

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université
A.MIRA – BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes

Département de Physique

Mémoire de master

Présenté par

M^{elle} LAROU Imane

Spécialité : Physique des Matériaux

Thème

**Synthèse et Caractérisation des Matériaux Luminescents à Basedes
Films Nanocomposites $YPO_4: Ce^{3+}$ /polymère (PS, PMMA).**

La composition du jury composé est :

OUHENIA Salim	Professeur (UAMB)	Président
LAHRECHE Abderrezak	MCA (UAMB)	Examineur
KAHOUADJI Badis	MCA (UAMB)	Encadreur
MEBARKI Lamine	Doctorant (UAMB)	Invité

Soutenu le 21/09/2023

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier le bon Dieu, notre créateur pour avoir donné la force et le courage pour accomplir ce travail.

Nos très chères et belles familles et plus particulièrement nos parents. Qui nous ont soutenus durant nos études.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à nos encadreurs Dr KAHOUADJI Badis. Et à Mr MEBARKI Lamine pour leur disponibilité, leurs conseils et leurs Précieuses informations tout au long du projet.

Je tiens également à remercier les membres de jury d'avoir accepté d'examiner et de juger ce modeste travail.

Ces remerciements ne seraient pas complets si n'apparaissait pas tous les membres du département de physique que nous avons eu l'occasion de côtoyer durant nos études.

Un grand merci également à tous ceux qui ont contribué de près ou de Loin à la réalisation de ce travail.

I.LAROUÏ

Dédicaces

Je dédie ce travail en signe de reconnaissance :

A mes parents

Votre soutien sans limite ainsi que l'attention particulière que

*Vous me portez me renforcent énormément, sans cela, je ne serais jamais arrivé
là où je suis, vous êtes des parents formidables et exceptionnels.*

Merci pour votre soutien et vos intarissables encouragements.

A mes grands parents

Aucune phrase ne saurait exprimer

Toute l'affection et l'amour

Que j'ai pour vous.

A tous ceux et celles qui me sont cher(e)s

A mes chères sœurs et mes chers frères.

A mes chères amies et chers amis.

*A mon amie qui m'a toujours encouragée BENBOUYA Basma, en témoignage
précis de l'affection qu'elle me donne, à qui je souhaite plus de succès.*

I.LAROUI

Sommaire

Listes des figures

Listes des tableaux

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	<u>11</u>
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	3
I.1 Introduction.....	5
I.2 Luminescence	5
I.2.1 Matériaux luminescents.....	6
I.1.3 Classification des matériaux luminescents	7
I.1.4 Matériaux scintillateurs	7
I.1.4.1 Définition	7
I.1.4.3 Classification des matériaux scintillateurs	9
I.1.3 Matériaux nanocomposites	10
I.1.6 Composition d'un nano-composites	10
I.1.7 Classification des nanocomposites	11
I.1.8 Nanocomposites à matrice polymère	11
I.2 Orthophosphate d'yttrium YPO ₄ dopé aux ions terres rares	14
I.2.1 Applications potentielles des ortho phosphates de terres rares LnPO ₄	16
I.2.1.1 Potentiel technologique des LnPO ₄	16
I.2.1.2 Définition Terre rare.....	16
I.2.1.3 Spécificité des terres rares	17
I.2.2 Niveau d'énergie du Ce ³⁺	19
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	21
II.1. Introduction.....	24
II.2 Différentes méthodes de synthèse des nano poudres YPO ₄ : Ce ³⁺	24
II.2.1 Voie solide	24
II.2.2 Voie douce.....	25
II.2.3 Synthèse par voie sol-gel.....	26
II.2.3.1 Mécanismes réactionnels du procédé Sol-gel.....	26
II.2.3.2 Avantages de la méthode sol gel.....	27
II.2.4 Synthèse des poudres YPO ₄ : Ce ³⁺	29
II.2.4.1 Précurseurs et matériels utilisés pour la synthèse.....	29
II.2.4.2 Protocole de synthèse des nanopoudres YPO ₄ : Ce ³⁺	29
II.3. Méthodes d'élaboration des matériaux nanocomposites nanoparticule/polymère	31
II.3.1 Polymérisation in-situ.....	31
II.3.2. Le Mélange en solution ("solution blending")	32
II.3.3. Le mélange à l'état fondu ("melt blending").....	34
II.4. Synthèse des films nanocomposites YPO ₄ : Ce ³⁺ /polymères	35
II.5. Techniques de caractérisation	37
II.5.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	37
II.5.1.1. Affinement des diffractogramme DRX.....	38
II.5.1.2. Principe d'un affinement structural par la méthode de RIETVELD	39
II.5.2. Caractérisation de photoluminescence (PL)	41
III.1. Introduction	46
III.2. Caractérisation des nanopoudres YPO ₄ : Ce ³⁺	46
III.2.1.1 Analyse DRX.....	46

III.2.1.2 Analyse FTIR	48
III.2.2 Spectroscopie de photoluminescence	49
III.2.2.2 Spectres d'émission	50
III.3. Caractérisation des films nanocomposites $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ /Polymères	52
III.3.2 Spectroscopie de photoluminescence	54
Polymère	56
III.3.2.2. Films nanocomposites $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ /Polymère.....	58
CONCLUSION GENERALE	63
RESUME	65
ABSTRACT	65

Liste des figures

Chapitre I: Généralités sur les matériaux luminescents

Figure I.1 Mécanisme de la luminescence _____	7
Figure I.2 Poudres luminescentes et verres luminescents sous Excitation UV	7
Figure I.3 Principe d'utilisation un matériau scintillateur	8
Figure I.4 Structures des nanocomposites argile /polymère (a) agglomérer, (b) intercalée, (c) intercalé et exfoliée (d) exfoliée Les lignes droites lourdes représentent les couches de Silicate, les lignes minces aléatoires des chaînes polymériques	11
Figure I.5 Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nano charge -----	12
Figure I.6 : formule développée, (a) PMMA, (b) polystyrène	13
Figure I.7. (a) : Structure cristalline de YPO_4 (tétragonal), (b) : Les représentations polyédriques de PO_4 (tétraèdre) et YO_8 (dodécaèdre) _____	14
Figure I.8 Les terres rares (éléments indiqués en bleu) dans le tableau périodique	17
Figure I.9 Diagramme énergétique de l'ion Ce^{3+} dans : (a)- le cristal $LiYF_4$ [27], (b)- YPO_4 -	20

Chapitre II : Synthèse des films nanocomposites $YPO_4 : Ce^{3+}$ /Polymère et techniques de caractérisation

Figure II.1 Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel.....	27
Figure II.2 Différentes étapes de synthèse des poudres $YPO_4 : Ce^{3+}$ par le procédé sol-gel	29
Figure II.3 Schématisation de la polymérisation in-situ d'un nanocomposite Lamellaire	31
Figure II.4 Synthèse des films nanocomposites $SiO_2/PMMA$ par la voie mélange directe en solution.....	32
Figure II.5. Schéma présentant les principales voies d'obtention de nanocomposites a base de nanoparticules (NPs) et de polymère	33
Figure II.6. Photographie des films nanocomposites à base de polymères de différentes natures $YPO_4 : Ce^{3+}$ / Polymères _____	34
Figure II.7. Différentes étapes de synthèse des films nanocomposites $YPO_4:Ce^{3+}$ /Polymères _____	35
Figure II.8. Schéma expliquant la loi de Bragg	37
Figure II.9. Diffractomètre de rayons X de type Rigaku Mini flex-II diffractomètre	

(Laboratoire de physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia) -----	37
Figure II.10. Exemple d'un traitement du spectre DRX d'une poudre $YPO_4 : Ce^{3+}$ par Logiciel MAUD _____	40
Figure II.11. Spectres de photoluminescence de la matrice $YPO_4 : Pr^{3+}$ (a) Spectre d'excitation, (b) Spectre d'émission	41
Figure II.12. Spectromètre de photoluminescence Shimadzu RF-6000 (Laboratoire de Physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia) -----	42

Chapitre III ; Résultats et discussions

Figure III.1. Diffractogrammes des rayons x des nanopoudres $YPO_4 : Ce^{3+}$ (x % . at)-----	46
Figure III.2. Evolution de la taille moyenne des cristallites et du volume de la maille en fonction de la concentration du dopant _____	48
Figure III.3. Spectres FTIR des nanopoudres $YPO_4 : Ce^{3+}$ (x% . at) recuites à 900°C -----	49
Figure III.4. Spectres d'excitation de des nanopoudres $YPO_4 : Ce^{3+}$ (x at%) sous émission UV $\lambda_{em} = 350 \text{ nm}$ _____	50
Figure III.5. Spectres d'émission des nanopoudres $YPO_4 : Ce^{3+}$ sous excitation UV à 245 nm.	51
Figure III.6. Schéma explicatif des transitions observées -----	51
Figure III.7. Diffractogrammes des rayons x des films polymères -----	52
Figure III.8. Diffractogrammes des rayons x des films nanocomposites -----	54
Figure III.10. Spectres d'excitation des films polymère non chargés : (a) PS (a), (b) PMMA--	55
Figure III.11. Mécanisme de la photoluminescence au niveau du film polymères -----	56
Figure III.12. Spectres d'émission des films polymère non chargés : (a) PS (a), (b) PMMA---	57
Figure III.13. Spectre d'émission des films nanocomposites , (a) $YPO_4 : Ce^{3+}/PS$, (b) $YPO_4 : Ce^{3+}/PMMA$ _____	58

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les matériaux luminescents

Tableau I.1 Quelques propriétés optiques, mécaniques et chimiques des polymères	13
Tableau I.2 Paramètres physiques, optiques et cristallographiques de la matrice YPO ₄	15
Tableau I.3. Applications potentielles des LnPO ₄ dopés aux ions terres rares-----	16
Tableau I.4. Structure électronique des ions terres rares trivalents	18
Tableau I.5. Termes et multiples spectroscopiques de l'ion Ce ³⁺	19

Chapitre II : Synthèse des films nanocomposites YPO₄ : Ce³⁺/Polymère et techniques de caractérisation

Tableau II.1. Produits chimiques utilisés pour la synthèse des poudres YPO ₄	28
--	----

Chapitre III: Résultats et discussions

Tableau.III.1. Paramètres cristallographiques des nanopoudres YPO ₄ : Ce ³⁺ (x % .at)-----	47
---	----

Introduction générale

Récemment, le domaine des rayonnements et de la détection radioactive s'est avancé grâce aux apports et aux développements technologiques qui s'accroissent chaque jour dans de nombreux domaines, notamment l'imagerie médicale, l'énergie nucléaire et la physique des hautes énergies [1]. La recherche de nouveaux moyens de fabriquer des matériaux scintillateurs capables d'intercepter ces rayonnements avec une grande efficacité est devenue au centre des recherches ces dernières années. Il existe une demande croissante pour l'utilisation de ces matériaux dans diverses applications, notamment les applications énergétiques [2]. Cependant, la production de scintillateurs sensibles à grande surface à partir de monocristaux est très difficile, techniquement difficile et très coûteuse par rapport aux scintillateurs inorganiques conventionnels [3,4].

Dans ce contexte, les scintillateurs à base de polymères reçoivent beaucoup d'attention dans le domaine de l'éclairage à semi-conducteurs car ce sont des matériaux robustes, rentables et ont des temps de décroissance très rapides estimés à 2, à 3 ns ainsi qu'un rendement lumineux élevé [5, 6]. Les nanocomposites inorganiques-polymères (NC) ont récemment attiré une énorme attention de la part de la communauté scientifique [7–9]. En raison de leurs coûts de fabrication raisonnablement faibles, ainsi que les propriétés physiques et chimiques connues des matériaux polymères, ils peuvent être manipulés sous différentes formes géométriques et avec des tailles suffisamment grandes. Les NC polymères intégrant des nanomatériaux offrent une protection aux nanomatériaux ainsi que leur séparation [10–12].

L'orthophosphate d'yttrium (YPO₄) est un matériau scintillateur très efficace avec des propriétés mécaniques et chimiques stables et une résistance élevée aux radiations [13,14]. Le dopage de ce matériau avec des ions de terres rares tels que le praséodyme (Pr³⁺) et le cérium (Ce³⁺) a révélé des émissions ultrarapides du niveau 5d → 4f dans la gamme des ultraviolets sous vide (VUV), avec un temps de décroissance record de 12 ns [15]. L'introduction de nanoparticules (NPs) YPO₄ au cœur d'une matrice plastique est donc une approche intéressante. Il convient cependant de sélectionner des méthodes de synthèse permettant de contrôler la morphologie, la taille et la distribution des particules, tout en conservant les propriétés optiques respectives des deux composants.

Le principal objectif scientifique de la présente étude était la synthèse d'un matériau nanocomposite luminescent constitué de films flexibles à base de nanoparticules YPO₄ : Ce³⁺ intégrés dans une matrice polymère (PS et PMMA). L'intégration de NPs luminescentes YPO₄

: Ce³⁺ dans un film polymère devrait former un film composite luminescent aux propriétés optiques améliorées. La première étape a consisté à synthétiser les NPs YPO₄ : Ce³⁺ en utilisant la méthode sol-gel. Ensuite, les NPs luminescentes YPO₄ : Ce³⁺ obtenues ont été incorporées dans la matrice polymère par mélange direct en solution. Les propriétés structurales et de photoluminescence des nanoparticules et les films ont été étudiées en utilisant les différentes techniques de caractérisation.

La présentation de ce travail est organisée en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique générale sur les nanomatériaux luminescents et les terres rares. Une partie de ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux luminescents à la base des orthophosphates d'yttrium YPO₄.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des différentes méthodes de synthèses des nanocomposites Nanoparticule/ Polymère, en mettant l'accent sur la méthode de mélange directe en solution où nous avons donné le protocole d'élaboration des films nanocomposites YPO₄ : Ce³⁺/ Polymère.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation et l'analyse de l'ensemble des résultats obtenus après la synthèse et la caractérisation des films nanocomposites YPO₄ : Ce³⁺/ Polymère. En conclusion de ce travail nous ferons un bilan de nos résultats les plus marquants sur l'étude des films nanocomposites YPO₄ : Ce³⁺/ Polymère.

Références bibliographiques

- [1] F. Maddalena, L. Tjahjana, A. Xiehen, S. Zeng, H. Wang, P. Coquet, W. Drozdowski, C. Dujardin, C. Dang, M. Da Birowosuto, *Inorganic, organic, and perovskite halides with nanotechnology for high-light yield X-and γ -ray scintillators*, *J.Crystals*. 9 (2) (2019) 88.
- [2] John Wiley & Sons, *Radiation Detection and Measurement*, G.F. Knoll 2010.
- [3] R.S. Miyaoka, L. Xiaoli, W. Hunter, L.A. Pierce, *Resolution properties of a prototype continuous miniature crystal element (cMiCE) scanner*, *J. IEEE Trans Nucl Sci IEEE transactions on nuclear science*. 58 (5) (2011) 2244–2249.
- [4] I.H.B. Braddock, M. Al Sid Cheikh, J. Ghosh, R.E. Mulholland, J.G. O’Neill, V. Stolojan, C. Crean, S.J. Sweeney, P.J. Sellin, *Formamidinium lead halide perovskite nanocomposite scintillators*, *J. Nanomater.* 12 (13) (2022) 2141.
- [5] R.C. Fernow, *Introduction to Experimental Particle Physics*, Cambridge University Press, New York, New York, 1986.
- [6] J. Prakash, V. Kumar, L.J.B. Erasmus, M.M. Duvenhage, G. Sathiyar, S. Bellucci, S. Sun, H. C Swart, *Phosphor polymer nanocomposite: ZnO:Tb³⁺ embedded polystyrene nanocomposite thin films for solid-state lighting applications*, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 977–988.
- [7] I.R.S. Vieira, C.A. Conte-Junior, A.P.A. Carvalho, *Recent advances in biobased and biodegradable polymer nanocomposites, nanoparticles, and natural antioxidants for antibacterial and antioxidant food packaging applications*, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 21 (4) (2022) 1–44.
- [8] Ha Wang, H. Wang, J. Xu, X. Du, S. Yang, H. Wang, *Thermo-driven self-healable organic/inorganic nanohybrid polyurethane film with excellent mechanical properties*, *J. Polym.* 54 (2022) p293–p303.
- [9] C. H Sung, S. D Huang, G. Kumar, W.-C. Lin, C.C. Lin, H. C Kuo, F.C. Chen, *Highly luminescent perovskite quantum dots for light-emitting devices: photopatternable perovskite quantum dot–polymer nanocomposites*, *J. Mater. Chem. C* 10 (2022) 15941–15947.
- [10] M.S.E. Hamroun, K. Bachari, L. Guerbous, *Structural and optical properties of LSO scintillator-polymer composite films*, *Optik* 187 (2019) 111–116.

Références bibliographiques

- [11] J. Prakash, J.C. Pivin, H.C. Swart, *Noble metal nanoparticles embedding into polymeric materials: from fundamentals to applications*, *J. Adv. Colloid Interface Sci.* 226 (2015) 187–202.
- [12] J. Prakash, R.A. Harris, H.C. Swart, *Embedded plasmonic nanostructures: synthesis, fundamental aspects and their surface-enhanced Raman scattering applications*, *J. Int Rev Phys Chem.* 35 (2016) 3.
- [13] C.L. Melcher, *Perspectives on the future development of new scintillators*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 537 (2005) 6–14.
- [14] Y. Zhou, D.D. Jia, L.A. Lewis, S.P. Feofilov, R.S. Meltzer, *Deep UV emitting scintillators for alpha and beta particle detection*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Accel. Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* 633 (1) (2011) 31–35
- [15] D. Peter, *The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds*, *J. Lumin.* 91 (3–4) (2000) 155–176. .

I.1 Introduction

Les matériaux luminescents sont des matériaux capables d'émettre de la lumière lorsqu'ils sont excités par une source d'énergie externe. Leur propriété luminescente est largement utilisée dans divers domaines, tels que l'éclairage, l'imagerie médicale, l'optique et l'énergie. Ces matériaux jouent un rôle crucial dans la fabrication de dispositifs tels que les diodes électroluminescentes (LED), les écrans, les lasers et les cellules solaires, et contribuent ainsi aux avancées technologiques et scientifiques. Dans ce chapitre, nous présenterons de façon générale les matériaux luminescents en nous attachant plus particulièrement aux matériaux scintillateurs. Les différentes applications seront présentées et le matériau retenu dans le cadre de notre étude sera décrit notamment d'un point de vue structural.

I.2 Luminescence

La luminescence désigne l'émission de lumière par une substance qui ne résulte ni d'une incandescence (émission de lumière due à une température élevée) ni d'une source de lumière continue telle que le Soleil. C'est le processus par lequel la lumière est produite par l'absorption d'énergie, généralement sous forme de photons, et sa réémission ultérieure [1].

Il existe deux principaux types de luminescence : la fluorescence et la phosphorescence [2].

- ✓ **Fluorescence** : La fluorescence se produit lorsqu'une substance absorbe des photons d'une longueur d'onde particulière, puis les réémet rapidement à une longueur d'onde différente et plus longue
- ✓ **Phosphorescence** : La phosphorescence est similaire à la fluorescence, mais avec une persistance plus longue de l'émission lumineuse après le retrait de la source d'excitation. Dans les matériaux phosphorescents, l'énergie absorbée est stockée dans un état métastable et est libérée progressivement sur une plus longue période.

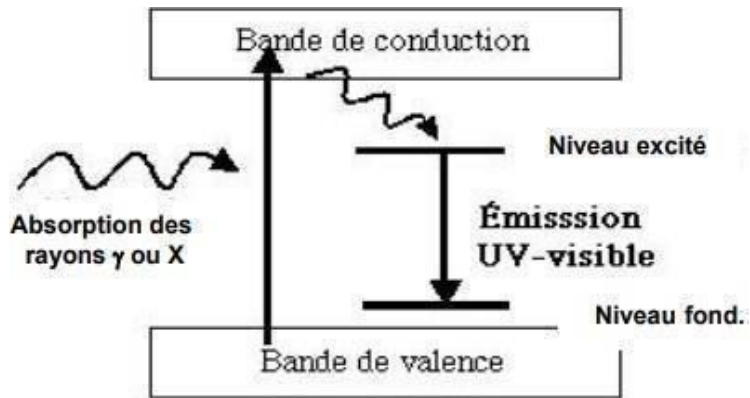


Figure I.1 Mécanisme de la luminescence [2].

I.2.1 Matériaux luminescents

Les matériaux luminescents sont des substances qui ont la capacité d'émettre de la lumière lorsqu'elles sont exposées à une source d'énergie. Cette émission de lumière peut se produire de différentes manières selon la source d'excitation [3].

- **La radio luminescence** est l'émission sous excitation par des rayonnements de haute énergie (rayons γ , RX, particules α , β , γ , neutrons ...) [4].
- **La cathodoluminescence** est l'émission sous excitation par un faisceau d'électrons.
- **La photoluminescence** est l'émission sous excitation par des photons UV ou visible.
- **La thermoluminescence** est l'émission sous excitation par l'énergie thermique.
- **La chimiluminescence** est l'émission suite à une réaction chimique.
- **La bioluminescence** est l'émission suite à un processus biologique.

Ces matériaux luminescents sont utilisés dans de nombreux domaines, tels que l'éclairage, les écrans d'affichage, la technologie médicale, la détection optique, l'imagerie biomédicale, la recherche scientifique et bien d'autres applications. Ils offrent des avantages tels que l'efficacité énergétique, la durée de vie prolongée, la diversité des couleurs et la sensibilité à des facteurs externes, ce qui les rend extrêmement polyvalents dans de nombreux domaines.



Figure I.2 Poudres luminescentes et verres luminescents sous Excitation UV [5].

I.1.3 Classification des matériaux luminescents

Différents types de matériaux luminescents existent, comme indiqué ci-dessous [4] :

- Matériaux avec une luminosité intrinsèque
- Les matériaux extrinsèques luminescents
- Matériaux organiques qui brillent
- Matériaux inorganiques luminescents
- Matériaux composites luminescents

I.1.4 Matériaux scintillateurs

I.1.4.1 Définition

Les matériaux scintillateurs sont des substances qui présentent la capacité de produire un flash de lumière lorsqu'ils sont exposés à une radiation ionisante, telle que des particules alpha, bêta ou gamma. La scintillation est le processus par lequel ces matériaux convertissent l'énergie de la radiation en lumière visible ou ultraviolette [6].

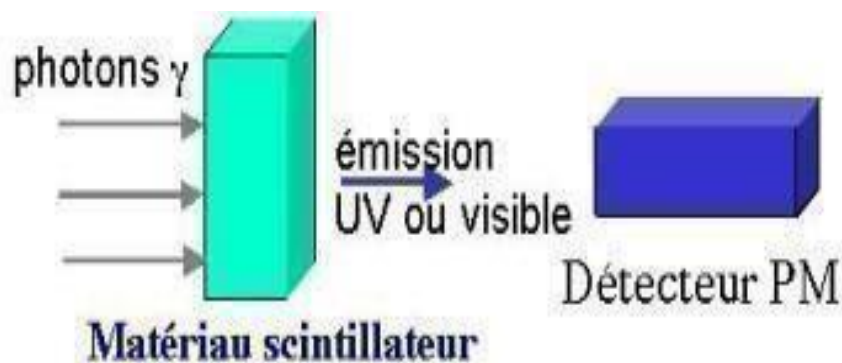


Figure I.3 Principe d'utilisation un matériau scintillateur [6].

Lorsqu'une particule ionisante pénètre dans le matériau scintillateur, elle dépose de l'énergie, provoquant l'excitation des atomes ou des molécules du matériau. Ces excitations sont suivies de relaxations et de transitions électroniques, ce qui conduit à l'émission de photons lumineux.

Chapitre I : Généralités sur les nanomatériaux luminescents

Ces photons sont détectés et enregistrés pour mesurer et analyser les caractéristiques de la radiation incidente.

I.1.4.2 Les caractéristiques d'un matériau scintillateur

Les matériaux scintillateurs présentent plusieurs caractéristiques importantes pour leur utilisation dans la détection de rayonnement [7]. Voici quelques-unes des caractéristiques clés des matériaux scintillateurs :

- **Efficacité lumineuse** : L'efficacité lumineuse d'un matériau scintillateur mesure sa capacité à convertir l'énergie du rayonnement en lumière visible détectable. Une efficacité lumineuse élevée est souhaitable pour maximiser la quantité de lumière produite en réponse à une radiation donnée.
- **Temps de décroissance** : Il s'agit du temps nécessaire pour que la lumière émise par le matériau scintillateur après l'interaction avec le rayonnement diminue de moitié. Un temps de décroissance court est souvent préférable pour des applications nécessitant une détection rapide et précise.
- **Densité** : La densité d'un matériau scintillateur est importante pour déterminer la quantité de rayonnement qu'il peut arrêter. Une densité plus élevée peut améliorer la capacité d'arrêt du matériau et réduire la perte de signal due à la traversée de rayonnement.
- **Stabilité** : Les matériaux scintillateurs doivent être stables dans le temps, résistants à la dégradation ou à la détérioration due à l'exposition au rayonnement. Une bonne stabilité garantit une performance constante et fiable du matériau sur une longue période d'utilisation.
- **Sensibilité** : La sensibilité d'un matériau scintillateur se réfère à sa capacité à détecter différents types de rayonnement (alpha, bêta, gamma, etc.). Certains matériaux scintillateurs peuvent être plus sensibles à certains types de rayonnement que d'autres, et leur choix dépend des applications spécifiques.

I.1.4.3 Classification des matériaux scintillateurs

Les matériaux scintillateurs peuvent être classés selon plusieurs critères, tels que leur composition chimique, leur structure cristalline, leur origine (inorganique ou organique), leur mode de scintillation [8], [9].

- a) **Matériaux scintillateurs inorganiques** : Ils sont composés de matériaux cristallins tels que l'iodure de sodium (NaI) pour l'iodure de césium (CsI) et le oxyde de

Chapitre I : Généralités sur les nanomatériaux luminescents

gadolinium-doped lutétium (GSO:Ce), le bromure de lutétium-yttrium (LYSO), le fluorure de cérium- doped lutétium (LuAG:Ce), etc.

- b) Matériaux scintillateurs organiques :** Les matériaux plastiques scintillants sont des polymères organiques dopés avec des additifs luminescents. Ils sont souvent utilisés dans des applications où une flexibilité, une faible densité et une résistance aux dommages mécaniques sont nécessaires.

- c) Matériaux scintillateurs composites :** Certains matériaux scintillateurs sont des composites qui combinent différentes phases, telles que des cristaux inorganiques incorporés dans une matrice plastique scintillante. Ces composites visent à combiner les avantages des différents matériaux pour améliorer les performances globales du scintillateur.

I.1.3 Matériaux nanocomposites

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients, Cette définition très générale permet de regrouper des matériaux aussi différents. On définit un nano-composite comme un matériau composite, dont l'une des dimensions au moins est nanométrique (10^{-9} m), pour former un nouveau produit qui possède des propriétés combinées des matériaux constitutifs. Idéalement, dans ce type de système hétéro-phasé.

Une autre approche consiste à le définir comme un matériau à deux phases, dont l'une (généralement la charge) est de dimension nanométrique (10^{-9} m), la seconde phase étant généralement la matrice. Les nano-composites sont obtenus en dispersant en général une quantité faible de nanoparticules organiques ou inorganique à l'intérieur d'une matrice [10].

I.1.6 Composition d'un nano-composites

Les matériaux composites sont principalement constitués de :

- **Une matrice** à laquelle des charges peuvent être ajoutées dans certains composites.
- **Un renfort.** Les nanoparticules de renfort peuvent être de différentes natures, telles que des nanoparticules métalliques, céramiques ou organiques [11]. Leur taille réduite à l'échelle nanométrique leur confère des propriétés uniques, notamment une grande surface spécifique, une meilleure conductivité ou une résistance accrue.

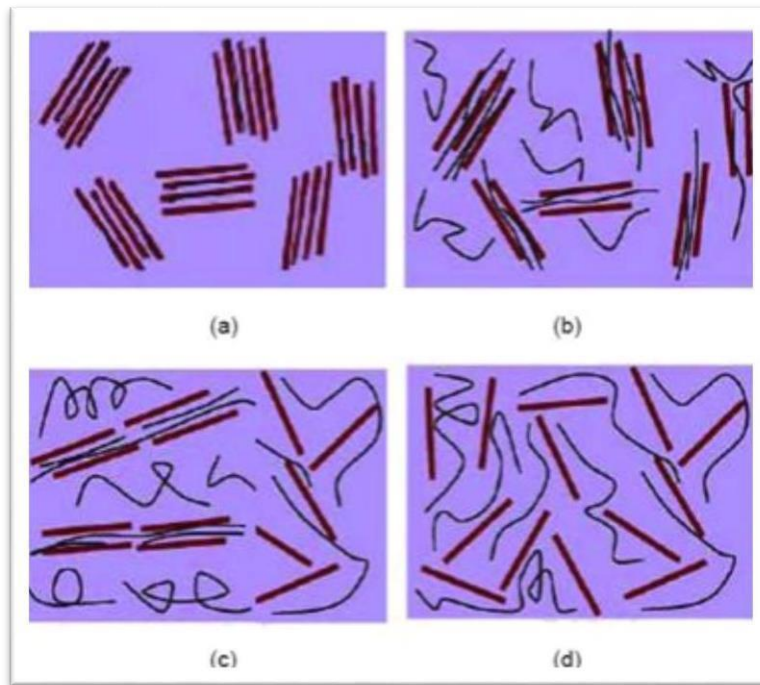


Figure I.4 Structures des nanocomposites argile /polymère (a) aggloméré, (b) intercalée, (c) intercalé et exfoliée (d) exfoliée Les lignes droites lourdes représentent les couches de silicate, les lignes minces aléatoires des chaînes polymériques [11].

I.1.7 Classification des nanocomposites

On classe les nanocomposites selon la nature de la matrice dans l'ordre croissant de la température d'utilisation [12].

- a) Nanocomposites à matrice céramique
- b) Nanocomposites à matrice métallique
- c) Nanocomposites à matrice polymère

I.1.8 Nanocomposites à matrice polymère

La matrice polymère peut être fabriquée à partir de divers polymères, tels que le polyester, l'époxy, le polyamide, le polyéthylène, le polypropylène, etc. Les propriétés de la matrice polymère dépendent du type de polymère utilisé, ainsi que des additifs et des charges qui peuvent y être ajoutés [13].

La matrice polymère joue un rôle crucial dans les composites, car elle transfère les charges appliquées aux renforts et maintient leur position relative. Elle peut également contribuer aux propriétés mécaniques, thermiques et chimiques du matériau composite dans son ensemble.

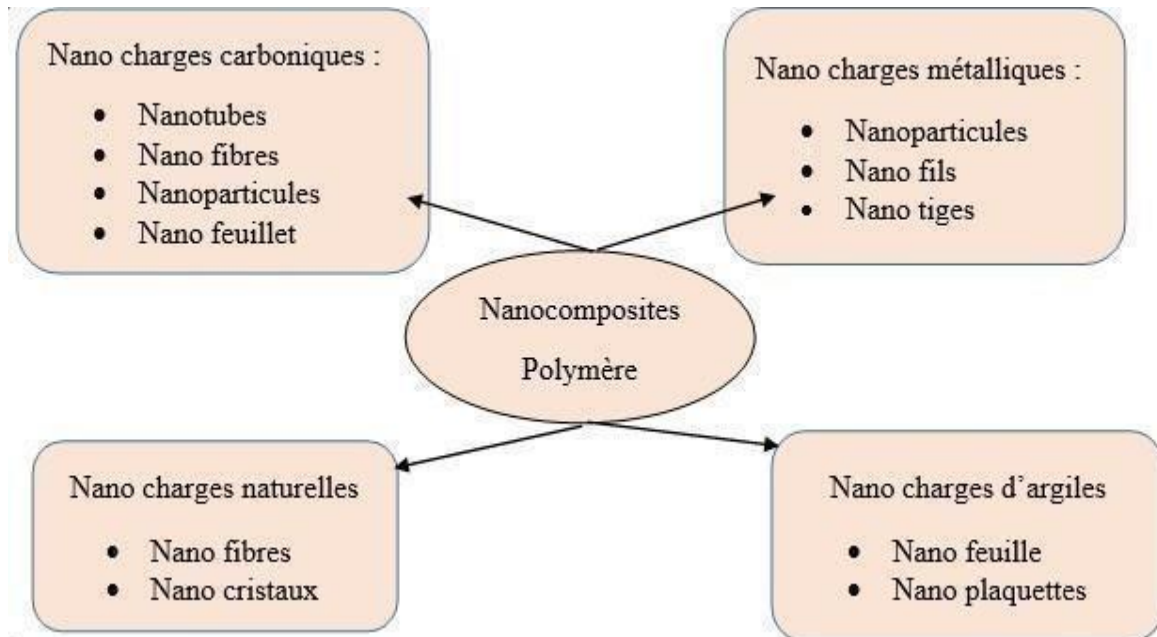


Figure I.5 Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nano charge.

- ✓ **Polystyrène (PS) :** Le polystyrène est un polymère synthétique composé de molécules de styrène. Il appartient à la famille des polymères thermoplastiques, ce qui signifie qu'il peut être fondu et remodelé à chaud. Le polystyrène est constitué de chaînes polymériques linéaires de styrène.
- ✓ **Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) :** également connu sous le nom de plexiglas ou de verre acrylique, est un polymère thermoplastique transparent et rigide. Le PMMA est formé par la polymérisation du monomère méthacrylate de méthyle. Les chaînes polymères du PMMA sont linéaires et peuvent s'associer pour former une structure solide et transparente.

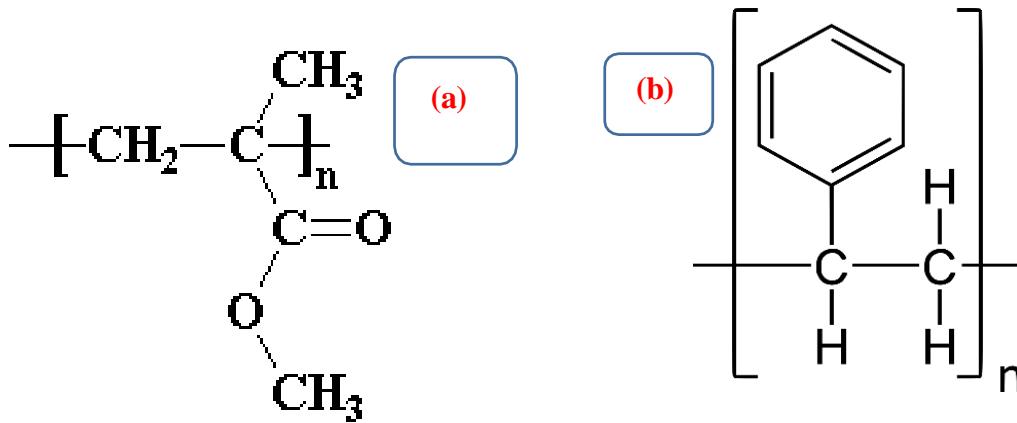


Figure I.6 : formule développée, (a) PMMA, (b) polystyrène [14].

- ✓ **Propriétés des polymères** : Les polymères sont des matériaux macromoléculaires constitués de chaînes de molécules répétitives appelées monomères. Les propriétés des polymères peuvent varier considérablement en fonction de leur composition chimique, de leur structure moléculaire, de leur poids moléculaire et de leur traitement.

Tableau I.1 Quelques propriétés optiques, mécaniques et chimiques des polymères [15-18].

Propriété	Polystyrène (PS)	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)
Transparence	Transparent	Transparent
Indice de réfraction	1,59 - 1,60	1,49 - 1,50
Absorption UV	Sensible aux UV	Sensible aux UV
Résistance aux rayures	Faible	Moyenne à élevée
Rigidité	Rigide	Rigide
Résistance à la traction	Faible	Moyenne
Point de fusion	~ 240°C	~ 160°C
Conductivité thermique	Faible	Faible à modérée
Coefficient de dilatation thermique	Élevé	Faible
Gap d'énergie (eV)	3,3 - 3,4	2,7 - 3,1
Température de transition vitreuse (°C)	80 - 105	100 - 130

I.2 Orthophosphate d'yttrium YPO_4 dopé aux ions terres rares

I.2.1 Définition

Les orthophosphates d'yttrium (YPO_4) sont des composés chimiques inorganiques qui appartiennent à la famille des phosphates. Ils sont formés par la combinaison de l'yttrium (Y) et de phosphate (PO_4). Les orthophosphates d'yttrium présentent plusieurs propriétés intéressantes qui les rendent utiles dans divers domaines, tels que l'optique, la catalyse et l'électronique.

I.2.2 Structure et propriétés

Les orthophosphates d'yttrium (YPO_4) présentent une structure cristalline de type zircon (ou structure tétragonale) [3]. La structure cristalline se réfère à la disposition tridimensionnelle régulière des atomes ou des ions constituant un cristal.

Dans le cas des orthophosphates d'yttrium, la structure cristalline est formée par des réseaux tridimensionnels d'ions yttrium (Y^{3+}) et phosphate (PO_4)⁻³[19]. Chaque groupement de phosphate (PO_4)⁻³ est entouré de quatre ions yttrium (Y^{3+}) disposés dans les coins d'un tétraèdre régulier. De même, chaque ion yttrium (Y^{3+}) est entouré de six ions phosphate (PO_4)⁻³ disposés dans les coins d'un octaèdre régulier. Cette disposition régulière et répétitive des ions constitue la structure cristalline des orthophosphates d'yttrium.

La structure cristalline des orthophosphates d'yttrium est tétragonale avec le groupe d'espace $I41/amd$ (D_{4h}^{19} n°141), ce qui signifie qu'elle présente une symétrie d'ordre quatre autour d'un axe cristallographique. Cette symétrie se traduit par des plans et des axes de répétition réguliers à l'échelle moléculaire [20].

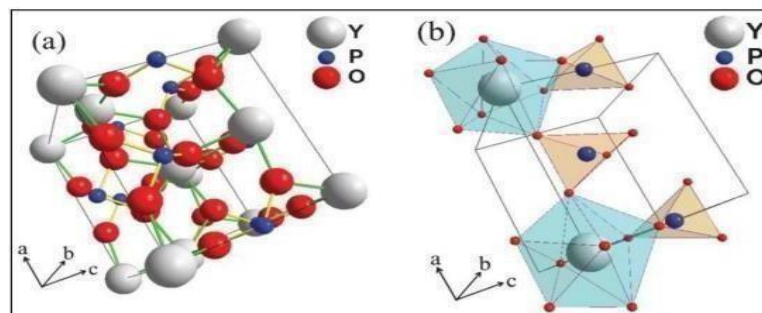


Figure I.7. (a) : Structure cristalline de YPO_4 (tétragonale), (b) : Les représentations polyédriques de PO_4 (tétraèdre) et YO_8 (dodécaèdre) [3].

Chapitre I : Généralités sur les nanomatériaux luminescents

Les paramètres physiques, optiques, et structuraux de la matrice YPO₄ sont résumés dans le tableau I.2

Tableau I.2. Paramètres physiques, optiques, et cristallographiques des matrices YPO₄ [3, 21-25].

	YPO₄
Structure	Tétragonal
Groupe d'espace (Schönflies-Fedorov) (Hermann-Mauguin)	D_{19} $4h$ $I4_1/amd$
Symétrie locale	D_{2d}
Paramètres de mailles (Å)	$a = b = 6.882$ $c = 6.018$
Densité (g/Cm ³)	4.28
Energie maximale de phonon (cm ⁻¹)	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

I.2.1 Applications potentielles des ortho phosphates de terres rares LnPO₄

I.2.1.1 Potentiel technologique des LnPO₄

Les orthophosphates de lanthanides dopés aux ions terres rares (LnPO₄, où Ln représente (La, Y, Gd, Lu) sont des matériaux prometteurs pour diverses applications technologiques en raison de leurs excellentes propriétés chimiques et physiques. Parmi ces applications, nous avons répertorié dans le tableau I.3 certaines des applications clés des matrices orthophosphates de lanthanides dopés aux ions terres rares, qui sont l'objet de notre travail de recherche. Ces applications comprennent les scintillateurs, les phosphores, et d'autres [26-27].

Tableau I.3. Applications potentielles des LnPO₄ dopés aux ions terres rares [26-27].

Matrice LnPO₄	Applications
YPO ₄ : Ce ³⁺ ou Pr ³⁺	Matériau Scintillateur
YPO ₄ : Eu ³⁺ ou Tb ³⁺	Affichage (LED, Ecran)
LuPO ₄ : Ce ³⁺	Matériau scintillateur (PET)
LuPO ₄ : Pr ³⁺	Matériau scintillateur
GdPO ₄ : Tb ³⁺ ou Eu ³⁺	Affichage (PDPs)

I.2.1.2 Définition Terre rare

Les terres rares sont des métaux incluant l'yttrium, le scandium et la période des lanthanides comme reporté sur le tableau périodique des éléments en Figure I.8. Ce sont des éléments présents sous la forme de minerais dans la croûte terrestre dont l'appellation de « rare » est en réalité due à la difficulté de séparer les différents éléments. L'utilisation de ces éléments va en s'accroissant avec des applications grandissantes par exemple pour les technologies quantiques mais surtout dans le domaine éolien ou automobile (aimants à base de néodyme) [28].

table des éléments avec les terres rares (lanthanides)

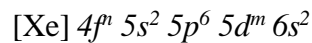
terres rares - lanthanides

Figure I.8. Les terres rares (éléments indiqués en bleu) dans le tableau périodique [28].

I.2.1.3 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.2.

La configuration électronique des atomes terres rares 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 (Ln^{3+}), état le plus courant, est : $[\text{Xe}] 4f^{n-1}$

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

Tableau I.4. Structure électronique des ions terres rares trivalents [29].

Élément	Symbole	Numéro atomique (Z)	Configuration Ln³⁺	Niveau fondamental Ln³⁺
Lanthane	La	57	[Xe]	¹ S ₀
Cérium	Ce	58	[Xe]4f ¹	² F _{5/2}
Praséodyme	Pr	59	[Xe]4f ²	³ H ₄
Néodyme	Nd	60	[Xe]4f ³	⁴ I _{9/2}
Prométhium	Pm	61	[Xe]4f ⁴	⁵ I ₄
Samarium	Sm	62	[Xe]4f ⁵	⁶ H _{5/2}
Europium	Eu	63	[Xe]4f ⁶	⁷ F ₀
Gadolinium	Gd	64	[Xe]4f ⁷	⁸ S _{7/2}
Terbium	Tb	65	[Xe]4f ⁸	⁷ F ₆
Dysprosium	Dy	66	[Xe]4f ⁹	⁶ H _{15/2}
Holmium	Ho	67	[Xe]4f ¹⁰	⁵ I ₈
Erbium	Er	68	[Xe]4f ¹¹	⁴ I _{15/2}
Thulium	Tm	69	[Xe]4f ¹²	³ H ₆
Ytterbium	Yb	70	[Xe]4f ¹³	² F _{7/2}
Lutécium	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴	¹ S ₀

Chapitre I : Généralités sur les nanomatériaux luminescents

I.2.2 Niveau d'énergie du Ce^{3+}

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

La configuration électronique de l'ion Ce^{3+} est : $[Xe] 4f^1$, la couche $4f^n$ ne possède qu'un seul électron, dans ce cas les nombres quantiques et de Spin donnés par ($l=3$, $s=1/2$) et on trouve les nombres quantiques et de Spin totaux comme suit : $L=3$ et $S=1/2$.

La présence d'un seul électron sur la couche $4f^n$ mène seulement à deux niveaux d'énergie correspondants à la dégénérescence de Spin. Le tableau I.5 rassemble les termes et multiples spectroscopiques de l'ion Ce^{3+} [29],[30].

Tableau I.5. Termes et multiples spectroscopiques de l'ion Ce^{3+} [30].

L	3	
S	1/2	
$2S+1L$	$2F$	
$2S+1L_j$	${}^2F_{5/2}$	${}^2F_{7/2}$
$g(2S+1L_j)$	6	8

Le diagramme énergétique de l'ion Ce^{3+} est plus simple par rapport aux autres ions terres rares, par conséquent il est utilisé comme un dopant et pour construire des modèles afin d'expliquer les mécanismes de la luminescence dans les différents matériaux.

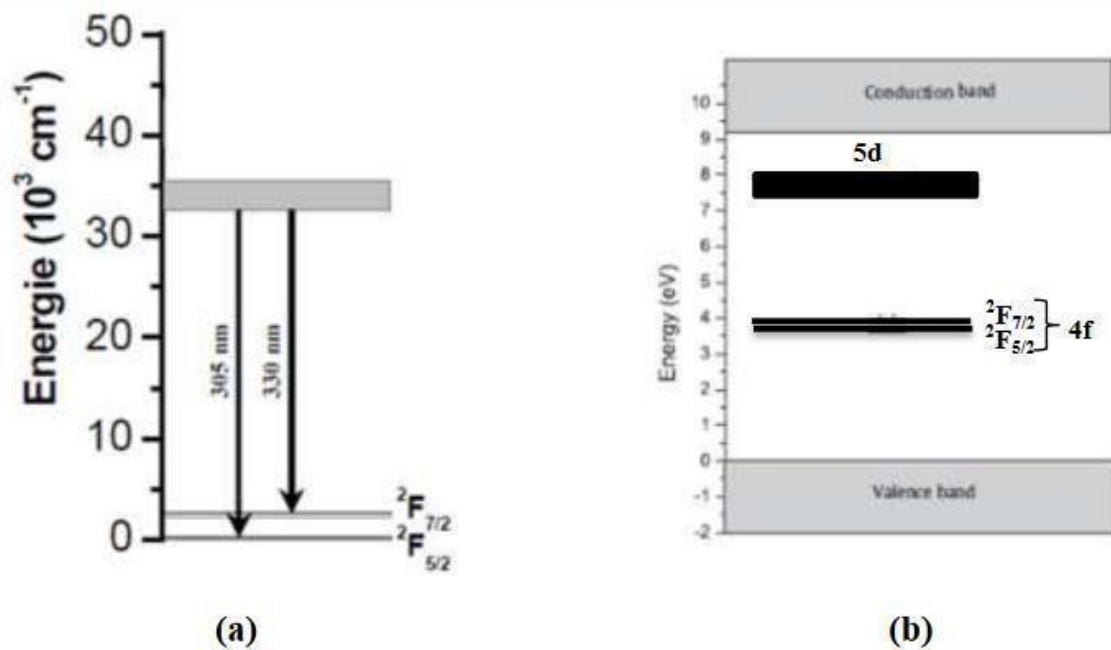


Figure I.9. Diagramme énergétique de l'ion Ce^{3+} dans : (a)- le cristal $LiYF_4$ [27], (b)- YPO_4 host [30].

Références bibliographiques

- [1] Blasse, George et BC Grabmaier. "Une introduction générale aux matériaux luminescents." *Matériaux luminescents*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1994. 1-9.
- [2] Bernard Valeur, *Lumière et luminescence*, Belin, 2005.
- [3] KAHOUADJI. B, *Synthèse par voie sol-gel et étude des propriétés structurales et optiques des scintillateurs à base des ortho-phosphates $LnPO_4$ ($Ln=Y, Lu, La$ and Gd) dopés aux ions des terres rares trivalents*, thèse doctorat, Université de Bejaia, 2017.
- [4] MANSUY Christelle, *Elaboration par voie sol-gel et caractérisations de matériaux scintillateurs inorganiques*, thèse de Doctorat, Sciences des Matériaux, Université BLAISE PASCAL, 2004
- [5] N. EL JOUHARI, *Master Chimie fondamentale et appliquée - Option: Chimie Physique Analytique et Matériaux (CPAM)*, Cours: « Spectrofluorimétrie»
- [6] B. Viana, *Cristaux et céramiques transparentes comme matériaux scintillateurs pour l'imagerie médicale*, EDP Sciences, 2010 (2011) 153–159.
- [7] N.Y.N. Grolier Inc, *New Grolier Multimedia Encyclopedia.*, USA, Editor. 1993.
- [8] C., B.S., *Radiologic Science for Technologists*, ed. U. Mosby C. V. St. Louis MO. 1975.
- [9] R. Hofstadter, *Alkali Halide Scintillation Counters*, Physical Review. 74(1948) 100-101.
- [10] ZENASNI, Mohamed Amine. *Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue)*. 2015. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- [11] CAMARGO, Pedro Henrique Cury, SATYANARAYANA, Kestur Gundappa, et WYPYCH, Fernando. *Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities*. Materials Research, 2009, vol. 12, p. 1-39.
- [12] Nasiri–Tabrizi, Bahman, et al. "New frontiers in mechanosynthesis: hydroxyapatite–and fluorapatite–based nanocomposite powders." *Nanocomposites–New Trends and Developments* (2012): 259-297.
- [13] Liang, Kaiwen, et al. "Cyanate ester/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: synthesis and characterization." *Chemistry of materials* 18.2 (2006): 301-312.
- [14] Vaia, Richard A., and Emmanuel P. Giannelis. "Polymer nanocomposites: status and opportunities." *MRS bulletin* 26.5 (2001): 394-401.
- [15] Fried, Joel R., and Nick Radhuber. "Polymer Science and Technology, 2 nd." (2003) Nasiri– Tabrizis, Malcolm P. *Polymer chemistry*. Vol. 2. New York: Oxford University Press, 1990.

Références bibliographiques

- [16] Mishra, Mayank, Paulo B. Lourenço, and Gunturi Venkata Ramana. "Structural health monitoring of civil engineering structures by using the internet of things: A review." *Journal of Building Engineering* 48 (2022): 103954.
- [17] Fried, Joel R., and Nick Radhuber. "Polymer Science and Technology, 2nd." (2003).
- [18] HEZEL, A. and ROSS, S. D. (1967). *X-ray powder data and Bulletinensions of some rare earth orthophosphates*. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29: 2085-2089.
- [19] MILLIGAN, 2nd., MULLICA, D. F., et al. (1982). *Structural investigations of YPO₄, ScPO₄ and LuPO₄*. *Inorganica Chimica Acta* 60: 39-43.
- [20] 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.
- [21] 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 Eu₃₊ doped YPO₄ host: Li⁺ ion effect and blue to pink light emitter*, *AIP ADVANCES* 2. 032119 (2012).
- [22] M. Balcerzyk, Z. Gontarz, M. Moszynski, M. Kapusta, *Future hosts for fast and high light output cerium-doped scintillator*. *J. Lumin.* 87-89 (2000)963–966.
- [23] A. Lempicki, A. J. Wojtowicz, *Fundamental limitations of scintillators*. *J. Lumin.* 60-61 (1994), 942–947.
- [24] L.Van Pieterse, M. F. Reid, R. T.Wegh, S. Soverna, A. Meijerink, *2002.4fn–4fn5d transitions of the light lanthanides experiment and theory*.*Phys.Rev.B.*65 (2002,045113).
- [25] M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, S. Hraiech, M. Ferid, Y. Guyot, G. Boulon, *Radiat. Meas.* 46 (2011) 1033.
- [26] X.Yang, X. Dng, J. Wang, G. Liu, *Glycine-assisted hydrothermal synthesis of YPO₄:Eu³⁺ nanobundles*, *Materials Letters*. 63 (2009) 629–631.
- [27] Trombe, F. et al., « *Éléments des terres rares (ou lanthanides): scandium, yttrium, actinium, Nouveau traité de chimie minérale* », P. Pascal. Paris, Masson et Cie. VII(1) (1959).
- [28] DIEKE, G.H., H.M. Cross white, and H. Cross white, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. 1968: Interscience Publishers.
- [29] A. J. J. Bos, N. R. J. Poolton, J. Wallinga, A. Bessière, P. Dorenbos, J. Radiation Measurements.45(2010)343–346

II.1. Introduction

Ce chapitre porte sur la présentation du protocole utilisé pour la synthèse des nanopoudres d'orthophosphates d'yttrium dopées aux ions de praséodyme, YPO₄: Ce³⁺, qui est essentiel dans notre travail. Nous aborderons également les différentes méthodes de synthèse des nanocomposites à base de polymères, puis nous décrirons en détail le protocole expérimental de la synthèse des films nanocomposites YPO₄: Ce³⁺/polymères. Enfin, nous terminerons ce chapitre en fournissant une description détaillée des différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des films nanocomposites préparés.

II.2 Différentes méthodes de synthèse des nano poudres YPO₄ : Ce³⁺

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des nano-poudres, chacune ayant ses avantages et ses limitations. Le choix de la méthode dépend du matériau cible, de la taille des particules souhaitées, des propriétés requises et des applications envisagées. La recherche continue dans le domaine de la nanotechnologie permettra probablement de développer de nouvelles méthodes passionnantes pour la synthèse des nano-poudres, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives dans de nombreux domaines. La préparation des orthophosphates de terres rares fait appel à diverses méthodes de synthèse. En général, deux grands types de réactions sont utilisés : la réaction en phase solide (voie sèche) et la chimie douce (voie humide). La méthode de chimie douce repose sur l'utilisation de plusieurs approches, notamment le procédé sol-gel [1,2], la précipitation [3, 4] et l'hydrothermal [6]. Ces différentes voies de synthèse offrent des avantages spécifiques et permettent de produire des orthophosphates de terres rares aux propriétés variées, adaptées à diverses applications.

II.2.1 Voie solide

Solidification à l'état solide, également appelée "voie sèche", est un procédé utilisé pour synthétiser les orthophosphates de terres rares LnPO₄. Dans ce procédé, les réactifs solides, tels que les oxydes de terres rares Ln₂O₃ et le phosphate d'ammonium (NH₄)₂HPO₄, sont mélangés intimement sous forme de poudre [33].

Le mélange des réactifs est ensuite broyé de manière à obtenir une poudre homogène. Cette étape de broyage assure un contact étroit entre les particules des réactifs, favorisant ainsi les réactions chimiques ultérieures [31]. Une fois le mélange préparé, il est chauffé à une

Chapitre II : Synthèse des films nanocomposites $YPO_4: Ce^{3+}$ /Polymère et techniques de caractérisation

température supérieure à 260°C. Cette élévation de température permet d'initier les réactions chimiques entre les réactifs solides. Les réactions de décomposition et de formation ont lieu, conduisant à la formation des orthophosphates de terres rares $LnPO_4$ [32].

La durée de chauffage peut varier en fonction des réactifs utilisés et des conditions spécifiques de la réaction. Cependant, généralement, plusieurs heures de chauffage sont nécessaires pour assurer une conversion complète des réactifs en produits désirés [2].

Après le chauffage, le produit obtenu est refroidi, puis peut être récupéré sous forme de poudre d'orthophosphates de terres rares $LnPO_4$. Cette poudre peut être utilisée dans diverses applications, notamment en tant que matériaux luminescents, catalyseurs ou matériaux pour dispositifs électroniques.

II.2.2 Voie douce

La "voie douce" est une méthode alternative pour la synthèse des orthophosphates de terres rares $LnPO_4$. Contrairement à la voie sèche, qui utilise des réactifs solides, la voie douce implique l'utilisation de précurseurs solubles pour former les composés désirés [7].

Dans la voie douce, les précurseurs solubles couramment utilisés sont des sels de terres rares, tels que les chlorures ou les nitrates, et des sources de phosphate, telles que les phosphates de sodium ou d'ammonium [5]. Ces précurseurs sont dissous dans un solvant approprié, généralement de l'eau ou un autre solvant organique. Une fois les précurseurs dissous, les solutions sont mélangées ensemble dans des proportions appropriées pour obtenir la composition désirée de l'orthophosphate de terre rare souhaité. Le mélange est généralement effectué sous agitation pour assurer une bonne homogénéité de la solution.

Ensuite, la solution est soumise à une étape de traitement thermique. Elle peut être chauffée à une température modérée, généralement inférieure à 100°C, ou subir un processus de vieillissement à température ambiante. Cette étape permet la réaction entre les précurseurs et la formation des orthophosphates de terres rares [8].

Après le traitement thermique, la solution est généralement refroidie et le produit obtenu est récupéré. Il peut être isolé sous forme de poudre par évaporation du solvant ou par précipitation en ajoutant un agent précipitant approprié [10].

La voie douce présente certains avantages par rapport à la voie sèche, tels qu'un contrôle plus précis de la composition chimique, une meilleure homogénéité et la possibilité d'obtenir des particules de taille réduite. Cela en fait une méthode populaire pour la préparation de matériaux à base d'orthophosphates de terres rares avec des propriétés spécifiques pour des applications telles que l'optique, l'électronique ou la catalyse [11].

II.2.3 Synthèse par voie sol-gel

La synthèse par voie sol-gel est une méthode chimique utilisée pour préparer des matériaux solides à partir de précurseurs chimiques liquides. Cette technique est largement utilisée dans divers domaines, tels que la chimie des matériaux, la nanotechnologie et la science des matériaux [9].

Le processus de synthèse par voie sol-gel se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, des précurseurs chimiques, généralement des composés métalliques organiques ou inorganiques, sont dissous dans un solvant pour former une solution homogène appelée sol. Cette solution contient des particules colloïdales ou des clusters qui sont suffisamment petits pour être dispersés uniformément dans le solvant. Ensuite, le sol est soumis à un traitement thermique ou à d'autres conditions de réaction pour provoquer la formation de liaisons chimiques entre les précurseurs [14]. Cela conduit à la formation d'un gel tridimensionnel, où les particules colloïdales sont enchevêtrées pour former un réseau solide. Le gel résultant est généralement un matériau poreux avec une structure amorphe ou cristalline, selon les conditions de synthèse.

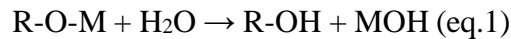
Une fois le gel formé, il peut être soumis à des étapes supplémentaires, telles que le séchage, la calcination ou le frittage, pour éliminer le solvant et consolider le matériau en une structure solide stable. Ces étapes permettent de contrôler les propriétés finales du matériau, telles que la porosité, la taille des particules, la surface spécifique et la composition chimique [10].

II.2.3.1 Mécanismes réactionnels du procédé Sol-gel

Quoique le procédé sol-gel soit un domaine de recherche reconnu depuis un siècle, une compréhension exhaustive des mécanismes complexes qui le gouvernent demeure un objectif toujours en cours d'exploration. En conséquence, la description du procédé sol-gel qui sera exposée ci-après se voudra de nature essentiellement schématique. La chimie sous-jacente du

procédé sol-gel est fondée sur les phénomènes d'hydrolyse et de condensation, tels qu'évoqués dans une source précédemment référencée [38].

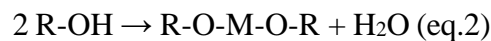
1. **Hydrolyse** : Le processus commence par l'hydrolyse des précurseurs chimiques, généralement des alcoxydes métalliques, en présence d'eau (H₂O) [39]. Par exemple, prenons le cas d'un alcoxyde de métal M (M = Si, Ti, Al, etc.)



Dans cette réaction, R représente un groupe organique lié au métal M, et le sous-produit est l'alcool (R-OH) et l'hydroxyde de métal (MOH) [40].

2. **Condensation** : Après l'hydrolyse, les groupes hydroxyles (OH) nouvellement formés réagissent entre eux pour former des liaisons covalentes, entraînant la condensation du gel. La réaction de condensation peut se produire entre les groupes OH du même précurseur (condensation intramoléculaire) ou entre les groupes OH de différents précurseurs (condensation intermoléculaire) [41],[13]. La condensation continue jusqu'à ce que la structure du gel se développe davantage.

La réaction de condensation est généralement représentée de la manière suivante :



Après la condensation, le gel se forme avec une structure tridimensionnelle de réseaux polymériques. À ce stade, le gel subit des réarrangements moléculaires et une maturation pour stabiliser la structure du matériau. Ces réarrangements augmentent la densité du gel et conduisent à la formation d'une structure solide.

II.2.3.2 Avantages de la méthode sol gel

A travers le principe du procédé sol gel décrit dans les paragraphes précédents, nous avons pu voir que le procédé sol-gel présente de nombreux avantages, parmi lesquels nous pouvons citer [12, 13] :

- L'utilisation de précurseurs en solution permet l'obtention d'un matériau d'une grande pureté et d'une grande homogénéité.

Chapitre II : Synthèse des films nanocomposites $YPO_4 : Ce^{3+}$ /Polymère et techniques de caractérisation

- 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.

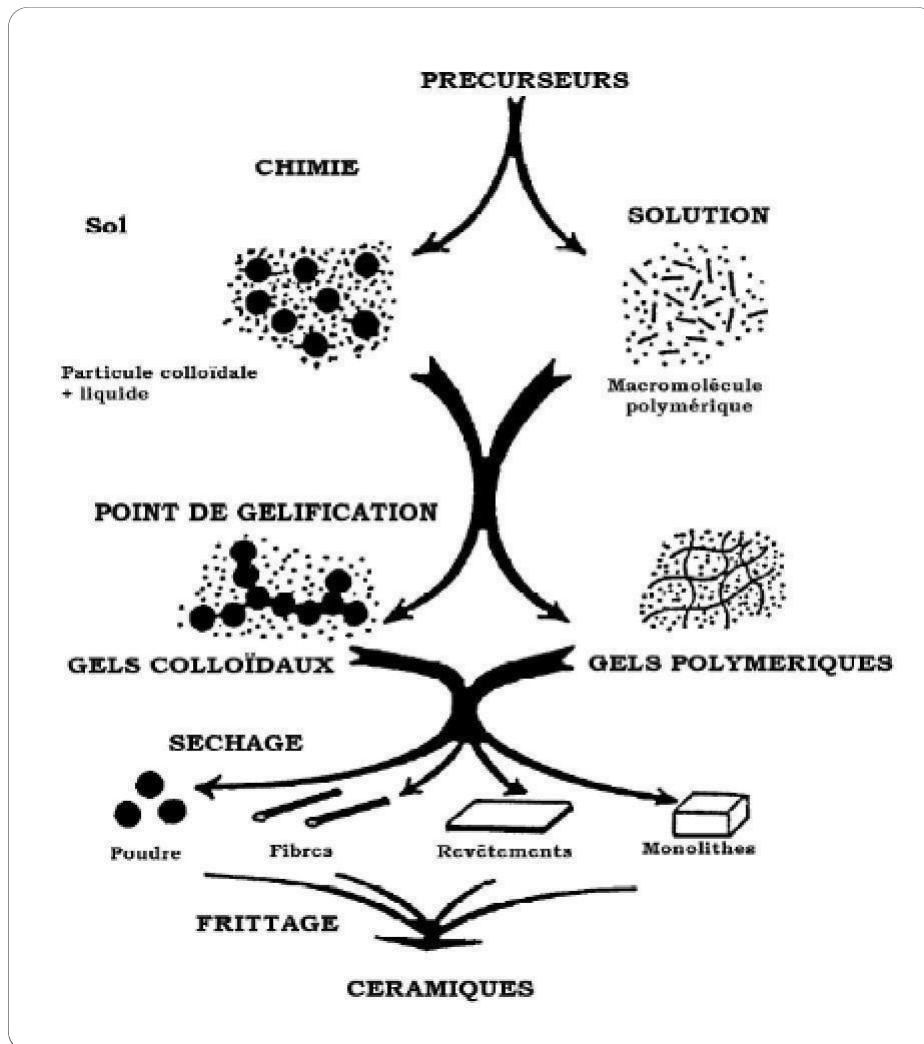


Figure II.1. Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel [15].

II.2.4 Synthèse des poudres YPO₄ : Ce³⁺

Les nanopoudres YPO₄ dopées aux ions du Ce³⁺ 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 YPO₄ : Ce³⁺ sous forme de poudres.

II.2.4.1 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 YPO₄ : Ce³⁺.

Tableau II.1. Produits chimiques utilisés pour la synthèse des poudres YPO₄

Produits	Formule chimique	Pureté
Oxyde d'Yttrium	Y ₂ O ₃	99,99%
Di-phosphate d'ammonium	(NH ₄) ₂ HPO ₄	99,0%
Oxyde de samarium	Ce ₂ O ₃	99,99%
AA sidenitrique	HNO ₃	90%
Ammonium	NH ₄ OH	90%
Eau bi-distillée	H ₂ O	//
Ethylène glycol	HOCH ₂ CH ₂ OH	90%

II.2.4.2 Protocole de synthèse des nanopoudres YPO₄ : Ce³⁺

Des proportions stœchiométriques des précurseurs appropriés : Y₂O₃, (NH₄)₂HPO₄, Ce₂O₃ sont dissoutes dans 100 ml d'eau dés-ionisée et préalablement mélangée avec 3 ml d'acide nitrique (HNO₃) est agitée magnétiquement pendant 12h pour dissocier les précurseurs et former une solution transparente et homogène.

Après la dissolution totale des précurseurs, une quantité (1ml) d'Ethylène 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 (NH₄.OH). La solution résultante a été

Chapitre II : Synthèse des films nanocomposites $YPO_4 : Ce^{3+}$ /Polymère et techniques de caractérisation

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 [1,11] Ce dernier est broyé manuellement à l'aide d'un mortier et puis chauffée dans un creuset à la température désirée pendant 4 heures pour cristalliser la poudre obtenue. La figure II.2 schématise les différentes étapes du protocole de synthèse de poudres YPO_4 dopées avec différentes concentrations en ions du cérium [13].

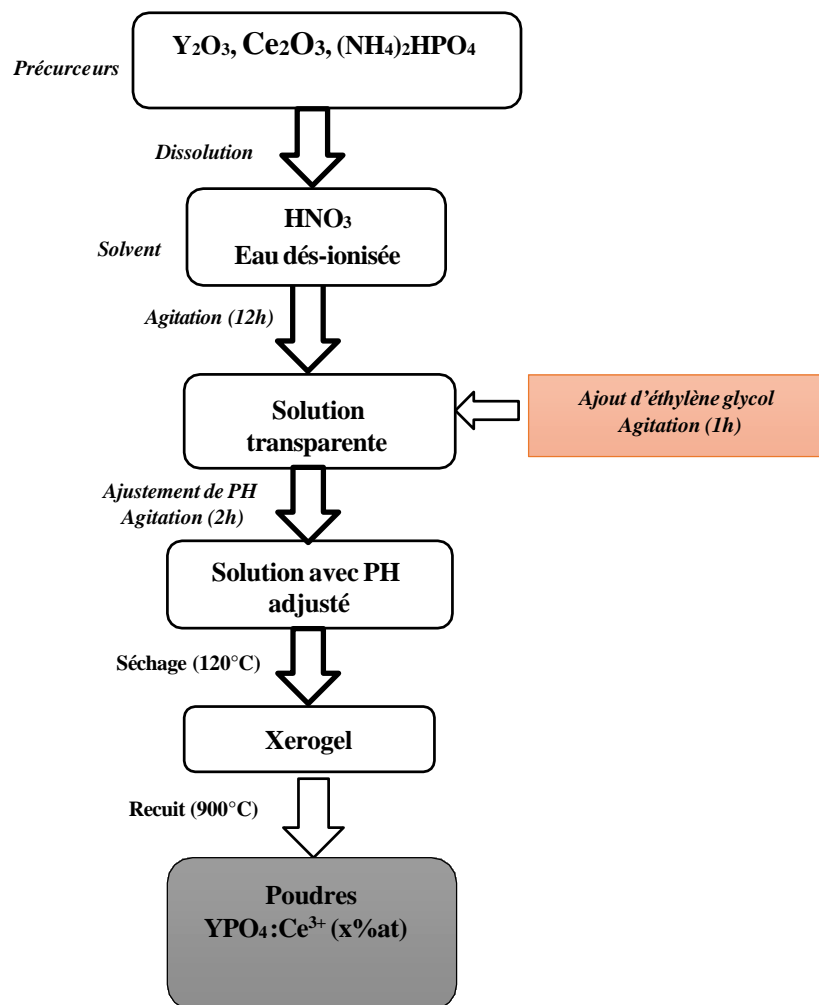


Figure II.2. Différentes étapes de synthèse des poudres $YPO_4 : Ce^{3+}$ par le procédé sol-gel [13].

II.3. Méthodes d'élaboration des matériaux nanocomposites nanoparticule/polymère

Les matériaux nanocomposites nanoparticule/polymère sont des matériaux innovants qui combinent les propriétés des nanoparticules avec celles des polymères, ou des matériaux polymères contenant des nanoparticules dispersées à l'échelle nanométrique. Ces matériaux offrent une combinaison unique de caractéristiques, telles que la résistance mécanique, la conductivité électrique, la stabilité thermique et la résistance à l'usure, qui les rendent particulièrement attrayants pour de nombreuses applications.

L'élaboration des matériaux nanocomposites nanoparticule/polymère nécessite des méthodes spécifiques afin d'obtenir une dispersion homogène des nanoparticules dans la matrice polymère. Une mauvaise dispersion peut entraîner une diminution des performances du matériau final. Il existe deux procédés de préparation des nanocomposites Nanoparticules/Polymère :

II.3.1 Polymérisation in-situ

La polymérisation in situ est une méthode d'élaboration des matériaux nanocomposites nanoparticule/polymère dans laquelle la polymérisation du polymère et la dispersion des nanoparticules ont lieu simultanément [16]. Cette méthode permet d'obtenir une dispersion très fine et homogène des nanoparticules dans la matrice polymère, ce qui améliore les propriétés et les performances du matériau final [17].

Le processus de polymérisation in situ commence par la dispersion des nanoparticules dans le monomère ou le mélange de monomères qui serviront à former la matrice polymère. Les nanoparticules peuvent être prétraitées avec des agents de surface appropriés pour les rendre compatibles avec le monomère et faciliter leur dispersion [18].

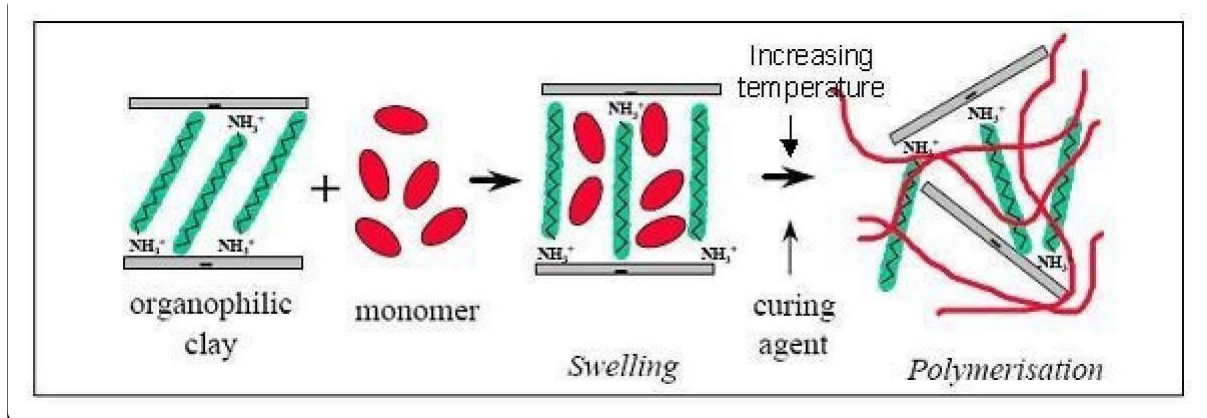


Figure II.3. Schématisation de la polymérisation in-situ d'un nanocomposite lamellaire [19].

Ensuite, l'amorçage de la polymérisation est initié, généralement par l'ajout d'un initiateur chimique ou par des méthodes telles que la photopolymérisation. Lors de la polymérisation, les monomères se lient entre eux pour former une structure polymère tridimensionnelle, tandis que les nanoparticules sont encapsulées et dispersées dans la matrice polymère en cours de formation.

II.3.2. Le Mélange en solution ("solution blending")

Cette méthode consiste à préparer d'une part le polymère matriciel dans son solvant adéquat et d'autre part une dispersion d'argile dans le même solvant. Ensuite, le tout est mélangé et par évaporation du solvant on obtient le nanocomposite. Cette méthode est très utilisée pour la fabrication de films et elle présente l'avantage d'utiliser le pouvoir des NPs, en présence d'un solvant, pour assurer une bonne dispersion. La force motrice de l'intercalation du polymère matriciel est le gain entropique apporté par la désorption des molécules de solvant qui compense la diminution de l'entropie conformationnelle liée au confinement des chaînes de polymère [20]. Cette méthode présente l'avantage de permettre la fabrication de nanocomposites intercalés à partir de matrice polymère à faible polarité. Toutefois, elle reste peu applicable dans le domaine industriel, étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire.

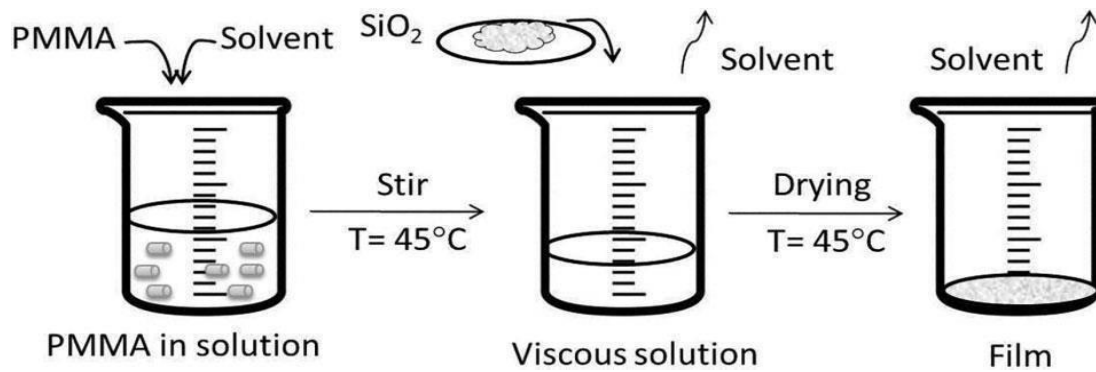


Figure II.4 Synthèse des films nanocomposites SiO₂/PMMA par la voie mélange directe en solution [21].

Le mélange direct du polymère et des nanoparticules présente de nombreux avantages puisque les techniques de mise en forme des polymères sont bien établies et maîtrisées. De plus, cette méthode rend possible la synthèse de nombreux types de nanocomposites par de simples variations de la nature des particules introduites et du polymère utilisé.

Le mélange direct étant simple et rapide, il a été choisi de ne présenter qu'un exemple de cette technique. Cette dernière ne permet pas de s'affranchir de l'aggrégation des particules. De plus, elle nécessite la manipulation de particules pulvérulentes de taille nanométrique. Pour éviter cette étape, il est possible de réaliser le mélange d'une solution colloïdale constituée de nanoparticules métalliques et d'une solution de polymère ou de monomère. Ce dernier sera ensuite polymérisé par les méthodes conventionnelles.

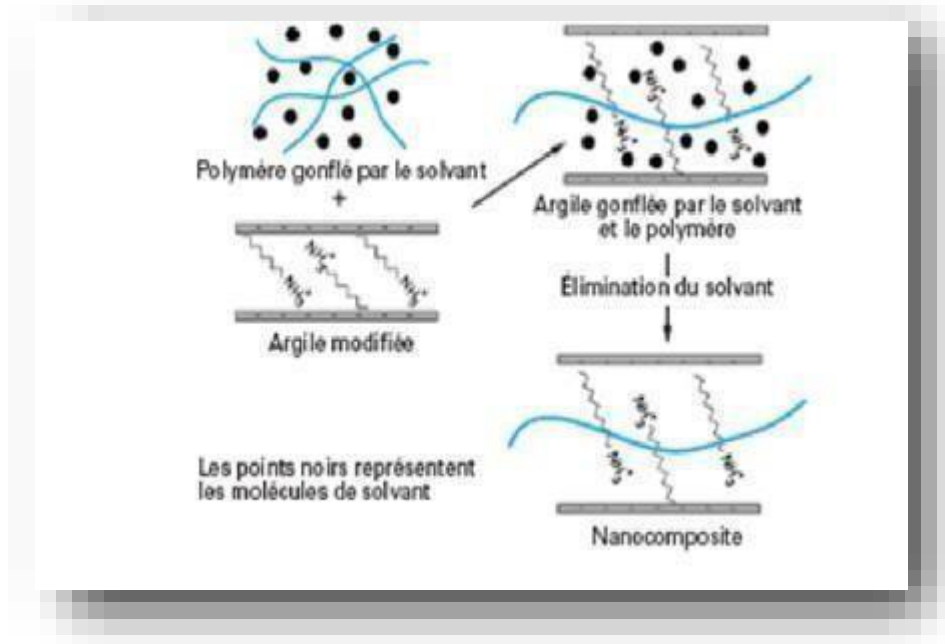


Figure II.5. Schéma présentant les principales voies d'obtention de nanocomposites à base de nanoparticules (NPs) et de polymère [22].

II.3.3. Le mélange à l'état fondu ("melt blending")

Le mélangeage à l'état fondu, également appelé "melt blending" en anglais, est un processus utilisé pour mélanger des polymères à l'état fondu. Il s'agit d'une méthode couramment utilisée dans l'industrie des polymères pour créer des mélanges de polymères ou pour incorporer des additifs dans des polymères fondus [23].

Le processus de mélangeage à l'état fondu implique de chauffer les polymères à leur température de fusion, ce qui les transforme en état liquide. Les polymères fondus sont ensuite mélangés ensemble ou avec des additifs dans des équipements tels que des extrudeuses ou des malaxeurs. Ces équipements permettent de mélanger et de disperser les composants de manière homogène. Lorsque les polymères sont mélangés à l'état fondu, les chaînes polymériques s'entremêlent et se dispersent uniformément. Cela permet d'obtenir un mélange homogène avec des propriétés physiques et chimiques cohérentes [24]. Le processus de mélangeage à l'état fondu offre également la possibilité de modifier les propriétés des polymères en incorporant des additifs tels que des agents de renforcement, des stabilisants, des colorants, des agents ignifuges, etc [25].

Le mélangeage à l'état fondu présente de nombreux avantages, notamment une facilité de mise en œuvre, une efficacité de production élevée et la possibilité de créer des matériaux composites avec des propriétés spécifiques. Cependant, il convient de noter que le processus de mélangeage à l'état fondu peut également avoir des limitations, telles que la dégradation thermique des polymères sensibles à la chaleur ou la limitation de la miscibilité entre certains polymères.

II.4. Synthèse des films nanocomposites YPO₄: Ce³⁺ /polymères

Les films nanocomposites YPO₄: Ce³⁺(0.5,1 at.%) /polymère ont été synthétisés avec différents nature chimique de polymère au niveau de laboratoire de la matière condensée ‘université A.Mira’ par un protocole expérimental de synthèse basé sur la méthode de mélange direct en solution de polymère et des nanoparticules (YPO₄ : Ce³⁺).

Une quantité de 1 g des cristaux (granulés) du polymère a été dissous dans un bicher contenant 40ml du chloroforme (CHCl₃) ; le mélange (Polymère / chloroforme) est agité magnétiquement jusqu'à la dissolution totale du Polymère et l'obtention d'une solution visqueux homogène.

Ensuite, une quantité de la nanoupoudre YPO₄ : Ce³⁺ dont le rapport atomique massique $\frac{m(\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+})}{m(\text{P})} = 10\%$ a été ajouté à la solution obtenue, le mélange est

agité pendant 2 h afin de disperser les nanoparticules YPO₄ : Ce³⁺ dans la solution. Finalement, la solution YPO₄ : Ce³⁺ /Polymère est versé sur une plaque du verre bordée par des bords en feuille cartonné (pour avoir l'épaisseur désiré) et séché à la température ambiante pendant une journée pour une évaporation complète du solvant, ainsi, un film nanocomposite d'épaisseur $\approx 80\mu\text{m}$ sera formé.



Figure II.6. Photographie des films nanocomposites à base de polymères de différentes natures YPO₄ : Ce³⁺/ Polymères

Chapitre II : Synthèse des films nanocomposites $YPO_4: Ce^{3+}$ /Polymère et techniques de caractérisation

La figure II.7 récapitule les différentes étapes du protocole de synthèse des films nanocomposites $YPO_4: Ce^{3+}$ /Polymère.

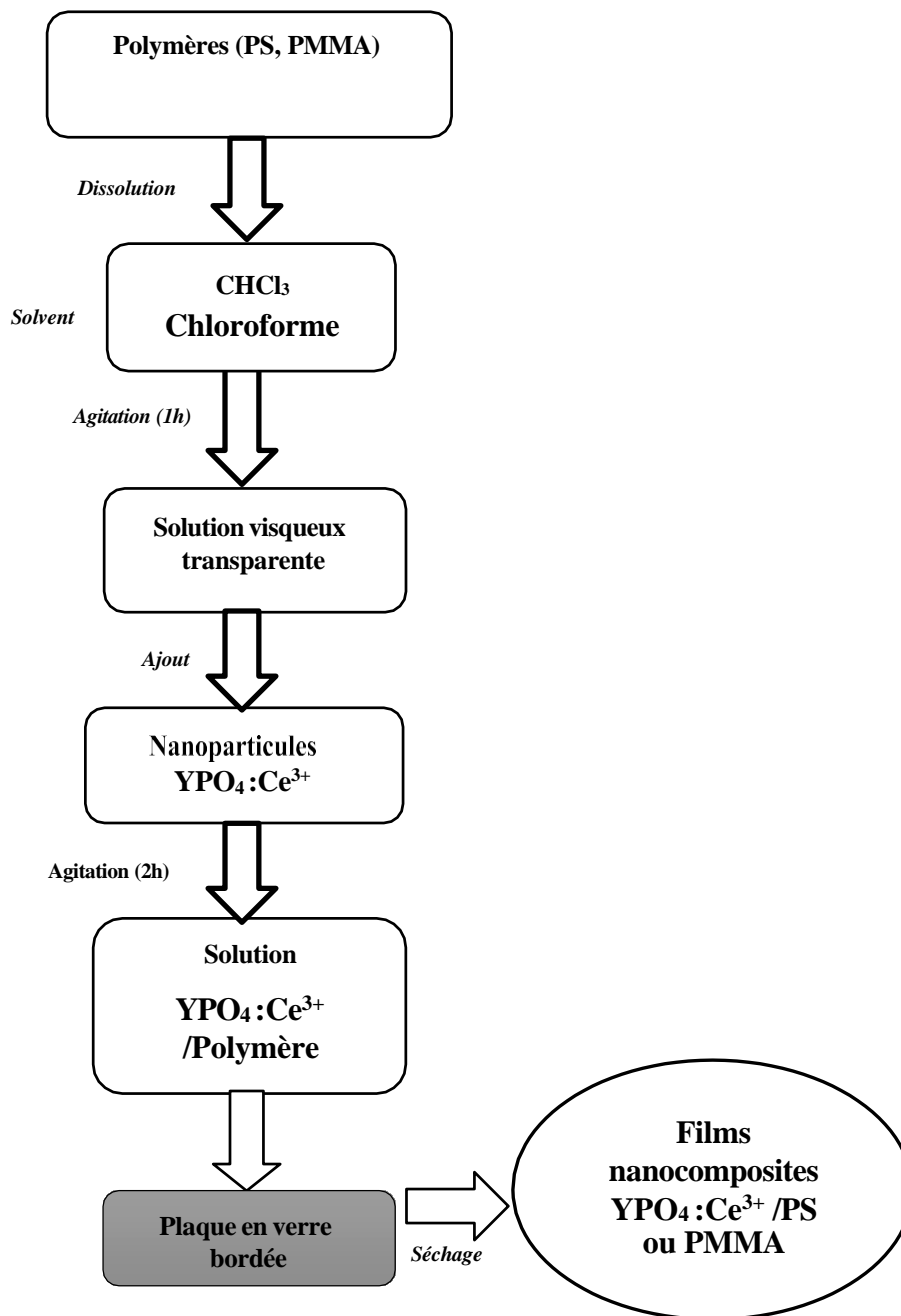


Figure II.7. Différentes étapes de synthèse des films nanocomposites $YPO_4: Ce^{3+}$ /Polymères

II.5. Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour caractériser les propriétés structurales, optiques, et de photoluminescence des films nanocomposites $YPO_4:Ce^{3+}$ /Polymères. Les principes de ces techniques et les instruments associés sont présentés ci-dessous.

II.5.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour analyser la structure cristalline des matériaux [26]. Elle repose sur le phénomène de diffraction qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec les atomes d'un matériau cristallin. Lorsque les rayons X rencontrent un échantillon cristallin, ils sont diffractés par les atomes qui composent la structure cristalline. La diffraction des rayons X se produit selon les principes de la diffraction de Bragg, formulés par les physiciens William Henry Bragg et William Lawrence Bragg au début du XXe siècle. Selon ces principes, les rayons X diffractés par le réseau cristallin interfèrent de manière constructive, produisant des motifs de diffraction caractéristiques [27- 28].

La DRX est réalisée en faisant passer un faisceau de rayons X monochromatiques à travers un échantillon cristallin et en mesurant les angles et les intensités des rayons X diffractés. Les données de diffraction sont ensuite utilisées pour déterminer les distances interatomiques, les angles de liaison et la disposition des atomes dans la structure cristalline. Cette information permet de déduire la structure cristalline du matériau analysé.

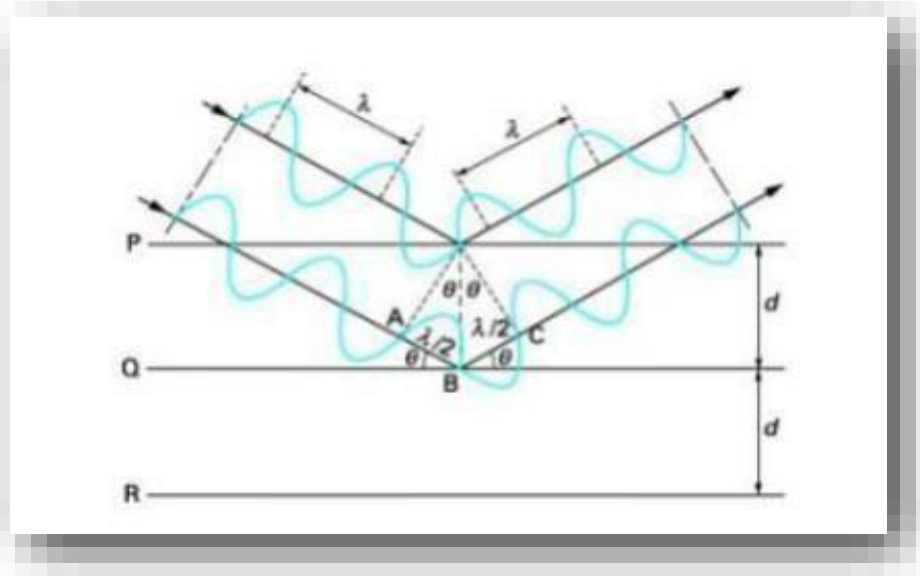


Figure II.8. Schéma expliquant la loi de Bragg [10]



Figure II.9. Diffractomètre de rayons X de type Rigaku Mini flex-II diffractomètre (Laboratoire de physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia)

II.5.1.1. Affinement des diffractogramme DRX

Le principe d'affinement des diffractogrammes de diffraction des rayons X (DRX) repose sur la comparaison entre les données expérimentales et les calculs théoriques basés sur une structure cristalline proposée.

II.5.1.2. Principe d'un affinement structural par la méthode de RIETVELD

La méthode des poudres est une approche permettant d'étudier la diffraction des rayons X par des solides cristallisés sous forme polycristalline, en supposant que les orientations des cristaux sont parfaitement statiques. Pour une famille donnée de plans cristallins (hkl), il existe toujours dans l'échantillon un certain nombre de cristallites qui présentent une incidence θ compatible avec la relation de Bragg : $n \lambda = 2 d \sin \theta$. Ainsi, l'observation du réseau réciproque tridimensionnel est réduite à une seule dimension définie par la relation de Bragg, entraînant un chevauchement (ou une superposition) des réflexions se situant à des angles de Bragg proches [29].

En raison de sa simplicité de mise en œuvre, cette méthode est la plus couramment utilisée. Autrefois, son application principale était l'identification des différentes substances solides dans un mélange ou l'affinement des paramètres de maille. Cependant, depuis la fin des années 70, H. M. Rietveld a proposé une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction des rayons X [34]. Le principe consiste à comparer le diffractogramme observé avec un diffractogramme calculé en utilisant uniquement les intensités diffractées et en présentant la globalité du profil.

À chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités de toutes les raies individuelles. Cette approche se révèle particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent, permettant ainsi d'obtenir des informations détaillées sur la structure cristalline et d'affiner les paramètres structuraux avec une grande précision [37]. Depuis sa proposition, la méthode Rietveld est devenue un outil puissant pour l'analyse de diffraction des rayons X dans de nombreux domaines de la recherche scientifique et de l'industrie.

Réaliser un affinement de structure sur poudre nécessite avant tout une acquisition de données de très bonne qualité. La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiels à l'obtention de résultats reproductibles et de bonne qualité, car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon :

- La position des raies.
- L'intensité des raies.

Chapitre II : Synthèse des films nanocomposites $YPO_4: Ce^{3+}$ /Polymère et techniques de caractérisation

- La forme des raies.
- Le fond continue.

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction des rayons X, notre approche méthodologique peut être résumée comme suit [35] :

- ✓ Indexation du diagramme de diffraction en utilisant la relation de Bragg pour identifier les différentes réflexions présentes.
- ✓ Affinement des paramètres de maille et du décalage zéro en utilisant la méthode des moindres carrés pour ajuster les données expérimentales aux valeurs attendues.
- ✓ Affinement du profil total du diffractogramme. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel MAUD [36].

Les paramètres de profil qui sont affinés comprennent :

- La position précise des raies de diffraction.
- La largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics, qui donne une indication de la taille des domaines cristallins.
- La forme des raies, qui peut être modélisée par différentes fonctions telles que Gaussienne, Lorentzienne, pseudo-Voigt, etc.
- Le paramètre d'asymétrie, qui est utilisé pour caractériser la symétrie du pic de diffraction.
- Le bruit de fond, qui est ajusté pour corriger les imperfections et les contributions non liées à la diffraction.

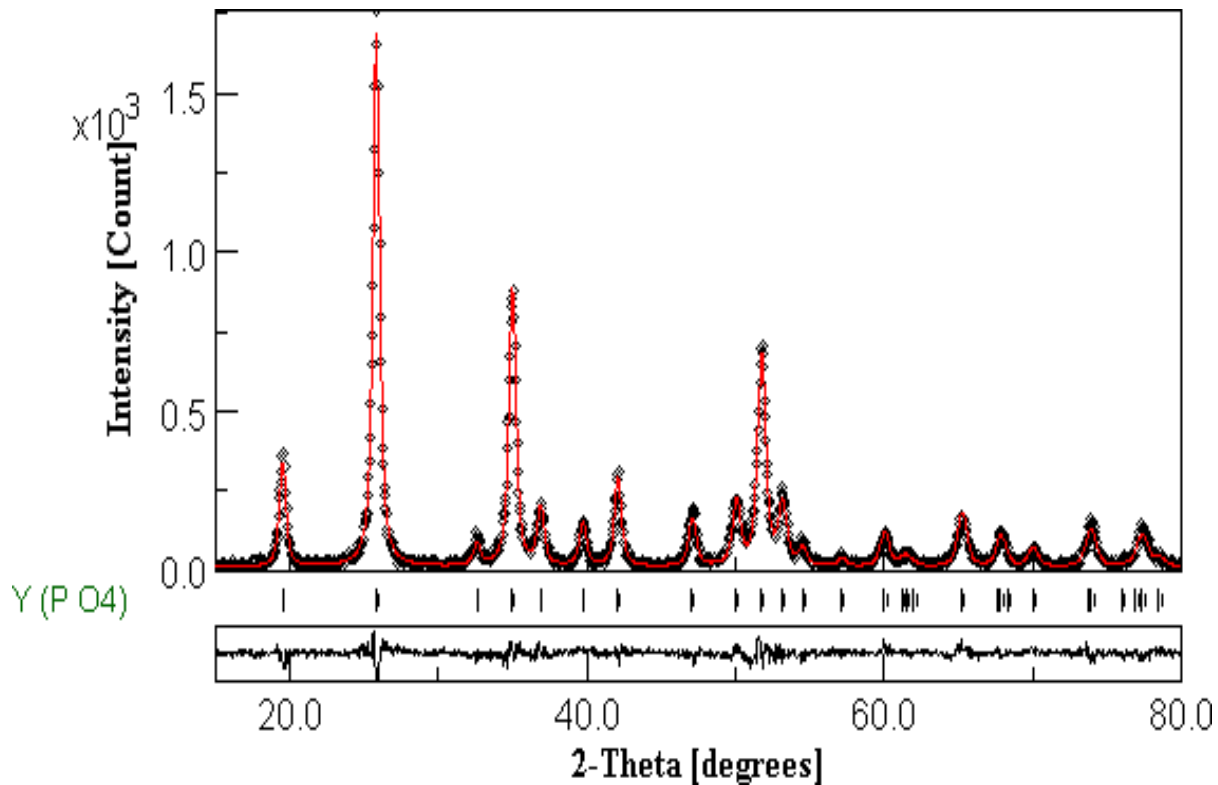


Figure II.10. Exemple d'un traitement du spectre DRX d'une poudre $YPO_4 : Ce^{3+}$ par Logiciel MAUD.

Ce processus d'affinement du profil permet d'obtenir des informations détaillées sur la structure cristalline et les propriétés des matériaux à partir des données de diffraction des rayons X, même en l'absence de connaissances préalables sur la structure cristalline complète.

II.5.2. Caractérisation de photoluminescence (PL)

La caractérisation de la photoluminescence consiste à exciter un matériau avec une source de lumière, mesurer l'émission de lumière résultante et en tirer des informations sur les propriétés du matériau telles que les niveaux d'énergie, la structure de bande et la concentration de défauts. Les techniques couramment utilisées incluent la spectroscopie de photoluminescence, la cartographie de photoluminescence, la mesure de la durée de vie de photoluminescence et l'excitation de photoluminescence à différentes longueurs d'onde [30]. La photoluminescence est largement utilisée dans la recherche en physique des semi-conducteurs, en science des

matériaux et en photonique pour développer des dispositifs optiques et électroniques plus performants.

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 la montre la Figure II.11. (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 la montre la Figure II.11. (b).

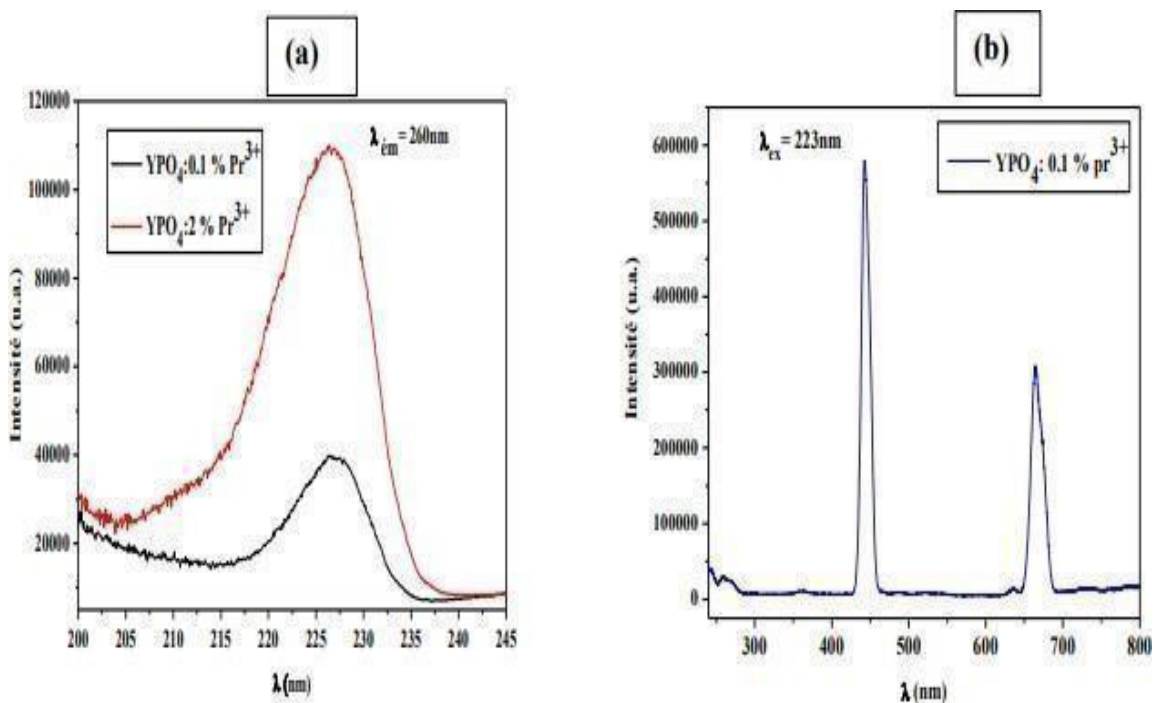


Figure II.11. Spectres de photoluminescence de la matrice $YPO_4:Pr^{3+}$ (a) Spectre d'excitation, (b) Spectre d'émission.

Les mesures de la photoluminescence ont été obtenus à la température ambiante avec un spectromètre de luminescence Shimadzu RF-6000 (Laboratoire de physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia) (figure II.12).



Figure II.12. Spectromètre de photoluminescence Shimadzu RF-6000 (Laboratoire de physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia)

Références bibliographiques

- [1] Catti, M.; Stramare, Etude des propriétés ioniques dans les solides à haute température : approches expérimentales et théoriques, *S. Solid State Ionics*, 2000, 13-137, 489–494.
- [2] Inaguma, Y. Liqun, C. Itoh, M. Nakamura, T. Uchida, T. Ikuta, H. Wakihara, M., *High ionic conductivity in Lithium Lanthanum Titanate*, *Solid State Commun.* 1993, 86, 689–693.
- [3] Tamura, S.; Imanaka, N.; Adachi, G. *trivalent ion conduction in Nascinon type solid electrolyte prepared by ball milling*, *Solid State Ionics*, 2002, 154-155, 767–771.
- [4] Gaffet, E.; Bernard, F.; Niepce, J.-C.; Charlot, F.; Gras, C.; Le Caër, G.; Guichard, J.-L.; Delcroix, P.; Mocellin, A.; Tillement, O. *J. Mater. Chem, Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis*, *Journal of materials Chemistry*, 1999, vol. 9, p. 305–314.
- [5] Pechini, M. P. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. Brevet US 3330697, July 11, 1967.
- [6] Kakihana, M., *Invited review "sol-Gel" Preparation of High Temperature Superconducting Oxides*, *Journal of Sol-gel Sci. Technol.* 1996.
- [7] Brinker, C. J.; Scherrer, J. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press: New York, 1990.
- [8] Boulos, M.; Guillemetfritsch, S.; Mathieu, F.; Durand, B.; Lebey, T.; Bley, V., *Solvothermal routes to capped oxide and chalcogenide nanoparticles*, *Solid State Ionics* 2005, vol. 176, 1301–1309.
- [9] Gautam, U. K.; Ghosh, M.; Rajamathi, M.; Seshadri, R. *Pure and Applied Chemistry. Solvothermal routes to capped oxide and chalcogenide nanoparticles* 2002, 74, 1643–1649.
- [10] Hoar, T. P. J. H, Schulman, *Transparent Water-in-Oil Dispersion : the Oleopathic Hydro-Micelle*, *Nature* 1943, 152, 102–103.
- [11] Malik, M. A.; Wani, M. Y.; Hashim, M. A. *Microemulsion method ; A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials*, *Arab. J. Chem.* 2012, vol. 5, 397–417
- [12] Mounira GABIS, Hadika KISSOUS, *Elaboration et caractérisation des aérogels monolithiques de ZnO : Al /SiO₂ par voie sol-gel*, Mémoire master ,Université de Bejaia 2014.
- [13] KAHOUADJI. B, *Synthèse par voie sol-gel et étude des propriétés structurales et optiques des scintillateurs à base des ortho-phosphates LnPO₄ (Ln=Y, Lu, La and Gd) dopés aux ions des terres rares trivalents*, thèse de doctorat, Université de Bejaia, 2017.

Références bibliographiques

- [14] N. Tchenar -Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes $MxOy-Al_2O_3$ ($M = Cr, Cu, V$) et De 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$. Application à l'oxydation du cyclohexane, thèse doctorat, université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [15] M. Villanueva-Ibanez, *HfO₂ et SrHfO₃ 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.
- [16] A Okada, M Kawasumi, A Usuki, Y Kojima, , T Kurauchi, N, O Kamigaito. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *Journal of Materials Research*, vol 8, p. 1185-1189
Res Soc Proc, 171, p45-50(1990)
- [17] R Davis, W. L. Jarret, L. J Mathias, *Advancements in Polymer Layering ; stress Analysis and Application*, *Polym Mater Sci Eng*, 82, p 1179-1183 (1993).
- [18] P B Messersmith, E P Giannelis, Synthesis and Barrier Properties of Poly (E-Caprolactone)-Layered Sillicate Nanocomposites, *Journal of Polymer Science Part A Polym Chem*, 33 p 1047-1057
- [19] Tong, Zhaohui. *Water-based suspension of polymer nanocomposite prepared via miniemulsion polymerization*, Georgia Institute of Technology, USA. Diss. Ph. D. thesis, 2007
- [20] BKG Theng, *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, Elsevier Amsterdam, 1979, p. 133
- [21] Djilali Boulberba, Abdelhalim Zoukel, *Poly (methyl methacrylate)/SiO₂ nanocomposites: Effects of the molecular interaction strength on thermal properties*, *Polymers and Polymer Composites*, 2002, p. 18
- [22] Perez, N. *Etude Calorimétrique et Diélectrique de Nanocomposites*, Silicones, 2008.
- [23] R A Vaia, E P Giannelis, *Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates*, *Macromolecules*, 30, p 7990-7999 (1997).
- [24] A C Balazs, C Singh, E Zhulina, *Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory*, *Macromolecules*, 31, p 8370-8381(1998).
- [25] A C Balazs, C Singh, E Zhulina, Y Lyatskava, *phase behavior of end-functionalized polymers confined between two surfaces* *Acc Chem Res*, 8, p 651-657 (1999).
- [26] Mebarki lamine. *Caractérisation structurale et de photoluminescence des nanopoudres YPO₄ synthétisées par la voie sol-gel dopées aux ions Pr³⁺*-Université A. MIRA-BEJAIA 2021.
- [27] MOUHJA BENCHARKI, *Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de polymères biosourcés pour l'isolation électrique*, thèse de Doctorat, université de Reims champagne-ardenne, 2021.
- [28] LAMIRI. L, *Synthèse et caractérisation des poudres ultrafines de sesquioxides d'yttrium dopés par des ions d'europium trivalents (Eu³⁺) élaborées par voie sol-gel*, thèse de doctorat, Université de Bejaia, 2004.

Références bibliographiques

- [29] Ouhenia, Salim, and Daniel Chateigner. *Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode combinée: application aux systèmes CaCO₃*. Diss. Université de Caen, 2008.
- [30] UKERIKA ALLAOUA, *Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenats (Y, Lu) 3Al₅O₁₂ activés aux ions cérium*, thèse de Doctorat, Université de Jijel, Algérie, 2004.
- [31] Lucas, Peter JF, Linda C. Van der Gaag, and Ameen Abu-Hanna. "Bayesian networks in biomedicine and health-care." *Artificial intelligence in medicine* 30.3 (2004): 201-214.
- [32] Onoda, Y., K. Hikosaka, and T. Hirose. "Allocation of nitrogen to cell walls decreases 44 photosynthetic nitrogen-use efficiency." *Functional Ecology* (2004): 419-425.
- [33] Bregiroux, Damien. *Synthèse par voie solide et frittage de céramiques à structure monazite : application au conditionnement des actinides mineurs*. Diss. 2005.
- [34] Kalogirou, Orestis, et al. "Influences of Co on structural and magnetic properties of R₃ (Fe_{1-x}Cox)₂ (R= rare earth metal, M= transition metal) intermetallic compounds." *Journal of alloys and compounds* 423.1-2 (2006): 4-9.
- [35] Bouchaala, Nader. *Etude des propriétés structurale et physico-chimique des systèmes Nd-Fe-Co*. Diss. Paris Est, 2017.
- [36] Arcos, D., J. Rodríguez-Carvajal, and M. Vallet-Regi. "Crystal-Chemical Characteristics of Silicon- Neodymium Substituted Hydroxyapatites Studied by Combined X-ray and Neutron Powder Diffraction." *Chemistry of materials* 17.1 (2005): 57-64.
- [37] ZOULIKHA, BELHADLI. *Affinement structurale des composés type AB par la méthode de Rietveld*. Diss. Faculté des Sciences et Technologies, 2021.
- [38] 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.
- [39] J. Livage, D. Ganguli, *Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review*, *Sol.Energ. Mat. Sol. C.* 68 (2001) 365-381.
- [40] 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).
- [41] M. GABIS, H. KISSOUS, *Elaboration et caractérisation des aérogels monolithiques de ZnO: Al /SiO₂ par voie sol-gel*, Mémoire master , Université de Bejaia 2015.

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats expérimentaux relatifs à la caractérisation structurale et de la photoluminescence des nanopoudres luminescentes $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$, ainsi que des films nanocomposites $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ /Polymères obtenus par l'incorporation des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ dans les films de polystyrène (PS) et de poly méthacrylate de méthyle acrylique (PMMA).

III.2. Caractérisation des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$

III.2.1 Caractérisation structurale

III.2.1.1 Analyse DRX

La figure III.1 présente les diffractogrammes des rayons X des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ (x. at %) synthétisées à différentes concentrations en ions Ce^{3+} (x = 0.5, 1, 2 et 4%). Ces nanopoudres ont été obtenues à l'aide d'un protocole expérimental basé sur la méthode sol-gel.

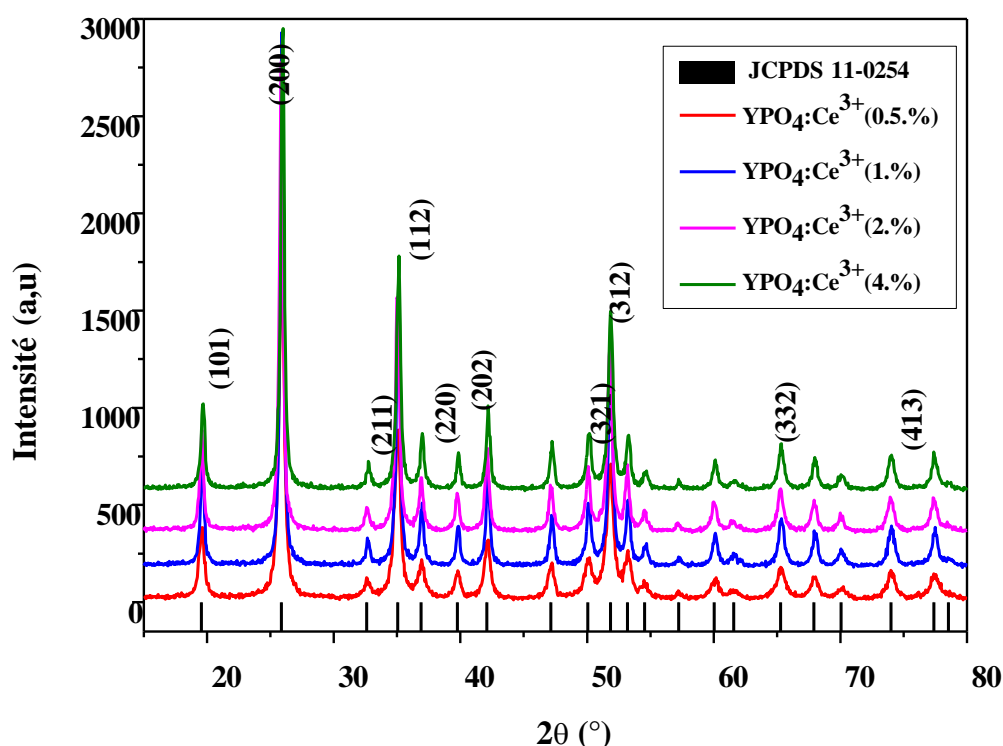


Figure III.1. Diffractogrammes des rayons x des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ (x % . at)

Les diffractogrammes X indiquent que tous les pics de diffraction observés correspondent à la phase tétragonale pure de la matrice YPO_4 . Cette phase cristalline est identifiée comme étant de structure Xénotime, avec un groupe d'espace I_{41}/amd , conformément à la fiche JCPDS N° 011-0254.

Chapitre III : Résultats et discussions

Le tableau III.1 regroupe les différents paramètres cristallographiques et de la microstructure des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ (x %.at) obtenus à l'aide de MAUD software après l'affinement des diffractogrammes x enregistrés.

Tableau.III.1. Paramètres cristallographiques des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ (x %.at)

x(% .at)	0.5	1	2	4
D(A°)	247(2)	418(3)	420(1)	426(4)
a(A°)	6.8870(6)	6.8965(4)	6.8933(2)	6.8970(4)
c(A°)	6.0310(6)	6.0286(4)	6.0344(3)	6.0354(4)
Sig	0.9024013	0.93559384	0.934972	0.935900
Rwp(%)	11.486461	11.83524	12.42130	12.5010395
Rexp(%)	12.728771	12.649977	13.28528	13.357239

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

L'introduction d'ions du Ce^{3+} comme dopant dans la matrice YPO_4 ne change pas la nature de la phase obtenue. Toutefois, la substitution partielle des atomes d'yttrium par les ions du cérium modifie les paramètres de maille de la phase.

L'évolution du volume de la maille, en fonction de la concentration en ions Ce^{3+} est présentée sur la figure III.2.

On observe une augmentation du volume de la maille avec la croissance du taux de dopage, ceci vient du fait que le rayon ionique de l'ion Ce^{3+} (1.14 Å) [1] est supérieur à celui de Y^{3+} (0.9 Å) [2] créant ainsi une dilatation de la maille lors de sa substitution.

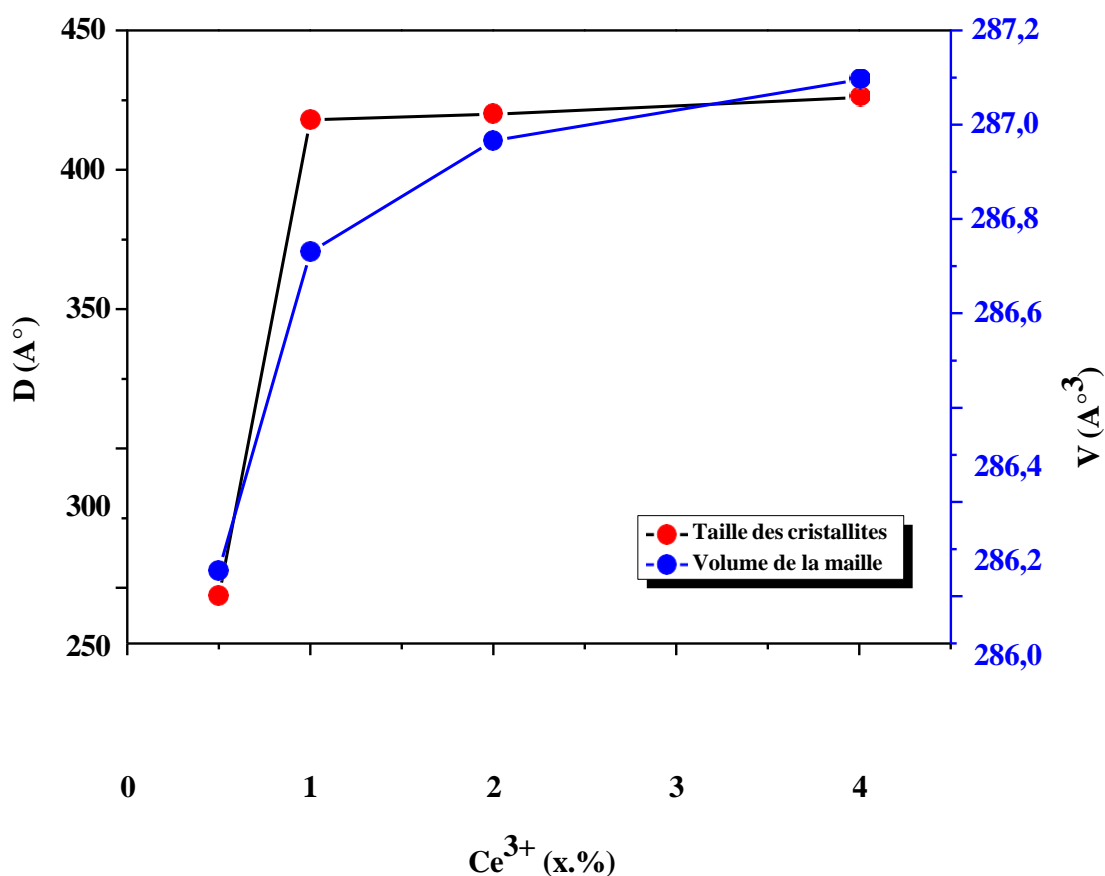


Figure III.2. Evolution de la taille moyenne des cristallites et du volume de la maille en fonction de la concentration du dopant

III.2.1.2 Analyse FTIR

Dans le but d'identifier les différentes espèces chimiques présentes dans les nanopoudres YPO₄: Ce³⁺, nous avons procédé à l'enregistrement des spectres d'absorption FT-IR pour deux échantillons YPO₄:Ce³⁺(x= 0.5, 1.%) (Figure III.3).

Les résultats des spectres FTIR des nanopoudres YPO₄: Ce³⁺ révélant deux régions d'absorption distinctes:

Région (a) : Les bandes d'absorption observées entre 514 cm⁻¹ et 640 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations des liaisons Y-O [3].

Région (b) : La bande d'absorption localisée à 1000 cm⁻¹ est caractéristique à des vibrations du groupe chimique PO₄³⁻ [4,5].

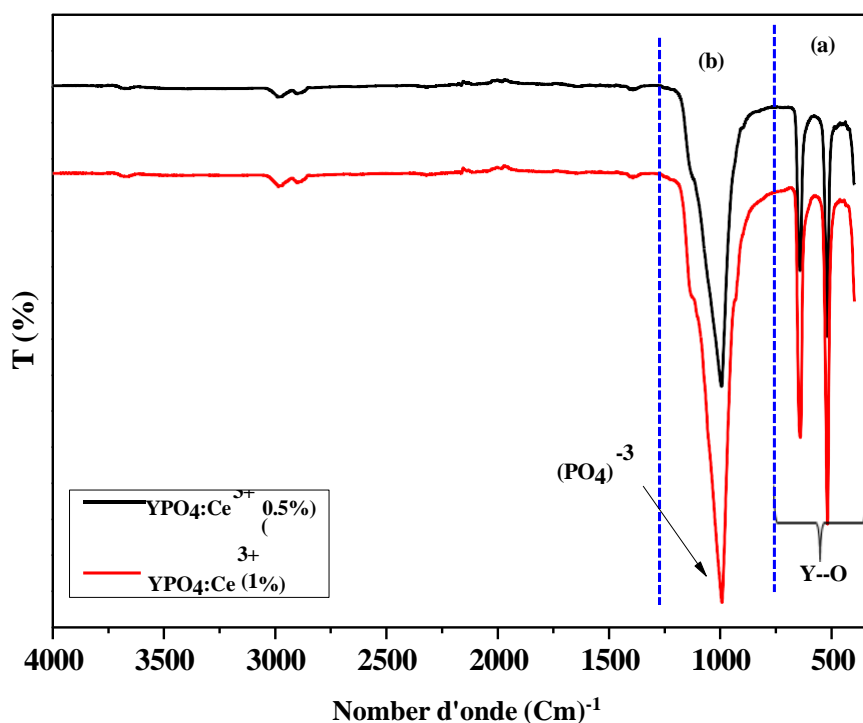


Figure III.3. Spectres FTIR des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (x% . at) recuites à 900°C

III.2.2 Spectroscopie de photoluminescence

III.2.2.1 Spectres d'excitation

Les spectres d'excitation des poudres YPO_4 dopées en ions Ce^{3+} avec différentes concentrations ont été enregistrés à la température ambiante dans le domaine 220-460 nm , et pour une longueur d'onde d'émission $\lambda_{em}=350\text{nm}$. Les spectres d'excitation obtenus sont présentés sur la figure III.4.

La distribution spectrale des spectres d'excitation sont identiques quelle que soit la concentration en ions Ce^{3+} étudiée. Chaque spectre présente quatre bandes d'absorption qui sont localisées à : 320nm, 250nm, 235nm, 225nm. Ces bandes sont attribuées aux transitions dipolaires électriques permises par le spin à partir du niveau fondamental $4f$ ($^2F_{5/2}$) vers les états excités $5d$ [7-8], c'est-à-dire sont des transitions interconfigurationnelles $4f^1 4f^0 5d^1$. Sous l'effet du champ cristallin, on a une levée de dégénérescence de la configuration $5d$ en 5 sous- niveaux [6]: 4 sous-niveaux situent dans la bande interdite de la matrice YPO_4 , et le sous-niveau le plus haut situé dans la bande de conduction, les deux sous-niveaux les plus bas, que nous appellerons niveaux $5d_1$, $5d_2$ (noté aussi niveaux $^2D_{3/2}$ et $^2D_{5/2}$, notations

adoptées par Shmulovich et al.[9] sont les sous niveaux utilisés pour l'excitation dans le domaine UV.

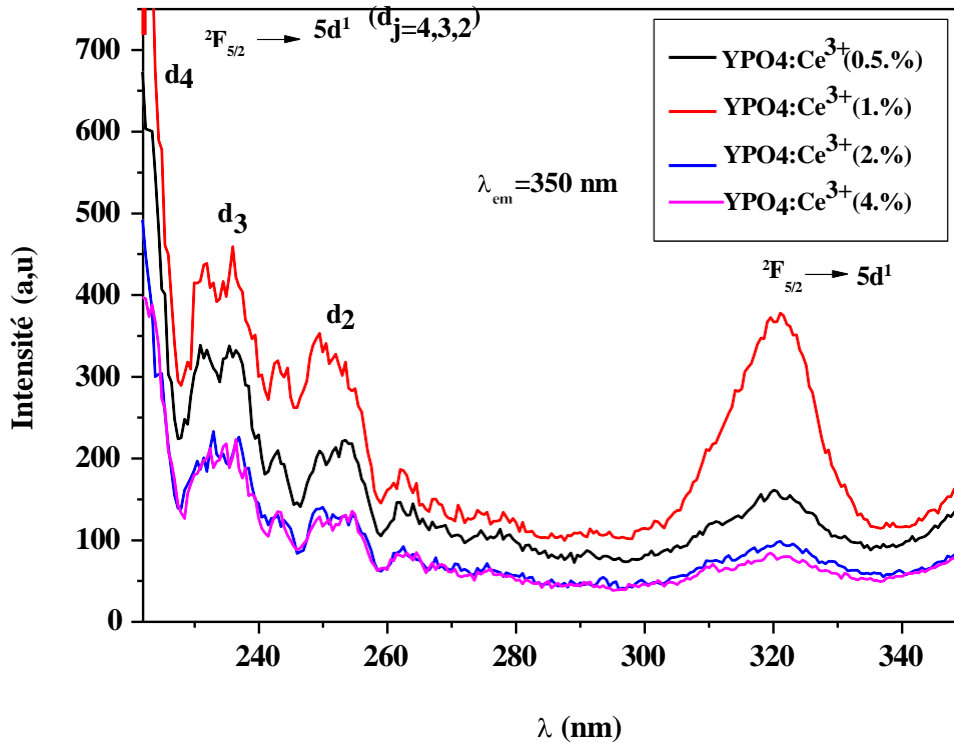


Figure III.4. Spectres d'excitation de des nanopoudres YPO₄ : Ce³⁺ (x at%) sous émission UV $\lambda_{em} = 350 \text{ nm}$

III.2.2.2 Spectres d'émission

Nous avons enregistré les spectres d'émission des poudres YPO₄:Ce³⁺ (x at %) sous excitation à $\lambda_{ex}=245\text{nm}$ (correspond au sous niveau 5d₂) dans la gamme 260nm-450nm.

Les spectres d'émission enregistrés à la température ambiante sont présentés sur la figure IV.5 accompagnée avec un schéma explicatif.

Les spectres d'émission obtenus présentent deux d'émissions centrées respectivement à 325nm et 350nm. Ces bandes sont attribuées aux transitions entre le niveau excité le plus bas 5d₁ vers les deux niveaux $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ de la configuration fondamentale 4f du Ce³⁺ [10].

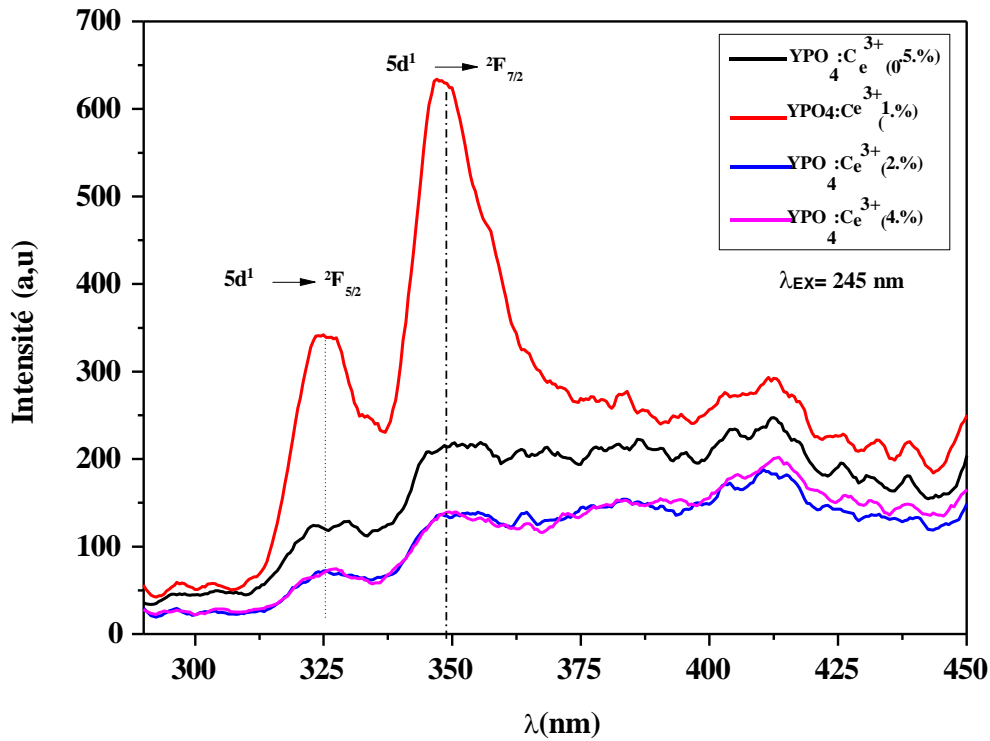


Figure III.5. Spectres d'émission des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ sous excitation UV à 245 nm.

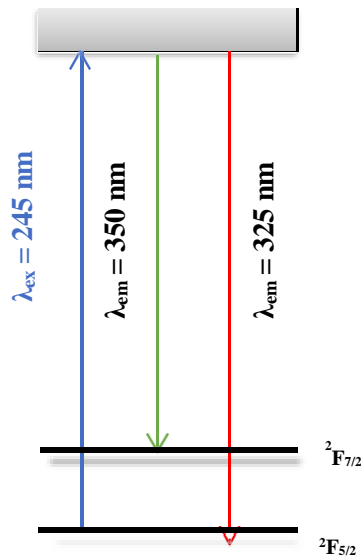


Figure III.6. Schéma explicatif des transitions observées

L'échantillon conduisant à la meilleure luminescence en termes d'intensité sous excitation 245nm correspond à une concentration en ions Ce^{3+} de 1 (at %). Au-delà de cette concentration, le phénomène d'auto-extinction par concentration a lieu et l'on assiste à une

diminution de la luminescence produite par les échantillons ce phénomène est dit quenching par concentration. En effet, dans le cas où les ions Ce^{3+} sont en concentration importante, la distance entre ces ions au sein de la matrice est devenue plus courte, ce qui conduit à une interaction entre eux, ainsi un retour non radiatif se provoque [11].

III.3. Caractérisation des films nanocomposites $YPO_4: Ce^{3+}/Polymères$

III.3.1. Analyse DRX

La Figure III.7 illustre les diffractogrammes des rayons X des films polymères purs ayant une épaisseur d'environ 80 μm . Le diffractogramme X du film PS présente une bande large localisée à $2\theta=20^\circ$, attribuée à la phase amorphe du polystyrène [12], tandis que, deux bandes larges ont été observées à $2\theta=15^\circ$ et $2\theta=30^\circ$ sur le diffractogramme du PMMA qui sont attribuées à la phase amorphe du PMMA [15,16].

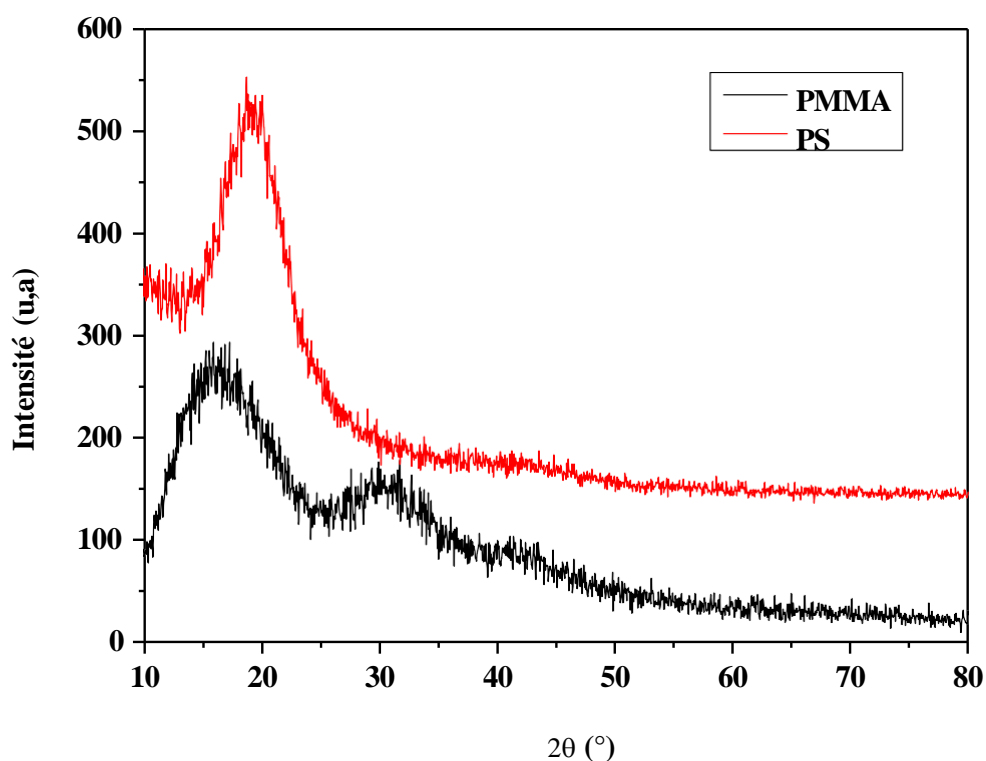
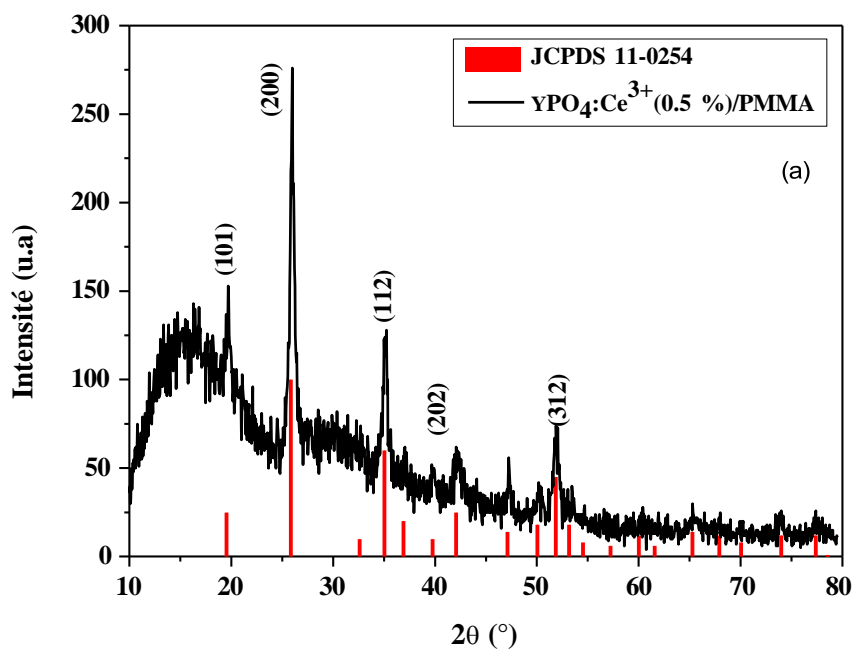


Figure III.7. Diffractogrammes des rayons x des films polymères

Les résultats de l'analyse DRX des films nanocomposites $YPO_4:Ce^{3+}/Polymères$, avec un rapport massique $w=10\%$ et une épaisseur d'environ 80 μm , sont présentés sur Figure III.8.

Chapitre III : Résultats et discussions

Les diffractogrammes x des films nanocomposites révèlent en plus des bandes caractéristiques aux phases amorphes des polymères des pics de diffraction attribués à la phase tétragonale pure d' YPO_4 d'après la fiche JCPDS N°011-0254. Ce résultat confirme la présence et l'incorporation des nanoparticules $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ dans les films polymère synthétisés.



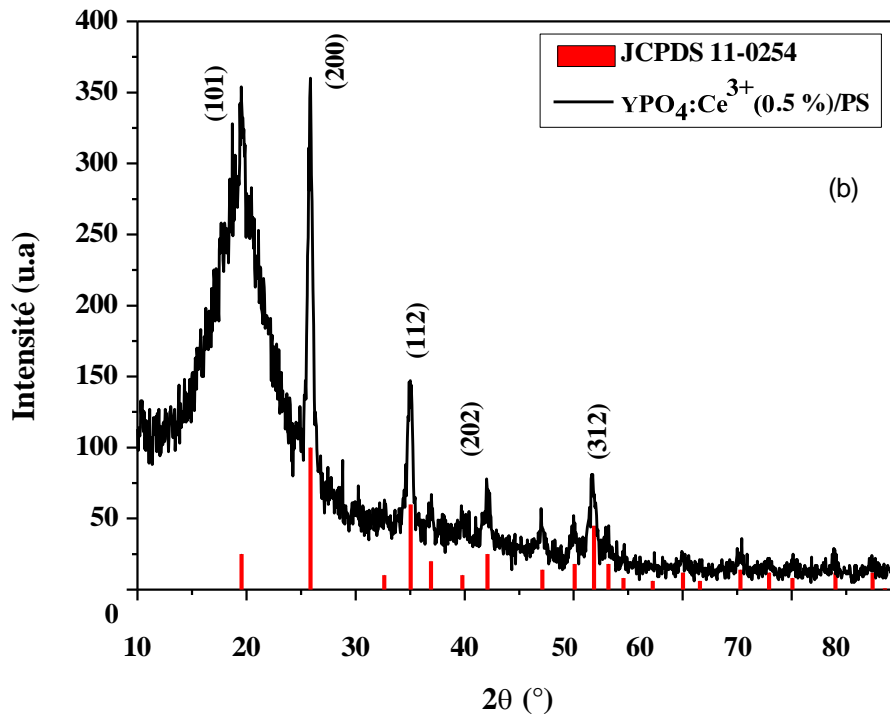


Figure III.8. Diffractogrammes des rayons x des films nanocomposites

III.3.2 Spectroscopie de photoluminescence

III.3.2.1. Films polymère (PS, PMMA)

Les spectres d'excitation des films polymère non chargés ont été enregistrés pour une longueur d'onde d'émission à 315 nm et à 467 nm pour le PS et le PMMA respectivement.

Les résultats ont mis en évidence l'apparition d'une bande d'excitation dans le région UV-B (275–300 nm) , Fig. 10 (a), correspondant à l'énergie d'absorption fondamentale (HOMO-LUMO $\approx 4,2\text{eV}$) du PS [14,17]. Plusieurs auteurs ont observé cette bande d'excitation comme T. M. Demkiv et al. [18], et S.M.V. Novais et al. [19]. Les spectres UV-Vis du PS rapportés par les auteurs indiquent que le PS présente une forte absorption dans la région UV-B (200- 300 nm) [20].

Quant à la Figure III.10(b), elle présente le spectre d'excitation d'un film polymère non chargé PMMA dans la région ultraviolette pour une émission fixe à 467 nm. Ce spectre se caractérise par une bande large qui s'étend dans la plage des ultraviolets A (UVA) allant de 320 à 400 nm, avec un pic centré à 360 nm. Cette absorption est attribuée à l'excitation

électronique des chromophores carbonyles (C=O) présents dans la structure du PMMA [21-22].

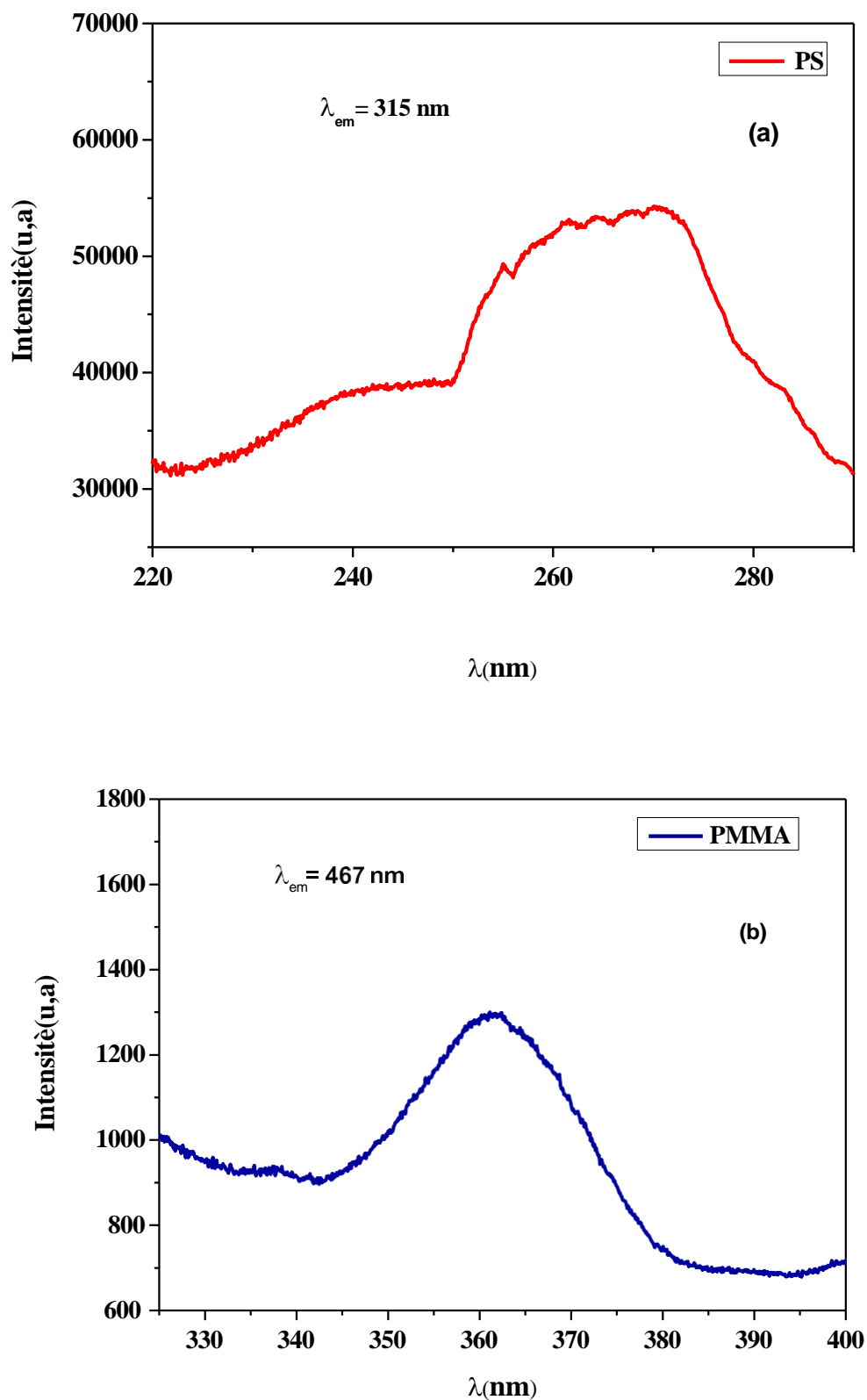


Figure III.10. Spectres d'excitation des films polymère non chargés : (a) PS (a),(b) PMMA

Chapitre III : Résultats et discussions

Afin d'étudier le comportement de la photoluminescence des nanoparticules $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ dans les films nanocomposites à base du polymère, nous avons enregistré les spectres d'émission des films purs et nanocomposites sous la même longueur d'onde d'excitation (à 245nm) qui a été utilisée pour l'excitation des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$. Les spectres d'émission obtenus des films purs révèlent une bande d'émission large dans la région UVA attribuée à l'émission intrinsèque des polymères (PS et PMMA) [15], [22].

Le spectre d'émission du polystyrène présenté dans la figure III.12 (a) révèle une bande d'émission large et relativement intense qui s'étend dans la plage des rayons ultraviolets (UVA) allant de 280 à 400 nm. Cette bande atteint son intensité maximale à environ 315 nm, et qui correspond à l'émission intrinsèque du polystyrène. Cependant, plusieurs recherches, telles que celles menées par T. M. Demkiv et ses collègues [17] et S.M.V. Novais et son équipe [19], ont signalé l'apparition d'une deuxième bande dans le spectre d'émission. Cette bande se situe autour de 360 nm et est attribuée à la fluorescence des impuretés organiques présentes dans la composition du polystyrène, qui jouent le rôle d'activateurs de luminescence dans ce matériau.

Le spectre d'émission d'une fine feuille vierge de PMMA d'une épaisseur de 80 μm est présenté dans la figure III.12.(b). Le film exhibe une émission d'une intensité significative qui s'étend sur une large plage de longueurs d'onde, comprise entre 330 et 450 nm.

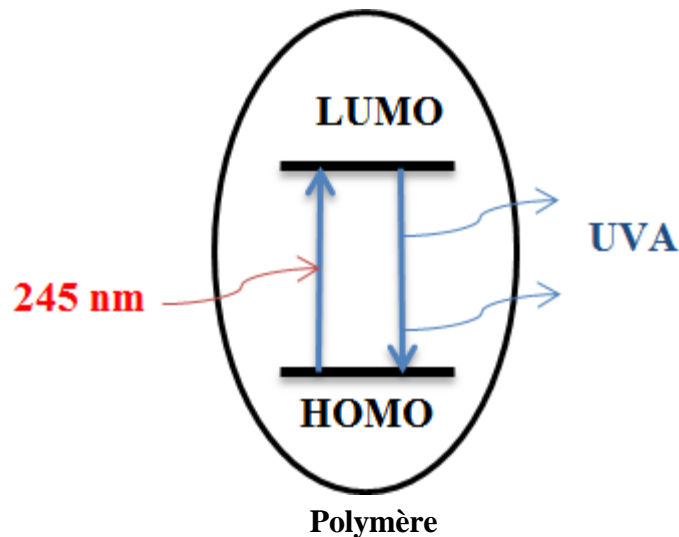


Figure III.11. Mécanisme de la photoluminescence au niveau du film polymères

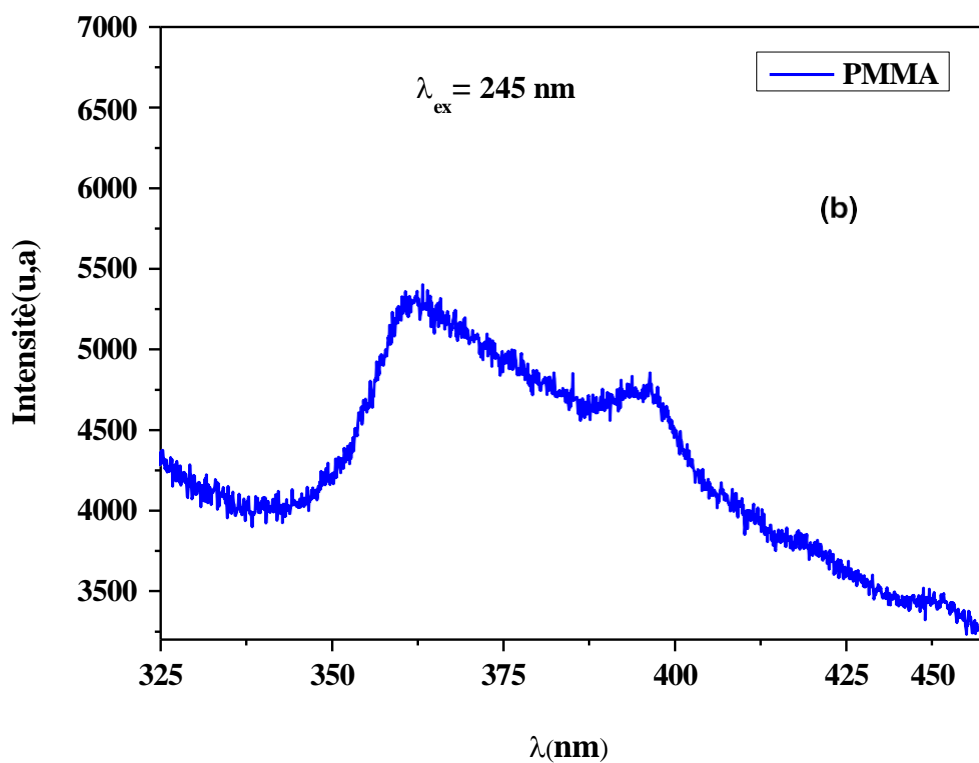
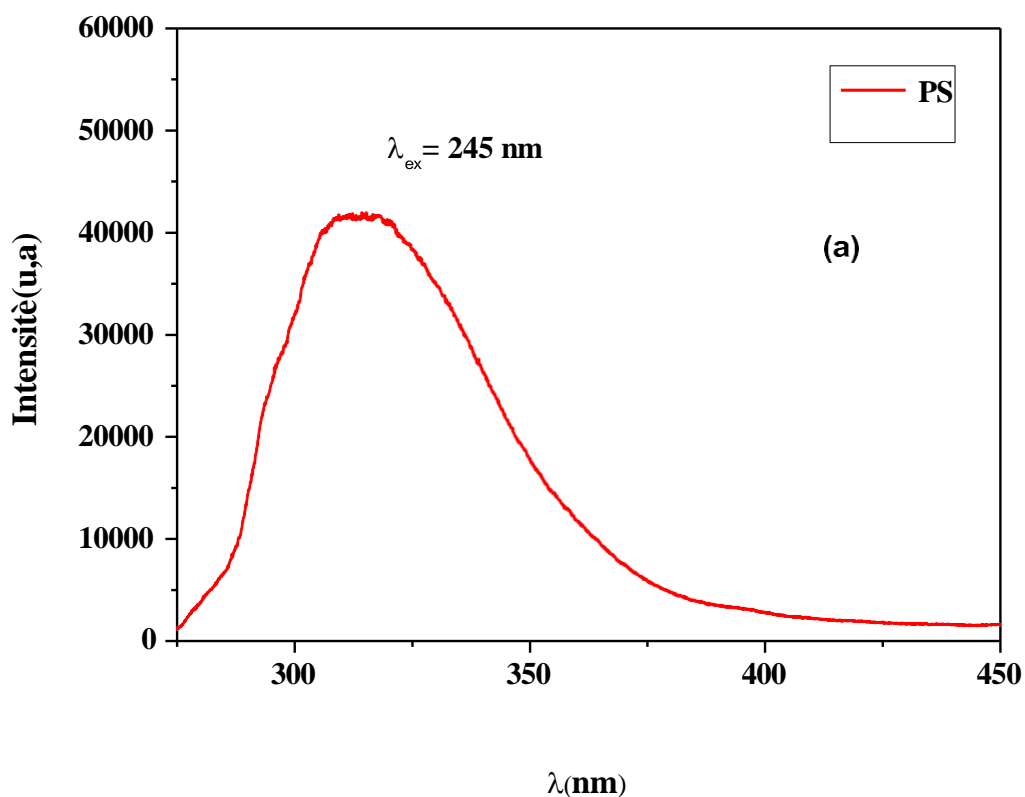
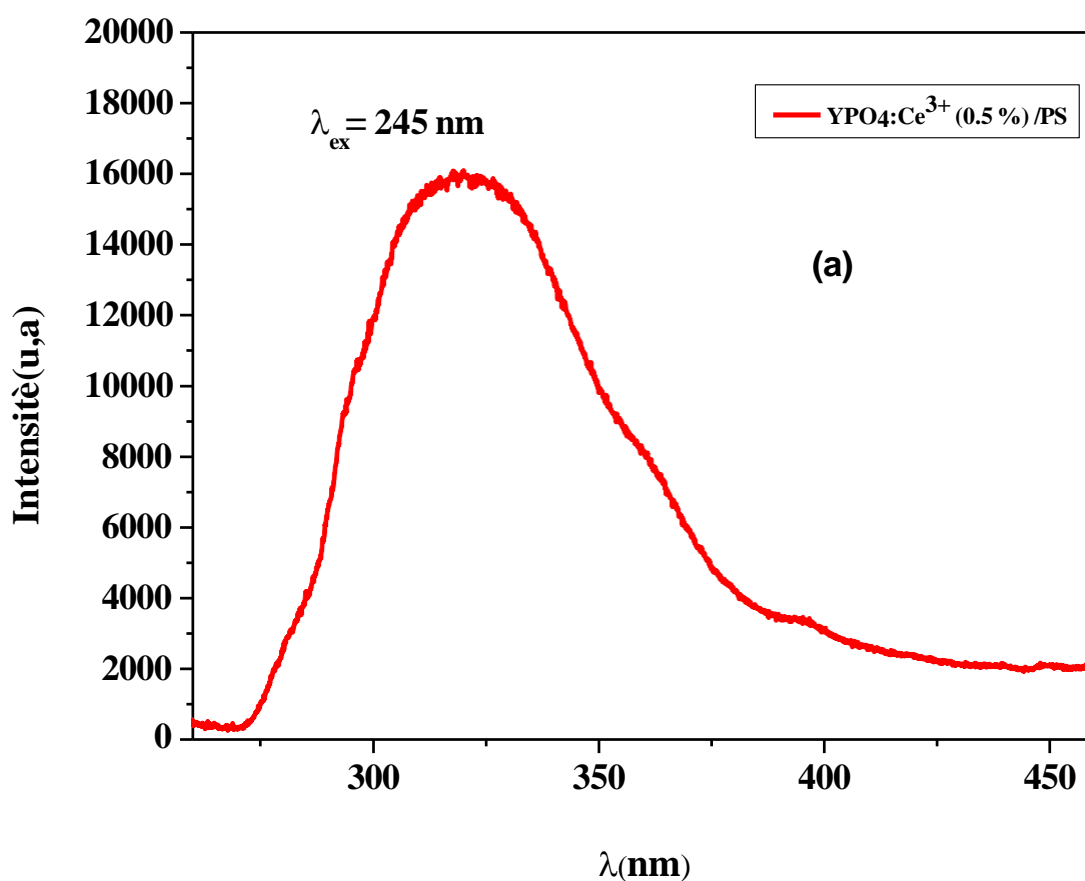


Figure III.12. Spectres d'émission des films polymère non chargés : (a) PS (a), (b) PMMA

III.3.2.2. Films nanocomposites $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ /Polymère

Le spectre d'émission du film nanocomposites $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ (0.5 %. at) a été enregistré sous excitation à 245 nm et présenté sur la figure III.13.

Les spectres d'émission obtenus présentent le même profil que ceux des films non chargés et aucune bande d'émission caractéristique du Ce^{3+} a été observée, cela dû à la forte absorption du PS et du PMMA dans le domaine UV [14, 17, 20]. Une diminution dans l'intensité des spectres d'émission a été constatée, cela peut être expliqué par un transfert d'énergie entre les polymères et les nanoparticules de Ce^{3+} . Le mécanisme de transfert d'énergie entre la matrice PS et les nanoparticules luminescentes a été observé et discuté par d'autres auteurs [17,23]



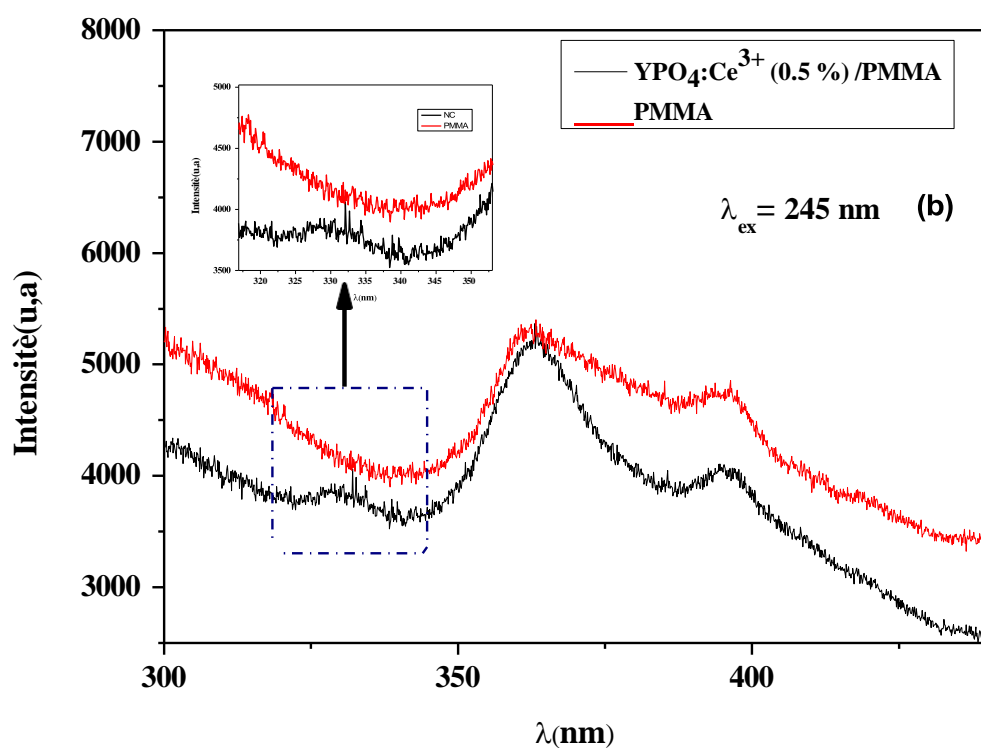


Figure III.13. Spectre d'émission des films nanocomposites , (a) $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{PS}$, (b) $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{PMMA}$

Références bibliographiques

- [1] PHAOMEI Ganngam, SINGH, W. Rameshwor, SINGH, N. Shanta, et al. *Luminescence properties of Ce³⁺ co-activated LaPO₄: Dy³⁺ nanorods prepared in different solvents and tunable blue to white light emission from Eu³⁺ co-activated LaPO₄: Dy³⁺, Ce³⁺*. Journal of Luminescence, 2013, vol. 134, p. 649-656.
- [2] DU Guihuan, GUO Weiwei, KHALAF AL-ZYADI Jabbar M., et al. *Effect of Ce³⁺ dopant ions on the shape and luminescence of YPO₄: Eu³⁺ and YPO₄: Tb³⁺ nanocrystals*. Journal of nanoparticle research, 2013, vol. 15, p. 1-8.
- [3] Kahouadji, Badis, et al. "Annealing effect on the photoluminescence properties of Ce³⁺ doped YPO₄ nanophosphors." *Optical Materials*, vol. 91 (2019), p. 35-41.
- [4] Houtong Chen, Rui Lian, Min Yin, Liren Lou, Weiping Zhang, Shangda Xia, Jean-Claude Krupa, *Luminescence concentration quenching of 1D₂ state in YPO₄:Pr³⁺*, J. Phys.: Condense. Matter, vol. 13 (2001), p. 12.
- [5] 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 YPO₄: Pr³⁺ nanophosphors*, Optical Materials, vol 70 (2017), p. 138-143.
- [6] N.P. Karanjikar. R.C. Naik, *X-ray excited optical luminescence of Ce³⁺ in YPO₄ and location of 5d levels*, Solid State Communications, Vol. 65(1988), p. 1419-1422,
- [7] H. Lai, A. Bao, Y. Yang, Y. Tao, H. Yang, Y. Zhang, L. Han, *UV Luminescence Property of YPO₄:RE (RE = Ce³⁺, Tb³⁺)*, J. Phys. Chem. C, vol. 112(2008), p. 282-286.
- [8] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, *Synthesis and luminescence properties of YAG: Ce nanopowder prepared by the Pechini method*, Adv. Powder. Technol. vol. 23 (2012), p. 324–327.
- [9] J. Shmulovich, G.W. Berkstresser and D. Brasen, *Tb³⁺ → Ce³⁺ energy transfer in YAG: Tb³⁺:Ce³⁺ single crystals*, J. Chem. Phys. vol. 82 (1985), p. 3078-3082.
- [10] T. J. Ustel, P. Huppertz, W. Mayr, D.U. Wiechert, *Temperature-dependent spectra of YPO₄:Me (Me = Ce; Pr, Nd, Bi)*, Journal of Luminescence, vol. 106 (2004), p. 225–233.
- [11] BOS, Adrie JJ, POOLTON, Nigel RJ, WALLINGA, Jakob, et al. *Energy levels in YPO₄: Ce³⁺, Sm³⁺ studied by thermally and optically stimulated luminescence*. Radiation measurements, 2010, vol. 45, no 3-6, p. 343-346.

Références bibliographiques

- [12] KAHOUADJI, Badis, MEBARKI, Lamine, BENHARRAT, Lyes, et al. *Flexible and luminescent polymer nanocomposite films (YPO₄: Pr³⁺/polystyrene): Investigation of structural, morphological, and photoluminescence properties for solid-state lighting applications*. *Optical Materials*, 2023, vol. 143, p. 114-251.
- [13] ȚUCUREANU, Vasilica, MATEI, Alina, et AVRAM, Andrei. *The effect of the polymeric matrix on the emission properties of YAG-based phosphors*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 844, p. 156-136.
- [14] R. Kalvala, A. Dhanasekaran, N. Yuvaraj, K.C. Ajoy, B. Venkatraman, M.T. Jose, *Improvement in plastic scintillator with the loading of BaFBr: Eu²⁺ radioluminescence phosphor*, *IEEE Trans. Nucl. Sci*, 2021, vol. 68 (6), p. 1286–1295.
- [15] MOHAMMED, M. I. *Optical properties of ZnO nanoparticles dispersed in PMMA/PVDF blend*. *Journal of Molecular Structure*, 2018, vol. 1169, p. 9-17.
- [16] MOHAMMED, M. I. et YAHIA, I. S. *Synthesis and optical properties of basic fuchsin dye-doped PMMA polymeric films for laser applications: wide scale absorption band*. *Optical and Quantum Electronics*, 2018, vol. 50, p. 1-12.
- [17] T.M. Demkiv, O.O. Halyatkin, V.V. Vistovskyy, A.V. Gekin, A.S. Voloshinov X-ray X-ray excited luminescence of polystyrene-based scintillator loaded with LaPO₄-Pr nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 2016, vol. 120, p. 144-301.
- [18] P.P. Jeeju, A.M. Sajimol, V.G. Sreevalsa, S.J. Varma, S. Jayalekshmi, *Size-dependent optical properties of transparent, spin-coated polystyrene/ZnO nanocomposite films*, *J. Polym. Int.* vol. 60 (8), 2011, p. 1263–1268. [24]
- [19] B. Kahouadji, L. Guerbous, A. Boukerika, *Sol gel synthesis and pH effect on the luminescent and structural properties of YPO₄: Pr³⁺ nanophosphors*, *Optical Materials*, vol 70 (2017), p. 138-143.
- [20] S.M.V. Novais, T.J. Monteiro, V.C. Teixeira, M.A. Gomes, M.E.G. Valerio, Z. S. Macedo, L.B. Barbosa, *Hydrothermal synthesis of CdWO₄ for scintillator-polymer composite films development*, *J. Lumin.* 199 (2018) 225–231.
- [21] P. P. Jeeju, A.M. Sajimol, V.G. Sreevalsa, S.J. Varma, S. Jayalekshmi, *Size-dependent optical properties of transparent, spin-coated polystyrene/ZnO nanocomposite films*, *J. Polym. Int.* vol. 60 (8), 2011, p. 1263–1268.

Références bibliographiques

- [22] ENNIS, Courtney P. et KAISER, Ralf I. *Mechanistical studies on the electron-induced degradation of polymethylmethacrylate and Kapton. Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, vol. 12, no 45, p. 14902-14915.
- [23] UPADHYAY, Kanchan, THOMAS, Sabu, VARGHESE, Rini Thresia, et al. *Gd₂O₃: Er³⁺ embedded PMMA/PC nanocomposites: A luminescent nanocomposite. Polymer Testing*, 2021, vol. 93, p. 106911.
- [24] T.M. Demkiv, O.O. Halyatkin, V.V. Vistovskyy, A.V. Gektin, A.S. Voloshinovski, *Luminescent and kinetic properties of the polystyrene composites based on BaF₂ nanoparticles, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*. 2016, vol, 810, p1–5.

Conclusion générale

Ce travail a été élaboré sous forme d'un mémoire est consacré à la synthèse et la caractérisation des films nanocomposites luminescents à base de nanoparticules d'orthophosphate d'yttrium dopées aux ions du cérium ($\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$) incorporées dans une matrice polymère. L'objectif principal de ce travail est l'étude des propriétés de photoluminescence des nanoparticules luminescentes $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ dans un film polymère (PS et PMMA).

Les matrices $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ (x % .at) dopées à différentes concentrations en ions du Cérium utilisées dans le cadre de ce travail ont été élaborées sous forme au niveau de centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) par un protocole de synthèse basé sur la méthode sol- gel. Les films nanocomposites ont été synthétisés au niveau de laboratoire de physique de la matière condensée (Université de Bejaia) par un protocole expérimental basé sur la méthode de mélange directe en solution.

L'analyse DRX des nanopoudres $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ (x % . at) révèle que tous les échantillons ont cristallisé dans la structure tétragonale pure, de groupe d'espace $I41/amd$ et aucune phase parasite n'a été observée. Les spectres d'excitation des nanopoudres ont été enregistrés à la température ambiante dans le domaine 220-460 nm sous une longueur d'onde d'émission $\lambda_{em}=350\text{nm}$. Les spectres obtenus présentent quatre bandes d'absorption localisées à : 320nm, 250nm, 235nm, 225nm. Ces bandes d'absorption sont attribuées aux transitions interconfigurationnelles $4f^1 \rightarrow 5d^1$ à partir du niveau fondamental $4f (^2F_{5/2})$ vers les états excités $5d$. Les spectres de photoluminescence obtenus sous excitation à $\lambda_{em}=245\text{ nm}$ présentent deux bandes d'émission centrées à 325 nm et 350 nm , qui sont attribuées respectivement aux transitions entre le niveau excité le plus bas $5d_1$ de la configuration $5d$ vers les deux niveaux $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ de la configuration fondamentale $4f$ du Ce^{3+} . L'échantillon qui donne une meilleure luminescence en termes de l'intensité est l'échantillon dopé avec 1 % .at en ions Ce^{3+} , au-delà de cette concentration, le phénomène d'auto-extinction par concentration se produit, entraînant ainsi une diminution de l'intensité, ce phénomène est connu sous le nom de quenching par concentration .

L'analyse DRX des films nanocomposité purs ayant une épaisseur d'environ 80 μm , révèle que le diffractogramme X du film PS présente une bande large localisée à $2\theta=20^\circ$, attribuée à la phase amorphe du polystyrène ,tandis que , le diffractogramme X du film PMMA présente deux bandes larges à $2\theta=15^\circ$ et $2\theta=30^\circ$ qui sont attribuées à la phase amorphe du PMMA.

-

Les diffractogrammes x des films nanocomposites $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ (0.5 % . at) / polymère révèlent en plus des bandes caractéristiques aux phases amorphes des polymères des pics de diffraction attribués à la phase tétragonale pure d' YPO_4 .

Les spectres d'émission obtenus sous excitation à 245 nm des films purs révèlent une bande d'émission large dans la région UVA attribuée à l'émission intrinsèque des polymères (PS et PMMA). Les spectres d'émission obtenus présentent le même profil que ceux des films non chargés et aucune bande d'émission caractéristique du Ce^{3+} a été observée, cela dû à la forte absorption du PS et du PMMA dans le domaine UV [14, 17, 20]. Une diminution dans l'intensité des spectres d'émission a été constatée, cela peut être expliqué par un transfert d'énergie entre les polymères et les nanoparticules de Ce^{3+} .

D'après cette étude, nous avons constaté que les films nanocomposites à base des (nanoparticules $\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ / polymère (PS ou PMMA), sont des matériaux promoteurs pour l'utilisation dans le domaine de protection des composants électronique contre les rayonnements ionisants comme des écrans de protection (l'encastrement).

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse et la caractérisation de films nanocomposite luminescents à base de nanoparticules d'orthophosphate d'yttrium dopés aux ions du cérium ($\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$) incorporés dans une matrice polymère. L'objectif principal était d'étudier les propriétés de photoluminescence de ces nanoparticules dans un film polymère (PS et PMMA). Les résultats ont montré que les films nanocomposite sont des matériaux prometteurs pour une utilisation dans le domaine de la protection des composants électroniques contre les rayonnements ionisants, tels que les écrans de protection.

Abstract

The work presented in this thesis concerns the synthesis and characterization of luminescent nanocomposite films based on yttrium orthophosphate nanoparticles doped with cerium ions ($\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$) incorporated into a polymer matrix. The main objective was to study the photoluminescence properties of these nanoparticles in a polymer film (PS and PMMA). The results showed that nanocomposite films are promising materials for use in the protection of electronic components against ionizing radiation, such as shielding.

