mettent en jeu les fonctions M-OH formées lors de l'hydrolyse et conduisent à la formation de liaisons M-O-M.

Deux types de réaction peuvent se produire: soit une réaction d'oxolation (eq. 1), soit réaction d'alcoxolation (eq. 2).



Ainsi un réseau tridimensionnel se forme de proche en proche conduisant à la formation d'un gel.

Le principal atout du procédé sol-gel est de permettre l'élaboration de matériaux dont la mise en forme, les caractéristiques morphologiques et la structure sont ajustables « à la carte ». Pour ce faire, il est nécessaire de maîtriser l'ensemble du processus, étape par étape en particulier la transition sol→gel.

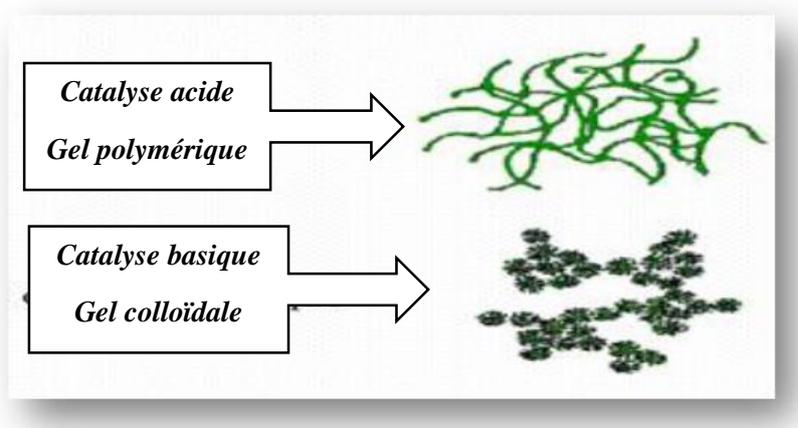
### c. Paramètres influents sur la cinétique des réactions

Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

L'ensemble des paramètres influençant le déroulement des réactions précédemment détaillées, et donc les caractéristiques du matériau final, sont [26-27-28-15]:

- **L'influence du pH:** Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes  $-OR$  par  $-OH$ -(hydrolyse), tandis que l'anion  $OH^-$ , attiré par le métal (M) électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation).

- Un pH acide favorise les réactions d'hydrolyse et donc la formation de composés à chaînes linéaires (gels polymériques).
- Un pH basique favorise plutôt les réactions de condensation et ainsi l'obtention de matériaux à chaînes ramifiées (gels colloïdaux).



**Figure II.5.** Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse [29]

- **Température du milieu réactionnel** : C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Une élévation de la température du milieu réactionnel accroît les cinétiques de réactions.
  
- **Solvant et dilution** : Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun.
  - Un solvant polaire améliore la vitesse des réactions d'hydrolyse.
  - En milieu dilué, les espèces chimiques étant plus dispersées, les cinétiques de réactions dépendent de la diffusion des molécules dans la solution.
  
- **La quantité d'eau**: La proportion d'eau ajoutée au sol exerce une grande influence sur la vitesse de gélification et les caractéristiques du gel. L'effet de la quantité des molécules d'eau ajoutées est lié au taux d'hydrolyse noté  $h = [H_2O]/[M-(OR)_n]$ .
  - $h < 1$  : 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 (matériaux sous formes de gels massifs ou poudres).

#### d. Avantages de la méthode sol gel

A travers le principe du procédé sol gel décrit dans les paragraphes précédentes, nous avons pu voir que le procédé sol-gel présente de nombreux avantages, parmi lesquels nous pouvons citer [15, 25,30]:

- L'utilisation de précurseurs en solution permet l'obtention d'un matériau d'une grande pureté et d'une grande homogénéité.
  
- L'élaboration du matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.
  
- Un contrôle des processus de germination-croissance au cours des phases d'hydrolyse et de condensation, notamment grâce à l'utilisation de modificateurs chimiques, ce qui conduit à des matériaux de morphologie contrôlée.

- Ce procédé permet facilement l'introduction de dopants variés dans la matrice sans phénomène d'agrégation.
- La mise en forme des matériaux peut se faire de diverses manières : poudre, film, fibres ou monolithes.

### II.3 Synthèse des poudres $YPO_4 : Pr^{3+}$

Les nanopoudres  $YPO_4$  dopées aux ions du  $Pr^{3+}$  caractérisées au cours de ce travail ont été synthétisées au niveau du centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) par un protocole expérimental de synthèse basé sur le procédé sol gel.

Nous allons décrire les différentes étapes de la synthèse conduisant à l'obtention de la matrice  $YPO_4 : Pr^{3+}$  sous forme de poudres.

#### II.3.1 Précurseurs et matériels utilisés pour la synthèse

La préparation des poudres retenues pour notre étude par le procédé du sol gel est basée sur la préparation d'une solution du départ qui nécessite l'utilisation de plusieurs précurseurs sous forme d'oxyde ou nitrate, ainsi que certains produits chimiques. Le tableau III.1 regroupe les principaux procureurs utilisés dans la synthèse des poudres  $YPO_4 : Pr^{3+}$ .

Tableau II.1. Produits chimiques utilisés pour la synthèse des poudres  $YPO_4$

Produit	Formule chimique	Pureté
Oxyde d'Yttrium	$Y_2O_3$	99.99%
Di-phosphate d'ammonium	$(NH_4)_2HPO_4$	99.0%
Oxyde de praséodyme	$Pr_6O_{11}$	99.99%
Acide nitrique	$HNO_3$	90%
Ammonium	$NH_4OH$	90%
Eau bi-distillée	$H_2O$	/
Ethylène glycol	$HOCH_2CH_2OH$	90%



**Figure II.6.** Photographie des précurseurs utilisée dans la synthèse par voie sol-gel.

La méthode de sol gel présente un avantage très précieux d'un point vu pratique au fait qu'elle nécessite un simple matériel pour la synthèse. Pour la préparation des solutions sources, seulement; des béchers, des agitateurs magnétique et des plaques chauffantes et éventuellement une microbalance de précision et un four pour les traitements thermiques sont nécessaires.



**Figure II.7.** Photographie des matériels utilisés dans la synthèse par voie sol-gel.

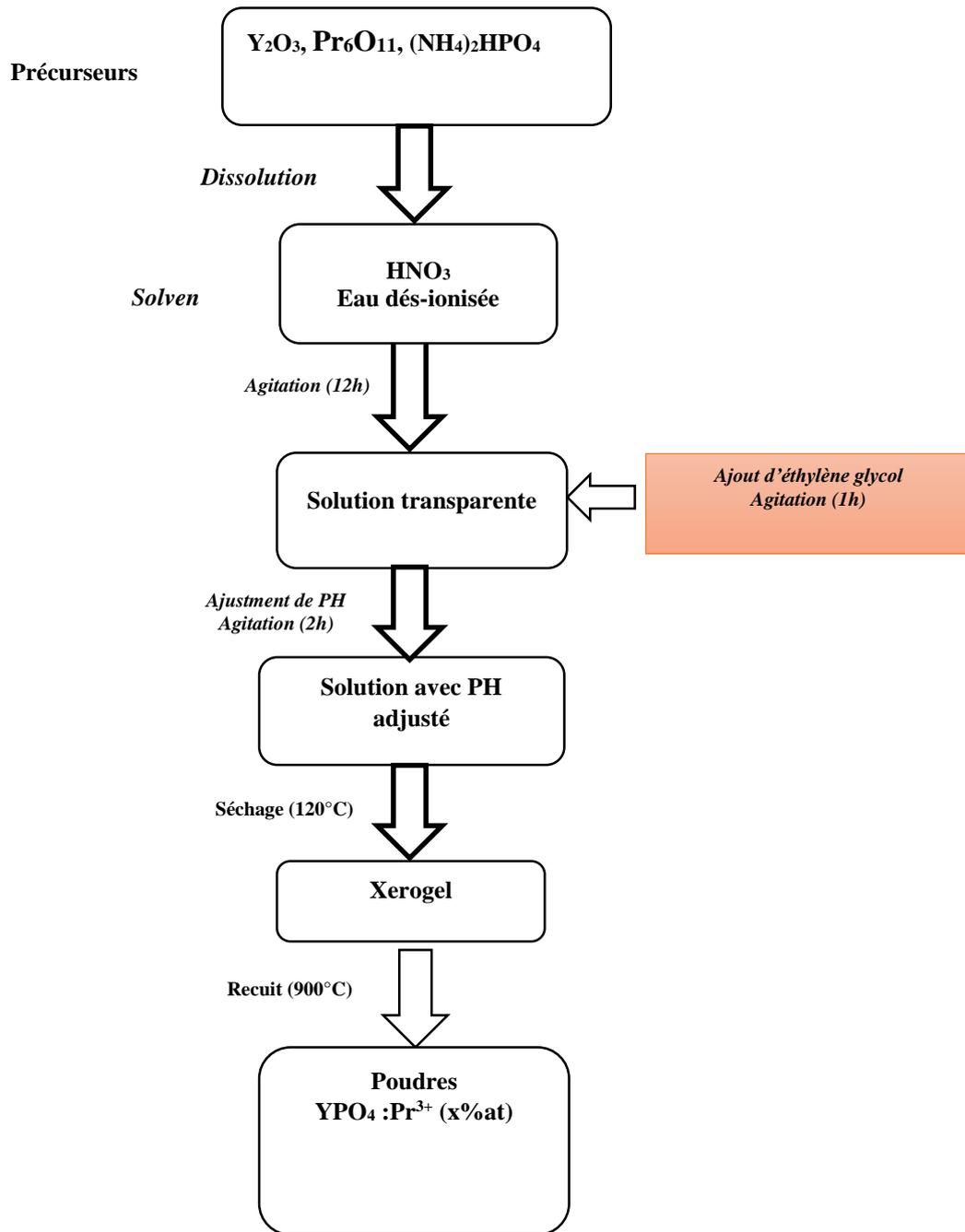
### II.3.2 Protocole de synthèse

Nous allons décrire d'une manière détaillée le protocole de synthèse des poudres d'orthophosphates d'Yttrium dopés aux ions du praséodyme par le procédé de sol gel préparées sous différentes conditions : différentes concentrations en ions  $Pr^{3+}$  ( $YPO_4:Pr^{3+}$  (x% at)), sous différentes températures de recuit.

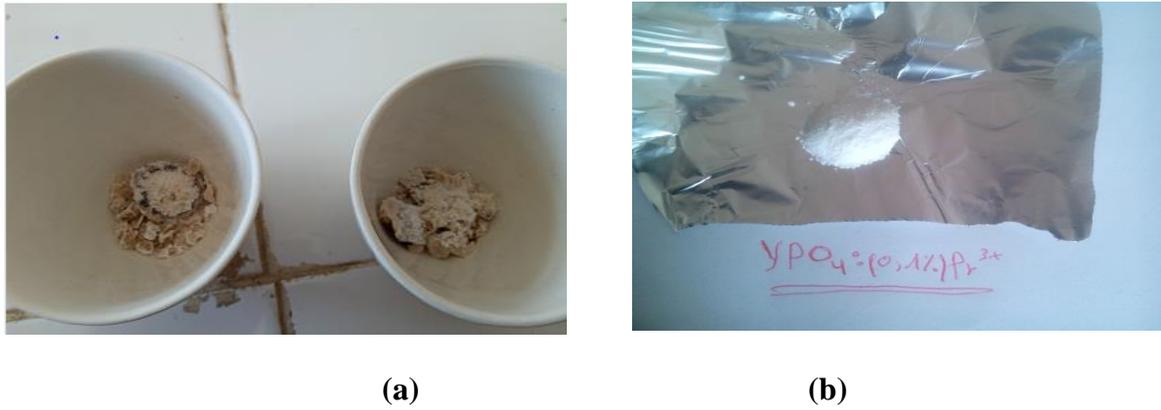
Dans une première étape, des proportions stœchiométriques des précurseurs appropriés :  $Y_2O_3$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ ,  $Pr_6O_{11}$  sont dissoutes dans 100 ml d'eau dés-ionisée et préalablement mélangée avec 3 ml d'acide nitrique ( $HNO_3$ ) est agitée pendant 12h pour dissocier les précurseurs et former une solution transparente et homogène.

Après la dissolution totale des précurseurs, une quantité (1ml) d'Éthylène glycol a été ajoutée à la solution puis agitée pendant 1h , finalement, le pH de la solution est ajusté et maintenu à 2 par l'addition d'hydroxyde d'ammonium ( $NH_4.OH$ ). La solution résultante a été pré-séchée à 120 °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 °C jusqu'à l'obtention d'un xerogel marron (transparent pour l'ion de  $Pr^{3+}$ ). Ce dernier est broyé manuellement à l'aide d'un mortier et puis chauffée dans un creuset à la température désirée pendant 4heures pour cristalliser la poudre obtenue.

La figure II.8 schématise les différentes étapes du protocole de synthèse de poudres  $\text{YPO}_4$  dopées avec différentes concentrations en ions du praséodyme [25, 31].



**Figure II.8.** Différentes étapes de synthèse des poudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  par le procédé sol gel



**Figure II.9.** Photographie des poudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (1%.at) préparées au laboratoire physique de la matière condensée (*université de Bejaia*) (a) Sans recuit (b) Après un traitement thermique à  $T= 900^\circ\text{C}$  pendant 4h.

Nous allons récapituler dans le tableau II.2 ci-dessous les différentes matrices préparées dans le cadre de notre étude.

**Tableau II.2.** Poudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  élaborée avec différents paramètres de synthèse

Effet de la concentration	Effet de recuit
$\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}(x \%. \text{at})$ , $x=0.1, 0.5, 1, 2, 5$ . <u>Conditions expérimentales</u> pH =4 température de recuit : $T=900^\circ\text{C}$ (4h)	$\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}(0.1 \%. \text{at})$ <u>Conditions expérimentales</u> pH =4 différentes températures de recuit : $T=200, 300, 500, 700, 900, 1050^\circ\text{C}$ (4h)

#### II.4. Techniques expérimentales de Caractérisation

Les nanopoudres  $\text{YPO}_4$  dopées aux ions du  $\text{Pr}^{3+}$  synthétisés par le procédé sol-gel ont été caractérisées par différentes techniques de caractérisation. Ces caractérisations sont destinées à analyser le processus de cristallisation ainsi que les propriétés structurales, morphologiques, et de photoluminescence des nanopoudres. Tous les appareillages utilisés ainsi que les techniques instrumentales sont décrits dans cette partie.

## II.4.1. Caractérisation Structurale

### II.4.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

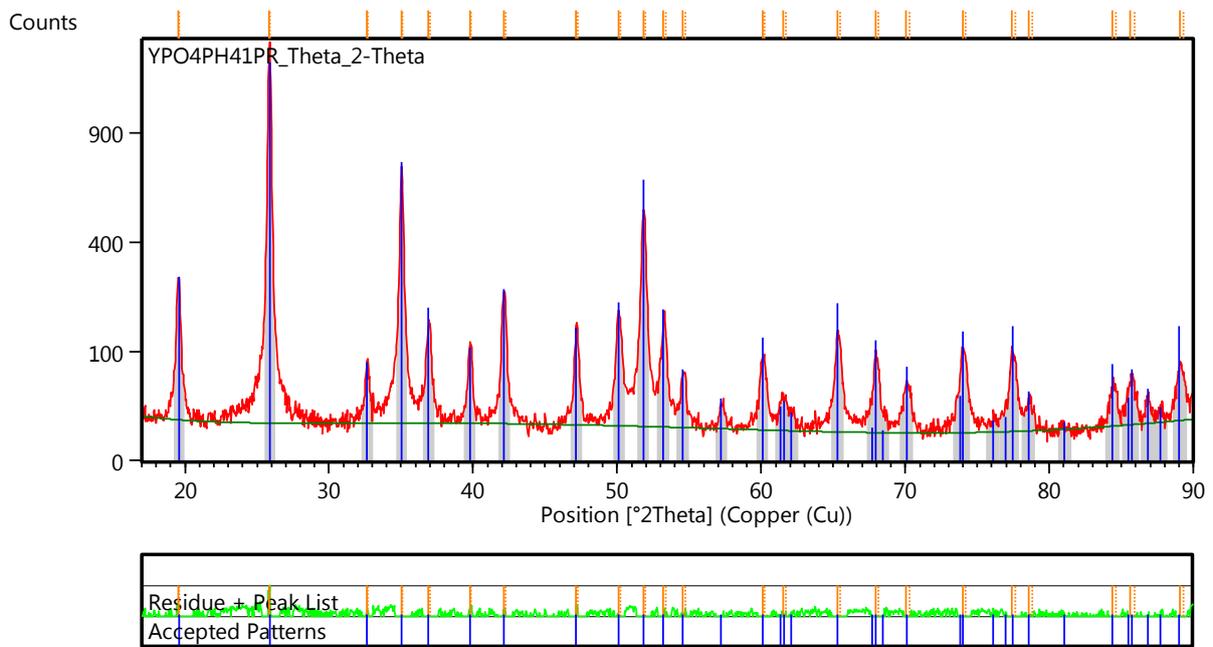
La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle permet la détermination des structures élaborées et d'identifier les phases cristallisées présentes en comparaison avec des bases de données JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) ou ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Elle permet également d'estimer la taille des cristallites et les contraintes présentées dans l'échantillon analysé.

Les diffractogrammes X des poudres ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre *Rigaku Mini flex-II diffractometer* figure III.10. Les différents diffractogrammes x obtenus après l'analyse DRX ont été traités à l'aide de logiciel *High score plus* et *MAUD software* (*Material analysis by using diffraction*) afin d'identifier la phase des échantillons préparés et d'extraire les différents paramètres cristallographiques (paramètres de maille, taille des cristallites, micro-contraintes) en utilisant l'affinement *Rietveld*.



**Figure II.10.** Diffractomètre de rayons X de type *Rigaku Mini flex-II diffractometer*

(*Laboratoire de physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia*)



**Figure II.11.** Exemple d'un traitement du spectre DRX d'une poudre du  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  par Logiciel High score plus.

Il est possible de calculer la taille des cristallites d'un échantillon à partir de son diffractogramme  $x$  en utilisant deux méthodes :

- La méthode de Debby-Scherrer : cette méthode elle nous a permet de calculer la taille des cristallites selon une direction (hkl) à partir de la formule suivante [32-33] :

$$D_{Sch} = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta_{éch} \cos\theta} \quad (II - 1)$$

Avec :

$D_{Sch}$  : Taille des cristallites en nm.

$\beta_{éch}$  : La largeur intégrale vraie, avec :  $\beta_{éch} = \sqrt{\beta_{exp} + \beta_{inst}}$

$\beta_{exp}$  (observée) est la largeur intégrale calculé directement à partir du pic de diffraction (FWHM) et  $\beta_{inst}$  (instrumental) représente la contribution de l'instrument à la largeur observée.

$\Theta$  : angle de diffraction en degré.

- La méthode de Williamson-Hall : Dans cette approche l'effet des micro-contraintes sur l'élargissement des pics de diffraction est pris en considération contrairement à la méthode de Debye-Scherrer qui néglige l'effet des contraintes sur la taille des cristallites. Cette méthode est décrite par la relation suivante [34,35] :

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (II - 2)$$

Avec :

$\beta$  : FWHM corrigé de pic de diffraction (rad)

D : taille des cristallites en nm.

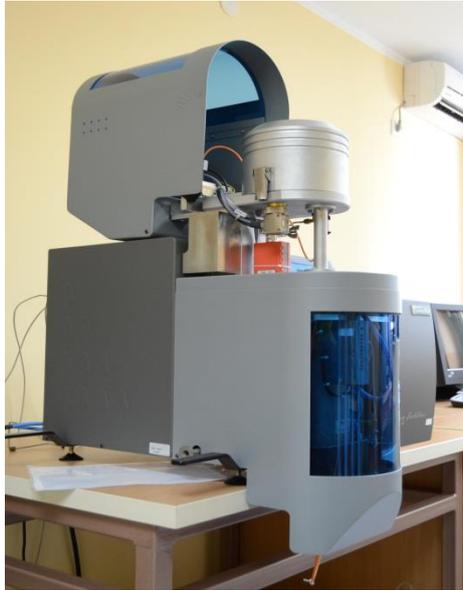
$\varepsilon$  : taux de déformation.

A partir de la courbe de Williamson-Hall ( $\beta \cos\theta/\lambda$  en fonction de  $\sin\theta/\lambda$ ) on peut extraire la taille des cristallites, ainsi que les micro-contraintes.

#### II.4.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), 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). 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.

La stabilité thermique des échantillons a été étudiée simultanée par analyse thermogravimétrique (TGA) et analyse thermique différentielle (DTA) à l'aide d'un instrument de type SETARYS SETSYS Evolution 1750, figure II.12.



**Figure II.12.** Appareil d'analyse thermique (TGA-DTA) de type SETARYS SETSYS Evolution 1750

#### II.4.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 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 aux liaisons de vibration de composé étudié [36].

Le principe de cette technique s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. 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.

Les spectres FT-IR des échantillons ont été enregistrés entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre de type *Prekin Elmer « spectrum two »* (Figure II.13).

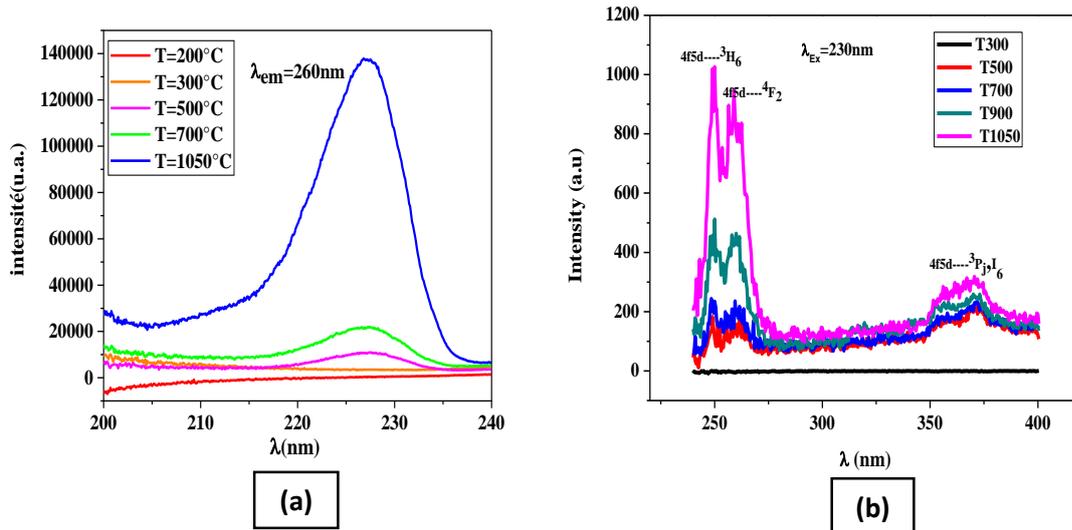


**Figure II.13.** Photographie du spectromètre infrarouge de type *Prekin Elmer « spectrum two »* (Laboratoire de physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia)

#### II.4.2. Caractérisation de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence représente une méthode spectroscopique d'analyse des phénomènes de photoluminescence. Cette méthode d'analyse permet d'enregistrer deux types de spectres :

- Spectre d'excitation : Le changement d'intensité de luminescence (émission) en fonction de la longueur d'onde sous une longueur d'émission fixe, comme le montre la Figure II.14. (a).
- Spectre d'émission : le changement d'intensité d'émission en fonction de la longueur d'onde à une longueur d'onde d'excitation fixe, comme le montre la Figure II.14. (b).



**Figure II.14.** Spectres d'excitation (a) et d'émission (b) de la matrice  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ .

Le faisceau lumineux émis par la source d'excitation qui est souvent la lampe de Xénon 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 [36].

Les mesures de luminescence ont été obtenus à la température ambiante avec spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B (*Laboratoire Laser, Centre de recherche d'Alger CRNA*) (figure II.15a) et Shimadzu RF-6000 (*Laboratoire de physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia*) (figure II.15b)



(a)



(b)

**Figure II.15.** Photographie des spectromètres de photoluminescence

**Références bibliographies**

- [1] Rajesh, K., et al. "High-surface-area nanocrystalline cerium phosphate through aqueous sol-gel route." *Chemistry of materials* 16.14 (2004): 2700-2705.
- [2] J.M. Nedelec, C. Mansuy, R. Mahiou, Sol-gel derived YPO<sub>4</sub> and LuPO<sub>4</sub> phosphors, a spectroscopic study, *J. Mol. Struct.* 165(2003) 651-653.
- [3] Di, W., Chen, J., Wang, X., & Chen, B. (2004). Investigations of phase structure transformation and VUV excitation of YPO<sub>4</sub>: Tb synthesized by solution precipitation route. *Chemistry letters*, 33(11), 1448-1449.
- [4] DI, Weihua, WANG, Xiaojun, CHEN, Baojiu, *et al.* Structure-induced change of luminescent properties in the hydrated and dehydrated YPO<sub>4</sub>: Tb. *Materials Letters*, 2005, vol. 59, no 18, p. 2310-2313.
- [5] K. Riwotzki, H. Meyssamy, A. Kornowski, M. Haase, *J. Phys. Chem., B* 104 (2000) 2824.
- [6] Y.P. Fang, A.W. Xu, R.q. Song, H.X. Zhang, L.P. You, J.C. Yu, H.Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 16025.
- [7] Meyssamy, H., Riwotzki, K., Kornowski, A., Naused, S., & Haase, M. (1999). Wet-Chemical Synthesis of Doped Colloidal Nanomaterials: Particles and Fibers of LaPO<sub>4</sub>: Eu, LaPO<sub>4</sub>: Ce, and LaPO<sub>4</sub>: Ce, Tb. *Advanced Materials*, 11(10), 840-844.
- [8] CHUDINOVA, N. N., SHKLOVER, L. P., et al. (1975). Reaction of lanthanum oxide with phosphoric acids at 100-500°C. *Inorganic Materials* 11(4): 590-593.
- [9] Mergny, Jean-Louis, and Jean-Claude Maurizot. Fluorescence resonance energy transfer as a probe for G-quartet formation by a telomeric repeat. *ChemBioChem* 2.2 (2001): 124-132.
- [10] Sandrine Lucas, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [11] Weihua Di , Xiaojun Wang, Baojiu Chen, Huasheng Lai, Xiaoxia Zhao, Preparation, characterization and VUV luminescence property of YPO<sub>4</sub>:Tb phosphor for a PDP, *Optical Materials* 27 (2005) 1386–1390
- [12] DEMAZEAU, Gérard. Les réactions solvothermales : implications en recherche de base et dans les procédés industriels. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Série IIC-Chimie*, 1999, vol. 2, n° 14, p. 685-692.

- [13] RIMAN, Richard E., SUCHANEK, Wojciech L., et LENCKA, Malgorzata M. Cristallisation hydrothermale des céramiques. In : Annales de Chimie Science des Matériaux. N'est plus publié par Elsevier, 2002. p. 15-36.
- [14] Hasna BOUCHARBEB, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, Algérie 2010.
- [15] Mounira GABIS, Hadika KISSOUS, Elaboration et caractérisation des aérogels monolithiques de ZnO : Al /SiO<sub>2</sub> par voie sol-gel, Mémoire master ,Université de Bejaia 2014.
- [16] Bertrand-Chadeyron, G., El-Ghozzi, M., Boyer, D., Mahiou, R., & Cousseins, J. C. (2001). Orthoborates processed by soft routes: correlation luminescence structure. Journal of alloys and compound, 317, 183-185.
- [17] Jin, H. J., Song, M. J., & Park, C. B. (2009). A novel phenomenon: p-Type ZnO: Al films deposited on n-Si substrate. Physica B: Condensed Matter, 404(8-11), 1097-1101.
- [18] O. Poncelet, Thèse de Doctorat, Université de Nice, 1988.
- [19] Hench, LL. et Jon K. West. "Le procédé sol-gel." Revues chimiques 90.1 (1990): 33-72.
- [20] M. Villanueva-Ibanez, HfO<sub>2</sub> et SrHfO<sub>3</sub> dopés terres rares réalisés par procédé sol gel : analyses structurales, propriétés optiques et potentialités en scintillation, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2005.
- [21] K. Mouhli et K. Taraft -Elaboration des couches minces de ZnO et de ZnO : Al par le procédé sol-gel, mémoire DEUA, université de Bejaia, Algérie (2010).
- [22] Xavier Orignac, X., Barbier, D., Du, X. M., Almeida, R. M., McCarthy, O., & Yeatman, E. (1999). Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5 μm. Optical Materials, 12(1), 1-18.
- [23] J. Livage, D. Ganguli, Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review, Sol.Energ. Mat. Sol. C. 68 (2001) 365-381.
- [24] M. Sahal, B. Hartiti, B. Mari, A. Ridah et M. Mollar -Etude des propriétés physiques des couches minces de ZnO dopées Al, préparées par la méthode de « sol-gel » associée au « spin coating, Afrique science, volume(3), pages 245-254 (2006).
- [25] KAHOUADJI. B, Synthèse par voie sol-gel et étude des propriétés structurales et optiques des scintillateurs à base des ortho-phosphates LnPO<sub>4</sub> (Ln=Y, Lu, La and Gd) dopés aux ions des terres rares trivalents, Mémoire doctorat, Université de Bejaia, 2017.
- [26] C. Sanchez & J. Livage, Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors, New J. Chem, 14(1990) 513-521.

- [27] CHRUSCIEL, Jerzy et LUSARSKI, Ludomir. Synthèse de nanosilice par la méthode sol-gel et son activité vis-à-vis des polymères. *Science des matériaux*, 2003, vol. 21, p. 461-469.
- [28] Colombari, Ph. "Méthodes chimiques et procédés sol-gel: ou la mise en œuvre de poudres ultrafines." *L'Industrie céramique (Paris)* 792 (1985): 186-197.
- [29] N. Bettahar -Synthèse par voie Sol-Gel et caractérisation physique de BaTiO<sub>3</sub>, thèse magistère, université ibn khaldoun de Tiaret, Algérie (2006).
- [30] N. Tchenar -Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Cr, Cu, V) et de 5% RuO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Application à l'oxydation du cyclohexane, thèse doctorat, université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [31] Kahouadji, B., Guerbous, L., Boukerika, A., Dolić, S. D., Jovanović, D. J., & Dramićanin, M. D. (2017). Sol gel synthesis and pH effect on the luminescent and structural properties of YPO<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup> nanophosphors. *Optical Materials*, 70, 138-143.
- [32] Li, J., Pan, Y., Qiu, F., Wu, Y., Liu, W., & Guo, J. (2007). Synthesis of nanosized Nd: YAG powders via gel combustion. *Ceramics international*, 33(6), 1047-1052.
- [33] Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. (2011). Low temperature synthesis and luminescence properties of YAG: Eu nanopowders prepared by modified sol-gel method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21(11), 2443-2447.
- [34] S. Som and S. K. Sharma, Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>-codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanophosphors: Rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 415102.
- [35] Williamson, GK ET Hall, WH (1953). Élargissement de la ligne de rayons X à partir d'aluminium et de wolfram déposés. *Acta metallurgica*, 1 (1), 22-31.
- [36] BOUKERIKA ALLAOUA, Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenats (Y, Lu) <sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> activés aux ions cérium, thèse de Doctorat, Université de Jijel, Algérie.

**Chapitre III :**  
**Caractérisation**  
**structurale et**  
**spectroscopie de**  
**photoluminescence des**  
**nanopoudres**  
**YPO<sub>4</sub> :Pr<sup>3+</sup>**

### **III.1. Introduction**

Nous avons consacré ce chapitre pour la présentation des résultats expérimentaux relatifs à l'étude de l'effet de la concentration du dopant, ainsi que l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurales et de photoluminescence des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ .

### **III.2. Validation du protocole expérimental**

Afin de vérifier et de valider le protocole expérimental qui a été utilisé Déjà pour synthétiser les nanopoudres  $\text{YPO}_4$  dopées aux ions du  $\text{Pr}^{3+}$  au niveau du centre de recherche nucléaire d'Alger et qui rentrent dans le cadre de notre travail, nous avons synthétisé deux échantillons témoins :  $\text{YPO}_4$  non dopée,  $\text{YPO}_4 : 1(\%.\text{at})$ , avec le même protocole expérimental. Les résultats expérimentaux relatifs à la caractérisation des échantillons témoins seront présentés et discutés dans cette section.

#### **III.2.1 Caractérisation structurale**

La figure III.1 présente les diffractogrammes des rayons X des échantillons témoins synthétisés par un protocole expérimental basé sur la méthode sol-gel calcinées à  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 4h. Tous les pics de diffraction observés sont indexés à la phase tétragonale pure de la matrice  $\text{YPO}_4$  (structure Xenotime, groupe d'espace  $I_{41}/\text{amd}$ ) selon la fiche ICDD N° 011-0254.

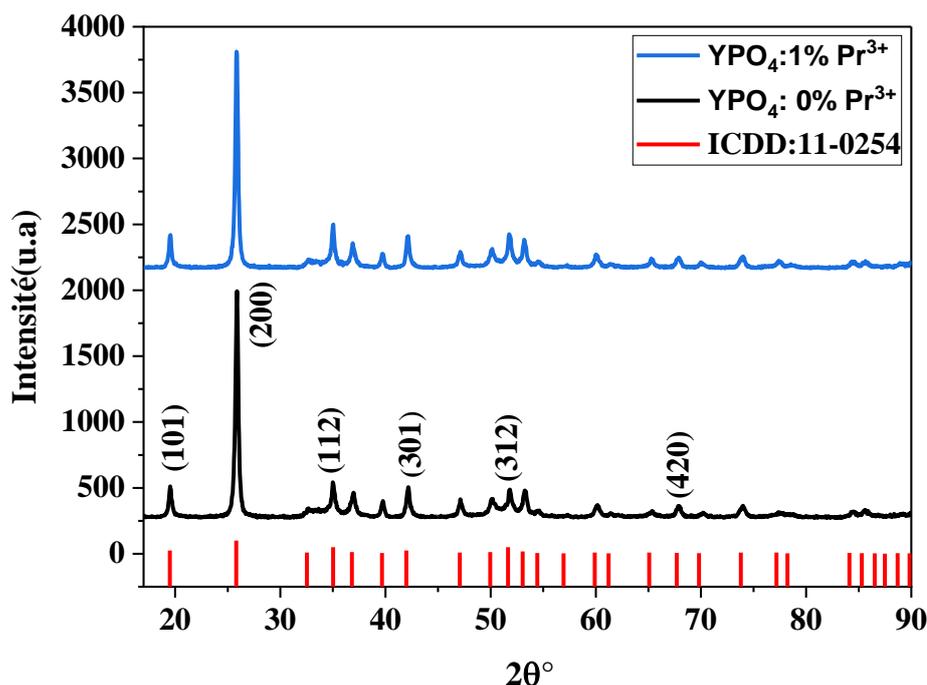


Figure III.1. Diffractogrammes des rayons x des échantillons témoins.

Les différents paramètres cristallographiques et de la microstructure des poudres  $\text{YPO}_4$  et  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  obtenus après l'affinement *Rietveld* des diffractogrammes x à l'aide de *High score plus software* sont regroupés dans le tableau.I.1.

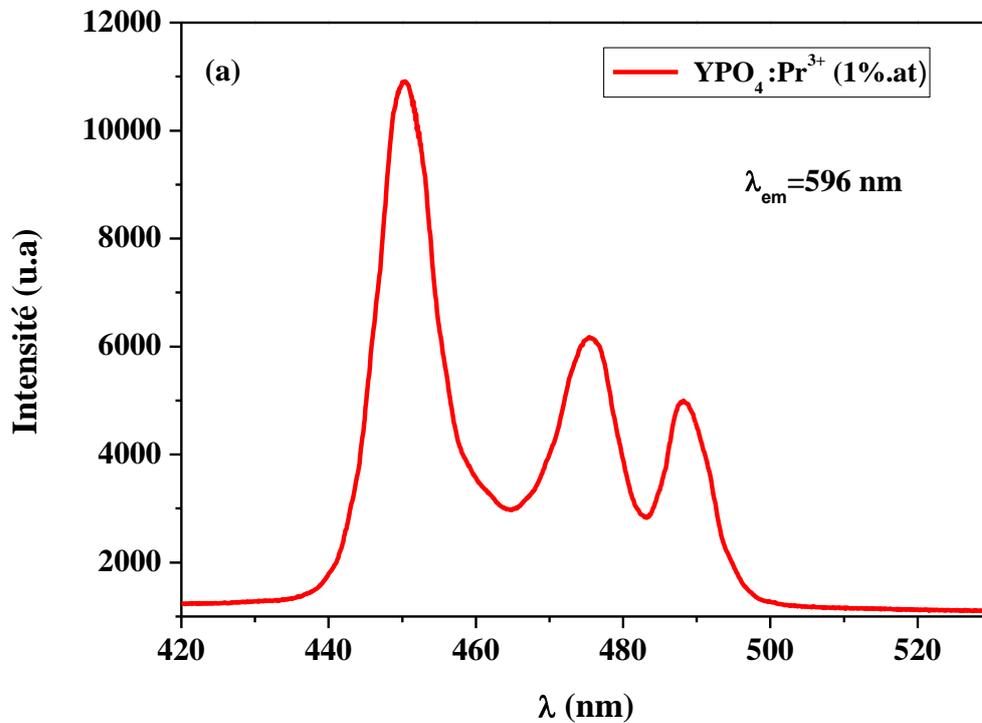
Tableau.III.1. Paramètres cristallographiques des échantillons témoins

	YPO <sub>4</sub> non dopée	YPO <sub>4</sub> : Pr <sup>3+</sup> (1%.at)
a(A°)	6.88(1)	6.883(4)
c(A°)	6.031(1)	6.030(6)
$\alpha = \beta = \delta$ (°)	90	90
V (A° <sup>3</sup> )	285	285.68
D <sub>Debye-Scherrer</sub> (nm) (200)	25.5	27
$\epsilon$ (%) (200)	0.610	0.577

Les différents paramètres cristallographes obtenus sont propres à la phase tétragonale de la matrice  $\text{YPO}_4$  d'après la fiche ICDD N° 011-0254. Une légère différence est observée au niveau du volume des deux nanopoudres (dopée et non dopée), ce résultat confirme la substitution des ions du  $\text{Pr}^{3+}$  dans les sites des ions du  $\text{Y}^{3+}$  dans la matrice  $\text{YPO}_4$ , cette différence dans le volume est due à la différence dans le rayon ionique des ions  $\text{Pr}^{3+}$  et les ions  $\text{Y}^{3+}$  ( $r_{\text{Pr}^{3+}} = 1.01 \text{ \AA} > r_{\text{Y}^{3+}} = 0.9 \text{ \AA}$ ) [1,2].

### III.2.2. Spectroscopie de photoluminescence

Les ions des terres rares ( $\text{TR}^{3+}$ ) sont des ions optiquement actifs, ils sont caractérisés par des bandes d'absorption et d'émission caractéristiques à chaque ion. Pour vérifier et justifier l'existence ou l'insertion des ions du  $\text{Pr}^{3+}$  dans la matrice  $\text{YPO}_4$  dopée nous avons enregistré les spectres d'émission et d'excitation de cette matrice. Les figures (III.2.a) et (III.2.b) présentent respectivement le spectre d'excitation et le spectre d'émission de la poudre  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (1%.at).



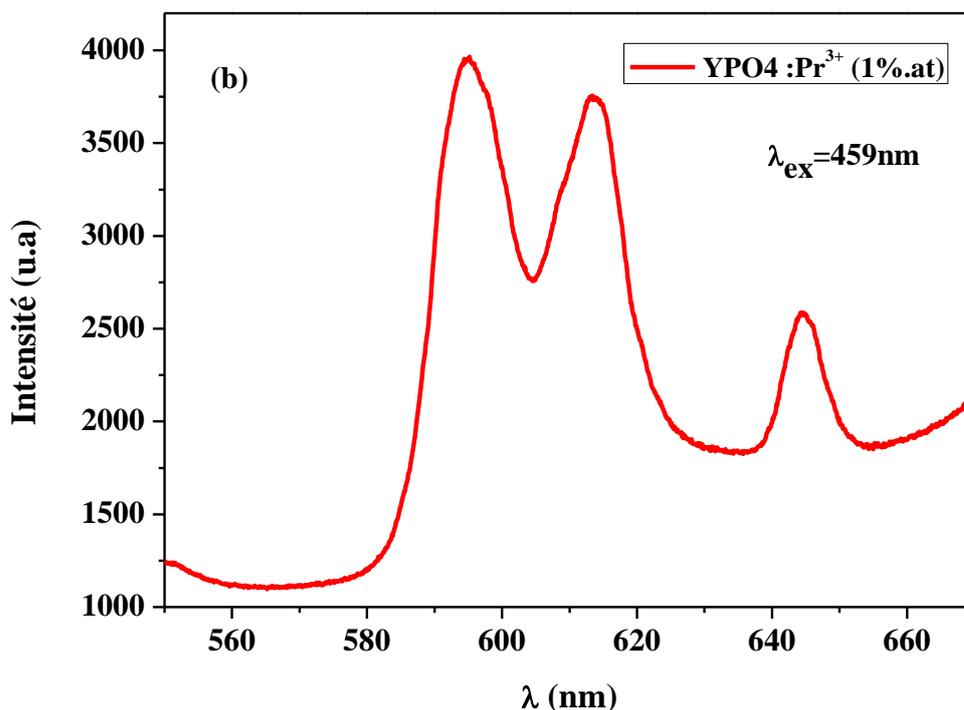


Figure.III.2. (a) Spectres d'excitation (b) et d'émission de la poudre  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (1%.at).

Toutes les bandes d'absorption et d'émission observées sont caractéristiques aux transitions intraconfigurationnelles ( $4f^2 \rightarrow 4f^2$ ) du  $\text{Pr}^{3+}$  [3,4]. Nous donnerons en détail dans les prochaines sections l'attribution et l'origine de chacune de ces bandes qui ont été observées.

En conclusion, ces résultats expérimentaux relatifs à la caractérisation des échantillons témoins indiquent que le protocole expérimental a été adopté pour synthétiser les nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  est valable à la synthèse des orthophosphates des lanthanides  $\text{LnPO}_4$  dopées aux ions des terres rares sous forme de poudres.

### III.3. Effet de la concentration

Dans cette partie nous allons présenter les résultats de la caractérisation structurale et de photoluminescence des nanopoudres  $\text{YPO}_4$  dopées à différentes concentration en ions  $\text{Pr}^{3+}$  ( $x\%.\text{at}$ ,  $x=0.1, 0.5, 1, 2, 5$ ), synthétisées par la voie sol gel dans les mêmes conditions expérimentales (voir chapitre II)

#### III.3.1. Analyse DRX

L'évolution des diffractogrammes  $x$  des nano-poudres  $\text{YPO}_4$  en fonction du taux de dopage en ion  $\text{Pr}^{3+}$  est représentée sur la figure III.3. Les résultats révèlent que tous les pics de diffraction des diffractogrammes obtenus peuvent être indexés à la phase tétragonale pure de la matrice  $\text{YPO}_4$  (structure xenotime, groupe d'espace de  $I_{41}/\text{amd}$ ) selon la fiche ICDD N° 11-0254.

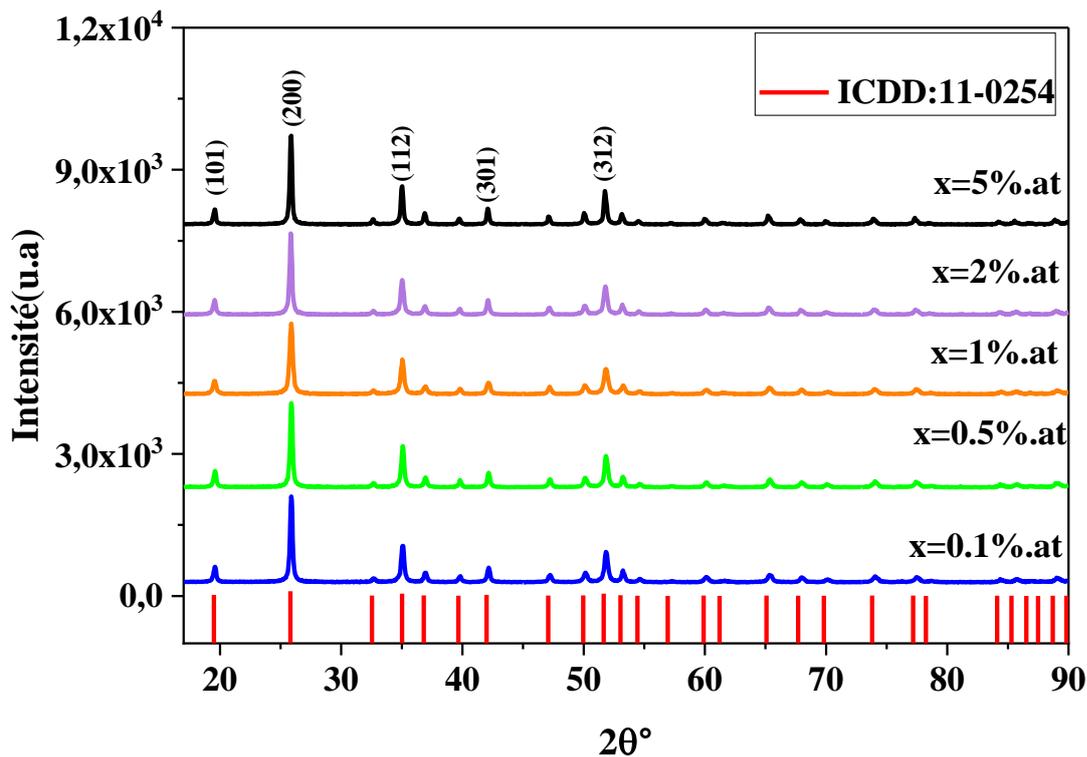


Figure III.3. Diffractogrammes  $x$  des nano-poudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  ( $x \text{ at}\%$ ) calcinées à  $900^\circ\text{C}$  pendant 4h

Le tableau III.2 regroupe les différents paramètres cristallographiques et de la microstructure des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (x % .at) obtenus à l'aide de *MAUD software* après l'affinement des diffractogrammes x enregistrés.

**Tableau.III.2.** Paramètres cristallographiques des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (x % .at)

x(% . at)	0.1%	0.5%	1%	2%	5%
<b>D(A°)</b>	378(2)	392(4)	298(1)	356(3)	532 (7)
<b>a(A°)</b>	6.8833(3)	6.8851(3)	6.8832(3)	6.8880 (3)	6.8948(2)
<b>c(A°)</b>	6.0174(3)	6.0189(3)	6.0205(3)	6.0208(3)	6.0284(2)
<b>Sig</b>	0.958546	0.9900126	0.9291218	0.96361035	0.99772894
<b>Rwp(%)</b>	14.472087	14.970195	13.922409	14.811892	15.711309
<b>Rexp(%)</b>	15.097959	15.121217	14.984482	15.371245	15.747072

*Rwp*: weighted residual error, *Rexp*: expected error, *Sig*: goodness of fit.

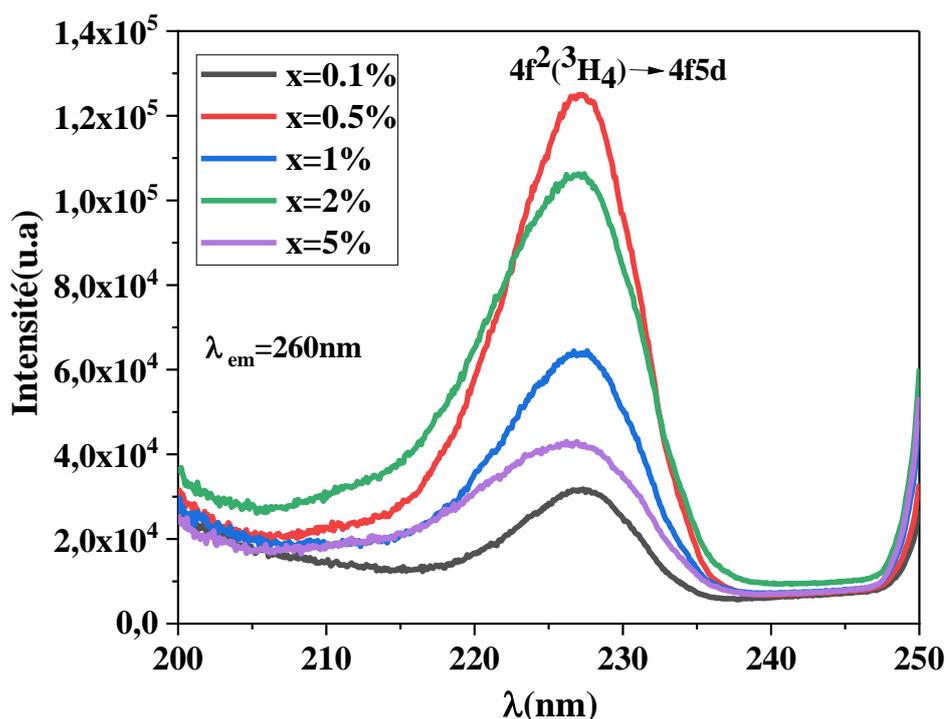
### III.3.2 Spectroscopie de photoluminescence

#### III.3.2.1 Transition interconfigurationnelles $4f^2—4f^15d^1$

##### a. Spectres d'excitation

Nous avons reporté sur la figure III.4 les spectres d'excitation des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (x % .at) enregistrés pour une longueur d'onde d'émission à 260nm ( $\lambda_{em} = 260$  nm).

Le spectre d'excitation obtenus sont composés d'une bande d'absorption large intense dans la région UV centrée à 225 nm qui peut être attribuée aux transitions interconfigurationnelles dipolaires électriques permises de l'état fondamental  $4f^2$  ( $^3\text{H}_4$ ) au niveau d'énergie le plus bas de la configuration  $4f5d$  ( $4f^2$  ( $^3\text{H}_4$ )  $\rightarrow$   $4f5d$ ) [5, 6].

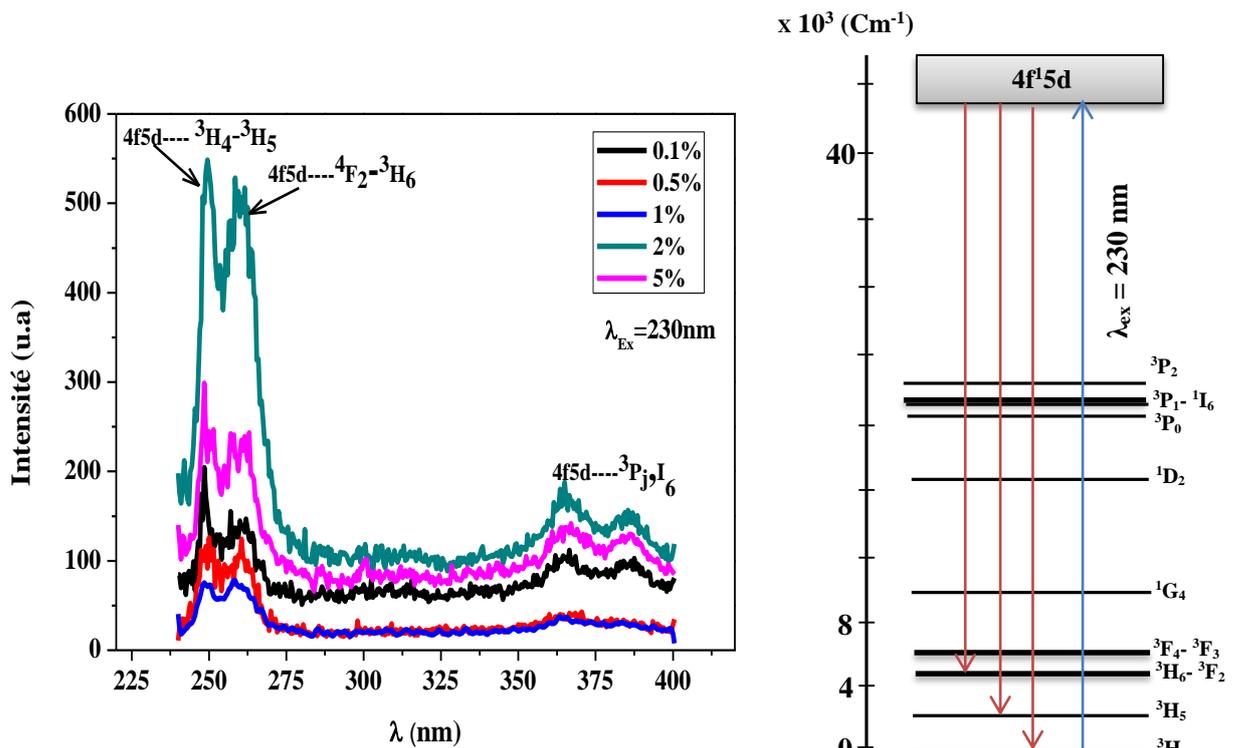


**Figure III.4.** Spectres d'excitation de la fluorescence des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (x at%) sous émission UV  $\lambda_{\text{em}} = 260 \text{ nm}$

### b. Spectres d'émission

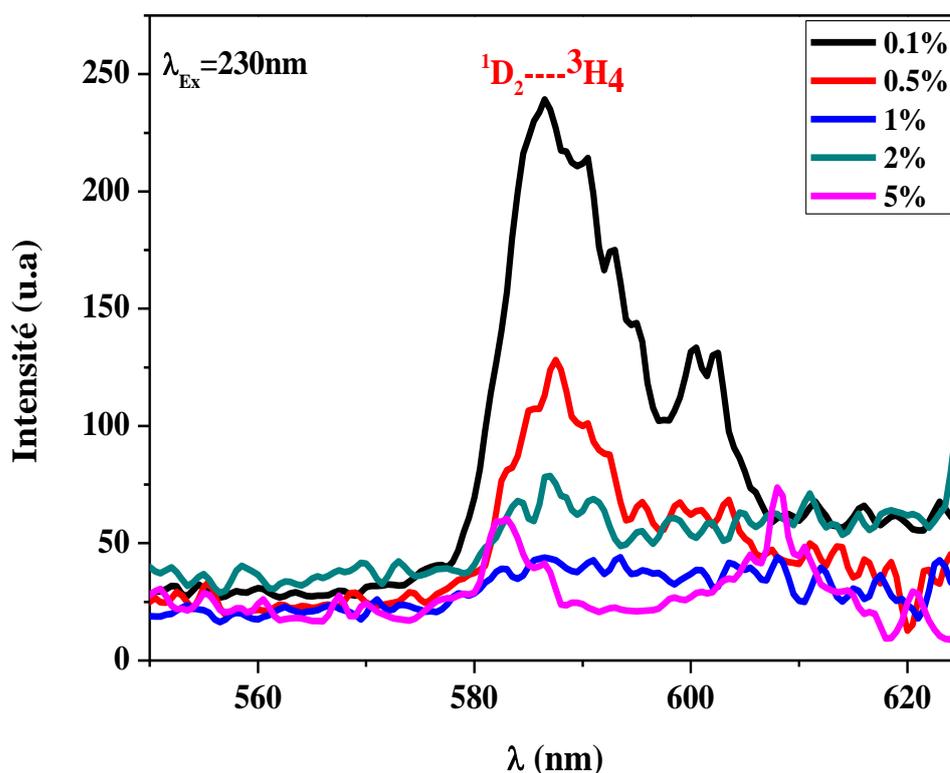
D'après les spectres des excitations obtenus, nous avons enregistré les spectres d'émission des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (x at%) sous excitation à 230 nm ( $\lambda_{\text{ex}} = 230 \text{ nm}$ ). Les spectres obtenus sont reportés sur la figure III.5.

Les profils des spectres d'émission enregistrés pour les nanopoudres  $\text{YPO}_4$  en fonction du taux de dopage en ion  $\text{Pr}^{3+}$  sont tout à fait comparables. Les spectres d'émission présentent des bandes larges et intenses se produisant dans le domaine spectral 240-280 nm, qui sont attribuées aux émissions du niveau 4f5d le plus bas aux groupes de niveaux 4f<sup>2</sup> suivants: (<sup>3</sup>H<sub>4</sub>, <sup>3</sup>H<sub>5</sub>), (<sup>3</sup>H<sub>6</sub>, <sup>3</sup>F<sub>2</sub>) et (<sup>3</sup>F<sub>3</sub>, <sup>3</sup>F<sub>4</sub>), les pics de plus faibles intensités qui sont observés aux alentours de 350 et 400 nm correspondent aux transitions d'émission interconfigurationnelles 4f5d → <sup>3</sup>P<sub>J</sub> + I<sub>6</sub> de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  [4, 20].



**Figure III.5.** Spectres d'émission de la fluorescence des poudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (x at%) sous excitation à 230 nm et un schéma explicatif des transitions observées

Nous montrons également sur la figure.III.6. Les spectres d'émission obtenus sous excitation UV à 230 nm enregistrés entre 450nm et 700 nm. Seule l'émission rouge correspondant à la fluorescence intraconfigurationnelle  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  (586 nm) a été observée.



**Figure III.6.** Spectres d'émission de la fluorescence  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (x %. at) sous émission UV à 230 nm

L'analyse approfondie des spectres d'émission des échantillons ((figure.5) et (figure.6)) indique l'existence d'un processus important c'est le phénomène d'émission en cascade (PCE) sous excitation UV (230nm) et qui on appelle communément "Down conversion" [7]. Sous excitation UV à 230nm les électrons ont été excités aux niveaux  $4f^1 5d^1$ , dans ce cas deux types des transitions peuvent se produire, le premier situé en dessous de 500 nm qui est attribué aux transitions interconfigurationnelles  $4f^1 5d^1 \rightarrow {}^3\text{H}_J, {}^3\text{P}_J + \text{I}_6$ , et le second situé dans la région rouge avec un maximum situé à 588 nm, attribuée à la transition intraconfigurationnelle  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  [7].

En outre, nous avons pensé que le niveau d'énergie  ${}^1\text{D}_2$ , qui participe au processus d'émission en cascade (PCE), se peuplé de deux manières; Par relaxation radiative et non radiative à partir du niveau d'énergie excité le plus bas  $4f^1 5d^1$ , comme représenté schématiquement sur la figure.7.

À partir de cette étude, il est important de noter que la concentration optimale en ion  $\text{Pr}^{3+}$  qui donne une meilleure luminescence en termes de l'intensité dans les nanopoudres  $\text{YPO}_4$  synthétisées par la voie sol gel dépend de la plage de mesure des émissions considérée. En effet, dans une fluorescence sous excitation interconfigurationnelle dans l'intervalle UV (200-400 nm), la valeur optimale de concentration est de 2%.at, par contre dans le cas de la fluorescence visible est de 0.1%.at.

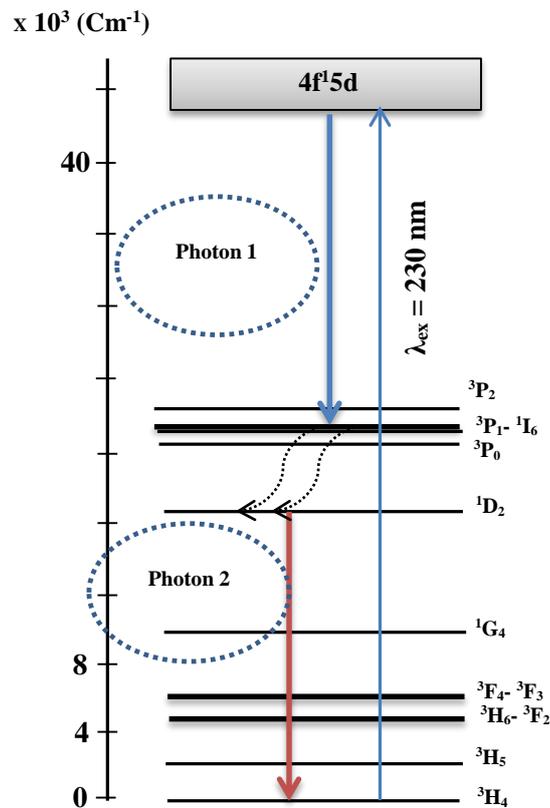


Figure III.7. Représentation schématique de phénomène PCE

### III.3.2.2 Transition intraconfigurationnelles $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$

#### a. Spectre d'excitation

Les spectres d'excitation Vis relatifs aux transitions intraconfigurationnelles  $4f^2 \rightarrow 4f^2$  des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (x at %), enregistrés une longueur d'émission ( $\lambda_{\text{em}} = 588 \text{ nm}$ ) correspond à la fluorescence  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  sont présentés sur la figure III.8.

Les spectres d'excitation font apparaître trois pics d'absorption localisées à : 449nm, 470nm, 490nm, qui sont attribués aux transitions intraconfigurationnelles  $4f^2 \rightarrow 4f^2$ :  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ ,  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1 + ^1\text{I}_6$ ,  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$  [4].

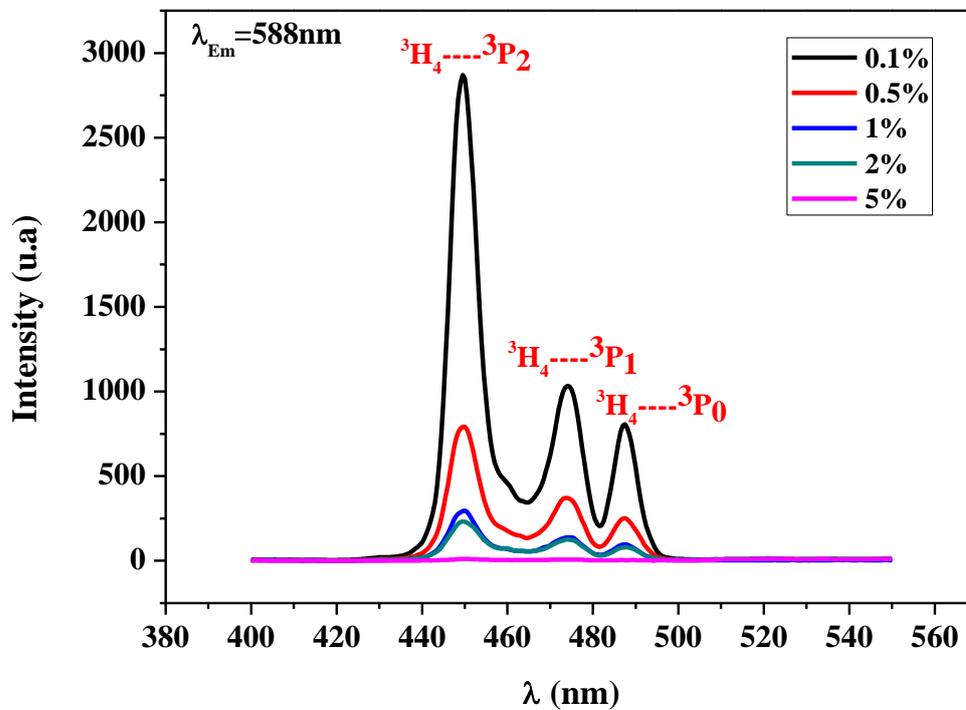
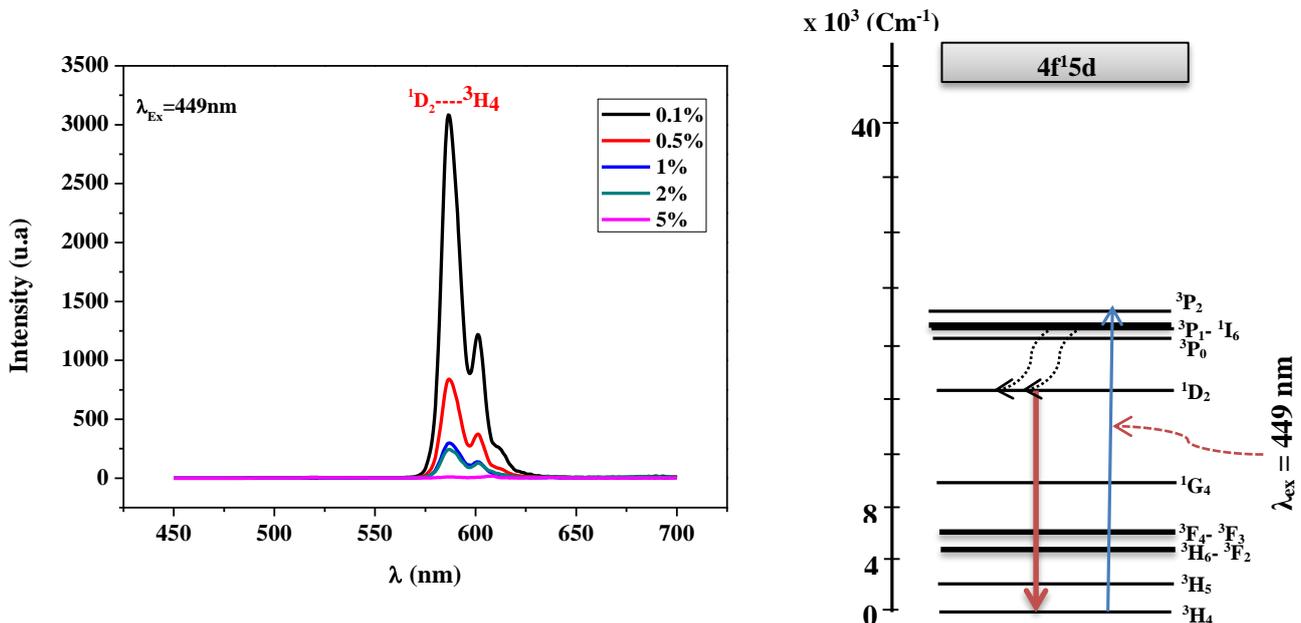


Figure III.8. Spectres d'excitation des poudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (x at%) sous émission à 588 nm

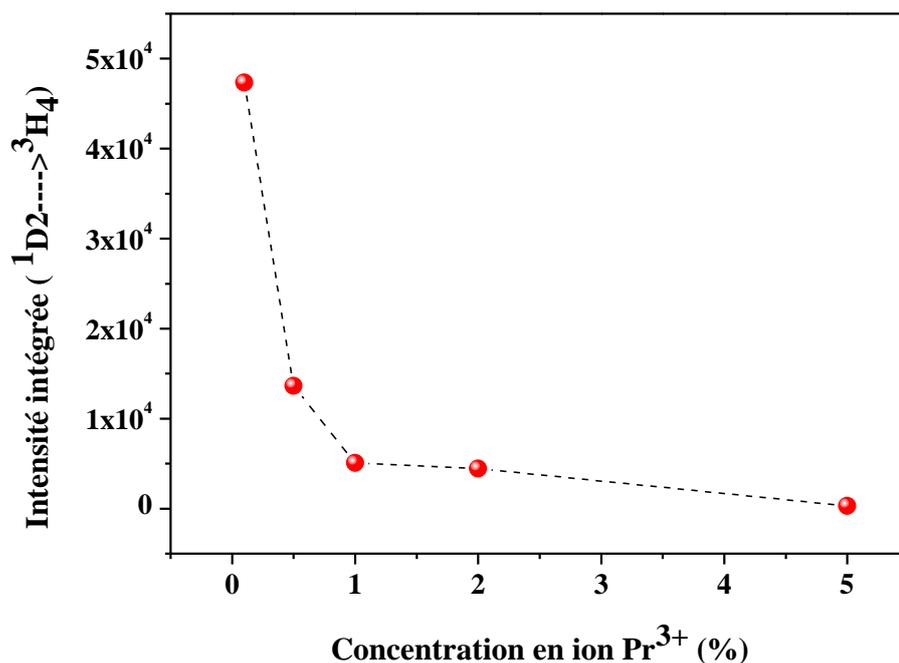
### b. Spectre d'émission

Les spectres d'émission des échantillons ont été enregistrés sous excitation Vis à 449 nm correspond au pic d'absorption plus intense dans les spectres d'émission obtenus (figure III.8) , qui est attribué à la transition  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ .

Les spectres d'émission obtenus présentent un certain nombre de pics d'émission situés entre 580nm et 620nm et qui sont attribués aux transitions d'émission  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ , figure.III.9. L'observation de la transition  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  (émission rouge) est due à la relaxation non radiative à partir des niveaux  $^3\text{P}_J$  ( $J = 0, 1$  et  $2$ ) +  $^1\text{I}_6$  au niveau  $^1\text{D}_2$  [8, 9]. Il est connu que l'interaction des ions  $\text{Pr}^{3+}$  avec les phonons de la matrice est responsable de la relaxation non radiative et qu'une émission efficace provenant du niveau  $^1\text{D}_2$  ne peut être observée que dans les hôtes ayant des énergies de phonon élevées, dans notre cas l'énergie des phonons de la matrice  $\text{YPO}_4$  est ( $1080 \text{ Cm}^{-1}$ ) [10]. La variation de l'intensité de luminescence  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  des ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans les poudres  $\text{YPO}_4$  avec différentes taux de dopage est présentées sur la figure III.10.



**Figure III.9.** Spectres d'émission des poudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (x at%) sous excitation à 449 nm et un schéma explicatif des transitions intraconfigurationnelles



**Figure III.10.** Variation de l'intensité de la fluorescence  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  en fonction du taux de dopage en ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans les nanopoudres  $\text{YPO}_4$  sous excitations Vis

Nous notons également que pour tous les échantillons et sous excitation visible présentent une intensité d'émission  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  plus élevée par rapport à celle obtenu sous excitation UV. En effet, sous l'énergie d'excitation UV, le nombre d'électrons atteignant la configuration d'excitation la plus faible en énergie  $4f5d$  contribuent aux processus radiatif et non radiatif. Par conséquent, même si une partie de ces électrons peuplé le niveau d'énergie  $^1\text{D}_2$ , un nombre important d'entre eux participe aux transitions  $4f5d \rightarrow ^3\text{H}_J$ . D'autre part, lors de l'excitation Vis ( $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ ), tous les électrons excités sont transférés par un processus non radiatif au niveau d'énergie  $^1\text{D}_2$ , ce qui explique la différence en intensité de la transition  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  obtenue lors l'excitation sous UV ou Vis. La concentration optimale de l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  dans les échantillons sous excitation Vis est de 0,1%, cette valeur coïncide avec celle observée sous excitation UV. Le phénomène de "quenching" de niveau  $^1\text{D}_2$  sous l'excitation à  $^3\text{P}_2$  est provoqué lorsque la concentration en ion  $\text{Pr}^{3+}$  augmente, cela est due à la réabsorption de la lumière émise par les dopants (interaction dopant-dopant), ainsi, un processus non radiatif est provoqué.

### III.4 Effet de la température de recuit

Après avoir déterminé la valeur optimale de la concentration en ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans les nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  synthétisées par la voie sol gel qui donne une meilleure luminescence en termes de la luminescence, nous allons présenter dans cette partie de notre travail l'effet de la température de recuit sur les propriétés structurale et de photoluminescence de poudre  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (0.1 % . at).

#### III.4.1 Caractérisation structurale

##### III.4.1.1 Analyse thermique ATG

Afin d'étudier l'évolution de la structure de la nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (0.1 % . at) de sa forme xerogel amorphe vers sa forme cristallisée au cours des traitements thermiques (processus de recuit), nous avons enregistré les thermogrammes ATD et ATG d'un xerogel  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (0.1 % . at) synthétisée par le procédé sol-gel, figure III.11.

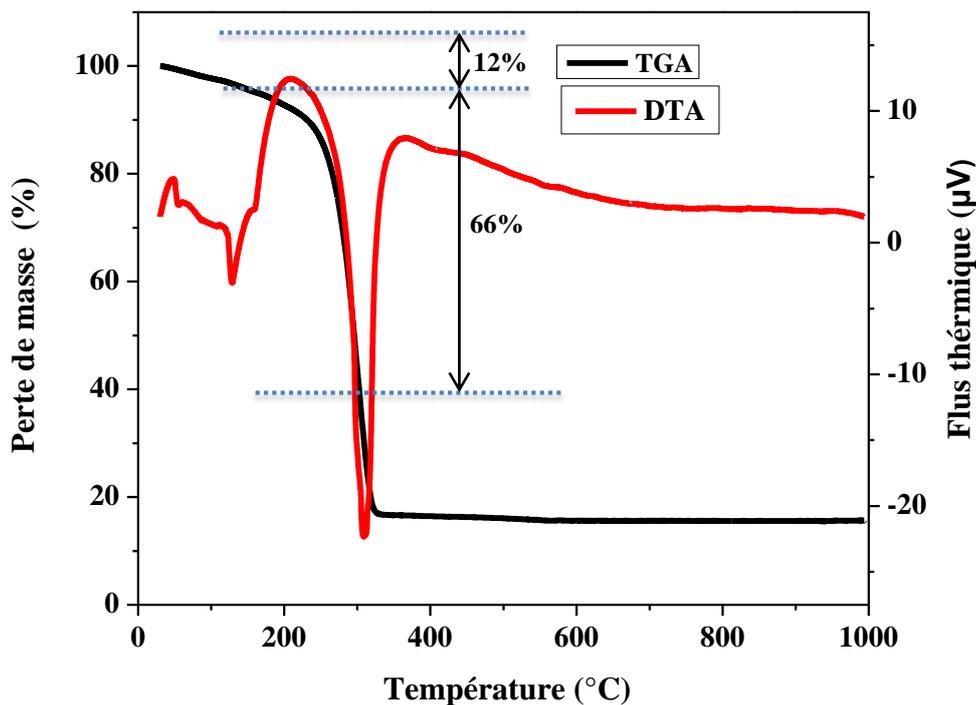


Figure III.11. Thermogrammes ATG et ATG d'un xerogel  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (0.1 % . at).

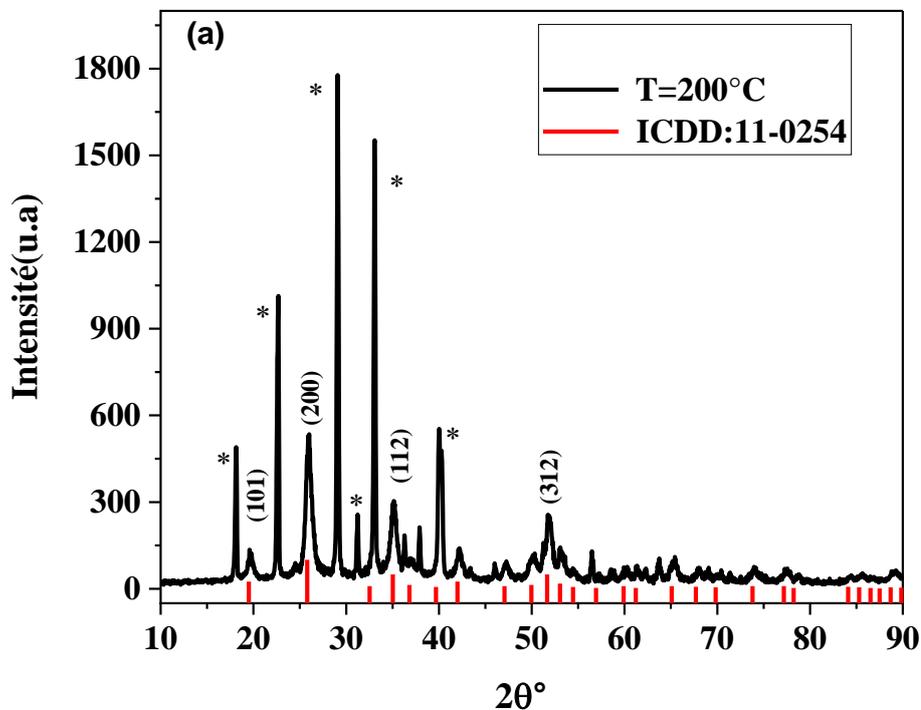
Nous observons sur la figure III.11 une perte totale de masse de l'ordre de 88 %, une première perte de masse environ de 12 % est observée autour de 150°C et peut être attribuée à l'élimination d'espèces adsorbées telles que des molécules d'eau.

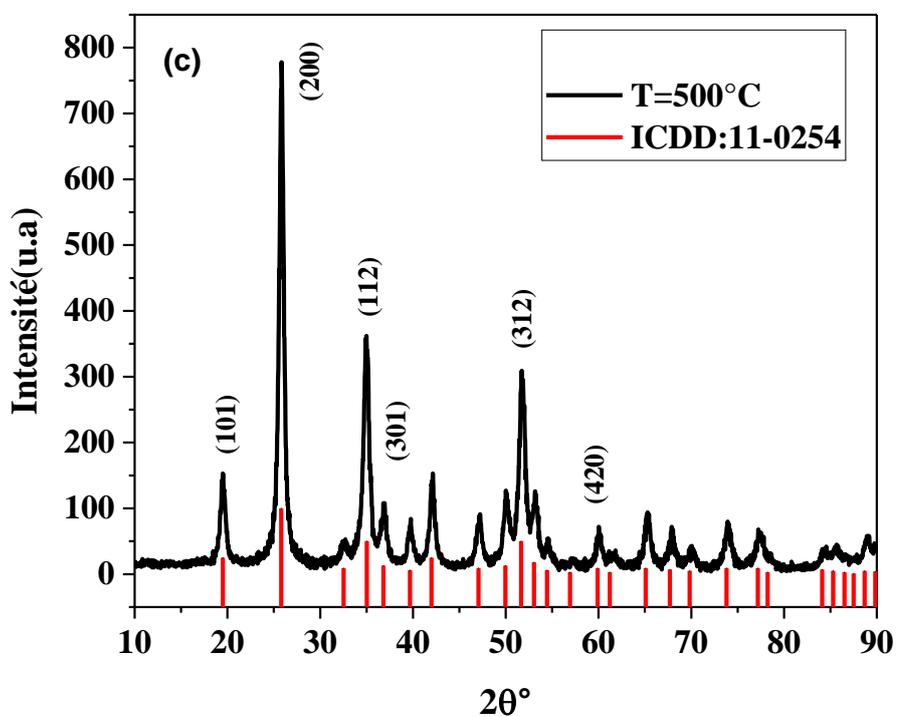
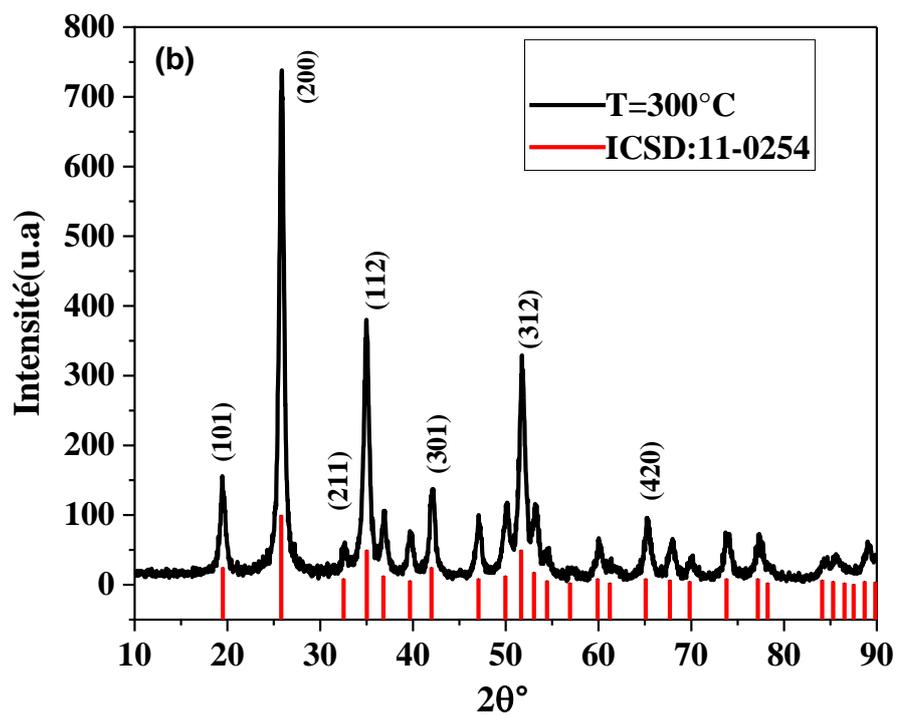
Une seconde perte de masse est observée à plus haute température, à 300°C de l'ordre de 66% qui peut être attribuée à la disparition des résidus de solvant organique (Ethylène glycol) utilisé dans la synthèse, à partir de cette température, la croissance cristalline se produit et aucune perte de masse significative n'est observée.

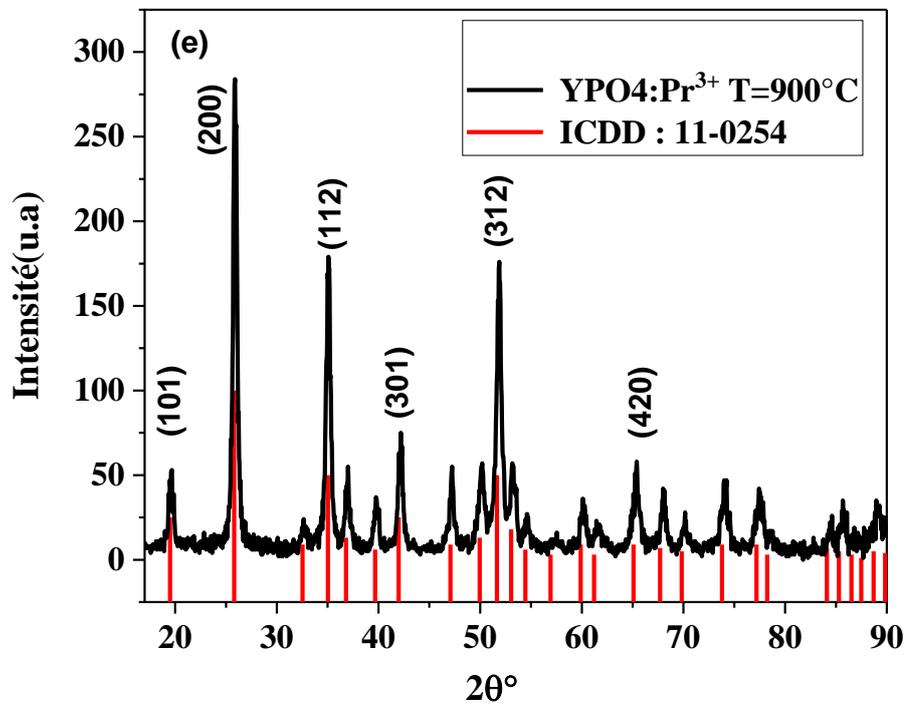
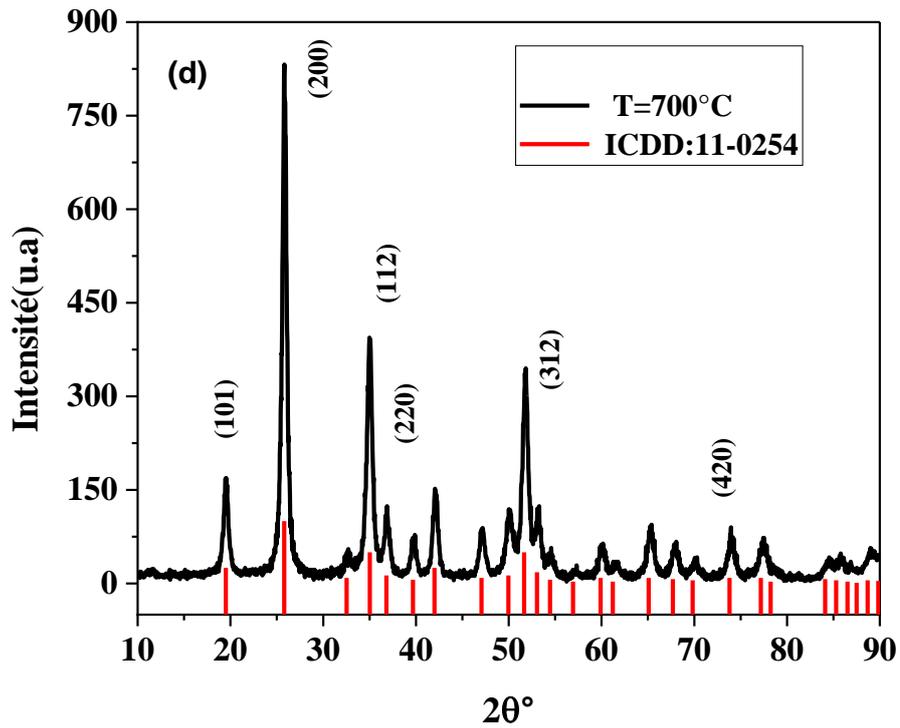
Ces pertes de masse accompagnent avec deux signaux endothermiques de l'analyse ATD relativement intenses sont observés autour de 150°C et 300°C.

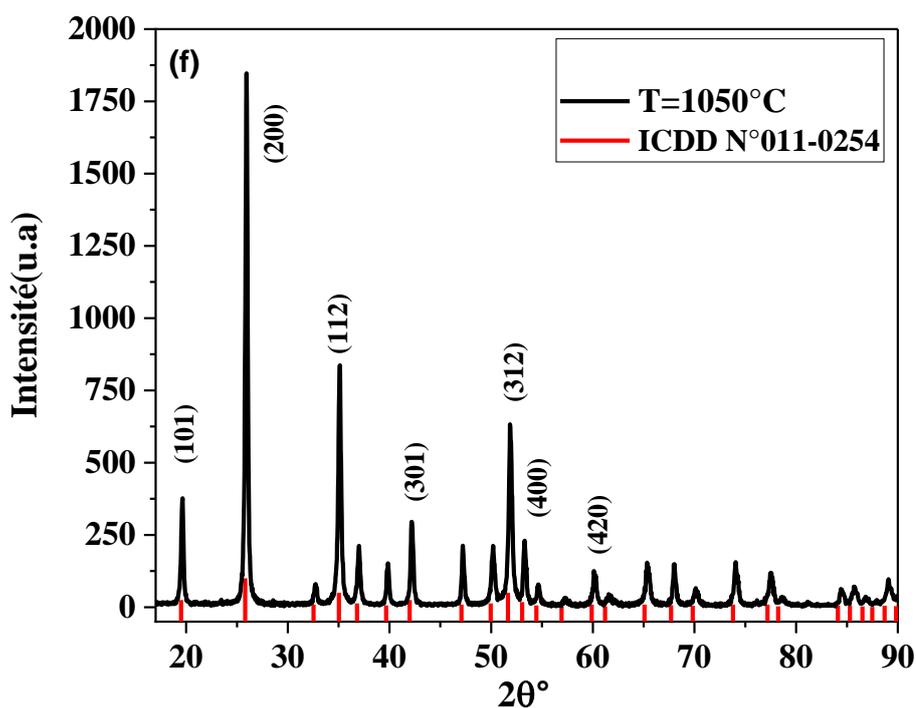
#### III.4.1.2 Analyse DRX

La figure III.12 montre l'évolution des diffractogrammes de la poudre  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (0.1%.at) en fonction de la température de recuit ( $T=200, 300, 500, 700, 900, 1050^\circ\text{C}$ ).









**Figure III.12.** Diffractogrammes x des poudres  $YPO_4$  calcinées à différentes températures pendant 4H.

Tous les pics de diffraction observés sur les diffractogrammes x des nanopoudres calcinées à  $T=300,500,700,900,1050^{\circ}C$  sont caractéristiques à la phase tétragonale pure de la matrice  $YPO_4$  (structure Xenotime, groupe d'espace  $I_{41}/amd$ ) selon la carte ICDD 011-0254 ; contrairement aux résultats publiés auparavant par V. V. Semenko et ses collaborateurs [11] et récemment par J. Yang et ses collaborateurs [12] concernant l'effet de la température de recuit sur la phase obtenue, qui ont pas obtenu la phase tétragonale pure pour les températures inférieures à  $400^{\circ}C$ , il est bel et bien que nos résultats sont très intéressants car nous avons obtenu la phase tétragonale pour une température réduite à  $300^{\circ}C$ , cette température est en accord avec les résultats de l'analyse TGA-DTA.

Le diffractogramme x de la poudre calcinée à  $200^{\circ}C$  (figure.III.12.a) présente plusieurs pics de diffraction, une partie de ces pics peuvent être attribués à la phase  $YPO_4$  selon les données de la carte ICDD N° 11-0254, les autres pics marqués par un symbole spécifique sont dues à la présence des phases parasites. A partir de la température de recuit  $300^{\circ}C$ , les pics parasites disparaissent, ainsi une phase  $YPO_4$  pure est obtenue.

Les paramètres cristallographiques et de la microstructure des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (0.1%at) recuites à différentes températures obtenus après affinement Rietveld en utilisant *MAUD software*, sont regroupés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3.** Evolution des paramètres cristallographiques et de la microstructure en fonction de la température de recuit.

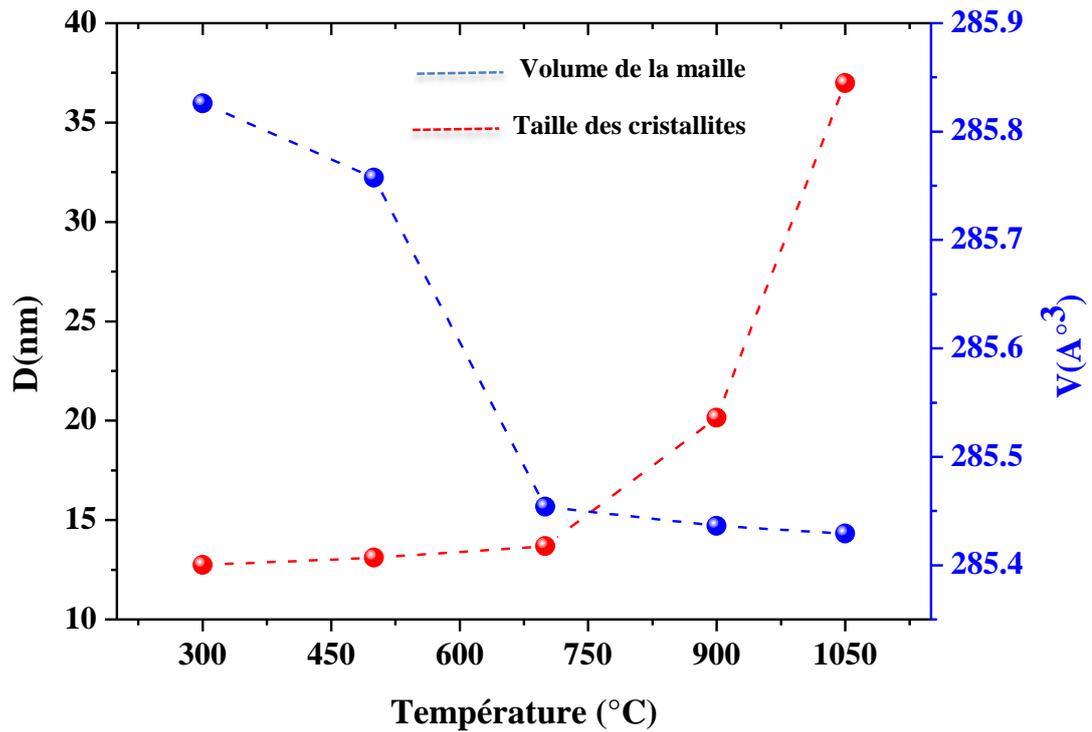
	<b>T=300°C</b>	<b>T=500°C</b>	<b>T=700°C</b>	<b>T=900°C</b>	<b>T=1050°C</b>
<b>D (nm)</b>	12.74(9)	13.11(1)	13.68(9)	20.15(6)	36.98(5)
<b>D (nm) <sub>D-Sch</sub></b>	14.40	14.75	15.03	19.25	32.16
<b>Strain (%)</b>	0.28(1)	0.19(1)	0.26(1)	0.17(2)	0.0780 (4)
<b>a (Å)</b>	6.8859(7)	6.8873(6)	6.8857(7)	6.8860(9)	6.8846(3)
<b>c (Å)</b>	6.0281(4)	6.0242(6)	6.0206(6)	6.0211(9)	6.0220(2)
<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	285.82609	285.75733	285.45389	285.43614	285.42905
<b>Sig</b>	0.87568533	0.9096259	0.91253245	0.96122754	1.006304
<b>R<sub>wp</sub>(%)</b>	13.385595	13.975034	14.080682	22.343924	15.168101
<b>R<sub>exp</sub>(%)</b>	15.285851	15.363496	15.430335	23.245197	15.07308

**R<sub>wp</sub>**: weighted residual error, **R<sub>exp</sub>**: expected error, **Sig**: goodness of fit.

**D (nm) <sub>D-Sch</sub>**: Taille des cristallites évaluée par la relation Debaye- Scherrer selon le plan (200) en utilisant High score plus.

Les différents paramètres regroupés dans le tableau III.3, révèlent l'effet de recuit sur la structure et la microstructure des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (0.1%. at). L'augmentation de la température de recuit induit un accroissement de la taille des cristallites : nous avons constaté qu'à 300°C la poudre est formée par des cristallites dont la taille moyenne est de 12.74 nm, et d'environ de 36.98 nm après traitement à 1050°C. Nous observons que lors du processus de recuit, la taille des cristallites augmente et le volume de la maille diminue avec la température du traitement thermique, cette diminution est très remarquable pour les températures de recuit inférieures à 900°C, et une légère diminution après cette température, cela signifie que la phase tétragonale stable est obtenue à partir de la température 900°C. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus par J.Yang et ses collaborateurs [12].

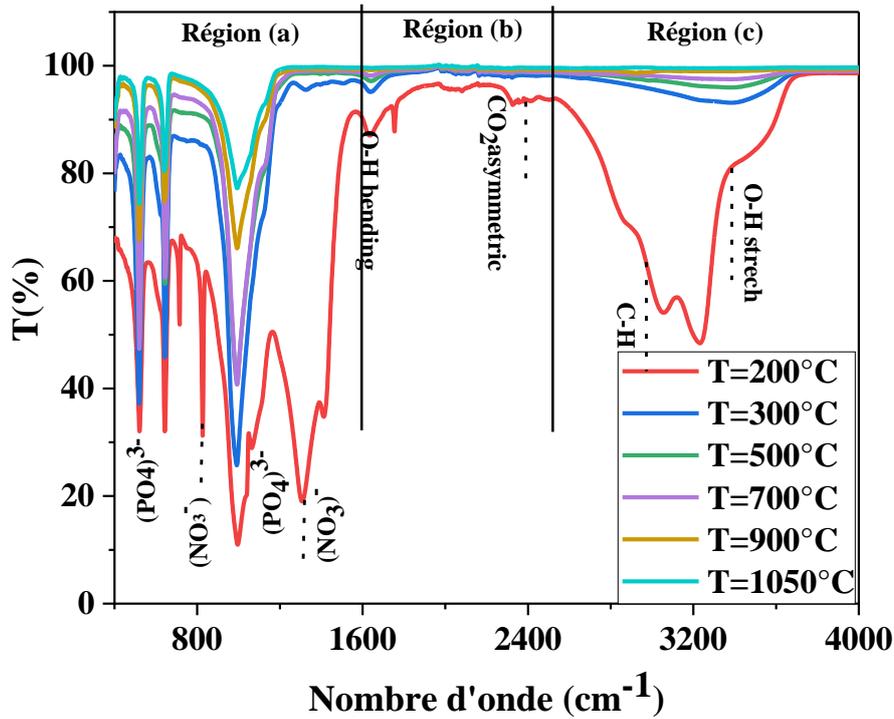
La diminution du volume de maille et l'augmentation de la taille des cristallites comme illustré sur la figure III.13 est liée à l'amélioration de la cristallinité et la diminution de la densité des défauts. Un comportement similaire a été observé dans les travaux menés par M.S. Al-Assiri et ses collaborateurs [13], et K. Jackson [14].



**Figure III.13.** Evolution de la taille moyenne des cristallites et du volume de la maille en fonction de la température du traitement thermique.

### III.4.1.3 Analyse infra-rouge FTIR

Pour suivre la disparition des différents résidus chimique existants dans la poudre  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (0.1%. at) au cours sa croissance cristalline après les différents traitements thermiques, nous avons enregistré les spectres d'absorption FT-IR des différentes nanopoudres, figure III.14.



**Figure III.14.** Spectres FTIR des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (0.1%. at) recuite à différentes température.

En me basant sur le spectre FTIR de la poudre recuite à  $200^\circ\text{C}$ , nous avons divisé les différentes bandes d'absorption caractéristiques aux résidus chimiques en trois régions :

➤ **Région (a):** Au-dessus  $2500\text{ cm}^{-1}$ , cette bande d'absorption correspond aux vibrations des liaisons O-H dues à la présence de molécules d'eau (en volume) dans les poudres [12,15], l'intensité de cette bande elle très significative dans le cas de la poudre recuite à  $200^\circ\text{C}$ , une diminution brusque dans l'intensité de cette bande après un recuit à  $300^\circ\text{C}$  causée par élimination de la plus part des molécules d'eau, ensuite une disparition graduelle de cette bande s'est provoqué jusqu'à sa disparition totale à  $T=900^\circ\text{C}$ .

➤ **Région (b):** Cette région comprise entre  $1530$  et  $2500\text{ cm}^{-1}$ , elle présente deux bandes d'absorption attribuées respectivement aux vibrations des liaisons C-O ( $2337\text{cm}^{-1}$ ) due au molécule  $CO_2$ , et aux vibrations des liaisons O-H dues à la présence de molécules en surface des nanopoudres [12,15]. Ces bandes sont plus prononcées juste dans le cas de la poudre recuite à  $T=200^\circ\text{C}$ .

➤ **Région (c):** Au-dessous de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , plusieurs bandes d'absorption sont observées :

- Les bandes observées à  $800\text{ cm}^{-1}$  et à  $1312\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations du groupe chimique  $NO_3^-$  [15], ces bandes existent seulement pour la poudre recuite à  $T=200^\circ\text{C}$ .
- Les bandes observées à  $518\text{ cm}^{-1}$ ,  $826\text{ cm}^{-1}$  et à  $993\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques aux vibrations du groupe chimique  $PO_4^{3-}$  [15,16].

Les résultats d'analyse FT-IR révèle que tous les résidus chimiques présents dans les nanopoudres s'éliminent totalement à partir de la température de recuit  $T=900^\circ\text{C}$ .

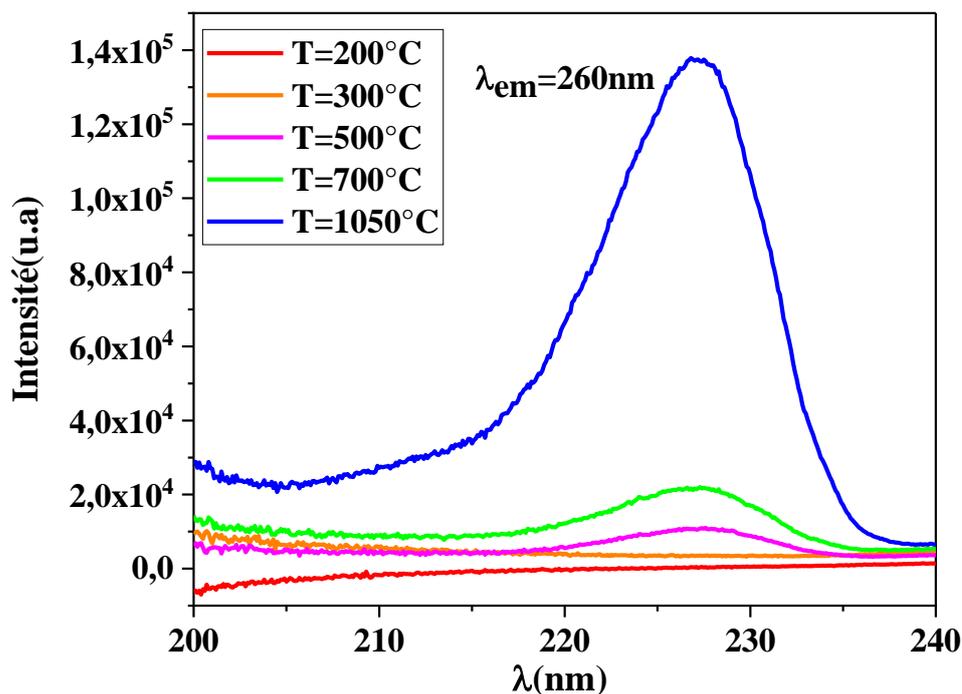
### **III.4.2 Spectroscopie de photoluminescence**

#### **III.4.2.1 Transitions interconfigurationnelles $4f^2—4f^15d^1$**

##### **a. Spectres d'excitation**

Les spectres d'excitation des nanopoudres  $YPO_4: Pr^{3+}$  (0.1 %. at) calcinées à différentes températures ( $T=200, 300, 500, 700, 1050^\circ\text{C}$ ) ont été enregistrés à la température ambiante sous émission UV à  $\lambda_{em}=260\text{ nm}$  ; les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.14.

Les nanopoudres recuites à  $200$  et  $300^\circ\text{C}$ , ne présentent aucune bande d'absorption, tandis que les nanopoudres recuite à des températures égale à  $500, 700, 1050^\circ\text{C}$  présentent une bande d'absorption localisée dans la région UV attribuée aux transitions interconfigurationnelles  $4f^2 (^3H_4) \rightarrow 4f5d$ . L'intensité de cette bande croit avec la température de recuit, cela est dû à la croissance cristalline et l'amélioration de la cristallinité des nanopoudres.



**Figure III.15.** Spectres d'excitation des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (0.1 % at) calcinées à différentes températures sous émission UV

### b. Spectres d'émission

Les figures (III.15a) et (III.15b) présentent les spectres d'émission des nanopoudres enregistrés sous excitation UV à  $\lambda_{ex} = 230\text{nm}$  dans la région UV (240-400 nm) et la région Vis (400-700nm).

Les spectres d'émission recuites à  $T = 500, 300, 900, 1050^\circ\text{C}$  obtenus dans la région UV présentent des transitions interconfigurationnelles venant du niveau le plus bas  $4f^5d$  aux groupes de niveaux  $4f^2$ , par contre dans la région Vis les spectres d'émission présentent une émission rouge (590nm) attribuée à la transition intra-configurationnelle  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  dont son origine est le phénomène PCE (Voir l'effet de la concentration). Une amélioration dans l'intensité de la fluorescence des différentes transitions avec la croissance de la température de recuit est constaté, due à l'amélioration de la structure cristalline du matériau (élimination des défauts et les différents résidus chimique) et ainsi que à l'augmentation de la taille des cristallites ; un comportement similaire a été rapporté dans plusieurs travaux pour différents matériaux inorganiques dopés aux ions terres rares [17, 18, 19].

La nanopoudre recuite à  $300^\circ\text{C}$  ne présente aucune émission, cela peut être expliqué par la présence des défauts et des impuretés dans sa structure.

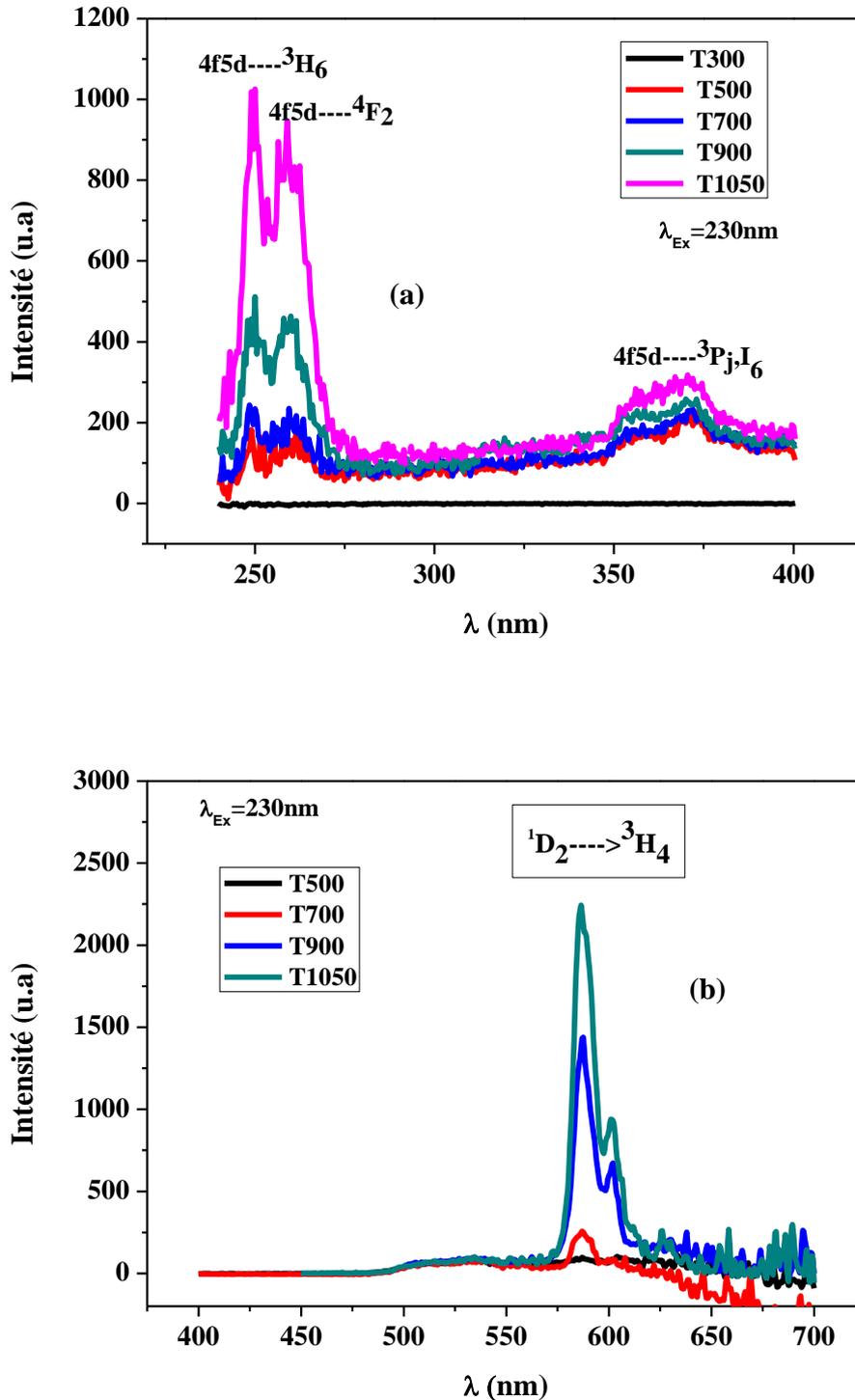


Figure III.16. Spectres d'émission des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (0.1 % .at) calcinées à différentes températures sous excitation UV

### III.4.2.2 Transitions intraconfigurationnelles $4f^2 \rightarrow 4f^2$

#### a. Spectre d'excitation

Les spectres d'excitation des nanopoudres ont été enregistrés pour une longueur d'onde d'émission  $\lambda_{em} = 588\text{nm}$  à la température ambiante, figure III.16. Trois pics d'absorption sont observés sur tous les spectres d'excitation obtenus des nanopoudres recuites à  $T = 500, 300, 900, 1050^\circ\text{C}$  qui sont attribués aux transitions intraconfigurationnelles  $4f^2 \rightarrow 4f^2$ .

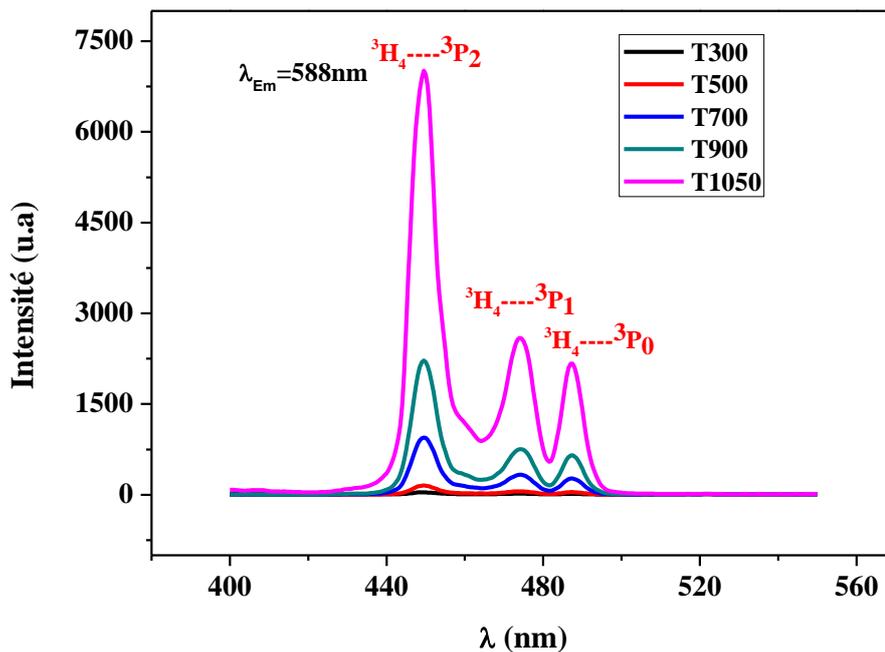


Figure III.17. Spectres d'excitation des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (0.1 % at) calcinées à différentes températures sous émission Vis

#### b. Spectre d'émission

Les spectres d'émission ont été enregistrés sous excitation sélective au niveau  ${}^3\text{P}_2$  ( $\lambda_{em} = 449\text{nm}$ ), une seule bande d'émission attribuée à la transition intraconfigurationnelle  ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$  dans la région visible (émission rouge) a été observée (figure III.17), l'intensité de cette transition augmente avec la température de recuit cela est due à l'amélioration de la qualité cristalline du matériau (élimination des défauts et les différentes impuretés) et l'augmentation de la taille des cristallites [17,18].

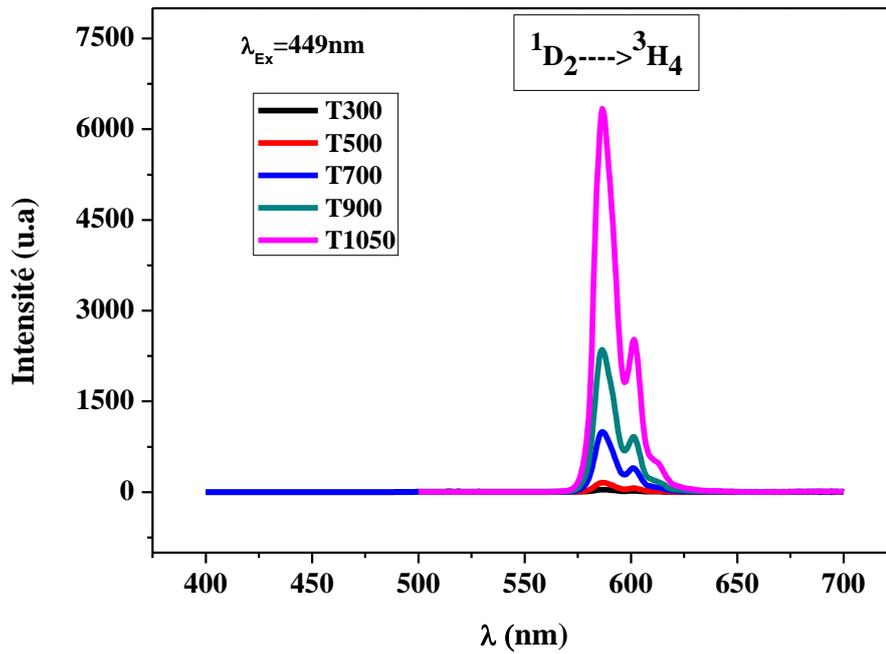


Figure III.18. Spectres d'émission des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (0.1 %.at) calcinées à différentes températures sous excitation Vis

*Références bibliographies*

- [1] Seminko, V. V., Malyukin, Y. V., & Masalov, A. A. (2012). Spectroscopically detected segregation of Pr<sup>3+</sup> ions in Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> nanocrystals. In Proceedings of the international conference nanomaterials: applications and properties (No. 1, no. 4, pp. 04RES04-04RES04).
- [2] Du, G., Guo, W., Al-zyadi, J. M. K., Han, Y., Liu, P., & Liu, Z. (2013). Effect of Ce<sup>3+</sup> dopant ions on the shape and luminescence of YPO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> and YPO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> nanocrystals. *Journal of nanoparticle research*, 15(5), 1-8.
- [3] Houtong Chen, Rui Lian, Min Yin, Liren Lou, Weiping Zhang, Shangda Xia, Jean-Claude Krupa, Luminescence concentration quenching of <sup>1</sup>D<sub>2</sub> state in YPO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup>, *J. Phys.: Condense. Matter* 13 (2001)
- [4] B. Kahouadji , L. Guerbous , A. Boukerika , Slobodan D. Dolic , Dragana J. Jovanovic , Miroslav D. Dramicanin, Sol gel synthesis and pH effect on the luminescent and structural properties of YPO<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup> nanophosphors, *Optical Materials* 70 (2017) 138-143.
- [5] F.T.You, S. H. Huang, C. X. Meng, D.W.Wang, J. H .Xu, Y. Huang, 4f5d configuration and photon cascade emission of Pr<sup>3+</sup> in solids, ), *Journal of Luminescence* 122–123 (2007).
- [6] T. J. Hustel, P. Huppertz, W. Mayr, D.U. Wiechert, Temperature-dependent spectra of YPO<sub>4</sub>: Me (Me :Ce; Pr, Nd, Bi), *Journal of Luminescence* 106 (2004) 225–233.
- [7] Zhang, Q. Y., & Huang, X. Y. (2010). Recent progress in quantum cutting phosphors. "Progress in materials Science", 55(5), 353-427.
- [8] Chen, H., Lian, R., Yin, M., Lou, L., Zhang, W., Xia, S., & Krupa, J. C. (2001). Luminescence concentration quenching of <sup>1</sup>D<sub>2</sub> state in YPO<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup>. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(5), 1151.
- [9] H. Chen, R. Lian, M Yin, L. Lou, W. Zhang, Luminescence concentration quenching of <sup>1</sup>D<sub>2</sub> state in YPO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup>, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 1151–1158.
- [10] A. K. Parchur, A. I. Prasad, S. B. Rai, R. Tewari, R. K. Sahu, G. S. Okram, R. A. Singh , R. S. Ningthoujam, , *AIP Advances*. 2 (2012) 032119.
- [11] SEMINKO, V. V., MAKSIMCHUK, P. O., KONONETS, N. V., et al. Spectroscopically detected segregation of Pr<sup>3+</sup> ions in YPO<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup> nanocrystals. *Functional materials*, 2012.
- [12] J. Yang, L. Luo, Z. Chen, X. Chen, X. Tang, Tb-doped YPO<sub>4</sub> phosphors: polyacrylamide Gel synthesis and optical properties, *J. Alloy. Comp.* 689 (2016)
- [13] Al-Assiri, M. S., et al. "Optical properties of annealed ZnO thin films fabricated by pulsed laser deposition." *Silicon* 7.4 (2015): 393-400.

- [14] K. Jackson, A defect model for ion-induced crystallization and amorphization, *J. Mater. Res.* 3 (1988) 1218-1226.
- [15] Abdul Kareem Parchur, Amresh Ishawar Prasad, Shyam Bahadur Rai, Raghvendra Tewari, Ranjan Kumar Sahu, Observation of intermediate bands in  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{YPO}_4$  host:  $\text{Li}^+$  ion effect and blue to pink light emitter, *AIP ADVANCES* 2, 032119 (2012).
- [16] Devi, Heikham Farida, and Thiyam David Singh. "Comparison on effect of EDTA and citrate mediated on luminescence property of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{YPO}_4$  nanoparticles." *Perspectives in Science* 8 (2016): 267-269.
- [17] Di, Weihua et al. "Effet de OH-sur l'efficacité lumineuse et la durée de vie de l'orthophosphate d'yttrium dopé au  $\text{Tb}^{3+}$  synthétisé par précipitation en solution." *The Journal of Physical Chemistry B* 109.27 (2005): 13154-13158.
- [18] Lamiri, L., Guerbous, L., Samah, M., Boukerika, A., & Ouhenia, S. Structural, morphological and steady state photoluminescence spectroscopy studies of red  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanophosphors prepared by the sol-gel method. *Luminescence*, (2015)30(8), 1336-1343.
- [19] L. Guerbous and A. Boukerika, Nanomaterial Host Bands Effect on the Photoluminescence Properties of Ce-Doped YAG Nanophosphor Synthesized by Sol-Gel Method, *Journal of Nanomaterials*. 2015 (2015), Article ID 617130.
- [20] Srivastava, A. M. "Aspects of  $\text{Pr}^{3+}$  luminescence in solids." *Journal of Luminescence* 169 (2016): 445-449.

# **Conclusion générale**

L'objectif principal de ce travail était de synthétiser et de caractériser des nanomatériaux luminescents scintillateurs à base des orthophosphates des terres rares  $\text{LnPO}_4$  potentiellement utilisables en imagerie médicale et la physique des hautes énergies. La matrice qui a été étudiée dans le cadre de ce travail est l'orthophosphate d'Yttrium  $\text{YPO}_4$  dopées par les ions du  $\text{Pr}^{3+}$ .

Les matrices  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  étudiées au cours de ce travail ont été élaborées sous forme de poudres au niveau de centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) par un protocole de synthèse basé sur la méthode sol-gel.

Dans la première partie, nous avons présenté les résultats relatifs à la validation et la vérification du protocole expérimental par lequel les nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  rentrent dans le cadre de notre étude ont été préparées. En effet, deux échantillons d' $\text{YPO}_4$ :  $\text{YPO}_4$  (non dopé) et  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (1%.at) ont été préparés avec le même protocole expérimental au niveau de laboratoire de ' physique de la matière condensée ' (université A. Mira de Bejaia).

L'analyse DRX des deux nanopoudres révèle que les deux échantillons ont cristallisé dans la structure tétragonale pure, de groupe d'espace  $I_{41}/amd$  et aucune phase intermédiaire et/ou parasite n'ont été observées. Afin de justifier et vérifier l'insertion du  $\text{Pr}^{3+}$  dans la matrice  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (1%.at), nous avons enregistré les spectres d'émission et d'excitation de cette matrice, les bandes d'absorption et d'émission observées sont caractéristiques aux transitions intra-configurationnelles  $4f^2 \rightarrow 4f^2$  du  $\text{Pr}^{3+}$ .

Dans la deuxième partie, une série des poudres  $\text{YPO}_4$  avec différentes concentration en ions  $\text{Pr}^{3+}$  (x% at) (x=0.1, 0.5, 1, 2, 5) ont été préparées par le procédé sol gel à partir des solutions du pH=4 et calcinées à  $900^\circ\text{C}$ , l'analyse par diffraction de rayons X montre clairement que lors l'incorporation des ions  $\text{Pr}^{3+}$  dans la matrice  $\text{YPO}_4$  la phase tétragonale de la matrice est obtenue sans présence d'aucune phase parasite ou un changement de phase. Les spectres d'émission des poudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (x% at) enregistrés sous excitation UV (230nm) présentent des bandes d'émission large et intense dans le domaine spectral (240nm-280nm) attribuées aux transitions interconfigurationnelles  $4f^1 5d^1 \rightarrow 4f^2$  ( $(^3H_4, ^3H_5), (^3H_6, ^3F_2)$ ), et une autre bande d'émission de faible intensité localisée dans le domaine spectral (350nm-400nm) dû aux transitions d'émission interconfigurationnelles  $4f5d \rightarrow ^3P_J + I_6$ . L'exploration des spectres d'émission dans le domaine spectre plus large allant du 400nm au 800nm nous a permis de détecter une bande d'émission située à 590nm attribuée à la transition intraconfigurationnelle  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ . L'apparition de cette transition indique la présence et l'existence d'un phénomène

dit phénomène d'émission en cascade (*PCE*) dû aux transitions successives  $4f5d \rightarrow {}^3P_J + I_6 \rightarrow {}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ , et qu'on appelle communément "*Down conversion*", c'est-à-dire l'émission de deux photons dans le domaine visible ou IR après avoir absorbé un photon UV. Les spectres d'émission des poudres obtenus sous excitation visible (449nm) montrent une seule bande d'émission due à la transition intraconfigurationnelle  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ ; la concentration optimale en ions  $\text{Pr}^{3+}$  est de (0.1%. at) pour le domaine d'excitation UV et de (2%. at) pour le domaine d'excitation visible.

L'effet de la température de recuit est également présenté dans la dernière partie de ce travail.

Toutes les poudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (0.1%) recuites à différentes températures ( $T=200, 300, 500, 700, 900, 1050^\circ\text{C}$ ) cristallisent dans une phase tétragonale pure selon l'analyse DRX sauf la poudre recuite à  $200^\circ\text{C}$  qui présente plusieurs pics parasites dus à l'existence d'autres phases, aucun changement de phase a été détecté selon l'analyse DRX, ainsi que les thermogrammes ATD et ATG de la poudre (xerogel)  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  confirment ces résultats et indiquant que le début de la cristallisation de la poudre a lieu à partir de  $300^\circ\text{C}$ . L'augmentation de la température de recuit induit un accroissement de la taille des cristallites et une diminution dans le volume de la maille, cela est lié à l'amélioration de la cristallinité et la diminution de la densité des défauts dans les nanopoudres. Les résultats d'analyse FT-IR révèle que tous les résidus chimiques présents dans les nanopoudres s'éliminent totalement à partir de la température de recuit  $T=900^\circ\text{C}$ . Les spectres d'émission des poudres enregistrés sous excitation UV (230nm) et sous excitation Vis (449nm) présentent un profil identique attribué aux mêmes transitions interconfigurationnelles et intraconfigurationnelles qui ont été décrite auparavant. Ainsi une augmentation très considérable de l'intensité d'émission avec la croissance de la température de recuit a été observée, cela dû à l'amélioration de la structure cristalline du matériau et ainsi qu'à l'augmentation de la taille des cristallites.

Ces différentes propriétés structurales et de photoluminescence rendent la matrice  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  un matériau scintillateur très promoteur.

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

- Synthèse et caractérisation structurale et de photoluminescence des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  par le procédé hydrothermale.
- Elaboration de la matrice étudiée sous forme des couches minces en utilisant le procédé sol gel.

**Annexe : Affinement**  
**Rietveld des**  
**diffractogrammes**  
**DRX**

## Annexe : Affinement Rietveld des diffractogrammes (DRX)

L'affinement Rietveld est une méthode qui a été développée en 1969 par le cristallographe Néerlandais Hugo Rietveld et est désormais la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres si la structure cristalline de l'échantillon (ou des phases présentes dans le cas où l'échantillon en comporte plusieurs) est connue approximativement. La méthode fut initialement développée pour les diagrammes de neutrons obtenus en rayonnement monochromatique puis étendue aux diagrammes de rayons X. Elle a été ensuite modifiée pour permettre l'analyse des diagrammes des neutrons en temps de vol et des rayons X en dispersion d'énergie.

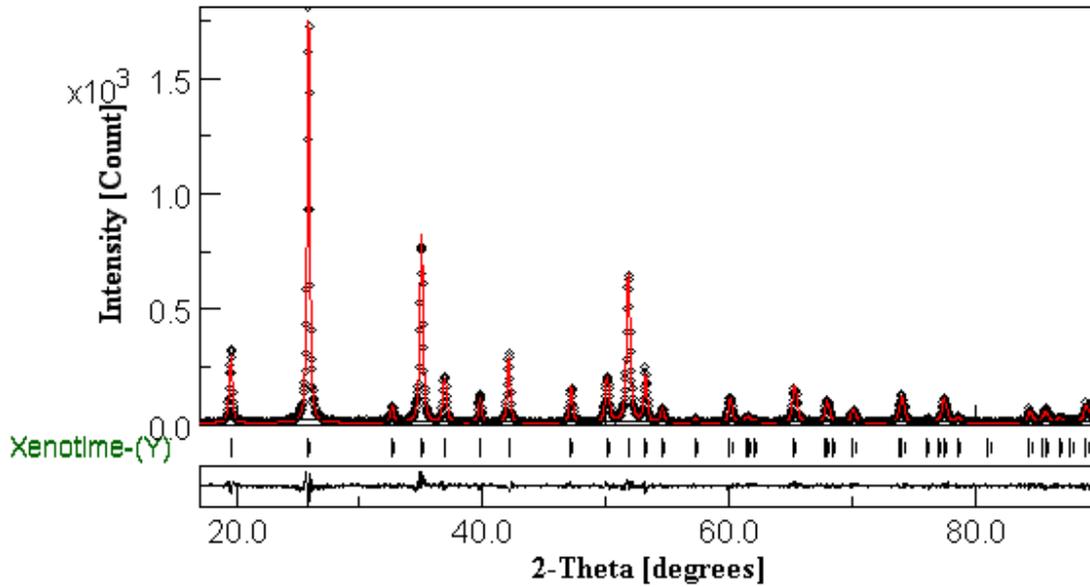
L'algorithme de Rietveld utilise toutes les réflexions. Il repose sur un ajustement du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables :

- Les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre et le profil de raies instrumental).
- Les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques).
- Les paramètres microstructuraux (tailles et microdéformations des cristallites).

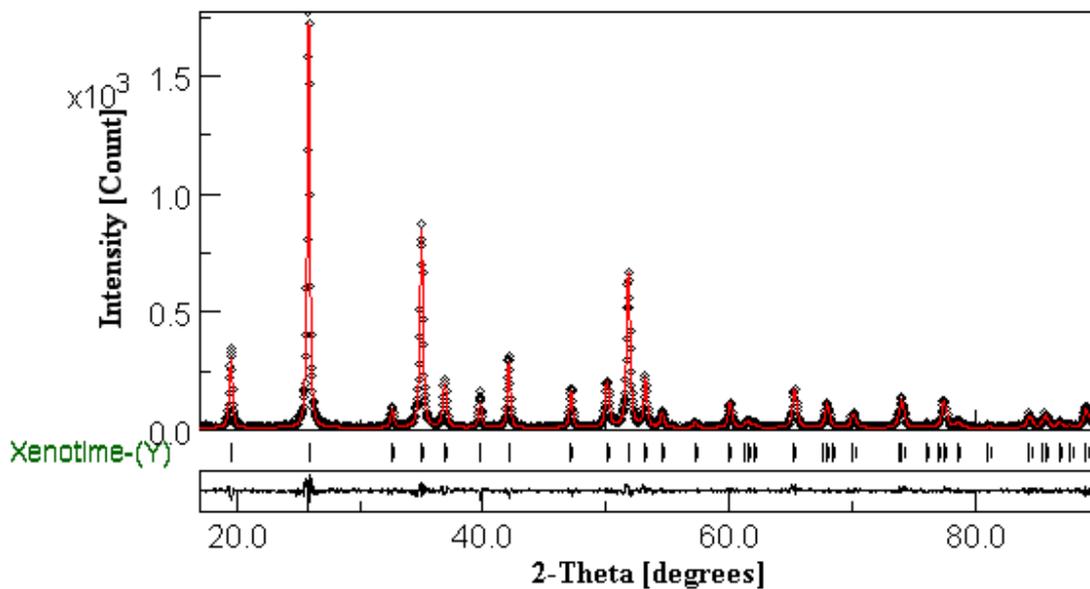
Dans le cadre de notre travail tous les diffractogrammes DRX des nanopoudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  ont été affinés à l'aide MAUD ( Material Analysis Using Diffraction ) software en utilisant le fichier CIF (1011143) téléchargé à partir "Crystallography Open Database" COD.

## I. Spectres DRX des poudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ après l'affinement Rietveld : effet de la concentration

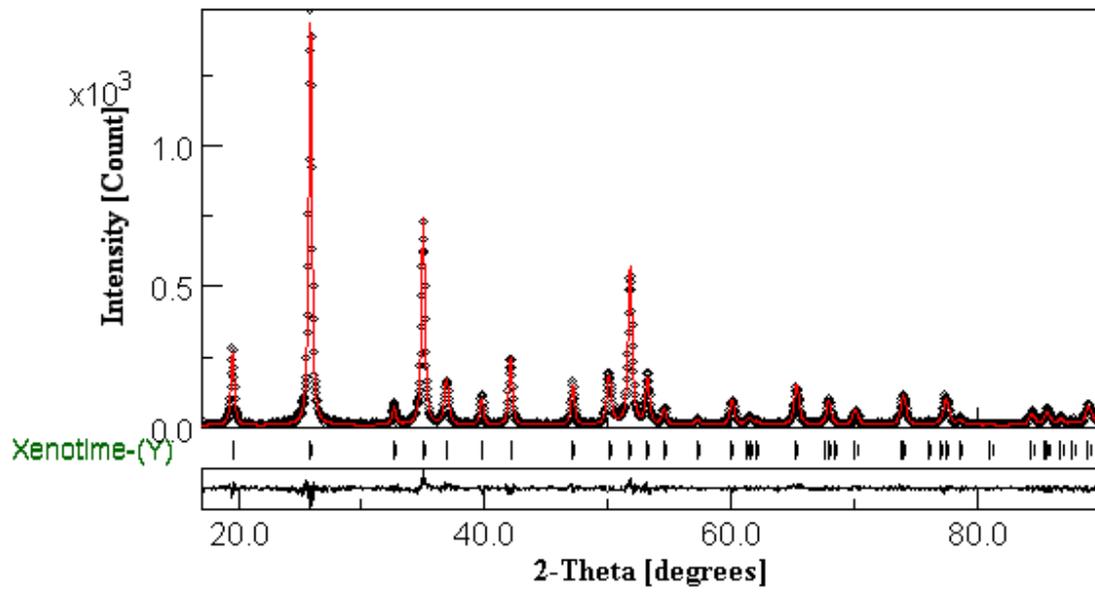
$\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}(0.1\%.\text{at})$  recuite à  $T=900^\circ\text{C}$



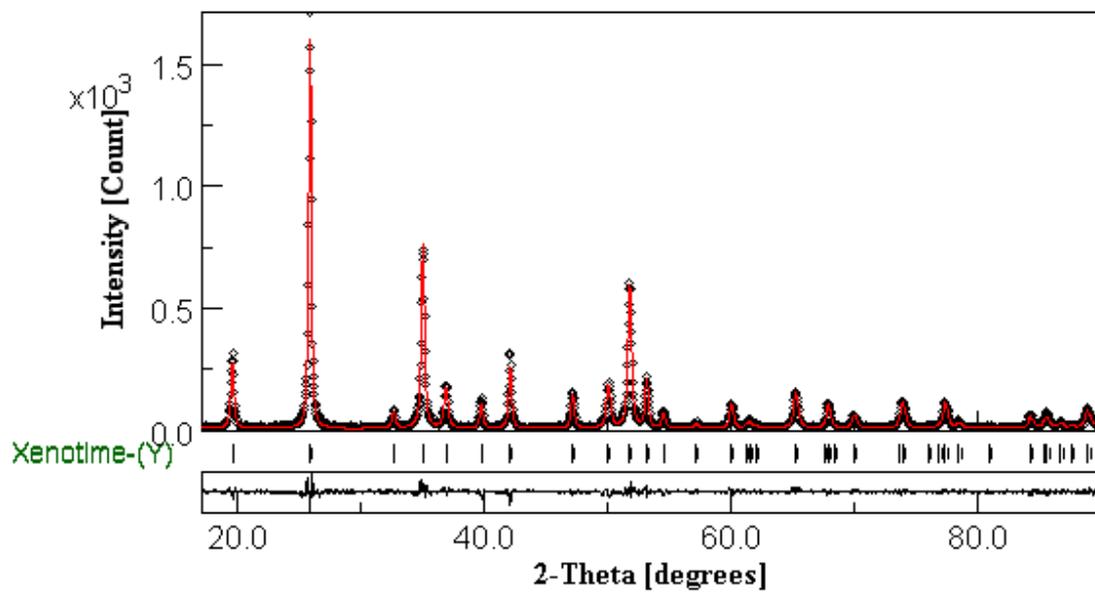
$\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}(0.5\%.\text{at})$  recuite à  $T=900^\circ\text{C}$



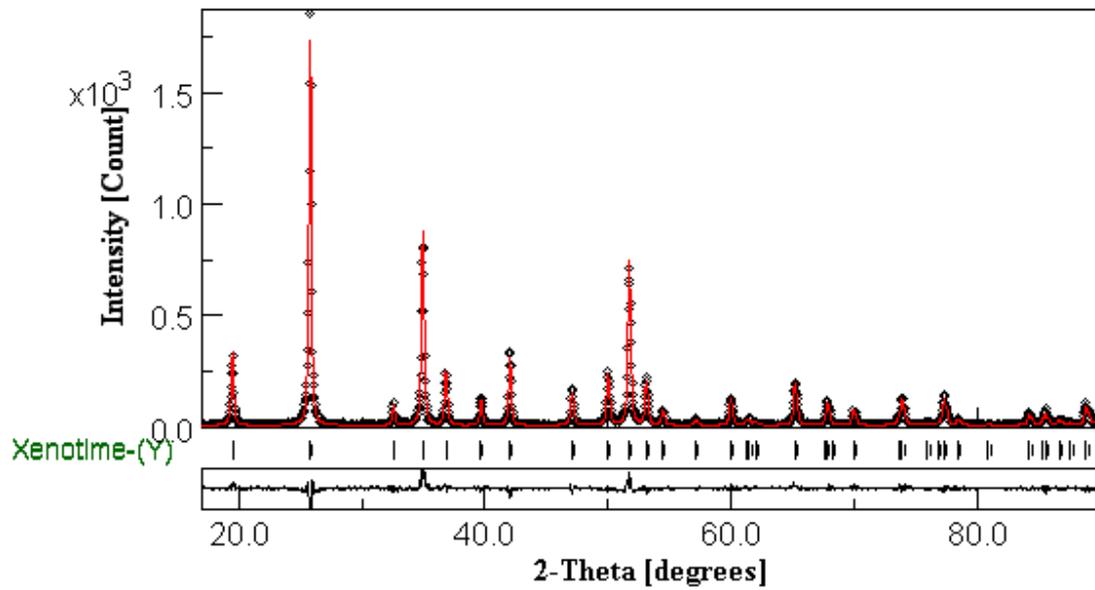
YPO<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup> (1%.at) recuite à T=900°C



YPO<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup> (2 %.at) recuite à T=900°C

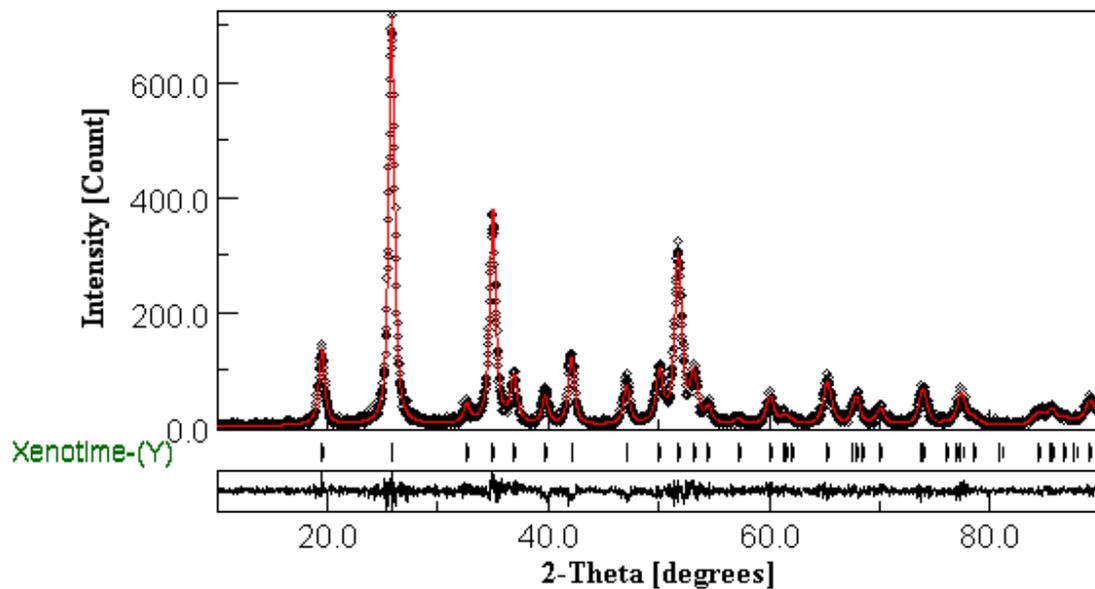


$\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$  (5 %. at) recuite à  $T=900^\circ\text{C}$

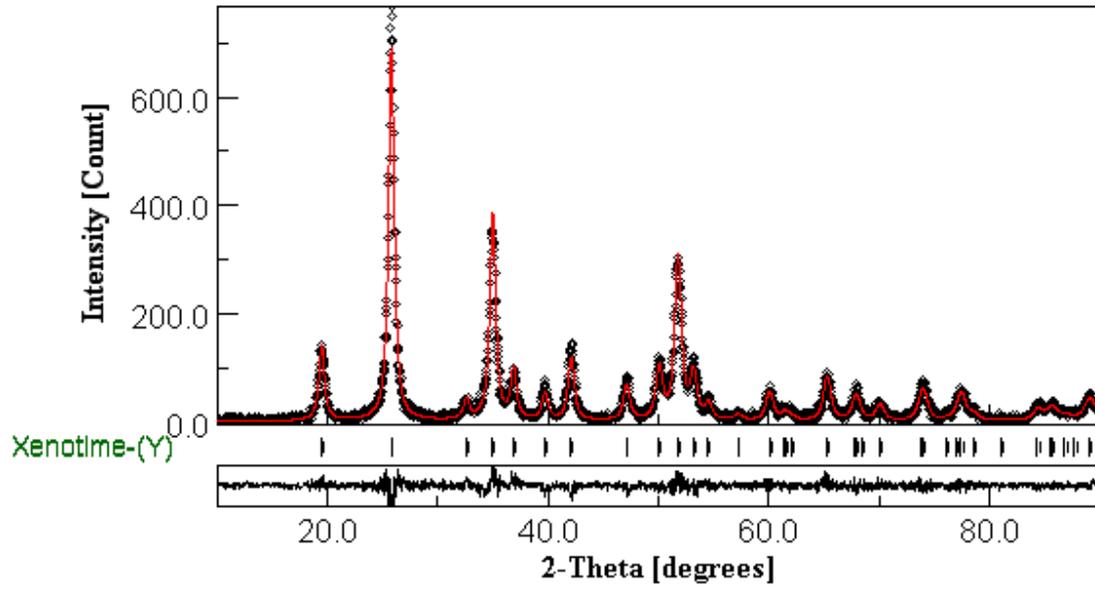


## II. Spectres DRX des poudres $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ après l'affinement Rietveld : effet de recuit

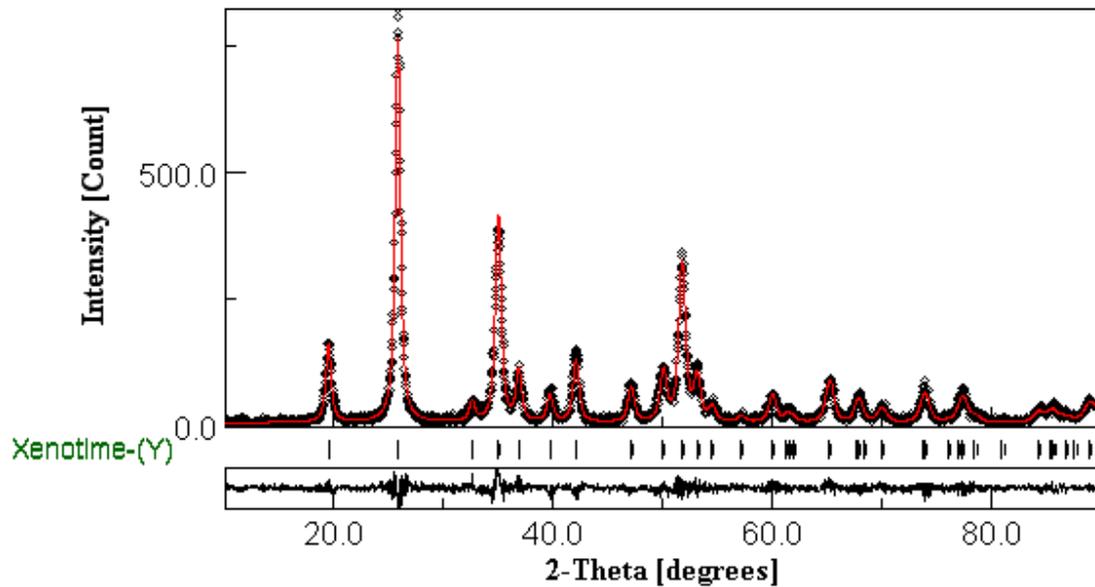
$\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$  (0.1%. at) recuite à  $T=300^\circ\text{C}$



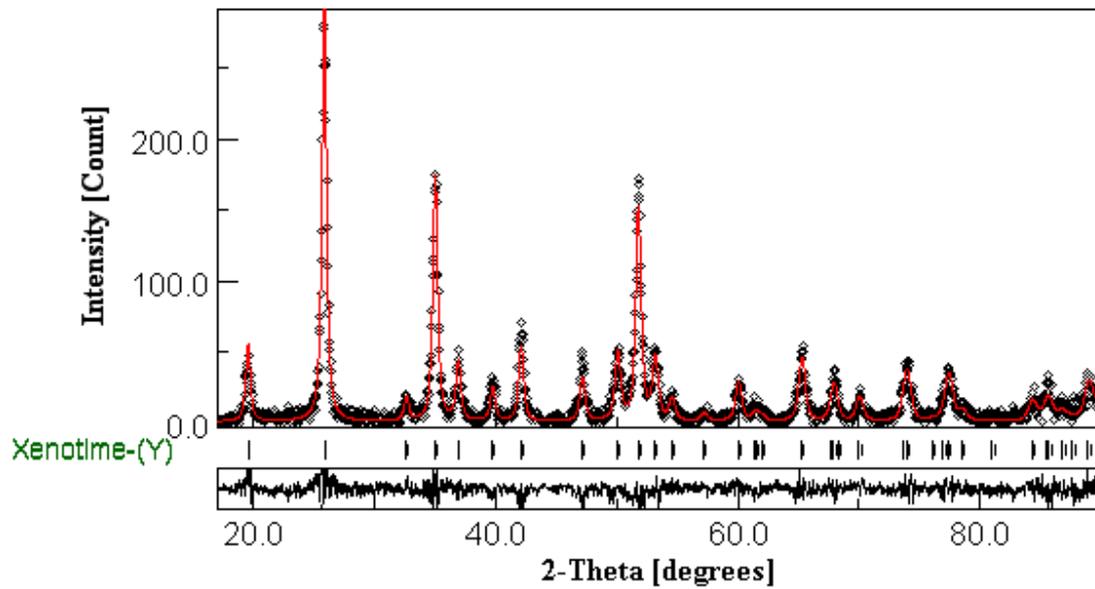
YPO<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup> (0.1% .at) recuite à T =500°C



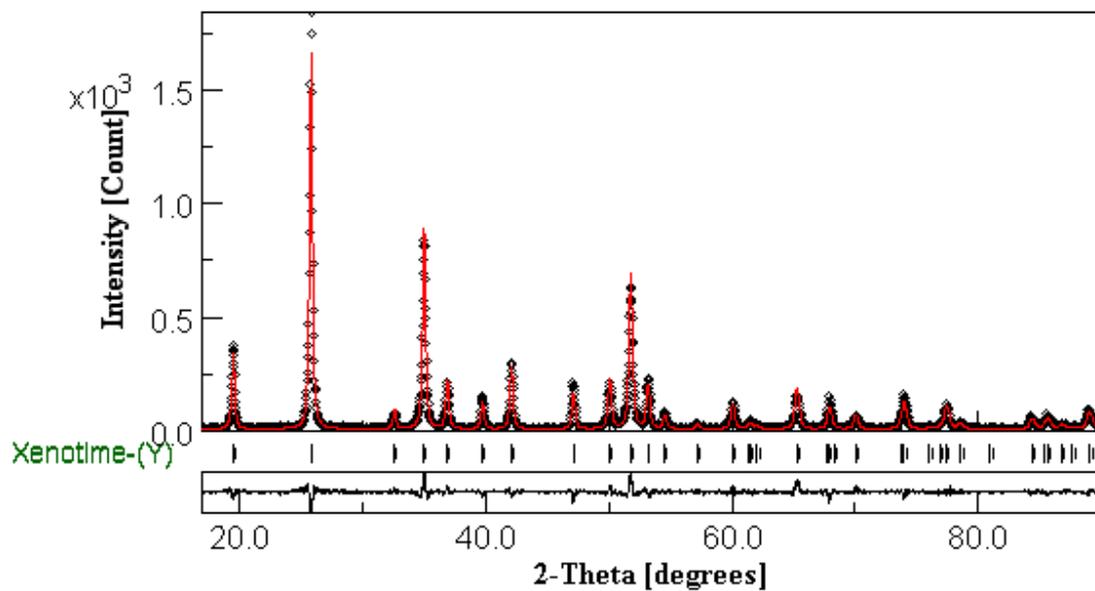
YPO<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup> (0.1% .at) recuite à T = 700°C

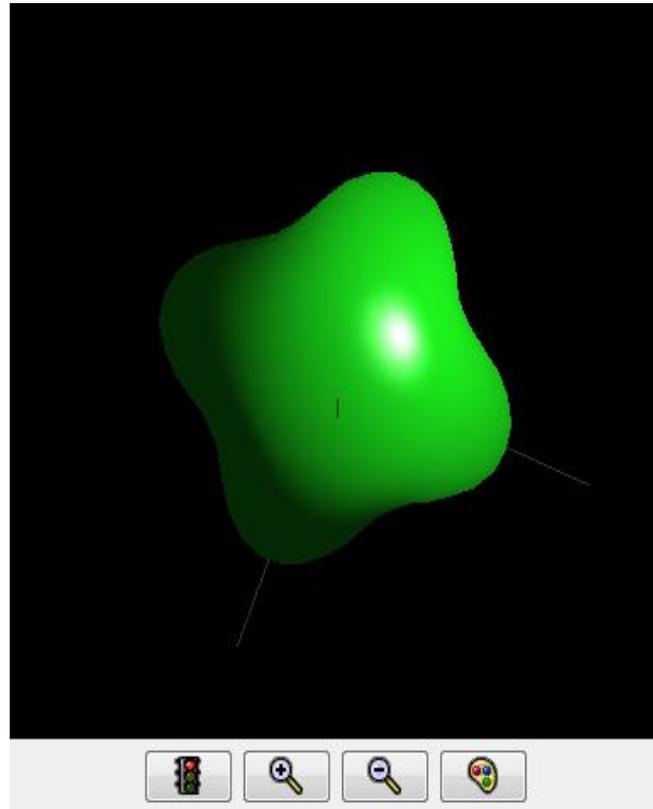


YPO<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup> (0.1% .at) recuite à T =900°C



YPO<sub>4</sub> : Pr<sup>3+</sup> (0.1% .at) recuite à T= 1050°C





**La forme des cristallites de la poudres  $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$  (0.1%. at) recuite à  $1050^\circ\text{C}$ .**

## Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à l'étude des propriétés structurales et de photoluminescence des nano-poudres des orthophosphates d'Yttrium (YPO<sub>4</sub>) dopée aux ions du praséodyme (Pr<sup>3+</sup>) synthétisées par un protocole expérimental basé sur la méthode sol-gel. L'influence des paramètres de synthèse tels que la concentration des ions Pr<sup>3+</sup>, et la température de recuit sur la phase formée et les propriétés de luminescence de ces poudres a été étudiée et discutée. Les caractéristiques des nanopoudres ont été étudiées en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG-DTA), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la spectroscopie de photoluminescence (PL). Les résultats d'analyse (TGA-DTA) ont montré que la cristallisation du gel sec (xérogel) YPO<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup> (0.1 % at) est commencée à partir de 300°C. L'analyse par diffraction des rayons X a indiqué que les poudres YPO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup> (0.1%) recuites à T=300, 500,700, 900, 1050 °C) ont cristallisé dans une phase tétragonale pure. Une amélioration dans la cristallinité et l'intensité de la luminescence des nanopoudres a été observée lorsque la température de recuit augmente. L'analyse de la photoluminescence des poudres YPO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup> (x% at) révèle que la concentration optimale en ions Pr<sup>3+</sup> de la luminescence  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  est de (0.1% at) sous excitation UV et Vis.

**Mots-clés :** YPO<sub>4</sub>, nanopoudre, praséodyme, sol-gel, photoluminescence

## Abstract

The work presented in this thesis is devoted to the study of the structural and photoluminescence properties of nano-powders of Yttrium orthophosphates (YPO<sub>4</sub>) doped with praseodymium ions (Pr<sup>3+</sup>) synthesized by an experimental protocol based on the sol-gel method. The influence of synthesis parameters such as the concentration of Pr<sup>3+</sup> ions, and the annealing temperature on the formed phase and the luminescence properties of these powders has been studied and discussed. The characteristics of the nanopowders were investigated using thermogravimetric analysis (ATG-DTA), X-ray diffraction (DRX), infrared spectroscopy (FTIR) and photoluminescence spectroscopy (PL). TGA-DTA analysis showed that YPO<sub>4</sub> (0.1%.at) dry gel (xerogel) crystallization started from 300°C. X-ray diffraction analysis indicated that the YPO<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup> (0.1%) powders annealed at T = 300, 500,700, 900, 1050 ° C) crystallized in a pure tetragonal phase. An improvement in the crystallinity and luminescence intensity of the nanopowders has been observed as the annealing temperature increases. Analysis of the photoluminescence of YPO<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup> (x% at) powders reveals that the optimal concentration of Pr<sup>3+</sup> ions for  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  luminescence is (0.1% At) under UV and Vis excitation.

**Keywords:** YPO<sub>4</sub>, nanopowder, praseodymium, sol-gel, photoluminescence