



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE
Faculté des Sciences et Techniques
Béni-Mellal



كلية العلوم والتقنيات ببني ملال
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE BÉNI MELLAL
Faculté des Sciences et Techniques de Béni Mellal

CENTRE D'ÉTUDES DOCTORALES : SCIENCES ET TECHNIQUES

Formation Doctorale : Mathématiques et Physique Appliquée

THÈSE

Présentée par :

Oussama AITMELLAL

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Discipline : Physique

Spécialité : Physique, Sciences des Matériaux et Énergie

Développement et étude de matériaux fonctionnels pour application en énergie : Synthèse, caractérisation structurale et luminescente de LaPO₄ dopé aux terres rares et aux métaux de transition

Soutenue le Samedi 04 Juin 2022 à 10h devant la commission d'examen :

Pr. El Arbi SIHER	Faculté des Sciences et Techniques, Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal, Maroc	Président
Pr. Abderrahim ADAHCHOUR	Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc	Rapporteur
Pr. Khalil EL HAMI	Institut Scientifique, Université Mohammed V, Rabat, Maroc	Rapporteur
Pr. Bouzid MANAUT	Faculté Polydisciplinaire, Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal, Maroc	Rapporteur
Pr. Abderrazak LFAKIR	Faculté des Sciences et Techniques, Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal, Maroc	Examineur
Dr. Mohamed Youssef MESSOUS	Centre National de l'Énergie, des Sciences et des Techniques Nucléaires, Rabat, Maroc	Co-directeur de Thèse
Pr. Lhoucine OUFNI	Faculté des Sciences et Techniques, Université Sultan Moulay Slimane, Béni-Mellal, Maroc	Directeur de Thèse

Dédicace

*À mes parents,
À mes frères et ma sœur,
À mes Professeurs
À tous mes amis...*

Remerciement

Tout d'abord, je remercie **ALLAH**, le tout puissant et miséricordieux qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Une thèse, bien entendu, c'est un travail de longue haleine, un défi que l'on se donne à soi-même. Mais c'est surtout une formidable histoire de relations, de rencontres et d'amitiés. Ce projet de recherche n'aurait pas pu être concrétisé sans la riche collaboration que j'ai pu avoir avec de nombreuses personnes et sans l'aide précieuse et le soutien infailible qu'elles ont pu me procurer. Je désire leur témoigner ma gratitude via ces quelques lignes.

Je tiens à exprimer toute ma sincère gratitude à mon Directeur de thèse **Pr. L. OUFNI** (Professeur de l'Enseignement Supérieur, FST, Béni-Mellal) et à mon co-directeur de thèse **Dr. M. Y. MESSOUS** (Directeur de Recherche, CNESTEN, Rabat), qui ont su encadrer mon travail et me guider tout au long de cette période. Leur ouverture d'esprit, leurs conseils avisés, leur enthousiasme et leur écoute sont autant de sources d'admiration et d'inspiration pour moi. Je les remercie également pour toute leur disponibilité qu'ils m'ont accordée et pour leur aide précieuse dans le domaine de la science des matériaux et la luminescence ainsi que pour les corrections de mon manuscrit de thèse.

Mes remerciements vont à Mr. **K. EL MEDIOURI** Directeur Général du CNESTEN, qui a accordé ma demande de stage et **Mr. H. MARAH** pour m'avoir accepté dans sa Direction d'Etude et Recherche Scientifiques (DERS).

Je remercie très chaleureusement Dr. **M. SECU** et Dr. **F. Neațu**, Chercheurs Seniors à l'Institut National de Physique des Matériaux de Bucarest, pour leur collaboration et leur accueil durant le stage de recherche, ainsi que leur aide dans la partie de caractérisations optiques et luminescentes et pour leur grande disponibilité.

Mes vifs remerciements vont également à mes **PARENTS** pour la notion de travail qu'ils ont pu m'inculquer et pour m'avoir soutenu toutes ces années.

J'aimerais également remercier très particulièrement et solennellement tous les membres du **JURY** pour l'honneur qu'ils m'ont accordé en acceptant de juger notre travail.

Et enfin je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réussite de ce projet de thèse.

Contributions Scientifiques

Ce travail de recherche a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni-Mellal - Maroc, le Centre National de l'Energie, des Sciences et des Techniques Nucléaires de Rabat - Maroc et l'Institut National de Physique des Matériaux de Bucarest - Roumanie.

Les travaux de recherche ont été effectués dans les entités de recherche suivantes :

- Laboratoire de l'Ingénierie de la Chimie et Physique de la Matière (FST Béni-Mellal) ;
- Unité Science de la Matière (CNESTEN Rabat) ;
- Laboratoire des Processus Optiques dans les Matériaux Nanostructurés (NIMP Bucarest).

Ce travail a donné lieu aux publications suivantes :

- **O. AitMellal**, L. Oufni, M.Y. Messous, E. Matei, A.M. Rostas, A.C. Galca, and M. Secu. "Temperature-induced phase transition and tunable luminescence properties of Ce³⁺-Mn²⁺-Zr⁴⁺ tri-doped LaPO₄ phosphor." *J. Opt. Mater.* **129** (2022) 112567.
- **O. AitMellal**, L. Oufni, M.Y. Messous, M. Tahri, Ş. Neatu, M. Florea, F. Neatu, and M. Secu. "Structural properties and near-infrared light from Ce³⁺/Nd³⁺-co-doped LaPO₄ nanophosphors for solar cell applications." *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* **33** (2022) 4197.
- **O. AitMellal**, L. Oufni, M.Y. Messous, M.M. Trandafir, I.M. Chirica, M. Florea, Ş. Neaţu, A.M. Rostas, M. Secu, and F. Neaţu. "Comparative investigation of structural, EPR, optical and photoluminescence properties of nanostructured LaPO₄: Ce/RE/Me and LaPO₄: Yb/Er phosphors prepared by co-precipitation method." *J. Solid State Chem* **301** (2021) 122310.
- **O. AitMellal**, L. Oufni, M.Y. Messous, F. Neatu, M. Florea, S. Neatu, A.M. Rostas, and M. Secu. "Structural and optical investigations of Ce³⁺/Mn²⁺-doped LaPO₄ phosphors." *J. Electron. Mater.* **50** (2021) 2137.

Publication soumise :

- **O. AitMellal**, L. Oufni, M.Y. Messous, A.M. Rostas, A.C. Galca, V. Toma, E. Matei, and M. Secu. "Effect of Zr⁴⁺ addition on photoluminescence properties of LaPO₄:Ce³⁺/Mn²⁺ phosphors: charge compensation and tunable emission studies".

Résumé

Ces dernières années, une attention considérable a été accordée aux mécanismes de down-conversion (DC) et d'up-conversion (UC) dans les orthophosphates de terres rares (REPO₄) pour améliorer l'efficacité des cellules solaires. Le phosphate de Lanthane (LaPO₄) dopé aux terres rares et aux métaux de transition a été synthétisé par la méthode de coprécipitation. Différentes combinaisons ont été utilisées pour le DC telles que : Ce³⁺/Nd³⁺, Ce³⁺/Tb³⁺, Ce³⁺/Cr³⁺, and Ce³⁺/Mn²⁺, ainsi que Yb³⁺/Er³⁺ pour l'UC. Les matériaux obtenus ont été caractérisés à l'aide des techniques DRX, MEB, EDS, IRTF, Raman, RPE, UV-Vis-NIR et PL. Les diffractogrammes DRX présentent une structure cristalline monoclinique (P2₁/n, n° 14). Les images MEB révèlent la répartition de nanotiges avec différentes tailles. Les spectres IRTF et Raman montrent les vibrations relatives aux groupes de phosphates PO₄³⁻. Les courbes UV-Vis-NIR montrent les bandes d'absorption caractéristiques des ions dopants et la bande interdite diminue avec l'effet de dopage de 5.56 eV à environ 4.90 eV. Les résultats RPE révèlent les signaux de résonance des dopants, confirmant ainsi leurs présences. Les spectres d'émission et d'excitation PL ont été enregistrés et les mécanismes DC et UC ont été confirmés dans les luminophores obtenus. L'amélioration de la luminescence des ions Mn²⁺ par le processus de compensation de charge avec l'ajout des ions Zr⁴⁺ a été satisfaisante avec les échantillons élaborés. Le transfert d'énergie (ET) entre les sensibilisateurs (Ce³⁺ ou Yb³⁺) et les activateurs (Nd³⁺, Tb³⁺, Cr³⁺ ou Mn²⁺) a été observé et suivi de différentes transitions électroniques donnant lieu aux photons visibles et NIR convenables à l'amélioration de la réponse spectrale de la cellule solaire à base de Si-c.

Abstract

In recent years, considerable attention has been paid to the down-conversion (DC) and up-conversion (UC) processes in rare-earth orthophosphate (REPO₄) compounds for improving the efficiency of solar cells. The Lanthanum phosphate (LaPO₄) doped with rare-earth or transitional-metals ions was effectively synthesized by the co-precipitation method. Different combinations were considered for DC such as: Ce³⁺/Nd³⁺, Ce³⁺/Tb³⁺, Ce³⁺/Cr³⁺, and Ce³⁺/Mn²⁺, as well as Yb³⁺/Er³⁺ for UC. The obtained materials were investigated using XRD, SEM, EDS, FTIR, Raman, EPR, UV-Vis-NIR, and PL. XRD patterns exhibit a monoclinic (P2₁/n, no. 14) crystal structure. SEM images reveal the distribution of nano-rods with different sizes. Both FTIR and Raman spectra show the phosphate vibrations of PO₄³⁻ groups. UV-Vis-NIR curves display the characteristic absorption bands of dopant ions and the band-gap decreases with doping effect from 5.56 eV to about 4.90 eV. The EPR investigations confirm the presence of dopants that exhibit their resonance signals. PL emission and excitation spectra were recorded and both DC and UC mechanisms were confirmed in all prepared phosphors. The charge compensation strategy was considered to enhance the Mn²⁺ luminescence by adding Zr⁴⁺ as auxiliary ions. The Energy transfer (ET) from sensitizers (Ce³⁺ or Yb³⁺) to activator (Nd³⁺, Tb³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, or Er³⁺) ions was observed and followed by different electronic transitions giving visible and NIR photons which are suitable for enhancing the spectral response of solar cell based Si-c.

Table des matières

<i>Dédicace</i>	<i>i</i>
<i>Remerciement</i>	<i>ii</i>
<i>Contributions Scientifiques</i>	<i>iii</i>
<i>Résumé - Abstract</i>	<i>iv</i>
<i>Table des matières</i>	<i>v</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>ix</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>xiv</i>
<i>Abréviations</i>	<i>xv</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
Chapitre I :.....	3
Étude bibliographique sur les orthophosphates de terres rares et la conversion photonique	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Cellule solaire photovoltaïque.....	3
I.2.1. Préambule.....	3
I.2.2. Historique.....	4
I.2.3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.....	5
I.2.4. Effet photovoltaïque.....	6
I.2.5. Technologies photovoltaïque.....	7
I.2.6. Notions de puissance et de rendement.....	8
I.2.7. Problème du rendement.....	8
I.2.7.1. Mécanismes de perte dans les cellules solaires.....	9
I.2.7.2. Méthodes de récupération des pertes.....	10
I.3. Luminescence.....	12
I.3.1. Luminescence dans les matériaux inorganiques.....	13
I.3.2. Luminescence dans les matériaux organiques.....	14
I.3.3. Matériaux phosphatés fonctionnels.....	15
I.4. Les orthophosphates de terres rares (TRPO ₄).....	17
I.4.1. Aspects géologiques des orthophosphates de terres rares.....	17
I.4.2. Aspects structuraux des orthophosphates de terres rares.....	19
I.4.3. Comportement thermique des orthophosphates de terres rares.....	21
I.5. Ions de terres rares.....	22
I.5.1. Configuration électronique des ions de terres rares (spectroscopie atomique).....	22

I.5.2. Spécificité des ions de terres rares	25
I.5.4. Luminescence des ions de terres rares	27
I.6. Luminescence Stokes et anti-Stokes	28
I.6.1. Down-conversion	29
I.6.2. Up-conversion.....	30
I.6.3. Transfert d'énergie.....	31
I.7. Design des nano-phosphores pour l'up/down-conversion.....	33
I.7.1. Choix des ions dopants	33
I.7.2. Choix de la matrice	34
I.8. Conclusion	36
Références Bibliographiques	36

Chapitre II :

Méthodes de synthèse et caractérisation de LaPO₄

II.1. Introduction.....	40
II.2. Préliminaire sur les différentes méthodes de synthèse de LaPO ₄	40
II.2.1. Elaboration par voie solide	40
II.2.2. Elaboration par voie solide-liquide.....	41
II.2.3. Elaboration par voie liquide.....	41
II.3. Différentes méthodes de caractérisation de LaPO ₄	43
II.3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	43
II.3.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG) et Thermodifférentielle (ATD)	47
II.3.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	48
II.3.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	50
II.3.5. Spectroscopie Raman.....	51
II.3.6. Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE).....	53
II.3.7. Spectroscopie UV-visible-NIR en réflexion diffuse (RD).....	55
II.3.8. Spectroscopie de Photoluminescence (PL).....	56
II.3.9. Diagramme de chromaticité CIE	60
II.4. Conclusion	61
Références Bibliographiques	62

Chapitre III :

Étude comparative des propriétés physiques des luminophores LaPO₄:Ce³⁺/TR³⁺, LaPO₄:Ce³⁺/Meⁿ⁺ et LaPO₄:Yb³⁺/Er³⁺ (TR = Nd³⁺, Tb³⁺ et Me = Cr³⁺, Mn²⁺)

III.1. Introduction	64
III.2. Elaboration de LaPO_4 non dopé, dopé et co-dopé par des ions TR^{3+} et Me^{n+}	65
III.2.1. Synthèse de la matrice LaPO_4 (LPO) non dopée.....	66
III.2.2. Synthèse des matrices CeTR-LPO, CeMe-LPO et YbEr-LPO	67
III.3. Étude structurale par DRX	68
III.4. Étude thermique par ATD/ATG.....	70
III.5. Étude vibrationnelle par IRTF-ATR et Raman	71
III.5.1. Caractérisation par IRTF-ATR.....	72
III.5.2. Caractérisation par Raman	73
III.6. Étude morphologique par MEB.....	74
III.7. Étude magnétique par RPE.....	75
III.8. Étude optique par UV-Vis-NIR.....	77
III.9. Étude de photoluminescence PL	79
III.9.1. Propriétés PL des échantillons LPO et Ce-LPO.....	79
III.9.2. Luminescence de down-conversion dans CeTR-LPO (TR= Nd, Tb).....	80
III.9.3. Processus ET et efficacité ET dans CeTR-LPO (TR= Nd, Tb).....	82
III.9.4. Down-conversion et processus ET dans CeMe-LPO (Me = Cr, Mn)	83
III.9.5. Up-conversion et processus ET dans YbEr-LPO	84
III.10. Diagramme de chromaticité	86
III.11. Conclusion.....	87
Références Bibliographiques	87
Chapitre IV :	91
Influence de taux de concentration des co-dopants Mn^{2+} et Nd^{3+} sur les propriétés physiques des matériaux $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/x\text{Mn}^{2+}$ et $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/x\text{Nd}^{3+}$	
IV.1. Introduction	91
IV.2. Synthèse des matrices $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/x\text{Mn}^{2+}$ et $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/x\text{Nd}^{3+}$	91
IV.3. Étude des propriétés physiques de la 1 ^{ère} série $\text{LaPO}_4:5\%\text{Ce}^{3+}/x\text{Mn}^{2+}$	92
IV.3.1. Caractérisation thermique par ATD/ATG.....	92
IV.3.2. Caractérisation structurale par DRX	93
IV.3.3. Caractérisation morphologique par MEB-EDS.....	96
IV.3.4. Caractérisation magnétique par RPE.....	97
IV.3.5. Caractérisation vibrationnelle par IRTF-ATR	98
IV.3.6. Caractérisation optique par UV-Vis en mode réflexion diffuse (RD).....	99

IV.3.7. Caractérisation par photoluminescence (PL)	101
IV.4. Étude des propriétés physiques de la 2 ^{ème} série LaPO ₄ :1%Ce ³⁺ /xNd ³⁺	103
IV.4.1. Caractérisation structurale par DRX	103
IV.4.2. Caractérisation morphologique par MEB-EDS.....	107
IV.4.3. Caractérisation vibrationnelle par IRTF-ATR	107
IV.4.4. Caractérisation optique par UV-Vis en mode réflexion diffuse (RD).....	108
IV.4.5. Caractérisation par photoluminescence (PL)	110
IV.5. Conclusion.....	114
Références Bibliographiques	115
Chapitre V :	118
Élaboration et caractérisation de LaPO₄:Ce³⁺/Mn²⁺/Zr⁴⁺: effet de compensation de charge et de température de calcination sur la luminescence de Mn²⁺	
V.1. Introduction	118
V.2. Synthèse des matrices LPOCM:xZr ⁴⁺ (0 ≤ x ≤ 30 %) et LPCMZ (500-1000 °C).....	119
V.3. Effet de Zr ⁴⁺ sur les propriétés de LaPO ₄ :Ce ³⁺ /Mn ²⁺ /xZr ⁴⁺ : compensation de charge.....	120
V.3.1. Étude structurale par DRX	120
V.3.2. Étude morphologique par MEB.....	123
V.3.3. Étude vibrationnelle par Raman	124
V.3.4. Étude magnétique par RPE.....	127
V.3.5. Photoluminescence et transfert d'énergie	129
V.3.6. Caractéristiques photométriques.....	135
V.4. Effet de traitement thermique sur les propriétés de LaPO ₄ :Ce ³⁺ /Mn ²⁺ /xZr ⁴⁺	137
V.4.1. Étude thermique par ATD/ATG.....	137
V.4.2. Étude structurale par DRX	138
V.4.3. Étude morphologique par MEB.....	142
V.4.4. Étude vibrationnelle par Raman	143
V.4.5. Étude magnétique par RPE.....	145
V.4.6. Étude de photoluminescence PL.....	146
V.4.7. Caractéristiques photométriques.....	152
V.5. Conclusion.....	155
Références Bibliographiques	157
Conclusion générale	160

Liste des figures

Figure I.1 - Cellule, module et panneaux solaires.....	4
Figure I.2 - Schéma de bandes d'énergie d'un semi-conducteur (ou un isolant).....	5
Figure I.3 - Schéma d'absorption et de création d'une paire "électron-trou".....	6
Figure I.4 - Schéma d'une jonction cellule photovoltaïque.....	6
Figure I.5 - Schéma équivalent à une cellule photovoltaïque.....	7
Figure I.6 - Processus de perte dans une cellule photovoltaïque.....	10
Figure I.7 - Schéma de couplage entre les niveaux d'énergie de deux types de terres rares imaginaires I et II permettant la conversion d'un photon UV en deux photons visibles.....	11
Figure I.8 - partie du spectre solaire absorbée par la cellule à base de silicium.....	12
Figure I.9 - Étapes de processus de luminescence.....	13
Figure I.10 - Niveau d'énergie dans un isolant avec les centres de recombinaison et les états métastables.....	14
Figure I.11 - Diagramme de Jablonski.....	14
Figure I.12 - (a) Minéral monazite, (b) minéral xénotime.....	18
Figure I.13 - Abondance des TRs dans la monazite et le xénotime, ramenée à l'abondance dans l'univers.....	18
Figure I.14 - Environnement de l'atome de La en coordinence 9 dans LaPO ₄ monoclinique.....	20
Figure I.15 - Représentation 3D de la structure monazite.....	20
Figure I.16 - Diagramme d'équilibre thermodynamique du système La ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ réalisé sous conditions atmosphériques normales.....	21
Figure I.17 - (a) Systèmes actifs sous excitation UV (émission dans le visible - poudres colorées). (b) Emission par une substance après excitation.....	25
Figure I.18 - Levée de dégénérescence au sein des niveaux 4f des terres rares sous l'influence des différents champs.....	26
Figure I.19 - Niveaux d'énergie des ions de terres rares (Diagramme de DieKe).....	27
Figure I.20 - Mécanismes de (a) down-conversion et (b) up-conversion.....	28
Figure I.21 - Mécanismes de <i>down-conversion</i> des ions de terres rares. (a) <i>down-shifting</i> sur un seul ion A par émission d'un seul photon. (b) <i>Quantum cutting</i> sur un seul ion A par émission séquentielle de deux photons. (c-e) <i>Quantum cutting</i> par un couple d'ions de terres rares via le transfert d'énergie de l'ion A vers l'ion B. Les étapes de transfert d'énergie sont indiquées par (1) et (2).....	29
Figure I.22 - Mécanismes de down-conversion et transfert d'énergie : (a) Diagramme des niveaux d'énergie du couple (Gd ³⁺ , Eu ³⁺) et (b) Diagramme des niveaux d'énergie du couple (Ce ³⁺ , Mn ²⁺).....	30
Figure I.23 - Représentation schématique de deux processus d'UC après une courte excitation. (a) Absorption à l'état fondamental (GSA) suivie d'une absorption à l'état excité (ESA). (b) UC obtenue par GSA suivi du transfert d'énergie (ETU) entre les ions.....	31
Figure I.24 - Diagramme des niveaux d'énergie du couple (Yb ³⁺ , Er ³⁺) : Mécanisme UC.....	31
Figure I.25 - Différents types de transfert d'énergie.....	32
Figure II.1 - Principe de la Diffraction des Rayons X (DRX).....	44

Figure II.2 - (a) Schéma d'un diffractomètre à compteur. (b) Géométrie Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$).....	45
Figure II.3 - Diffractomètre <i>Bruker D8 Advance</i> en configuration $\theta - 2\theta$	45
Figure II.4 - (a) Représentation schématique d'un appareil ATD/ATG. (b) Appareil <i>LabSys evo</i>	48
Figure II.5 - (a) Schéma de principe d'un MEB. (b) Microscope de type <i>Carl Zeiss Gemini 500</i>	49
Figure II.6 - (a) Schéma de principe de la spectroscopie IRTF-ATR. (b) Spectromètre <i>Perkin Elmer BX II</i>	51
Figure II.7 - (a) Schéma de principe de la spectroscopie Raman. (b) Appareil de mesure <i>LabRAM HR Evolution (Horiba Jobin-Yvon)</i>	52
Figure II.8 - (a) Schéma fonctionnel d'un spectromètre RPE typique. (b) Spectromètre RPE <i>Elexys 580E</i> équipé d'un résonateur <i>Bruker X-SHQ 4119HS-W1</i>	54
Figure II.9 - (a) Schéma représentatif de la réflexion spéculaire et la réflexion diffuse. (b) Spectromètre UV-Vis-NIR de type <i>AvaSpec-ULS 2048L</i>	55
Figure II.10 - (a) Montage et schéma de principe de photoluminescence. (b) Spectrophotomètre <i>Fluoromax 4P (Horiba Jobin Yvone)</i>	57
Figure III.1 - Schéma explicatif de la procédure de synthèse de LaPO_4 calcinée à 800 °C.....	66
Figure III.2 - (a) Balance <i>KERN ALS 220-4N</i> ; (b) agitateur <i>IKA RCT Basic</i> ; (c) four <i>Memmert UN110 Universal</i> ; (d) four à moufle <i>Nabertherm LT 9/11/B410</i>	67
Figure III.3 - Diffractogrammes DRX des échantillons (a) CeTR-LPO (TR = Nd, Tb), (b) CeMe-LPO (Me = Cr, Mn) et (c) YbEr-LPO calcinés à 800 °C.....	68
Figure III.4 - Graphes W-H pour les échantillons LPO (non dopé, dopé et co-dopé).....	69
Figure III.5 - Courbes ATD/ATG de l'échantillon brut CeNd-LPO séché à 100 °C.....	71
Figure III.6 - Spectres IRTF-ATR des échantillons (a) CeTR-LPO (TR = Nd, Tb), (b) CeMe-LPO (Me = Cr, Mn), (c) YbEr-LPO et (d) LPO calcinés à 800 °C.....	72
Figure III.7 - Spectres Raman des échantillons (a) CeTR-LPO (TR = Nd, Tb), (b) CeMe-LPO (Me = Cr, Mn), (c) YbEr-LPO et (d) LPO calcinés à 800 °C.....	73
Figure III.8 - Image MEB des matrices (a) LPO, (b) Ce-LPO, (c) CeNd-LPO et (d) CeMn-LPO. Les encarts présentent la distribution de diamètre des nano-tiges.....	74
Figure III.9 - Spectres RPE à température ambiante des échantillons (a) LPO, (b) CeCr-LPO, (c) CeMn-LPO, (d) Ce-LPO, (e) CeNd-LPO, (f) CeTb-LPO et (g) YbEr-LPO calcinés à 800 °C.....	76
Figure III.10 - Spectres d'absorption UV-Vis-NIR des échantillons (a) LPO non dopé, (b) Ce-LPO, (c) CeNd-LPO, (d) CeTb-LPO, (e) CeCr-LPO, (f) CeMn-LPO et (g) YbEr-LPO.....	77
Figure III.11 - Graphiques $[F(R).E]^2$ en fonction de l'énergie E pour les échantillons (a) LPO, (b) Ce-LPO, (c) CeNd-LPO, (d) CeTb-LPO, (e) CeCr-LPO, (f) CeMn-LPO et (g) YbEr-LPO.....	78
Figure III.12 - Spectres PLE et PL des échantillons (a) LPO et (b) Ce-LPO.....	79
Figure III.13 - (a-b) Spectres PL ($\lambda_{ex} = 275$ nm) et PLE ($\lambda_{em} = 805$ nm) de l'échantillon CeNd-LPO ; spectres PL enregistrés sous excitation de (c) 350 nm et (d) 580 nm.....	80
Figure III.14 - Spectres PL ($\lambda_{ex} = 275$ nm) et PLE ($\lambda_{em} = 545$ nm) de l'échantillon CeTb-LPO.....	81
Figure III.15 - Schémas des niveaux d'énergie des ions Ce^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} et le possible processus de transfert d'énergie (ET) dans les luminophores (a) CeNd-LPO et (b) CeTb-LPO.....	82
Figure III.16 - (a) Spectres PL des composés CeCr-LPO et CeMn-LPO sous excitation à 275 nm ; (b) schéma de niveaux d'énergie du couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ avec le processus ET dans CeCr-LPO.....	83

Figure III.17 - (a) Spectre PL d'UC pour le luminophore YbEr-LPO ; (b) schéma des niveaux d'énergie du couple d'ions $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et les processus de transfert d'énergie impliqués dans l'UC.....	85
Figure III.18 - Diagramme CIE 1931 et coordonnées chromatiques pour les luminophores (a) Ce-LPO, (b) CeNd-LPO, (c) CeTb-LPO, (d) CeCr-LPO, (e) CeMn-LPO et (f) YbEr-LPO.....	86
Figure IV.1 - Courbes ATD/ATG de l'échantillon LPO (brut) séché à 100 °C.....	93
Figure IV.2 - Diffractogrammes DRX de (a) LaPO_4 séché à 100 °C ayant une structure hexagonal ; Diffractogrammes DRX des échantillons calcinés à 800 °C ayant une structure monoclinique : (b) LPO et (c-d) $x\text{Mn-LPOC}$ ($x = 0, 3, 10 \%$) ; (f) données expérimentales (symboles) et ajustées (lignes) par plusieurs fonctions Gaussiennes dans la plage des petits angles $2\theta = 16.0\text{-}19.5^\circ$	94
Figure IV.3 - Graphiques de Williamson-Hall (W-H) pour les échantillons calcinés à 800 °C : (a) LPO non dopé, (b) 0Mn-LPOC, (c) 3Mn-LPOC et (d) 10Mn-LPOC.....	95
Figure IV.4 - Image MEB des échantillons (a) LPO non dopé, (b) 0Mn-LPOC et (c) 3Mn-LPOC ; spectre EDS de l'échantillon 3Mn-LPOC. L'encart de l'image (a) montre la distribution log-normale du diamètre des nano-tiges pour l'échantillon LPO non dopé.....	96
Figure IV.5 - Spectres RPE à température ambiante des échantillons calcinés à 800 °C : (a) LPO, (b) 0Mn-LPOC, (c) 3Mn-LPOC et (d) 10Mn-LPOC.....	98
Figure IV.6 - Spectres IRTF-ATR des échantillons calcinés à 800 °C : (a) LPO, (b) 0Mn-LPOC, (c) 3Mn-LPOC et (d) 10Mn-LPOC.....	99
Figure IV.7 - Spectres de réflectance des échantillons calcinés à 800 °C : (a) LPO, (b) 0Mn-LPOC, (c) 3Mn-LPOC et (d) 10Mn-LPOC.....	100
Figure IV.8 - Graphe $[F(R).E]^2$ en fonction de l'énergie E pour les échantillons calcinés à 800 °C : (a) LPO, (b) 0Mn-LPOC, (c) 3Mn-LPOC et (d) 10Mn-LPOC.....	100
Figure IV.9 - (a) Spectre PL enregistré pour l'échantillon 0Mn-LPOC sous excitation à 275 nm (ligne rouge) et spectre PLE correspondant monitoré à 340 nm (ligne noire) ; (b) spectres PL enregistrés pour les luminophores $x\text{Mn-LPOC}$ ($x = 0, 3, 10 \%$) sous excitation à 275 nm.....	102
Figure IV.10 - Diagramme de niveau d'énergie et le probable processus de transfert d'énergie (ET) dans les luminophores $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	103
Figure IV.11 - (a) Diffractogrammes XRD des échantillons LP et LP-1Ce/ $x\text{Nd}$ ($x = 0, 2, 4$) calcinés à 900 °C ; (b) données expérimentales (symboles) et ajustées (lignes) des pics (-111) et (101) à l'aide de plusieurs fonctions Gaussiennes.....	104
Figure IV.12 - (a) Affinement structural du profil Rietveld du composé LP calciné à 900 °C ; (b) représentation spatiale de la structure cristalline de LaPO_4	105
Figure IV.13 - Graphiques de Williamson-Hall (W-H) pour les échantillons : LP non dopé (a), LP-1Ce/0Nd (b), LP-1Ce/2Nd (c) et LP-1Ce/4Nd (d) calcinés à 900 °C.....	106
Figure IV.14 - Images MEB des composés (a) LP-1Ce/0Nd et (b) LP-1Ce/4Nd ; l'encart montre les parties agrandies des images MEB. Distribution log-normale de diamètre des nano-tiges pour les composés (c) LP-1Ce/0Nd et (d) LP-1Ce/4Nd ; (e) spectre EDS du composé LP-1Ce/4Nd et attribution typique des lignes de rayons X.....	107
Figure IV.15 - Spectres IRTF-ATR des échantillons LP et LP-1Ce/4Nd calcinés à 900 °C.....	108
Figure IV.16 - Spectres d'absorption UV-Vis des échantillons : (a) LP non dopé et (b) LP-1Ce/ $x\text{Nd}$	

$(x = 0, 2, 4)$; graphiques $[F(R).E]^2$ en fonction de E pour les échantillons : (c) LP non dopé, (d) LP-1Ce/0Nd, (e) LP-1Ce/2Nd et (f) LP-1Ce/4Nd.....	109
Figure IV.17 - (a) Spectres d'excitation (ligne pointillée, $\lambda_{em} = 345$ nm) et d'émission (ligne continue, $\lambda_{ex} = 275$ nm) de l'échantillon LP-1Ce/0Nd ; (b) spectres d'émission des composés LP-1Ce/ x Nd excités à 275 nm...	110
Figure IV.18 - Diagramme de niveaux d'énergie proposé et mécanismes de transfert d'énergie entre les ions Ce^{3+} à Nd^{3+} dans la matrice hôte $LaPO_4$ via deux différentes voies.....	111
Figure IV.19 - Spectre solaire AM1.5 (ligne noire), réponse spectrale de la cellule solaire c-Si (ligne pointillée rouge) et spectre PL des ions Nd^{3+} pour l'échantillon LP-1Ce/4Nd (ligne bleue).....	113
Figure V.1 - (a) Diffractogrammes DRX des luminophores LPO, LPOC et LPOCM: x Zr ; (b) superposition et agrandissement des spectres DRX des échantillons LPOCM: x Zr dans la région de $2\theta = 16-26^\circ$	121
Figure V.2 - (a) Variation de la quantité de la phase secondaire (mol %) avec la concentration de dopage en Zr^{4+} ; (b) dépendance du volume (\AA^3) et de la taille des cristallites (nm) en fonction de la concentration de dopage en Zr^{4+}	122
Figure V.3 - Image MEB à une échelle de 200 nm pour les luminophores (a) LPOCM et (b) LPOCM:15% Zr ; image MEB agrandie à une échelle de 100 nm pour le luminophores (c) LPOCM et (d) LPOCM:15% Zr.....	123
Figure V.4 - Distributions de (a) diamètre et de (b) longueur des nano-tiges pour LPOCM ; distributions de (c) diamètre et de (d) longueur des nano-tiges pour LPOCM:15% Zr.....	124
Figure V.5 - Spectres Raman des composés LPO, LPOC et LPOCM: x Zr : (a) vibrations du réseau, (b) modes μ_2 et μ_4 et (c) modes μ_1 et μ_3	125
Figure V.6 - Données Raman des luminophores élaborés : expérimentales (symboles) et ajustées (lignes) en utilisant plusieurs fonctions Lorentziennes. Toutes les positions de bande Raman sont présentées pour les modes de vibration (a) μ_2 , (b) μ_4 , (c) μ_1 et (d) μ_3	126
Figure V.7 - (a) Spectres RPE des composés LPO, LPOC et LPOCM ; (b) agrandissement du spectre RPE du composé LPOCM, montrant le signal Mn^{2+} ainsi que sa simulation.....	128
Figure V.8 - (a) Spectres RPE du composé LPOCM dopé avec différentes concentrations en Zr^{4+} ; (b) agrandissement des premières bandes RPE, tirées des six lignes relatives aux ions Mn^{2+}	129
Figure V.9 - (a) Spectres d'excitation du composé LPOCM : 15 % Zr monitoré à différentes longueurs d'onde : 630 nm (ligne noire), 540 nm (ligne bleue), 350 nm (ligne rouge) et spectre d'excitation du composé LPOC monitoré à 340 nm (ligne verte-pointillée) ; (b) spectres d'émission PL des luminophores LPOCM: x Zr excités par une lumière UV à 285 nm.....	130
Figure V.10 - (a) Variation des intensités d'émission Ce^{3+} et Mn^{2+} avec l'augmentation de la concentration de dopage par Zr^{4+} pour les luminophores LPOCM: x Zr ; (b) dépendance de l'efficacité énergétique (η_{ETE}) en fonction de la concentration de dopage par Zr^{4+} dans les composés LPOCM: x Zr.....	132
Figure V.11 - Diagramme de niveaux d'énergie proposés, mécanisme ET entre Ce^{3+} et Mn^{2+} dans le luminophore LPOCM:15%Zr, et luminescence verte-rouge relative aux ions Mn^{2+} développée par le processus de compensation de charge via les ions Zr^{4+}	133
Figure V.12 - Temps de décroissance PL de LPOCM:15 % Zr sous excitation par la lumière UV à 285 nm, pour l'émission ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ d'ions Mn^{2+} à 540 nm (a) et 630 nm (b).....	134

Figure V.13 - Dépendance des coordonnées chromatiques CIE en fonction de la concentration x dans les luminophores LPOCM: x Zr ($x = 0, 2, 5, 15, 30 \%$) sous excitation à 285 nm. La coordonnée CIE de l'échantillon de LaPO ₄ dopé simple Ce ³⁺ (LPOC) est également présentée.....	135
Figure V.14 - Courbes ATD/ATG du précurseur (échantillon LPCMZ brut) séché à 100 °C.....	138
Figure V.15 – Schémas des chaînes [PO ₄]-[LnO _x]-[PO ₄] dans le rhabdophane (à gauche) et la monazite (à droite). [PO ₄] sont les tétraèdres cyan avec des ions Phosphore en bleu et Oxygène en rouge. Les polyèdres-[LnO _x] sont présentés en jaunes, avec Ln en noir. Ici, Ln = La.....	139
Figure V.16 – (a) Diffractogrammes DRX du composé LPCMZ calciné à différentes températures pendant 2 h ; (b) évolution de FWHM du pic DRX à ~ 28.50° sous effet de calcination.....	139
Figure V.17 – (a) Variation de la taille des cristallites et du volume de la maille primitive en fonction de la température de calcination ; (b) représentation de l'approximation de Scott.....	140
Figure V.18 – Images MEB pour les échantillons LPCMZ calcinés à (a) 500 et (b) 900 °C. Les encarts représentent des parties agrandies des images MEB avec une échelle de 100 nm.....	143
Figure V.19 – Spectres Raman de l'échantillon LPCMZ calciné à différentes températures (de 500 °C à 1000 °C, pendant 2 h) ; différentes régions de vibrations sont présentées : (a) réseau cristallin, (b) modes $\mu_2(E)$ et $\mu_4(F_2)$, (c) modes $\mu_1(A_1)$ et $\mu_3(F_2)$	143
Figure V.20 – Données Raman expérimentales (symboles) et ajustées (lignes) de l'échantillon LPCMZ calciné à différentes températures. Les bandes Raman sont ajustées à l'aide de plusieurs fonctions Lorentziennes pour les modes de vibration (a) $\mu_2(E)$, (b) $\mu_1(A_1)$, (c) $\mu_4(F_2)$ et (d) $\mu_3(F_2)$	144
Figure V.21 – (a) Énergies et (b) FWHM pour les pics Raman les plus intenses des modes $\mu_2(E)$ et $\mu_1(A_1)$ en fonction de la température de calcination (°C).....	145
Figure V.22 – (a) Spectres RPE de l'échantillon LPCMZ calciné à différentes températures ; (b) agrandissement des deux premières lignes relatives aux signaux RPE de l'ion Mn ²⁺	146
Figure V.23 – (a) Spectres d'excitation PL du composé LPCMZ (600 et 900°C) monitoré à 546 nm ; (b) spectres d'émission PL du composé LPCMZ calciné à différentes températures ($\lambda_{ex} = 285$ nm) ; (c) déconvolution de l'émission Ce ³⁺ et Mn ²⁺ (900 °C) par la fonction Gaussienne ; (d) dépendance des intensités PL (Ce ³⁺ /Mn ²⁺) en fonction de la température de calcination.....	147
Figure V.24 - Comparaison des intensités PL (Ce ³⁺ /Mn ²⁺) des échantillons hexagonaux : LPCMZ non calciné (séché à 100 °C) et LPCMZ calciné (à 500 et 600 °C).....	148
Figure V.25 - Diagramme de niveaux d'énergie des ions Ce ³⁺ /Mn ²⁺ et le processus de transfert d'énergie dans le luminophore LPCMZ (900 °C).....	149
Figure V.26 - Courbes de décroissance mesurées pour la luminescence Mn ²⁺ dans le composé LPCMZ hexagonal (600 °C) et monoclinique (900 °C).....	151
Figure V.27 – Diagramme CIE pour le luminophore LPCMZ calciné à : (A) 500, (B) 600, (C) 700, (D) 800, (E) 900 et (F) 1000 °C.....	152
Figure V.28 - Coordonnées CIE de l'échantillon LPCMZ brut (séché à 100 °C ; hexagonal) et celles du LPCMZ calciné à 900 °C (monoclinique).....	153

Liste des tableaux

Tableau I.1 - Quelques dates importantes dans l'histoire du PV.....	4
Tableau I.2 - Rendements des différents types des modules PV.....	7
Tableau I.3 - Données récapitulatives des différents matériaux luminophores, leurs méthodes de synthèse, leurs émissions et applications.....	17
Tableau I.4 - Rayons ioniques R_i des éléments Ln et de Y, trivalents, en coordinance 8 et 9.....	19
Tableau I.5 - Paramètres cristallographiques des structures rhabdophane et monazite.....	20
Tableau I.6 - Température de fusion des orthophosphates de terres rares à structure monazite.....	21
Tableau I.7 - Les éléments lanthanides et leurs numéros atomiques Z	22
Tableau I.8 - Valeurs de L et notations spectroscopiques correspondantes.....	23
Tableau I.9 - Configuration électronique des ions de terres rares et leurs rayons ioniques.....	24
Tableau I.10 - Quelques compositions de matrices inorganiques pour UC ou DC.....	35
Tableau III.1 - Produits commerciaux utilisés pour la synthèse des poudres LaPO_4	66
Tableau III.2 - Paramètres cristallographiques, taille des cristallites et déformation des échantillons LPO.....	70
Tableau III.3 - Bandes de vibration de l'anion PO_4^{3-} et leurs désignations.....	72
Tableau III.4 - Paramètres UC pour le luminophore obtenu dans cette étude ainsi que pour des matériaux précédemment rapportés.....	85
Tableau IV.1 - Paramètres cristallographiques, taille des cristallites et déformation pour les échantillons LPO non dopé et $x\text{Mn-LPOC}$ ($x = 0, 3, 10\%$).....	95
Tableau IV.2 - Pourcentage atomique (at.%) des éléments présents dans LPO et $x\text{Mn-LPOC}$	97
Tableau IV.3 - Paramètres cristallographiques affinés, taille des cristallites et déformation des échantillons LP non dopé et $\text{LP-1Ce}/x\text{Nd}$ ($x = 0, 2, 4\%$) calcinés à $900\text{ }^\circ\text{C}$	106
Tableau V.1 - Taille des cristallites et paramètres cristallographiques des échantillons LPO, LPOC et $\text{LPOCM}:x\text{Zr}$	122
Tableau V.2 - Bandes Raman liées au mode d'élongation symétrique $\text{P-O } \mu_1(\text{A}_1)$ des luminophores LPO, LPOC et $\text{LPOCM}:x\text{Zr}$	127
Tableau V.3 - Paramètres de simulation RPE du composé LPOCM.....	128
Tableau V.4 - Temps de décroissance des émissions de Mn^{2+} pour différents x dans $\text{LPOCM}:x\text{Zr}$	134
Tableau V.5 - Coordonnées chromatiques (x, y), température de couleur corrélée (CCT, K), couleur dominante et CP (%) des luminophores LPOC, LPOCM et $\text{LPOCM}:x\text{Zr}$	137
Tableau V.6 - Tailles des cristallites, paramètres et volume de mailles des composés LPCMZ calciné à différentes températures ainsi que les paramètres de la littérature.....	141
Tableau V.7 - Distance critique calculée à différentes températures de calcination.....	150
Tableau V.8 - Coordonnées chromatiques (x, y), température de couleur corrélée (CCT, K), couleur dominante et CP (%) des luminophores LPCMZ calcinés à différentes températures.....	155

Abréviations

PV	Photovoltaïque
Si-c	Silicium cristallin
DC	Down-Conversion
DS	Down-Shifting
QC	Quantum-Cutting
UC	Up-Conversion
ET	Energy Transfer
CET	Cooperative Energy Transfer
RC	Relaxation Croisée
NR	Non-Radiative
W-H	Williamson-Hall
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
ATD	Analyse Thermodifférentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
ATR	Réflexion Totale Atténuée
RPE	Résonance Paramagnétique Électronique
UV	Ultraviolet
UV-Vis	UV-Visible
IR	Infraréd
NIR	Near-Infrared
RD	Réflexion Diffuse
PL	Photoluminescence
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage
RIR	Ratio d'Intensité de Référence
ETE	Efficacité de Transfert d'Énergie
QE	Quantum Efficiency

Introduction générale

Depuis l'émergence de matériaux luminescents avec des propriétés particulières, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude des mécanismes physiques conduisant à l'émission de plusieurs photons dans le visible à partir de l'absorption d'un seul photon d'énergie supérieure (down-conversion) ou d'énergie inférieure (up-conversion).

Ces mécanismes, répertoriés dans le domaine de “conversion photonique” un concept de contrôle de la lumière à l'échelle des longueurs d'onde, ont été mis en évidence dans plusieurs nanomatériaux et pour diverses applications. Ils ont permis d'ouvrir de nouveaux horizons pour l'énergie photovoltaïque. En effet, une des clés pour traiter le problème de limitation du rendement des cellules solaires est la modification du spectre large du soleil pour l'adapter à la cellule. De nombreux travaux de ces processus ont été menés et ont concerné, parmi d'autres matériaux, les orthophosphates de formule TRPO_4 (TR = La, Ce, Y...).

L'orthophosphate de Lanthane (LaPO_4) de structure monazite est un matériau optique important qui reste le centre d'attraction pour les producteurs de cristaux et les chercheurs en raison de ses caractéristiques, sa stabilité thermique et mécanique. Ce matériau associé aux terres rares connues pour leurs propriétés optiques remarquables peut constituer une matrice intéressante pour la conversion photonique.

Nous allons donc incorporer dans LaPO_4 les couples d'ions $\text{Ce}^{3+}/\text{TR}^{3+}$ ($\text{TR}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$), $\text{Ce}^{3+}/\text{Me}^{n+}$ ($\text{Me}^{n+} = \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$) et $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ et explorer ses différentes propriétés en l'occurrence leur propriétés de luminescence. Le choix des éléments dopants a été fait en fonction de leurs niveaux électroniques afin de réaliser les processus de down et up-conversion.

Le **premier chapitre** regroupe les généralités sur la technologie photovoltaïque, les orthophosphates de terres rares et la luminescence. Après, nous allons évoquer les propriétés des ions TR^{3+} et leur interaction lorsqu'ils sont insérés dans les cristaux. Ensuite nous exposerons les différents diagrammes d'énergie des ions $\text{Ce}^{3+}/\text{TR}^{3+}/\text{Me}^{n+}$ (down-conversion) et $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (up-conversion) permettant la conversion photonique.

Le **deuxième chapitre** met le point sur les techniques d'élaboration de LaPO_4 de structure monazite, suivie de l'exposition des méthodes de caractérisation structurale, thermique, vibrationnelle, morphologique, optique et luminescente.

Le **troisième chapitre** sera consacré à une étude comparative des propriétés spectroscopiques de nanostructures de LaPO_4 dopés par les couples $\text{Ce}^{3+}/\text{TR}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Me}^{n+}$ et $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Nous détaillerons avant tout l'élaboration par co-précipitation de LaPO_4 activé par les ions de terres rares. Les

mécanismes de down-conversion, up-conversion et transfert d'énergie dans ces matériaux seront proposés. Les résultats obtenus seront communiqués sous forme de spectres, de tableaux et d'explications.

Dans le **quatrième chapitre**, l'étude du phénomène de down-conversion sera présentée dans les matrices co-dopées $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/x\text{Mn}^{2+}$ ($x = 0, 3, 10 \%$) et $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/x\text{Nd}^{3+}$ ($x = 0, 2, 4 \%$). Les mécanismes de transfert d'énergie dans ces composés seront décrits. Nous discuterons également l'influence du taux de dopage avec les ions Mn^{2+} et Nd^{3+} sur les intensités de photoluminescence verte ($\sim 550 \text{ nm}$) et proche-IR (1059 nm), respectivement.

Dans le **cinquième chapitre**, nous nous intéressons plus particulièrement à l'amélioration de luminescence de Mn^{2+} dans les composés $\text{LPOCM}:x\text{Zr}^{4+}$ ($0 \leq x \leq 30 \%$) et LPCMZ ($500 \leq T \leq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), en utilisant deux stratégies différentes : la compensation de charge et le traitement thermique, respectivement. Parallèlement, une étude structurale, morphologique, vibrationnelle et photométrique sera menée sur ces matériaux.

Chapitre I :

Étude bibliographique sur les orthophosphates de terres rares et la conversion photonique

I.1. Introduction

Au cours des dernières années, les matériaux nanostructurés activés par les ions de terres rares ont attiré beaucoup d'intérêt en raison de leur forte capacité de devenir une nouvelle classe de matériaux luminescents pour diverses applications. C'est le cas des produits phosphatés et dérivés des phosphates. Ils figurent comme étant des matrices hôtes utiles pour les ions de terres rares pour constituer des luminophores émettant diverses couleurs. Ces composés remarquablement stables ont conduit les chercheurs à les synthétiser, à étudier leurs propriétés et à les adopter dans les utilisations et domaines de pointe telle que la conversion photonique et son application en énergie photovoltaïque (PV).

En revanche, les matrices phosphates sont connues pour leur grande variété de formulation. Aussi nous allons rappeler dans un premier paragraphe, un préambule sur la cellule PV, les mécanismes de pertes au niveau de la cellule ainsi que les méthodes de récupération de ces pertes. Le mécanisme de la luminescence et les grandes familles de phosphates référencées dans la littérature seront également présentés, plus particulièrement les matrices d'orthophosphates des terres rares de formule générale $TRPO_4$ qui ont retenu notre attention. Les phénomènes de down-conversion (DC), d'up-conversion (UC) et de transfert d'énergie (ET : Energy Transfer) ainsi qu'une description des ions de terres rares choisis comme ions dopants de ces matrices seront présentés.

I.2. Cellule solaire photovoltaïque

I.2.1. Préambule

Comme son nom l'indique, une énergie renouvelable est une énergie utilisant des éléments naturels, renouvelés plus rapidement qu'ils ne sont consommés. Ainsi, le solaire, l'hydraulique, la géothermie, l'éolien sont des énergies renouvelables et respectueuses de l'environnement.

Le rayonnement solaire constitue la ressource énergétique la mieux partagée sur la terre et la plus abondante. En effet, la quantité d'énergie libérée par le soleil (captée par la planète terre) pendant une heure pourrait suffire à couvrir les besoins énergétiques mondiaux pendant un an. Une partie de ce rayonnement peut être exploitée pour produire directement de la chaleur (solaire thermique) ou de l'électricité : c'est l'énergie solaire PV.

L'énergie PV est produite à partir du rayonnement solaire, via un composant électronique : la cellule PV (Figure I.1). Cette dernière est en général composée de Silicium (Si) sous forme de plaque d'épaisseur d'environ un millimètre, pour une surface allant de dizaines de cm² à quelques m².

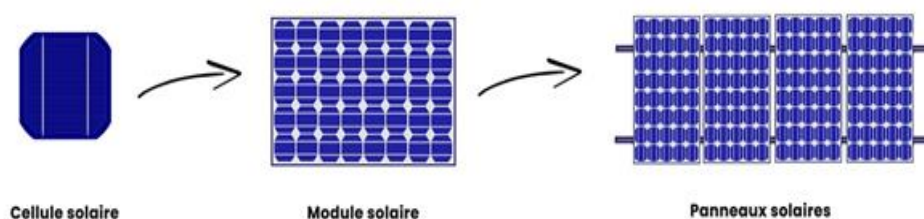


Figure I.1 - Cellule, module et panneaux solaires.

I.2.2. Historique

Les scientifiques des laboratoires Bell ont développé la première cellule PV (ou photopile) aux États-Unis en 1954. Ils ont découvert que la photosensibilité de l'élément Silicium pouvait être améliorée en ajoutant des "impuretés". C'est une méthode appelée le "dopage" qui est utilisée pour tous les matériaux semi-conducteurs. Le Tableau I.1 représente un détail concernant l'histoire du PV.

Tableau I.1 - Quelques dates importantes dans l'histoire du PV [1].

Année	Événement
1839	Le physicien français Edmond Becquerel découvre le mécanisme de l'exploitation de l'ensoleillement pour créer du courant électrique dans un matériau solide (effet PV).
1875	Werner Von Siemens présente devant l'Académie des Sciences de Berlin une recherche scientifique sur l'effet PV dans les semi-conducteurs. Mais jusqu'à la deuxième Guerre Mondiale, le sujet reste encore une curiosité de laboratoire.
1958	Une cellule avec un rendement de 9 % est mise au point. Les premiers satellites alimentés par des cellules solaires sont envoyés dans l'espace.
1973	La 1 ^{ère} maison alimentée par des cellules PVs est construite à l'Université de Delaware.
1983	La 1 ^{ère} voiture alimentée par énergie PV parcourt une distance de 4000 km en Australie.

I.2.3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque

Il est basé sur l'effet photoélectrique. Il s'agit de l'émission d'électron d'un matériau lorsqu'il est exposé aux rayonnements. Ce matériau peut être un métal ou semi-conducteur dont le comportement électrique peut être expliqué schématiquement par la théorie des bandes d'énergie.

Cette dernière est considérée en physique du solide comme une modélisation des niveaux énergétiques que peuvent occuper les électrons dans un solide. Le schéma classique pour un semi-conducteur (ou un isolant) est celui proposé sur la **Figure I.2**.

A l'état fondamental, on peuplera d'électrons ces niveaux d'énergie, en commençant par le plus bas. Les niveaux peuplés par les électrons forment la bande de valence. Les niveaux vides forment la bande de conduction.

Si le matériau est isolant ou semi-conducteur, ces deux bandes seront séparées par une bande interdite, ou band gap (avec une valeur de gap de l'ordre de quelques eV dans le cas d'un semi-conducteur). Dans le cas des métaux, ces deux bandes ne sont pas séparées et chevauchent.

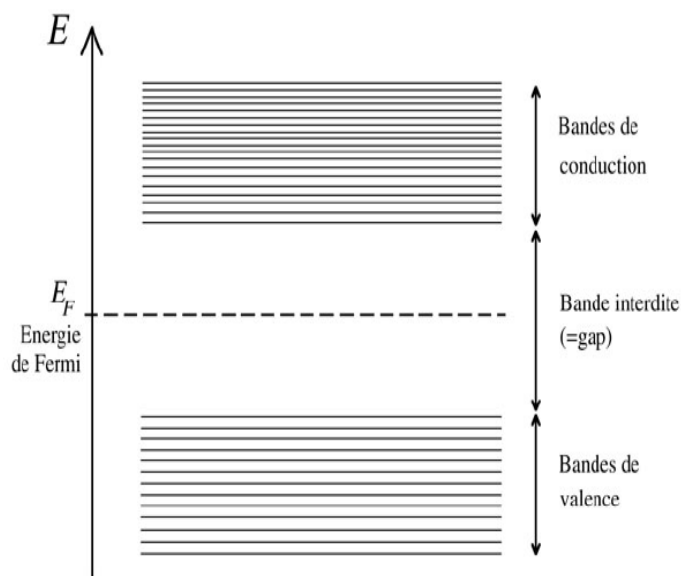


Figure I.2 - Schéma de bandes d'énergie d'un semi-conducteur (ou un isolant).

Lorsqu'on excite un semi-conducteur par des photons, dont l'énergie est au moins égale à celle du gap E_g (Largeur de la bande interdite, cas du Si $E_g = 1.12$ eV), on promeut un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, formant un trou (absence

d'électron) dans la bande de valence (**Figure I.3**). La plupart du temps, cette paire électron-trou aussi nommée exciton, se recombine rapidement [2].

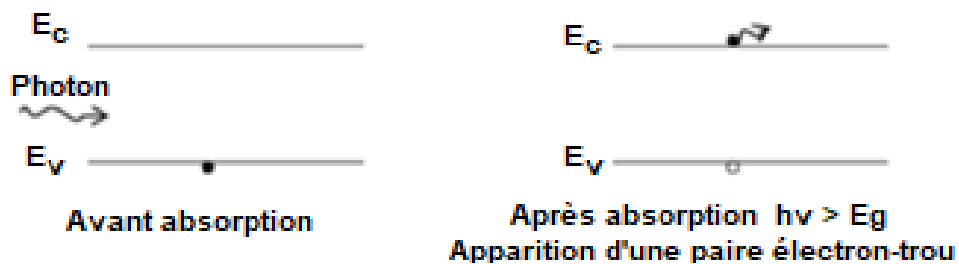


Figure I.3 - Schéma d'absorption et de création d'une paire électron-trou.

I.2.4. Effet photovoltaïque

Il se produit lors du passage des rayonnements lumineux dans une jonction n-p, c'est un matériau (principalement du Si) composé de semi-conducteurs dopés n (négatif) et dopés p (positif). Lors de la formation de cette jonction, un champ interne se développe et ne permet le passage du courant dû aux porteurs minoritaires que dans un sens : les électrons peuvent passer de la région P vers la région N (**Figure I.4**).

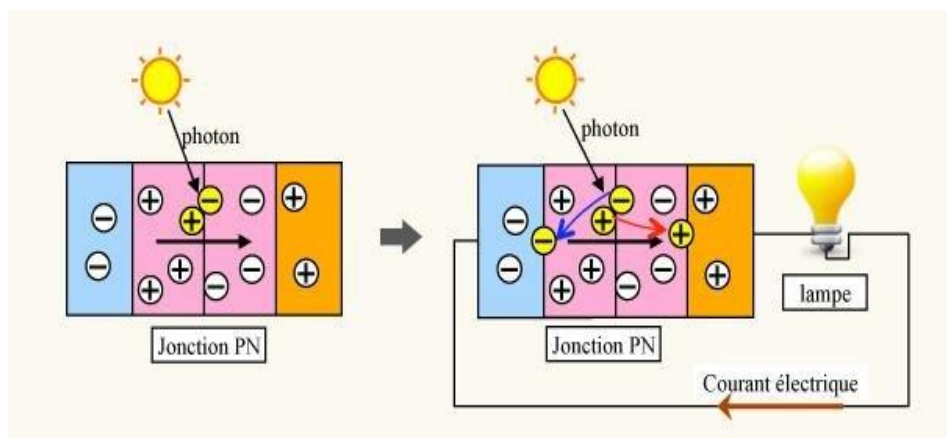


Figure I.4 - Schéma d'une jonction cellule photovoltaïque.

En fonctionnement, l'énergie du photon crée une rupture entre un atome de silicium et un électron, modifiant les charges électriques. Les atomes, chargés positivement, vont alors dans la zone P et les électrons, chargés négativement, dans la zone N. Ces charges sont récoltées par des électrodes ce qui donne naissance à une différence de potentiel électrique entre les bornes de la cellule. Si on relie ces bornes par une résistance de charge (lampe), un courant électrique continu apparaît et on peut le mesurer (**Figure I.5**).

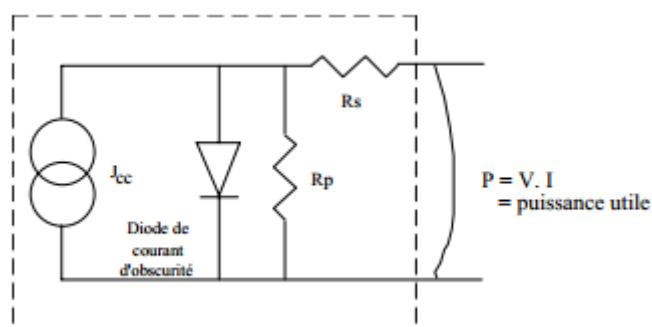


Figure I.5 - Schéma équivalent à une cellule photovoltaïque.

I.2.5. Technologies photovoltaïques

Il existe différentes technologies de cellules PV à base de Silicium qui diffèrent par les matériaux utilisés ou par le procédé de fabrication :

- Les modules PV Si-monocristallins : les panneaux solaires monocristallins possèdent le meilleur rendement au mètre carré (m^2). Ils permettent donc une production optimale dans un espace réduit. Produit de haute qualité et performance, le module PV monocristallin est issu des dernières avancées technologiques.

- Les modules PV Si-amorphes (couche mince) : le silicium amorphe désigne un silicium dans lequel les atomes ne sont pas ordonnés, il est utilisé dans la fabrication de couches minces. Les modules solaires amorphes sont souples et produisent même sous très faible irradiation. Ils ont toutefois un rendement de 50 % inférieur à celui des modules PV cristallins (**Tableau I.2**), ce qui entraîne des surfaces deux fois plus grandes pour un rendement équivalent.

- Les modules PV poly-cristallins : les panneaux solaires poly-cristallins ont un rendement supérieur aux modules PV amorphes. Leur production reste tout de même inférieure aux technologies les plus récentes mais ils bénéficient d'un bon rapport qualité/prix.

Tableau I.2 - Rendements des différents types des modules PV.

Technologie de cellules	Rendement en laboratoire	Rendement production
Silicium monocristallin (a-Si)	25 %	12 à 20 %
Silicium poly-cristallin (a-Si)	20 %	11 à 15 %
Silicium amorphe (a-Si)	13 %	5 à 9 %

I.2.6. Notions de puissance et de rendement

Afin de pouvoir évaluer les performances et ainsi comparer l'efficacité des cellules solaires entre elles, on définit les caractéristiques suivantes :

- La puissance crête d'une installation PV : c'est la puissance maximale délivrée par un module dans les conditions optimales (orientation, inclinaison ou ensoleillement) sous les conditions standards d'ensoleillement 1000 W/m^2 et de température $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Elle s'exprime en Watt crête (W_c). En première approximation, on estime qu'un module de 1 m^2 produit 100 W_c .
- Le rendement d'une cellule ou d'un module PV : c'est le rapport entre l'énergie électrique produite par cette cellule ou module et l'énergie lumineuse reçue sur la surface correspondante (équation I.1) :

$$\eta(\%) = \frac{\text{Puissance produite (kW)}}{\text{Puissance incidente (kW)}} \quad (\text{I.1})$$

Le rendement réel varie donc continuellement en fonction notamment de l'énergie solaire incidente.

I.2.7. Problème du rendement

Comme il a déjà été mentionné, les cellules solaires cristallines à base de Si représentent la technologie dominante dans le marché photovoltaïque, ils ont typiquement une efficacité énergétique d'environ 24%. Lors de l'absorption d'un photon dont l'énergie est de l'ordre du gap (E_g) du matériau semi-conducteur absorbant, une paire électron-trou (e-h) est générée [2]. Les électrons qui sont excités dans la bande de conduction circulent vers le côté de type n, et les trous dans la bande de valence s'écoulent dans la direction opposée, ce qui entraîne finalement un courant électrique [2].

En effet, l'amélioration du rendement des cellules solaires est aujourd'hui un enjeu écologique important ; ce rendement est fortement limité par plusieurs facteurs. D'une part, une fraction du spectre solaire ($\sim 18 \%$) n'est pas exploitable par les cellules PVs puisque les photons correspondants sont trop peu énergétiques [3]. D'autre part, environ 42 % du spectre solaire est constitué de photons ultraviolets très énergétiques dont une grande partie de l'énergie est convertie et perdue en chaleur [4].

I.2.7.1. Mécanismes de perte dans les cellules solaires

Les mécanismes de perte par thermalisation des électrons et la transmission de photons avec des énergies inférieures à la bande interdite du matériau semi-conducteur représentent les facteurs majeurs qui limitent le rendement d'une cellule solaire [4]. Par conséquent, une grande partie des photons du spectre solaire (~ 60 %) ne seront pas absorbés par ladite cellule, ce problème est connu généralement sous le nom de la désadaptation spectrale.

La **Figure I.6** représente le diagramme schématique montrant les mécanismes de perte qui limitent l'efficacité de la cellule solaire. L'efficacité théorique maximale d'une cellule solaire à base du Si ($E_g = 1.1$ eV) a été calculée à 30 % par Shockley et Queisser [5]. La grande partie de perte d'énergie est liée aux processus **(1)** et **(2)**. Le modèle de bilan détaillé utilisé par Shockley et Queisser suppose que toutes les pertes de recombinaison sont radiatives et inclut les pertes **(4)** et **(5)**.

(1) - Perte due à la relaxation des porteurs de charge "chauds" créés lors de l'absorption d'un photon de haute énergie (dissipation par thermalisation).

(2) - Perte due à la transmission de photons avec des énergies inférieures à la bande interdite du matériau semi-conducteur (Si), donc les photons ne sont pas convertis en électricité.

(3) - Perte due aux recombinaisons des paires e-h, ce processus peut être minimisé en maintenant de hautes durées de vie des porteurs minoritaires dans le matériau semi-conducteur.

(4) et **(5)** - Pertes dues aux chutes de tension aux bornes des contacts et la jonction p-n.

L'énergie excédentaire des photons de haute énergie est rapidement dissipée sous forme de chaleur par la thermalisation de l'électron et le trou aux bords de la bande de conduction et de la bande de valence. Ces pertes de thermalisation **(1)** sont surtout importantes dans les cellules solaires basées sur des semi-conducteurs avec un gap qui est petit. Les pertes de transmission **(2)** contribuent en particulier aux pertes dans les cellules solaires avec une bande interdite plus large, simplement parce qu'une grande partie du spectre solaire ne peut pas être absorbée [6].

Pour augmenter l'efficacité théorique au-delà de la limite de Shockley-Queisser, une adéquation entre le spectre solaire et la cellule solaire est nécessaire.

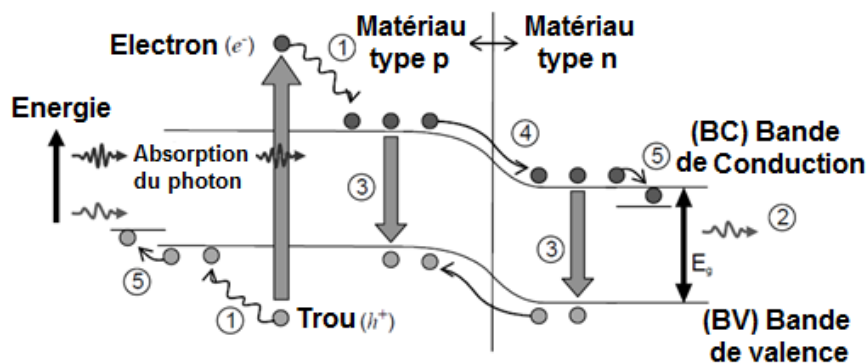


Figure I.6 - Processus de perte dans une cellule photovoltaïque.

I.2.7.2. Méthodes de récupération des pertes

Il y a deux façons pour réduire les pertes causées par la désadaptation spectrale : adapter la cellule solaire pour mieux utiliser le spectre solaire ou adapter le spectre solaire pour mieux correspondre à l'absorption des cellules solaires.

La première approche a été appliquée avec succès dans des cellules solaires multi-jonctions, pour lesquelles des efficacités supérieures à 40 % ont été déduites sous la lumière solaire concentrée. Ceci est réalisé en empilant plusieurs cellules solaires fabriquées avec différents matériaux semi-conducteurs ayant des bandes interdites différentes. Chacune des cellules absorbe alors une fraction différente du spectre solaire. Avec un nombre infini de jonctions, l'efficacité maximale théorique devient 68 %. Les cellules solaires tandem sont coûteuses et ne deviennent compétitives que pour les applications de cellules solaires concentrées terrestres [7].

La deuxième approche pour augmenter l'efficacité théorique au-delà de la limite de Shockley-Queisser consiste à adapter le spectre solaire large au spectre de la cellule PV. Cette solution fait appel à la conversion des longueurs d'onde à travers les processus de Down/Up-conversion [4,8]. En combinant la cellule solaire avec une couche DC ou UC, les pertes d'énergie dues à la disparité spectrale seront donc minimisées. Strümpel *et al* [9] ont fait une revue détaillée et comparative de ces deux méthodes.

Dans le cas du mécanisme d'UC, deux photons de basse énergie sont additionnés pour donner un photon de l'ordre de la bande interdite, qui seront absorbés par la suite. Le DC est le mécanisme inverse à travers lequel un photon de plus haute énergie est divisé en deux photons de l'ordre de la bande interdite. Ce processus permet de réduire les pertes d'énergie

dues à la thermalisation de porteurs de charge chauds après l'absorption d'un photon de haute énergie. Ces deux mécanismes (DC/UC) seront schématisés en détail dans la section I.6.

Dans ce cadre, des calculs menés par Trupke *et al.* [10] ont montré que l'utilisation de telles couches de conversion pourrait porter le rendement des cellules jusqu'à une valeur de plus de 39 %. Des couches de conversion photonique peuvent être réalisées grâce au couplage des ions de terres rares comme l'ont fait plusieurs auteurs. Wegh *et al.* [11] ont obtenu par exemple l'émission de deux photons visibles (entre 500 et 700 nm) issus de deux ions Eu^{3+} après excitation de l'ion Gd^{3+} avec un photon UV à 202 nm.

La **Figure I.7** présente le schéma de couplage simple entre les niveaux d'énergie de deux terres rares imaginaires I et II. Ce modèle rend compte de la conversion d'un photon de haute énergie absorbé par la terre rare I en deux photons visibles émis par la terre rare II après deux transferts d'énergie successifs de I vers II. Les ions Gd^{3+} et Eu^{3+} (ou Eu^{3+} et Nd^{3+}) sont respectivement assimilés aux terres rares I et II.

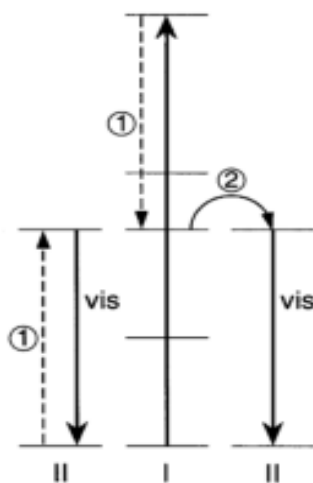


Figure I.7 - Schéma de couplage entre les niveaux d'énergie de deux types de terres rares imaginaires I et II permettant la conversion d'un photon UV en deux photons visibles, d'après Wegh et al [11].

La **Figure I.8** montre le spectre solaire terrestre standard (coefficient de masse d'air AM est 1.5G) et la fraction de l'énergie actuellement utilisée par les cellules solaires c-Si à simple jonction. La partie non utilisée du spectre est disponible pour les mécanismes UC et DC. Dans ce spectre, $\sim 42\%$ (149 W/m^2) de l'intensité solaire est accessible par le DC, et $\sim 18\%$ (164 W/m^2) de l'intensité par l'UC [4].

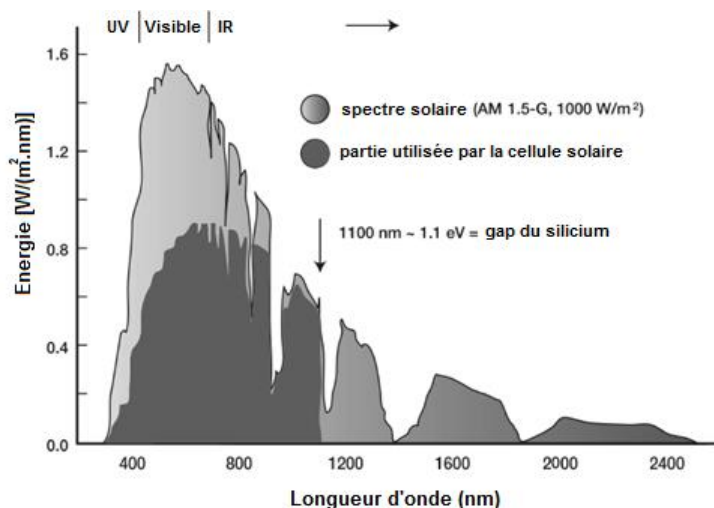


Figure I.8 - Partie du spectre solaire absorbée par la cellule à base de silicium.

I.3. Luminescence

Les matériaux luminescents sont des matériaux qui, une fois qu'ils ont absorbé de l'énergie, ont la capacité de revenir à l'état fondamental en libérant une partie de l'énergie sous forme de rayonnement électromagnétique. Il y a plusieurs types de luminescence, ceci dépend de la source d'excitation. Plus particulièrement, nous nous concentrerons sur la photoluminescence (PL), dans laquelle l'excitation du milieu se fait par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique qui va émettre en retour des photons avec des énergies inférieures.

Lorsqu'une entité est excitée à travers l'absorption de lumière, elle a différents chemins de désexcitation (radiative ou non radiative) pour revenir à l'état fondamental (qui est le plus peuplé à basse température). Si la désexcitation est suivie d'une émission de lumière (photons), on parle de transition radiative. Dans certains cas, la désexcitation se produit sans émission de photons et l'énergie est dissipée sous forme de chaleur due aux vibrations du réseau cristallin (phonons), on parle de transition non radiative.

Selon le temps pendant lequel le matériau luminescent maintient son état excité après l'excitation, le phénomène PL peut être divisé en deux catégories : fluorescence et phosphorescence. La fluorescence est une émission radiative spontanée depuis les niveaux électroniques excités avec conservation de la multiplicité de spin. La durée de vie correspondante est d'environ 10^{-8} s. Alors que la phosphorescence est un mécanisme plus complexe avec des durées de vie allant jusqu'à 1 s, voire plusieurs heures [12].

I.3.1. Luminescence dans les matériaux inorganiques

En général, les matériaux luminescents sont soit des isolants ou semi-conducteurs. Le processus de luminescence dans ces solides peut être décrit dans le cadre de la théorie des bandes mentionnée ci-dessous (Figure I.9). Il se produit en trois étapes :

- Le passage d'un électron de la BV à la BC suite à l'absorption d'un photon suivi d'une thermalisation ;
- Piégeage de l'électron par un centre dû à une impureté ;
- Emission de lumière par le centre activateur.

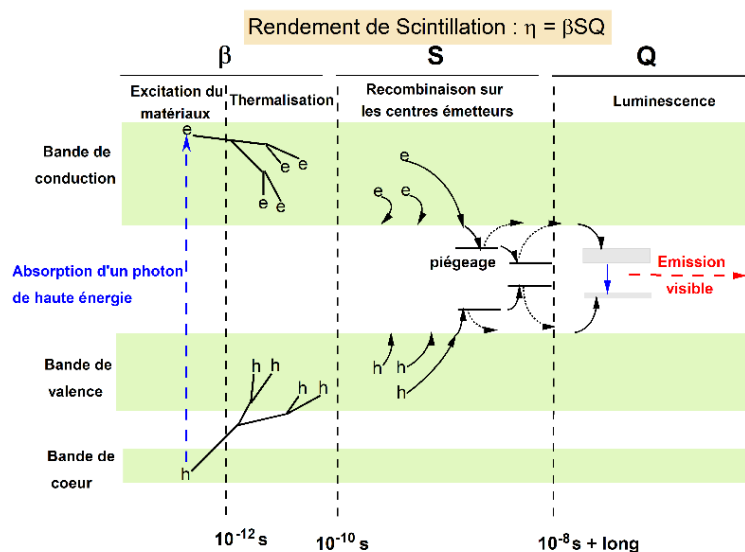


Figure I.9 – Étapes de processus de luminescence.

La luminescence peut être intrinsèque ou extrinsèque. La luminescence intrinsèque est généralement causée par l'émission radiative d'excitons célibataires, tandis que la luminescence extrinsèque est basée sur des défauts ponctuels (dopants, impuretés ou lacunes) ou étendus (dislocation) dans le cristal. Les impuretés ou les dopants occupent dans la matrice hôte des positions interstitielles ou de substitutions, et lorsqu'elles sont actives en luminescence (pour émettre de la lumière), elles sont appelées centres luminescents. La présence de défauts dans le cristal va introduire des niveaux électroniques localisés autorisés dans la bande interdite. L'emplacement de ces niveaux dépend de la matrice hôte choisie (LaPO_4 pour notre étude) et de la nature du défaut (Figure I.10).

Il peut y avoir plusieurs niveaux de ceux-ci :

- Des niveaux de recombinaisons (h^+/e^-) pouvant être des centres luminescents.
- Des niveaux métastables : pièges à électrons e^- (P_{e^-}) ou à trous h^+ (P_{h^+}).

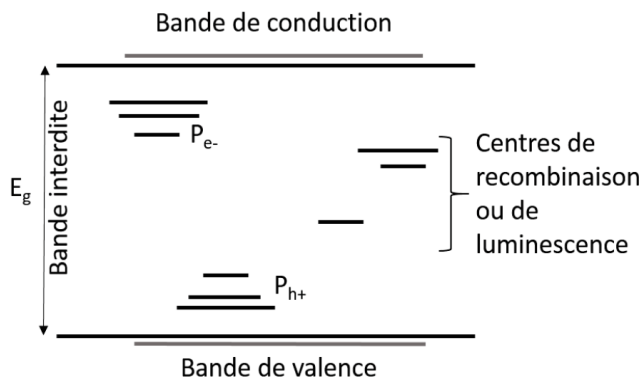


Figure I.10 - Niveau d'énergie dans un isolant avec les centres de recombinaison et les états métastables.

La matrice dans laquelle les défauts/impuretés sont dispersés a de multiples rôles : elle permet aux centres luminescents d'être fixes, mécaniquement isolés et statistiquement dispersés. Elle peut aussi jouer la fonction d'antenne en absorbant l'énergie d'excitation puis en la transférant vers les centres luminescents (**Figure I.10**). Également, dans le processus de la désexcitation, des interactions entre le système électronique des centres luminescents et les vibrations de la matrice hôte produisent des modifications transitoires de l'énergie de l'électron lors de son retour vers l'état fondamental [13].

I.3.2. Luminescence dans les matériaux organiques

La luminescence dans les matériaux organiques est basée sur le modèle électronique des niveaux énergétiques de molécules montré sur le diagramme de Jablonski (**Figure I.11**).

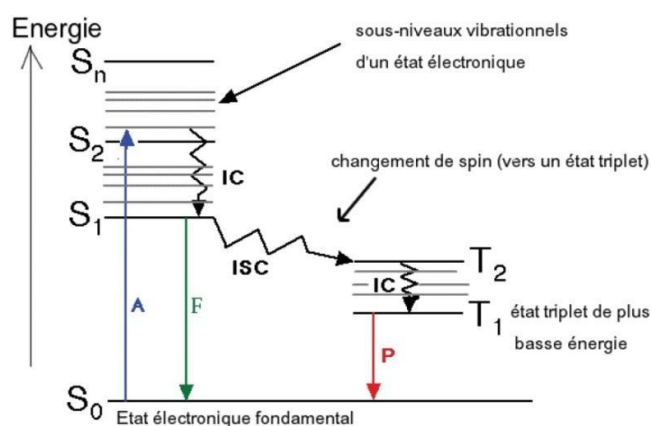


Figure I.11 - Diagramme de Jablonski.

Lorsqu'une substance absorbe l'énergie d'un photon, un électron de valence est excité de l'état fondamental (S_0) à un état de plus haute énergie (S_1 , S_2 ou S_n), sachant que l'état de spin reste inchangé (état singulet). Cette transition est très rapide (d'environ 10^{-15} s).

Lorsqu'un électron est dans un état excité, d'abord, il y aura perte d'énergie cinétique par relaxation vibrationnelle (v_r) entre les niveaux d'énergie vibrationnels de l'état excité de la molécule. Cette relaxation vibratoire est un processus non-radiatif, dans lequel l'électron reviendra immédiatement vers le niveau énergétique vibrationnel (S_1) de l'entité chimique sans émission de radiation.

Dans l'état excité de haute énergie, l'entité excitée peut fournir de l'énergie à travers divers mécanismes de relaxation. Premièrement, le retour vers l'état fondamental peut se faire à travers l'émission d'un photon (fluorescence). Deuxièmement, l'énergie peut être transférée à un autre niveau électronique singulet (IC, **Figure I.11**) par conversion interne. La possibilité de ce processus dépend de la durée de vie de l'électron excité dans ce nouvel état. D'un point de vue électronique, on peut remarquer que la fluorescence est un mécanisme plutôt lent de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-7} s, et se produit lorsque l'état de spin de l'électron est conservé. En raison de la perte causée par la relaxation vibrationnelle, l'énergie de fluorescence est toujours inférieure à l'énergie d'absorption. La différence d'énergie entre l'absorption et l'émission est connue comme le déplacement de Stokes.

Il peut aussi y avoir une perte d'énergie entre différents états électroniques excités. C'est ce qu'on appelle le processus de conversion intersystème (ISC, **Figure I.11**). Dans ce cas, le spin électronique passe d'un état singulet à un état triplet (par exemple, de S_1 à T_1 , **Figure I.11**). Dans l'état triplet, avant de revenir à l'état fondamental, les états excités des molécules organiques ont une durée de vie plus élevée, environ 10^{-6} à 10 s ou plus [14]. On observe alors une émission de faible signal, qui peut durer plusieurs minutes après l'excitation. En général, la transition de l'état singulet est une transition permise ($\Delta S = 0$), elle peut donc être mesurée même à température ambiante. Par contre, la luminescence est généralement difficile à observer à température ambiante car la transition a un caractère de spin interdit en raison des règles de sélections électroniques ($\Delta S = 1$). Cependant, le couplage spin-orbite ou le couplage vibrationnel peuvent être utilisés pour autoriser ces transitions interdites [15].

I.3.3. Matériaux phosphatés fonctionnels

Les applications des phosphates sont nombreuses en raison de leurs propriétés physico-chimiques. Ils sont utilisés en industrie agroalimentaire et pharmaceutique, en optique (luminophores, lasers...), en catalyse, en biomédecine, gestion des produits radioactifs et une grande récente émergence en stockage d'énergie (matériaux pour électrodes de batterie). A

l'exemple des orthophosphates des terres rares (TRPO₄). Leur utilisation en tant que matériaux luminophores ouvre des perspectives grâce à leurs propriétés physiques telles que leur bande interdite large, leur nature isolante et stable. De plus, leur dopage avec des ions de terres rares trivalents ou lanthanides leur décernent des propriétés de luminescence considérables grâce à leur configuration 4f interne caractérisée par des raies fines à partir des transitions $f \rightarrow f$ [16].

En général, les nanoparticules inorganiques dopées avec ces ions ont une luminescence supérieure et des bandes d'émission étroites qui conviennent pour un matériau laser, scintillant et luminescent [17]. Également, les phosphates dopés avec des ions de terres rares sont capables de transformer les rayonnements ultraviolets (UV) en rayonnements visibles (Vis) ou proche-infra-rouge (NIR) pour des applications de cellules solaires [18], ainsi que de convertir des rayons X ou γ de haute énergie en rayonnements visibles par scintillation, et cela pour des applications de détecteurs de rayonnement de haute énergie [19]. Toutes ces propriétés ont été observées dans les nanomatériaux dopés avec les terres rares. Plus important encore, la faible toxicité et la biocompatibilité rendent leurs propriétés optiques souhaitables pour des applications biologiques et thérapeutiques, comme la détection et l'imagerie des tumeurs [20]. Récemment, Espinoza *et al.* [21] ont montré que LuPO₄ co-dopés par Pr-Nd à l'échelle nanométrique permet de réduire les doses de rayons X en radiothérapie

De nos jours, de nombreuses recherches se sont concentrées sur la combinaison de différents nano-phosphores en une matrice appropriée pour couvrir toutes les couleurs rouge-bleu-vert. Busissetes *et al.* [22] ont étudié une combinaison d'oxydes, comme YVO₄: Eu, LaPO₄·0.7H₂O: Ce³⁺ et LaPO₄·0.7H₂O: Ce³⁺/Tb³⁺, pour atteindre les couleurs rouge, bleu et vert sous excitation UV. En revanche, l'émission rouge, verte et blanc jaunâtre due aux transitions f-f dans les échantillons de K₂SrP₂O₇ co-dopés avec Sm, Tb, Eu, Dy rend ces composés comme des matériaux luminescents prometteurs [19].

La phosphorescence avec un rendement quantique élevé dans la région verte à partir de nanofils CePO₄:Tb/LaPO₄ de type "core/shell" ouvre une classe prometteuse de matériaux pour les applications médicales [23]. Les nanomatériaux de Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺/Nd³⁺ [24] et LuBO₃:Ce³⁺/Yb³⁺ [25] ont été reportés pour application en cellule solaire, où l'émission infrarouge (IR) favorisée par cette cellule peut être produite par le biais de la conversion photonique (UP/DC).

Le **Tableau I.3** résume quelques luminophores déjà reportés, les dopants de terres rares utilisées, la marge d'émission ainsi que leurs applications.

Tableau I.3 - Données récapitulatives des différents matériaux luminophores, leurs méthodes de synthèse, leurs émissions et applications.

Matériau	Méthode	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	Application	Réf.
$Sr_5(PO_4)_3Cl: Eu^{3+}$	Hydrothermal	350	445	Éclairage	[26]
$GdPO_4: Ce^{3+}/Tb^{3+}$	Self-sacrificing	288	488, 543, 587, 596	Bio-imagerie	[27]
$LuBO_3: Ce^{3+}/Yb^{3+}$	Hydrothermal	369	398, 421, 971	Cellule solaire	[25]
$Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}/Nd^{3+}$	État solide	460	531, 1064	Cellule solaire	[24]
$Ca_5(PO_4)_3F: Ce^{3+}/Mn^{2+}$	Hydrothermal	291	365, 561	Éclairage, cellule solaire	[28]
Phosphate : Tb^{3+}/Yb^{3+}	Melt-quenching	586	545, 585, 622, 976	Cellule solaire	[29]
$(Mg, Zn)Al_{11}O_{19}: Eu^{3+}$	Squeeze printing	254	517	Cellule solaire	[30]
$NaCaBO_3:$ $Ce^{3+}/Tb^{3+}/Mn^{2+}$	État solide	347	488, 544, 586, 623, 600	Lampe, éclairage	[31]
$GdPO_4: Yb^{3+}/Tb^{3+}$	État solide	272	490, 545, 581, 619	Cellule solaire	[32]

I.4. Les orthophosphates de terres rares (TRPO₄)

I.4.1. Aspects géologiques des orthophosphates de terres rares

Dans la nature, il existe plus de 300 phosphates minéraux classés en de nombreux groupes en fonction de l'élément cationique les constituant [33]. Les phosphates de terres rares sont les principaux minéraux contenant des terres rares dans l'environnement naturel, ils représentent un petit groupe d'une quinzaine de minéraux. Les plus connus sont la monazite et le xénotime.

Le minéral monazite est un orthophosphate de terres cériques contenant des terres yttriques en faible proportion et des quantités variables de thorium : $(Ce, La, Nd, Y, Th)PO_4$. Son nom vient du grec "*monazeis*" qui signifie "être seul" par allusion aux cristaux isolés de monazite dans les roches pegmatites. Les cristaux sont généralement translucides, d'aspect brillant résineux avec des couleurs allant du jaune clair au brun [34] (**Figure I.12a**).

Le xénotime est un phosphate naturel de terres yttriques de formule générale $(Y, Ln)PO_4$. Son nom vient du grec "*xenos*" qui veut dire "étranger ou hôte" et "*time*" qui signifie "hommage", allusion à l'espoir d'y trouver un nouvel élément. De couleurs diverses, ses

cristaux peuvent être transparents à opaques avec un éclat vitreux à résineux [35] (Figure I.12b).

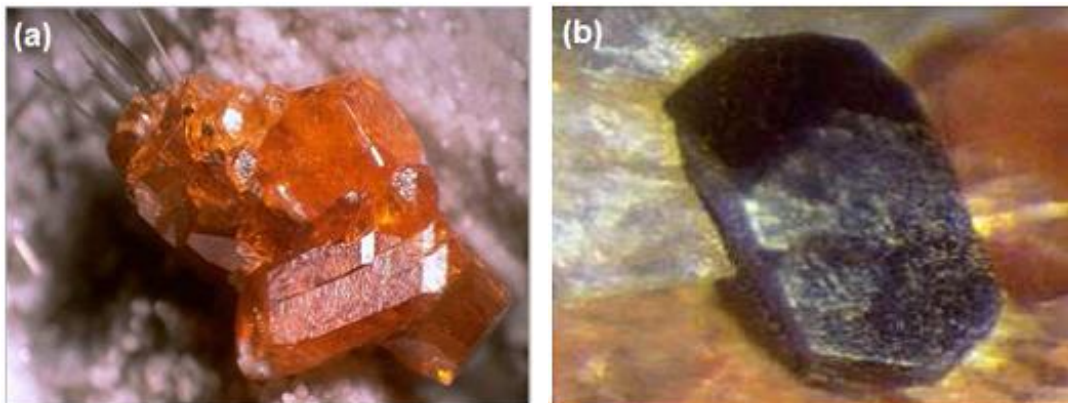


Figure I.12 - (a) Minéral monazite ; (b) minéral xénotime.

Disséminés en petites quantités dans la plupart des roches éruptives, les phosphates de terres rares se localisent préférentiellement dans les pegmatites des granites, syénites, diorites et dans les formations métamorphiques dérivées de ces roches, en particulier les gneiss. Ces minéraux se retrouvent aussi dans les sables alluvionnaires des rivières ou des plages côtières provenant de la destruction des roches granitiques sous l'effet de l'érosion [36]. Ces dépôts de sables, riches en monazite (ou en xénotime), constituent les gisements de terres rares les plus classiques et d'une grande importance industrielle. La Figure I.13 montre la distribution des Lanthanides, avec la prédominance des terres cériques qui constituent majoritairement la monazite et celle des terres yttriques pour le xénotime.

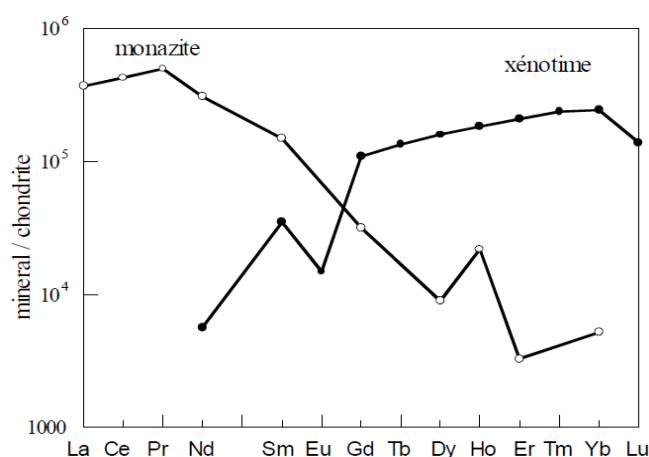


Figure I.13 - Abondance des TRs dans la monazite et le xénotime, ramenée à l'abondance dans l'univers [37].

I.4.2. Aspects structuraux des orthophosphates de terres rares

La monazite et le xénotime sont structurellement différents. Les composés $TRPO_4$ vont donc être divisés en deux groupes sur la base de leur structure cristalline :

- Groupe I : les orthophosphates formés à partir des éléments de la première moitié de la série des lanthanides (TR = La à Gd) ont une structure analogue à la minérale monazite.
- Groupe II : les orthophosphates de la deuxième moitié de la série (TR = Tb à Lu) vont cristalliser dans une structure analogue à celle du xénotime.

On remarque que cette division structurale dans la série des lanthanides est la conséquence de la contraction lanthanidique. Le rayon ionique des cations lanthanides dans la plupart des composés cristallins diminue avec l'augmentation de leur masse atomique. En effet, les orthophosphates de terres rares anhydres ont la structure monazite quand le rayon ionique du lanthanide est plus grand que celui du gadolinium et de structure xénotime quand ce rayon est plus petit que celui du gadolinium [38]. On note que la valeur du rayon ionique du lanthanide va dépendre de sa coordinence. Le **Tableau I.4** présente les valeurs des rayons ioniques en coordinence 8 et 9.

Tableau I.4 - Rayons ioniques R_i des éléments Ln et de Y, trivalents, en coordinance 8 et 9 [38].

R_i (Å)	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
Coordinence 8	1.16	1.14	1.13	1.11	1.09	1.08	1.07	1.05
Coordinence 9	1.22	1.20	1.18	1.16	1.14	1.13	1.12	1.11
R_i (Å)	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Coordinence 8	1.04	1.03	1.02	1.02	1.00	0.99	0.99	0.98
Coordinence 9	1.10	1.08	1.08	1.07	1.06	1.05	1.04	1.03

De nombreux auteurs ont publié des travaux sur les propriétés cristallographiques des orthophosphates de terres rares. D'un point de vue cristallographique, les orthophosphates de terres rares cériques sont classés en deux groupes [39] :

- (1). Les phosphates de TRs cériques hydratés, appelés rhabdophane, de formule chimique générale $TRPO_4 \cdot nH_2O$ (TR = de La à Gd), de structure cristallographique hexagonale et de groupe d'espace $P6_222$.
- (2). Les phosphates de TRs cériques anhydres, appelés monazite, de formule chimique générale $TRPO_4$ (TR = de La à Gd), de structure cristallographique monoclinique et de groupe d'espace $P2_1/n$ (**Figure I.14**).

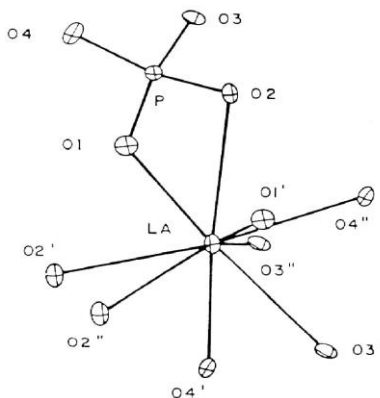


Figure I.14 - Environnement de l'atome de "La" en coordinence 9 dans LaPO₄ monoclinique [40].

Le **Tableau I.5** regroupe les paramètres cristallographiques des orthophosphates de terres cériques, dans le cas où la terre rare est le Lanthane ou le Cérium.

Tableau I.5 - Paramètres cristallographiques des structures rhabdophane et monazite.

Formule	LaPO ₄ ·nH ₂ O	LaPO ₄	CePO ₄ ·nH ₂ O	CePO ₄
Système	Hexagonal	Monoclinique	Hexagonal	Monoclinique
Groupe d'espace	P6 ₂ 22	P2 ₁ /n	P6 ₂ 22	P2 ₁ /n
<i>a</i> (Å)	7.100	6.825	6.960	6.777
<i>b</i> (Å)	7.100	7.057	6.960	6.993
<i>c</i> (Å)	6.494	6.482	6.372	6.445
β (°)	90	103.21	90	103.54
<i>M</i> (g/mol)	242.86	233.88	253.11	235.09
<i>V</i> (Å ³)	283.50	303.9	267.32	296.97
Densité (g/cm ³)	4.268	5.12	4.717	5.26
Référence	[41]	[40]	[42]	[43]

La phase rhabdophane se transforme facilement à l'air en monazite par augmentation de la température. Une représentation 3D de la structure monazite est présentée sur la **Figure I.15**.

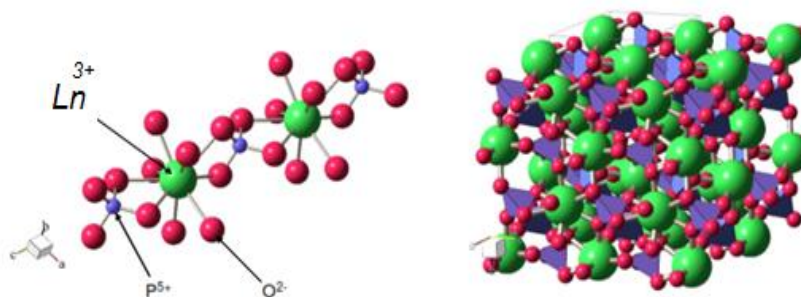


Figure I.15 - Représentation 3D de la structure monazite.

I.4.3. Comportement thermique des orthophosphates de terres rares

- Cas de la forme anhydre monazite

La monazite LaPO_4 est le composé le plus stable thermiquement du système binaire $\text{TR}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, comme le montre la **Figure I.16** où TR est le lanthane. En effet, une décomposition vers 1235 °C conduit à former LaPO_4 et une phase liquide riche en P_2O_5 . Aussi, la **Figure I.16** montre que la température de décomposition est beaucoup plus basse vers 1050 °C . Les orthophosphates de terres rares cériques ont un point de fusion très élevé (**Tableau I.6**) leur conférant un caractère réfractaire, au même titre que l'alumine, dont le point de fusion se situe à 2050 °C .

Tableau I.6 - Température de fusion des orthophosphates de terres rares à structure monazite [44].

TRPO ₄	LaPO ₄	CePO ₄	PrPO ₄	NdPO ₄	SmPO ₄	EuPO ₄	GdPO ₄
Température de fusion (°C) ±20	2072	2045	1938	1976	1916	-	-

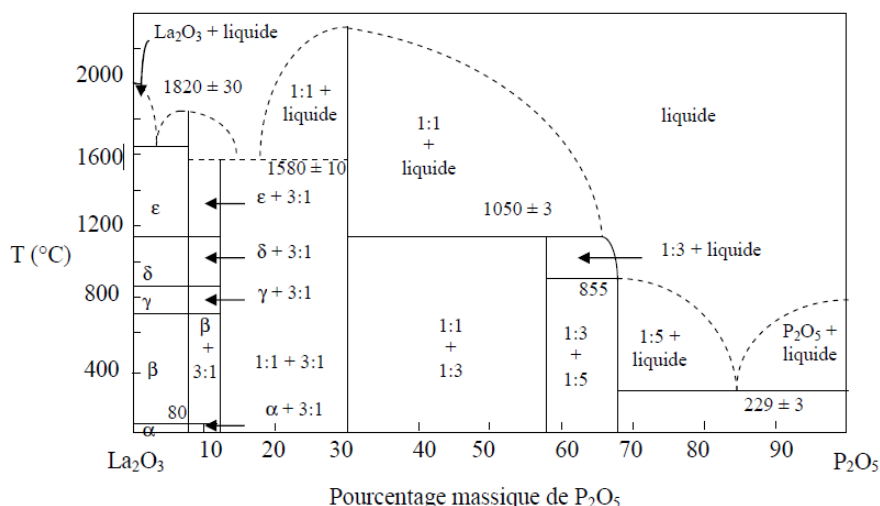


Figure I.16 - Diagramme d'équilibre thermodynamique du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ réalisé sous conditions atmosphériques normales [44].

- Cas de la forme hydratée rhabdophane

Les orthophosphates de terres rares hydratées ne s'obtiennent que par voies aqueuses ou par réaction à l'état solide sous atmosphère humide. Le composé hydraté de forme rhabdophane obtenu par précipitation en milieu aqueux est le suivant : $\text{TRPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (TR = La à Dy). Sous l'action de la chaleur, ce composé va se déshydrater pour former des

orthophosphates anhydres de type monazite. Cependant, son comportement vis-à-vis du traitement thermique va être différent selon la structure.

D'après Hikichi [44], l'eau de constitution de la rhabdophane est de l'eau zéolitique. Ce composé va se déshydrater vers 250 °C pour former le phosphate anhydre, mais la structure hexagonale est maintenue, la transformation en monazite de structure monoclinique n'a lieu qu'à partir de 500 °C. Aussi, la forme hexagonale déshydratée est facilement réhydratée lorsqu'elle reste à l'air ambiant.

I.5. Ions de terres rares

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides (**Tableau I.7**) qui comprend les éléments allant, dans la classification périodique : du Lanthane (La) au Gadolinium (Gd) pour les terres rares légères, et du Terbium (Tb) au Lutétium (Lu) pour les terres rares lourdes auxquelles sont ajoutés, l'Yttrium (Y) et le Scandium (Sc), puisqu'ils présentent des propriétés chimiques voisines.

En plus des éléments lanthanides (couche 4f incomplète), le terme "terres rares" englobe aussi bien les actinides (couche 5f incomplète) qui sont moins étudiés en luminescence à cause de leur caractère radioactif, c'est pourquoi si on parle de la luminescence des terres rares on fait référence aux lanthanides.

Tableau I.7 - Les éléments lanthanides et leurs numéros atomiques Z.

Z	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Élément	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

I.5.1. Configuration électronique des ions de terres rares (spectroscopie atomique)

En général, dans un atome libre l'état d'un électron est caractérisé par 4 nombres quantiques :

- n : nombre quantique principal ;
- ℓ : nombre quantique secondaire $0 \leq \ell \leq n - 1$;
- m : nombre quantique magnétique $-\ell \leq m \leq +\ell$;
- s : nombre quantique de spin $s = \pm 1/2$;

Cependant, un atome à N électrons dans une configuration donnée est caractérisé par un terme spectral noté : ^{2S+1}X . Ce terme spectroscopique est déterminé par un couple (L, S) donne par les **équations I.2** et **I.3** suivantes :

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \quad (I.2)$$

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i$$

(I.3)

Avec : S est le moment de spin et L représente le moment angulaire orbital.

Tableau I.8 - Valeurs de L et notations spectroscopiques correspondantes.

L	0	1	2	3	4	5	6
X	S	P	D	F	G	H	I

Chaque niveau énergétique ^{2S+1}X est $(2S + 1)(2L + 1)$ fois dégénéré. Cette dégénérescence peut être levée sous l'effet du couplage spin-orbite ; la séparation de ce terme en ses différentes composantes $^{2S+1}X_J$ représente sa structure fine.

Le moment angulaire total \vec{J} est la résultante du moment angulaire orbital \vec{L} et du moment de spin \vec{S} est tel que : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ avec $|L - S| \leq J \leq |L + S|$.

Pour la détermination de l'état de stabilité de l'atome ou de l'ion, des règles fondamentales sont disponibles appelées les règles de Hund :

- Si la couche est moins que moitié remplie c'est le terme $J = |L - S|$ qui est le plus stable ;
- Si la couche est plus que moitié remplie c'est le terme $J = |L + S|$ qui est le plus stable ;
- Si la couche est exactement à moitié remplie le terme $J = S$ est le plus stable ;

A partir du Xénon, gaz qui précède les lanthanides, la configuration électronique élémentaire des lanthanides métalliques s'écrit : $[\text{Xe}]6s^2 4f^n 5d^m$ où $m = 0$ ou 1 et $0 \leq n \leq 14$.

Dans le cas des ions Ln^{3+} , la configuration électronique s'écrit : $[\text{Xe}]6s^2 4f^n$.

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

- Couche 4f vide (La-4f⁰) ou presque (Ce-4f¹) ;
- Couche demi-pleine (Gd-4f⁷) ;
- Couche pleine (Lu-4f¹⁴) ;

La structure électronique des éléments de terres rares correspond à $[\text{Xe}]6s^2 4f^n$ (où $0 < n < 14$), et est obtenue en remplissant les couches internes 4f. À mesure que le nombre d'électrons augmente, le rayon atomique des lanthanides diminue. Ce comportement est appelé contraction des lanthanides, et cela est dû au fait que l'orbitale 4f est plus profonde que les orbitales 5s et 5p, donc les orbitales 4f devenant plus stables que les 5d. Par conséquent, la charge nucléaire augmente considérablement, ce qui provoque la contraction des électrons des couches 5s et 5p, ce qui entraîne une diminution du rayon (**Tableau I.9**).

Tableau I.9 - Configuration électronique des ions de terres rares et leurs rayons ioniques [45].

Numéro atomique	Symbole	Nom	Configuration électronique de Ln	Configuration électronique de Ln ³⁺	Rayon ionique de Ln ³⁺ (pm)
57	La	Lanthane	$[\text{Xe}]6s^2 5d^1$	$[\text{Xe}]$	103.2
58	Ce	Cérium	$[\text{Xe}]6s^2 4f^1 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^1$	101.0
59	Pr	Praséodyme	$[\text{Xe}]6s^2 4f^3$	$[\text{Xe}]4f^2$	99.0
60	Nd	Néodyme	$[\text{Xe}]6s^2 4f^4$	$[\text{Xe}]4f^3$	98.3
61	Pm	Prométhium	$[\text{Xe}]6s^2 4f^5$	$[\text{Xe}]4f^4$	97.0
62	Sm	Samarium	$[\text{Xe}]6s^2 4f^6$	$[\text{Xe}]4f^5$	95.8
63	Eu	Europium	$[\text{Xe}]6s^2 4f^7$	$[\text{Xe}]4f^6$	94.7
64	Gd	Gadolinium	$[\text{Xe}]6s^2 4f^7 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^7$	93.8
65	Tb	Terbium	$[\text{Xe}]6s^2 4f^9$	$[\text{Xe}]4f^8$	92.3
66	Dy	Dysprosium	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{10}$	$[\text{Xe}]4f^9$	91.2
67	Ho	Holmium	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{11}$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	90.1
68	Er	Erbium	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{12}$	$[\text{Xe}]4f^{11}$	89.0
69	Tm	Thulium	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{13}$	$[\text{Xe}]4f^{12}$	88.0
70	Yb	Ytterbium	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14}$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	86.8
71	Lu	Lutécium	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	86.1

Pour les ions, la configuration électronique la plus stable est résulté de la perte des électrons $6s^2$ puis 5d, conduisant aux tri-cations Ln³⁺ de la configuration électronique $[\text{Xe}]4f^n$ (où $0 < n < 14$). Ce degré d'oxydation (III) est partagé par tous les lanthanides et constitue la forme majoritaire des formes ioniques de ces éléments. Cependant, certains ions de terres rares ont également d'autres degrés d'oxydation stables, comme le Cérium (IV) possédant la configuration électronique stable du Xénon (perte de l'électron f) ou l'Europium (II) et le Terbium (IV) qui sont stabilisés par les orbitales 4f semi-remplies. En plus de cela, le caractère écranté des orbitales 4f est responsable des propriétés optiques particulières de ces

ions (**Figure I.17a-b**). Par conséquent, nous pouvons faire la distinction entre les transitions intra-configurationnelles $4f^n-4f^n$ et inter-configurationnelles $4f^n-4f^{n-1}5d$.

I.5.2. Spécificité des ions de terres rares

Les ions terres rares correspondent au remplissage progressif de la couche interne 4f après que les couches les plus externes 5s, 5p et 5d aient déjà été remplies. Ceci est une anomalie par rapport au comportement des autres atomes du tableau de Mendeleïev pour lesquels les couches les plus internes se remplissent d'abord de façon que $n + \ell$ soit strictement croissant, selon l'ordination usuelle des nombres entiers. De cette anomalie résultent les propriétés particulières qui font l'intérêt de ces ions. Ainsi, leurs propriétés optiques, étant liées aux transitions entre les niveaux de la couche 4f protégée de l'extérieur par les couches pleines 5s et 5p, ont un comportement plus proche de celui des atomes dans les gaz que de celui des atomes ordinaires dans un cristal [46].

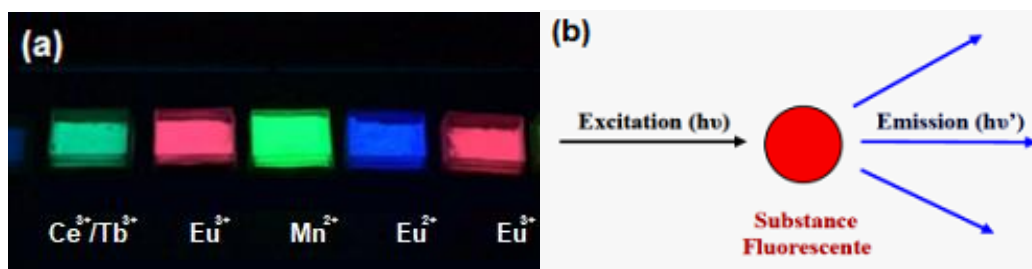


Figure I.17 - (a) Systèmes actifs sous excitation UV (émission dans le visible - poudres colorées) ; (b) émission par substance après excitation.

I.5.3. Niveaux d'énergie des ions de terres rares

Les niveaux d'énergie possibles d'un ion isolé (ion libre) sont dus aux interactions entre les N électrons de la couche 4f entre eux d'une part, et avec le noyau et les électrons des couches complètes, d'autre part. A cause du grand nombre d'électrons mis en jeu, ce problème ne peut se traiter qu'approximativement [46].

Autrement, la dégénérescence des niveaux 4f de l'ion de terre rare de configuration 4f est donnée par l'équation I.4 [47] :

$$C_{14}^n = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad (\text{I.4})$$

Plusieurs interactions peuvent contribuer à lever la dégénérescence de ces niveaux. Pour cela, on considère l'équation de Schrödinger de l'ion isolé (équation I.5) :

$$H_{\text{libre}} \Psi = E\Psi \quad (\text{I.5})$$

Où : H_{libre} est l'hamiltonien (équation I.6) qui contient tous les termes de l'énergie de l'ion, c'est-à-dire les termes cinétiques et d'interactions.

$$H_{\text{libre}} = H_0 + H_e + H_{so} \quad (\text{I.6})$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z^* e^2}{r_i} \quad (\text{I.7})$$

$$H_e = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} ; \quad (\text{I.8})$$

$$H_{so} = \sum_i^N \zeta(r_i) s_i l_i \quad (\text{I.9})$$

- H_0 : correspond à l'énergie cinétique des N électrons situés dans le niveau 4f et situés dans un potentiel d'un noyau de charge Z , dans l'hypothèse du champ central. Les électrons des couches internes écrantent une partie du potentiel et seul un potentiel effectif Z^* est réellement perçu par les électrons du niveau 4f.

- H_e : correspond à la répulsion coulombienne entre paires d'électrons du niveau 4f.

- H_{so} : correspond à l'interaction spin-orbite.

Les termes H_e et H_{so} sont traités comme des perturbations du terme principal H_0 conduisent à deux levées de dégénérescence successives (Figure I.18).

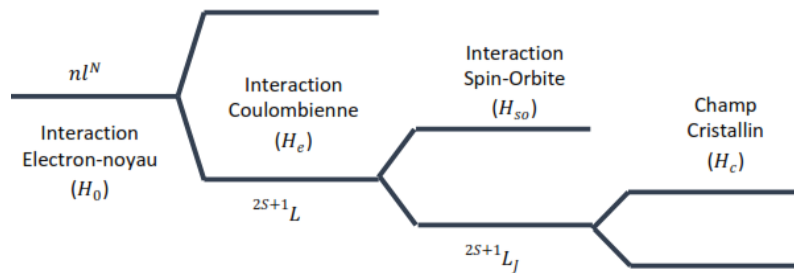


Figure I.18 - Levée de dégénérescence au sein des niveaux 4f des terres rares sous l'influence des différents champs.

Une fois l'ion inséré dans une matrice hôte, il va subir l'influence de son champ cristallin, qui va contribuer à lever la dégénérescence. Il sera modélisé à l'aide d'une perturbation supplémentaire H_c sur l'hamiltonien. L'effet du champ cristallin est cependant faible pour les électrons du niveau 4f puisqu'ils sont écrantés par les électrons des couches 5s et 5p. Par contre, les niveaux 5d du Cérium seront sensibles au champ cristallin et donc, les transitions

5d → 4f seront affectées par une modification de leur environnement. Ces levées de dégénérescence du niveau 4f pour toutes les terres rares sont représentées sur la **Figure I.19**. Un large éventail de transitions, correspondant à des émissions allant de l'IR à l'UV sont disponibles.

Ces transitions présentent un fort intérêt pour des applications optiques. Nous allons donc nous intéresser aux règles de sélection régissant ces transitions. D'après la règle de Laporte, ce type de transitions est interdit entre niveaux de même parité dans le cas d'un ion isolé.

$$\Delta L = \pm 1 ; \Delta J = 0, \pm 1 ; \Delta S = 0$$

En revanche, ces transitions peuvent avoir lieu si l'ion est inséré dans une matrice. En effet, l'ion terre rare réagit avec le champ cristallin. Celui-ci mélange les états possédant des valeurs de L et J différentes et il est donc possible d'obtenir une transition entre états de parité différente.

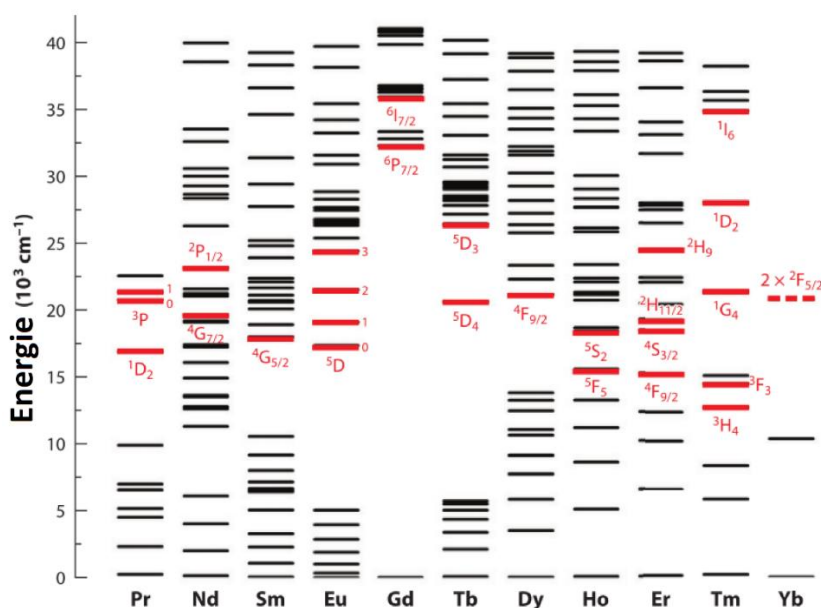


Figure I.19 - Niveaux d'énergie des ions de terres rares (Diagramme de Dieke).

I.5.4. Luminescence des ions de terres rares

Sous l'effet d'une irradiation lumineuse de longueur d'onde adaptée, les ions de terres rares Ln³⁺ émettent des photons. Chaque ion a une émission caractéristique, qui peut couvrir une large gamme spectrale de l'UV à l'IR. Certains ions lanthanides émettent dans la région visible du spectre : Tb³⁺ dans le vert, Dy³⁺ dans le jaune, Eu³⁺ dans le rouge et Sm³⁺ dans l'orange. D'autres émettent dans la région NIR : Ho³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺ et Er³⁺. Ces luminescences

sont caractérisées par une longue durée de vie des états excités (μs - ms) et des bandes d'absorption et d'émission étroites, dite de raies. Ces propriétés ont été étudiées en détail et sont dues à la nature spéciale des orbitales 4f des lanthanides [48]. La luminescence des ions Ln^{3+} signifie des transitions $f \rightarrow f$. Ces transitions sont interdites selon la règle de sélection de Laporte qui ne permet pas les transitions électroniques entre deux états de même parité. En effet, les transitions $f \rightarrow f$, comme les transitions $d \rightarrow d$ dans les métaux de transition, sont interdites car elles impliquent un mouvement des électrons sur la même orbitale. Alors que, les transitions permises signifient un changement de parité, c'est le cas des transitions $f \rightarrow d$.

La fluorescence des ions Ln^{3+} présente certaines propriétés qui en font un avantage pour leur utilisation. Premièrement, ils ont un grand décalage de Stokes, c'est-à-dire qu'il existe une bonne séparation entre les bandes d'absorption et les bandes d'émission. En outre, les bandes d'émission sont très étroites, ce qui peut s'expliquer par le fait que la luminescence des lanthanides possède un comportement atomique, car elle provient de l'orbitale 4f, protégée par les orbitales remplies 5s et 6p, qui est profonde dans l'atome. La configuration électronique des lanthanides a été déterminée dans les années 60, puis complétée dans les années 80 (Figure I.19) [49]. Cette configuration engendre de nombreux termes issus des éclatements des niveaux électroniques provoqués par la répulsion inter-électronique, le couplage spin-orbite et par le champ cristallin. Les ions La^{3+} et Lu^{3+} , comportant les sous-couches 4f respectivement vides et pleines, ne possèdent pas de niveaux excités f et ne sont donc pas concernés par cette luminescence particulière due aux transitions $f \rightarrow f$.

I.6. Luminescence Stokes et anti-Stokes

La photoluminescence est le phénomène d'émission d'un rayonnement quand le matériau est excité avec un faisceau de photons. L'énergie des photons émis est, en général, inférieure à celle des photons excitateurs, on parle ici de la luminescence Stokes (DC). Par contre, la luminescence est dite anti Stokes (UC) lorsque l'énergie de photons émis est supérieure à celle de photons excitateurs. Les deux mécanismes UC et DC sont appelés : conversion photonique. Ces deux mécanismes sont illustrés sur la Figure I.20.

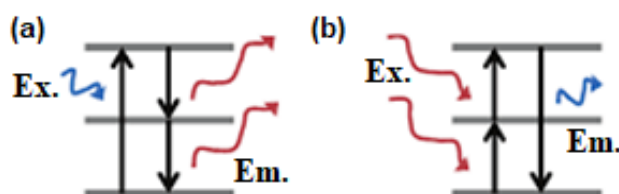


Figure I.20 - Mécanismes de (a) down-conversion et (b) up-conversion.

I.6.1. Down-conversion

Le mécanisme de DC a été théoriquement suggéré pour la première fois par Dexter dans les années cinquante [50], et montré expérimentalement 20 ans plus tard en utilisant l'ion lanthanide Praséodyme (Pr^{3+}) dans le fluorure d'yttrium (YF_3) [51]. Ce mécanisme englobe deux autres types : le *down-shifting* et le *quantum-cutting*.

- Le *Down-shifting* (DS): est le phénomène par lequel un photon de haute énergie (UV) est absorbé par un atome qui ré-émet un photon de plus faible énergie (Vis/NIR), ainsi, la différence d'énergie entre ces deux photons est dissipée par des phonons (**Figure I.21a**).

- Le *Quantum cutting* (QC) : sert à convertir un seul photon de haute énergie (UV) pour avoir deux photons de basse énergie (Vis/NIR). D'une autre manière, c'est un procédé permettant d'obtenir deux photons à partir d'un seul photon (**Figure I.21b-e**).

Le mécanisme DC a été étudié pour la première fois par Wegh *et al.* [11,52], dans les fluorures $\text{LiGdF}_4: \text{Eu}^{3+}$ et $\text{GdF}_3: \text{Eu}^{3+}$. Les concepts qui gèrent ce mécanisme pour le couple $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ sont représentés sur la **Figure I.22a**. Dans ce cas, l'excitation dans l'UV de l'ion $\text{Gd}^{3+} : ^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{G}_J$ engendre une relaxation croisée notée (1) : $\text{Gd}^{3+} : (^6\text{G}_J \rightarrow ^6\text{P}_J)$, $\text{Eu}^{3+} : (^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0)$ mène à l'émission du premier photon rouge : $\text{Eu}^{3+} : ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Par la suite, un transfert d'énergie notée (2): $\text{Gd}^{3+} (^6\text{P}_J) \rightarrow \text{Eu}^{3+} (^5\text{H}_J)$ est suivi par l'émission dans le visible $^5\text{D}_{J=0-3} \rightarrow ^7\text{F}_1$.

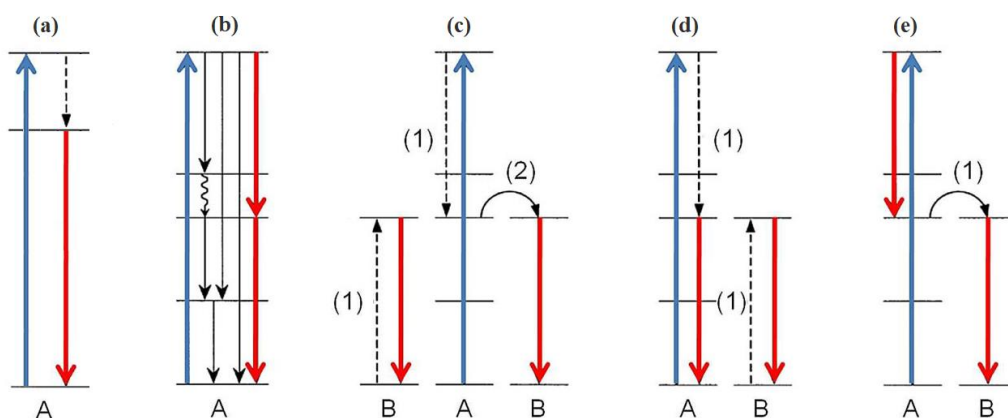


Figure I.21 - Mécanismes de *down-conversion* des ions de terres rares : (a) *down-shifting* sur un seul ion A par émission d'un seul photon ; (b) *quantum cutting* sur un seul ion A par émission séquentielle de deux photons ; (c-e) *quantum cutting* par un couple d'ions de terres rares via le transfert d'énergie de l'ion A vers l'ion B. Les étapes de transfert d'énergie sont indiquées par (1) et (2).

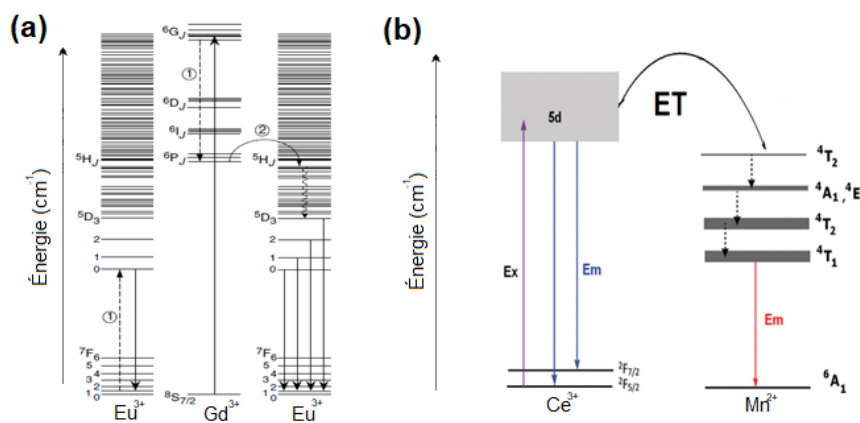


Figure I.22 – Mécanismes de DC et transfert d'énergie : (a) diagramme des niveaux d'énergie du couple (Gd^{3+} , Eu^{3+}) [11] ; (b) diagramme des niveaux d'énergie du couple (Ce^{3+} , Mn^{2+}) [31].

Des travaux ont également concerné la luminescence DC du couple Ce^{3+}/Mn^{2+} dans des composés différents par exemple : $Ca_{2.5}Sr_{0.5}Al_2O_6:Ce^{3+}/Mn^{2+}$ [53] et $NaCaBO_3:Ce^{3+}/Mn^{2+}$ [31]. Dans ce cas, une excitation de l'ion Ce^{3+} par l'UV (309 - 330 nm), permet de produire des émissions dans le proche-bleu (360 nm) à partir de l'état excité 5d. Cependant, l'énergie de l'état excité peut également être transférée vers les niveaux excités de l'ion Mn^{2+} . Par conséquent, une émission visible correspondant à la transition ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ des ions Mn^{2+} est obtenue, comme indiqué sur la **Figure I.22b**.

I.6.2. Up-conversion

Le mécanisme d'UC sert à convertir deux photons de faible énergie (IR) à un seul photon dans le domaine visible. Autrement, c'est le processus par lequel un atome absorbe consécutivement deux photons (ou plus) et en émet un seul, de longueur d'onde inférieure (**Figure I.23**). L'UP a été également suggéré dans les années cinquante par Bloembergen [54], et était lié au développement des détecteurs IR ; les photons IR seraient détectés par absorption séquentielle, comme cela serait possible par l'arrangement des niveaux d'énergie d'un solide. Cependant, le rôle essentiel du transfert d'énergie n'a été reconnu qu'à près 20 ans plus tard [55]. Il existe plusieurs types de mécanismes d'UC [55], parmi lesquels le mécanisme APTE (addition de photon par transferts d'énergie) ou, en anglais, ETU (*energy transfer up-conversion*) est le plus efficace ; il s'agit d'un transfert d'énergie d'un ion excité, appelé sensibilisateur, à un ion voisin, appelé activateur (**Figure I.23**).

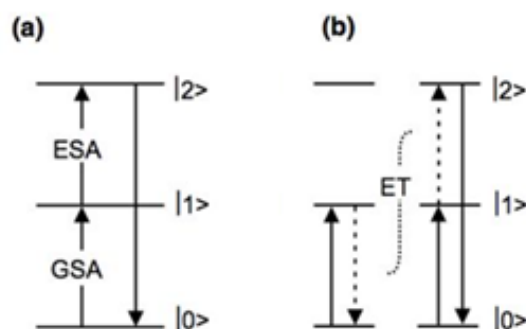


Figure I.23 - Représentation schématique de deux processus d'UC après une courte excitation : (a) absorption à l'état fondamental (GSA) suivie d'une absorption à l'état excité (ESA), il s'agit d'un processus ionique unique qui a lieu pendant l'excitation ; (b) UC obtenue par GSA suivi du transfert d'énergie (ETU) entre les ions.

Le processus d'UC a été largement étudié dans la luminescence d'ions tels que le couple $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ incorporé dans des matrices différentes comme : NaYF_4 [56] et YPO_4 [57]. A titre d'exemple, le diagramme des niveaux d'énergie des deux ions actifs Yb^{3+} et Er^{3+} dans la matrice YPO_4 est donné par la Figure I.24 [57]. Dans ce cas, suite à l'excitation à 980 nm, l'ion Yb^{3+} absorbe cette énergie par le biais de la transition d'absorption ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$. Par la suite, plusieurs modes de transfert d'énergie accompagnés avec une relaxation croisée donnent lieu aux émissions : rouge (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) et verte (${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$).

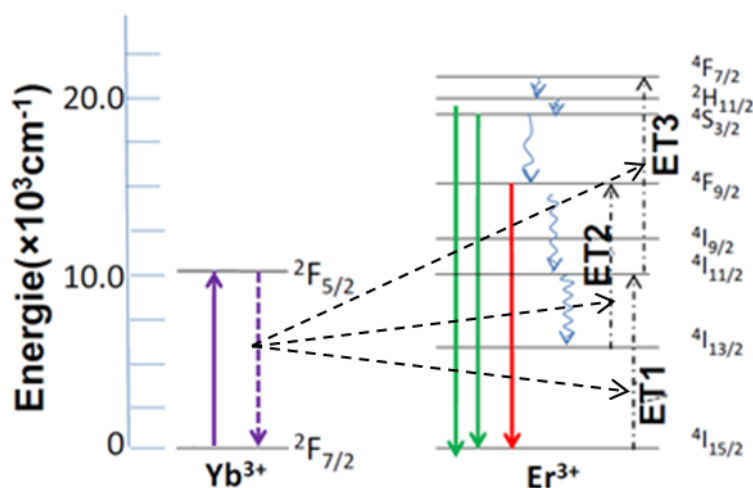


Figure I.24 - Diagramme des niveaux d'énergie du couple ($\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) : Mécanisme UC [57].

I.6.3. Transfert d'énergie

Le transfert d'énergie représente le principal mécanisme responsable des luminescences UC et DC. Cependant, l'introduction d'un ion lanthanide dans une matrice provoque la

réduction de la distance moyenne entre deux ions qui provoquent à son tour une interaction entre les ions optiquement actifs. Cette interaction est sous forme de transfert d'énergie partielle ou totale d'un ion donneur noté A et un autre ion accepteur ou activateur noté B (**Figure I.25**) [58].

Le transfert d'énergie, ainsi défini peut-être effectuer entre deux ions identiques ou de nature différente :

(a). Relaxation croisée (*self quenching*) : L'ion A transfère une partie de son énergie à l'ion B et les ions se trouvent dans des niveaux excités d'énergie intermédiaire (**Figure I.25a**). Quand les deux ions sont identiques, on parle d'auto extinction ou (*self quenching*).

(b). Transfert radiatif résonant : L'ion A se désexcite en émettant un photon qui sera absorbé par l'ion B (**Figure I.25b**).

(c). Transfert non radiatif résonant : On a un transfert résonant mais sans échange de photon. Quand ce transfert a lieu entre un ion donneur et un ion accepteur de même nature, l'énergie migre d'un ion à l'autre (**Figure I.25c**). Cette migration se poursuit jusqu'à ce qu'un ion se désexcite en émettant un photon ou qu'il y ait un piégeage de l'énergie par un défaut (impureté, agrégat, défaut...)

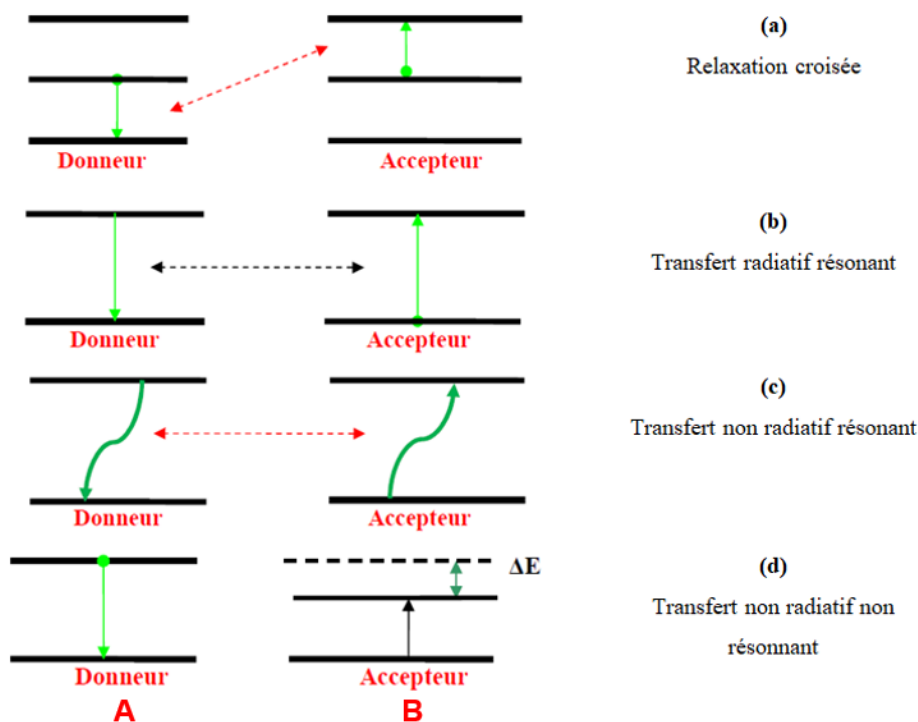


Figure I.25 - Différents types de transfert d'énergie.

(d). Transfert non radiatif non résonnant : Dans ce cas le transfert d'énergie se fait avec l'émission ou l'absorption d'un ou plusieurs phonons pour assurer la conservation de l'énergie (**Figure I.25d**).

I.7. Design des nano-phosphores pour l'up/down-conversion

I.7.1. Choix des ions dopants

Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes, il est très important de sélectionner une combinaison d'ions dopants permettant les transitions requises pour les émissions par DC et UC. En effet, notamment dans le cas de transfert d'énergie entre deux ions, certains ions terres rares présentent certaines caractéristiques, comme la différence d'énergie entre leurs niveaux d'énergie électronique et la probabilité d'absorber d'un photon à une certaine longueur d'onde, leur conférant les rôles de donneurs et d'accepteurs d'énergie.

Les ions accepteurs d'énergie sont ceux qui reçoivent l'énergie des ions donneurs et sont donc excités à un niveau d'énergie plus élevé avant de se relaxer. Tout d'abord, ces ions doivent avoir des niveaux d'énergie résonants, car la différence d'énergie entre les niveaux excités et celle entre l'état fondamental et le premier niveau excité doit être suffisamment proche pour faciliter les transferts d'énergie et les absorptions des photons.

En raison du faible coefficient d'absorption des ions de terres rares tels que Tb^{3+} , Eu^{3+} et Er^{3+} , des sensibilisateurs (donneurs) ont été utilisés pour améliorer l'intensité de luminescence par DC ou UC [59,60]. Dans ce but, un ion donneur doit être utilisé en tant que co-dopant pour permettre les mécanismes de transferts d'énergie entre les ions donneurs et accepteurs. Une des caractéristiques qui fait d'un ion de terre rare un bon ion donneur d'énergie consiste en une forte probabilité d'absorption dans le domaine visé (UV pour DC et IR pour UC).

Dans le cas de matériaux pour le DC, les ions Ce^{3+} agissent comme un bon sensibilisateur, car ils transfèrent une partie de leur énergie à des ions activateurs (accepteurs) tels que les ions Eu^{2+} , Tb^{3+} et Mn^{2+} . De plus, la transition entre le niveau d'énergie fondamental (4f) et le niveau d'énergie excité (5d) coïncide avec plusieurs niveaux électroniques des principaux ions accepteurs d'énergie comme l'Europium, le Néodyme ou le Terbium. Cette propriété permet ainsi d'assurer une bonne efficacité de transfert d'énergie entre l'ion Ce^{3+} et les ions accepteurs [61].

De même pour le mécanisme d'UC, un des meilleurs ions donneurs d'énergie est l'Ytterbium puisqu'il possède une section efficace d'absorption plus élevée que les autres lanthanides autour de sa bande d'absorption (~ 980 nm). Dans ce cas, la transition électronique entre l'état fondamental et le premier niveau excité ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) correspond bien à plusieurs niveaux énergétiques des principaux ions accepteurs comme l'Erbium, le Thulium ou l'Holmium. De cette manière, une bonne efficacité de transfert d'énergie entre l'ion Yb^{3+} et les ions accepteurs sera assurée [62].

De nombreuses associations d'ions de terres rares incorporés dans des matériaux inorganiques permettent de moduler la couleur d'émission suite au processus de la conversion photonique. Les exemples les plus courants dans d'autres matrices sont : Yb^{3+}/Er^{3+} (émission verte et rouge), Yb^{3+}/Tm^{3+} (émission bleue), $Yb^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}$ (émission bleue, verte, rouge et blanche), $Yb^{3+}/Ho^{3+}/Tm^{3+}$ (émission bleue et verte), Ce^{3+}/Mn^{2+} (émission verte, rouge et orange). On trouve également dans la littérature des associations moins courantes comme par exemple $Yb^{3+}/Ho^{3+}/Ce^{3+}$ (émission jaune et rouge). Dans notre cas, nous allons sélectionner les couples : Ce^{3+}/Tb^{3+} , Ce^{3+}/Nd^{3+} , Ce^{3+}/Cr^{3+} et Ce^{3+}/Mn^{2+} pour étudier le processus DC et le couple Yb^{3+}/Er^{3+} pour le processus UC.

I.7.2. Choix de la matrice

Le choix de la matrice hôte pour les ions de terres rares est important puisque plusieurs caractéristiques sont exigées. Comme il a été mentionné précédemment, la conversion up/down est largement étudiée dans différentes matrices (**Tableau I.10**). Les principaux prérequis sont [63] :

- ✓ Une large bande interdite et une forte absorption dans l'UV ;
- ✓ Une faible énergie maximale de phonon (E_{phonon}) ;
- ✓ Une transparence dans le visible et des bonnes propriétés de luminescence ;
- ✓ Une stabilité thermique, chimique et mécanique.

Sachant que tous les ions de terres rares (TR = La, Gd, Sm...) ont un rayon ionique proche et des propriétés chimiques identiques, les composés inorganiques sont idéaux en tant que matrices dopées pour aboutir à une luminescence par DC ou UC.

Les métaux de transitions, comme Zr^{4+} , Ti^{4+} , et certains ions alcalins, tels que Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} , possèdent aussi des rayons ioniques proches de ceux des terres rares. C'est pourquoi

les matériaux inorganiques contenant ces ions sont largement utilisés comme des matrices hôtes. Récemment, les luminophores à base de terres rares avec un rendement quantique près du maximum théorique (100 %) sont employés dans les différentes applications optiques. En outre, les matrices phosphatées possèdent une large bande interdite permettant l'existence de bandes d'excitation de l'activateur dans l'UV en dessous de 250 nm, ainsi, lorsqu'elles sont dopées par des ions de terres rares, répondent favorablement aux conditions requises pour être employées comme luminophores.

Tableau I.10 - Quelques compositions de matrices inorganiques pour UC ou DC.

Matrice hôte	Donneur	Accepteur	Conversion	Emission
YSi₂O₅	Yb	Ho	Up	Vert
GdPO₄	Ce	Tb	Down	Bleu, vert, jaune
YPO₄	Yb	Er	Up	Vert, Rouge
BaYF₅	Yb	Tm	Up	Bleu
LaPO₄	Yb	Er	Up	Vert, Rouge
YOF	Yb	Tm	Up	Bleu
LaPO₄	Ce	Nd	Down	Proche IR
LuBO₃	Ce	Yb	Down	Proche IR
Y₃Al₅O₁₂	Ce	Nd	Down	Proche IR
Ca₅(PO₄)₃F	Ce	Mn	Down	Vert
LuBO₃	Ce	Yb	Down	Proche IR

Une faible énergie de phonons est un facteur important qui permet de minimiser les pertes d'énergie causées par relaxation non radiative. Les halogénures lourds, comme les chlorures, les iodures et les bromures présentent cette propriété (énergie de phonons inférieure à 300 cm⁻¹), mais leur stabilité chimique est faible. Par contre, les oxydes présentent une bonne stabilité chimique, mais ont une énergie de phonon élevée (généralement supérieure à 500 cm⁻¹). De nombreuses études ont été réalisées et ont permis l'insertion d'ions dopants dans ces matrices permettant d'obtenir de la luminescence par DC/UC et ainsi de schématiser la luminescence observée. Le tableau suivant reporte quelques matrices dopées avec des TRs, émettant dans le visible/NIR par DC ou UP.

Par comparaison avec des matrices hôtes citées précédemment, l'orthophosphate de Lanthane (LaPO₄) est considéré comme un excellent choix car il présente une bonne stabilité

chimique et thermique, une faible solubilité et une faible énergie de phonons, ainsi il peut être employé comme un matériau luminescent.

Pour ces différentes raisons, l'orthophosphate de Lanthane (LaPO_4) s'est avérée être la matrice la plus intéressante pour les mécanismes UC et DC. Ce matériau peut être une référence dans les applications en énergie, notamment l'amélioration du rendement des cellules solaires.

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes familles de luminophores, quelques propriétés particulières des terres rares ainsi que les phénomènes physiques de conversion de longueur d'onde, dans le contexte du photovoltaïque. Nous avons ensuite exposé les critères qui nous ont conduit à étudier les ions sensibilisateurs et/ou activateurs suivants : le Cérium, le Terbium, le Néodyme, le Chrome, le Manganèse, l'Ytterbium et l'Erbium.

Ces ions présentent des niveaux électroniques bien situés pour les mécanismes down-conversion et up-conversion qui donnent lieu aux émissions dans le domaine visible et proche infrarouge adapté aux cellules photovoltaïques. La matrice dopée et co-dopée par ces ions sera l'orthophosphate de Lanthane LaPO_4 . Les qualités attendues pour ces poudres que nous allons étudier dans les chapitres suivants sont une bonne résistance thermique, une forte absorption dans le domaine UV, une faible énergie maximale de phonons, une large bande interdite et facilité d'insertion des centres luminescents dans les sites réguliers du réseau cristallin LaPO_4 .

Références Bibliographiques

- [1] L.M. Fraas, History of Solar Cell Development, In : *Low-Cost Sol. Electr. Power*, Springer, Cham., 2014, pp. 1.
- [2] A. Khatibi, F. Razi Astarai, M.H. Ahmadi, *Energy Sci. Eng.* **7** (2019) 305.
- [3] A. Shalav, B.S. Richards, M.A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **91** (2007) 829.
- [4] J. Day, S. Senthilarasu, T.K. Mallick, *Renew. Energy.* **132** (2019) 186.
- [5] W. Shockley, H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 510.
- [6] D.G. Sellers, J. Zhang, E.Y. Chen, Y. Zhong, M.F. Doty, J.M.O. Zide, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **155** (2016) 446.

- [7] J. Zeitouny, E.A. Katz, A. Dollet, A. Vossier, *Sci. Rep.* **7** (2017) 1.
- [8] M.B. de la Mora, O. Amelines-Sarria, B.M. Monroy, C.D. Hernández-Pérez, J.E. Lugo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **165** (2017) 59.
- [9] C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Švrček, C. del Cañizo, I. Tobias, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **91** (2007) 238.
- [10] T. Trupke, M.A. Green, P. Würfel, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 1668.
- [11] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, *J. Lumin.* **82** (1999) 93.
- [12] G. Blasse, B.C. Grabmaier, A general introduction to luminescent materials, In : *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1994, pp. 1.
- [13] I. Pelant, J. Valenta, *Luminescence spectroscopy of semiconductors*, Oxford University Press (OUP), Oxford, 2012.
- [14] N.J. Turro, V. Ramamurthy, J.C. Scaiano, *Modern molecular photochemistry of organic molecules*, University Science Books, Sausalito : Viva Books, 2017.
- [15] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, *Molecular fluorescence: principles and applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [16] R. Uhrin, S. Setzler, N.C. Giles, L.E. Halliburton, Crystal growth and spectroscopy of rare-earth orthophosphates as potential diode-pumped laser sources, In : *Solid State Lasers for Application to Inertial Confinement Fusion (ICF)*, International Society for Optics and Photonics, 1995, pp. 724.
- [17] M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, S. Hraiech, M. Ferid, Y. Guyot, G. Boulon, *Radiat. Meas.* **46** (2011) 1033.
- [18] D. Ghosh, K. Biswas, S. Balaji, K. Annapurna, *J. Lumin.* **183** (2017) 143.
- [19] S.N. Achary, S. Bevara, A.K. Tyagi, *Coord. Chem. Rev.* **340** (2017) 266.
- [20] T. Gavrilović, J. Periša, J. Papan, K. Vuković, K. Smits, D.J. Jovanović, M.D. Dramićanin, *J. Lumin.* **195** (2018) 420.
- [21] S. Espinoza, M. Müller, H. Jenneboer, L. Peulen, T. Bradley, M. Purschke, M. Haase, R. Rahmzadeh, T. Jüstel, *Part. Part. Syst. Charact.* **36** (2019) 1.
- [22] V. Buissette, D. Giaume, T. Gacoin, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem.* **16** (2006) 529.

- [23] Y.P. Fang, A.W. Xu, W.F. Dong, *Small* **1** (2005) 967.
- [24] Y. Tai, G. Zheng, H. Wang, J. Bai, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **303** (2015) 80.
- [25] J. Chen, H. Zhang, F. Li, H. Guo, *Mater. Chem. Phys.* **128** (2011) 191.
- [26] Y. Song, H. You, M. Yang, Y. Zheng, K. Liu, G. Jia, Y. Huang, L. Zhang, *Inorg. Chem.* **5** (2010) 1674.
- [27] Z. Yi, W. Lu, C. Qian, T. Zeng, L. Yin, H. Wang, L. Rao, H. Liu, S. Zeng, *Biomater. Sci.* **2** (2014) 1404.
- [28] L. Zhang, Z. Fu, Z. Wu, Y. Wang, X. Fu, T. Cui, *Mater. Res. Bull.* **56** (2014) 65.
- [29] G. Li, C. Zhang, P. Song, P. Zhu, K. Zhu, J. He, *J. Alloys Compd.* **662** (2016) 89.
- [30] C.K. Hong, H.S. Ko, E.M. Han, J.J. Yun, K.H. Park, *Nanoscale Res. Lett.* **8** (2013) 1.
- [31] X. Zhang, M. Gong, *Dalt. Trans.* **43** (2014) 2465.
- [32] Y. Wang, H. Zhang, S. Qu, C. Su, *J. Alloys Compd.* **677** (2016) 266.
- [33] K. Byrappa, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **13** (1986) 163.
- [34] S. Lucas, E. Champion, D. Bregiroux, D. Bernache-Assollant, F. Audubert, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 1302.
- [35] S. Lucas, E. Champion, D. Bernache-Assollant, G. Leroy, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 1312.
- [36] T.W. Cheng, *Miner. Eng.* **13** (2000) 105.
- [37] J.O. Nriagu, Phosphate minerals: their properties and general modes of occurrence, In : *Phosphate Minerals*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1984, pp. 1.
- [38] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **32** (1976) 751.
- [39] Y. Hikichi, *Mineral. J.* **15** (1991) 268.
- [40] D.F. Mullica, W.O. Milligan, D.A. Grossie, G.W. Beall, L.A. Boatner, *Inorganica Chim. Acta.* **95** (1984) 231.
- [41] M.T. Schatzmann, M.L. Mecartney, P.E.D. Morgan, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 5720
- [42] D. Atkin, I.R. Basham, J.F.W. Bowles, *Mineral. Mag.* **47** (1983) 393.

- [43] G.W. Beall, L.A. Boatner, D.F. Mullica, W.O. Milligan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43** (1981) 101.
- [44] Y. Hikichi, T. Nomura, *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) C-252.
- [45] S. Cotton, *Lanthanides and actinides*, Macmillan International Higher Education, 1991.
- [46] F. Auzel, *Propriétés optiques des terres rares*, Ed. Techniques Ingénieur, 1980.
- [47] X. Qin, X. Liu, W. Huang, M. Bettinelli, X. Liu, *Chem. Rev.* **117** (2017) 4488.
- [48] Y. Du, W.L. Cai, C.M. Mo, J. Chen, L.D. Zhang, X.G. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 2951.
- [49] Y. Sakurai, *J. Non. Cryst. Solids.* **271** (2000) 218.
- [50] D.L. Dexter, J.H. Schulman, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 1063.
- [51] W.W. Piper, J.A. DeLuca, F.S. Ham, *J. Lumin.* **8** (1974) 344.
- [52] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, *Science* **283** (1999) 663.
- [53] M. Li, J. Zhang, J. Han, Z. Qiu, W. Zhou, L. Yu, Z. Li, S. Lian, *Inorg. Chem.* **56** (2017) 241.
- [54] N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.* **2** (1959) 84.
- [55] F. Auzel, *Chem. Rev.* **104** (2004) 139.
- [56] J. Liao, Z. Yang, H. Wu, D. Yan, J. Qiu, Z. Song, Y. Yang, D. Zhou, Z. Yin, *J. Mater. Chem. C* **1** (2013) 6541.
- [57] M.A. Hassairi, M. Dammak, D. Zambon, G. Chadeyron, R. Mahiou, *J. Lumin.* **181** (2017) 393.
- [58] T. Kushida, *J. Phys. Soc. Japan.* **34** (1973) 1318.
- [59] N.S. Sawala, N.S. Bajaj, S.K. Omanwar, *Infrared Phys. Technol.* **76** (2016) 271.
- [60] A. Tymiński, T. Grzyb, *J. Lumin.* **181** (2017) 411.
- [61] S. Ahmad, M.K. Pandey, S. Das, A. Mishra, R. Nagarajan, *Chem. Phys. Lett.* **776** (2021) 138704.
- [62] M. Runowski, A. Shyichuk, A. Tymiński, T. Grzyb, V. Lavín, S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 17269.
- [63] M. Zhao, Z. Zhao, L. Yang, L. Dong, A. Xia, S. Chang, Y. Wei, Z. Liu, *J. Lumin.* **194** (2018) 297.

Chapitre II :

Méthodes de synthèse et caractérisation de LaPO₄

II.1. Introduction

Plusieurs voies de synthèse sont adoptées pour la préparation des orthophosphates de terres rares telles que la méthode hydrothermale, la réaction à l'état solide, le procédé sol-gel, la méthode flash combustion, etc. Chacune d'elles conduit à des composés de morphologies différentes. Dans le cadre de ce travail de thèse nous avons synthétisé l'orthophosphate LaPO₄ non dopé et dopé aux terres rares et aux métaux de transitions. Nous avons opté pour le protocole couramment utilisé pour la synthèse des matrices inorganiques, le plus facile et le moins coûteux, qui est la méthode de coprécipitation. Les caractérisations structurales, morphologiques, vibrationnelles et optiques de ces matrices ont été menées par diffraction des rayons X (DRX), analyses thermiques (ATD-ATG), spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), spectroscopie Raman, Microscopie Électronique à Balayage (MEB), spectroscopie UV-Visible en mode Réflectance Diffuse (UV-Vis-RD), spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) et spectroscopie de Photoluminescence (PL).

II.2. Préliminaire sur les différentes méthodes de synthèse de LaPO₄

La première synthèse de la monazite a été réalisée en 1875 par Radominski [1]. La monazite est obtenue par réaction à haute température d'un phosphate de Cérium et de chlorure de Cérium fondu. Depuis, plusieurs autres voies de synthèse ont été mises au point afin de reproduire la monazite [2]. Elles mettent en jeu des réactions liquide–liquide, solide–solide ou solide–liquide à haute ou basse température. Différentes voies de synthèse sont présentées dans les paragraphes suivants.

II.2.1. Elaboration par voie solide

L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en œuvre, peu coûteux et plus direct pour la préparation des solides. Ce procédé consiste à faire réagir à haute température un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des espèces à introduire. Il peut se décomposer en trois étapes : mélange d'oxydes de départ (précurseurs) dans un milieu

alcoolique, réaction à l'état solide (traitement thermique à haute température) et broyage des grains formés (agrégats) pour obtenir le produit final.

Dans le cas du composé LaPO₄, cette méthode recourt à des réactions entre l'oxyde de Lanthane et un précurseur solide de phosphate, généralement un hydrogéo-phosphate d'ammonium. L'oxyde peut parfois être issu de la décomposition de l'hydroxyde de Lanthane ou du nitrate de Lanthane, la forme oxyde étant très instable. Cette méthode est toutefois moins répandue que la voie liquide. Typiquement, une température minimum de l'ordre de 1200 °C est nécessaire à la formation de la monazite [3]. Il est important de remarquer que la voie liquide aboutit à la formation de la phase hydratée (rhabdophane). Une calcination à une température au minimum égale à 1300 °C est alors nécessaire pour obtenir la monazite exempte de toute phase secondaire [4]. C'est à ce niveau que se rejoignent la voie liquide et la voie solide.

II.2.2. Elaboration par voie solide-liquide

Une autre voie de synthèse possible, qui est une voie solide-liquide plus qu'une voie solide ou liquide pure, consiste à faire réagir l'oxyde de Lanthane avec une solution d'acide phosphorique [5]. La réaction est immédiate, violente et très exothermique. Le produit formé est un mélange de LaPO₄ (monazite), de LaPO₄·0.5H₂O (rhabdophane), de La(OH)₃ et du phosphore amorphe, ce qui nécessite une calcination à 1200 °C pour achever la réaction et aboutir à une poudre de monazite pure.

II.2.3. Elaboration par voie liquide

Méthode sol-gel

La méthode sol-gel consiste à former un solide à partir de précurseurs en solution. Cette technique de chimie douce (synthèse à basse température) met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse qui contribuent à la formation de deux états : le sol et le gel.

Le sol peut être défini comme une dispersion stable de précurseurs organométalliques dans un solvant. L'hydrolyse partielle de ce sol en milieu acide crée une structure tridimensionnelle appelée gel. Cette polymérisation évite tous les phénomènes de ségrégation. Le gel est ensuite séché pour former le xérogel puis calciné à température relativement basse pour obtenir l'oxyde désiré

Ce procédé est particulièrement attractif pour des applications de revêtements ou de dépôts dans les Composites à Matrice Céramique (CMC). Mais, il requiert le contrôle de beaucoup de paramètres lors de la synthèse : nature des réactifs, concentration des réactifs, température et pH de la solution, vitesse d'addition des réactifs, temps de maturation et enfin, nature du milieu, aqueux ou non [4]. Guo *et al.* [6] ont réalisé des gels de l'orthophosphate de terres rares en milieu aqueux et en milieu éthanolique. Ils ont démontré qu'ils obtenaient des poudres microcristallines après séchage uniquement par ajout d'une solution d'acide phosphorique sur une solution éthanolique de chlorure de lanthanide mélangés sous ultra-sons durant 3 heures à une température maintenue entre 40 et 50 °C.

Synthèse par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale a été mise au point en 1957 par Anthony [7]. Elle est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou d'hydroxydes (de terres rares par exemple). Typiquement, la réaction se produit vers 300 °C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15 MPa.

Par exemple, l'élaboration de CePO₄ par cette méthode consiste à faire réagir à 300 °C pendant 48 heures dans un autoclave un gel d'hydroxyde de Cérium avec un excès d'une solution d'acide phosphorique à 85% en masse. La poudre ainsi obtenue est constituée de monocristaux de 0.7 μm. Cette technique est également employée par Celebi et Kolis pour la synthèse de GdPO₄ à structure xenotime [8].

Synthèses par flash combustion en voie liquide

Cette méthode, aussi appelée Solution Combustion Synthesis (ou SCS), permet de produire des matériaux pulvérulents pur avec des grains très fins, présentant une surface spécifique élevée. Son principe consiste à faire réagir un précurseur métallique, généralement sous forme de nitrate (servant d'oxydant) avec un composé organique (combustible servant de réducteur) dans un solvant (généralement de l'eau). L'application d'un traitement thermique permet d'avoir une décomposition optimale des réactifs par réaction redox.

Par exemple, cette technique a été utilisée pour la synthèse de LaPO₄ [9]. Elle met en jeu le phénomène d'auto-propagation de la réaction (réaction SHS : *Self-propagating High-temperature Synthesis*). Elle consiste à chauffer très rapidement à 400 °C une solution de nitrate de Lanthane et d'hydrogène-phosphate de diammonium à laquelle est ajouté un

combustible de type carbohydrazide (CH₄O). La particularité de cette technique est l'obtention de la structure monazite sans atteindre les hautes températures responsables des phénomènes de grossissement granulaire.

Synthèses par précipitation dans l'urée fondue

Ce procédé consiste à faire précipiter à basse température (vers 200 °C) dans l'urée fondue un mélange d'oxyde préalablement dissous dans l'acide nitrique. Dans le cas du composé LaPO₄, le mélange d'oxyde de Lanthane et d'hydrogéno-phosphate de diammonium (initialement dissous dans l'acide nitrique) a été précipité à 180 °C dans l'urée fondue. Le précipité ainsi obtenu est ensuite calciné à 800 °C [10]. L'emploi d'urée fondue lors de la précipitation de la monazite permet de contrôler le processus de précipitation et d'aboutir ainsi à une poudre de granulométrie uniforme. Cette technique permet d'obtenir de la monazite stœchiométrique de très grande pureté.

Synthèse par coprécipitation à partir de nitrates ou de chlorures

Ce procédé de coprécipitation est la technique "voie liquide" la plus efficace et facile pour la préparation d'oxydes mixtes. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisation par effets d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, l'échantillon obtenu est lavé, séché puis calciné pour avoir la structure souhaitée. Par exemple, la synthèse de monazite par voie liquide à partir de nitrate de Lanthane est une technique assez courante en raison de la très grande solubilité du nitrate dans l'eau. La monazite au Cérium a été synthétisée en chauffant à 200 °C du nitrate de Cérium et de l'hydrogéno-phosphate de diammonium puis en calcinant le produit obtenu à 700 °C [11]. L'utilisation de chlorures à la place de nitrates a l'avantage de présenter en solution des ions chlorures, plus facilement éliminés que les ions de nitrates par lavage à l'eau distillée de la poudre obtenue. Les synthèses par voie liquide à partir de chlorures ou de nitrates sont les voies utilisées afin d'obtenir la phase rhabdophane. De plus, les poudres obtenues sont très homogènes et présentent une surface spécifique élevée.

II.3. Différentes méthodes de caractérisation de LaPO₄

II.3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Définition

La diffraction des rayons X est une technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne des cristallites, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Donc l'analyse des échantillons par diffraction des rayons X est très utile pour définir la structure dans laquelle cristallisent nos matériaux.

Principe

Le principe de cette méthode est présenté sur la **Figure II.1**, il consiste à irradier l'échantillon avec un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ connue grâce à une anticathode de cuivre par exemple ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) et à varier l'angle θ . Ce rayon X est diffracté par les plans réticulaires de l'échantillon à certains angles spécifiques suivant la loi de Bragg (équation II.1) [12] :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- d : distance inter-réticulaire ;
- λ : longueur d'onde du faisceau incident ;
- n : nombre entier (ordre de diffraction) ;
- θ_{hkl} : angle de diffraction (angle de Bragg) ;

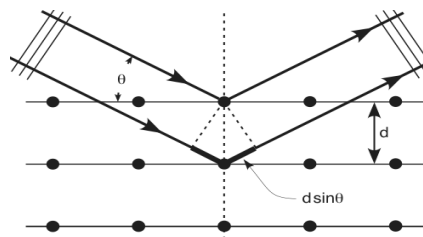


Figure II.1 - Principe de la Diffraction des Rayons X (DRX).

Un détecteur (Geiger-Müller ou compteur à scintillation) mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions (**Figure II.2a**). Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le déplacement du détecteur sera donc 2θ . Un diaphragme à couteau permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ($2\theta < 10^\circ$). L'enregistrement du signal par le détecteur permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus sous forme d'une fonction $I = f(2\theta)$. L'indexation de ces pics est

réalisée à l'aide de bases de données spécifiques ICDD (International Centre for Diffraction Data) permettant l'identification du composé en présence.

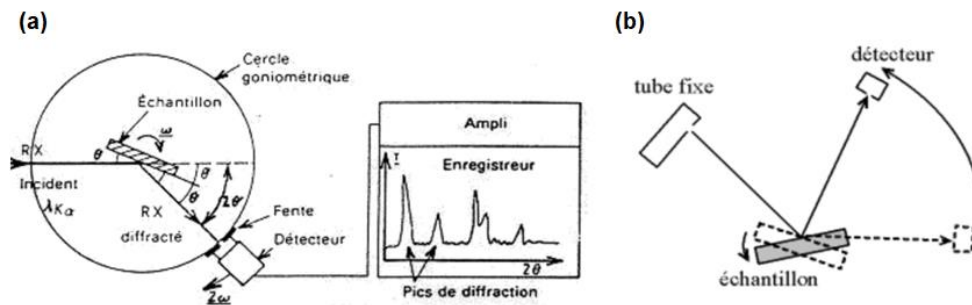


Figure II.2 - (a) Schéma d'un diffractomètre à compteur ; (b) géométrie Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$).

En diffraction des rayons X appliquée sur les poudres, la géométrie Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) est couramment utilisée (**Figure II.2b**), où la source reste fixe et ce sont l'échantillon et le détecteur qui vont bouger durant la mesure. Les angles θ et 2θ désignent respectivement l'angle d'incidence des RX sur l'échantillon et l'angle formé par les RX incident et le détecteur.

Appareillage

Les mesures ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre *Bruker D8 Advance* (**Figure II.3**), équipé d'une anticathode de Cuivre K_{α} ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), fonctionnant en configuration $\theta - 2\theta$, sur un domaine angulaire de $2\theta = 10 - 120^{\circ}$ par pas de 0.02° , avec un temps de comptage de 1 seconde.

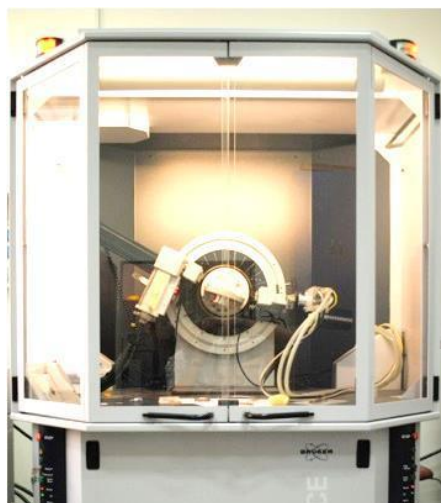


Figure II.3 - Diffractomètre *Bruker D8 Advance* en configuration $\theta - 2\theta$.

Formule de Scherrer

La méthode de Scherrer permet d'estimer l'ordre de grandeur de la taille moyenne des cristallites. L'ajustement du profil d'un pic bien individualisé, par exemple par une fonction Gaussienne, permet d'accéder à sa largeur à mi-hauteur (β_{hkl}). Le traitement des pics se fait à l'aide du logiciel "Origin". Ainsi, la formule de Debye-Scherrer (équation II.2) [13] s'écrit :

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

- D_{hkl} : taille moyenne des cristallites (en angström) suivant la direction hkl ;
- λ : longueur d'onde monochromatique (anticathode de cuivre : 1.5405 Å) ;
- θ_{hkl} : angle de Bragg (en degré) pour le pic hkl ;
- β_{hkl} : largeur à mi-hauteur FWHM du pic hkl sélectionné (en radians) ;
- k : constante dépendant de la structure, en général proche de l'unité.

Pour rendre le calcul plus précis, l'élargissement instrumental (β_{inst}) a été soustrait de l'élargissement expérimental (β_{exp}) en utilisant la relation ci-dessous (équation II.3) [14], et par la suite, la taille moyenne des cristallites (D_{SH}) à base de la relation de Scherrer a été calculée pour chaque échantillon.

$$\beta_{hkl} = [\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2]^{1/2} \quad (\text{II.3})$$

Nous avons aussi appliqué l'analyse de Williamson-Hall (W-H) (équation II.4) [14] qui permet à la fois l'estimation de la taille des cristallites et de la déformation du réseau induite par l'imperfection et la distorsion des nano-cristaux, La taille des cristallites D_{WH} et la déformation du réseau ε ont été calculées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente, respectivement, du tracé entre $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ et $4 \sin \theta_{hkl}$.

$$\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D_{WH}} + 4 \varepsilon \sin \theta_{hkl} \quad (\text{II.4})$$

Paramètres des réseaux cristallins

Les paramètres de mailles pour le système cristallin hexagonal (a , c) et monoclinique (a , b , c et β), respectivement, peuvent être calculés par les équations II.5 et II.6 [12] :

$$\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{1}{d_{hkl}^2}; \text{ avec } (a = b \neq c) \quad (\text{II.5})$$

$$\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} = \frac{1}{d_{hkl}^2}; \text{ avec } (a \neq b \neq c, \text{ and } \beta \neq 90^\circ) \quad (\text{II.6})$$

Où : hkl sont les indices de Miller et d_{hkl} est la distance inter-réticulaire obtenue à partir de la loi de Bragg [12] et les données expérimentales de DRX. Les volumes unitaires ont été calculés par les expressions suivantes : $(0.866a^2c)$ pour le système hexagonal, et $(abc \sin \beta)$ pour le système monoclinique [12].

II.3.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG) et Thermodifférentielle (ATD)

Définition

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température donnée. Cette analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. La dérivée des courbes de variations de masse montre à quels points ces variations sont les plus importantes. L'ATG est souvent employée pour déterminer les températures de dégradation, la quantité en composés organiques ou inorganiques d'un matériau et le point de décomposition.

Cependant, l'analyse thermodifférentielle (ATD) est une technique qui utilise le chauffage (ou le refroidissement) d'une substance à analyser et d'une substance inerte (référence) afin d'enregistrer la différence de températures (ΔT) entre les deux. Le graphique obtenu s'appelle la courbe thermique différentielle qui provient du changement de composition chimique et de la structure cristalline de l'échantillon [15]. Avec la différence de températures observée entre l'échantillon et la référence, on peut faire un graphique de cette différence en fonction du temps ou de certaines températures. Quand la température de notre échantillon augmente plus vite que celui de la référence, nous obtenons une réaction exothermique ($\Delta T > 0$). Au contraire, si la température de notre échantillon prend plus de temps à augmenter en comparaison avec la référence, nous avons donc une absorption de température et notre pic est donc endothermique ($\Delta T < 0$) [16].

Principe et appareillage

Cette technique utilise un appareil mixte ATG/ATD (**Figure II.4a**) qui se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données. La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (Diazone ou Argon) ; ce gaz constitue un "couvercle" empêchant le gaz réactif de pénétrer dans l'enceinte du module de pesée, et le gaz doit être moins dense que le gaz réactif. L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes. Les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles ont été complétées à l'aide d'un appareil *LabSys evo* (**Figure II.4b**). Les mesures ont été collectées sous flux d'Argon jusqu'à 1000 °C, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

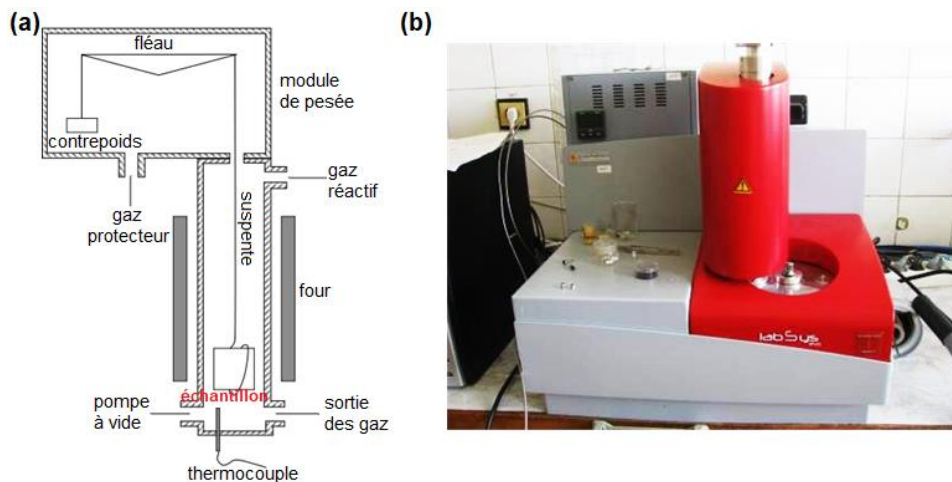


Figure II.4 - (a) Représentation schématique d'un appareil ATD/ATG ; (b) appareil *LabSys evo*.

II.3.3. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Définition et principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet la caractérisation en surface des échantillons [17]. Ce type de microscope utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser ce faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'utilisation du faisceau d'électrons nécessite que l'échantillon soit placé dans une chambre à vide (10^{-6} torr) pour l'observation. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont accélérés par un champ électrique élevé (10 - 50 kV), amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage

du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief. Un schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un MEB est représenté par la **Figure II.5a**.

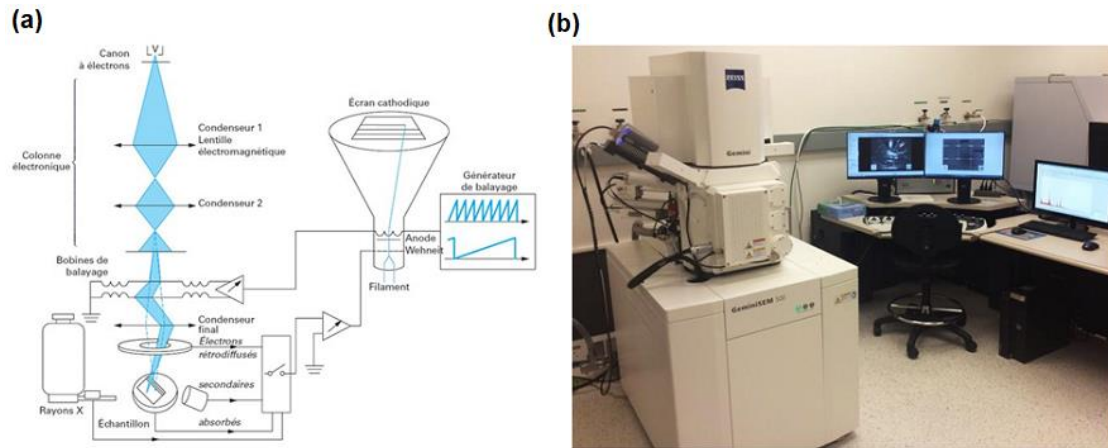


Figure II.5 - (a) Schéma de principe d'un MEB ; (b) microscope de type *Carl Zeiss Gemini 500*.

Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une méthode d'analyse chimique couplée au MEB [17]. L'EDS repose également sur les interactions d'un faisceau d'électrons à la surface d'un échantillon produisant des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents. Elle permet entre autres la détermination de la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image.

Appareillage

Le microscope utilisé est un système *ZEISS Gemini 500* (**Figure II.5b**), équipé d'un canon à électrons à effet de champ. L'ensemble des échantillons ont été placés sur la surface d'un film adhésif de carbone puis observé sous vide en mode HV (*High Vacuum*). Plusieurs optimisations ont été effectuées sur la tension d'accélération (keV) et la distance de travail (mm). L'image est formée à partir des électrons secondaires de faible énergie réémis par l'échantillon. Ils sont accélérés vers un détecteur de haute résolution pour former l'image. Le contraste des images est essentiellement lié à la morphologie de l'échantillon. Cet appareil est équipé d'un système d'analyse de composition chimique par spectroscopie EDS.

II.3.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Définition

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Grâce à la détection de vibrations caractéristiques de certaines liaisons chimiques, cette technique permet de connaître les fonctions chimiques présentes au sein du matériau. Selon la géométrie de la molécule, et en particulier de sa symétrie, les vibrations donnent lieu ou non à une absorption. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier. Par ailleurs, les deux principaux types de vibration que l'on trouve dans une molécule ou un motif, et notamment dans les phosphates et qui peuvent donner lieu à l'absorption, sont les vibrations de valence, aussi appelées élongation "*stretching*" et les vibrations de déformation "*bending*", leur domaine de fréquence est en corrélation directe avec les caractéristiques cristallographiques des composés [18].

Principe

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde de la source. En effet, la nécessité de réaliser de telles analyses sur des poudres, films, matériaux polymères notamment, a permis le développement de nouveaux types de montage tels que le montage en Réflexion Totale Atténuée (ATR) [18]. Cette technique présente l'avantage de ne pas être destructrice, contrairement à l'IR classique nécessitant souvent la réalisation de pastilles KBr.

En ATR, l'énergie lumineuse traverse un matériau optique (la sonde ATR) qui présente deux caractéristiques principales : (1). La sonde ATR doit être optiquement transparente à la fréquence de l'énergie de manière à ce que son matériau absorbe une quantité de rayonnement très faible, voire nulle ; et (2). Le matériau de la sonde ATR affiche un indice de réfraction supérieur à celui du milieu environnant afin que l'ATR puisse guider les ondes en procédant à la réflexion interne de l'énergie lumineuse. Selon le matériau optique sélectionné et la conception de la sonde, le nombre de réflexions ou de nœuds peut être contrôlé avec précision. Le trajet optique optimal de la sonde ATR est défini par le nombre de réflexions internes multiplié par la profondeur de pénétration de l'onde évanescente. À chaque nœud,

une onde d'énergie stationnaire émane à la surface. Un schéma simplifié du principe de fonctionnement de l'ATR est représenté par la **Figure II.6a**.

Appareillage

Les mesures de la spectroscopie IRTF-ATR ont été enregistrées entre 400 et 4000 cm⁻¹ avec un spectromètre *Perkin Elmer BX II* (**Figure II.6b**). Dans ce cadre, un attachement *Pike-MIRacle ATR* avec une plaque ZnSe au diamant a été utilisé.

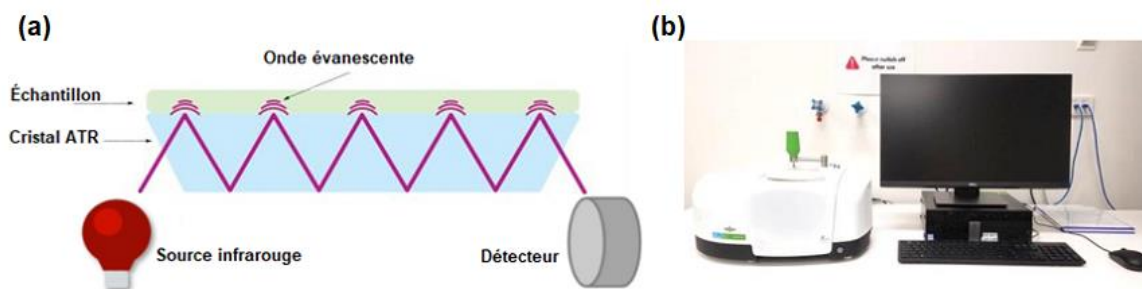


Figure II.6 – (a) Schéma de principe de la spectroscopie IRTF-ATR ; (b) spectromètre *Perkin Elmer BX II*.

II.3.5. Spectroscopie Raman

Définition

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie moléculaire qui repose sur l'interaction de la lumière avec la matière pour obtenir des informations sur la composition ou les caractéristiques de la matière étudiée [19]. Les informations obtenues par spectroscopie Raman résultent d'un processus de diffusion de la lumière, alors que la spectroscopie IR repose sur l'absorption de lumière. La spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations sur les vibrations intra- et intermoléculaires et peut fournir des données complémentaires pour mieux comprendre la réaction. Les spectroscopies FTIR et Raman définissent le spectre caractéristique des vibrations d'une molécule "empreinte moléculaire", dans le but d'identifier une substance. Cependant, la spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations supplémentaires sur les modes de fréquence inférieurs et sur les vibrations caractéristiques des réseaux cristallins et des structures moléculaires.

Principe

La diffusion de la lumière contient à la fois la diffusion élastique (Rayleigh) à la même longueur d'onde que la lumière incidente, et la diffusion inélastique (Raman) à différentes

longueurs d'onde due aux vibrations moléculaires. Lorsqu'un élément chimique est soumis à un rayonnement électromagnétique, on observe les deux types de diffusion.

La diffusion Raman est environ un million de fois moins intense que la diffusion Rayleigh. Par conséquent, pour obtenir des spectres Raman, il est nécessaire d'empêcher la diffusion de Rayleigh de dominer la diffusion Raman. Ce phénomène de diffusion inélastique exploite la spectroscopie Raman afin de réaliser une caractérisation structurale et chimique d'un échantillon. La lumière diffusée résultante d'une excitation étant passée à travers un spectromètre. L'idée est d'exciter optiquement la matière que l'on veut caractériser avec un rayonnement monochromatique (un faisceau laser de haute intensité) et de mesurer le décalage entre l'énergie du rayonnement excitateur et celle du rayonnement diffusé : c'est le déplacement Raman mesuré en cm^{-1} . Dans le spectre Raman résultant, l'axe vertical est l'intensité de la lumière diffusée et l'axe horizontal est le nombre d'onde du déplacement Raman (cm^{-1}). Un schéma de principe de spectroscopie Raman est donné par la **Figure II.7a**.

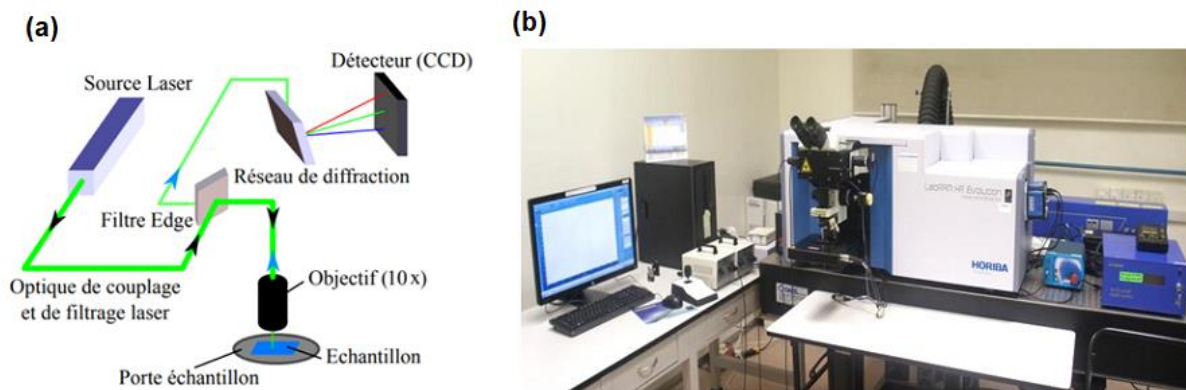


Figure II.7 - (a) Schéma de principe de la spectroscopie Raman. Les flèches noires correspondent au faisceau incident et les flèches bleues au faisceau réfléchi ; (b) appareil de mesure *LabRAM HR Evolution* (Horiba Jobin-Yvon).

Appareillage

L'appareillage utilisé pour nos mesures est un spectromètre *LabRAM HR Evolution* (Horiba Jobin-Yvon) (**Figure II.7b**) équipé d'un laser rouge ($\lambda_{ex} = 633 \text{ nm}$) et d'un microscope confocal. Le laser est systématiquement focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un objectif *Olympus* 10 \times . Le rayonnement diffusé par l'échantillon est ensuite filtré afin de supprimer la contribution du rayonnement incident, puis diffracté par un réseau vers une caméra CCD refroidie par air. Les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante

avec un temps d'acquisition de 5×50 s. Ainsi, un étalonnage automatique et précis a été effectué sur une plaquette standard de Si.

II.3.6. Spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)

Définition

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique de mesure physique et méthode de spectroscopie sous champ magnétique [20]. Grâce à sa spécificité et sa grande sensibilité, elle permet une détection directe de toute espèce paramagnétique (radicaux, éléments de transition ou défauts de structure). Celles-ci sont caractérisées par la présence d'un électron non apparié (appelé aussi électron célibataire) sur la couche de valence. Il en résulte qu'elles possèdent une propriété magnétique intrinsèque, le paramagnétisme de spin.

Principe

Son principe repose sur l'effet Zeeman [20,21]. Soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur intense H , les niveaux d'énergie de spin se séparent puis, sous l'action d'un second champ magnétique perpendiculaire au premier, un photon d'énergie $h\nu$ est absorbé ce qui correspond à la condition de résonance donnée par l'équation II.7 [21] (dans le cas d'un électron célibataire) :

$$h\nu = E_f - E_i = g\mu_B B_0 M_S \quad (\text{II.7})$$

$$h\nu = \pm \frac{1}{2} g\mu_B B_0 \quad (\text{II.8})$$

Où : g est le facteur de Landé, μ_B est le magnéton de Bohr, B_0 est la valeur du champ magnétique à la condition de résonance et M_S représente le nombre quantique de spin de l'électron.

Les deux états ($\pm 1/2$) sont obtenus par la projection de M_S , sur la direction du champ magnétique, où : $M_S = -1/2$ pour l'état parallèle, et $M_S = +1/2$ pour l'état antiparallèle.

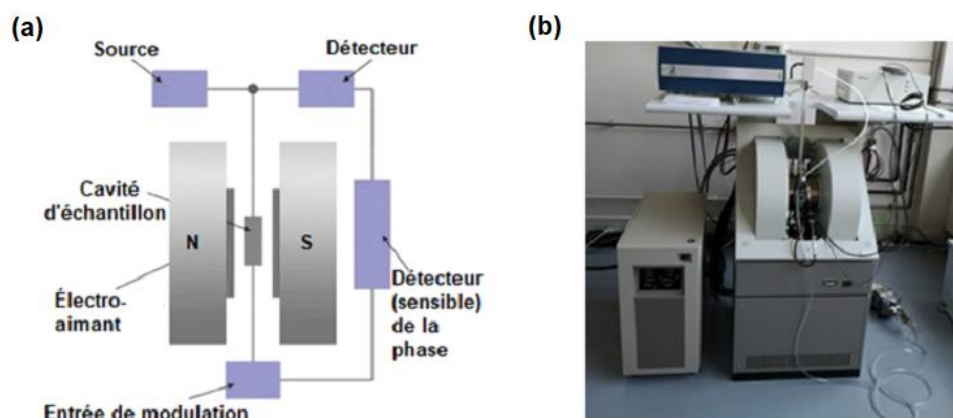


Figure II.8 - (a) Schéma fonctionnel d'un spectromètre RPE typique ; (b) spectromètre RPE *Elexys 580E* équipé d'un résonateur *Bruker X-SHQ 4119HS-W1*.

La **Figure II.8a** est un schéma fonctionnel d'un spectromètre RPE typique. La source de rayonnement habituellement utilisée s'appelle un klystron [21]. Les klystrons sont des tubes à vide connus pour être des sources micro-ondes stables de haute puissance qui ont des caractéristiques de faible bruit et donnent ainsi une sensibilité élevée. Une majorité de spectromètres RPE fonctionnent à environ 9.5 GHz. Le rayonnement peut être incident sur l'échantillon en mode continu ou pulsé. L'échantillon est placé dans une cavité résonante qui permet aux micro-ondes de passer à travers un anneau. La cavité est située au milieu d'un électro-aimant et permet d'amplifier les signaux faibles de l'échantillon. De nombreux types de diodes à semi-conducteurs sont sensibles à l'énergie hyperfréquence et des raies d'absorption peuvent alors être détectées lorsque la séparation des niveaux d'énergie est égale ou très proche de la fréquence des photons hyperfréquences incidents [20,21]. En pratique, la plupart des composants externes, tels que la source et le détecteur, sont contenus dans une zone de commande hyperfréquence. De plus, d'autres composants, tels qu'un atténuateur, un modulateur de champ et un amplificateur, sont également inclus pour améliorer les performances de l'instrument.

Appareillage

Les mesures de résonance paramagnétique électronique ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre RPE *Elexys 580E* avec une onde continue en bande X équipé d'un résonateur *Bruker X-SHQ 4119HS-W1* (**Figure II.8b**). Sauf indication contraire, les paramètres RPE pour la bande X ont été définis comme suit : fréquence micro-ondes = 9.873 GHz, puissance micro-ondes = 0.47 mW, amplitude de modulation = 0.2 mT, temps de conversion = 40 ms, constante de temps = 20.48 ms et 2 balayages. Toutes les mesures de RPE ont été effectuées à

température ambiante. Chaque signal RPE ainsi enregistré est caractéristique de l'élément paramagnétique et de son environnement proche.

II.3.7. Spectroscopie UV-visible-NIR en réflexion diffuse (RD)

Définition

Étant donné que la lumière ne peut pas pénétrer dans les échantillons opaques (solides), elle est réfléchiée sur la surface des échantillons. Comme le montre la **Figure II.9a**, la lumière incidente réfléchiée symétriquement par rapport à la ligne normale est appelée "réflexion spéculaire", tandis que la lumière incidente diffusée dans différentes directions est appelée "réflexion diffuse" [22].

Principe

La mesure est effectuée en plaçant l'échantillon devant la fenêtre de lumière incidente et en concentrant la lumière réfléchiée par l'échantillon sur le détecteur à l'aide d'une sphère d'intégration avec un revêtement intérieur [23,24]. La valeur obtenue devient la réflectance relative par rapport à la réflectance du tableau blanc standard de référence, qui est prise égale à 100 % [23]. Lorsque la lumière est dirigée vers l'échantillon à un angle de 0°, la lumière réfléchiée spéculaire sort de la sphère d'intégration et n'est pas détectée. En conséquence, seule la lumière réfléchiée diffusée est mesurée. Des modèles de sphères d'intégration avec différents angles d'incidence sont capables de mesurer à la fois la lumière réfléchiée spéculaire et diffuse (exemple : sphères de Shimadzu). Ces sphères d'intégration sont également capables de mesurer la transmittance diffuse (et totale) des solides, des liquides et des poudres. Ainsi ils permettent des mesures de rendement quantique de fluorescence et d'efficacité quantique de fluorescence.

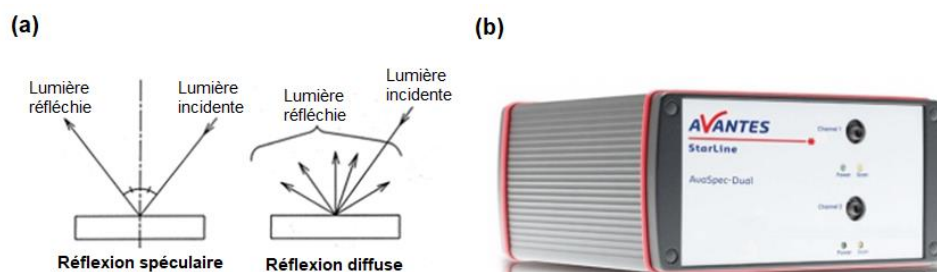


Figure II.9 - (a) Schéma représentatif de la réflexion spéculaire et la réflexion diffuse ; (b) spectromètre UV-Vis-NIR de type *AvaSpec-ULS 2048L*.

Appareillage

Les caractérisations optiques ont été réalisées par spectroscopie UV-Vis-NIR en mode réflexion diffuse à l'aide d'un spectromètre *AvaSpec-ULS 2048L* (**Figure II.9b**) équipé d'une source de lumière pulsée *AvaLight-Xe* et d'une sphère d'intégration *AvaSphere 80-REFL*.

Bande interdite et théorie de Kubelka-Munk

La bande interdite optique (E_g) des échantillons a été obtenue à partir des données de réflectance diffuse (RD) en utilisant la fonction de Kubelka-Munk (**équation II.9**) [24,25] :

$$F(R) = \frac{\alpha}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{II.9})$$

Où : R , α et s sont respectivement la réflexion, l'absorption et le coefficient de diffusion.

Généralement, le coefficient d'absorption (α) est lié à l'énergie du photon (E) par l'**équation II.10** [26] :

$$\alpha E = M (E - E_g)^{1/k} \quad (\text{II.10})$$

Où : M est défini comme une énergie constante (et indépendante) et E_g est la bande interdite. L'exposant k est obtenu par la forme de la transition. Puisque $F(R)$ est proportionnel à l'absorption (**équation II.9**) ; l'exposant k pourrait être déterminé en traçant $(F(R) E)^k$ en fonction de E [25]. Pour tous les échantillons de ce travail, l'ajustement optimal à une ligne droite près du bord d'absorption a été trouvé pour $k = 2$, indiquant une transition directe. Par conséquent, l'**équation II.10** peut être transformée en **équation II.11** [25] :

$$F(R) E = M (E - E_g)^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

Donc, l'énergie de la bande interdite a été estimée à partir du graphique de $(F(R) E)^2$ en fonction de l'énergie ; en utilisant l'extrapolation de la pente à $F(R) \rightarrow 0$ [25].

II.3.8. Spectroscopie de Photoluminescence (PL)

Définition

La spectroscopie de photoluminescence (PL) se produit lorsque l'énergie lumineuse stimule l'émission d'un photon à partir de n'importe quelle matière. Il s'agit d'une méthode sans contact et non destructive pour sonder les matériaux [27]. Essentiellement, la lumière est

dirigée sur un échantillon, où elle est absorbée et où un processus appelé photo-excitation peut se produire. La photo-excitation fait passer le matériau à un état électronique supérieur, puis libère de l'énergie (photons) lorsqu'il se détend et revient à un niveau d'énergie inférieur. L'émission de lumière ou de luminescence à travers ce processus est appelé la photoluminescence [27,28].

Principe

La luminescence d'un échantillon est enregistrée et mesurée par un dispositif analytique appelé spectrophotomètre. Un balayage de l'excitation, de l'émission ou des deux longueurs d'onde est effectué afin d'enregistrer la luminescence. Un schéma fonctionnel est représenté sur la **Figure II.10a**. Les spectromètres à fluorescence utilisent des sources laser, qui ont un monochromateur (sélecteurs de longueur d'onde), une source laser (éclairage de l'échantillon), des détecteurs et un spectre corrigé [28].

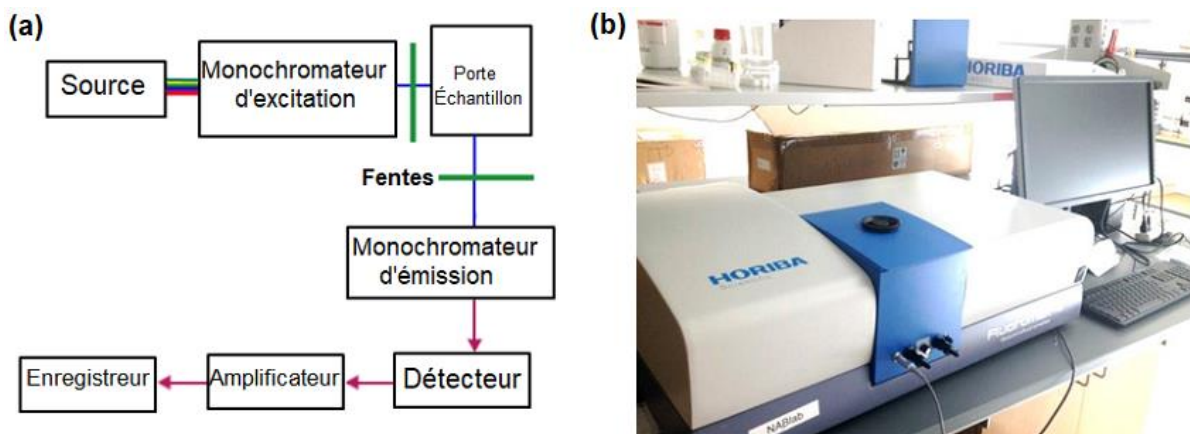


Figure II.10 - (a) Montage et schéma de principe de photoluminescence ; (b) spectrophotomètre Fluoromax 4P (Horiba Jobin Yvone).

- Source d'éclairage : la source de lumière utilisée est une lampe à arc au Xénon de type continu de 150 W sans ozone. La lumière de la lampe est collectée par un miroir de forme elliptique tourné au diamant, qui est ensuite focalisé sur la fente d'entrée des monochromateurs d'excitation. Une fenêtre au quartz est utilisée pour isoler le monochromateur d'excitation du boîtier de la lampe, ce qui évacue la chaleur de l'appareil et protège contre l'occurrence improbable d'une défaillance de la lampe. La résolution sur l'ensemble du spectre s'étend et réduit les aberrations sphériques et la re-diffraction.

- Monochromateurs : il existe deux types de monochromateurs, à savoir les monochromateurs d'excitation et d'émission. Les mécanismes de l'optique sont utilisés par celui-ci afin de

conserver une grande résolution sur toute la gamme du spectre ainsi que de réduire les aberrations (sphériques) et la re-diffraction.

- Réseaux : le réseau de réflexion est la partie essentielle d'un monochromateur, dont le but est de disperser la lumière incidente à travers des rainures qui sont positionnées verticalement à 500 nm (émission). Pour pallier l'oxydation du réseau, celui-ci est recouvert d'une couche protectrice de MgF₂.
- Fentes : des fentes très flexibles sont utilisées aux points d'entrée et de sortie du monochromateur. La bande passante de la lumière incidente est déterminée par la largeur des fentes sur le monochromateur d'excitation tandis que le signal d'intensité de fluorescence est contrôlé (enregistré par le détecteur de signal) par les fentes du monochromateur d'émission.
- Compartiment échantillon : Dans le compartiment échantillon, plusieurs attaches optionnelles sont présentes pour amener le faisceau d'excitation vers l'échantillon qui est placé à distance et ramener le faisceau d'émission vers le monochromateur d'émission.
- Détecteurs : Il existe 2 types de détecteurs, à savoir le détecteur de signal et de référence. Le détecteur de signal est basé sur le comptage de photons, qui est un tube photomultiplicateur R928P qui dirige le signal vers un module de comptage de photons. Le but du détecteur de référence est de surveiller la lampe au Xénon pour la correction de la longueur d'onde et de la sortie en fonction du temps de la lampe. Ce détecteur est basé sur les UV qui rehaussent la photodiode au silicium placée juste avant le compartiment de l'échantillon.

Appareillage

Dans cette étude, les mesures de photoluminescence et de spectres d'excitation ont été réalisées sur les poudres à base de LaPO₄ à température ambiante, à l'aide d'un spectrophotomètre *Fluoromax 4P* (Horiba Jobin Yvone) (**Figure II.10b**). Pour l'émission à température ambiante dans la gamme de proche-infrarouge (900-1700 nm), un spectromètre à fibres couplées (*AvaSpec-NIR256-1.7TEC*) a été utilisé.

Excitation de photoluminescence (PLE)

En spectroscopie de photoluminescence d'excitation, on fixe la longueur d'onde collectée par le système de détection, et on fait varier l'énergie de la source. Le spectromètre *HORIBA Jobin Yvon* est particulièrement adapté pour réaliser ce type de mesure. En effet, un spectre

complet peut être acquis par la caméra CCD pour chaque longueur d'onde sélectionnée par le premier monochromateur.

Photoluminescence résolue en temps

Cette technique permet de mesurer le temps de vie caractéristique d'une transition optique. Pour cela, la source doit nécessairement être un laser pulsé ou un laser continu associé à un hacheur [27]. L'échantillon est donc excité pendant un temps court, où sa fluorescence est caractérisée par les temps de montée et de déclin. Le temps de montée est le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent, et sa mesure n'est valable que s'il est supérieur à la durée de l'impulsion. Le temps de déclin est le temps caractéristique du phénomène de relaxation radiative. La fréquence d'excitation doit être supérieure au temps de déclin de PL. Bien que la mesure soit concentrée sur le temps de déclin radiatif, la photoluminescence résolue en temps va tout de même, par une étude comparative, permettre de déduire des informations qualitatives sur l'efficacité des chemins de recombinaison non-radiatifs [27]. En effet, si l'on mesure un temps de déclin qui augmente en fonction d'un paramètre, cela signifiera que les chemins de recombinaison non-radiative sont de moins en moins efficaces. A l'inverse, un temps de déclin qui diminue signifiera une augmentation de l'efficacité des recombinaisons non-radiatives.

Lorsque le processus de recombinaison non radiative est complexe, l'interaction entre les ions de terres rares dans différents solides se produit par le biais d'un mécanisme de transfert d'énergie sans rayonnement, et les courbes de désintégration sont de type multi-exponentiel. Dans ce cas, la nature multi-exponentielle des courbes de décroissance PL doit être ajustée selon le modèle de Zatyb donné par l'équation II.12 [29]. La durée de vie moyenne $\langle \tau \rangle$ est décrite comme [29] :

$$\langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} I_{PL}(t)/I_{PL}(0) dt \quad (\text{II.12})$$

Avec $I_{PL}(t)$ est la décroissance PL mesurée au temps t , et $I_{PL}(0)$ est la décroissance PL initiale.

Le système de cet appareil n'est pas configuré pour la mesure de la durée de vie de fluorescence (ordre de nanoseconde). Par contre, les temps de vie de phosphorescence (de quelque milliseconde) sont accessibles.

Efficacité de transfert d'énergie

Afin d'évaluer le comportement de l'ion donneur en tant que sensibilisateur pour les ions accepteurs (activateurs), on peut calculer l'efficacité de transfert d'énergie (η_{ETE}) entre les donneurs et les accepteurs, en utilisant les intensités de photoluminescence de l'ion donneur en l'absence (I_0) et en présence (I) des ions accepteur (activateur), et à l'aide de l'équation II.13 [30] :

$$\eta_{ETE} = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.13})$$

L'efficacité de transfert d'énergie entre donneur et accepteur peut être également calculée qualitativement en utilisant l'équation II.14 [31] :

$$\eta_{ETE} = \frac{I_a}{I_a + I_d} \quad (\text{II.14})$$

Où : I_a et I_d sont l'intensité de luminescence correspondante au signal de l'accepteur et du donneur, respectivement.

Distance critique (R_c)

Généralement, le processus de transfert d'énergie des ions donneurs (D) aux ions accepteurs (A) peut être attribué à une interaction électrique multipolaire ou à une interaction d'échange [32]. Afin de déterminer l'interaction dominante dans le mécanisme de transfert d'énergie, nous allons calculer la distance critique (R_c) entre les donneurs et les accepteurs dans les composés LaPO₄ dopés à l'aide de la relation donnée par Blasse (équation II.15) [33]:

$$R_c = 2 \left[\frac{3V}{4\pi X_c N} \right]^{1/3} \quad (\text{II.15})$$

Où : V est le volume du réseau, N est le nombre de sites du réseau dans la maille élémentaire qui peuvent être occupés par des ions activateurs et X_c représente la concentration critique (la concentration totale des ions D et des ions A) où l'émission du luminophore atteint l'optimum [34].

II.3.9. Diagramme de chromaticité CIE

Le diagramme de chromaticité est un outil pour décrire comment l'œil humain perçoit la lumière avec un spectre spécifique, et il peut montrer les changements dans la couleur

d'émission du luminophore. La variation des paramètres expérimentaux (dopage, calcination...) produit des changements dans les coordonnées chromatiques (x, y), qui s'expliquent par le changement du rapport d'intensité d'émission des ions luminescents. Les coordonnées de chromaticité (x, y) des luminophores (**Chapitres III et V**) vont être calculées sur la base de leurs spectres PL et vont être présentées dans les diagrammes de chromaticité de la Commission internationale de l'éclairage (CIE) 1931.

La qualité de la source lumineuse est donnée en termes de température de couleur corrélée (CCT) [35], qui présente la température du corps noir Plankien le plus proche du point de fonctionnement (x, y) sur le diagramme de chromaticité CIE. La valeur CCT peut être calculée pour les luminophores en utilisant la formule empirique de McCamy (**équation II.16**) [36] :

$$\text{CCT} = -449n^3 + 3525n^2 - 6823.3n + 5520.33 \quad (\text{II.16})$$

Où : $n = (x - x_e) / (y - y_e)$ est la pente inverse de la ligne et $(x_e, y_e) = (0.332, 0.186)$ sont les coordonnées de chromaticité de l'épicentre.

La pureté de couleur (CP) est la distance relative (dans le diagramme CIE) de la coordonnée chromatique (x, y) au point référence, divisée par la distance relative du point de longueur d'onde dominant au point référence. Le CP peut être calculé à partir de l'**équation II.17** [37] :

$$\text{CP} = \frac{\sqrt{(x - x_{ee})^2 + (y - y_{ee})^2}}{\sqrt{(x_d - x_{ee})^2 + (y_d - y_{ee})^2}} \quad (\text{II.17})$$

Où : (x, y) , (x_{ee}, y_{ee}) et (x_d, y_d) sont les coordonnées chromatiques de la lumière d'émission, du point blanc de référence et du point de longueur d'onde dominants, respectivement.

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes d'élaboration ainsi que les différents dispositifs expérimentaux utilisés tout au long de l'étude des matériaux synthétisés. Les méthodes d'élaboration ont été expliquées dans une première partie. Nous avons développé dans la deuxième partie, les différentes méthodes de caractérisation, notamment, DRX, MEB, Raman, IRTF, RPE, UV-Vis et PL.

Références Bibliographiques

- [1] M.F. Radominsky, *C. R. Acad. Sci.* **80** (1875) 304.
- [2] K. Byrappa, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **13** (1986) 163.
- [3] H. Onoda, H. Nariai, H. Maki, I. Motooka, *Mater. Chem. Phys.* **73** (2002) 19.
- [4] S. Lucas, E. Champion, D. Bernache-Assollant, G. Leroy, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 1312.
- [5] Y. Hikichi, *Mineral. J.* **15** (1991) 268.
- [6] Y. Guo, P. Woznicki, A. Barkatt, E.E. Saad, I.G. Talmy, *J. Mater. Res.* **11** (1996) 639.
- [7] J.W. Anthony, Hydrothermal synthesis of monazite, *Am. Mineral.* **42** (1957) 904.
- [8] A.S. Celebi, J.W. Kolis, *J. Am. Ceram. Soc.* **85** (2002) 253.
- [9] N. Arul Dhas, K.C. Patil, *J. Alloys Compd.* **202** (1993) 137.
- [10] M. Abraham, M.M. Boatner, L.A. Quinby, T.C. Thomas, D.K. Rappaz, *Radioact. Waste Manag.* **1** (1980) 181.
- [11] M.D. Karkhanavala, *Curr. Sci.* **25** (1956) 166.
- [12] R.J.D. Tilley, *Understanding Solids : the science of materials*, John Wiley & Sons, 2004.
- [13] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley, Reading MA, 1978.
- [14] J.I. Langford, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **14** (1987) 185.
- [15] R.C. Mackenzie, *Thermochim. Acta.* **73** (1984) 307.
- [16] M.I. Pope, *Differential Thermal Analysis--A Guide to Technique and its Applications*, 1977.
- [17] M. Henini, *III-Vs Rev.* **13** (2000) 40.
- [18] M.A. Mohamed, J. Jaafar, A.F. Ismail, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, In : *Membrane Characterization*, Elsevier, 2017, pp. 3.
- [19] P.R. Graves, D. Gardiner, *Practical Raman Spectroscopy*, Springer, 1989.
- [20] J.A. Weil, J.R. Bolton, *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*, John Wiley & Sons, 2007.

- [21] M. Che, E. Giamello, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **57** (1990) B265.
- [22] T. Brassat, *Etude Reflectance diffuse (visible et proche infrarouge) de la transformation de l'heritage ferrallitique en Basse-Casamance (Senegal)*, Université Denis Diderot, Paris, 1995.
- [23] F.M. Mirabella, *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [24] R.W. Frei, H. Zeitlin, *Rev. Anal. Chem.* **2** (1971) 179.
- [25] R. Köferstein, L. Jäger, S.G. Ebbinghaus, *Solid State Ionics* **249** (2013) 1.
- [26] N. Saltmarsh, G.A. Kumar, M. Kailasnath, V. Shenoy, C. Santhosh, D.K. Sardar, *Opt. Mater.* **53** (2016) 24.
- [27] H.B. Bebb, E.W. Williams, Photoluminescence I: theory, In: *Semiconductors and Semimetals*, Elsevier, 1972, pp. 181.
- [28] T. Aoki, Photoluminescence Spectroscopy, In : *Characterization of Materials.*, John Wiley & Sons, Inc, 2002, pp. 1.
- [29] G. Zatoryb, M.M. Klak, *J. Phys. Condens. Matter.* **32** (2020) 11.
- [30] J. Bourcet, F.K. Fong, *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 34.
- [31] H. Guo, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **84** (2006) 365.
- [32] B. Li, X. Huang, J. Lin, *J. Lumin.* **204** (2018) 410.
- [33] S.H. Yang, C.H. Yen, C.M. Lin, P.J. Chiang, *Ceram. Int.* **41** (2015) 8211.
- [34] Z.W. Zhang, J.W. Hou, J. Li, X.Y. Wang, X.Y. Zhu, H.X. Qi, R.J. Lv, D.J. Wang, *J. Alloys Compd.* **682** (2016) 557.
- [35] E.F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, 3rd ed., 2018.
- [36] C.S. McCamy, *Color Res. Appl.* **17** (1992) 142.
- [37] R. Vijayakumar, H. Guo, X. Huang, *Dye. Pigment.* **156** (2018) 8.

Chapitre III :

Etude comparative des propriétés physiques des luminophores $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{TR}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Me}^{n+}$ et $\text{LaPO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ($\text{TR} = \text{Nd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ et $\text{Me} = \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$)

III.1. Introduction

Comme indiqué précédemment (**Chapitre I**), les mécanismes de luminescence peuvent être classés en deux groupes principaux : DC et UC [1–6]. Grâce aux diverses applications des luminophores, notamment les cellules solaires, l'étude des propriétés UC/DC des matériaux luminescents devient une priorité indispensable [7–11]. Dans ce contexte, les phosphates et les fluorures de morphologies différentes ont été intensivement étudiés en raison de leur stabilité thermique et de leurs caractéristiques de fluorescence exceptionnelles [12–14]. Ainsi, plusieurs TRPO_4 [15,16] ont été développés comme matériaux DC par dopage avec Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} [16,17], ou comme matériaux UC par dopage avec Tm^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} [18,19].

Récemment, beaucoup d'attention a été portée sur l'ion Yb^{3+} et d'autres matériaux co-dopés aux ions de terres rares (TR^{3+}) ($\text{TR}^{3+} = \text{Tb}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) pour obtenir un courant continu efficace pour les cellules solaires [16,17]. En plus de cela, le transfert d'énergie de la matrice vers Yb^{3+} a également été rapporté [18,19]. L'avantage de Yb^{3+} est attribué à ses niveaux d'énergie simples et à son émission à 1000 nm qui est compatible avec la réponse spectrale la plus forte des cellules solaires c-Si, et l'efficacité quantique (QE) élevée de l'émission de conversion descendante coopérative de TR^{3+} à Yb^{3+} a été déterminé près de 200 % [2]. Cependant, l'intensité d'émission NIR d' Yb^{3+} est relativement faible par rapport à son homologue visible et à un état de transfert de charge atteignable (CTS) ; donc la recherche d'un autre ion TR^{3+} avec une émission forte dans le NIR et pas de CTS est urgente.

Nd^{3+} est un autre ion TR^{3+} avec une luminescence importante dans le NIR et un pic d'émission typique à 1064 nm, répond à la réponse spectrale la plus forte des cellules solaires c-Si et son intensité d'émission est beaucoup plus forte que celle de Yb^{3+} . De plus, Nd^{3+} n'a pas de CTS, ce qui compense très bien le déficit en Yb^{3+} . Ainsi, l'étude de l'application DC de $\text{Nd}^{3+}-\text{TR}^{3+}$ dans les cellules solaires c-Si peut être bénéfique pour améliorer l'efficacité des cellules. L'ion Ce^{3+} pourrait être un sensibilisateur à large bande idéal pour Nd^{3+} , car sa

transition $5d \rightarrow 4f$ se situe dans une large gamme spectrale et l'énergie de la transition change avec différentes intensités du champ cristallin de la matrice. Des études récentes ont démontré que la matrice YAG dopée Ce^{3+} a une absorption forte et large de 350 nm à 550 nm conformément à la plus forte émission du spectre solaire. De plus, le niveau $^5d_1(^2A_{1g})$ de Ce^{3+} est deux fois plus élevé que la transition $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ de Nd^{3+} , qui permet de réaliser le rendement DC. De plus, les éléments de métaux de transition tels que Mn^{2+} , Cr^{3+} et d'autres ions non-terres rares peuvent également être utilisés comme activateurs pour améliorer les propriétés de photoluminescence des matériaux hôtes [20–22].

Il est bien connu que les ions Ce^{3+} agissent comme de bons sensibilisateurs en raison de leurs fortes transitions autorisées $4f \rightarrow 5d$ se produisant aux alentours de 320 nm et correspondent à une région de longueur d'onde accessible en pratique, ils transfèrent une partie de leur énergie à d'autres ions activateurs (TR^{3+}), qui améliorent ainsi leurs émissions visibles ou NIR. En effet, les ions Ce^{3+} ont été utilisés pour améliorer l'efficacité d'émission de Tb^{3+} et Er^{3+} [23,24]. En plus de ces ions, les luminophores $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ co-dopés au Ce^{3+} se sont avérés augmenter l'intensité de l'émission infrarouge en raison d'un fort chevauchement du pic d'émission de Cérium avec les pics d'excitation des ions Nd^{3+} et une efficacité de transfert d'énergie de 84% a été trouvée entre ces derniers deux ions [8].

Pour ces raisons là, dans ce **Chapitre**, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés cristallographiques, morphologiques, vibrationnelles et optiques des matériaux $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{TR}^{3+}/\text{Me}^{n+}$ et $\text{LaPO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, en particulier les propriétés luminescentes. Pour ce fait, les longueurs d'ondes d'excitation de 275 et 980 nm seront utilisées pour l'étude de mécanismes DC et UC, respectivement.

III.2. Elaboration de LaPO_4 non dopé, dopé et co-dopé par des ions TR^{3+} et Me^{n+}

La synthèse par précipitation a été mise au point dans ce travail. Cette méthode de synthèse peut influencer par exemple, la microstructure, la stœchiométrie en oxygène ou la qualité cristalline de l'échantillon, ces caractéristiques influencent énormément les propriétés physico-chimiques et structurales.

Les échantillons ont été préparés en milieu aqueux à partir de solutions de sels de lanthanides et de solution phosphatée. Un schéma explicatif de la procédure de synthèse des matrices LaPO_4 est présenté dans la **Figure III.1**. Les caractéristiques des produits chimiques utilisés comme précurseurs dans cette synthèse sont données dans le **Tableau III.1**.

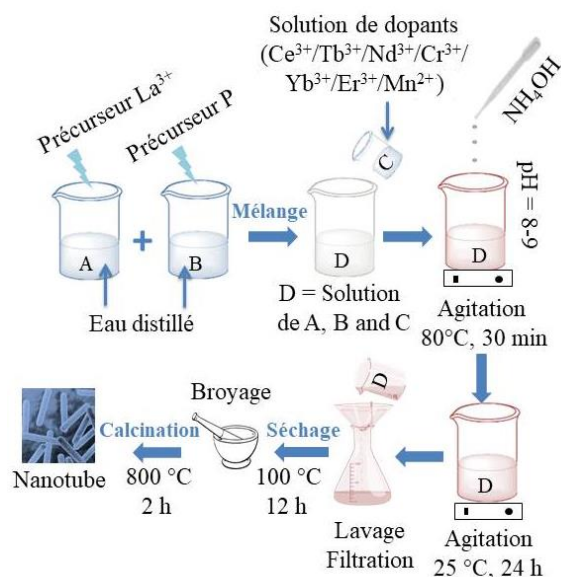


Figure III.1 - Schéma explicatif de la procédure de synthèse de LaPO_4 calcinée à 800 °C [25].

Tableau III.1 - Produits commerciaux utilisés pour la synthèse des poudres LaPO_4 .

Nom commercial du produit	Formule	Marque	Pureté	M_w (g/mol)
Monopotassium phosphate	KH_2PO_4	Sigma-Aldrich	≥ 99.99	136.09
Nitrate de Lanthane (III) hexahydraté	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99.999	433.01
Nitrate de Cérium (III) hexahydraté	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99.999	434.22
Nitrate de Terbium (III) pentahydraté	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99.999	435.02
Nitrate de Néodyme (III) hexahydraté	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99.999	438.35
Nitrate de Chrome (III) nonahydraté	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99.999	400.15
Nitrate de Manganèse (II) tétrahydraté	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	≥ 99.99	251.01
Nitrate d'Erbium (III) pentahydraté	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99.999	443.35
Nitrate d'Ytterbium (III) pentahydraté	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99.999	449.13

III.2.1. Synthèse de la matrice LaPO_4 (LPO) non dopée

Dans un procédé typique de préparation de LaPO_4 , 0.5811 g (4.2735 mmol) de KH_2PO_4 et 1.8490 g (4.2735 mmol) de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été d'abord dissous dans 30 mL de l'eau distillée. La solution de NH_4OH (25 %) a été ajoutée goutte à goutte sous agitation magnétique (600 tr/min) jusqu'à ce que la solution du mélange atteigne une valeur de

pH = 8-9. La solution obtenue a été poursuivie sous agitation pendant 30 min à une température de 80 °C. Ensuite, le précipité a été maintenu encore pendant 24 h sous agitation à température ambiante ; puis, il a été collecté et soigneusement lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que le pH (du filtrat) de 7 soit atteint, pour éliminer les ions indésirables (résiduels) liés aux matériaux de départ. Enfin, l'échantillon obtenu a été séché sous vide pendant 12 h à une température de 100 °C pour obtenir un produit sec par évaporation du solvant. Le produit obtenu a ensuite été broyé en poudre et traité thermiquement à 800 °C dans l'air pendant 2 h à une vitesse de chauffage/ refroidissement de 10 °C/min [25].

Le pesage des précurseurs de départ et l'agitation magnétique du mélange ont été réalisés, respectivement, à l'aide d'une balance de type *KERN ALS 220-4N* (Figure III.2a) et d'un dispositif *IKA RCT Basic* (Figure III.2b) initialement calibré. Cependant, le séchage et la calcination ont été réalisés, respectivement, dans un four *Memmert UN110 Universal* (Figure III.2c) et un four à moufle *Nabertherm LT 9/11/B410* (Figure III.2d).



Figure III.2 - (a) Balance *KERN ALS 220-4N* ; (b) agitateur *IKA RCT Basic* ; (c) four *Memmert UN110 Universal* ; (d) four à moufle *Nabertherm LT 9/11/B410*.

III.2.2. Synthèse des matrices CeTR-LPO , CeMe-LPO et YbEr-LPO

Les matériaux luminophores développés dans cette série ont été préparés par la méthode de co-précipitation décrite dans le paragraphe précédent en respectant les rapports stœchiométriques désirés. Ainsi, la solution contenant les dopants a été ajoutée lentement à la solution contenant les précurseurs de Lanthane et de Phosphore avant d'ajouter la solution de NH_4OH . Ces échantillons ont été également calcinés à 800 °C, pendant 2 h (recommandé par les analyses thermiques). Les compositions molaires pour les échantillons de cette série sont :

- LaPO_4 (LPO) ;
- $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{PO}_4$ (Ce-LPO) ;

- $\text{La}_{0.92}\text{Ce}_{0.05}\text{Nd}_{0.03}\text{PO}_4$ (CeNd-LPO) ;
- $\text{La}_{0.92}\text{Ce}_{0.05}\text{Tb}_{0.03}\text{PO}_4$ (CeTb-LPO) ;
- $\text{La}_{0.92}\text{Ce}_{0.05}\text{Cr}_{0.03}\text{PO}_4$ (CeCr-LPO) ;
- $\text{La}_{0.92}\text{Ce}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4$ (CeMn-LPO) ;
- $\text{La}_{0.95}\text{Yb}_{0.04}\text{Er}_{0.01}\text{PO}_4$ (YbEr-LPO).

III.3. Étude structurale par DRX

L'analyse de la microstructure des matrices phosphate LPO, Ce-LPO, CeNd-LPO, CeTb-LPO, CeCr-LPO, CeMn-LPO et YbEr-LPO a été effectuée par comparaison avec la fiche ICDD n° 84-0600 [26]. Sur la **Figure III.3**, nous avons représenté les diffractogrammes de rayons X de cette série du composé LaPO_4 non dopé, dopé et co-dopé. En effet, on retrouve que sur ces diffractogrammes tous les pics de diffraction caractéristiques de la fiche ICDD de la matrice LaPO_4 non dopée sont présents. En détail, ils présentent des raies de haute intensité à $21.28, 26.87, 28.64, 31.03, 42.98^\circ$ et 45.85° , qui correspondent respectivement aux plans (-111), (200), (120), (012), (-103) et (212) de LaPO_4 (ICDD n° 84-0600) [25].

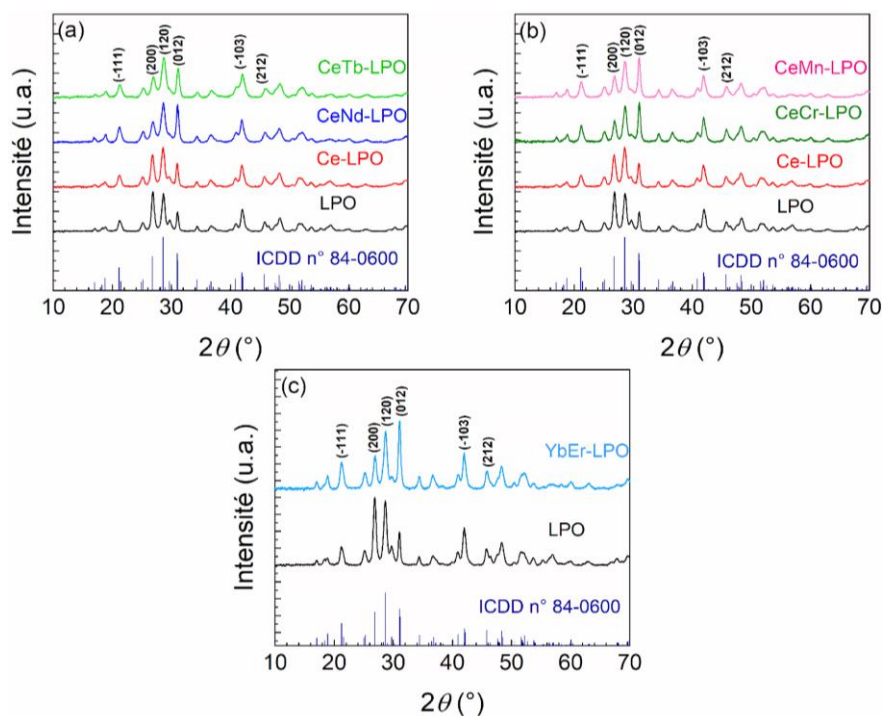


Figure III.3 - Diffractogrammes DRX des échantillons (a) CeTR-LPO (TR = Nd, Tb), (b) CeMe-LPO (Me = Cr, Mn) et (c) YbEr-LPO calcinés à 800°C [25].

Ces diffractogrammes montrent que nos échantillons cristallisent dans la structure monoclinique de groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{n}$; avec l'absence de phases secondaires liées aux oxydes de TR^{3+} ou Me^{n+} . Ainsi, le dopage avec ces éléments (TR^{3+} et Me^{n+}) n'engendre aucun

changement significatif au niveau de la phase structurale, nous pouvons conclure donc que les ions dopants et les taux de dopage choisis n'affectent pas la structure cristallographique initiale de l'échantillon [25].

En utilisant l'équation II.6 pour un système cristallin monoclinique, nous avons déterminé les paramètres de maille des matrices synthétisées. Par exemple, l'échantillon LPO qui cristallise avec la phase monazite de structure monoclinique présente les paramètres de maille suivants : $a = 6.818 \text{ \AA}$, $b = 7.054 \text{ \AA}$, $c = 6.489 \text{ \AA}$, $\beta = 103.19^\circ$ et $V = 303.85 \text{ \AA}^3$. La théorie de Williamson-Hall (équation II.4) [27] a été conduite pour l'analyse structurale. À partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente, du tracé entre $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ et $4 \sin \theta_{hkl}$ [27], nous avons calculé la taille des cristallites (D_{WH}) et la déformation du réseau (ϵ), respectivement, comme le montre la Figure III.4.

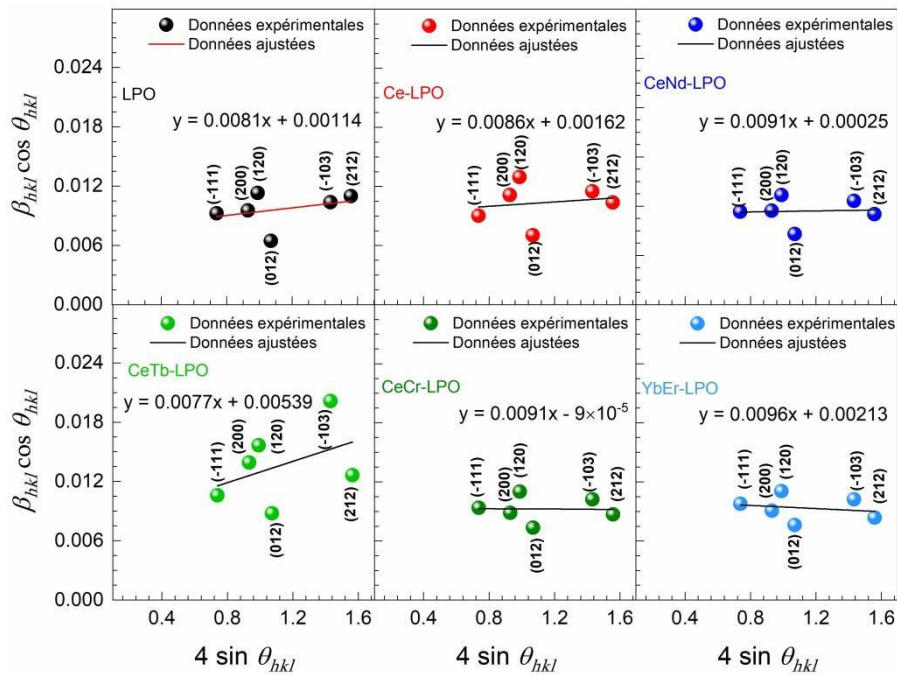


Figure III.4 - Graphes W-H pour les échantillons LPO (non dopé, dopé et co-dopé).

La taille des cristallites, la déformation du réseau, le volume du réseau et les paramètres de mailles de tous les échantillons sont calculés et données dans le **Tableau III.2**. D'après les valeurs enregistrées dans le **Tableau III.2**, nous pouvons remarquer un petit changement de la taille des cristallites et une légère déformation (traction : $\epsilon > 0$ et compression : $\epsilon < 0$) du réseau cristallin suite à l'incorporation des ions de terres rares dans la matrice LPO. Cette diminution est due à la différence des rayons ioniques entre les ions dopants (TR^{3+} et Me^{n+}) et l'ion La^{3+} [25]. En outre, nous pouvons noter la diminution du volume de la maille dopée et co-dopée (**Tableau III.2**) en raison de la substitution des ions La^{3+} (110 pm) par des éléments

de rayons ioniques plus petits tels que les ions : Ce³⁺ (107 pm), Nd³⁺ (98.3 pm), Tb³⁺ (98 pm), Yb³⁺ (94 pm), Er³⁺ (95 pm), Cr³⁺ (62 pm) ou Mn²⁺ (90 pm). Par exemple, le rétrécissement correspondant aux échantillons CeCr-LPO et CeMn-LPO est de 0.33 % et 0.35 %, respectivement. Enfin, les échantillons ont été traités thermiquement à 800 °C pendant 2 h, et à cette température de calcination, la structure cristallographique des composés est stable thermiquement comme le montre l'analyse thermique ATD/ATG (section suivante).

Tableau III.2 - Paramètres cristallographiques, taille des cristallites et déformation des échantillons LPO.

Paramètres	Cristallographiques					Taille D_{WH} (nm)	Déformation ε (%)
	a (Å) ± 0.002	b (Å) ± 0.001	c (Å) ± 0.001	β (°) ± 0.04	V (Å ³) ± 0.02		
Échantillon						± 1	± 0.002
LPO	6.818	7.054	6.489	103.19	303.85	19	0.114
Ce-LPO	6.838	7.014	6.505	103.32	303.60	18	0.162
CeNd-LPO	6.827	7.036	6.486	103.18	303.35	17	0.025
CeTb-LPO	6.836	7.044	6.472	103.27	303.32	20	0.539
CeCr-LPO	6.822	7.057	6.462	103.24	302.83	17	-0.009
CeMn-LPO	6.818	7.083	6.440	103.20	302.78	16	0.213
YbEr-LPO	6.809	7.061	6.479	103.24	303.22	16	-0.079
ICDD n° 84-0600	6.825	7.057	6.482	103.21	303.94	-	-

III.4. Étude thermique par ATD/ATG

Pour suivre la décomposition du précurseur (séché à 100 °C) et également pour déterminer la température de calcination optimale lorsque la courbe ATG ne montre aucune perte de masse, nous avons effectué l'analyse thermique. La **Figure III.5** présente les courbes ATD/ATG mesurées pour l'échantillon CeNd-LPO dans son état brut (non calciné).

La perte de masse totale est estimée à environ 15.8 %. La courbe ATG montre que la perte de masse se produit en trois étapes. La première perte se situe dans la plage de température ~ 25-270 °C, accompagnée d'un pic endothermique à ~ 140 °C, détecté dans la courbe ATD, qui correspond à la déshydratation de l'échantillon précurseur et à la libération de nitrates. La deuxième perte de masse entre 270 et 500 °C associant les pics exothermiques à environ 389 °C (voir la courbe ATD) peut être attribuée à l'élimination des nitrates résiduels dans la poudre de précurseur, en accord avec les travaux précédents [25,28,29].

Finalement, une perte de masse négligeable entre 500 et 900 °C est due à l'oxydation des matières organiques résiduelles dans le précurseur. Ainsi, le pic exothermique observé à ~ 800

°C est attribué à la déshydratation totale de l'échantillon brut et à la formation de la structure monazite. Ce résultat concorde avec ceux rapportés par d'autres auteurs [28,29]. Par conséquent, la température de calcination choisie est de 800 °C pour tous les échantillons, conformément aux résultats de la diffraction des rayons X (Figure III.3) qui montrent l'absence de phases secondaires. Les courbes ATD/ATG enregistrées pour les autres échantillons bruts sont presque identiques.

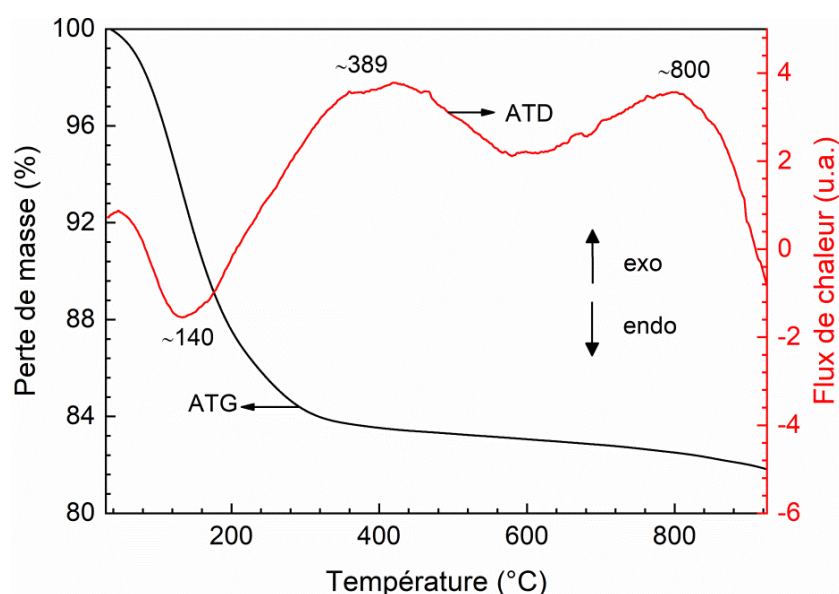


Figure III.5 - Courbes ATD/ATG de l'échantillon brut CeNd-LPO séché à 100 °C [25].

III.5. Étude vibrationnelle par IRTF-ATR et Raman

Le spectre de l'ion PO_4^{3-} isolé est caractérisé par quatre modes internes de vibrations dont les symétries appartiennent au groupe du tétraèdre. Parmi ces modes, deux sont actifs en infrarouge et les deux autres sont actifs en Raman, puisqu'il existe une relation de symétrie dans l'entité isolée. C'est-à-dire les bandes actives en infrarouge ne le sont pas en Raman et vice-versa [30].

La position des bandes vibrationnelles peut varier dans un domaine large et le nombre de ces bandes peut différer selon l'orthophosphate. Dans le cas des orthophosphates de terres rares, tous les modes sont actifs en infrarouge, et dans ce domaine les pics μ_3 et μ_4 seront les plus intenses car déjà permis dans l'entité isolée [31]. Par ailleurs, les deux modes actifs en infrarouge, sont de type asymétrique, le premier représente des vibrations d'élongations et l'autre représente des vibrations de déformation. Les nombres d'onde et les attributions associées aux modes de vibrations sont regroupés dans le **Tableau III.3**.

Tableau III.3 - Bandes de vibration de l'anion PO_4^{3-} et leurs désignations.

Bande de vibration active	Nombre d'onde (cm^{-1})	Type de vibration	Mode
En Infra-Rouge	1080	Élongation asymétrique (P–O)	μ_3
En Infra-Rouge	500	Déformation asymétrique (O–P–O)	μ_4
En Raman	970	Élongation symétrique (P–O)	μ_1
En Raman	360	Déformation symétrique (O–P–O)	μ_2

III.5.1. Caractérisation par IRTF-ATR

La **Figure III.6** illustre les spectres IRTF-ATR des échantillons LPO (non dopé, dopé et co-dopé) calcinés à 800 °C. Quatre bandes caractéristiques à environ 1053, 1009, 987 et 950 cm^{-1} ont été observées pour la phase monoclinique de LPO non dopé (**Figure III.6d**) et sont attribuées aux vibrations d'élongation (région μ_3) de la liaison P–O dans les groupes PO_4^{3-} . D'autres bandes situées à environ 611, 576, 561 et 536 cm^{-1} sont associées aux vibrations de déformation (région μ_4) de la liaison O–P–O dans le groupe PO_4^{3-} . Les bandes d'absorption détectées dans la région μ_3 sont larges et intenses, tandis que celles de la région μ_4 sont fines et intenses. Ceci est en agrément avec les références [26,32]. Les échantillons LPO dopés avec les ions TR^{3+} et Me^{n+} présentent des spectres IRTF-ATR similaires à ceux de LPO non dopé (**Figures III.6a-d**).

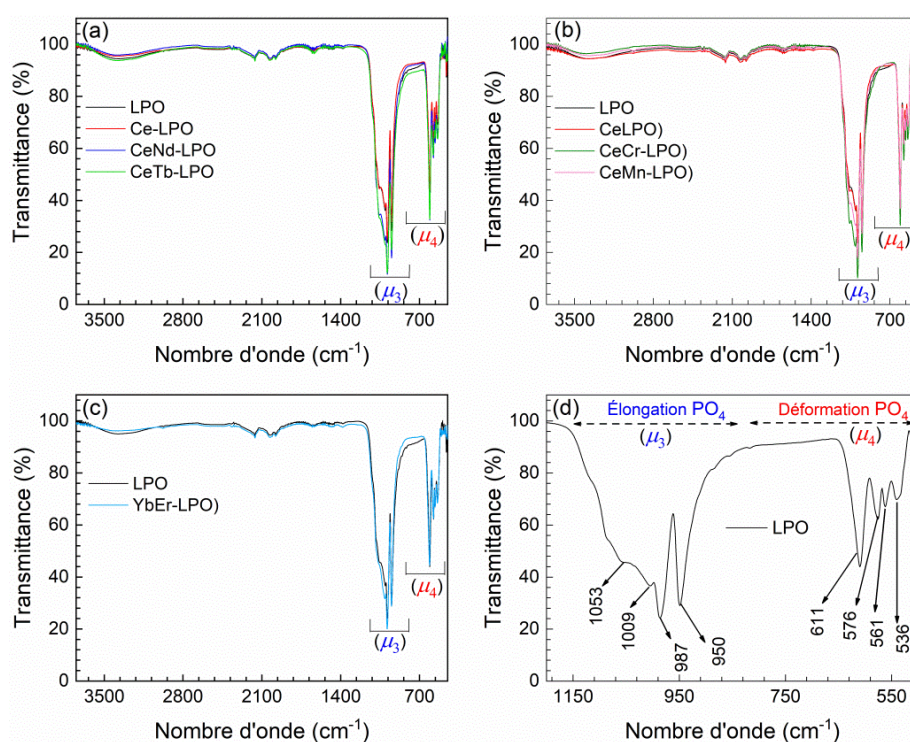


Figure III.6 - Spectres IRTF-ATR des échantillons (a) CeTR-LPO (TR = Nd, Tb), (b) CeMe-LPO (Me = Cr, Mn), (c) YbEr-LPO et (d) LPO calcinés à 800 °C [25].

Cependant, aucune bande intense à environ 3455, 3172, 1638 et 1380 cm^{-1} caractérisant la bosse O–H des molécules d'eau ou les nitrates n'est détectée dans les spectres IRTF-ATR, confirmant la formation de LaPO_4 anhydre. Ainsi, les résultats IRTF-ATR et DRX sont totalement cohérents. Les spectres IRTF-ATR sans autres phases secondaires telles que les phosphates de Lanthane-poly ($\text{LaP}_5\text{O}_{14}$, LaP_2O_7 , LaP_3O_9) ou Lanthane-oxy (La_3PO_7 , $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$) ont été enregistrés, affirmant la stabilité thermique de LaPO_4 [33].

III.5.2. Caractérisation par Raman

La **Figure III.7** présente les spectres Raman des échantillons LPO (non dopé, dopé et co-dopé) calcinés à 800 °C. Comme on peut constater, l'échantillon LPO (**Figure III.7d**) présente cinq groupes de bandes Raman ; leurs positions au niveau de chaque groupe sont comme suit : le 1^{er} groupe à 220 et 267 cm^{-1} ; 2^{ème} groupe à 398, 412 et 463 cm^{-1} ; 3^{ème} groupe à 540, 575, 592 et 622 cm^{-1} ; 4^{ème} groupe à 965 et 990 cm^{-1} ; 5^{ème} groupe à 1024 et 1057 cm^{-1} . Les bandes observées sont attribuées : aux vibrations du réseau dans le 1^{er} groupe [25,34], aux vibrations de déformation O–P–O (mode μ_2) dans le 2^{ème} groupe, aux vibrations de déformation O–P–O (mode μ_4) dans le 3^{ème} groupe, aux vibrations d'élongation symétrique P–O (mode μ_1) dans le 4^{ème} groupe et aux vibrations d'élongation asymétrique P–O (mode μ_3) dans le 5^{ème} groupe [25,35].

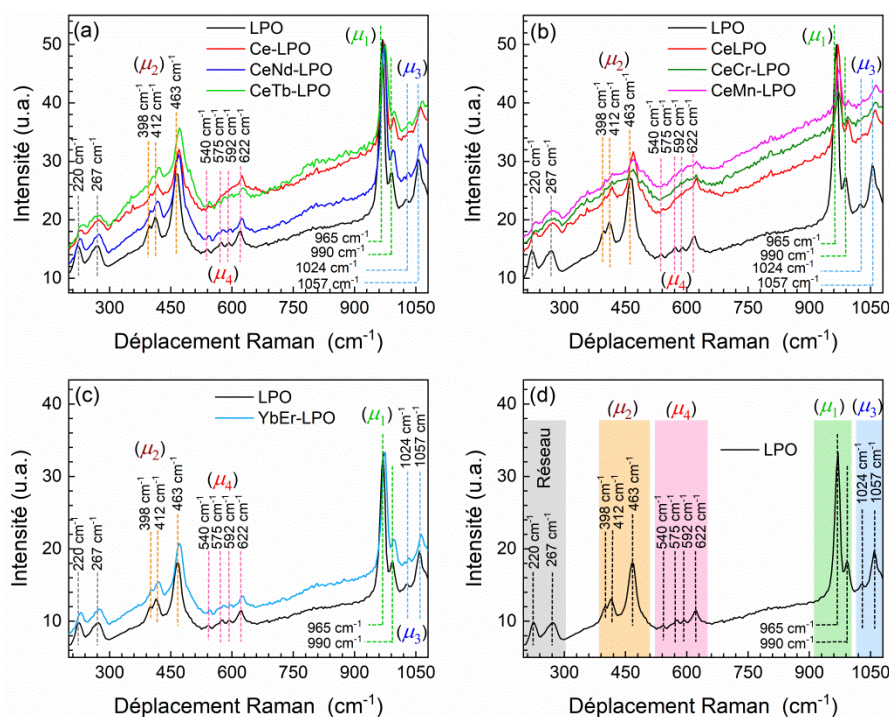


Figure III.7 - Spectres Raman des échantillons (a) CeTR-LPO (TR = Nd, Tb), (b) CeMe-LPO (Me = Cr, Mn), (c) YbEr-LPO et (d) LPO calcinés à 800 °C [25].

Par ailleurs, suite à l'insertion des ions dopants TR^{3+} ou Me^{n+} dans la matrice hôte LPO, nous pouvons constater que certaines bandes sont légèrement élargies et décalées vers les nombres d'onde plus élevés; par exemple, la bande Raman du mode μ_1 est centrée à 965 cm^{-1} pour l'échantillon LPO non dopé, et après l'insertion des ions : Ce^{3+} , Ce^{3+}/Nd^{3+} , Ce^{3+}/Tb^{3+} , Ce^{3+}/Cr^{3+} , Ce^{3+}/Mn^{2+} et Yb^{3+}/Er^{3+} , les bandes Raman correspondantes au mode μ_1 sont respectivement décalés vers les positions suivantes : $966, 967, 969, 970, 966$ et 967 cm^{-1} .

Ce décalage est dû à la substitution des ions La^{3+} par des éléments de rayons ioniques inférieurs tels que : Ce^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Cr^{3+} et Mn^{2+} , ce qui engendre par la suite une diminution du volume de la maille et de la longueur de liaison (pour chaque échantillon) [25]. Par conséquent, les modes vibrationnels sont élargis et déplacés vers des nombres d'onde plus élevés (pour différents éléments dopants), ce qui est en bon accord avec les résultats de DRX.

III.6. Étude morphologique par MEB

Le MEB a été utilisé pour examiner la morphologie et la taille des particules des échantillons $LaPO_4$ dopés avec les ions TR^{3+} et Me^{n+} . Les clichés MEB des échantillons LPO, Ce-LPO, CeNd-LPO et CeMn-LPO, synthétisés par la méthode de co-précipitation, sont représentés sur la **Figure III.8**.

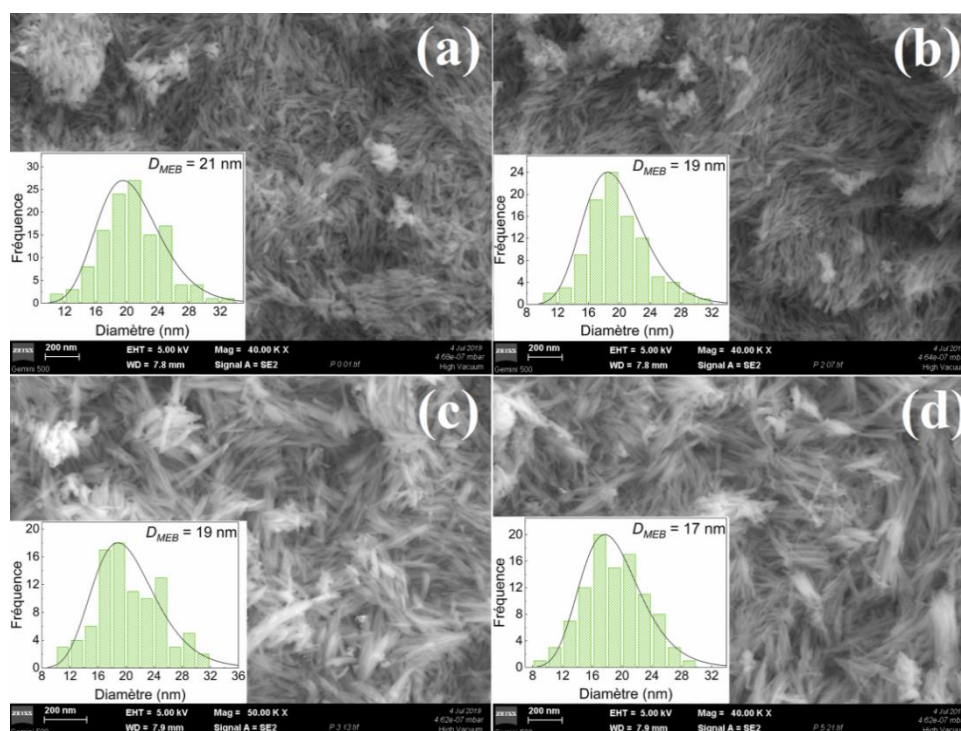


Figure III.8 - Image MEB des matrices (a) LPO, (b) Ce-LPO, (c) CeNd-LPO et (d) CeMn-LPO. Les encarts présentent la distribution de diamètre des nano-tiges [25].

Rappelons que la matrice LPO non dopée présente une structure monoclinique. Elle cristallise sous la forme de nano-tiges agrégées, comme le montre la **Figure III.8a**. Après incorporation des ions Ce^{3+} , $\text{Ce}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ (**Figures III.8b-d**) une morphologie en forme de nano-tiges est toujours observée, toutefois l'agrégation semble beaucoup plus forte, les tiges sont très collées. Une morphologie très similaire est observée pour les autres échantillons co-dopés avec le couple d'ions $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$.

Le logiciel *Image-J* est utilisé pour déterminer les dimensions (diamètre et longueur) de nano-tiges. Les histogrammes correspondants sont présentés selon la distribution log-normale (encarts des **Figures III.8a-d**). Par conséquent, tous les échantillons montrent un diamètre de tige proche (19 ± 3 nm) et une longueur allant de 150 à 200 nm. Le co-dopage avec TR^{3+} et Me^{n+} dans LPO n'affecte pas les dimensions des tiges, indiquant une faible influence du dopage sur le processus de croissance des nanocristaux dans la matrice hôte LaPO_4 [25].

III.7. Étude magnétique par RPE

Les spectres RPE à température ambiante des échantillons LPO (non dopé, dopé et co-dopé) sont présentés sur la **Figure III.9**. Sur la **Figure III.9a**, nous pouvons voir que le spectre RPE de l'échantillon LPO non dopé montre un large signal de valeur du facteur de Landé $g = 2.0587$, ce qui pourrait être dû à des défauts liés à la synthèse tels que des lacunes d'oxygène [36]. Différents types de lacunes d'oxygène (défauts atomiques neutres ou ionisés) pourraient être responsables de l'émission bleue à environ 410 nm observée dans l'échantillon non dopé [25] (voir section PL).

Les métaux de transition Me^{n+} (Cr^{3+} et Mn^{2+}) montrent clairement leurs résonances, comme le montre les **Figures III.9b-c**. Sur la **Figure III.9b**, le signal RPE de valeur $g = 1.9758$ est clairement observé pour CeCr-LPO. En général, le pic à environ $g \sim 1.97$ est associé aux paires $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ couplées par échange (signal étroit et symétrique) ou des ions Cr^{5+} (signal très étroit et asymétrique) [37]. Dans notre cas, la symétrie de résonance est évidente à $g = 1.9758$ et, par conséquent, le Chrome présente un état d'oxydation de $n = 3+$, ce qui confirme la présence de l'ion Cr^{3+} . Pour l'échantillon CeMn-LPO, les six raies attendues de l'interaction hyperfine de l'ion Mn^{2+} avec une valeur de $g = 2.0091$ sont clairement observées (**Figure III.9c**) [25].

Les **Figures III.9d-g** montrent les spectres RPE à température ambiante des échantillons LPO dopés avec les ions terres rares TR^{3+} . Deux signaux faibles ($g_1 = 1.9657$ et $g_2 = 4.6976$)

sont observés pour le luminophore Ce-LPO (**Figure III.9d**). La résonance avec $g_1 = 1.9657$ peut être associée à un centre F^{++} , par exemple ; un électron piégé au niveau d'une lacune anionique dans la matrice hôte LaPO_4 . Par comparaison avec le spectre LPO non dopé, le nouveau signal avec $g_2 = 4.6976$ est attribué à l'ion Cérium, ayant une valeur g caractéristique des métaux. Le centre F^{++} peut être un ion O^- , qui est probablement intégré au réseau cristallin lors de la synthèse [25].

Les luminophores LPO co-dopés avec les ions Nd^{3+} et Tb^{3+} ne présentent aucune résonance supplémentaire car ces deux derniers éléments TR^{3+} présentent des signaux trop faibles et de basse résolution à la température ambiante (**Figures III.9e-f**) [25,38]. Pour l'échantillon YbEr-LPO, nous pouvons remarquer certains signaux faibles dans la région du champ magnétique entre 100 et 400 mT, qui pourraient être associées aux résonances des ions Er^{3+} et Yb^{3+} (**Figure III.9g**). En effet, les ions de terres rares ont généralement des temps de relaxation rapides qui provoquent un élargissement du signal, et par conséquent, les caractéristiques ne seront pas bien résolues à température ambiante [38].

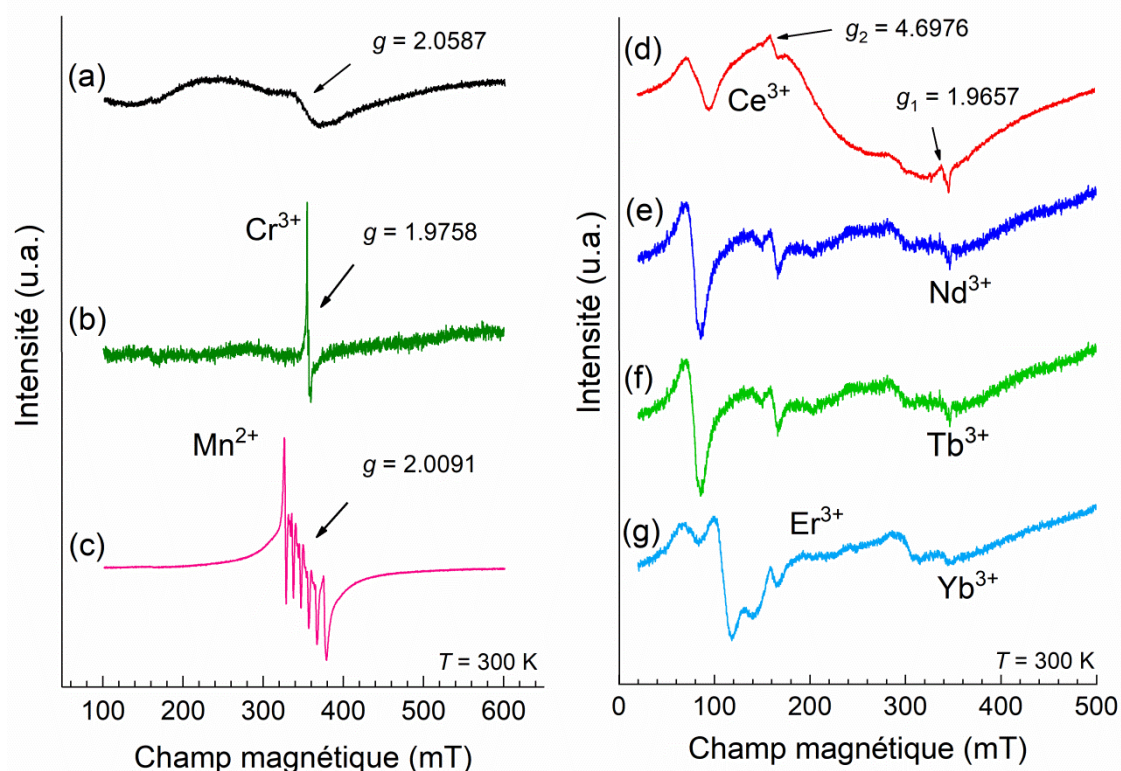


Figure III.9 - Spectres RPE à température ambiante des échantillons (a) LPO, (b) CeCr-LPO, (c) CeMn-LPO, (d) Ce-LPO, (e) CeNd-LPO, (f) CeTb-LPO et (g) YbEr-LPO calcinés à 800 °C [25].

III.8. Étude optique par UV-Vis-NIR

Les spectres d'absorption UV-Vis-NIR et les graphiques de $(F(R).E)^2$ en fonction de l'énergie (E) pour tous les échantillons sont présentés respectivement sur les **Figures III.10** et **III.11**. La limite d'absorption de l'échantillon LPO est observée dans la région UV à 220 nm (~ 5.64 eV) comme le montre la **Figure III.10a**. Cette absorption est due à la transition *band-to-band* (*BtB*) de la structure hôte [36]. Le bord d'absorption de l'échantillon Ce-LPO (**Figure III.10b**) est décalé à environ 245 nm. Ce décalage en absorption est attribué à l'effet de la transition $4f \rightarrow 5d$ des ions Ce^{3+} [25]. Les bandes d'absorption enregistrées pour l'échantillon CeNd-LPO dans la gamme Vis-NIR sont présentées sur la **Figure III.10c**. Ces bandes sont associées aux transitions électroniques de l'ion Nd^{3+} ($4f_3 \rightarrow 4f_3$) à partir de l'état fondamental $^4I_{9/2}$ jusqu'à les niveaux excités suivants : $^4G_{7/2}$, $^4G_{5/2}+^4G_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4F_{7/2}+^4S_{3/2}$, $^4F_{5/2}+^2H_{9/2}$, $^4F_{3/2}$ [25,39]. L'échantillon CeTb-LPO (**Figure III.10d**) montre une bande faible et large entre 275 et 350 nm attribuée à une somme de pics d'absorption de l'ion Tb^{3+} (transitions de type f-f). Puisque la forte transition autorisée ($4f \rightarrow 5d$) a été observée entre 210 et 215 nm [40], la forte absorption en dessous de 250 nm a été attribuée à l'absorption des ions Ce^{3+} (voir ci-dessus).

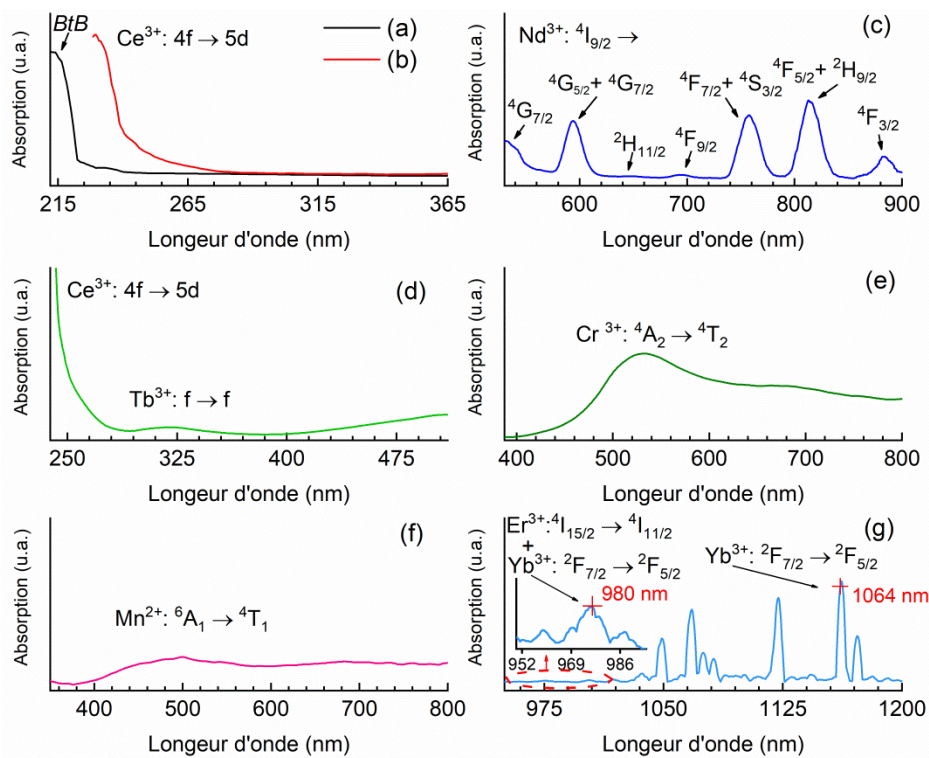


Figure III.10 - Spectres d'absorption UV-Vis-NIR des échantillons (a) LPO non dopé, (b) Ce-LPO, (c) CeNd-LPO, (d) CeTb-LPO, (e) CeCr-LPO, (f) CeMn-LPO et (g) YbEr-LPO [25].

Le spectre d'absorption de l'échantillon CeCr-LPO (**Figure III.10e**) montre une large bande d'absorption dans la région visible à environ 525 nm, qui a été attribuée à la transition d-d entre l'état fondamental $^4\text{A}_2$ et l'état excité $^4\text{T}_2$ des ions Cr^{3+} . Dans le cas de l'échantillon CeMn-LPO (**Figure III.10f**), nous ne pouvons pas observer les bandes d'absorption dues aux ions Mn^{2+} , car ils représentent des transitions interdites (de spin et de parité). Ainsi, la bande faible et large à environ 500 nm peut être due à la transition $^6\text{A}_1 \rightarrow ^4\text{T}_1$ de Mn^{2+} [25].

À partir de la **Figure III.10g**, nous pouvons constater que les bandes d'absorption des ions Yb^{3+} sont comprises entre 950 et 1070 nm ; le pic d'absorption le plus intense à environ 1064 nm est attribué aux transitions $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$. La partie agrandie à environ 980 nm (encart de la **Figure III.10g**) montre à la fois les transitions électroniques des ions Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) et Er^{3+} ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) [25].

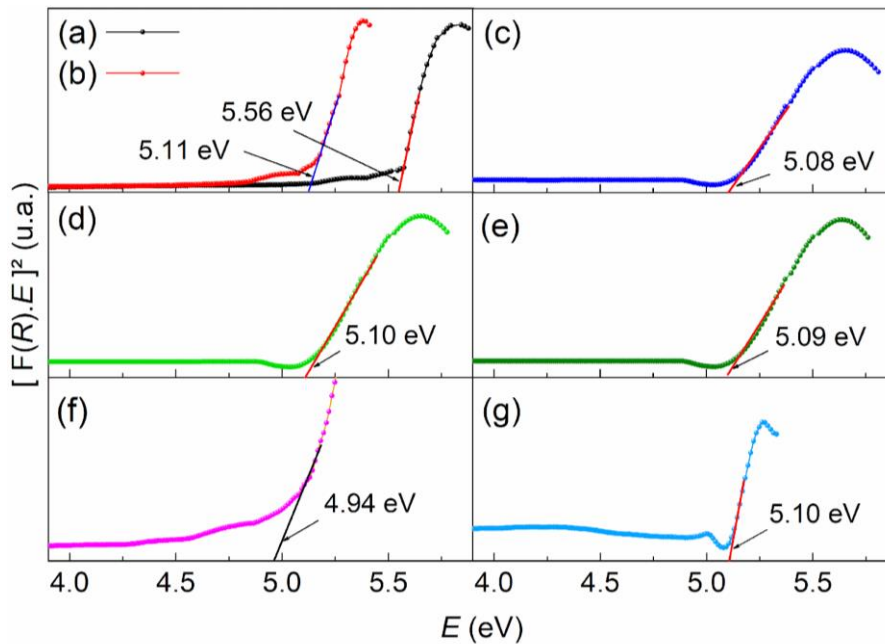


Figure III.11 - Graphiques $[\text{F}(\text{R}).\text{E}]^2$ en fonction de l'énergie E pour les échantillons (a) LPO, (b) Ce-LPO, (c) CeNd-LPO, (d) CeTb-LPO, (e) CeCr-LPO, (f) CeMn-LPO et (g) YbEr-LPO [25].

La bande interdite optique (E_g) est estimée à partir de l'analyse des spectres d'absorption UV-Vis, selon l'approche de Kubelka-Munk (K/M) (équations II.9-11) [41]. À partir du graphique de $(\text{F}(\text{R}).\text{E})^2$ en fonction de E , la bande interdite est trouvée en extrapolant la pente à $(\text{F}(\text{R}).\text{E})^2 \rightarrow 0$ [42], comme le montre la **Figure III.11**. Par conséquent, la bande interdite de l'échantillon LPO a une valeur de 5.56 eV (~ 223 nm), tandis que pour l'échantillon Ce-LPO, nous avons obtenu environ 5.11 eV (~ 242 nm). Ce changement de gap est dû à l'absorption liée aux ions dopants de Ce^{3+} dans la matrice hôte. Pour les autres échantillons, les bandes

interdites obtenues sont de valeurs très proches, ce qui signifie que les ions co-dopants (TR^{3+} et Me^{n+}) ont une faible influence sur l'énergie de gap. Cependant, une valeur légèrement inférieure a été trouvée pour l'échantillon co-dopé avec l'ion Mn^{2+} (d'environ 4.94 eV) suite aux niveaux d'énergie supplémentaires introduits par le dopage et les défauts associés [25].

III.9. Étude de photoluminescence PL

III.9.1. Propriétés PL des échantillons LPO et Ce-LPO

Les spectres de photoluminescence (PL) et d'excitation de photoluminescence (PLE) de l'échantillon LPO non dopé sont présentés sur la **Figure III.12a**. Sous excitation par l'UV à 250 nm, le spectre PL montre une large bande de luminescence à environ 410 nm. Sachant que le pic d'excitation situé à 250 nm (pour l'émission de 410 nm) est bien en dessous de la bande interdite (**Figure III.11a**), nous attribuons provisoirement cette émission à une phase désordonnée et à des défauts liés à la synthèse dans LaPO_4 [36]. Une émission similaire jusqu'à 450 nm dans la matrice LaPO_4 non dopée a également été décrite dans la littérature et attribuée aux défauts induits par la synthèse [25,36]

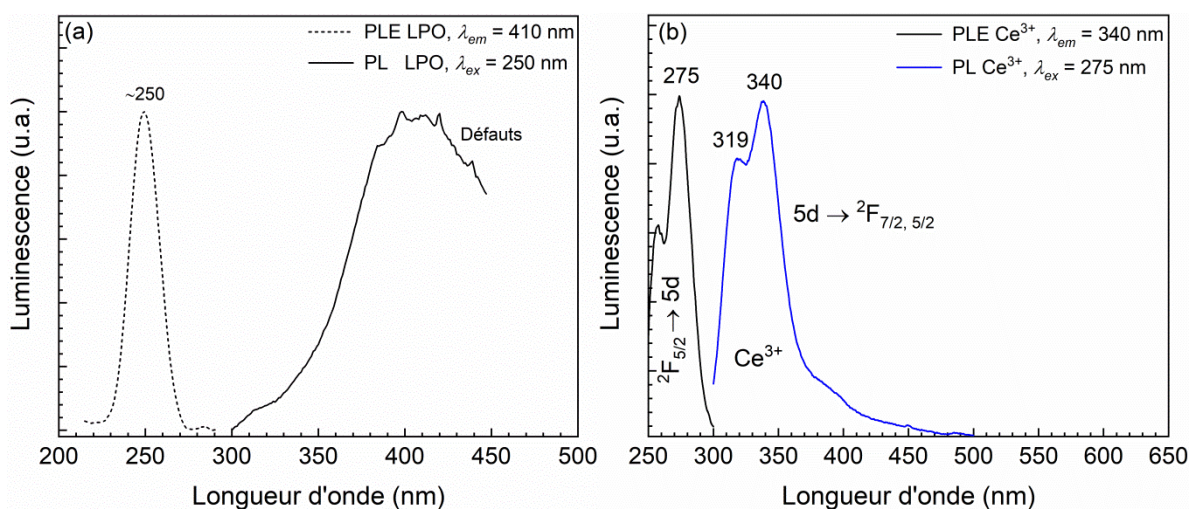


Figure III.12 - Spectres PLE et PL des échantillons (a) LPO et (b) Ce-LPO [25].

Les spectres PLE et PL des ions Ce^{3+} dans le luminophore Ce-LPO sont illustrés sur la **Figure III.12b**. Sous l'excitation de 275 nm, nous avons observé le doublet PL qui est caractéristique des ions Ce^{3+} à 319 et 340 nm. Ce doublet est dû aux transitions entre l'état excité 5d et les composantes spin-orbite $^2\text{F}_{5/2,7/2}$ de l'état fondamental. Le petit-faible pic à environ 400 nm est associé aux défauts dans la matrice LaPO_4 . Par ailleurs, le spectre d'excitation (pour émission à 340 nm) correspond aux transitions de l'état fondamental $^2\text{F}_{5/2}$ aux états excités 5d de Ce^{3+} [25].

III.9.2. Luminescence de down-conversion dans CeTR-LPO (TR= Nd, Tb)

Les spectres PLE et PL de l'échantillon CeNd-LPO sont présentés sur la **Figure III.13a-d**. Sous excitation à 275 nm de l'échantillon CeNd-LPO, nous avons observé le doublet d'émission attribué au Ce³⁺ dans la plage 319-340 nm (ligne rouge, **Figure III.13a**) accompagné des raies de luminescence de l'ion Nd³⁺ dans la gamme 780-1410 nm. Ces dernières raies sont identifiées aux transitions de Néodyme ; de l'état excité ⁴F_{3/2} à l'état fondamental ⁴I_J (J = 9/2, 11/2, 13/2) (ligne bleue, **Figure III.13a-b**) [25].

Le spectre d'excitation de Nd³⁺ pour l'émission à 805 nm (⁴F_{5/2} → ⁴I_{9/2}) (ligne noire, **Figure III.13a**) montre une bande d'excitation très forte avec un maximum à 275 nm. Cette bande d'excitation est due exactement à la transition 4f → 5d de Ce³⁺ [25]. La présence de ladite bande de Cérium à 275 nm indique un transfert d'énergie (ET) entre les ions Ce³⁺ et Nd³⁺ dans la matrice hôte LaPO₄ (voir la section suivante).

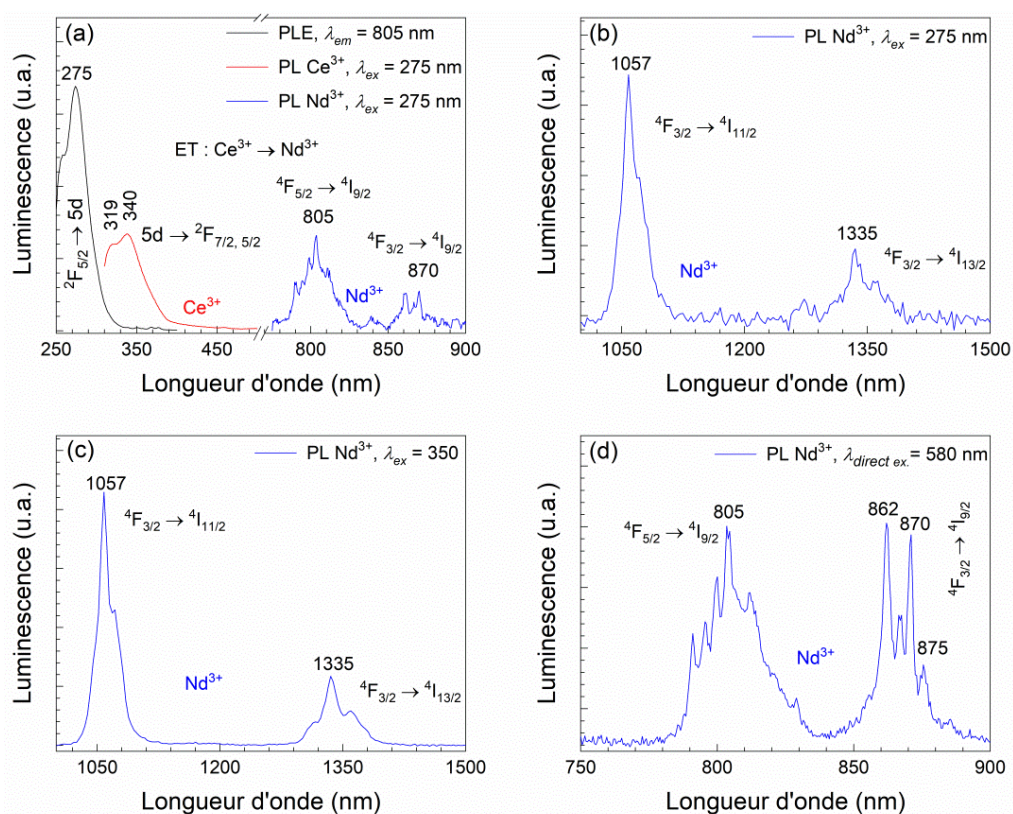


Figure III.13 - (a-b) Spectres PL ($\lambda_{ex} = 275$ nm) et PLE ($\lambda_{em} = 805$ nm) de l'échantillon CeNd-LPO ; spectres PL enregistrés sous excitation de (c) 350 nm et (d) 580 nm [25].

Nous avons mesuré les spectres de luminescence de CeNd-LPO sous l'excitation lumineuse UV et Vis se situant dans la plage d'émission la plus forte du spectre solaire.

Comme attendu, la luminescence liée au Néodyme peut être observée sous excitation directe de Nd³⁺ dans le visible à 580 nm (**Figure III.10c** : ⁴I_{9/2} ⁴G_{5/2}+⁴G_{7/2}) et sous excitation indirecte à travers Ce³⁺ dans l'UV à 350 nm (voir **Figure III.13c-d**). Il faut remarquer que la longueur d'onde d'excitation UV est associée à la fois à la transition d'absorption de Nd³⁺ (⁴I_{9/2} → ⁴D_{3/2}) [43] et correspond bien à la luminescence Ce³⁺, ce qui explique l'apparition du processus de transfert d'énergie entre les ions Ce³⁺ et Nd³⁺, comme déjà observé sous excitation à 275 nm des ions Ce³⁺ (**Figure III.13b**).

Les spectres PLE et PL des luminophores CeTb-LPO sont illustrés sur la **Figure III.14**. Le spectre d'excitation monitoré à 545 nm (monitorant la transition de Tb³⁺ : ⁵D₄ → ⁷F₅) montre une large bande d'excitation avec un maximum à 275 nm (ligne noire, **Figure III.14**); comme déjà vu dans l'échantillon Ce-LPO (**Figure III.12b**). Cette bande d'excitation est attribuée à la transition 4f → 5d des ions Ce³⁺ ; les plus petits-fines pics dans le domaine entre 325 et 410 nm sont associés aux transitions f → f des ions Tb³⁺ [25].

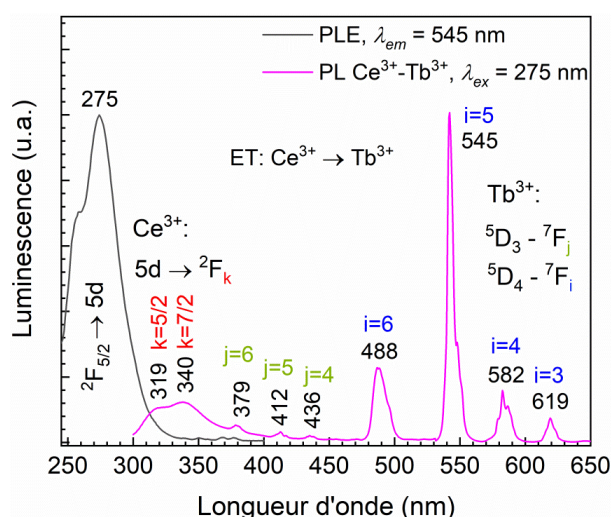


Figure III.14 - Spectres PL ($\lambda_{ex} = 275$ nm) et PLE ($\lambda_{em} = 545$ nm) de l'échantillon CeTb-LPO [25].

Sous excitation de la lumière UV à 275 nm, nous observons la bande d'émission des ions Ce³⁺ (300 - 360 nm) accompagnée de forts pics liés aux transitions ⁵D₄ → ⁷F₃₋₆ des ions Tb³⁺ à 488, 545, 582, 619 nm, ainsi les plus faibles pics à 379, 412 et 436 nm sont attribués aux autres transitions ⁵D₃ → ⁷F₄₋₆ des ions Tb³⁺ (ligne rose, **Figure III.14**). Le processus de transfert d'énergie (ET) est confirmé par la forme du spectre d'excitation de l'échantillon de CeTb-LPO enregistré en monitorant l'émission de Tb³⁺ à 545 nm (ligne noire, **Figure III.14**), qui montre une large bande d'excitation des ions Ce³⁺ (²F_{5/2} → 5d) comme déjà constater dans l'échantillon de Ce-LPO (ligne noire, **Figure III.12b**). Par conséquent, le processus ET repose

sur la bonne adéquation spectrale entre la luminescence des ions Ce^{3+} et les transitions $f \rightarrow f$ des ions Tb^{3+} .

III.9.3. Processus ET et efficacité ET dans CeTR-LPO ($\text{TR} = \text{Nd}, \text{Tb}$)

La **Figure III.15a** présente le schéma des niveaux d'énergie pour le luminophore CeNd-LPO . Après une excitation avec la lumière UV (275 nm), les ions Ce^{3+} sont déplacés aux niveaux d'énergie excités (5d), et par la suite sont légèrement relaxés vers un état bas du même niveau 5d. Cette relaxation est accompagnée avec la luminescence caractéristique de Ce^{3+} à 319, 340 nm ou avec un transfert d'énergie (ET : $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$) à partir du niveau excité 5d de Ce^{3+} vers le niveau excité ${}^4\text{D}_{3/2}$ de Nd^{3+} par suite de la relaxation croisée (CR) entre les transitions des ions Ce^{3+} et Nd^{3+} : [$\text{Ce}^{3+}:(5\text{d} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2,5/2}) + \text{Nd}^{3+}:({}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2})$]. Par ailleurs, les multi-désintégrations non-radiatives (NR) à partir de ${}^4\text{D}_{3/2}$ vers les niveaux ${}^4\text{F}_{5/2,3/2}$ des ions Nd^{3+} sont suivis d'une luminescence proche infra-rouge (NIR) due aux transitions radiatives de ${}^4\text{F}_{5/2}$ à ${}^4\text{I}_{9/2}$ et de ${}^4\text{F}_{3/2}$ à ${}^4\text{I}_J$ ($J = 9/2, 11/2$ et $13/2$) [25].

Le processus de transfert d'énergie (ET : $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$) observé dans le luminophore CeTb-LPO (**Figure III.14**) peut être décrit à l'aide du schéma de niveaux d'énergie donné sur la **Figure III.15b**. Dans ce cas, le transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Tb^{3+} est lié à la relaxation croisée CR : [$\text{Ce}^{3+}:(5\text{d} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2,5/2}) + \text{Tb}^{3+}:({}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_2)$] qui est suivie d'une relaxation NR vers les niveaux ${}^5\text{D}_3, {}^5\text{D}_4$ et d'une dé-excitation radiative aux différents niveaux inférieurs ${}^7\text{F}_J$ ($J=3, 4, 5$ et 6) du Terbium. Ce dernier mécanisme donne lieu d'une luminescence caractéristique jaune, cyan, orange, verte, violette et bleue relatif aux ions Tb^{3+} (**Figure III.15b**).

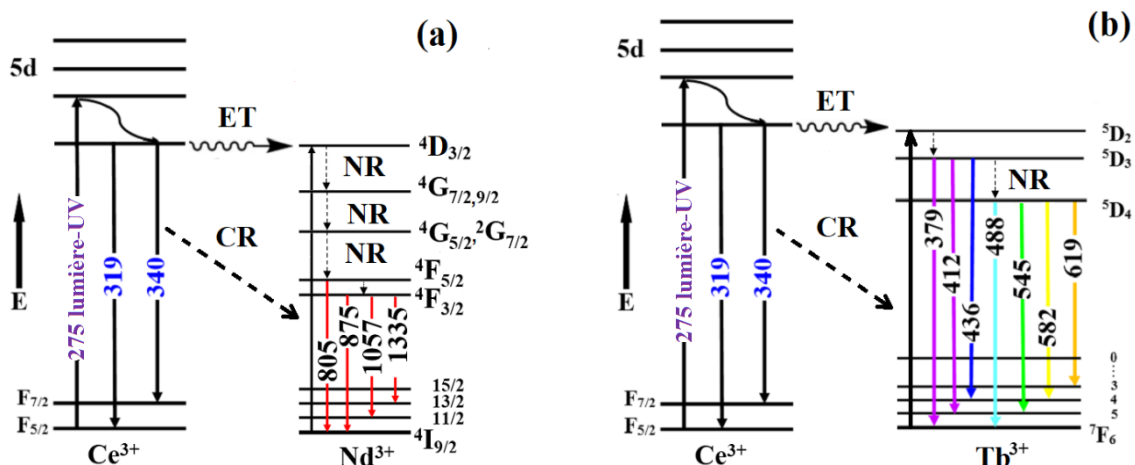


Figure III.15 - Schémas des niveaux d'énergie des ions $\text{Ce}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ et le possible processus de transfert d'énergie (ET) dans les luminophores (a) CeNd-LPO et (b) CeTb-LPO [25].

A partir des spectres d'émission de Ce^{3+} et en utilisant l'équation II.13, nous avons trouvé que η_{ETE} est d'environ 70 % et 88 % pour CeNd-LPO et CeTb-LPO , respectivement. Par

ailleurs, la valeur pour l'échantillon co-dopé avec le couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ est susceptible d'être surestimée en raison du chevauchement entre la transition large autorisée ($4f \rightarrow 5d$) des ions Tb^{3+} et Ce^{3+} (de longueur d'onde d'excitation à 275 nm).

III.9.4. Down-conversion et processus ET dans CeMe-LPO ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Mn}$)

Le spectre PL de l'échantillon CeCr-LPO enregistré sous excitation de 275 nm montre le doublet de Ce^{3+} à 319, 340 nm accompagné d'une luminescence infra-rouge qui est large et faible située au-delà de 600 nm (ligne rouge, **Figure III.16a**). Cette luminescence infra-rouge est composée d'une 1^{ère} émission à large bande à environ 750 nm et d'une 2^{ème} émission sous forme d'une bosse petite et faible à 830 nm. Ces émissions infra-rouges sont attribuées à la transition ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ des ions Cr^{3+} [25].

Sachant que le transfert d'énergie entre les ions Ce^{3+} et Cr^{3+} a été observé dans d'autres cristaux hôtes tels que $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [44,45], on constate qu'un mécanisme similaire est probable dans le cas du luminophore CeCr-LPO , c'est-à-dire que le processus ET entre Ce^{3+} et Cr^{3+} déclenche la luminescence proche infra-rouge de l'ion Cr^{3+} à 750 nm. Sous excitation par la lumière UV à 275 nm, les électrons sont voyagés vers les niveaux 5d de l'ion Ce^{3+} . En outre, un transfert d'énergie (ET : $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$) est survenu depuis le niveau excité de Ce^{3+} vers les niveaux excités-supérieurs ${}^4\text{T}_1(4\text{P})$ de Cr^{3+} . Ces ions transférés sont ensuite relaxés vers le niveau ${}^4\text{T}_2$ avec l'émission d'une luminescence proche infra-rouge (${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$), comme illustré sur la **Figure III.16b**.

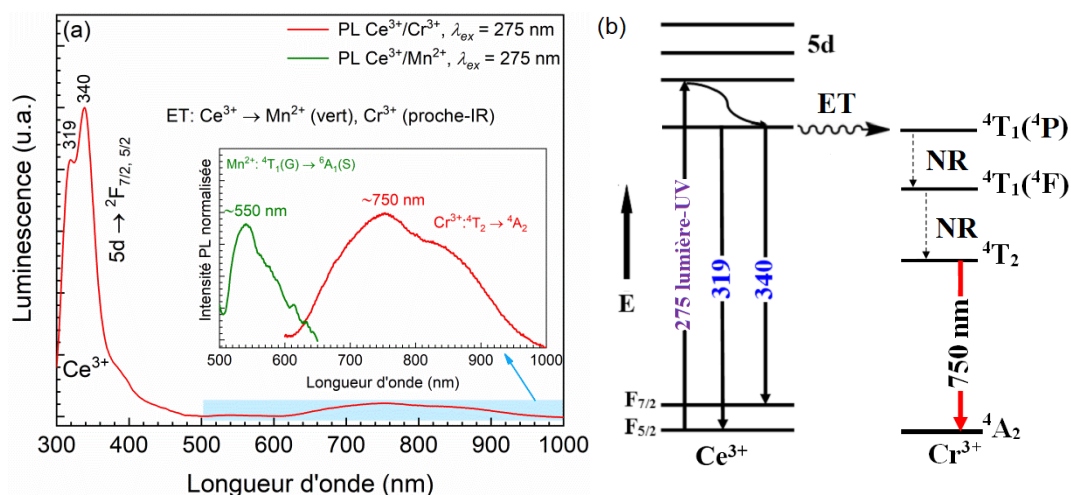


Figure III.16 - (a) Spectres PL des composés CeCr-LPO et CeMn-LPO sous excitation à 275 nm ; (b) schéma de niveaux d'énergie du couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ avec le processus ET dans CeCr-LPO [25].

D'après l'encart de la **Figure III.16a**, nous avons observé un transfert d'énergie entre les dopants Ce³⁺ et Mn²⁺ dans la luminophore CeMn-LPO, où le doublet de luminescence UV caractéristique de Ce³⁺ ($5d \rightarrow {}^2F_{7/2, 5/2}$) s'accompagne d'une émission faible et large dans le visible à environ 550 nm. Cette dernière émission est attribuée à la transition ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ de l'ion Mn²⁺. Par ailleurs, la faiblesse observée en émission est due au faible nombre des ions Mn²⁺ insérés aux ions La³⁺ (en raison de l'incohérence de charge), ainsi, la plupart des ions Mn²⁺ étant incorporés sous forme d'agrégats d'ions interstitiels inactifs en luminescence [46,47]. Comme on peut le constater par les mesures PL (encart de la **Figure III.16a**), il existe un mécanisme de transfert d'énergie (ET : Ce³⁺ \rightarrow Mn²⁺) depuis le niveau excité de Ce³⁺ vers les niveaux excités de Mn²⁺, ce qui donne lieu à une lumière verte à travers la transition électronique ${}^4T_1(4G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ [25].

Ces résultats suggèrent que le processus de transfert d'énergie à température ambiante entre Ce³⁺ et Meⁿ⁺ (ET : Ce³⁺ \rightarrow Cr³⁺/Mn²⁺) se produit également dans la matrice LaPO₄, mais son efficacité est très faible par rapport aux luminophores co-dopés avec les terres rares TR³⁺. Le transfert d'énergie depuis Ce³⁺ vers Meⁿ⁺ est aussi vérifié par l'équation II.13, et le η_{ETE} estimé étant de 3.7 % et 0.4 % pour le luminophore co-dopés avec Cr³⁺ et Mn²⁺, respectivement.

III.9.5. Up-conversion et processus ET dans YbEr-LPO

Le spectre de luminescence d'up conversion dans le luminophore YbEr-LPO a été enregistré sous excitation par laser à 980 nm, comme illustré sur la **Figure III.17a**. Ce spectre montre des émissions intenses de couleur vertes (521, 544 nm) et rouges (657 nm) sont aux transitions ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ et ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, respectivement (**Figure III.17a**).

En revanche, l'échantillon YbEr-LPO montre de bons paramètres en termes de longueur d'onde d'émission et de température de calcination, par rapport à d'autres matrices précédemment rapportées (telles que GdPO₄, YPO₄, LaPO₄) [48–50], c'est-à-dire que toutes les transitions UC attendues sont obtenues avec une quantité de dopage originale (4% Yb³⁺, 1% Er³⁺), et sous une température de calcination optimale de 800 °C par rapport aux autres travaux (**Tableau III.4**).

Tableau III.4. Paramètres UC pour le luminophore obtenu dans cette étude ainsi que pour des matériaux précédemment rapportés [25].

Matrice	Concentration	Température (°C)	λ_{em} (nm)	Transition (s)	Référence
LaPO ₄	4 % Yb ³⁺ 1 % Er ³⁺	800	521, 544 657	² H _{11/2} , ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2} , ⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	Ce travail
LaPO ₄	0.5 % Yb ³⁺ 0.5 % Er ³⁺	950	544	⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	[49]
LaPO ₄	10 % Yb ³⁺ 2 % Er ³⁺	1100	525, 550 660	² H _{11/2} , ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2} , ⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	[50]
GdPO ₄ , YPO ₄	25 % Yb ³⁺ 1 % Er ³⁺	900	524, 549 661	² H _{11/2} , ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2} , ⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	[48]

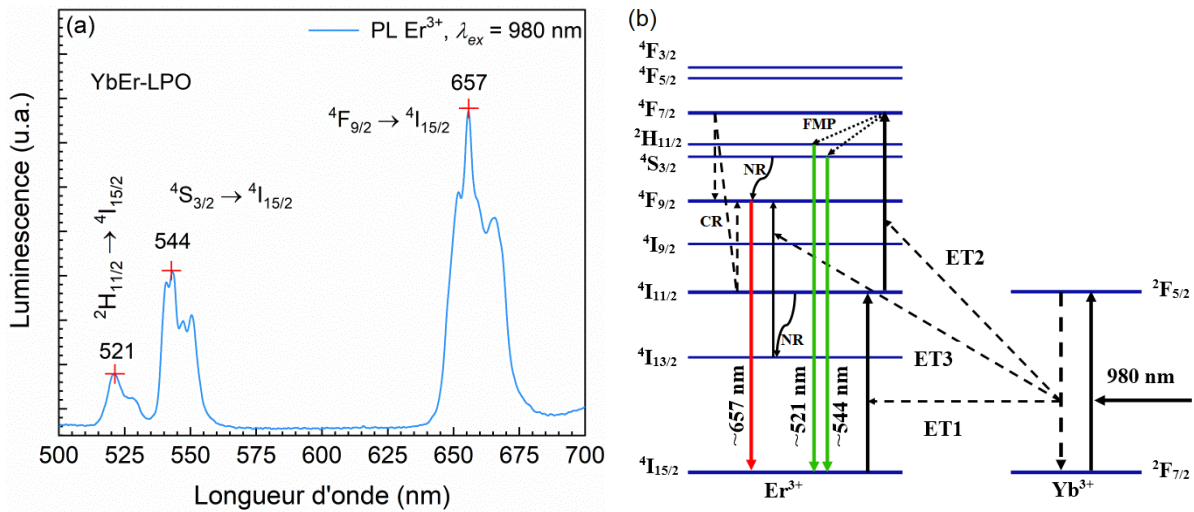


Figure III.17 - (a) Spectre PL d'UC pour le luminophore YbEr-LPO ; (b) schéma des niveaux d'énergie du couple d'ions Yb³⁺/Er³⁺ et les processus de transfert d'énergie impliqués dans l'UC [25].

Sous excitation par laser à 980 nm, les niveaux d'émission verte ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} sont peuplés à travers deux processus différents de transfert d'énergie ; ET1: Yb³⁺ (²F_{5/2}) + Er³⁺ (⁴I_{15/2}) → Yb³⁺ (²F_{7/2}) + Er³⁺ (⁴I_{11/2}) et ET2: Yb³⁺ (²F_{5/2}) + Er³⁺ (⁴I_{11/2}) → Yb³⁺ (²F_{7/2}) + Er³⁺ (⁴F_{7/2}), qui sont suivis d'une rapide transition multi-photonique (FMP : ⁴F_{7/2} → ²H_{11/2} and ⁴S_{3/2}) qui donne lieu à une luminescence UC verte (²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}), comme le montre la **Figure III.17b**. Cependant, l'émission UC rouge provient de la désintégration ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}, où le niveau ⁴F_{9/2} est peuplé par une relaxation non radiative (NR : ⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2}) qui est accompagnée à la fois d'un mécanisme de transfert d'énergie ET3 : Yb³⁺ (²F_{5/2}) + Er³⁺ (⁴I_{13/2}) → Yb³⁺ (²F_{7/2}) + Er³⁺ (⁴F_{9/2}) et d'un processus de relaxation croisée CR: Er³⁺ (⁴F_{7/2}) + Er³⁺ (⁴I_{11/2}) → Er³⁺ (⁴F_{9/2}) [25].

III.10. Diagramme de chromaticité

La **Figure III.18** montre le diagramme de chromaticité des luminophores Ce-LPO, CeNd-LPO, CeTb-LPO, CeCr-LPO, CeMn-LPO et YbEr-LPO. L'émission de la couleur bleu foncé dans un échantillon de LaPO_4 dopé par l'ion Ce^{3+} est obtenue pour la première fois, avec les coordonnées de chromaticité (x, y) de la CIE (0.15, 0.33). Les coordonnées de chromaticité de l'échantillon CeNd-LPO sont trouvées sur le point (0.73, 0.27). Ce dernier est évidemment situé dans la région du rouge lointain (proche infrarouge). Étonnamment, le luminophore CeTb-LPO montre de forte lumière verte-jaunâtre avec les coordonnées CIE (0.29, 0.55) [25].

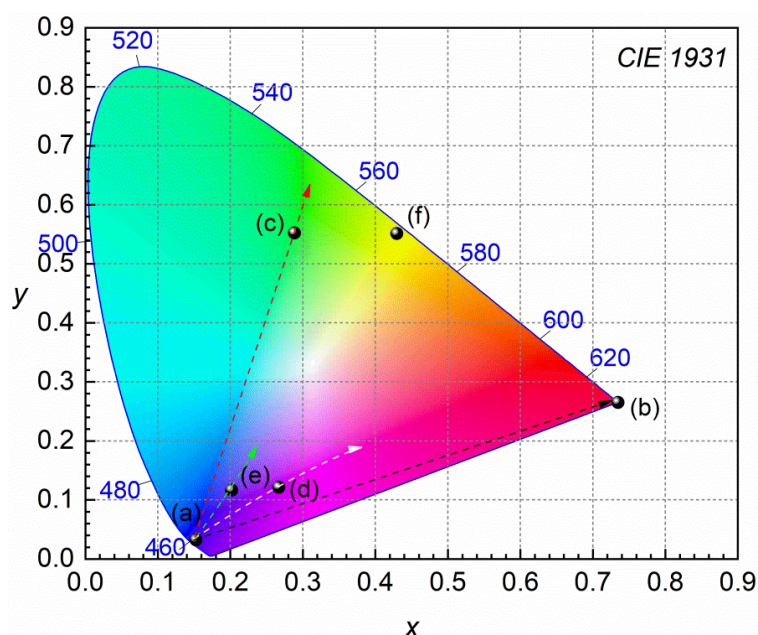


Figure III.18 - Diagramme CIE 1931 et coordonnées de chromaticité pour les luminophores (a) Ce-LPO, (b) CeNd-LPO, (c) CeTb-LPO, (d) CeCr-LPO, (e) CeMn-LPO et (f) YbEr-LPO [25].

Cependant, l'échantillon CeCr-LPO a les coordonnées CIE de (0.27, 0.12) et présente une lumière violette en raison de la dominante émission d'ions Ce^{3+} , par ailleurs, le faible transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Cr^{3+} affecte les coordonnées CIE, ainsi, elles n'apparaissent pas autour de la région rouge lointaine comme prévu. Comme pour ce dernier couple, le faible processus ET entre Ce^{3+} et Mn^{2+} dans le luminophore CeMn-LPO donne lieu un signal de Mn^{2+} qui est très faible par rapport à celui de Ce^{3+} , ce qui conduit à une couleur bleue avec des coordonnées (0.20, 0.12) sur le diagramme CIE. De plus, l'échantillon YbEr-LPO a les coordonnées CIE (0.43, 0.55) avec une émission verte-jaunâtre sous une excitation laser à 980 nm [25].

III.11. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons comparé les propriétés physiques des matrices orthophosphates LaPO₄:Ce/TR/Me (TR = Nd³⁺, Tb³⁺ et Me = Cr³⁺, Mn²⁺) et LaPO₄:Yb³⁺/Er³⁺ préparés par la méthode de co-précipitation. La stabilité des phases cristallines pour les échantillons LPO (non dopé, dopé et co-dopé) a été examinée par les techniques DRX, IRTF et ATD/ATG. L'évolution de la morphologie a été suivie par MEB. Nous avons également pu mettre en évidence l'influence des terres rares (Nd³⁺, Tb³⁺, Yb³⁺, Er³⁺) et les métaux de transitions (Cr³⁺, Mn²⁺) sur les différentes propriétés de LaPO₄, notamment la photoluminescence et les mécanismes DC, UC et ET.

Sous excitation par UV, CeNd-LPO et CeTb-LPO présentent un ET efficace, avec des émissions DC fortes dans le domaine NIR et visibles, respectivement. Cependant, CeCr-LPO et CeMn-LPO donnent une faible luminescence DC dans la gamme NIR et verte, respectivement, à travers un faible transfert d'énergie. De plus, la luminescence UC rouge et verte a été également détectée dans YbEr-LPO sous excitation à 980 nm.

Malgré que le processus ET : Ce³⁺ → Cr³⁺/Mn²⁺ ait une efficacité assez faible, les dopants Cr³⁺ et Mn²⁺, en tant qu'ions luminescents à large bande, ont une importance particulière pour l'amélioration de l'efficacité des cellules solaires. Par conséquent, la probabilité de produire de la lumière visible et NIR rendre les composés LaPO₄:Ce³⁺/TR³⁺/Meⁿ⁺ et LaPO₄:Yb³⁺/Er³⁺ comme matériaux prometteurs pour les applications DC et UC notamment l'amélioration de l'efficacité de conversion dans les cellules solaires PVs.

Références Bibliographiques

- [1] Y.S. Su, T.W. Shen, Y.H. Su, *Opt. Quantum Electron.* **48** (2016) 1.
- [2] S.K. Karunakaran, C. Lou, G.M. Arumugam, C. Huihui, D. Pribat, *Sol. Energy* **188** (2019) 45.
- [3] W. Hu, T. Li, X. Liu, D. Dastan, K. Ji, P. Zhao, *J. Alloys Compd.* **818** (2020) 152933.
- [4] J. Zhang, G. Chen, Z. Zhai, H. Chen, Y. Zhang, *J. Alloys Compd.* **771** (2019) 838.
- [5] C.S. Lim, A.S. Aleksandrovsky, V.V. Atuchin, S. Maxim, A.S. Oreshonkov, *J. Alloys Compd.* **826** (2019) 152095.
- [6] V. Pankratov, A.I. Popov, A. Kotlov, C. Feldmann, *Opt. Mater.* **33** (2011) 1102.

- [7] C.E. Secu, M. Secu, M. Cernea, *J. Lumin.* **188** (2017) 96.
- [8] Y. Tai, G. Zheng, H. Wang, J. Bai, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **303** (2015) 80.
- [9] R.S. Yadav, Monika, E. Rai, L.P. Purohit, S.B. Rai, *J. Lumin.* **217** (2020) 116810.
- [10] Z. Xia, Y. Zhang, M.S. Molokeev, V.V. Atuchin, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 20847.
- [11] V. Pankratov, A.I. Popov, L. Shirmane, A. Kotlov, C. Feldmann, *J. Appl. Phys.* **110** (2011) 1.
- [12] M. Zhao, Z. Zhao, L. Yang, L. Dong, A. Xia, S. Chang, Y. Wei, Z. Liu, *J. Lumin.* **194** (2018) 297.
- [13] C.R. Kesavulu, C. Basavapoornima, C.S. Dwaraka Viswanath, C.K. Jayasankar, *J. Lumin.* **171** (2016) 51.
- [14] C.E. Secu, C. Bartha, E. Matei, C. Negriřa, A. Crisan, M. Secu, *J. Phys. Chem. Solids.* **130** (2019) 236.
- [15] Y.P. Fang, A.W. Xu, W.F. Dong, *Small* **1** (2005) 967.
- [16] S.K. Omanwar, S.R. Jaiswal, N.S. Sawala, K.A. Koparkar, V.B. Bhatkar, *Mater. Discov.* **7** (2017) 15.
- [17] N.S. Sawala, N.S. Bajaj, S.K. Omanwar, *Infrared Phys. Technol.* **76** (2016) 271
- [18] M. Runowski, A. Shyichuk, A. Tymiński, T. Grzyb, V. Lavín, S. Lis, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **10** (2018) 17269.
- [19] A. Tymiński, T. Grzyb, *J. Lumin.* **181** (2017) 411.
- [20] D. Pasiński, J. Sokolnicki, *J. Alloys Compd.* **786** (2019) 808.
- [21] E. Raudonyte, H. Bettentrup, D. Uhlich, S. Sakirzanovas, O. Opuchovic, S. Tautkus, A. Katelnikovas, *Opt. Mater.* **37** (2014) 204.
- [22] Y. Katayama, A. Hashimoto, J. Xu, J. Ueda, S. Tanabe, *J. Lumin.* **183** (2017) 355.
- [23] Q. Du, G. Zhou, J. Zhou, H. Zhou, J. Zhan, *Mater. Res. Bull.* **47** (2012) 3774.
- [24] Z. Yi, W. Lu, S. Zeng, H. Wang, L. Rao, Z. Li, *J. Alloys Compd.* **637** (2015) 489.
- [25] O. AitMellal, L. Oufni, M.Y. Messous, M.M. Trandafir, I.M. Chirica, M. Florea, Neațu, A.M. Rostas, M. Secu, F. Neațu, *J. Solid State Chem.* **301** (2021) 122310.

- [26] D.F. Mullica, W.O. Milligan, D.A. Grossie, G.W. Beall, L.A. Boatner, *Inorganica Chim. Acta.* **95** (1984) 231.
- [27] V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole, *J. Theor. Appl. Phys.* **6** (2012) 2.
- [28] N. Wang, S. Zhang, X. Zhang, Y. Wei, *Ceram. Int.* **40** (2014) 16253.
- [29] S. Gallini, J.R. Jurado, M.T. Colomer, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005) 2003.
- [30] S. Lucas, *Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage) de phosphates de terres rares cériques ou yttriques*, Diss. Limoges, 2003.
- [31] M. Rokita, M. Handke, W. Mozgawa, *J. Mol. Struct.* **555** (2000) 351.
- [32] P. Savchyn, I. Karbovnyk, V. Vistovsky, A. Voloshinovskii, V. Pankratov, M. Cestelli Guidi, S. Mirri, O. Myahkota, A. Riabtseva, N. Mitina, A. Zaichenko, A.I. Popov, *J. Appl. Phys.* **112** (2012) 124309.
- [33] I. Hammas, K. Horchani-Naifer, M. Férid, *J. Rare Earths.* **28** (2010) 321.
- [34] D.T.M. Huong, L.T. Trang, L. Van Vu, N.N. Long, *J. Alloys Compd.* **602** (2014) 306.
- [35] M.T. Colomer, L. Zur, M. Ferrari, A.L. Ortiz, *Ceram. Int.* **44** (2018) 11993.
- [36] S.K. Gupta, P.S. Ghosh, M. Sahu, K. Bhattacharyya, R. Tewari, V. Natarajan, *RSC Adv.* **5** (2015) 58832.
- [37] A. Popa, D. Toloman, M. Stan, T.D. Silipas, A.R. Biris, *AIP Conf. Proc.* **1700** (2015) 1.
- [38] S.K. Misra, S. Isber, *Phys. B Condens. Matter.* **253** (1998) 111.
- [39] R.S. Nayab, T. Sasikala, R. Moorthy, C.K. Jayasankar, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **180** (2017) 193.
- [40] M. Runowski, K. Dąbrowska, T. Grzyb, P. Miernikiewicz, S. Lis, *J. Nanoparticle Res.* **15** (2013) 1.
- [41] P. Kubelka, *Z. Tech. Phys.* **12** (1931) 593.
- [42] P.E.A. Salomão, D.S. Gomes, E.J.C. Ferreira, F. Moura, L.L. Nascimento, A.O.T. Patrocínio, M.C. Pereira, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **194** (2019) 276.
- [43] M.A. Oliveira, C.B. De Araújo, Y. Messaddeq, Ultraviolet random lasing in Nd³⁺ doped fluoroindate glass powder, In *the european conference on lasers and electro-optics*, Optical Society of America, 2009, pp. CD5_5.

- [44] R. Ma, C. Ma, J. Zhang, J. Long, Z. Wen, X. Yuan, Y. Cao, *Opt. Mater. Express* **7** (2017) 454.
- [45] P. Samuel, G.A. Kumar, Y. Takagimi, Y. Hideki, I.U. Ken, S. Moorthy Babu, *Opt. Mater.* **34** (2011) 303.
- [46] M. Kitaura, S. Watanabe, K. Ogasawara, A. Ohnishi, M. Sasaki, Comparative Study on Optical Properties of $\text{YPO}_4:\text{Mn}$, Zr Phosphor by Experiment and Calculation, In *The DV-X α Molecular-Orbital Calculation Method*, Springer, Cham., 2015, pp. 217.
- [47] M. Kitaura, Y. Nakajima, M. Kaneyoshi, H. Nakagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 6691.
- [48] T. Grzyb, A. Gruszczyka, S. Lis, *J. Lumin.* **175** (2016) 21.
- [49] R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Lumin.* **129** (2009) 521.
- [50] J. García-Sevillano, E. Cantelar, F. Cussó, M. Ocaña, *Opt. Mater.* **41** (2015) 104.

Chapitre IV :

Influence de taux de concentration des co-dopants Mn^{2+} et Nd^{3+} sur les propriétés physiques des matériaux $LaPO_4:Ce^{3+}/xMn^{2+}$ et $LaPO_4:Ce^{3+}/xNd^{3+}$

IV.1. Introduction

L'introduction d'un ion de métaux de transition en faible concentration dans une matrice peut provoquer des effets importants sur les propriétés de luminescence de la matrice. Aussi, les effets de co-dopage sont très dépendants des rapports de concentrations utilisées et la nature du co-dopant. Le transfert de l'ion sensibilisateur à l'ion activateur peut se produire en tout ou en partie par des processus non radiatifs et/ou radiatifs. Ces processus ont récemment fait l'objet d'une attention particulière impliquant des paires d'ions tels que : Tb^{3+}/Mn^{2+} , Eu^{3+}/Mn^{2+} [1,2].

En raison de la transition interdite ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ de Mn^{2+} , l'intensité de fluorescence des matériaux dopés aux ions Mn^{2+} est faible sous excitation UV. Un sensibilisateur efficace améliorerait considérablement la photo-émission verte de Mn^{2+} également sous excitation UV. En ce qui concerne la structure électronique, Ce^{3+} représente un sensibilisateur approprié et a donc été envisagé à cette fin à plusieurs reprises.

Le présent travail se concentre donc sur l'étude détaillée des propriétés de luminescence $LaPO_4:Ce^{3+}/xMn^{2+}$. Aussi, nous voulons donc montrer que la luminescence NIR de Nd^{3+} dans l'orthophosphate de lanthane pourrait aussi être très efficacement sensibilisée avec le Ce^{3+} . En effet, les propriétés DC de $LaPO_4:Ce^{3+}/Nd^{3+}$ [3,4] ont été précédemment rapportés avec des teneurs de dopage en Nd^{3+} qui sont fixes. Cependant, nous avons anticipé une amélioration des propriétés de DC en variant la concentration de Nd^{3+} , par conséquent, une optimisation de dopage est attendue.

IV.2. Synthèse des matrices $LaPO_4:Ce^{3+}/xMn^{2+}$ et $LaPO_4:Ce^{3+}/xNd^{3+}$

Les conditions opératoires pour la synthèse des échantillons par la méthode de co-précipitation faisant l'objet de ce **Chapitre** sont les mêmes que celles décrites dans le **Chapitre III**. Les échantillons préparés sont les suivantes :

Série 1 : $LaPO_4:5\%Ce^{3+}/xMn^{2+}$: effet de concentration

- $LaPO_4$ (LPO) ;
- $La_{0.95}Ce_{0.05}PO_4$ (0Mn-LPOC) ;
- $La_{0.92}Ce_{0.05}Mn_{0.03}PO_4$ (3Mn-LPOC) ;
- $La_{0.85}Ce_{0.05}Mn_{0.10}PO_4$ (10Mn-LPOC) ;

Les poudres obtenues ont été calcinées à une température de 800 °C pendant 2 h.

Série 2 : $LaPO_4:1\%Ce^{3+}/xNd^{3+}$: effet de concentration

- $LaPO_4$ (LP) ;
- $La_{0.99}Ce_{0.01}PO_4$ (0Nd-LPC) ;
- $La_{0.97}Ce_{0.01}Nd_{0.02}PO_4$ (2Nd-LPC) ;
- $La_{0.95}Ce_{0.01}Nd_{0.04}PO_4$ (4Nd-LPC) ;

Les poudres obtenues ont été calcinées à une température de 900 °C pendant 2 h.

Les précurseurs utilisés sont :

- Nitrate de Lanthane (III) hexahydraté $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$;
- Monopotassium phosphate KH_2PO_4 ; (utilisé pour la série 1)
- Phosphate trisodique Na_3PO_4 ; (utilisé pour la série 2)
- Nitrate de Cérium (III) hexahydraté $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$;
- Nitrate de Manganèse (II) tétrahydraté $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$;
- Nitrate de Néodyme (III) hexahydraté $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$;
- Ammoniac (solution aqueuse, 25 %) ;

IV.3. Étude des propriétés physiques de la 1^{ère} série $LaPO_4:5\%Ce^{3+}/xMn^{2+}$

IV.3.1. Caractérisation thermique par ATD/ATG

Dans cette série, les résultats ATD/ATG du précurseur $LaPO_4$ non dopé (LPO), préparé par la méthode de co-précipitation, indiquent deux étapes de perte de masse, associées aux phénomènes thermiques, comme le montre la **Figure IV.1**. La première perte de masse estimée à 14.06 % est située entre 50 et 260 °C et accompagnée d'une réaction endothermique de dissociation (pic intense symbolisé par A dans la courbe ATD). Cette 1^{ère} perte est attribuée à l'élimination de l'eau dans le précurseur de l'orthophosphate de lanthane (hexagonal). La deuxième perte de masse est initiée vers 260 °C et se poursuit jusqu'à 650 °C, ainsi elle

coïncidence clairement avec un pic endothermique (B) dans la courbe ATD. Cette seconde perte de 3.13 % est due à la déshydratation progressive de la phase hexagonale [5].

Dans la plage de température de 650 à 900 °C, aucune perte de masse n'a été observée. Par ailleurs, la transition vers la phase monazite (système monoclinique) est presque terminée vers 750 °C. Ce comportement se produit après la déshydratation totale du précurseur LPO et sa stabilisation, par conséquent, la température de calcination a été choisie à 800 °C pour tous les échantillons. A cette température, l'échantillon LPO non dopé est déjà cristallisé et la perte de masse totale est de 17.18 %. De plus, le pic exothermique (C) dans la courbe DTA, peut être associé à la phase métaphosphate de Lanthane qui apparaît probablement au-delà de 925 °C [5], ce résultat est en bon accord avec le diagramme de phase de Park et Kreidler [6].

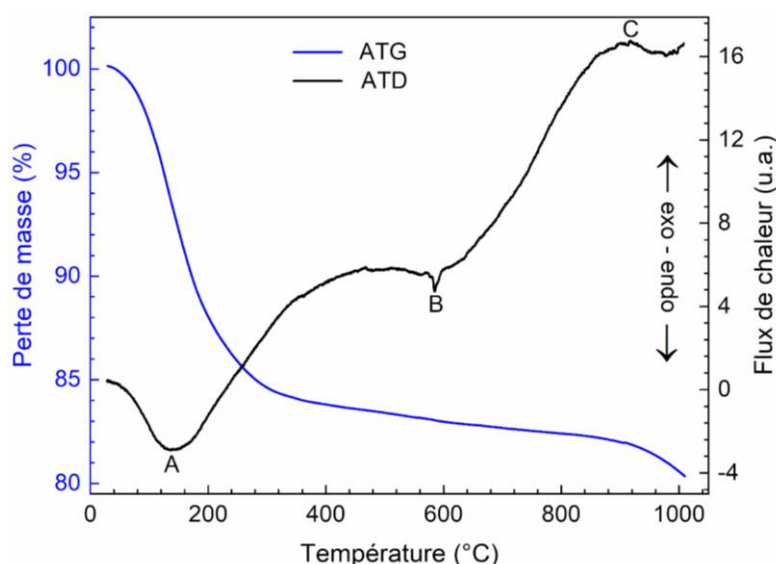


Figure IV.1 - Courbes ATD/ATG de l'échantillon LPO (brut) séché à 100 °C [5].

IV.3.2. Caractérisation structurale par DRX

Les diagrammes de DRX des matériaux préparés sont donnés sur la **Figure IV.2**. Pour le matériau non dopé, séché à 100°C (**Figure IV.2a**), on peut voir que tous les pics de diffraction correspondent à la structure hexagonale de type rhabdophane $LaPO_4 \cdot 0.5H_2O$ (ICDD n° 46-1439) ayant le groupe d'espace $P6_222$ [5]. Après une calcination à 800°C, la phase hexagonale est évoluée comme le montre la **Figure IV.2b**, où les nouveaux pics caractéristiques apparus sont associés à la formation de la structure monoclinique de type monazite $LaPO_4$ ($P2_1/n$, ICDD n° 84-0600) [5,7], ce qui donne lieu à l'échantillon LPO non dopé (calciné à 800 °C).

Les diffractogrammes des échantillons xMn -LPOC ($x = 0, 3, 10\%$) calcinés à 800 °C sont illustrés sur la **Figure IV.2c-e**. Les matériaux obtenus présentent des pics de forte intensité à 21.28° , 26.87° , 28.64° , 31.03° , 41.98° et 45.82° relatifs aux plans (-111) , (200) , (120) , (012) , (-103) et (212) , respectivement, ce qui montre le bon accord avec la même structure monoclinique monazite $LaPO_4$ (ICDD n° 84-0600) [5,7] observé pour l'échantillon LPO non dopé, calciné à 800 °C (**Figure IV.2b**).

La **Figure IV.2f** montre les diagrammes de XRD dans la plage des petits angles ($2\theta = 16.0 - 19.5^\circ$), où les pics de cette plage ont été ajustés en utilisant plusieurs fonctions Gaussiennes. Nous pouvons constater que les pics (-101) , (110) et (011) sont légèrement décalés vers de petites positions suite au dopage avec Ce^{3+} et co-dopage avec Mn^{2+} dans la matrice hôte LPO. Si l'on prend l'exemple de LPO non dopé, le pic XRD du plan (011) est situé à 18.86° , et après l'insertion de la quantité ($5\% Ce^{3+}/10\% Mn^{2+}$) dans la matrice LPO, le pic XRD correspondant (011) est évidemment décalé vers la position $2\theta = 18.70^\circ$. Ce décalage est dû à la substitution des ions La^{3+} par les ions Ce^{3+} et Mn^{2+} [5].

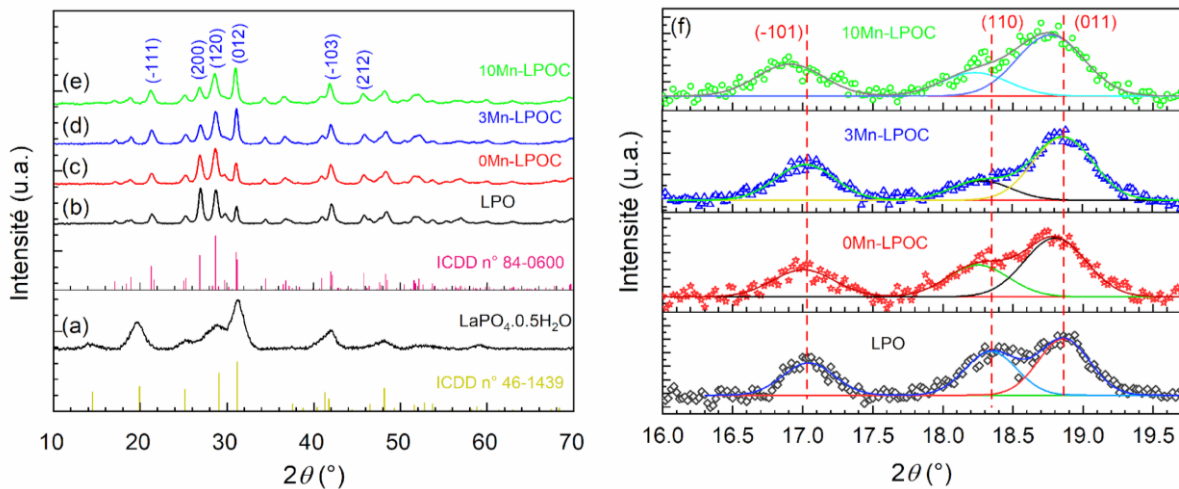


Figure IV.2 - Diffractogrammes DRX de (a) $LaPO_4$ séché à 100 °C ayant une structure hexagonale ; Diffractogrammes DRX des échantillons calcinés à 800 °C ayant une structure monoclinique : (b) LPO et (c-d) xMn -LPOC ($x = 0, 3, 10\%$) ; (f) données expérimentales (symboles) et ajustées (lignes) par plusieurs fonctions Gaussiennes dans la plage des petits angles $2\theta = 16.0-19.5^\circ$ [5].

Les graphes de Williamson-Hall (W-H) pour les échantillons LPO et xMn -LPOC sont donnés sur la **Figure IV.3a-d**. La taille des cristallites obtenue est à peu près la même pour les échantillons de cette série (**Tableau IV.1**), ce qui montre une faible influence du dopage sur le processus de nucléation et de croissance des nanocristaux de $LaPO_4$. Cependant, la déformation du réseau augmente progressivement avec le dopage suite à la distorsion

engendrée par l'incorporation du couple Mn^{2+}/Ce^{3+} dans la matrice cristalline [5]. L'orientation préférentielle de $LaPO_4$ a déjà été rapportée [8] mais dans le cas présent, à partir des graphiques W-H, nous avons conclu qu'il n'y avait pas de direction de croissance préférentielle [9] et la distribution de taille des cristallites est relativement large [5,10].

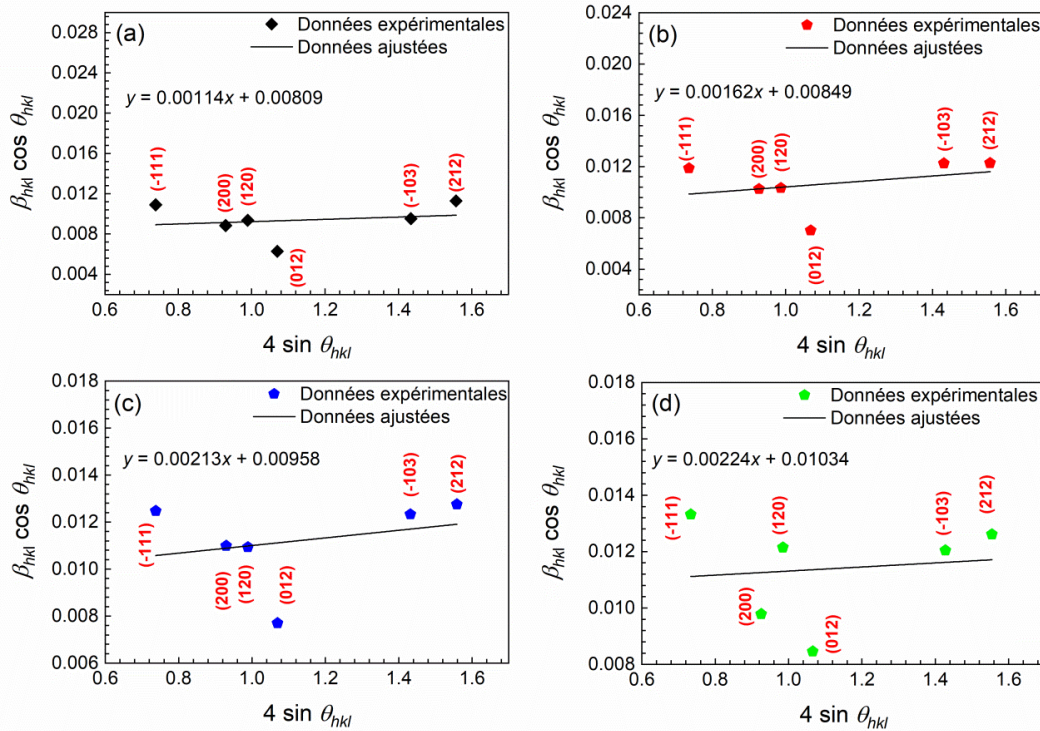


Figure IV.3 - Graphiques de Williamson-Hall (W-H) pour les échantillons calcinés à 800 °C : (a) LPO non dopé, (b) 0Mn-LPOC, (c) 3Mn-LPOC et (d) 10Mn-LPOC [5].

Tableau IV.1 - Paramètres cristallographiques, taille des cristallites et déformation pour les échantillons LPO non dopé et xMn -LPOC ($x = 0, 3, 10 \%$) [5].

Paramètres	Cristallographiques					Taille	Déformation
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)		
Échantillon	± 0.002	± 0.001	± 0.001	± 0.04	± 0.02	D_{WH} (nm)	ε (%)
LPO	6.818	7.054	6.489	103.19	303.85	± 1	± 0.002
0Mn-LPOC	6.838	7.014	6.505	103.32	303.60	16	0.162
3Mn-LPOC	6.818	7.083	6.440	103.20	302.78	14	0.213
10Mn-LPOC	6.842	7.041	6.450	103.19	302.53	13	0.224
ICDD n° 84-0600	6.825	7.057	6.482	103.21	303.94	-	-

Le calcul des paramètres structuraux a été effectué manuellement en utilisant l'équation II.6 qui correspond au système cristallin monoclinique. Les valeurs calculées pour tous les échantillons calcinés à 800 °C sont résumées dans le Tableau IV.1. Sachant que la différence de rayon ionique entre La^{3+} (110 pm) et Ce^{3+} (107 pm) est petite, le volume de la maille reste

presque le même pour l'échantillon non dopé (LPO) et dopé avec Ce^{3+} (0Mn-LPOC). Cependant, suite à un co-dopage avec Mn^{2+} , nous avons observé un rétrécissement évident du volume jusqu'à 0.43 % (pour l'échantillon 10Mn-LPOC) en raison de petit rayon ionique des ions Mn^{2+} (90 pm) insérés dans les ions La^{3+} (110 pm) [5]. L'influence évidente du co-dopage avec Mn^{2+} est également révélée par le petit décalage des pics (-101), (110) et (011) (Figure IV.2f).

IV.3.3. Caractérisation morphologique par MEB-EDS

Les propriétés morphologiques notamment la forme des luminophores et la taille des particules ont été explorées par MEB. Les Figure IV.4a-c montre les images MEB des poudres LPO non dopé et xMn -LPOC ($x = 0, 3$ %). Nous pouvons observer que la microstructure de toutes les poudres est constituée de nano-tiges agglomérées, qui font environ 17 ± 3 nm de diamètre et ont des longueurs allant de 100 à 300 nm. Le logiciel *Image-J* ainsi que la fonction log-normale ont été utilisés pour estimer le diamètre moyen des nano-tiges. Par conséquent, le diamètre moyen des nano-tiges pour LPO non dopé est d'environ 20 nm. Ce diamètre diminue à environ 17 nm suite à un dopage avec Ce^{3+} et encore à environ 14 nm sous un co-dopage avec Mn^{2+} [5].

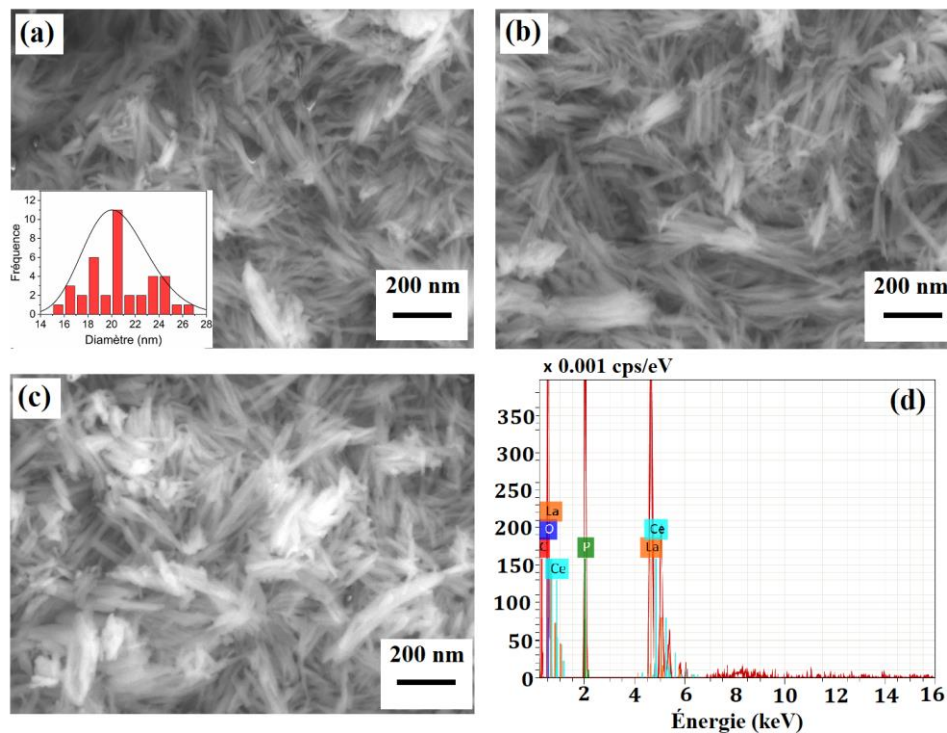


Figure IV.4 - Image MEB des échantillons (a) LPO non dopé, (b) 0Mn-LPOC et (c) 3Mn-LPOC ; spectre EDS de l'échantillon 3Mn-LPOC. L'encart de l'image (a) montre la distribution log-normale du diamètre des nano-tiges pour l'échantillon LPO non dopé [5].

La composition chimique des échantillons a été déterminée par EDS. La **Figure IV.4d** montre les éléments chimiques (La, P, Ce, O) présents dans l'échantillon 3Mn-LPOC. À partir du **Tableau IV.2**, l'analyse EDS révèle un bon accord entre les concentrations expérimentales et théoriques, pour les éléments de départ (La, O, P), ainsi que pour les éléments dopants (Ce, Mn).

Tableau IV.2 - Pourcentage atomique (at.%) des éléments présents dans LPO et xMn -LPOC [5].

Élément	La		Ce		Mn		P		O	
	Théo.	Exp.	Théo.	Exp.	Théo.	Exp.	Théo.	Exp.	Théo.	Exp.
LPO	16.66	18.29	0.00	0.00	0.00	0.00	16.66	16.85	66.66	64.86
0Mn-LPOC	15.83	15.98	0.83	0.80	0.00	0.00	16.66	16.81	66.66	66.41
3Mn-LPOC	15.33	15.86	0.83	0.84	0.50	0.49	16.66	16.84	66.66	65.97
10Mn-LPOC	14.17	15.39	0.83	0.81	1.67	1.65	16.66	16.57	66.66	65.58

IV.3.4. Caractérisation magnétique par RPE

Afin de confirmer la présence des ions dopants (Ce^{3+} et Mn^{2+}), la spectroscopie RPE a été utilisée. La **Figure IV.5** montre les spectres RPE de l'échantillon LPO non dopé et dopé (Ce et Mn) à température ambiante. L'échantillon LPO non dopé ne montre aucun signal RPE (**Figure IV.5a**). D'après la **Figure IV.5b**, le luminophore 0Mn-LPOC montre deux signaux faibles et larges ayant les valeurs $g_1 = 1.9657$ et $g_2 = 4.6976$. Le signal de facteur $g_1 = 1.9657$ peut être attribué à un centre F^{++} , c'est-à-dire un électron piégé dans une lacune anionique dans le réseau $LaPO_4$. L'autre signal avec le facteur $g_2 = 4.6976$ est associé à l'ion Ce^{3+} , ayant une valeur g caractéristique des métaux. Le centre F^{++} peut être un ion O^- , qui est probablement incorporé dans la matrice lors de la synthèse [5].

Les **Figures IV.5c-d** montrent les spectres RPE des luminophores en fonction du co-dopage en ions Mn^{2+} ($x = 3, 10\%$). Nous pouvons constater que les deux signaux présentent clairement une résonance paramagnétique avec une valeur $g = 2.0091$ due à la présence des ions Mn^{2+} . En revanche, les six lignes attendues [5,11,12] de l'interaction hyperfine et de la séparation additionnelle de l'interaction dipolaire sont évidemment enregistrées. En co-dopant avec 3 % de Mn^{2+} , la structure hyperfine (HFS) du manganèse est clairement observée comme le montre la **Figure IV.5c**. Pour un co-dopage plus élevé en ions Mn^{2+} (10 %), le signal RPE s'élargit suite à une interaction dipolaire élevée entre les centres paramagnétiques dans le matériau co-dopé (**Figure IV.5d**).

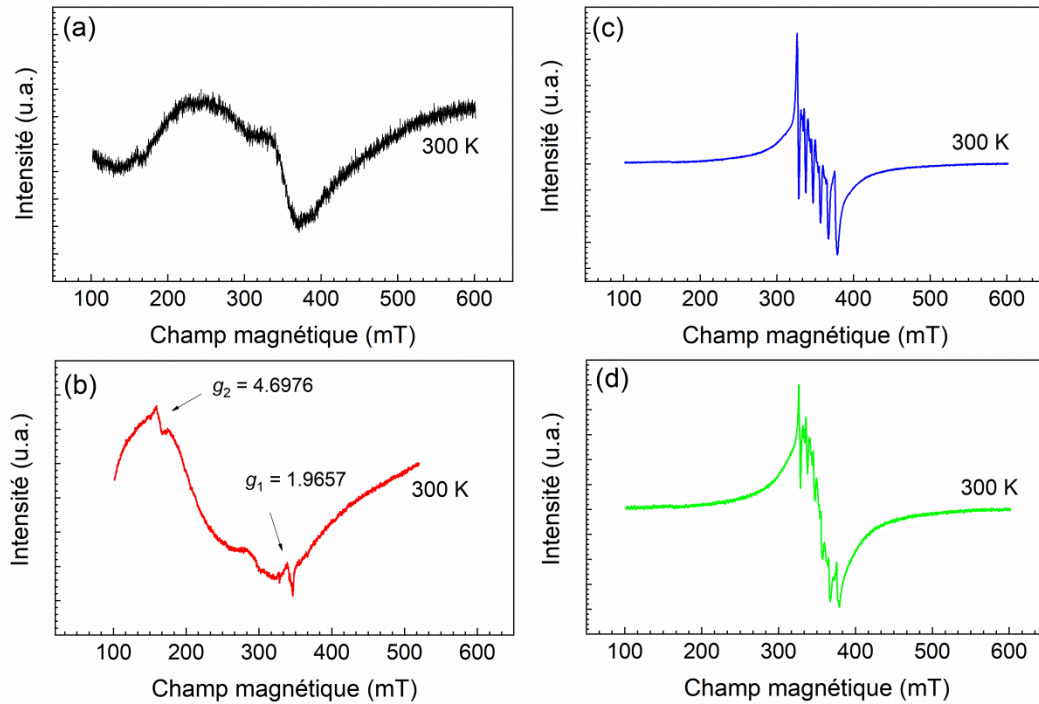


Figure IV.5 - Spectres RPE à température ambiante des échantillons calcinés à 800 °C : (a) LPO, (b) 0Mn-LPOC, (c) 3Mn-LPOC et (d) 10Mn-LPOC [5].

Par ailleurs, les signaux RPE liés aux ions Mn^{2+} (**Figures IV.5c-d**) sont superposés à une structure de large bande attribuée à un groupement des ions Mn^{2+} [13–15]. Par conséquent, les spectres RPE illustrés sur les **Figures IV.5c-d** sont dus aux ions Mn^{2+} isolés et ceux de substitution, mais également aux ions Mn^{2+} agrégés dans les sites interstitiels du réseau cristallin [5].

IV.3.5. Caractérisation vibrationnelle par IRTF-ATR

Les spectres IRTF-ATR des composés LPO et xMn -LPOC ($x = 0, 3, 10$ %) calcinés à 800 °C montrent des bandes de vibration similaires, comme illustré sur les **Figures IV.6a-d**. Aucune bande IRTF n'a été détectée au-delà de 1200 cm^{-1} , ainsi, nous avons présenté une partie agrandie des spectres dans la gamme entre 500 et 1200 cm^{-1} .

Les bandes situées à environ $536, 561, 576$ et 611 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation (mode μ_4) de la liaison O–P–O dans le groupe PO_4^{3-} . Cependant, les bandes IRTF apparaissant vers environ $950, 987, 1009$ et 1053 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'élongation (mode μ_3) de la liaison P–O dans le groupe PO_4^{3-} [5,7,16]. Par ailleurs, le large pic IRTF de la liaison O–H n'a pas été détecté à 1638 et 3394 cm^{-1} dans les échantillons $LaPO_4$ de cette série (de structure monoclinique) ; ceci peut s'expliquer par l'élimination des

molécules d'eau dans l'échantillon après calcination à 800 °C, ce qui est en bon accord avec les résultats ATD/ATG et DRX (**Figures IV.1 et 2b-e**).

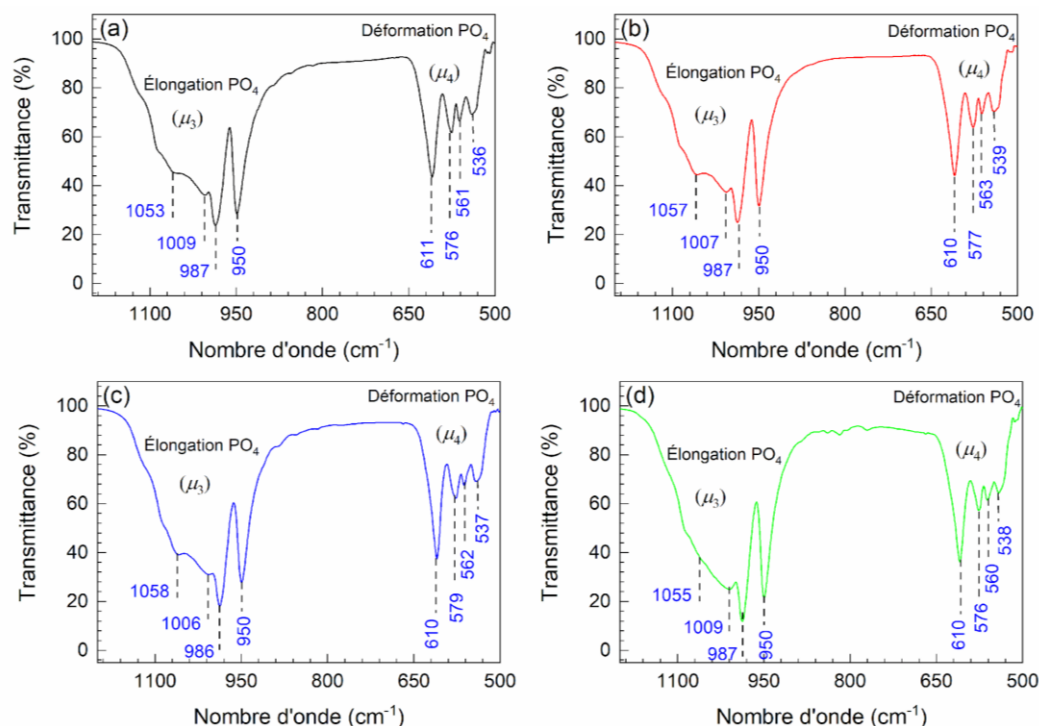


Figure IV.6 - Spectres IRTF-ATR des échantillons calcinés à 800 °C : (a) LPO, (b) 0Mn-LPOC, (c) 3Mn-LPOC et (d) 10Mn-LPOC [5].

IV.3.6. Caractérisation optique par UV-Vis en mode réflexion diffuse (RD)

La **Figure IV.7** illustre les spectres de réflectance des composés LPO et xMn -LPOC ($x = 0, 3, 10$ %). L'allure de l'échantillon LPO non dopé montre une forte augmentation à environ 220 nm (~ 5.64 eV) qui est due aux transitions de *band-to-band* (*BtB*) du réseau hôte $LaPO_4$ [5,17].

Dans le cas d'échantillons dopés avec Ce^{3+} (**Figures IV.7b-d**), la limite d'absorption est décalée à environ 245 nm grâce aux ions Ce^{3+} qui absorbent fortement dans le proche UV à travers la transition $4f \rightarrow 5d$. Cependant, aucun pic d'absorption associé aux ions Mn^{2+} n'a été détecté dans les échantillons co-dopés avec Mn^{2+} (**Figures IV.7c-d**), car les transitions de spin et de parité liées aux ions Mn^{2+} sont interdites [5]. En revanche, nous pouvons remarquer que les luminophores xMn -LPOC ($x = 3, 10$ %) montrent une faible réflexion en raison de leur couleur sombre (vers le gris) par rapport au composé LPO non dopé (couleur blanche) et mono-dopé avec Ce^{3+} (couleur jaune).

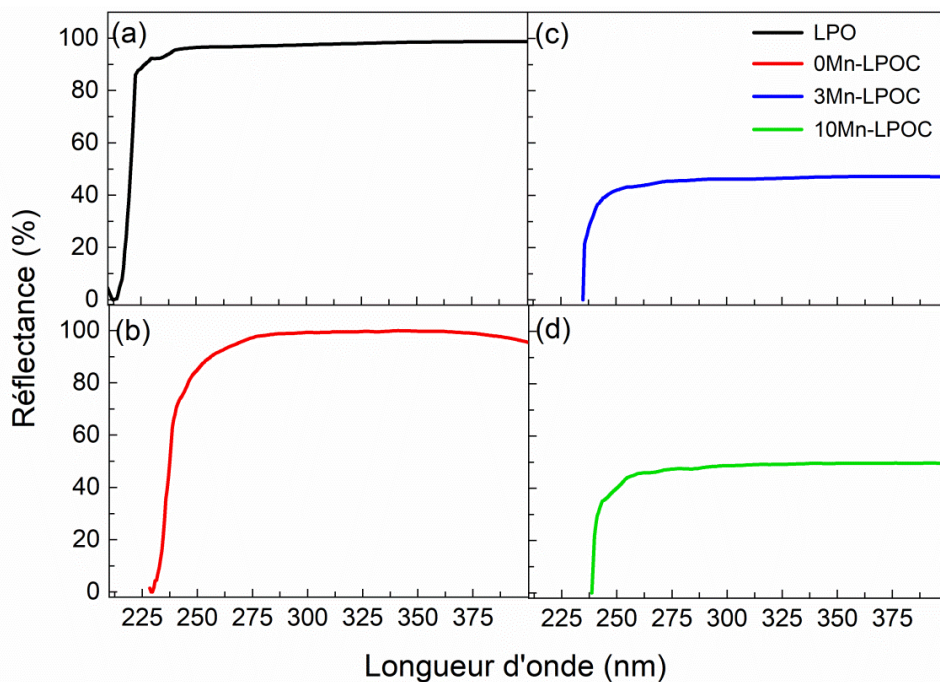


Figure IV.7 - Spectres de réflectance des échantillons calcinés à 800 °C : (a) LPO, (b) 0Mn-LPOC, (c) 3Mn-LPOC et (d) 10Mn-LPOC, [5].

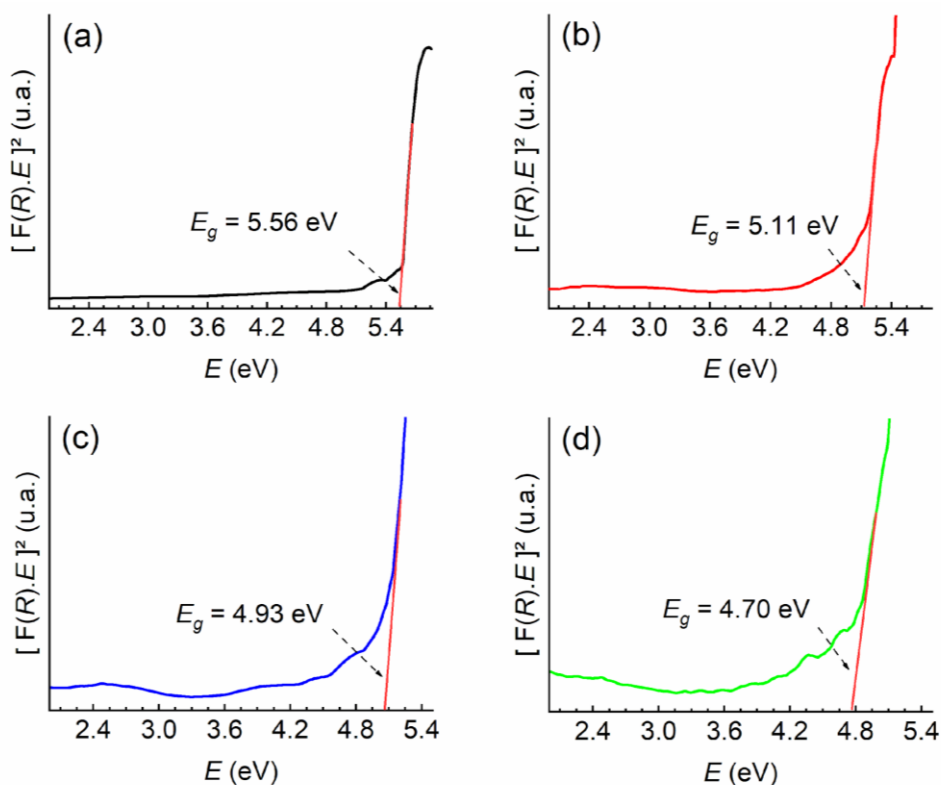


Figure IV.8 - Graphe $[F(R).E]^2$ en fonction de l'énergie E pour les échantillons calcinés à 800 °C : (a) LPO, (b) 0Mn-LPOC, (c) 3Mn-LPOC et (d) 10Mn-LPOC [5].

L'énergie de gap (E_g) a été estimée à partir du graphe de $(F(R).E)^2$ en fonction de E , en utilisant la théorie de Kubelka–Munk donnée par l'équation II.9-11 [18]. L'énergie de la bande interdite du composé LPO non dopé a une valeur de 5.56 eV (~ 223 nm, **Figure IV.8a**), tandis que sa valeur pour le composé 0Mn-LPOC est de 5.11 eV (~ 242 nm, **Figure IV.8b**). Ce petit décalage de la valeur E_g est attribué au dopage par les ions de Ce^{3+} .

En revanche, la valeur de la bande interdite pour les échantillons 3Mn-LPOC et 10Mn-LPOC est de 4.93 eV (~ 251.5 nm, **Figure IV.8c**) et 4.70 eV (~ 264 nm, **Figure IV.8d**), respectivement. Nous pouvons observer que la bande interdite des matériaux diminue avec l'augmentation de la concentration en manganèse. Cette diminution est très probablement dû à l'introduction d'un niveau d'énergie supplémentaire, et peut être attribuée à la présence des co-dopants Mn^{2+} dans les sites de la matrice hôte, mais aussi aux défauts au niveau de cette matrice [5].

IV.3.7. Caractérisation par photoluminescence (PL)

La **Figure IV.9a** illustre les spectres PLE et PL enregistrés pour les ions Ce^{3+} dans l'échantillon 0Mn-LPOC. Le spectre PL excité à 275 nm (ligne rouge, **Figures IV.9a-b**) montre le doublet de luminescence caractéristique des ions Ce^{3+} dû aux transitions $5d \rightarrow {}^2F_{7/2, 5/2}$ et accompagné d'un léger épaulement vers 380 nm. Le doublet d'émission relatif aux ions Ce^{3+} peut être décomposé en deux pics sur l'échelle d'énergie : un 1^{er} pic centré à 31348 cm^{-1} (~ 319 nm) et un 2^{ème} localisé à 29412 cm^{-1} (~ 340 nm). Nous pouvons constater que ces deux pics ont une différence d'énergie d'environ 1936 cm^{-1} , qui est proche de la différence théorique entre les niveaux ${}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$ (2000 cm^{-1}) [5,19].

Le spectre PLE (ligne noire, **Figure IV.9a**) monitoré à 340 nm constitué d'un pic intense d'excitation à 275 nm et un épaulement à 260 nm. Ces derniers sont attribués aux transitions des ions Ce^{3+} de l'état fondamental ${}^2F_{5/2}$ à l'état excité 5d. Le spectre PL du luminophore 3Mn-LPOC excité par la lumière UV (275 nm) est donné sur la **Figure IV.9b**. Nous pouvons noter que le doublet caractéristique de la luminescence des ions Ce^{3+} ($5d \rightarrow {}^2F_{7/2, 5/2}$) est facilement détecté et accompagné d'une faible et large bande dans le domaine visible à environ 550 nm. Cette luminescence visible est attribuée à la transition ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ des ions Mn^{2+} [5] (ligne bleue, encart de la **Figure IV.9b**).

Sachant qu'un mécanisme transfert d'énergie entre les ions Ce^{3+} et Mn^{2+} (ET : $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$) a été observé dans de nombreux matériaux, notamment les cristaux de fluorure (CaF_2 ,

CeF_3) et les phosphate dopés ($CePO_4$, $CaS(PO_4)$) [20–22], il est probable ici qu'un mécanisme similaire aura lieu. Par conséquent, nous supposons que le processus de transfert d'énergie ET : $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ déclenche la luminescence des ions Mn^{2+} à 550 nm, et cela en excitant la bande d'absorption des ions Ce^{3+} par une irradiation UV (275 nm) [5].

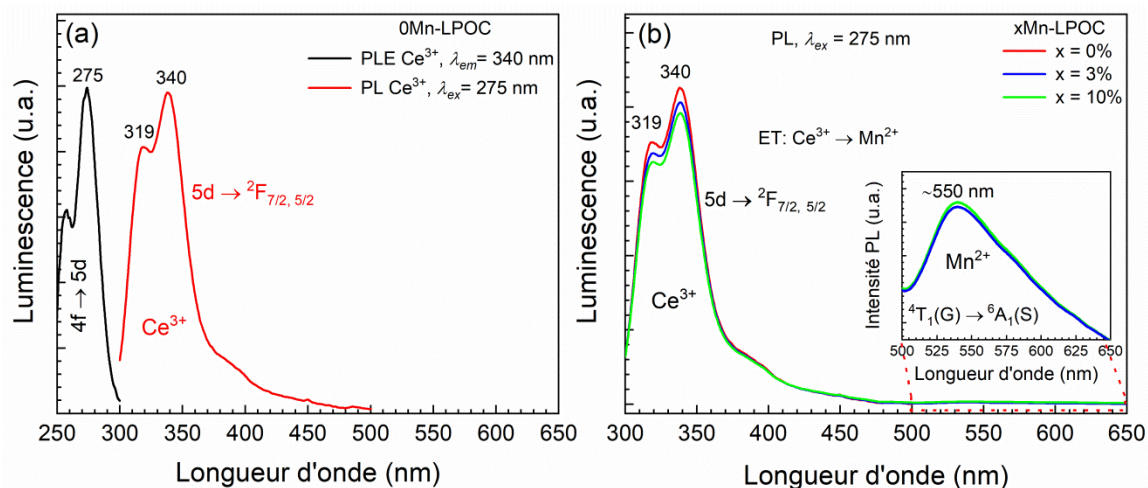


Figure IV.9 - (a) Spectre PL enregistré pour l'échantillon 0Mn-LPOC sous excitation à 275 nm (ligne rouge) et spectre PLE correspondant monitoré à 340 nm (ligne noire) ; (b) spectres PL enregistrés pour les luminophores xMn -LPOC ($x = 0, 3, 10\%$) sous excitation à 275 nm [5].

Le schéma des niveaux d'énergie ainsi que le transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Mn^{2+} au sein de la matrice $LaPO_4$ sont illustrés dans la **Figure IV.10**. Sous excitation par la lumière UV à 275 nm, les ions Ce^{3+} sont sautés vers le niveau 5d, et relaxés par la suite vers le composant inférieur du niveau 5d avec l'émission de la lumière UV (319, 340 nm) qui est associée aux ions Ce^{3+} . Selon les résultats de photoluminescence, il existe un mécanisme de transfert d'énergie depuis les niveaux excités supérieurs de ions Ce^{3+} jusqu'à le niveau excité des ions Mn^{2+} . En outre, les électrons transférés se relaxent au niveau $^4T_1(4G)$ avec l'émission d'une lumière verte relative aux ions Mn^{2+} à travers la transition électronique $^4T_1(4G) \rightarrow ^6A_1(S)$ [5,23], comme également indiqué sur la **Figure IV.9**.

En revanche, la luminescence visible à 550 nm est très faible en raison du petit nombre des ions Mn^{2+} qui substituent les ions La^{3+} [5]. Ce nombre maigre des ions Manganèse (II) est attribué au déséquilibre de charge entre les ions. Il est important de souligner que ce comportement est également observé dans la matrice YPO_4 dopé [13]. Ainsi, les ions Mn^{2+} sont majoritairement présents sous forme des ions interstitiels qui s'agrègent dans le réseau $LaPO_4$ (**Figure IV.5**) et sont ainsi inactifs en luminescence [13]. Par ailleurs, la luminescence des ions Mn^{2+} à 550 nm est juste légèrement élevée pour l'échantillon 10Mn-LPOC (ligne

verte, encart de la **Figure IV.9b**), probablement à cause de l'effet d'extinction par concentration [5].

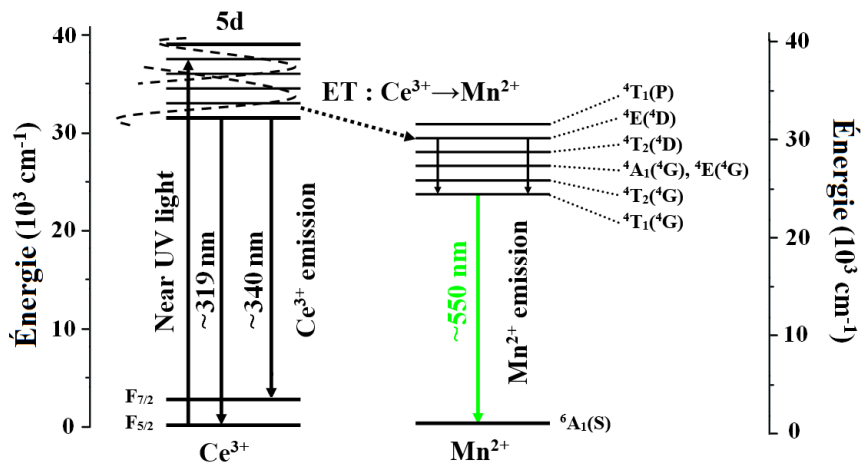


Figure IV.10 - Diagramme de niveau d'énergie et le probable processus de transfert d'énergie (ET) dans les luminophores $LaPO_4:Ce^{3+}/Mn^{2+}$ [5].

L'efficacité de transfert d'énergie (η_{ETE}) entre Ce^{3+} et Mn^{2+} a été calculée en utilisant l'équation II.13 [24]. Cette efficacité est estimée à environ 0.4 % comme déjà rapporté précédemment dans le composé $CePO_4$ dopé avec les ions Mn^{2+} [21], mais elle est beaucoup plus petite dans les nano-cristaux $CeF_3:Mn^{2+}$. Dans le dernier cas, les paires Ce^{3+}/Mn^{2+} se forment facilement et entraînent un transfert d'énergie efficace [21] mais dans le cas présent, le nombre de paires Ce^{3+}/Mn^{2+} est maigre en raison du faible nombre des ions Mn^{2+} isolés qui substituent les ions La^{3+} . Cependant, il a été démontré qu'une forte augmentation de l'efficacité de transfert d'énergie (et de la luminescence Mn^{2+}) jusqu'à deux ordres de grandeur peut être atteinte par le dopage avec l'ion Zr^{4+} . Ce dernier élément agit comme un stabilisateur des ions Mn^{2+} isolés dans le site régulier du réseau à travers le mécanisme de la compensation de charge [5,13].

IV.4. Étude des propriétés physiques de la 2^{ème} série $LaPO_4:1\%Ce^{3+}/xNd^{3+}$

IV.4.1. Caractérisation structurale par DRX

La **Figure IV.11** illustre les diffractogrammes XRD représentatifs des échantillons LP et LP-1Ce/xNd. Les pics de diffraction de tous ces matériaux sont attribués à la phase monoclinique $LaPO_4$ (ICDD n° 84-0600) [7,25,26] du groupe spatial P21/n (n° 14) [27]. Ces résultats suggèrent que les ions dopants ont été complètement introduits dans le réseau hôte

$LaPO_4$, au rapport molaire de dopage actuel, et que la structure cristalline n'a pas été significativement affectée.

La région en surbrillance de couleur cyan contient deux pics superposés/chevauchés : (-111) et (101). Pour le LP non dopé, l'aspect doublet est apparent, comme le montre le tracé linéaire de la **Figure IV.11a**. La superposition de ces deux pics a été mieux révélée en utilisant plusieurs fonctions Gaussiennes comme le montre la **Figure IV.11b**. Au fur et à mesure que la concentration en ions Nd^{3+} augmente, les pics (-111) et (101) deviennent plus larges et décalés, et l'aspect doublet disparaît à la concentration élevée en Nd^{3+} (4 %) (**Figure IV.11b**). On s'attend à ce que le comportement observé soit lié à la différence de taille des ions (La^{3+} : 1.16 Å, Ce^{3+} : 1.143 Å et Nd^{3+} : 1.109 Å) [26,28].

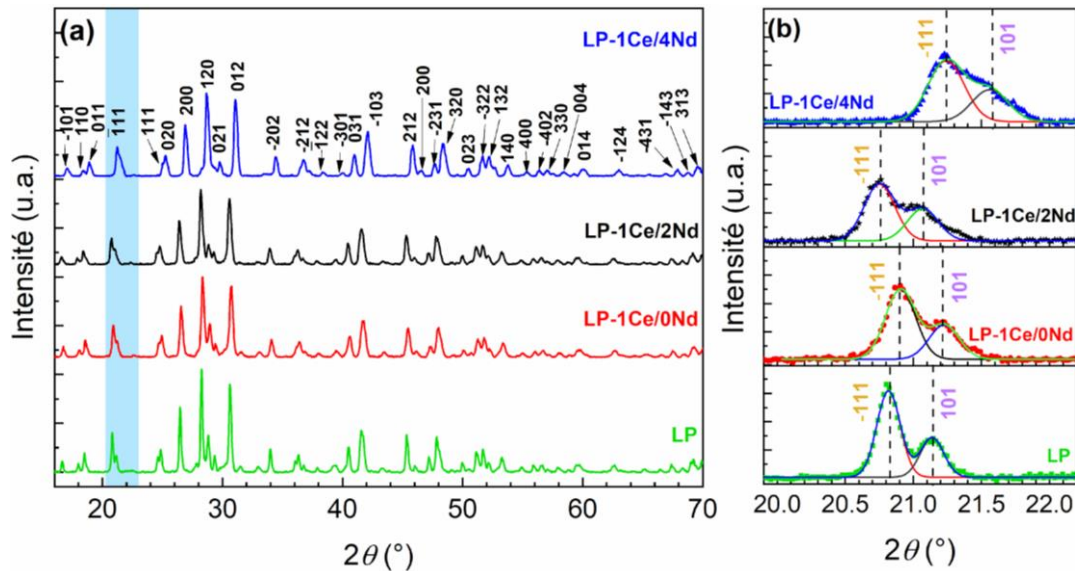


Figure IV.11 – (a) Diffractogrammes XRD des échantillons LP et LP-1Ce/ x Nd ($x = 0, 2, 4$) calcinés à 900 °C ; (b) données expérimentales (symboles) et ajustées (lignes) des pics (-111) et (101) à l'aide de plusieurs fonctions Gaussiennes [26].

La **Figure IV.12a** présente l'affinement structural du profil Rietveld associé à l'échantillon LP, et donnant des valeurs satisfaisantes pour R_p , R_{wp} et χ^2 à 5.41, 7.16 et 4.81, respectivement. La partie affinée/ajustée dans la région $2\theta = 20 - 22^\circ$ a été également agrandi comme le montre l'encart de la **Figure IV.12a**. Les paramètres de mailles des composés ont été déterminés suite à un affinement des données à l'aide du logiciel FullProf [26,29].

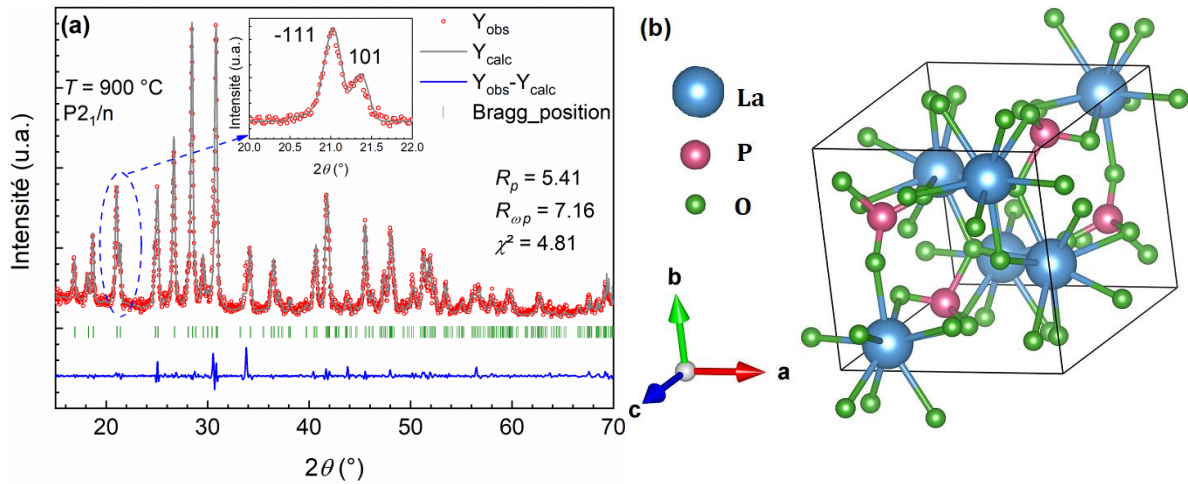


Figure IV.12 – (a) Affinement structural du profil Rietveld du composé LP calciné à 900 °C ; (b) représentation spatiale de la structure cristalline de $LaPO_4$ [26].

Les paramètres et les volumes obtenus sont regroupés dans le **Tableau IV.3**. Pour le composé LP non dopé, les paramètres affinés sont : $a = 6.840 \text{ \AA}$, $b = 7.079 \text{ \AA}$, $c = 6.507 \text{ \AA}$ et $\beta = 103.29^\circ$, et sont bien cohérents avec ceux précédemment rapporté [7,25,30]. La diminution observée du volume de la maille avec la concentration de dopage en Ce^{3+}/Nd^{3+} est due au rétrécissement du réseau lors de la substitution des ions La^{3+} (1.160 Å) par les plus petits ions Ce^{3+} (1.143 Å) et Nd^{3+} (1.109 Å) [4,26,28].

La taille des cristallites (D_{hkl}) a été estimée à partir de FWHM des raies de diffraction en utilisant la relation de Scherrer (équation II.2) [31]. Pour obtenir des valeurs plus précises, la contribution instrumentale (β_{inst}) a été soustraite de l'élargissement expérimental (β_{exp}) en utilisant l'équation II.3 [32], donnant ainsi β_{hkl} . Par la suite, la taille des cristallites a été calculée à partir du pic le plus intense (120). Les valeurs de D_{120} sont donc de 38, 26, 26 et 25 nm pour les échantillons LP, LP-1Ce/0Nd, LP-1Ce/2Nd et LP-1Ce/4Nd, respectivement.

Pour faire une comparaison avec la méthode de Scherrer qui utilise un seul pic de diffraction, la taille moyenne des cristallites a été également calculée à partir de différents plans de diffraction : (-111), (200), (120), (012), (-103), (212) en utilisant l'approche de Williamson-Hall (W-H) (équation II.4) [33]. Comme le montre la **Figure IV.13**, les graphiques W-H consistent à tracer $\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}$ en fonction $4 \sin \theta_{hkl}$, ainsi, la pente donne ε et l'interception donne $K\lambda/D_{WH}$. La taille moyenne (D_{WH}) correspondante est de 36, 26, 25 et 23 nm pour LP, LP-1Ce/0Nd LP-1Ce/2Nd et LP-1Ce/4Nd, respectivement, d'où les valeurs D_{120} et D_{WH} sont à peu près les mêmes pour chaque échantillon.

Tableau IV.3 - Paramètres cristallographiques affinés, taille des cristallites et déformation des échantillons LP et LP-1Ce/xNd ($x = 0, 2, 4$ %) calcinés à 900 °C [26].

Paramètres	Cristallographiques				Taille	Déformation	
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)			
Échantillon	± 0.002	± 0.001	± 0.001	± 0.04	± 0.02	± 1	$\times 10^{-4}$
LP	6.840	7.079	6.507	103.29	306.63	36	3.66286
LP-1Ce/0Nd	6.818	7.083	6.490	103.40	304.88	26	5.32663
LP-1Ce/2Nd	6.838	7.014	6.505	103.32	303.60	25	7.03521
LP-1Ce/4Nd	6.818	7.054	6.479	103.27	303.28	23	8.30865
ICDD n° 84-0600	6.825	7.057	6.482	103.21	303.94	-	-

En revanche, il y a un changement évident des tailles des cristallites (de 36 à environ 23 nm), ainsi que de la déformation (de 3.66286×10^{-4} à 8.30865×10^{-4}) ; ce comportement est souvent lié à la déformation du réseau cristallin, induit par les rayons ioniques inférieurs des ions Ce^{3+} et Nd^{3+} remplaçant les ions La^{3+} [4,34]. La représentation spatiale de la structure $LaPO_4$ (phase monoclinique) est illustrée sur la [Figure IV.12b](#).

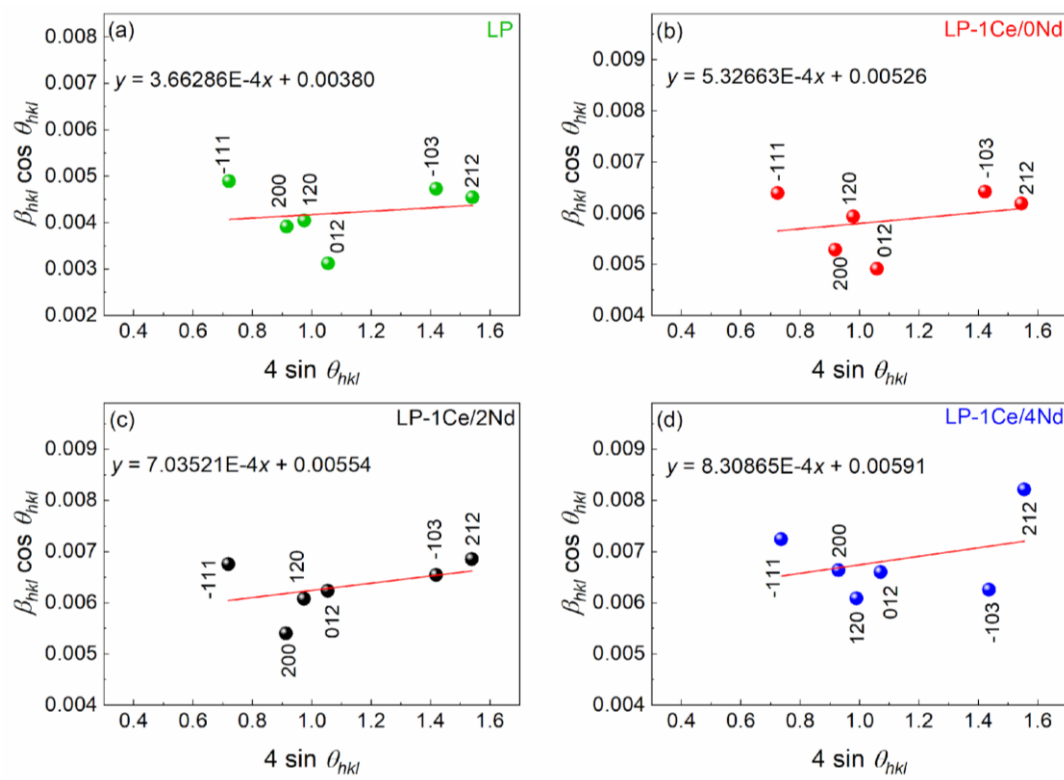


Figure IV.13 – Graphiques de Williamson-Hall (W-H) pour les échantillons : LP non dopé (a), LP-1Ce/0Nd (b), LP-1Ce/2Nd (c) et LP-1Ce/4Nd (d) calcinés à 900 °C [26].

IV.4.2. Caractérisation morphologique par MEB-EDS

Les images MEB des échantillons LP-1Ce/0Nd et du LP-1Ce/4Nd sont présentées sur les **Figures IV.14a-b**. La morphologie observée pour tous les luminophores montre une forme de nano-tige. Le diamètre calculé des tiges (en utilisant la fonction log-normale) est de 26 ± 2 nm (**Figures IV.14c-d**). Nous pouvons observer que le dopage (Ce^{3+}/Nd^{3+}) n'affecte pas à la fois la forme et les dimensions des nano-tiges. En revanche, l'analyse EDS (**Figures IV.14e**) montre que les éléments chimiques principaux et dopants (La, P, O, Ce et Nd) sont présents avec une grande pureté, ainsi, aucun autre élément n'a été détecté dans la surface de $LaPO_4$ en raison du comportement cristallin des matériaux obtenus.

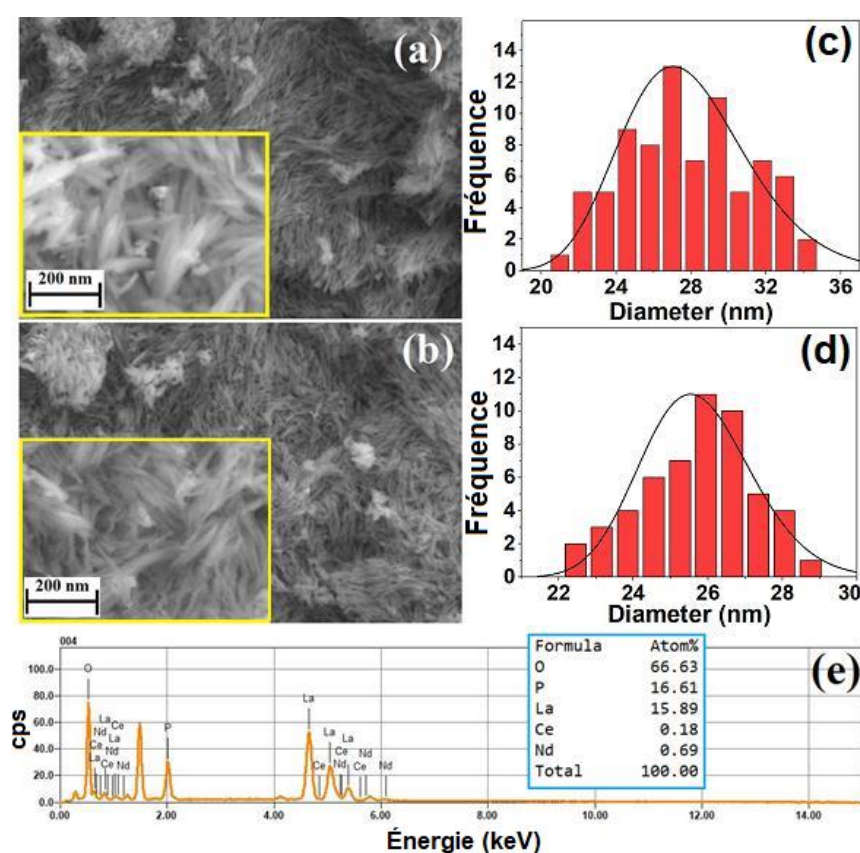


Figure IV.14 - Images MEB des composés (a) LP-1Ce/0Nd et (b) LP-1Ce/4Nd ; l'encart montre les parties agrandies des images MEB. Distribution log-normale de diamètre des nano-tiges pour les composés (c) LP-1Ce/0Nd et (d) LP-1Ce/4Nd ; (e) spectre EDS du composé LP-1Ce/4Nd et attribution typique des lignes de rayons X [26].

IV.4.3. Caractérisation vibrationnelle par IRTF-ATR

Comme pour les séries vues ci-dessus, la spectroscopie IRTF-ATR est réalisée aussi pour étudier les modes vibrationnels fondamentaux des luminophores $LP-1Ce/xNd$. Les spectres IRTF-ATR du phosphate de lanthane non dopé et celui de l'échantillon LP-1Ce/4Nd

enregistrés dans la plage 500-4000 cm^{-1} sont illustrés sur la **Figure IV.15**. Nous pouvons remarquer que les deux spectres révèlent une nature similaire, ce qui explique que le dopage n'affecte pas les modes de vibration des luminophores.

L'encart de la **Figure IV.15** montre quatre pics à 534, 558, 576 et 626 cm^{-1} liés aux vibrations de déformation asymétriques O–P–O dans le groupe PO_4^{3-} , tandis les quatre bandes situées à 951, 988, 1013 et 1092 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation asymétrique P–O dans le groupe PO_4^{3-} dans la matrice $LaPO_4$ (structure monoclinique) [5,34]. Par ailleurs, le pic pointu à 3481 cm^{-1} dû aux vibrations O–H n'est pas visible, ce qui indique que les molécules d'eau sont éliminées après calcination des échantillons à 900 °C. Ainsi, les résultats IRTF et DRX sont tout à fait cohérents.

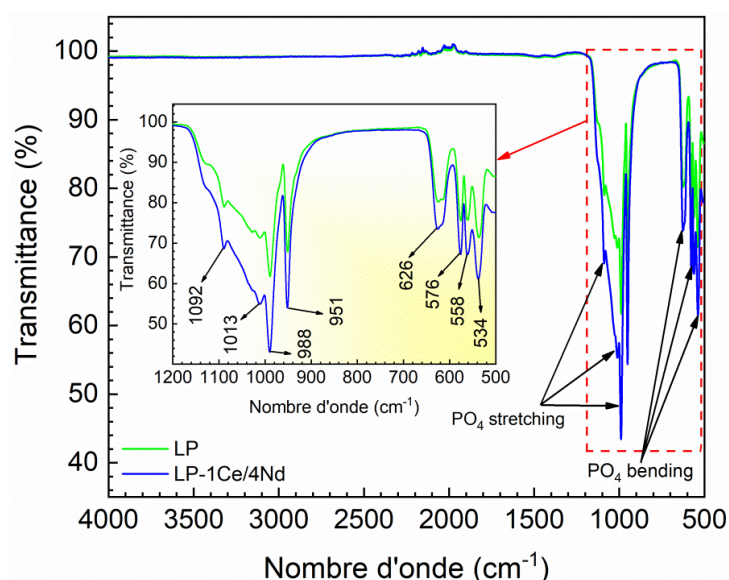


Figure IV.15 - Spectres IRTF-ATR des échantillons LP et LP-1Ce/4Nd calcinés à 900 °C [26].

IV.4.4. Caractérisation optique par UV-Vis en mode réflexion diffuse (RD)

Les spectres d'absorption UV-Vis des échantillons LP et LP-1Ce/ x Nd sont présentés sur les **Figure IV.16a-b**. Le composé LP non dopé (**Figure IV.16a**) montre une forte bande d'absorption à environ 226 nm en raison de la transition *band-to-band* de la matrice hôte [4,35].

À partir de la **Figure IV.16b**, le bord d'absorption des échantillons LP-1Ce/ x Nd a été déplacé à environ 295 nm, ce comportement est lié à l'absorption des ions Ce^{3+} ($4f \rightarrow 5d$). En revanche, nous pouvons constater que les échantillons dopés ont un bord d'absorption qui est proche dans la plage UV-visible en raison des faibles quantités de dopage en Nd^{3+} .

Selon la fonction de Kubelka-Munk (équations II.9-11) [36], la courbe d'absorption optique est obtenue à partir des données de réflectance diffuse (RD). Par conséquent, la valeur du gap E_g vaut 5.23, 5.21 et 5.19 eV pour les échantillons LP-1Ce/xNd ($x = 0, 2$ et 4), respectivement (Figures IV.16d-f). Par comparaison avec le composé LP non dopé ($E_g = 5.55$ eV, Figure IV.16c), les valeurs des bandes d'énergie des luminophores dopés (Ce/Nd) sont diminuées, ce changement pourrait être attribué à la présence d'ions de terres rares dans les matrices hôtes, ainsi qu'aux leurs différents électrons de valence [26,37].

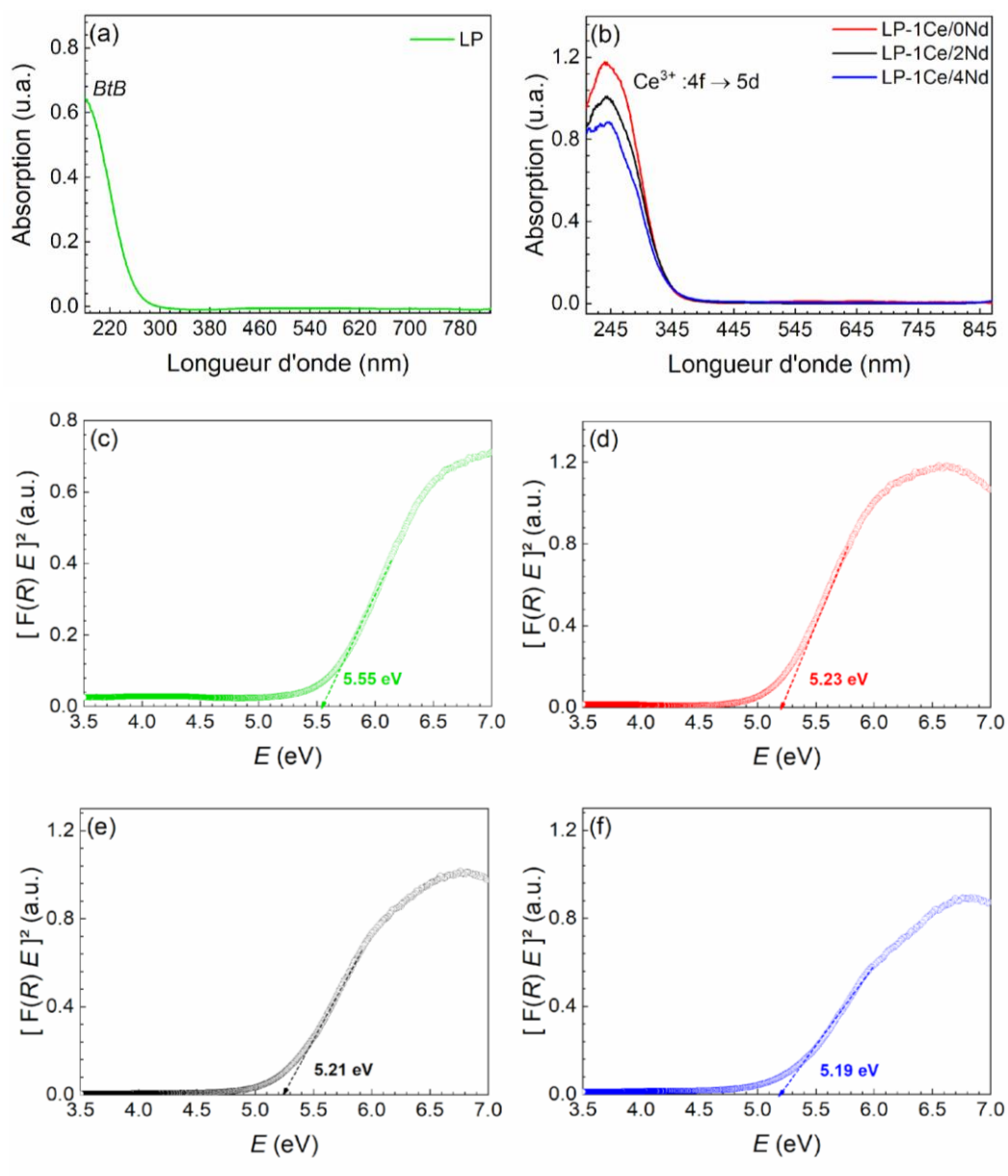


Figure IV.16 – Spectres d'absorption UV-Vis des échantillons : (a) LP non dopé et (b) LP-1Ce/xNd ($x = 0, 2, 4$) ; graphiques $[F(R)E]^2$ en fonction de E pour les échantillons : (c) LP non dopé, (d) LP-1Ce/0Nd, (e) LP-1Ce/2Nd et (f) LP-1Ce/4Nd [26].

IV.4.5. Caractérisation par photoluminescence (PL)

La **Figure IV.17a** montre les spectres d'excitation et d'émission de l'échantillon LP-1Ce/0Nd. En monitorant la transition Ce^{3+} ($5d \rightarrow 4f$) à 345 nm, une bande d'excitation large et intense à 250-300 nm (avec un maximum à 275 nm), attribuée à la transition $4f \rightarrow 5d$ des ions Ce^{3+} , a été observée dans le spectre d'excitation. Par ailleurs, sous une excitation de 275 nm, le composé LP-1Ce/0Nd montre une large bande d'émission dans l'UV à environ 322 et 345 nm. Cette bande est due à la transition électronique $5d \rightarrow {}^2F_{7/2, 5/2}$ des ions Ce^{3+} . Généralement, l'ion Ce^{3+} est connu par son doublet d'émission dans la région UV, avec une différence d'énergie entre les niveaux ${}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$ à environ 2000 cm^{-1} , comme vu précédemment pour les autres séries décrites en haut. Dans le présent cas, le premier pic est à 322 nm (environ $31\,000\text{ cm}^{-1}$) et le second est à 345 nm (environ $29\,000\text{ cm}^{-1}$) [5,26].

La **Figure IV.17b** présente les spectres d'émissions pour le couple d'ions Ce^{3+} et Nd^{3+} lorsqu'une excitation de 275 nm a été appliquée. Pour tous les luminophores LP-1Ce/ x Nd, la large bande dans la région UV de 300 nm à 375 nm a été observée, ce qui est également attribué aux transitions électroniques entre la composante la plus basse de l'état excité $5d$ et l'état fondamental $4f$ de ions Ce^{3+} . En outre, les résultats observés montrent clairement une diminution des intensités PL des ions Ce^{3+} (partie UV) au fur et à mesure de la quantité du co-dopage avec les ions Nd^{3+} ; cette observation peut être considéré comme un premier indice de transfert d'énergie depuis les ions sensibilisateurs Ce^{3+} aux ions activateurs Nd^{3+} .

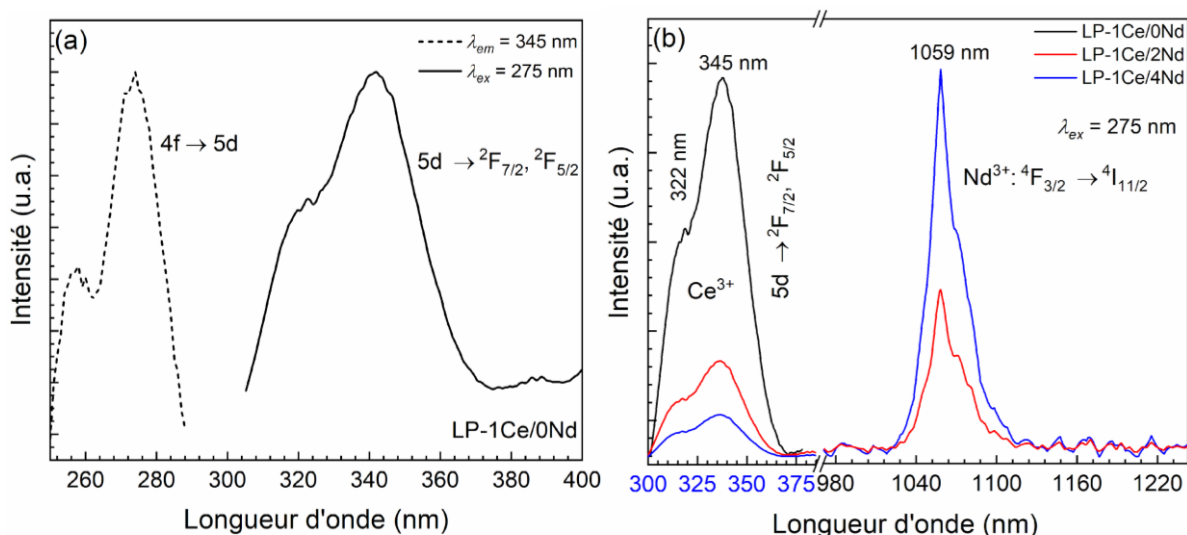


Figure IV.17 – (a) Spectres d'excitation (ligne pointillée, $\lambda_{em} = 345\text{ nm}$) et d'émission (ligne continue, $\lambda_{ex} = 275\text{ nm}$) de l'échantillon LP-1Ce/0Nd ; (b) spectres d'émission des composés LP-1Ce/ x Nd excités à 275 nm [26].

Étonnamment, une forte émission PL est observée à environ 1059 nm dans le spectre d'émission (Figure IV.17b). Cette forte émission est due à la luminescence des ions Nd^{3+} à travers les transitions électroniques $Nd^{3+} : ^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$. Ainsi, l'émission de photons à 1059 nm, dans la région de proche infrarouge, suggère un transfert d'énergie efficace au sein des luminophores $LaPO_4:Ce^{3+}/Nd^{3+}$, lors d'une excitation à 275 nm [26]. Les ions Nd^{3+} peuvent recevoir l'énergie des ions Ce^{3+} par un seul processus ET (vers les niveaux $^4D_{3/2}+^4D_{5/2}$ de l'ion Nd^{3+}) ou par le processus CET (vers les niveaux $^4F_{3/2}$ de deux ions Nd^{3+}) [26,38,39]. Dans ce cas, les ions Nd^{3+} acceptent l'énergie des ions Ce^{3+} par les deux voies de transfert d'énergie (voir ci-dessous).

La Figure IV.18 illustre le schéma des niveaux d'énergie et les mécanismes ET possibles pour le couple down-convertisseur (Ce/Nd), dans la matrice hôte $LaPO_4$. Approximativement, l'énergie d'émission des ions Ce^{3+} (transition $5d \rightarrow ^2F_{7/2}$) est égale au double de l'énergie d'émission des ions Nd^{3+} ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$). Par conséquent, par excitation du niveau 5d de l'ion Ce^{3+} , les électrons peuvent se déplacer radiativement vers l'état fondamental 4f, donnant la luminescence typique de l'ion Ce^{3+} . En revanche, une partie des électrons peut être transférée à l'état $^4F_{3/2}$ de deux ions Nd^{3+} différents via le processus CET. Ces derniers électrons (au niveau $^4F_{3/2}$) sont détendus radiativement vers l'état $^4I_{11/2}$, produisant ainsi des émissions NIR de l'ion Nd^{3+} à environ 1059 nm, qui sont souhaitables et adaptées à la réponse spectrale des cellules solaires c-Si.

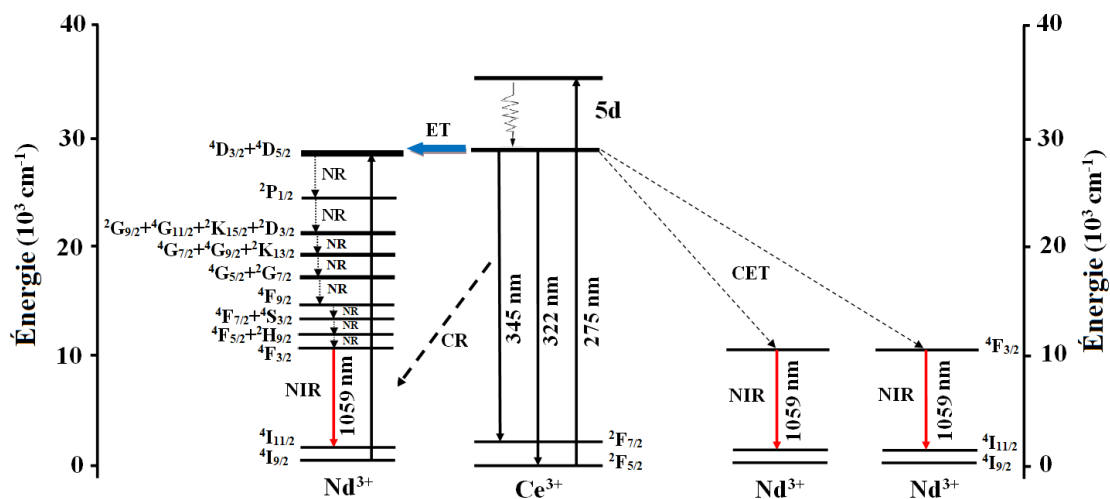


Figure IV.18 – Diagramme de niveaux d'énergie proposé et mécanismes de transfert d'énergie entre les ions Ce^{3+} à Nd^{3+} dans la matrice hôte $LaPO_4$ via deux différentes voies [26].

Simultanément, l'autre mode de transfert d'énergie pourrait également avoir lieu en raison du bon chevauchement spectral entre les ions Ce^{3+} et Nd^{3+} , comme rapporté précédemment

[38,40]. Ce chevauchement pourrait engendrer une relaxation croisée (CR) entre les transitions des ions Ce^{3+} et Nd^{3+} : [CR = $Ce^{3+} : (5d \rightarrow {}^2F_{7/2, 5/2}) + Nd^{3+} : ({}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{3/2})$]. Ainsi, les transitions non radiatives (NR) entre les niveaux ${}^4D_{3/2}+{}^4D_{5/2}$ et ${}^4F_{3/2}$ des ions Nd^{3+} sont suivies d'une luminescence NIR (1059 nm) due aux désintégrations radiatives depuis ${}^4F_{3/2}$ jusqu'à ${}^4I_{11/2}$. Par conséquent, le processus DC entre Ce^{3+} et Nd^{3+} dans les nanomatériaux de $LaPO_4$ pourrait être mis en évidence par deux différentes voies : "le transfert d'énergie coopératif (CET) donnant les émissions de *quantum cutting* (QC)" et "la relaxation croisée (CR) accompagnée d'un seul transfert d'énergie (ET) donnant les émissions de *down-shifting* (DS)" [26].

Comme déjà vu dans le **Chapitre II**, l'interaction dominante dans le mécanisme de transfert d'énergie peut être déterminé en calculant la distance critique entre les donneurs Ce^{3+} et les accepteurs Nd^{3+} dans le composé $LaPO_4: Ce^{3+}/Nd^{3+}$ à l'aide de la relation donnée par Blasse (équation II.15) [41].

Dans ce cas, $X_c = 5\%$ désigne la somme de la concentration en Ce^{3+} (1 %) et de la concentration critique en Nd^{3+} (4 %) qui correspondent à l'échantillon LP-1Ce/4Nd. En conséquence, V est d'environ 303 Å, $N = 4$, et R_c pour le transfert d'énergie a été calculée comme étant d'environ 14.20 Å. Par ailleurs, l'interaction d'échange exige une valeur de distance critique plus petite (< 5 Å), d'où l'ET des ions Ce^{3+} aux ions accepteurs (Nd^{3+}) se produit à travers une interaction électrique multipolaire [42].

L'efficacité de transfert d'énergie Ce^{3+}/Nd^{3+} (η_{ET}) peut être obtenue à partir du ratio d'intensité d'émission des ions donneurs (Ce^{3+}) avec et sans la présence de l'activateur (Nd^{3+}), en utilisant l'équation II.13 [43], déjà décrite dans le **Chapitre III**. De cette façon, l'efficacité de transfert d'énergie (η_{ET}) a été estimée et la valeur correspondante pour le composé LP-1Ce/2Nd et LP-1Ce/4Nd étaient d'environ 55 % et 72 %, respectivement, ce qui indique un ET efficace dans les luminophores LP-1Ce/ x Nd.

En revanche, la relation entre l'efficacité de transfert (η_{ET}) et l'efficacité quantique totale (η_{QE}) est linéaire et définie comme suit (équation IV. 1) [44]:

$$\eta_{QE} = \eta_{Ce}(1 - \eta_{ET}) + 2\eta_{Nd}\eta_{ET} \quad (IV. 1)$$

Où : η_{Ce} et η_{Nd} sont les efficacités quantiques de luminescence de ions Ce^{3+} et Nd^{3+} , respectivement.

Afin d'obtenir une limite maximale du QE, il a été supposé que tous les ions Nd^{3+} excités et les ions Ce^{3+} résiduels excités se désintègrent radiativement, donc les deux sont mis à l'unité (c'est-à-dire $\eta_{Ce} = \eta_{Nd} = 1$), comme indiqué précédemment pour d'autres luminophores, tels que $LuBO_3$, $LiSrVO_4$ et YPO_4 [44–47]. Par conséquent, le QE théorique des échantillons peut être finalement calculé par la formule suivante (équation IV. 2) :

$$\eta_{QE} \approx 1 + \eta_{ET} \quad (IV. 2)$$

La valeur de la limite maximale de QE (%) est d'environ 100 %, 155 % et 72 % pour les luminophores avec un dopage en Nd^{3+} de 0, 2 et 4 %, respectivement. Cette valeur élevée de QE était probablement liée à la double voie de transfert d'énergie (voir ci-dessus). Par ailleurs, le QE interne d'environ 172% déterminé pour LP-1Ce/4Nd, signifie que 172 photons de basses énergies (NIR/visible) seront produits lors de l'absorption de 100 photons de hautes énergies (UV) [26].

Le spectre solaire global (masse d'air 1.5G), la réponse spectrale de la cellule solaire c-Si au spectre solaire et le spectre PL du luminophore LP-1Ce/4Nd sont illustrés sur la **Figure IV.19**. Nous pouvons observer que le spectre solaire AM 1.5 G contient la plage de 250 à 1500 nm et le composé LP-1Ce/4Nd représente une large bande d'excitation à 275 nm avec une émission importante dans le domaine NIR à 1059 nm due aux ions Nd^{3+} . Cette émission correspond bien avec la réponse spectrale optimale de la cellule solaire c-Si.

Ces résultats ont montré que l'ET de l'UV au NIR s'est produit avec une efficacité élevée dans les luminophores LP-1Ce/xNd. Par conséquent, l'émission UV du spectre solaire (partie non utilisée par la cellule solaire c-Si) a été convertie en lumière NIR, qui pourrait être absorbée par le c-Si pour améliorer l'efficacité de ladite cellule.

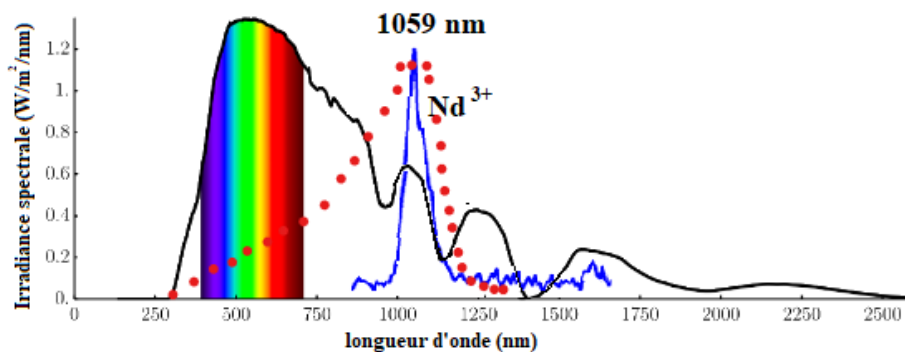


Figure IV.19 – Spectre solaire AM1.5 (ligne noire), réponse spectrale de la cellule solaire c-Si (ligne pointillée rouge) et spectre PL des ions Nd^{3+} pour l'échantillon LP-1Ce/4Nd (ligne bleue) [26].

IV.5. Conclusion

Les propriétés structurales, morphologiques et optiques des matrices $LaPO_4:Ce^{3+}/xMn^{2+}$ et $LaPO_4:Ce^{3+}/xNd^{3+}$ synthétisées par voie de co-précipitation ont été étudiées. Les résultats DRX ont révélé une structure monoclinique de type monazite $LaPO_4$ et l'analyse structurale a indiquée l'incorporation des co-dopants Ce^{3+} , Mn^{2+} et Nd^{3+} dans le réseau $LaPO_4$, accompagnée d'une diminution dans la taille des cristallites avec ce dopage.

Pour la 1^{ère} série $LaPO_4:5\%Ce^{3+}/xMn^{2+}$:

Les images MEB ont montré une morphologie de nano-tiges, avec une diminution de leurs diamètres d'environ 17 à 14, en augmentant le taux de dopage en Mn^{2+} jusqu'à 10 %.

- Une diminution de la bande interdite a été observée pour l'échantillon co-dopé avec Ce^{3+}/Mn^{2+} (de 5.56 eV à 4.70 eV), en raison des ions Ce^{3+}/Mn^{2+} et de l'introduction de niveaux d'énergie supplémentaires associés aux défauts ;
- Sous excitation par l'UV, un transfert d'énergie ET : $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ a été observé dans $LaPO_4$ à température ambiante. La luminescence des ions Mn^{2+} à 550 nm de l'échantillon 10Mn-LPOC est juste légèrement élevée par rapport au composé 3Mn-LPOC, ce qui indique encore le faible nombre des ions Mn^{2+} isolés qui substituent les ions La^{3+} (confirmé par RPE) ;
- D'autres investigations et optimisations du matériau 3Mn-LPOC sont nécessaires pour améliorer l'efficacité de la luminescence, ainsi, cela va faire objet du **Chapitre V** (suivant) ;

Pour la 2^{ème} série $LaPO_4:1\%Ce^{3+}/xNd^{3+}$:

- L'analyse MEB a montré que les nano-tiges ont un diamètre d'environ 26 ± 2 nm ;
- La spectroscopie UV-Vis a montré une diminution de la bande interdite de 5.55 eV à environ 5.19 eV suite à l'incorporation de dopants (Ce^{3+}/Nd^{3+}) ;
- Sous excitation des ions Ce^{3+} par le rayonnement UV à 275 nm, les ions Nd^{3+} émettent des photons NIR à 1059 nm par le biais d'un transfert d'énergie unique accompagné d'une relaxation croisée et d'un transfert d'énergie coopératif ;
- L'ETE et le QE sont d'environ 72 % et 172 %, respectivement. Ces résultats ont indiqué que les luminophores $LaPO_4:Ce^{3+}/xNd^{3+}$ pourraient être utilisés comme matériau prometteur pour améliorer les cellules solaires c-Si via le processus DC.

Références Bibliographiques

- [1] G. Lakshminarayana, L. Wondraczek, *J. Solid State Chem.* **184** (2011) 1931.
- [2] R. Ye, S. Xu, D. Deng, Y. Hua, H. Wang, C. Li, S. Zhao, L. Huang, *J. Lumin.* **130** (2010) 2385.
- [3] N.S. Sawala, S.K. Omanwar, *Chem. Phys.* **485** (2017) 9.
- [4] O. AitMellal, L. Oufni, M.Y. Messous, M.M. Trandafir, I.M. Chirica, M. Florea, Neațu, A.M. Rostas, M. Secu, F. Neațu, *J. Solid State Chem.* **301** (2021) 122310.
- [5] O. AitMellal, L. Oufni, M.Y. Messous, F. Neatu, M. Florea, S. Neatu, A.M. Rostas, M. Secu, *J. Electron. Mater.* **50** (2021) 2137.
- [6] J. Kropiwnicka, *J. Therm. Anal.* **36** (1990) 979.
- [7] D.F. Mullica, W.O. Milligan, D.A. Grossie, G.W. Beall, L.A. Boatner, *Inorganica Chim. Acta.* **95** (1984) 231.
- [8] M.A. Ahmadzadeh, S.F. Chini, A. Sadeghi, *Mater. Des.* **181** (2019) 108058.
- [9] R. Komban, K. Koempe, M. Haase, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 1033.
- [10] E.J. Mittemeijer, U. Welzel, *Zeitschrift Fur Krist.* **223** (2008) 552.
- [11] D. Ghosh, K. Biswas, S. Balaji, K. Annapurna, *J. Lumin.* **183** (2017) 143.
- [12] M. Puchalska, E. Zych, *Opt. Mater.* **74** (2017) 2.
- [13] M. Kitaura, S. Watanabe, K. Ogasawara, A. Ohnishi, M. Sasaki, Comparative Study on Optical Properties of $YPO_4: Mn, Zr$ Phosphor by Experiment and Calculation, In *The DV-X α Molecular-Orbital Calculation Method*, Springer, Cham., 2015, pp. 217.
- [14] M. Kitaura, Y. Nakajima, M. Kaneyoshi, H. Nakagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 6691.
- [15] T.H. Yeom, Y.H. Lee, T.S. Hahn, M.H. Oh, S.H. Choh, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 1004.
- [16] G. Li, L. Li, M. Li, Y. Song, H. Zou, L. Zou, X. Xu, S. Gan, *Mater. Chem. Phys.* **133** (2012) 263.
- [17] S.K. Gupta, P.S. Ghosh, M. Sahu, K. Bhattacharyya, R. Tewari, V. Natarajan, *RSC Adv.* **5** (2015) 58832.
- [18] R. Köferstein, L. Jäger, S.G. Ebbinghaus, *Solid State Ionics.* **249** (2013) 1.

- [19] Z.W. Zhang, J.W. Hou, J. Li, X.Y. Wang, X.Y. Zhu, H.X. Qi, R.J. Lv, D.J. Wang, *J. Alloys Compd.* **682** (2016) 557.
- [20] G.U. Caldino, *J. Physics-Condensed Matter.* **15** (2003) 7127.
- [21] Y. Ding, L.B. Liang, M. Li, D.F. He, L. Xu, P. Wang, X.F. Yu, *Nanoscale Res. Lett.* **6** (2011) 2.
- [22] D. Curie, *Luminescence in Crystals*, Methuen & Co. Ltd., London, 1963.
- [23] M. Takemoto, T. Iseki, *J. Phys. Chem. Solids.* **114** (2018) 88.
- [24] J. Bourcet, F.K. Fong, *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 34.
- [25] A. Mathur, P. Halappa, C. Shivakumara, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29** (2018) 19951.
- [26] O. AitMellal, L. Oufni, M.Y. Messous, M. Tahri, S. Neatu, F. Neatu, M. Florea, M. Secu, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **xx** (2022) 1.
- [27] S. Ullah, Y. Feng, M. Zhu, H. Kong, S. Sun, C. Dou, F. Zheng, J. Tang, D. Zhong, B. Teng, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **30** (2019) 14703.
- [28] G. Vinothkumar, S. Rengaraj, P. Arunkumar, S.W. Cha, K.S. Babu, *J. Phys. Chem. C* **123** (2019) 541.
- [29] J. Rodríguez-Carvajal, *FullProf*, CEA/Saclay, France, 2001.
- [30] A. Al-Wahish, U. Al-Binni, L. Tetard, C.A. Bridges, K. Kharel, Ö. Günaydın-Şen, A. Huq, J.L. Musfeldt, M.P. Paranthaman, D. Mandrus, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 11991.
- [31] P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.* **26** (1918) 98.
- [32] J.I. Langford, *Prog. Cryst. Growth Charact.* **14** (1987) 185.
- [33] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metall.* **1** (1953) 22.
- [34] M.T. Colomer, L. Zur, M. Ferrari, A.L. Ortiz, *Ceram. Int.* **44** (2018) 11993.
- [35] G. Stryganyuk, D.M. Trots, A. Voloshinovskii, T. Shalapska, V. Zakordonskiy, *J. Lumin.* **128** (2008) 355.
- [36] P. Kubelka, *Z. Tech. Phys.* **12** (1931) 593.
- [37] X. Wang, X. Wang, X. Zheng, L. Zhang, *J. Alloys Compd.* **632** (2015) 269.
- [38] Y. Tai, G. Zheng, H. Wang, J. Bai, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **303** (2015) 80.

- [39] A.A. Pathak, R.A. Talewar, C.P. Joshi, S. V. Moharil, *J. Lumin.* **179** (2016) 350.
- [40] K.D. Oskam, R.T. Wegh, H. Donker, E. V.D. Van Loef, A. Meijerink, *J. Alloys Compd.* **300** (2000) 421.
- [41] S.H. Yang, C.H. Yen, C.M. Lin, P.J. Chiang, *Ceram. Int.* **41** (2015) 8211.
- [42] B. Li, X. Huang, J. Lin, *J. Lumin.* **204** (2018) 410.
- [43] P. Tumram, P.D. Sahare, S.V. Moharil, *Optik* **168** (2018) 92.
- [44] N.S. Sawala, S.K. Omanwar, *J. Alloy. Compd.* **686** (2016) 287.
- [45] J. Chen, H. Zhang, F. Li, H. Guo, *Mater. Chem. Phys.* **128** (2011) 191.
- [46] P. Vergeer, T.J.H. Vlugt, M.H.F. Kox, M.I. Den Hertog, J.P.J.M. Van Der Herden, A. Meijerink, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 014119.
- [47] S Wang, J Qiu, Q Wang, D Zhou, Z Yang, *Appl. Opt.* **54** (2015) 6827.

Chapitre V :

Élaboration et caractérisation de $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Zr}^{4+}$: effet de compensation de charge et de température de calcination sur la luminescence de Mn^{2+}

V.1. Introduction

La compensation de charge est généralement considérée comme une méthode importante pour augmenter la cristallinité et améliorer l'intensité d'émission des luminophores en incorporant des ions auxiliaires [1–3]. Ainsi les ions monovalents de métaux alcalins tels que (Li^+ , K^+ , Na^+) et des ions tétravalents de métaux de transition (Zr^{4+} , Ti^{4+}) sont facilement utilisés pour la modification locale de la symétrie du site (modification du champ cristallin local autour des ions activateurs) afin d'améliorer l'efficacité de luminescence car ces ions ont de faibles états d'oxydation et des rayons ioniques distincts [3–8]. Kitaur *et al.* [2] ont étudié l'effet de l'addition de Zr^{4+} sur les propriétés PL du phosphore $\text{YPO}_4:\text{Mn}^{2+}$. Les auteurs ont suggéré que l'ion Zr^{4+} stabilise les ions Mn^{2+} isolés dans les sites du réseau régulier Y^{3+} par compensation de charge, révélant ainsi une amélioration de l'intensité PL [5]. Par conséquent, l'ion Zr^{4+} est un candidat approprié pour compenser le déséquilibre de charge apporté par les activateurs et améliorer la photoluminescence.

D'autre part, la microstructure est un élément important qui influence considérablement les propriétés PL [9]. Les particules avec de bonnes distributions sont privilégiées dans les technologies d'éclairage et de conversion photonique car elles forment une couche dense et uniforme et réduisent la diffusion de la lumière sur la surface. Avec ceux-ci, une luminescence améliorée du luminophore peut être attendue [10]. Comme indiqué dans le **Chapitre I**, LaPO_4 peut adopter l'une des deux structures cristallographiques similaires selon le degré d'hydratation : la phase rhabdophane hydratée (LaPO_4 hexagonale, groupe spatial P6_222) et la phase monazite anhydre (LaPO_4 monoclinique, groupe spatial $\text{P2}_1/\text{n}$). La phase hexagonale est métastable et peut atteindre une stabilité thermodynamique (monoclinique) par déshydratation à environ 650 °C [10–12]. Bien que la transformation de la structure hexagonale en structure monoclinique développe la luminescence, le processus de son apparition et le réarrangement atomique associé dans LPCMZ est un plus dans ce travail.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés cristallographiques, morphologiques, vibrationnelles, magnétiques, luminescentes et photométriques des matériaux $\text{LPOCM}:\text{xZr}^{4+}$ et LPCMZ . Nous présentons ces propriétés pour les composés de deux séries $\text{LPOCM}:\text{xZr}^{4+}$ ($0 \leq x \leq 30 \%$) et LPCMZ ($500 \leq T \leq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$). L'objectif est de présenter deux stratégies différentes pour améliorer la luminescence de Mn^{2+} . La 1^{ère} consiste à intégrer un compensateur de charge (Zr^{4+}) avec différentes concentrations de dopage dans le composé $\text{LPOCM}:\text{xZr}^{4+}$ tandis que dans la 2^{ème} série nous ferons varier la température de calcination du composé.

V.2. Synthèse des matrices $\text{LPOCM}:\text{xZr}^{4+}$ ($0 \leq x \leq 30 \%$) et LPCMZ (500-1000 °C)

Les composés $\text{LPOCM}:\text{xZr}^{4+}$ et LPCMZ ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation, décrite dans le **Chapitre III**. Les précurseurs utilisés sont :

1. Nitrate de Lanthane (III) hexahydraté $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
2. Phosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$;
3. Nitrate de Cérium (III) hexahydraté $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
4. Nitrate de Manganèse (II) tétrahydraté $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
5. Chlorure de Zirconium (IV) ZrCl_4 ;
6. Ammoniac (solution aqueuse, 25 %) ;

La pureté des précurseurs utilisés est supérieure ou égale à 99.99%. Ces précurseurs ont été dissous dans l'eau distillée (30 mL). Le pH de la solution a été ajusté avec la solution de NH_4OH (25 %) à une valeur de ~8-9 Le mélange obtenu a été agité à la température (80 °C) pendant 30 minutes. Ensuite, les précipités ont été maintenus pendant 24 h sous agitation à température ambiante ; puis, ils ont été collectés et lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée, jusqu'à ce qu'un pH de 7 soit atteint pour éliminer les résidus liés aux précurseurs. Tous les échantillons obtenus ont été séchés (100 °C) pendant 24 h. Finalement, les composés $\text{LPOCM}:\text{xZr}^{4+}$ ont été calcinés à une température de 900 °C pendant 2 h. Cependant, les échantillons de la série LPCMZ ont été calcinés à différentes températures de 500 à 1000 °C pendant 2 h [13,14].

Compositions molaires pour la série $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Zr}^{4+}$: compensation de charge

1. LaPO_4 (LPO) ;
2. $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{PO}_4$ (LPOC) ;
3. $\text{La}_{0.92}\text{Ce}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{PO}_4$ (LPOCM) ;
4. $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{Zr}_{0.02}\text{PO}_4$ (LPOCM:2%Zr) ;
5. $\text{La}_{0.87}\text{Ce}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{Zr}_{0.05}\text{PO}_4$ (LPOCM:5%Zr) ;
6. $\text{La}_{0.77}\text{Ce}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{Zr}_{0.15}\text{PO}_4$ (LPOCM:15%Zr) ;
7. $\text{La}_{0.62}\text{Ce}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{Zr}_{0.30}\text{PO}_4$ (LPOCM:30%Zr).

Composition molaire pour la série $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Zr}^{4+}$: effet du traitement thermique

Le produit est $\text{La}_{0.77}\text{Ce}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{Zr}_{0.15}\text{PO}_4$ (LPMCZ) calciné à des températures différentes ($T = 500, 600, 700, 800, 900$ et 1000 °C).

V.3. Effet de Zr^{4+} sur les propriétés de $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/x\text{Zr}^{4+}$: compensation de charge

V.3.1. Étude structurale par DRX

La **Figure V.1a** illustre les diffractogrammes DRX des luminophores LPO, LPOC et LPOCM: $x\text{Zr}$. Tous ces diffractogrammes présentent des pics de diffraction intenses qui correspondent à la phase monazite de structure monoclinique, avec le groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{n}$ (ICDD n° 84-0600 [15]). Cela indique que la structure du composé LaPO_4 change légèrement avec l'insertion des ions Ce^{3+} et Mn^{2+} [12], comme déjà vu dans les **Chapitres** précédents. En revanche, lorsque $x \leq 5$ %, la phase des produits élaborés se transforme presque en structure de LaPO_4 pure, car aucune phase secondaire n'a été observée sur les spectres DRX correspondants. Alors que, une concentration en Zr (x) supérieure à 5 % ($15 \% \leq x \leq 30 \%$) engendre une phase secondaire avec des pics indexés à $2\theta = 19.53, 20.45, 23.60^\circ$, comme indiqué sur les diagrammes DRX. Ces trois nouveaux pics correspondent au système rhomboédrique de la fiche ICDD n° 04-013-4168 [16]. Par ailleurs, la 2^{ème} phase observée dans les échantillons à haute concentration en Zr est probablement due à la volatilité du précurseur ZrCl_4 et à la difficulté d'incorporer des ions Zr^{4+} dans la structure monazite pour des concentrations très élevées. Nous pouvons dire qu'une quantité élevée de ZrCl_4 dans la procédure de synthèse induit un écart par rapport à la stœchiométrie visée, en raison de la volatilité mentionnée ci-dessus [13].

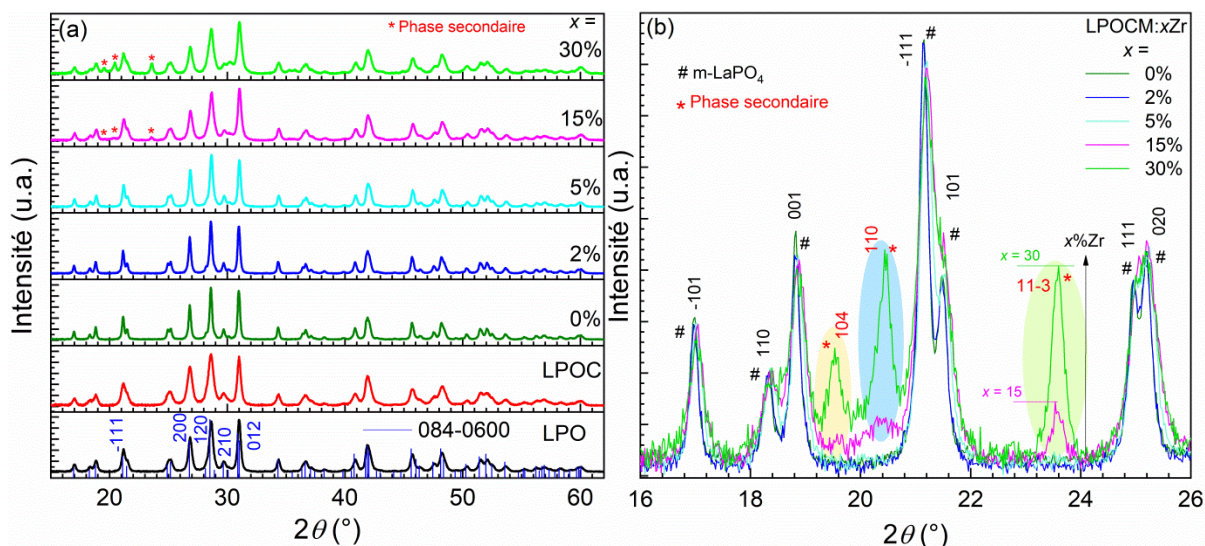


Figure V.1 – (a) Diffractogrammes DRX des luminophores LPO, LPOCM et LPOCM: $x\text{Zr}$; (b) superposition et agrandissement des spectres DRX des échantillons LPOCM: $x\text{Zr}$ dans la région de $2\theta = 16\text{-}26^\circ$ [13].

L'évolution de l'intensité des raies de diffraction (104), (110) et (11-3) par rapport à la quantité de la phase secondaire est présentée sous forme d'un zoom des diagrammes DRX, dans la plage $16\text{-}26^\circ$ (**Figure V.1b**). Au-delà de 15 %, une augmentation évidente de l'intensité peut être observée pour les trois pics mentionnés précédemment, en augmentant $x\text{Zr}^{4+}$, ainsi que ces pics se déplaçant légèrement vers les angles 2θ plus élevés [13]. Cependant, en dessous de 15 %, les intensités correspondantes sont négligeables, voire invisibles. Pour évaluer les données observées et quantifier la phase secondaire, nous avons appliqué la méthode du ratio d'intensité de référence (*RIR*) [17]. En conséquence, l'évolution de la phase secondaire (en mol %) par rapport à la concentration de $x\text{Zr}^{4+}$ est présentée sur la **Figure V.2a**.

Par ailleurs, nous avons déterminé les paramètres cristallographiques (a , b , c et β) pour les échantillons de cette série, en utilisant l'équation II.6 [18] dédiée pour un système cristallin monoclinique. Comme prévu, les paramètres de maille de échantillons LPOCM: $x\text{Zr}$ ($x = 2, 5, 15, 20, 30\%$) sont plus petits que ceux de l'échantillon LPOCM puisque le rayon ionique de l'ion Zr^{4+} (78 pm) est plus petit que celui de l'ion La^{3+} (110 pm) [19] (**Tableau V.1**). Ainsi, un rétrécissement remarquable du réseau cristallin est observé (**Figure V.2b**) suite à la différence entre les rayons ioniques. Un comportement similaire a également été observé pour les séries décrites dans les **Chapitres III** et **IV**, dans lesquels les ions TR^{3+} et Me^{n+} remplacent les ions La^{3+} dans le composé $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$.

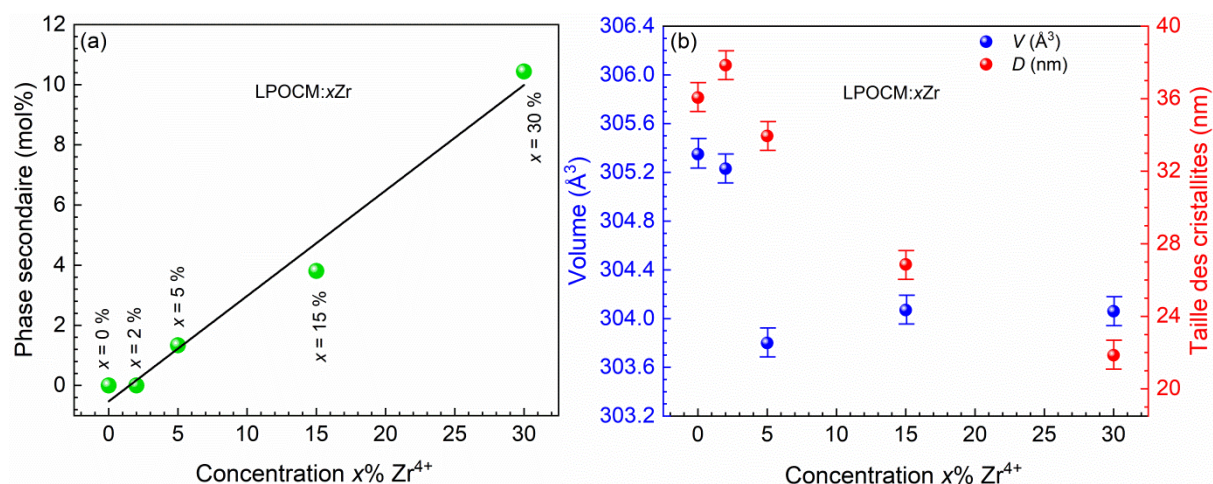


Figure V.2 – (a) Variation de la quantité de la phase secondaire (mol %) avec la concentration de dopage en Zr^{4+} ; (b) dépendance du volume (Å^3) et de la taille des cristallites (nm) en fonction de la concentration de dopage en Zr^{4+} [13].

Tableau V.1. Taille des cristallites et paramètres cristallographiques des échantillons LPO, LPOC et LPOCM:xZr [13].

Paramètre	Taille	Cristallographique					
		D (nm) ± 1	a (Å) ± 0.001	b (Å) ± 0.002	c (Å) ± 0.001	β (°) ± 0.02	V (Å ³) ± 0.02
Échantillon							
ICDD n° 84-0600	-		6.837	7.077	6.510	103.23	306.58
LPO	27		6.821	7.075	6.514	103.29	305.94
LPOC	25		6.822	7.087	6.497	103.15	305.88
$x = 0 \%$	36		6.832	7.070	6.494	103.23	305.35
$x = 2 \%$	38		6.829	7.070	6.496	103.29	305.23
$x = 5 \%$	34		6.813	7.048	6.500	103.26	303.80
$x = 15 \%$	27		6.803	7.065	6.495	103.08	304.07
$x = 30 \%$	22		6.812	7.059	6.496	103.24	304.06

La taille moyenne des cristallites (D) a été calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer (équation II.2) [20]. Par conséquent, la taille des cristallites est de 27, 38 et 22 nm pour les composés LPO, LPOCM : 2 % Zr et LPOCM : 30 % Zr, respectivement. Le **Tableau V.1** regroupe les valeurs de taille des cristallites pour les autres échantillons et montre une bonne corrélation avec l'effet du dopage. En détail, la faible quantité des dopants (5 % Ce^{3+} , 3 % Mn^{2+} et x % Zr^{4+} ($x = 0, 2, 5$)) entraîne une augmentation de la taille des cristallites jusqu'à 38 ± 4 nm, et améliore également l'intensité des pics principaux par rapport au composé LPO non dopée. Cependant, les valeurs des cristallites ont diminué pour les concentrations élevées

de x % Zr^{4+} ($x = 15, 30$) par rapport aux faibles concentrations de x % Zr^{4+} ($x = 0, 2, 5$), comme le montre la **Figure V.2b** [13].

Nous pouvons constater que la bonne cristallinité des composés $\text{LPOCM}:x\text{Zr}$ est obtenue entre $0 \leq x \leq 5$ %, avec $x = 2$ % comme un optimum. François *et al.* [3] ont également trouvé une amélioration de la cristallinité du luminophore $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ en présence d'ion Zr^{4+} comme compensateur de charge. En outre, la diminution observée de la taille des cristallites à des concentrations élevées de Zr^{4+} était prévue et s'explique par l'effet de l'apparition de la 2^{ème} phase [13].

V.3.2. Étude morphologique par MEB

La **Figure V.3a-b** présente la morphologie des deux échantillons obtenus avec l'analyse MEB à une échelle de 200 nm et montre des particules sous forme de nano-tiges agglomérées. Nous pouvons noter qu'une morphologie similaire en forme de nano-tiges (échelle de 200 nm) a été obtenue lorsque les échantillons de $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ sont calcinés à 800 °C, comme indiqué dans les **Chapitres III** et **IV**. En revanche, pour le dopage avec 15 % en Zr^{4+} , les nano-tiges sont devenues relativement minces par rapport à l'échantillon LPOCM et le phénomène d'agrégation reste cependant le même.

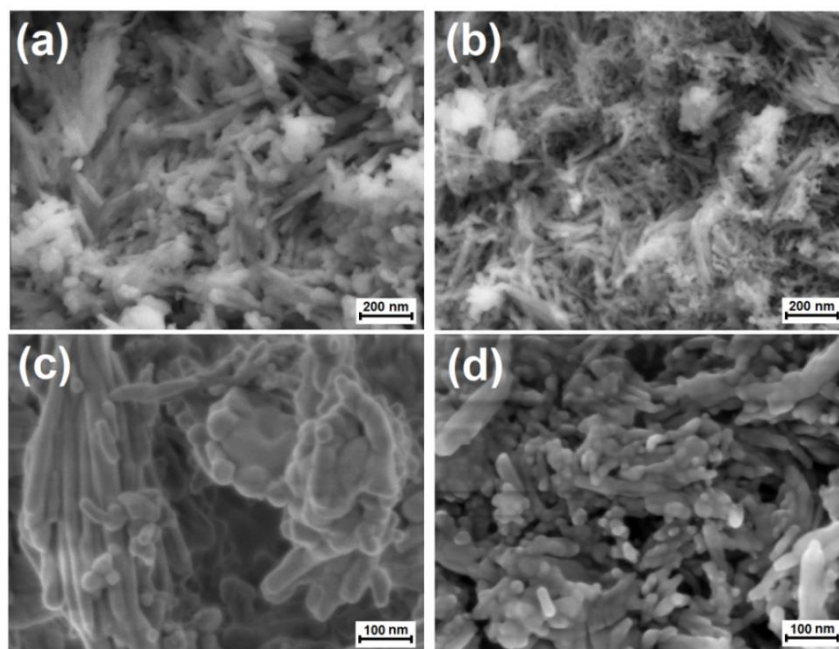


Figure V.3 – Image MEB à une échelle de 200 nm pour les luminophores (a) LPOCM et (b) LPOCM:15% Zr ; image MEB agrandie à une échelle de 100 nm pour le luminophores (c) LPOCM et (d) LPOCM:15% Zr [13].

Pour confirmer le changement de dimensions des échantillons LPOCM: $x\text{Zr}$ ($x = 0$ et 15 %), les images MEB ont été également prises à une échelle de 100 nm et confirment ainsi une forme en nano-tiges. Ces derniers montrent un effet de rétrécissement et une certaine fusion sous un dopage de 15 % en Zr^{4+} (**Figure V.3c-d**).

Les dimensions (diamètres et longueurs) des nano-tiges composant les luminophores ont été estimées à partir des images MEB (**Figure V.3c-d**), en utilisant le logiciel *ImageJ* et une distribution log-normale (**Figure V.4a-d**). Par conséquent, les diamètres mesurés (D_{MEB}) sont compris entre 35 ± 1 et 27 ± 1 nm pour les échantillons LPOCM et LPOCM : 15 % Zr, respectivement. Cependant, les longueurs (L_{MEB}) sont comprises entre 175 ± 25 et 70 ± 10 nm [13]. En comparant les dimensions de ces deux nanomatériaux ($x = 0$ et $x = 15$ %), nous pouvons constater que les nano-tiges sont exactement rétrécies avec un dopage de 15 % Zr^{4+} . Ce comportement est probablement dû à l'effet de rayon ionique (plus petit) des ions Zr^{4+} . Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la partie DRX entre, où le phénomène de rétrécissement a été observé dans les composés LPOCM: $x\text{Zr}$, de $x = 0$ à $x = 15$ %.

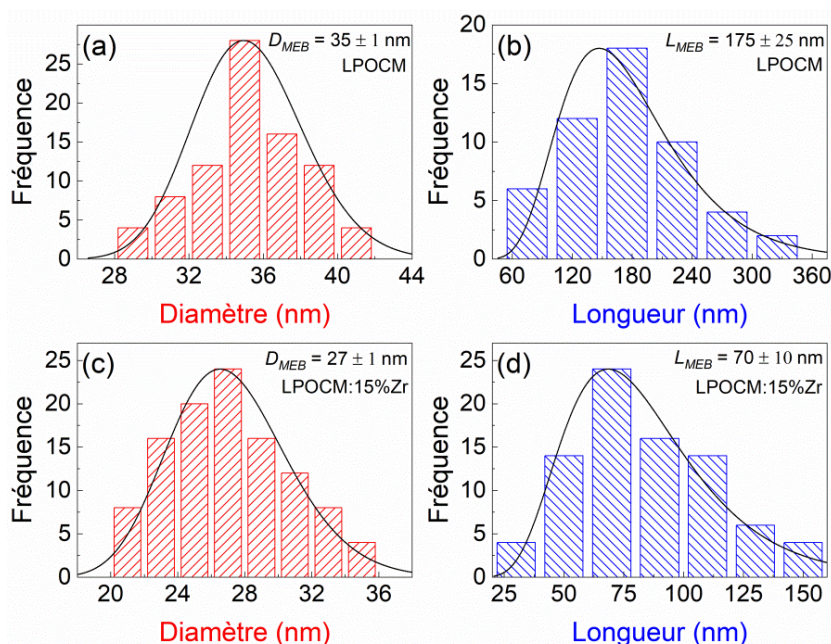


Figure V.4 - Distributions de (a) diamètre et de (b) longueur des nano-tiges pour LPOCM ; distributions de (c) diamètre et de (d) longueur des nano-tiges pour LPOCM:15% Zr [13].

V.3.3. Étude vibrationnelle par Raman

La spectroscopie Raman a été effectuée à température ambiante dans la gamme de nombre d'ondes de 100 à 1100 cm^{-1} . Les spectres obtenus pour les nanomatériaux LPO, LPOC et LPOCM: $x\text{Zr}$ calcinés à des températures de 900, sont illustrés sur la **Figure V.5a-c**.

Ces spectres Raman contiennent deux raies intenses à environ 464 cm^{-1} et 966 cm^{-1} qui caractérisent la phase monazite LaPO_4 . Comme déjà indiqué sur les **Chapitres** précédents, la molécule tétraédrique de PO_4 englobe quatre modes de vibration : l'élongation symétrique (μ_1), l'élongation asymétrique (μ_3) et les modes de déformation (μ_2 et μ_4) [21,22].

D'après les spectres Raman, nous pouvons déterminer cinq régions de bandes pour les nanomatériaux LaPO_4 ; 1^{ère} région (partie blanche, **Figure V.5a**) : $\sim 107, 118, 122, 130, 149, 168, 179, 191, 198, 218, 224, 257$ et 270 cm^{-1} dans la plage de $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$; 2^{ème} région (partie cyan, **Figure V.5b**) : $\sim 394, 413$ et 464 cm^{-1} dans la plage de 390 à 490 cm^{-1} ; 3^{ème} région (partie marron, **Figure V.5b**) : $\sim 537, 557, 570, 588$ et 617 cm^{-1} dans la plage de 530 à 635 cm^{-1} ; 4^{ème} région (partie verte, **Figure V.5c**) : ~ 966 et 990 cm^{-1} dans la plage de $950\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$; 5^{ème} région (partie magenta, **Figure V.5c**) : $\sim 1023, 1054, 1064$ et 1072 cm^{-1} dans la plage de $1020\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$. Nous pouvons constater que les énergies Raman obtenus sont cohérentes avec ceux rapportés dans des travaux antérieurs [13,21–23].

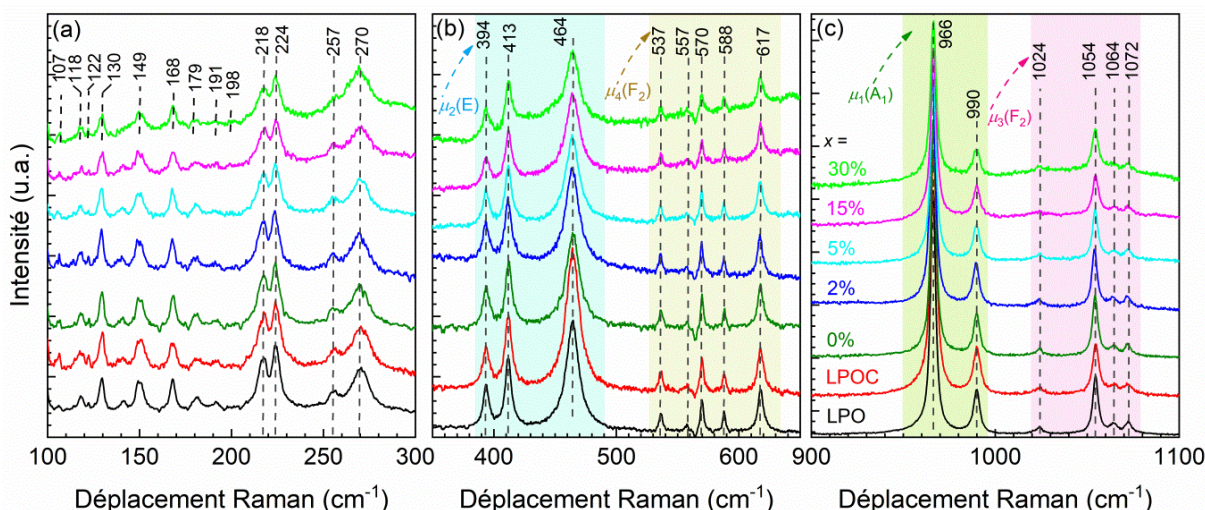


Figure V.5 – Spectres Raman des composés LPO, LPOC et LPOCM: $x\text{Zr}$: (a) vibrations du réseau, (b) modes μ_2 et μ_4 et (c) modes μ_1 et μ_3 [13].

Par ailleurs, les énergies Raman observées sont attribuées aux vibrations du réseau et aux modes vibrationnels liés au tétraèdre $(\text{PO}_4)^{3-}$. En détail, les bandes du 1^{er} intervalle ($100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) sont attribuées aux vibrations du réseau et aux ions plus lourds (La^{3+} et Ce^{3+}) [22,23], les bandes du 2^{ème} intervalle ($390\text{-}490\text{ cm}^{-1}$) aux vibrations de déformation O–P–O E $\mu_2(\text{E})$, les bandes de la 3^{ème} gamme ($530\text{-}635\text{ cm}^{-1}$) aux vibrations de déformation O–P–O F₂ $\mu_4(\text{F}_2)$, les bandes de la 4^{ème} plage ($950\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) aux vibrations d'élongation symétrique P–O

$\mu_1(A_1)$ et les bandes du 5^{ème} domaine (1020-1080 cm^{-1}) aux vibrations d'élongation asymétrique P-O $\mu_3(F_2)$ [13].

Pour voir l'effet du dopage en Zr^{4+} sur les bandes Raman, nous avons présenté les modes μ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) des échantillons LPO, LPOC et LPOCM: xZr sur la **Figure V.6a-b**, en utilisant plusieurs fonctions Lorentziennes. Ainsi, nous pouvons constater que les bandes Raman sont élargies et décalées en changeant la quantité de dopage. Le **Tableau V.2** résume la position des bandes et FWHM du mode d'élongation symétrique P-O $\mu_1(A_1)$ des échantillons LPO, LPOC et LPOCM: xZr . Par exemple, pour LPO, les bandes Raman du mode $\mu_1(A_1)$ sont, au départ, à 965.7 et 989.0 cm^{-1} , avec FWHM de 3.4 et 3.7 cm^{-1} , respectivement. Alors que sous le dopage avec une concentration de 30 % en ions Zr^{4+} , les deux bandes Raman correspondantes du mode $\mu_1(A_1)$ sont à 966.9 et 990.1 cm^{-1} avec une FWHM de 3.9 et 6.7 cm^{-1} , respectivement. C'est-à-dire que ces deux raies Raman sont décalées de 1.2 et 1.1 cm^{-1} et élargies de 0.5 et 3.0 cm^{-1} , vers les nombres d'ondes les plus élevés [13].

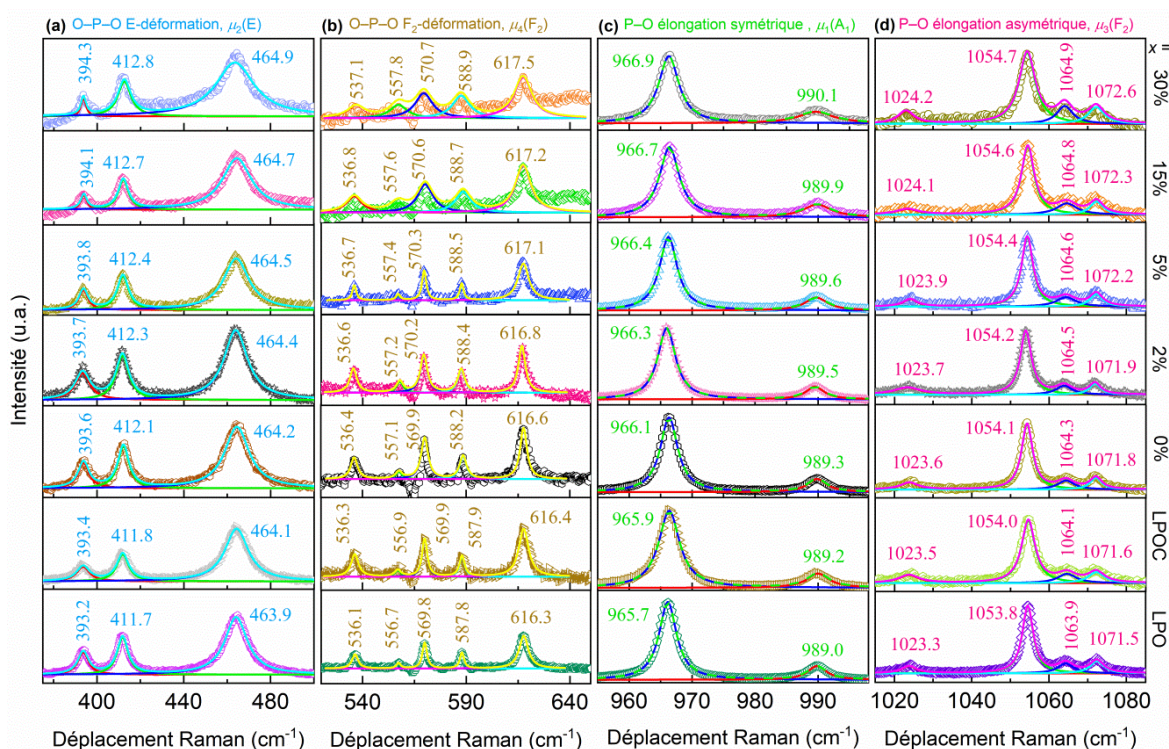


Figure V.6 – Données Raman des luminophores élaborés : expérimentales (symboles) et ajustées (lignes) en utilisant plusieurs fonctions Lorentziennes. Toutes les positions de bande Raman sont présentées pour les modes de vibration (a) μ_2 , (b) μ_4 , (c) μ_1 et (d) μ_3 .

Le comportement selon lequel les bandes Raman sont décalées et élargies vers les nombres d'ondes les plus élevés a été étudié par Li *et al.* [24] dans le composé 6H-SiC dopé aux ions Al^+ , V^- , N^- , B^- et s'explique par l'interaction de couplage entre les phonons. En outre,

l'effet de la pression sur les propriétés vibrationnelles de LaPO₄ [25] et TbPO₄ [26] a également été étudié, et le décalage/élargissement observé vers le nombre d'onde plus élevé a été attribué à la diminution du paramètre de réseau et de la longueur de liaison avec l'augmentation de la pression. Par ailleurs, l'effet des terres rares et des métaux de transition sur les raies Raman des composés LaPO₄:Ce/TR/Me (TR = Nd, Tb ; Me = Cr, Mn) a été exploré dans le **Chapitre III**, et les phénomènes de décalage/élargissement observés sont également dus à la diminution du paramètre de maille et de la longueur de liaison avec le dopage.

Tableau V.2. Bandes Raman liées au mode d'élongation symétrique P–O $\mu_1(A_1)$ des luminophores LPO, LPOC et LPOCM:xZr.

Échantillon	LPO	LPOC	x = 0 %	x = 2 %	x = 5 %	x = 15 %	x = 30 %
Position (cm ⁻¹)	965.7	965.7	966.1	966.3	966.4	966.7	966.9
FWHM (cm ⁻¹)	3.4	4.0	3.4	3.4	3.4	3.8	3.9
Position (cm ⁻¹)	989.0	989.2	989.3	990.5	989.6	989.9	990.1
FWHM (cm ⁻¹)	3.7	4.3	3.7	3.6	4.4	5.5	6.7

Dans le présent cas, concernant les nanomatériaux LaPO₄:Ce³⁺/Mn²⁺ dopés aux ions Zr⁴⁺, une raison similaire est responsable du comportement lié au décalage/élargissement. D'une autre manière, le remplacement des ions La³⁺ (110 pm) par les ions Zr⁴⁺ (78 pm) plus petits [19] peut entraîner une diminution de la longueur de liaison et du paramètre de maille. Par conséquent, avec l'augmentation de la concentration des ions Zr⁴⁺, les modes vibrationnels sont décalés et élargis vers des valeurs de nombre d'onde plus élevées.

V.3.4. Étude magnétique par RPE

La **Figure V.7a** présente les spectres RPE des composés LPO, LPOC et LPOCM, où LPO ne montre aucun signal significatif. Dans la région à faible champ, nous pouvons observer un signal très large, qui ne change pas après le processus de dopage avec Ce, ce qui signifie que ce dernier n'induit pas de nouveaux défauts dans le composé LPO. Après l'ajout de manganèse, le signal RPE à six lignes caractéristiques de Mn²⁺ est détecté. La **Figure V.7b** présente un spectre RPE zoomé du composé LPOCM ainsi que sa simulation. Ce spectre est composé de deux signaux qui se chevauchent. Le 1^{er} signal (large) est généré probablement à partir des ions Mn²⁺ agglomérés/groupés, comme déjà décrit dans la littérature [27]. Le 2^{ème} signal est composé de nombreux pics acérés, formant une structure hyperfine bien résolue (**Figure V.7b**) et sont générés par les ions Mn²⁺ incorporés dans le composé LPOC. Ces pics

sont donc résulté de la structure hyperfine caractéristique de Mn^{2+} avec l'état fondamental ^6S , qui provient de l'interaction entre le nuage d'électrons Mn^{2+} et le noyau ^{55}Mn (avec 100 % d'abondance naturelle), avec un spin nucléaire $I = 5/2$.

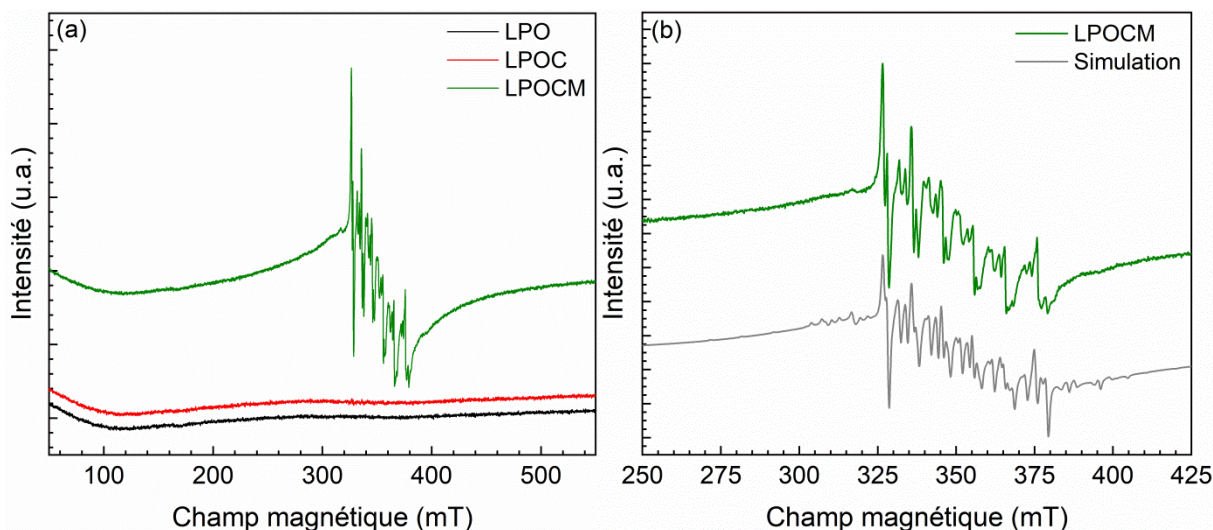


Figure V.7 - (a) Spectres RPE des composés LPO, LPOC et LPOCM ; (b) agrandissement du spectre RPE du composé LPOCM, montrant le signal Mn^{2+} ainsi que sa simulation [13].

En revanche, les six lignes centrales sont attribuées aux transitions autorisées entre les états de fragmentation hyperfins du doublet de Kramers de $M_S = \pm 1/2$ [2]. Nous pouvons également observer des transitions faibles supplémentaires entre les six lignes hyperfines qui sont dues à la transition interdite de spin. La simulation de la **Figure V.7b** a été réalisée avec le logiciel *EasySpin* [28], où deux systèmes de spin ont été utilisés, comme résumé dans le **Tableau V.3**. La forme des spectres RPE mesurés et les paramètres RPE simulés de l'ion Mn^{2+} sont en bon accord avec les données antérieures [27,28] qui indiquent que Mn^{2+} remplace le La^{3+} dans le composé LPOC.

Tableau V.3 - Paramètres de simulation RPE du composé LPOCM.

Spin system	Spin	g	A / MHz	D / MHz	a / MHz	$\text{PPLW}_{\text{G/L}} / \text{mT}$	Poids / %
Mn^{2+} incorporés	5/2	2.00032	273	353	60	0.37 / 0.5	0.002
Mn^{2+} groupés	5/2	2.00800	-	-	-	10 / 55	9.998

En revanche, les spectres RPE des composés LPOCM dopés avec différentes concentrations de Zr^{4+} sont illustrés sur la **Figure V.8a**. Ces spectres sont corrigés (bruit éliminé) ; c'est-à-dire que le spectre LPOC a été soustrait pour éliminer tout élargissement de ligne et améliorer ainsi sa clarté. Les encarts de la **Figure V.8a** montrent l'effet des ions Zr^{4+}

sur les échantillons LPOCM. L'encart situé au coin haut-gauche de la **Figure V.8a** révèle l'évolution de la largeur des lignes RPE (dus aux ions Mn^{2+} agglomérés) en fonction de la concentration en Zr^{4+} . Nous pouvons constater que les lignes RPE s'élargissent en augmentant la concentration de Zr^{4+} , ce qui confirme ainsi un changement de concentration des ions Mn^{2+} groupés dans le composé LPOCM. Par ailleurs, cet élargissement peut indiquer que les ions Zr^{4+} dispersent progressivement les ions Mn^{2+} . Cet effet est également observé dans la section PL ci-dessous. En même temps, les lignes RPE relatives à la transition interdite de Mn^{2+} commencent à disparaître, ce qui pourrait indiquer que le champ cristallin environnant est dégradé par les ions Zr^{4+} incorporés dans le matériau. Également, cela pourrait suggérer que la concentration de Mn^{2+} incorporée dans le composé LPOC augmente. Par ailleurs, les spectres RPE s'élargissent en raison de la forte interaction spin-spin causée par l'augmentation de la concentration des ions Mn^{2+} . Cet effet d'élargissement est illustré sur la **Figure V.8b** qui montre la variation de la largeur de la 1^{ère} ligne RPE relative aux ions Mn^{2+} en fonction de la concentration de dopage en Zr^{4+} .

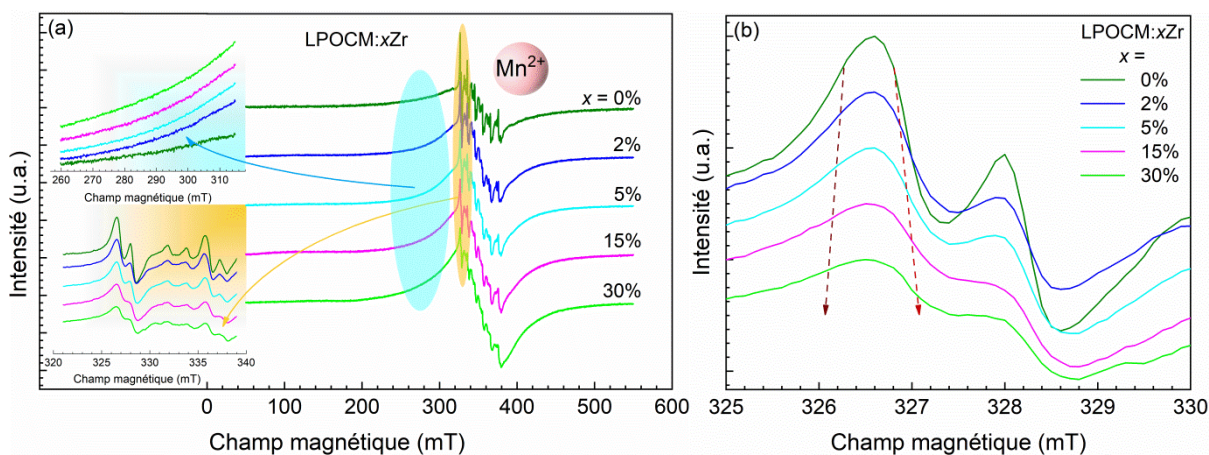


Figure V.8 – (a) Spectres RPE du composé LPOCM dopé avec différentes concentrations en Zr^{4+} ; (b) agrandissement des premières bandes RPE, tirées des six lignes relatives aux ions Mn^{2+} [13].

V.3.5. Photoluminescence et transfert d'énergie

Les spectres d'excitation de l'échantillon LPOCM : 15 % Zr monitoré à 630 nm (ligne noire), 540 nm (ligne bleue) et 350 nm (ligne rouge) sont illustrés sur la **Figure V.9a**. Le spectre d'excitation de l'échantillon dopé aux ions Ce^{3+} (LPOC) monitoré à 340 nm est également présenté (ligne verte). Les spectres d'excitation (pour les émissions à 630 et 540 nm) montrent les pics relatifs aux ions Ce^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2,7/2} \rightarrow 5d$), qui sont dus au transfert d'énergie de Ce^{3+} à Mn^{2+} . Nous pouvons observer que les signaux UV d'excitation sont non résolus,

plus larges et décalés, en particulier pour la luminescence à 630 nm (ligne noire, **Figure V.9a**) par comparaison avec le doublet de l'échantillon LPOC (ligne verte, **Figure V.9a**) [12].

Le spectre d'excitation du composé LPOCM : 15 % Zr monitoré à 350 nm (ligne rouge, **Figure V.9a**) montre un doublet large dans la région de 250 à 310 nm, attribué à la transition des ions Ce^{3+} ($^2F_{5/2,7/2} \rightarrow 5d$). Le pic à 285 nm (ligne bleue, **Figure V.9a**) est également dû à l'excitation des ions Ce^{3+} , il est légèrement large par rapport celui du composé LPOC. Cependant, le pic à 290 nm (ligne noire, **Figure V.9a**) est plus large et décalé, probablement en raison de l'excitation "perturbée" des ions Ce^{3+} . Par ailleurs, en monitorant les émissions à 630 et 540 nm (ligne noire et bleue, **Figure V.9a**), les spectres d'excitation du composé LPOCM : 15 % Zr présentent de faibles pics dans la gamme 340-480 nm, centrés à 348, 364, 410 et 467 nm. Ces petits pics sont affectés aux transitions des ions Mn^{2+} de l'état fondamental $^6A_1(S)$ aux états excités [$^4T_1(P)$, $^4E(D)$], $^4T_2(D)$, [$^4A_1(G)$, $^4E(G)$, $^4T_2(G)$] et $^4T_1(G)$, respectivement.

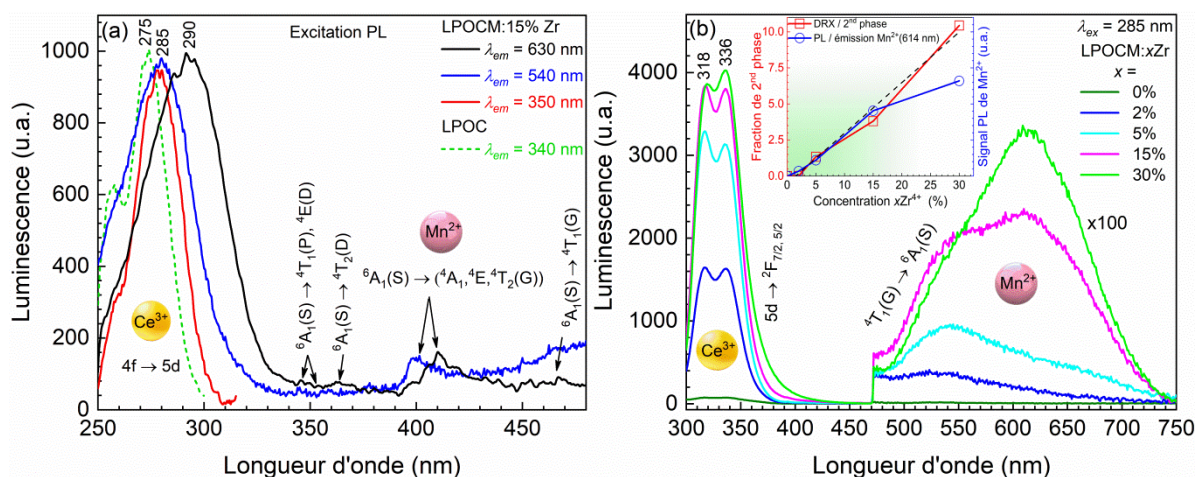


Figure V.9 – (a) Spectres d'excitation du composé LPOCM : 15 % Zr monitoré à différentes longueurs d'onde : 630 nm (ligne noire), 540 nm (ligne bleue), 350 nm (ligne rouge) et spectre d'excitation du composé LPOC monitoré à 340 nm (ligne verte-pointillée) ; (b) spectres d'émission PL des luminophores LPOCM:xZr excités par une lumière UV à 285 nm. Les signaux Mn^{2+} sont zoomés 100 fois. L'encart montre la dépendance de luminescence Mn^{2+} et de la fraction de la 2^{ème} phase en fonction de la concentration de dopage par Zr^{4+} [13].

La **Figure V.9b** représente les spectres PL de Ce^{3+} et Mn^{2+} en fonction de la concentration en Zr^{4+} dans les échantillons LPOCM:xZr. Sous excitation par la lumière UV (285 nm), nous avons observé le doublet caractéristique de luminescence UV des ions Ce^{3+} à environ 318, 336 nm, accompagné d'une luminescence verte et rouge à environ 540, 630 nm,

respectivement, attribuées aux ions Mn^{2+} . Le doublet de luminescence UV est dû aux transitions $5d \rightarrow {}^2F_{7/2, 5/2}$ des ions Ce^{3+} , tandis que les émissions verte et rouge sont attribuées aux désintégrations ${}^4T_1(\text{G}) \rightarrow {}^6A_1(\text{S})$ des ions Mn^{2+} .

En revanche, au fur et à mesure que la concentration de dopant Zr augmente, nous avons observé un changement significatif du spectre PL : une amélioration de la bande à ~ 540 nm accompagnée du développement d'une nouvelle bande à ~ 630 nm. En même temps, les intensités d'émission des ions Ce^{3+} et Mn^{2+} augmentent de façon monotone avec l'augmentation de la concentration en Zr^{4+} , comme le montre la **Figure V.10a**. La variation observée des intensités de luminescence des ions Ce^{3+} et Mn^{2+} révèle que le processus de transfert d'énergie s'est produit entre les ions Ce^{3+} et Mn^{2+} est fortement influencé par le tri-dopage avec les ions Zr^{4+} .

Il existe une bonne corrélation entre la dépendance de la photoluminescence à 630 nm et la fraction de la 2^{ème} phase (**Figure V.2a**) en fonction de la concentration en Zr^{4+} , sauf pour 30 %, où il apparaît le phénomène d'extinction par concentration PL (**Figure V.9b-encart**). Par conséquent, nous supposons que les ions Zr^{4+} dispersent progressivement les ions Mn^{2+} , et nous observons ainsi l'augmentation du signal de luminescence à 530 nm. Également, les ions Mn^{2+} sont partiellement incorporés dans la 2^{ème} phase, et nous observons l'augmentation de la luminescence à ~ 630 nm.

La variation observée des intensités de luminescence des ions Ce^{3+} et Mn^{2+} montre que le processus de transfert d'énergie s'est produit entre ces ions (ET : $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$). La **Figure V.10b** présente la dépendance de l'efficacité énergétique (η_{ETE}) en fonction de la concentration de dopage en Zr^{4+} (x). L'efficacité de transfert d'énergie de Ce^{3+} à Mn^{2+} a été calculée qualitativement en utilisant l'équation II.14 [29].

En ajoutant les ions Mn^{2+} au composé LPOC, le processus ET se déroule avec une efficacité allant jusqu'à 0,19 %, comme le montre la **Figure V.10b**. Cependant, les valeurs de η_{ETE} pour les luminophores $\text{LPOCM}:x\text{Zr}$ avec $x = 0, 2, 5, 15$ et 30 % sont respectivement de 0.19, 0.24, 0.29, 0.61 et 0.83 %, c'est-à-dire que η_{ETE} augmente progressivement comme x varie de 0 à 30 %, donc l'efficacité de transfert d'énergie de Ce^{3+} à Mn^{2+} dépend clairement de la concentration de dopage par Zr^{4+} dans $\text{LPOCM}:x\text{Zr}$.

L'augmentation observée de η_{ETE} peut être expliquée par le contrôle de la distribution des ions Mn^{2+} aux sites de La^{3+} , et ce en ajoutant des ions Zr^{4+} comme compensateurs de charge,

à l'aide du transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Mn^{2+} . Dans le composé $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Zr}^{4+}$, l'effet de l'addition de Zr^{4+} a entraîné le processus de compensation de charge pour combler l'absence de charge positive au niveau de l'ion activateur Mn^{2+} lorsqu'il occupe le site La^{3+} . Par conséquent, l'efficacité ET a été remarquablement améliorée avec l'augmentation de la concentration en Zr^{4+} en raison de la stabilisation (par compensation de charge) des ions Mn^{2+} isolés dans les sites du réseau régulier. En revanche, l'incorporation partielle des ions Mn^{2+} accompagne cet effet dans la phase cristalline secondaire, et nous avons observé la bande à ~ 630 nm.

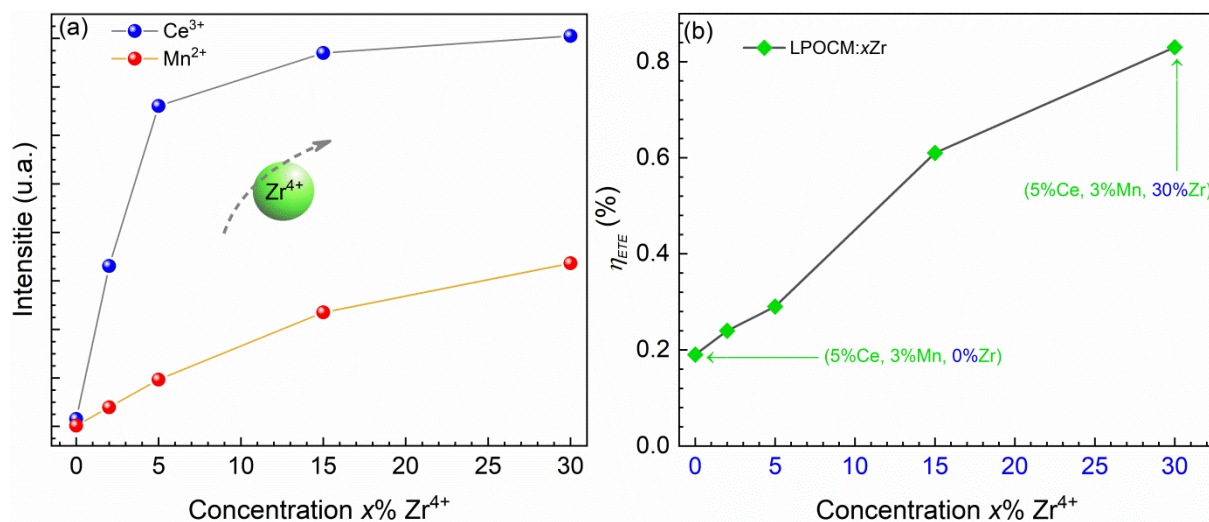


Figure V.10 – (a) Variation des intensités d'émission Ce^{3+} et Mn^{2+} avec l'augmentation de la concentration de dopage par Zr^{4+} pour les luminophores $\text{LPOCM}:\text{xZr}$; (b) dépendance de l'efficacité énergétique (η_{ETE}) en fonction de la concentration de dopage par Zr^{4+} dans les composés $\text{LPOCM}:\text{xZr}$ [13].

La **Figure V.11** illustre le mécanisme ET entre les ions Ce^{3+} et Mn^{2+} dans le luminophore $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ en présence de 15 % en Zr^{4+} comme compensateur de charge. Sous excitation par la lumière UV à 285 nm, les électrons du donneur Ce^{3+} sont excités de l'état fondamental ($^2\text{F}_{5/2}$) à l'état excité (5d) et se relaxent de manière non radiative jusqu'à la composante inférieure du niveau 5d. Par la suite, des émissions vers les niveaux $^2\text{F}_{7/2}$ et $^2\text{F}_{5/2}$ se produisent par le biais de transitions radiatives, émettant des photons UV à 318 et 336 nm. Selon les investigations PL, il existe un processus de transfert d'énergie amélioré, depuis l'ion Ce^{3+} (donneur) vers les niveaux supérieurs $^4\text{E}(^4\text{D})$ de l'ion Mn^{2+} (accepteur), et ce en présence d'ion Zr^{4+} (stabilisateur). En outre, les électrons transférés se détendent de manière non radiative jusqu'à l'état excité $^4\text{T}_1(^4\text{G})$ à travers les niveaux d'énergie intermédiaires $^4\text{A}_1(^4\text{G})$, $^4\text{E}(^4\text{G})$. Ces électrons se désintègrent radiativement de l'état excité $^4\text{T}_1(^4\text{G})$ à l'état fondamental

${}^6\text{A}_1(\text{S})$, et donnant lieu à des émissions verte-rouge caractéristiques des ions Mn^{2+} dans le luminophore $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Zr}^{4+}$. Par conséquent, les niveaux d'énergie de l'ion Mn^{2+} ($3d \rightarrow 3d$) sont adéquats avec le mécanisme ET à partir de la transition autorisée de l'ion Ce^{3+} lors de l'excitation avec une lumière UV de 285 nm et ce mécanisme ET : $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ se produit à l'aide des ions Zr^{4+} à travers le processus de compensation des charges.

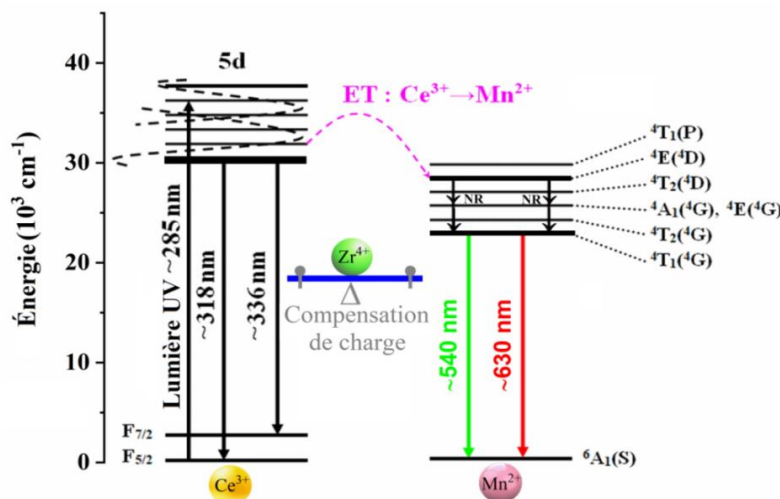


Figure V.11 – Diagramme de niveaux d'énergie proposés, mécanisme ET entre Ce^{3+} et Mn^{2+} dans le luminophore LPOCM:15%Zr, et luminescence verte-rouge relative aux ions Mn^{2+} développée par le processus de compensation de charge via les ions Zr^{4+} [13].

Comme déjà indiqué dans le **Chapitre II**, deux raisons principales sont responsables du processus de transfert d'énergie résonnant : l'interaction d'échange et l'interaction multipolaire. Si le transfert d'énergie provient de l'interaction d'échange, la distance critique ($R_{\text{Ce-Mn}}$) entre le donneur (Ce^{3+}) et accepteur (Mn^{2+}) doit être inférieure à 5 [30]. Cette distance critique entre Ce^{3+} et Mn^{2+} peut être estimée en utilisant l'équation II.15 donnée par Blasse [30].

Étant donné que la somme des concentrations du sensibilisateur et d'activateur est fixée comme l'indiquent les valeurs expérimentales, nous pouvons déduire que la concentration optimale des ions Ce^{3+} et Mn^{2+} est de 8 %. Ainsi, pour la matrice hôte LaPO_4 , $N = 4$, $V = 305.94 \text{ \AA}^3$ et $x_c = 0.08$. En conséquence, la distance critique $R_{\text{Ce-Mn}}$ est de 12.22 \AA qui est supérieure à 5, ce qui indique que le transfert d'énergie (ET : $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) se produit à travers l'interaction électronique multipolaire et que cette dernière était responsable de l'extinction de luminescence par concentration.

La mesure de durée de vie pour l'émission de Mn^{2+} a été monitoré à 540 et 630 nm après excitation UV à 285 nm via l'ion Ce^{3+} . En l'absence d'ion Zr^{4+} , la décroissance d'émission de Mn^{2+} est exactement mono-exponentielle, alors qu'en présence d'ion Zr^{4+} , la décroissance est

multi-exponentielle. Supposons que la désintégration de PL est induite d'un mécanisme complexe de recombinaison non-radiative, c'est-à-dire un processus de transfert d'énergie sans rayonnement entre les ions de terres rares dans différents solides. Dans ce cas, la durée de vie moyenne peut être mesurée en utilisant l'équation II.12 donnée par G. Zatyrb [31].

Tableau V.4 - Temps de décroissance des émissions de Mn^{2+} pour différents x dans $\text{LPOCM}:x\text{Zr}$.

Échantillon	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	τ_{Mn} (ms)
$x = 0 \%$	285	540	0.9 (*)
$x = 2 \%$	285	540	1.1
		630	0.9
$x = 5 \%$	285	540	1.4
		630	1.3
$x = 15 \%$	285	540	1.7
		630	1.8
$x = 30 \%$	285	540	2.0
		630	2.5

(*) Décroissance mono-exponentielle.

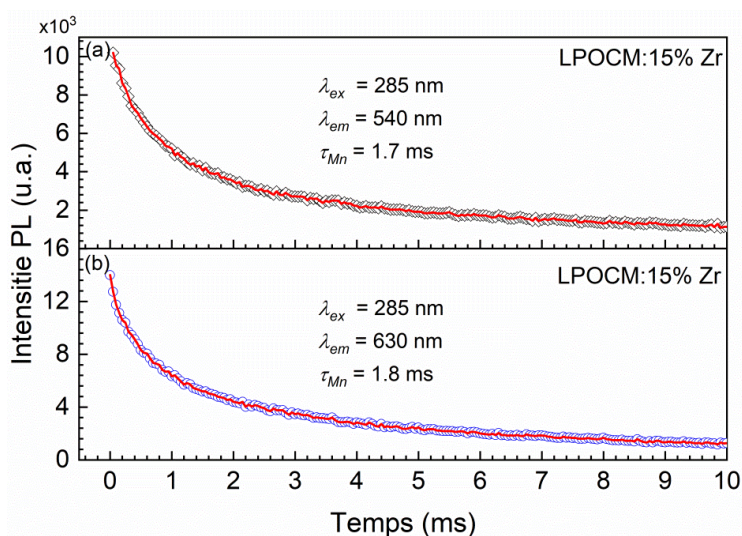


Figure V.12 – Temps de décroissance PL de $\text{LPOCM}:15 \%$ Zr sous excitation par la lumière UV à 285 nm, pour l'émission ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$ d'ions Mn^{2+} à 540 nm (a) et 630 nm (b) [13].

Les résultats obtenus sont collectés dans le **Tableau V.4**. À titre d'exemple, les courbes de décroissance des émissions (Mn^{2+}) pour l'échantillon $\text{LPOCM} : 15 \%$ Zr excité à 285 nm sont illustrées sur les **Figure V.12a** et **12b**, respectivement, pour les émissions à 540 nm et 630 nm, et les valeurs correspondantes sont respectivement de 1.7 et 1.8 ms, ce qui est à peu près

le même. Cela signifie que les valeurs moyennes de durée de vie sont indépendantes de la longueur d'onde d'émission choisie pour l'enregistrement de décroissance dans le cas de l'échantillon LPOCM : 15 % Zr.

À partir du **Tableau V.4**, la courbe de décroissance monitorée à 540 nm passe de la forme mono-exponentielle pour l'échantillon LPOCM au profil multi-exponentiel pour les échantillons LPOCM: $x\text{Zr}$ ($x = 2, 5, 15, 30\%$) et l'intensité PL décroît plus lentement avec l'augmentation de la concentration en Zr^{4+} . La longue durée de vie trouvée pour la luminescence Mn^{2+} reflète le caractère interdit des transitions $3d \rightarrow 3d$.

V.3.6. Caractéristiques photométriques

Les coordonnées chromatiques (x, y) de la commission internationale d'éclairage 1931 (CIE) sont utilisées pour présenter les caractéristiques photométriques des échantillons préparés LPOC et LPOCM: $x\text{Zr}$ ($x = 0, 2, 5, 15, 30\%$). Ces coordonnées sont calculées en fonction des bandes d'émission PL correspondantes excitées à 285 nm, et les résultats sont présentés sur la **Figure V.13** et le **Tableau V.5**. De toute évidence, une lumière bleue (0.153, 0.033) est observée pour l'échantillon dopé par l'ion Ce^{3+} (LPOC) suite à la transition $5d \rightarrow {}^2F_{7/2,5/2}$ des ions Ce^{3+} . Pour l'échantillon LPOCM, la tonalité chromatique est déplacée du bleu vers la zone bleu-verdâtre en ajoutant des ions Mn^{2+} . Ce changement de couleur est dû à la très faible intensité d'émission de Mn^{2+} par le biais du faible ET : $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$.

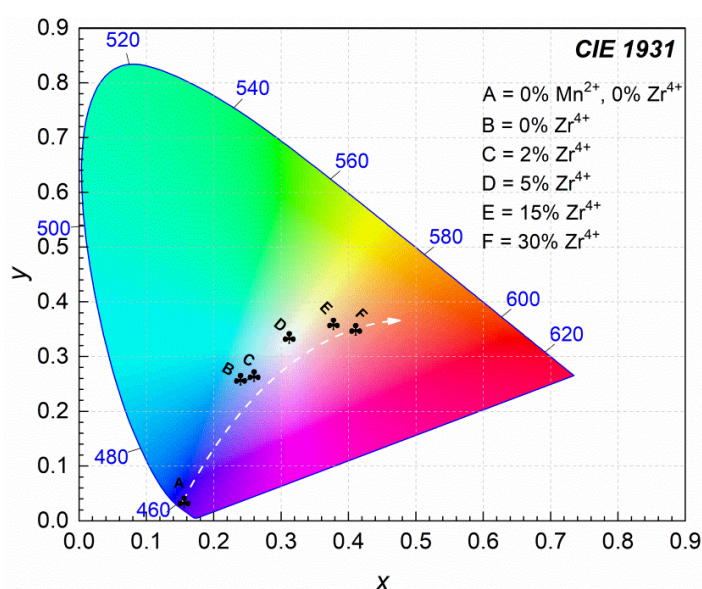


Figure V.13 - Dépendance des coordonnées chromatiques CIE en fonction de la concentration x dans les luminophores LPOCM: $x\text{Zr}$ ($x = 0, 2, 5, 15, 30\%$) sous excitation à 285 nm. La coordonnée CIE de l'échantillon de LaPO_4 dopé simple Ce^{3+} (LPOC) est également présentée [13].

Cependant, nous pouvons constater sur le diagramme CIE que les coordonnées (x, y) des luminophores LPOCM: $x\text{Zr}$ peuvent être ajustées du bleu verdâtre (0.248, 0.260) vers les zones : blanc-froid (0.309, 0.329), orange-blanchâtre (0.379, 0.358) et rouge-blanchâtre (0.410, 0.341). Cet ajustement est obtenu en changeant la concentration en Zr^{4+} d'une manière croissante, respectivement, pour les tons des couleurs indiqués dans le **Tableau V.5**. La variation remarquée des coordonnées (ou du ton) est due au changement d'intensité et au décalage de position d'émission PL de Mn^{2+} au fur et à mesure des teneurs croissantes en ions Zr^{4+} ; ces derniers agissent comme des stabilisateurs de ions Mn^{2+} dans les sites du réseau régulier par l'effet de compensation de charge.

Pour évaluer la qualité de la source lumineuse, nous avons calculé la valeur CCT pour les luminophores LPOCM: $x\text{Zr}$ en utilisant la formule empirique de McCamy (**équation II.16**) [32].

Les coordonnées (x, y) de l'échantillon LPOC sont dans la région bleue, ce qui indique une application possible dans l'éclairage, en tant qu'un luminophore bleu. Parmi les luminophores LPOCM: $x\text{Zr}$, 5 % de Zr^{4+} (CCT = 6711 K) donne une lumière blanche-froide sous excitation à 285 nm, alors que la lumière blanche-chaude est générée à 15 % (CCT = 3909 K) et 30 % (CCT = 2922 K) de teneur en Zr^{4+} sous la même excitation de 285 nm. Par comparaison, les coordonnées chromatiques du point D ($x = 0.309, y = 0.329$) correspondant à l'échantillon LPOCM:5%Zr sont notamment proches de celles du point blanc ($x = 0.330, y = 0.330$) relatif au comité national des normes de télévision. Cependant, les teneurs 15 % et 30 % en ions Zr^{4+} sont importants car les échantillons correspondants présentent une émission blanche-chaude significative en raison de leur faible valeur CCT (3909 et 2922 K, respectivement) et présentent également une lumière rouge-orangée par rapport à l'échantillon dopé par 5 % Zr^{4+} . En outre, les valeurs de CCT obtenues sont en bon accord avec celles des luminophores précédemment rapportés dans la littérature [33–36]. En revanche, l'étude CIE montre une variation de ton de la nature froide (> 5000 K) à la nature chaude (< 5000 K), ce qui suggère qu'il est possible d'ajuster la longueur d'onde de la lumière en modifiant les rapports molaires d'ion Zr^{4+} dans les échantillons LPOCM: $x\text{Zr}$, par conséquent, leurs émissions devient accordables et peuvent être commercialisé pour différents applications notamment l'éclairage et les cellules solaires.

Les valeurs CP calculées à partir de l'**équation II.17** [33], pour les échantillons LPOC et LPOCM: $x\text{Zr}$, sont regroupées dans le **Tableau V.5**.

L'émission bleue du luminophore $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ (LPOC) est hautement monochromatique car elle présente un CP de 97 %. Le **Tableau V.5** montre que les valeurs CP diminuent de 97 % à 35 % suite au dopage par 3 % de Mn^{2+} dans l'échantillon LPOC. Cependant, la valeur CP reste à 35 % malgré l'ajout de 2 % de Zr^{4+} dans le LPOCM. En outre, une diminution évidente à 8 % est observée pour l'échantillon LPOCM:5%Zr. Cette faible valeur de CP indique une excellente émission de lumière blanche. De plus, en dopant avec 15 et 30 % de Zr^{4+} , le CP des échantillons LPOCM augmente juste à 21 et 26 %, respectivement, ce qui suggère l'aspect blanchâtre des lumières orange et rouges émises. Par conséquent, ce résultat montre que l'émission bleue de pureté élevée (97 %) dans LPOC peut être ajustée vers une émission blanche (en ajoutant 5 % en Zr^{4+}) et éventuellement vers des émissions orange/rouge blanchâtres pour des concentrations plus élevées en Zr^{4+} .

Tableau V.5 - Coordonnées chromatiques (x, y), température de couleur corrélée (CCT, K), couleur dominante et CP (%) des luminophores LPOC, LPOCM et LPOCM: $x\text{Zr}$.

Point	Échantillon	Coordonnées CIE (x, y)	CCT (K)	Couleur dominante	CP (%)
A	LPOC	(0.153, 0.033)	-	Bleue	97
B	$x = 0 \%$	(0.248, 0.260)	-	Bleue	35
C	$x = 2 \%$	(0.250, 0.258)	-	Bleue	35
D	$x = 5 \%$	(0.309, 0.329)	6711	Cyan	8
E	$x = 15 \%$	(0.379, 0.358)	3909	Orange	21
F	$x = 30 \%$	(0.410, 0.341)	2922	Rouge	26

V.4. Effet de traitement thermique sur les propriétés de $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/x\text{Zr}^{4+}$

V.4.1. Étude thermique par ATD/ATG

L'analyse thermique a été réalisée pour suivre la transformation des poudres LPCMZ de leur état amorphe à leur forme cristalline. La **Figure V.14** présente les courbes ATD/ATG du mélange de précurseurs (LPCMZ brut). La perte de poids totale du précurseur est d'environ 18 %. Cette faible valeur de perte de poids montre que la réaction est efficace dans le processus de précipitation. La 1^{ère} perte de poids est observée en dessous de 220 °C et accompagnée d'un pic endothermique à ~128 °C (courbe ATD). Cette 1^{ère} perte peut être attribuée à l'élimination des molécules d'eau adsorbées dans le précurseur. La 2^{ème} perte de poids de 4 % est située dans la plage de température entre 220 °C et 650 °C et s'accompagne de pics exothermiques (à

~415, 464, 568 °C) dans la courbe ATD. Cette 2^{ème} perte est principalement causée par le processus de décomposition des nitrates résiduels (220-500 °C) et l'élimination des derniers groupes organiques des résidus (500 -650 °C) dans le précurseur [14].

Dans la plage de 650 à 1000 °C, la courbe ATG ne montre aucune perte de poids supplémentaire. Ainsi, la large bande exothermique observée à ~ 850 °C peut être attribuée à la déshydratation totale du précurseur, ce qui confirme la croissance cristalline et la transition de phase de l'échantillon brut (précurseur) de l'état de rhabdophane (amorphe) à la phase monazite (cristalline), comme également constater dans la partie suivante de l'analyse DRX [37].

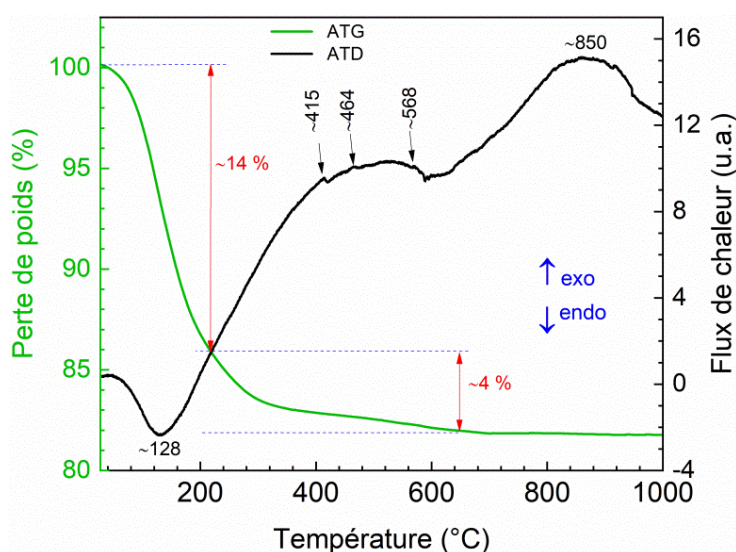


Figure V.14 - Courbes ATD/ATG du précurseur (échantillon LPCMZ brut) séché à 100 °C [14].

V.4.2. Étude structurale par DRX

Pour les investigations structurales des échantillons LPCMZ subis à des calcinations entre 500 et 1000 °C, nous avons utilisé l'analyse des diffractogrammes DRX (Figure V.16a). Il a été démontré que le composé LaPO_4 peut adopter l'une des deux structures cristallographiques en fonction du degré d'hydratation : la phase rhabdophane hydratée (LaPO_4 hexagonale, groupe spatial P6_222) et la phase monazite anhydre (LaPO_4 monoclinique, groupe spatial $\text{P2}_1/n$). Ces deux structures sont très similaires avec les chaînes $[\text{PO}_4]-[\text{LnO}_x]-[\text{PO}_4]$ interconnectées via des ions oxygène partagés pour les polyèdres- $[\text{LnO}_x]$ voisins (Figure V.15). En revanche, la phase hexagonale $\text{LaPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ est constituée de tétraèdres PO_4 et de polyèdres LaO_8 liés ensemble et produisent des chaînes connectées par les liaisons $\text{P}-\text{O}-\text{La}$, ce qui permet des canaux ouverts sur l'axe c hexagonal. Ces canaux sont occupés par les molécules d'eau d'hydratation, qui peuvent stabiliser la structure hexagonale [9], comme

confirmé par les analyses ATD/ATG (**Figure V.15**) et DRX (**Figure V.16a**). En outre, la transition hexagonale-monoclinique implique la rupture des liaisons La-O [9]. De plus, la structure hexagonale est métastable et peut atteindre une stabilité thermodynamique (monoclinique) par déshydratation à environ 650 °C [10–12].

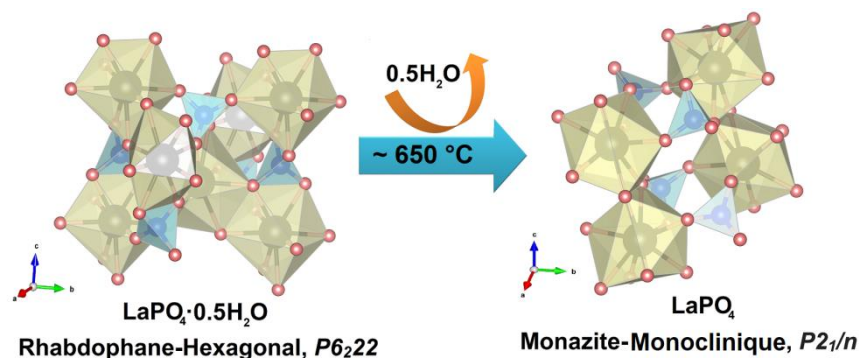


Figure V.15 – Schémas des chaînes $[\text{PO}_4]\text{--}[\text{LnO}_x]\text{--}[\text{PO}_4]$ dans le rhabdophane (à gauche) et la monazite (à droite). $[\text{PO}_4]$ sont les tétraèdres cyan avec des ions Phosphore en bleu et Oxygène en rouge. Les polyèdres- $[\text{LnO}_x]$ sont présentés en jaunes, avec Ln en noir. Ici, Ln = La [14].

Sur les diffractogrammes DRX des échantillons traités à des températures de calcination jusqu'à 600 °C, nous n'avons observé que les pics caractéristiques de la phase rhabdophane (ICDD n° 046-1439) [38] ; des pics plus faibles de LaPO_4 monoclinique (ICDD n° 84-0600) commencent à apparaître à 600 °C, mais le comportement hexagonal est toujours dominant. Également, une raie supplémentaire à $2\theta = 31.72^\circ$ a été observée pour l'échantillon calciné à 600 °C (**Figure V.16a**), qui est due à la phase cristalline résiduelle LaHP_2O_7 (ICDD n° 021-0441) [39] et disparaît après calcination à 700°C [14].

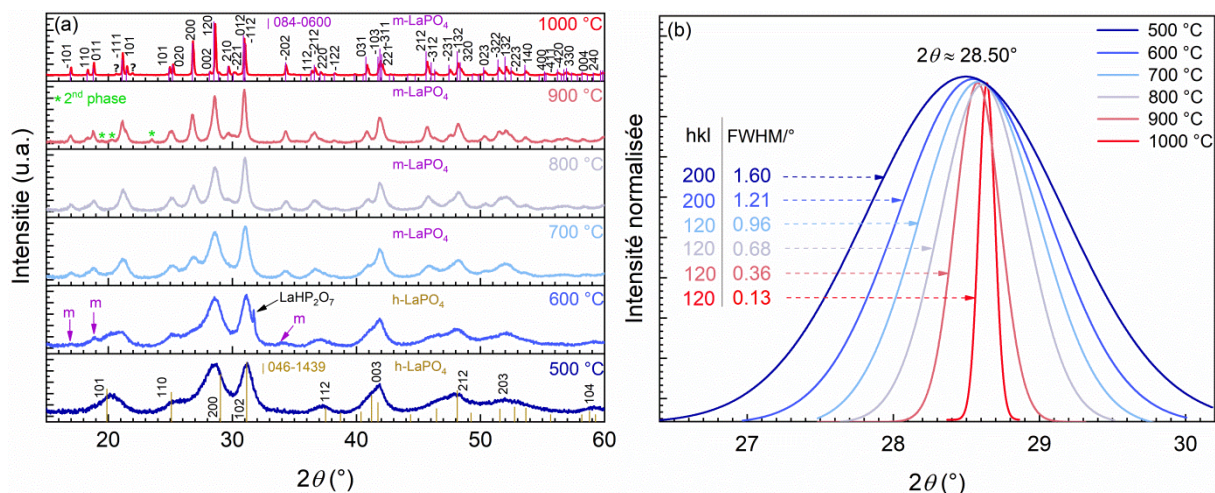


Figure V.16 - (a) Diffraction patterns DRX of the compound LPCMZ calcined at different temperatures for 2 h; (b) evolution of FWHM of the DRX peak at $\sim 28.50^\circ$ under calcination.

Par ailleurs, la transition hexagonale-monoclinique du composé LaPO_4 a débutée à une température de calcination supérieure à $600\text{ }^\circ\text{C}$, et elle est terminée à $700\text{ }^\circ\text{C}$; où nous avons observé les pics caractéristiques de la phase monazite monoclinique LaPO_4 (fiche n° 84-0600) [15]. Le traitement thermique à des températures encore plus élevées (jusqu'à $1000\text{ }^\circ\text{C}$) n'a induit aucune modification de la structure monoclinique, à l'exception de l'émergence de pics beaucoup plus petits attribués au développement de phases supplémentaires plus faibles. En revanche, les pics de diffraction ont montré la plus grande largeur à mi-hauteur (FWHM) pour les faibles températures (500 à $600\text{ }^\circ\text{C}$) et sont devenus plus nets avec l'augmentation des températures de calcination. Sur la **Figure V.16b**, nous pouvons constater un rétrécissement de FWHM pour $2\theta \approx 28.50^\circ$, de 1.60 à 0.13° en changeant la calcination de 500 à $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Cette évolution de FWHM avec la température de calcination peut être expliquée par l'augmentation de la taille des nanocristaux ainsi que l'amélioration de la cristallinité [14].

Pour la calcination à $900\text{ }^\circ\text{C}$, nous avons remarqué l'émergence de trois pics d'intensité très faibles à 2θ de 19.53 , 20.45 et 23.60° , attribués à la 2^{ème} phase $\text{La}_{1/3}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (ICDD n° 04-13-4168 [16]). Le pic à 19.53° est disparu à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ et remplacé par deux autres pics.

Pour l'estimation de la taille des nano-cristallites (D), nous avons utilisé la formule de Debye–Scherrer (équation II.2) [20] qui a exhibé une augmentation progressive de la taille des nanocristaux LPCMZ de 8 ± 1 à environ $25 \pm 1\text{ nm}$ en variant la température de calcination de 500 à $900\text{ }^\circ\text{C}$, respectivement, alors qu'une calcination supplémentaire jusqu'à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ augmente soudainement la taille des cristallites jusqu'à 64 nm , comme le montre la **Figure V.17a** et le **Tableau V.6**.

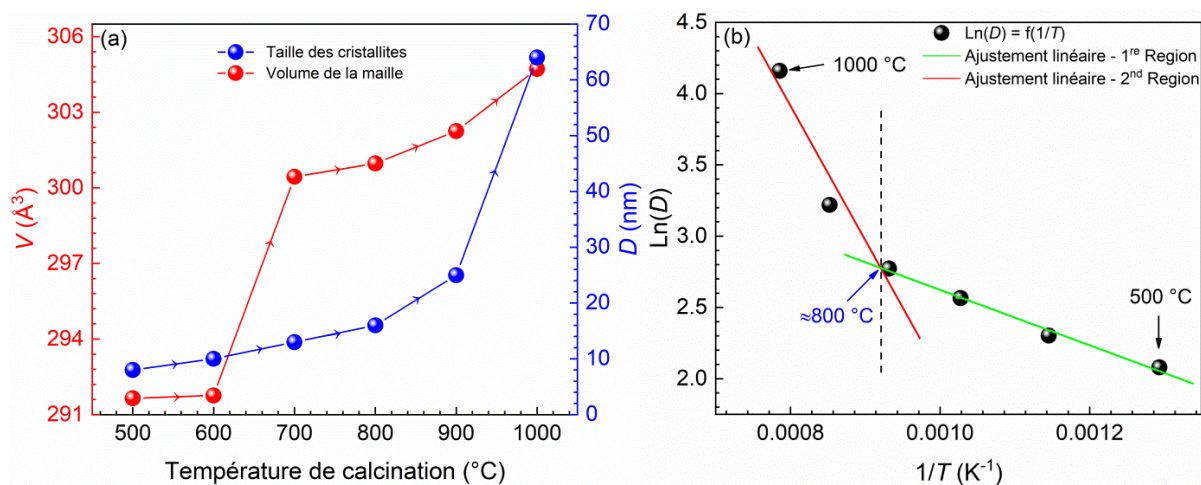


Figure V.17 – (a) Variation de la taille des cristallites et du volume de la maille primitive en fonction de la température de calcination ; (b) représentation de l'approximation de Scott [14].

Pour une analyse plus approfondie des paramètres de réseau cristallin (système hexagonal : a , c) et (système monoclinique : a , b , c , β), respectivement, nous avons utilisé les équations II.5 et II.6 [18]. Les paramètres cristallographiques obtenus et les volumes des mailles primitives sont représentés sur la Figure V.17a et le Tableau V.6 ; ces paramètres montrent une variation très élevée pour les nano-cristaux LPCMZ monocliniques. Selon l'analyse des données DRX des échantillons calcinés, nous pouvons ainsi conclure que [14] :

- (i). Les larges raies observées pour les basses températures de calcination (500 et 600 °C) indiquent une petite taille de nano-cristaux LPCMZ et un faible degré de cristallinité, où l'aspect hexagonal reste dominant à cause des nitrates résiduels observés par analyse ATD/ATG et probablement de l'apparition de LaHP₂O₇ (à 600 °C) ;
- (ii). Pour une température de calcination plus élevée (700 et 800 °C), nous avons observé des pics mieux résolus et intenses, et la variation du volume élémentaire (Figure V.17a) reflète la transition de phase (hexagonal-monoclinique) des nano-cristaux. De plus, leur taille augmente avec l'amélioration de la cristallinité et l'élimination des traces de LaHP₂O₇ dans le réseau ;
- (iii). Une augmentation supplémentaire de la température de calcination jusqu'à 900 et 1000 °C entraîne des pics de monazite LaPO₄ plus nets, accompagnés du développement d'une 2^{ème} phase.

Tableau V.6 - Tailles des cristallites, paramètres et volume de mailles des composés LPCMZ calcinés à différentes températures ainsi que les paramètres de la littérature.

Paramètre	Taille	Cristallographique					Structure
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	
Température	D (nm) ± 2	± 0.001	± 0.001	± 0.001	± 0.02	± 0.02	
500 °C	8	7.216	7.216	6.468	90	291.65	Hexagonal
600 °C	10	7.215	7.215	6.472	90	291.76	Hexagonal
700 °C	13	6.803	7.077	6.397	102.71	300.44	Monoclinique
800 °C	16	6.803	7.093	6.394	102.71	300.97	Monoclinique
900 °C	25	6.821	7.099	6.402	102.84	302.25	Monoclinique
1000 °C	64	6.822	7.060	6.499	103.22	304.72	Monoclinique
46-1439 [38]	-	7.100	7.100	6.494	90	283.50	Hexagonal
84-0600 [15]	-	6.837	7.077	6.510	103.23	306.58	Monoclinique

Pour la caractérisation des processus de croissance des nano-cristaux lors du traitement thermique et pour déterminer l'énergie thermique caractéristique E , nous avons utilisé l'approche de Scott sous sa forme logarithmique, donnée par l'équation V.1 [40] :

$$\text{Ln}(D) = \text{Ln}(C) - \frac{E}{R.T} \quad (\text{V.1})$$

Où D est la taille des cristallites, C est une constante égale à 177.67, E est l'énergie d'activation pour la croissance des nanocristaux, R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue. L'énergie d'activation E est calculée à partir de la pente du graphique $\text{Ln}(D)$ en fonction de $1/T$ (équation V.3). Comme indiqué sur la Figure V.17b, les deux droites indiquent la présence de deux processus qui sont thermiquement activés, avec deux énergies d'activation différentes :

- Dans la région 1 (T inférieures à ~ 800 °C), l'énergie d'activation E pour la croissance des nanocristaux est de 16.05 kJ/mol. Cette dernière caractérise la réaction interfaciale requise pour la croissance des nano-cristaux hexagonaux du composé LaPO_4 .

- Dans la région 2 (T supérieures à ~ 800 °C), l'énergie d'activation est de 77.75 kJ/mol est plus élevée que pour la région 1, et nous supposons qu'elle caractérise les processus de croissance des nano-cristallites monocliniques du composé LaPO_4 .

V.4.3. Étude morphologique par MEB

Les images MEB pour LPCMZ calcinés à 500 et 900°C sont présentées respectivement dans les Figures V.18a et V.18b. La morphologie (forme) et la taille des particules montrent des modifications évidentes avec l'augmentation de la température de calcination.

L'échantillon calciné à 500 °C montre des *nano-clusters* composés de nano-aiguilles plus minces (Figure V.18a) avec des diamètres de 9 ± 2 nm et des longueurs comprises entre 80 et 160 nm. Dans l'encart de la Figure V.18a, nous observons quelques structures poreuses qui prennent les formes des fleurs. Par conséquent, nous pouvons dire que les poudres calcinées à 500 °C sont agglomérées et représentent généralement une forme et une distribution de particules irrégulière qui révèlent ainsi une très faible cristallisation [14], comme déjà indiqué dans la section DRX.

Pour une température de calcination plus élevée à 900 °C (Figure V.18a et encart), nous observons une augmentation de la taille des *nano-clusters*, qui sont développés en une forme

de nano-tiges assemblés entre eux, avec des diamètres et des longueurs des tiges estimés à environ 27 ± 2 nm et 100-200 nm, respectivement [14]. Ainsi, les nano-tiges présentent un effet d'agrégation apparent et les changements de morphologie avec la température de calcination sont évidents comme représentés sur les **Figures V.18a, V.18b** et leurs encarts.

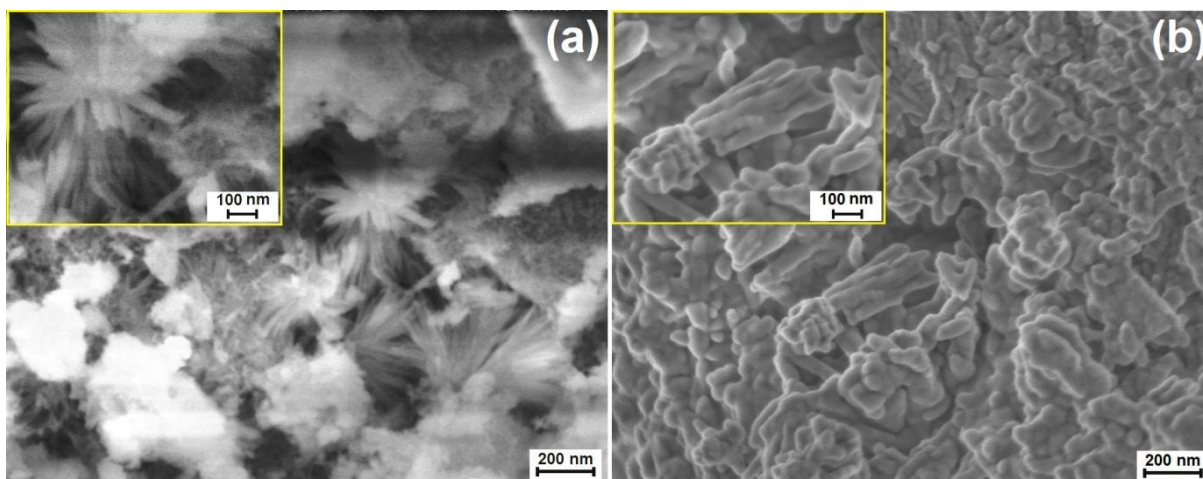


Figure V.18 - Images MEB pour les échantillons LPCMZ calcinés à (a) 500 et (b) 900 °C. Les encarts représentent des parties agrandies des images MEB avec une échelle de 100 nm [14].

V.4.4. Étude vibrationnelle par Raman

La **Figure V.19** présente les spectres Raman du composé LPCMZ calciné à différentes températures ; pour des basses températures de calcination (≤ 600 °C), nous pouvons observer que les bandes Raman sont relativement faibles et larges. Ces pics sont devenus plus nets et mieux résolus pour des températures de calcination supérieures à 700 °C.

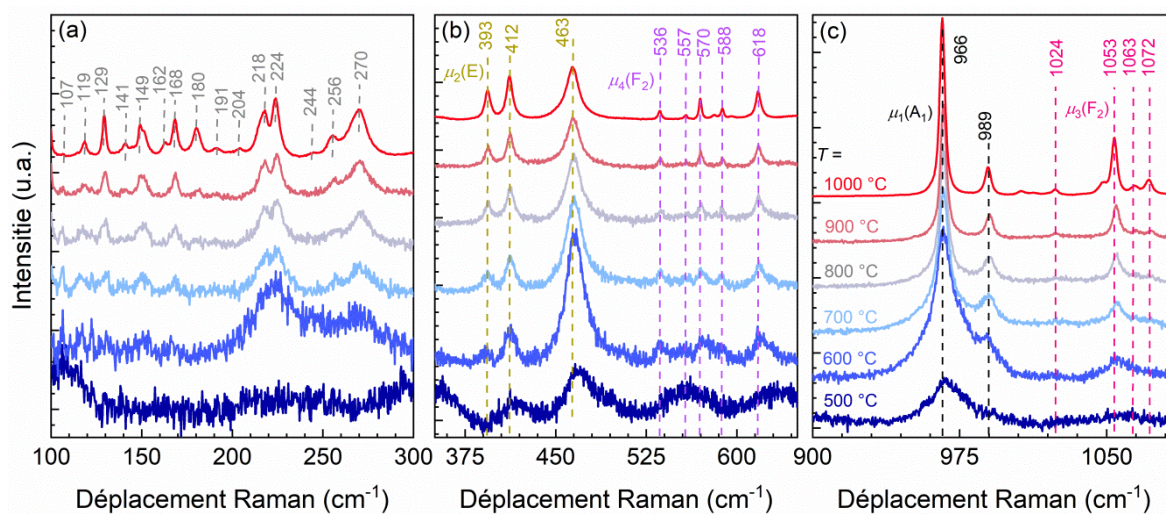


Figure V.19 – Spectres Raman de l'échantillon LPCMZ calciné à différentes températures (de 500 °C à 1000 °C, pendant 2 h) ; différentes régions de vibrations sont présentées : (a) réseau cristallin, (b) modes $\mu_2(E)$ et $\mu_4(F_2)$, (c) modes $\mu_1(A_1)$ et $\mu_3(F_2)$ [14].

Les pics de faibles énergies entre 100 et 300 cm^{-1} (**Figure V.19a**) sont attribués aux vibrations du réseau et aux ions plus lourds (La^{3+} et Ce^{3+}) [22,23], alors que les pics de hautes énergies (**Figure V.19b** et **V.19c**) sont attribués aux quatre modes ($\mu_2(\text{E})$, $\mu_4(\text{F}_2)$, $\mu_1(\text{A}_1)$ et $\mu_3(\text{F}_2)$) correspondant aux vibrations typiques du tétraèdre $(\text{PO}_4)^{3-}$ [10,23]. En détail, les pics à environ ~ 393 , 412 et 462 cm^{-1} sont attribués au mode de déformation P–O $\mu_2(\text{E})$, tandis les pics observés à environ ~ 536 , 557 , 570 , 588 et 618 cm^{-1} sont associés au mode de déformation PO $\mu_4(\text{F}_2)$. En revanche, les pics associés au mode d'élongation symétrique P–O $\mu_1(\text{A}_1)$ sont situés à environ ~ 966 et 989 cm^{-1} , tandis que les pics qui caractérisent le mode d'élongation asymétrique O–P–O $\mu_3(\text{F}_2)$ sont localisés vers ~ 1024 , 1053 , 1063 et 1072 cm^{-1} [14].

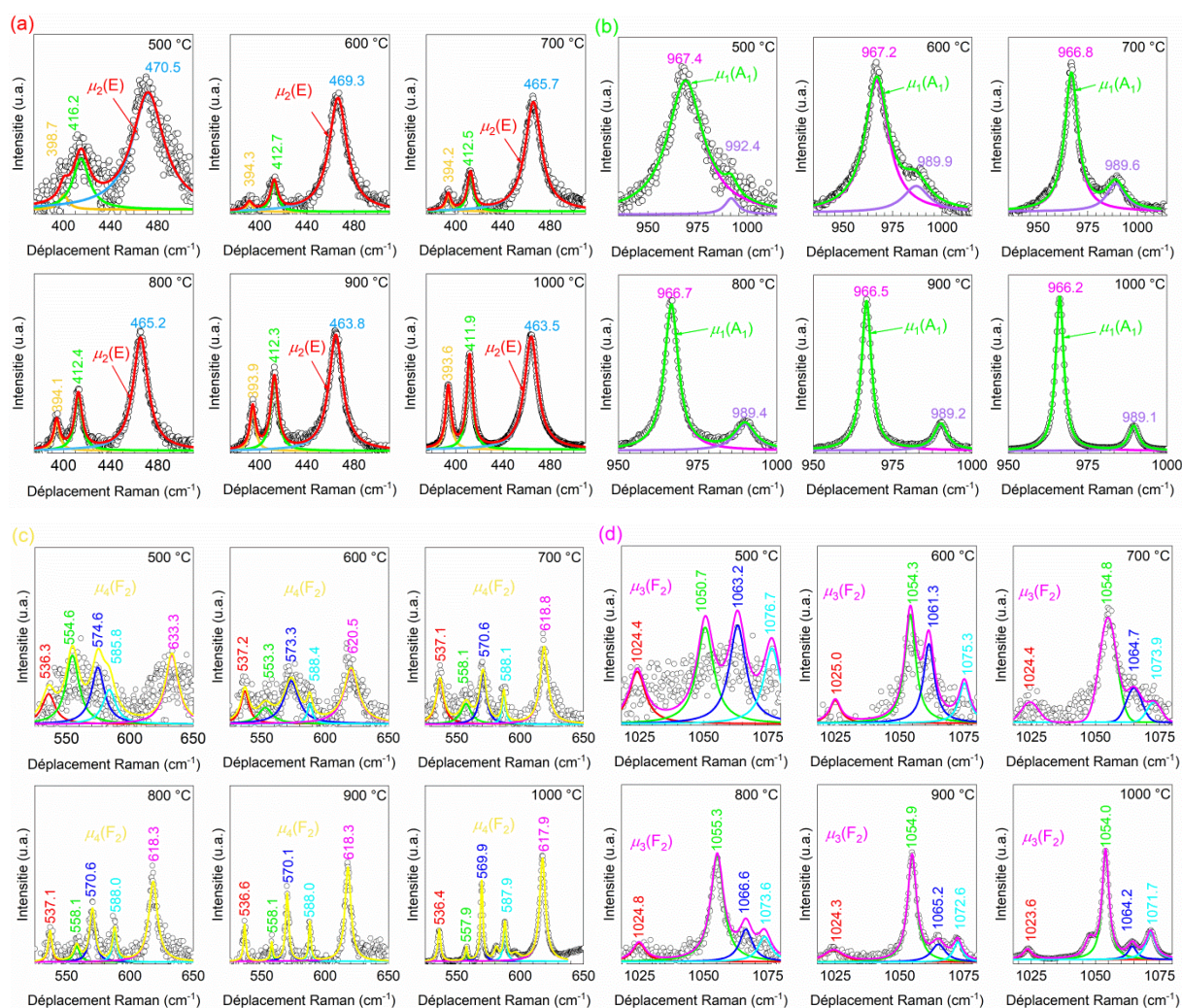


Figure V.20 - Données Raman expérimentales (symboles) et ajustées (lignes) de l'échantillon LPCMZ calciné à différentes températures. Les bandes Raman sont ajustées à l'aide de plusieurs fonctions Lorentziennes pour les modes de vibration (a) $\mu_2(\text{E})$, (b) $\mu_1(\text{A}_1)$, (c) $\mu_4(\text{F}_2)$ et (d) $\mu_3(\text{F}_2)$ [14].

Les **Figures V.20a, 20b, 20c et 20d** illustrent, respectivement, les données Raman expérimentales (symboles) des quatre modes $\mu_2(E)$, $\mu_4(F_2)$, $\mu_1(A_1)$ et $\mu_3(F_2)$ et leur ajustement en utilisant plusieurs fonctions Lorentziennes. La dépendance des énergies Raman et de FWHM pour les modes $\mu_2(E)$ et $\mu_1(A_1)$ en fonction de la température de calcination est présentée sur la **Figure V.21**. Nous pouvons constater que les pics Raman se rétrécissent et que leurs énergies se déplacent vers des positions plus basses au fur et à mesure que la température augmente. En outre, ce décalage des pics Raman ainsi que leur rétrécissement sont attribués aux facteurs suivants [14] :

1. Variation des paramètres cristallographiques du réseau (entre les phases cristallines hexagonales et monocliniques) ;
2. Augmentation du degré de cristallinité ;
3. Diminution de la microdéformation interne liée au traitement thermique [10,41].

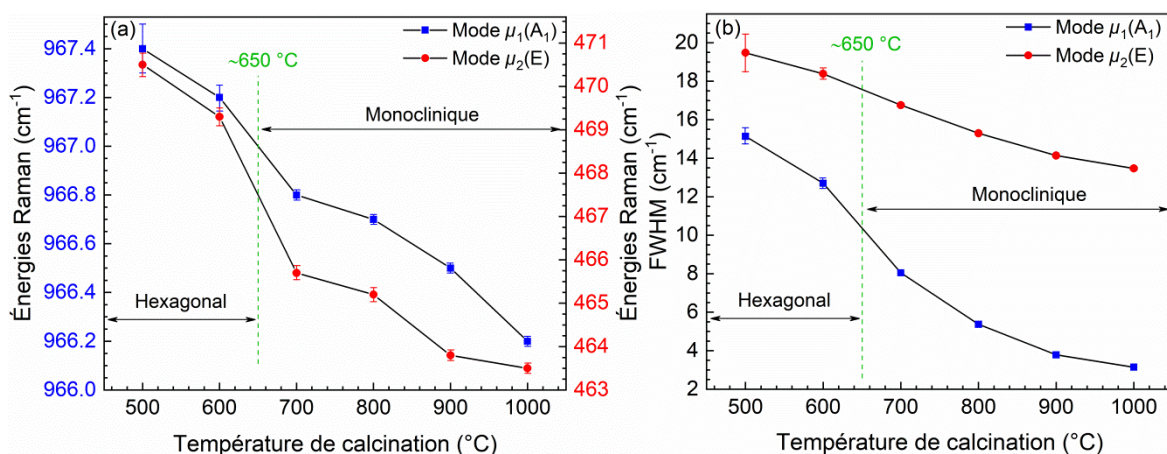


Figure V.21 – (a) Énergies et (b) FWHM pour les pics Raman les plus intenses des modes $\mu_2(E)$ et $\mu_1(A_1)$ en fonction de la température de calcination (°C) [14].

V.4.5. Étude magnétique par RPE

La **Figure V.22a** montre les spectres RPE de l'échantillon LPCMZ calciné à des températures comprises entre 500 et 1000 °C (par pas de 100 °C) ; La **Figure V.22b** illustre un agrandissement des deux premières lignes RPE appartenant aux six lignes caractéristiques de Mn^{2+} . Nous pouvons constater sur tous les spectres la présence des six raies caractéristiques de Mn^{2+} avec une valeur g isotrope $g_{Mn} = 2.00032$ et une constante hyperfine caractéristique $A_{Mn} = 273$ MHz. Également, la forme du large signal RPE isotrope ne change pas pour des températures de calcination allant de 500 à 800 °C. En revanche, Mn^{2+} recouvre

un large signal RPE isotrope attribué exactement aux ions Mn^{2+} agglomérés/groupés, comme décrit dans la littérature [27]. A 900 °C de température de calcination, la structure fine des lignes RPE commence à être observée, et les spectres sont dus aux ions isolés (ions Mn^{2+} de substitution) [12]. Le rétrécissement du signal RPE est mieux constaté à 1000 °C, indiquant que les ions Mn^{2+} agglomérés/groupés sont maintenant bien dispersés. Ce changement est en bon accord avec les précédentes observations DRX, MEB et Raman, où la cristallinité de LPCMZ s'améliore considérablement. En même temps, les ions Mn^{2+} sont mieux isolés à l'intérieur du site La^{3+} dans la matrice hôte. En raison de la haute cristallinité des nanocristaux du composé LaPO_4 , les transitions interdites de Mn^{2+} entre les principales six lignes sont bien résolues. Par conséquent, les spectres RPE montrent que les ions Mn^{2+} de substitution stabilisent le réseau régulier via le dopage par Zr^{4+} [2,12]. Cette stabilisation par Zr^{4+} n'est efficace qu'après une calcination à haute température, c'est-à-dire au sein de la phase monoclinique LaPO_4 (par exemple à 900 °C) [14].

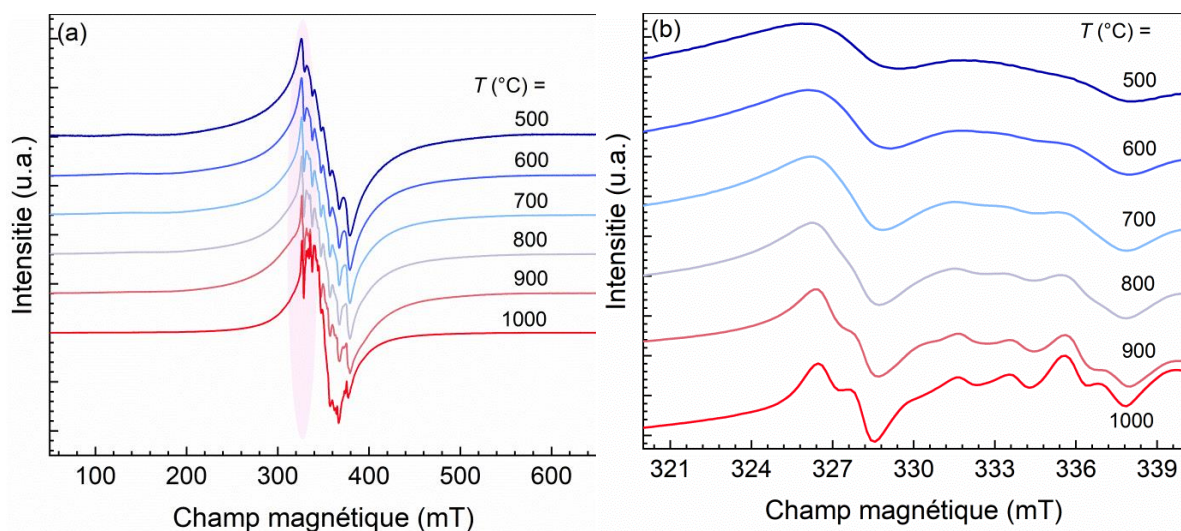


Figure V.22 – (a) Spectres RPE de l'échantillon LPCMZ calciné à différentes températures ; (b) agrandissement des deux premières lignes relatives aux signaux RPE de l'ion Mn^{2+} [14].

V.4.6. Étude de photoluminescence PL

Les spectres d'excitation pour la luminescence visible à 546 nm des poudres LPCMZ calcinées à 600 (hexagonal) et 900 °C (monoclinique) sont présentés sur la **Figure V.23a**. La bande large UV allant de 250 à 330 nm est due aux transitions électroniques de l'ion $\text{Ce}^{3+} : 4f \rightarrow 5d$ ainsi qu'au transfert d'énergie entre Ce^{3+} et Mn^{2+} [42,43]. Dans la région entre 330 et 500 nm (**Figure V.23a**), le spectre d'excitation présente quelques faibles pics à environ ~ 344, 360, 400, 418 et 457 nm qui correspondent aux transitions de l'ion Mn^{2+} de l'état

fondamental ${}^6\text{A}_1(\text{S})$ aux états excités [${}^4\text{T}_1(\text{P})$, ${}^4\text{E}(\text{D})$], ${}^4\text{T}_2(\text{D})$, [${}^4\text{A}_1(\text{G})$, ${}^4\text{E}(\text{G})$, ${}^4\text{T}_2(\text{G})$] et ${}^4\text{T}_1(\text{G})$, respectivement [14].

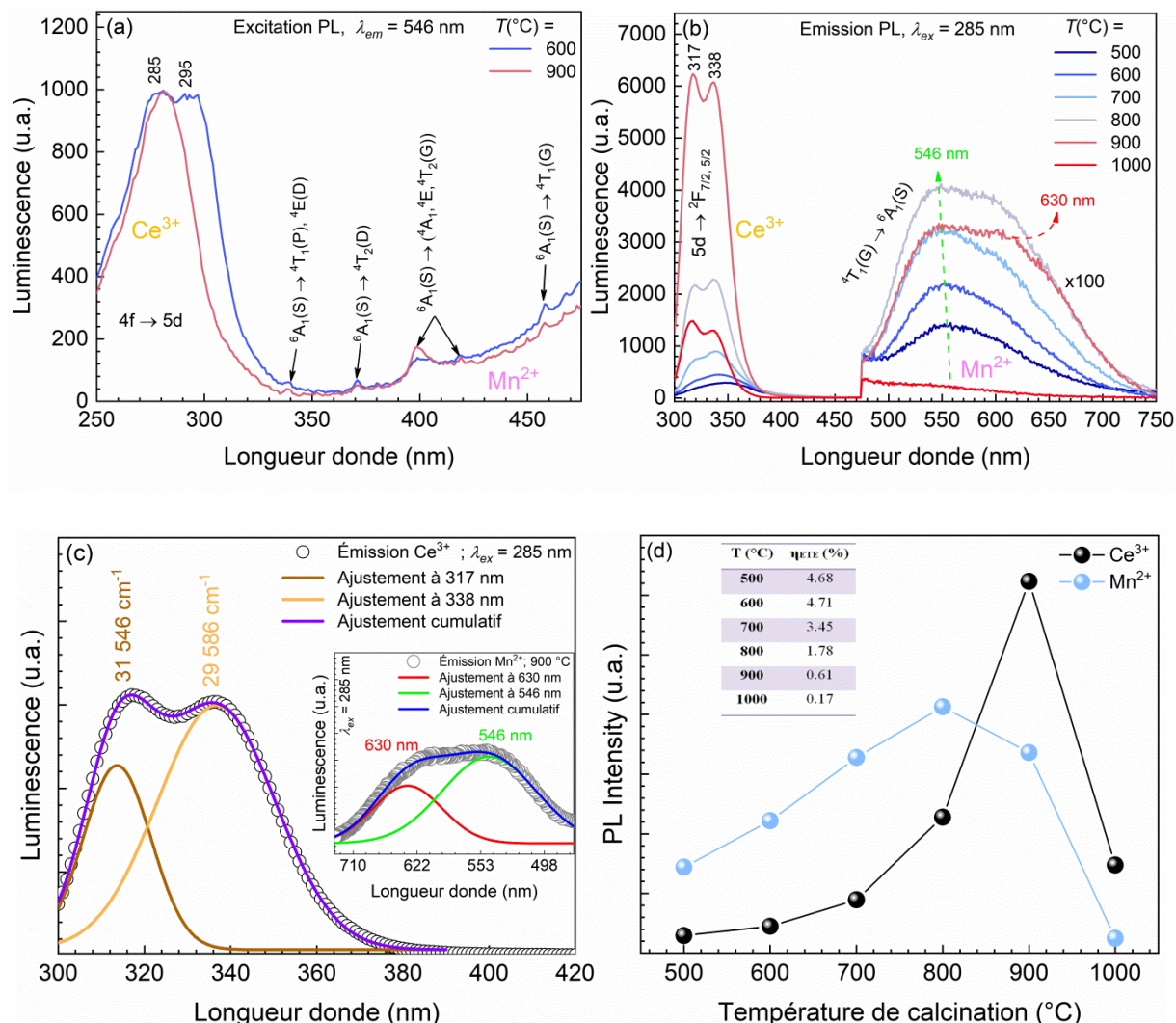


Figure V.23 – (a) Spectres d'excitation PL du composé LPCMZ (600 et 900°C) monitoré à 546 nm ; (b) spectres d'émission PL du composé LPCMZ calciné à différentes températures ($\lambda_{\text{ex}} = 285$ nm) ; (c) déconvolution de l'émission Ce^{3+} et Mn^{2+} (900 °C) par la fonction Gaussienne ; (d) dépendance des intensités PL ($\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$) en fonction de la température de calcination. Les signaux de Mn^{2+} sont amplifiés 100 fois dans (b). La déconvolution Gaussienne de l'émission Mn^{2+} dans (c - encart) a été effectuée à l'échelle d'énergie et ensuite inversée vers l'échelle nanométrique. L'encart dans (d) donne les valeurs d'efficacité ET de l'échantillon LPCMZ à différentes températures [14].

En revanche, la luminescence Ce^{3+} et Mn^{2+} détectée pour le précurseur LPCMZ (non calciné) est très faible (Figure V.24) en raison du faible degré de cristallinité et de la présence de groupes organiques et d'ions hydroxyle qui agissent comme facteurs d'extinction de luminescence [44]. La Figure V.23b représente les spectres PL des luminophores LPCMZ,

calcinés entre 500 et 1000°C. Les échantillons LPCMZ (calcinés) montrent le doublet UV suite aux transitions $5d \rightarrow {}^2F_k$ (où $k = 7/2$ et $5/2$) caractéristique de la luminescence des ions Ce^{3+} [12,21]. Cette luminescence est fortement dépendante de la phase cristalline des échantillons LPCMZ (monoclinique ou hexagonal) ; le doublet à ~317, 338 nm est mieux résolu pour la phase monoclinique, cependant, il est plus faible et non résolu pour la phase hexagonale. À partir de la **Figure V.23c**, nous pouvons constater que la déconvolution via l'ajustement Gaussien présente deux bandes superposées avec des maximums à ~ 317 nm (~ 31546 cm^{-1}) et ~ 338 nm (~ 29586 cm^{-1}) attribuées aux transitions entre le niveau excité (5d) et l'état fondamental (${}^2F_{5/2,7/2}$). La différence d'énergie entre les deux bandes PL ajustées est d'environ 1960 cm^{-1} , ce qui est en bon accord avec la différence théorique entre les niveaux d'énergie ${}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$ (~2000 cm^{-1}) [12,14].

L'émission UV des ions Ce^{3+} sont accompagnés de faible émission visible (500-700 nm). Cette dernière est due aux transitions ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ des ions Mn^{2+} [12] et fortement dépendante de la phase cristalline LPCMZ. L'échantillon calciné à 800 °C (phase monoclinique) montre une bande visible culminant à ~540 nm (vert). Pourtant, après calcination à 900 °C (phase monoclinique), un épaulement supplémentaire se développe à 630 nm (rouge). Cet épaulement est très probablement lié à l'apparition de la deuxième phase cristalline, comme indiqué dans la section DRX. La décomposition de la bande visible sous forme de courbes Gaussiennes (**Figure V.23c**) révèle deux bandes à 546 et 630 nm. Pour une température de calcination encore plus élevée à 1000 °C, la luminescence Ce^{3+} diminue et le signal Mn^{2+} disparaît presque entièrement [14].

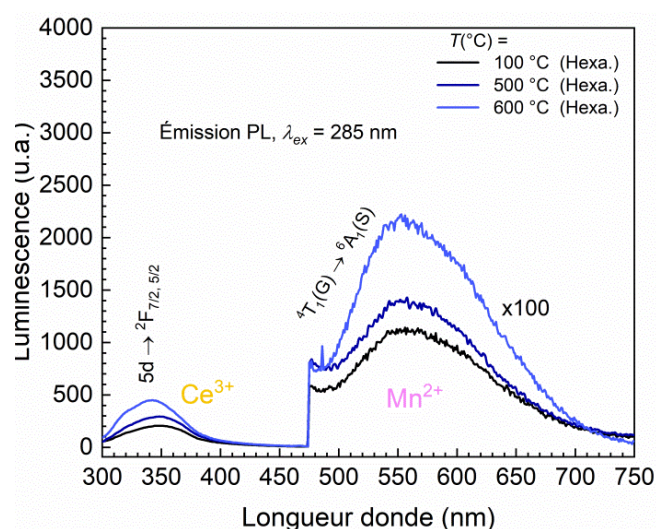


Figure V.24 - Comparaison des intensités PL (Ce^{3+}/Mn^{2+}) des échantillons hexagonaux : LPCMZ non calciné (séché à 100 °C) et LPCMZ calciné (à 500 et 600 °C) [14].

La dépendance des signaux PL (Ce^{3+} et Mn^{2+}) en fonction de la température de calcination est représentée sur la **Figure V.23d**. L'échantillon LPCMZ non calciné montre un faible signal PL. Cependant, après calcination au-dessus de 500 °C, nous avons observé une augmentation régulière de luminescence Ce^{3+} et Mn^{2+} jusqu'à 800 °C, où un maximum est atteint, suivie d'une forte diminution pour une température de calcination de 1000 °C. L'augmentation du signal PL est due notamment à l'amélioration de la cristallinité du luminophore [9,45–47] (comme observé dans les analyses DRX et Raman) et l'élimination des groupes organiques et des ions hydroxyle (agissant comme des éléments d'extinction de luminescence). Pour des températures plus élevées (à 1000 C), la luminescence Ce^{3+} (UV) diminue et la bande PL liée aux ions Mn^{2+} disparaît presque complètement [14]. Bien sûr que les ions Ce^{3+} et Mn^{2+} dans les luminophores LPCMZ existent simultanément, et nous pouvons constater que leur intensité dépend de la température de calcination entre 500 et 1000 °C (**Figure V.23b**). Par conséquent, les luminophores LPCMZ présentent une émission de couleur accordable en faisant varier les températures de calcination (section suivante).

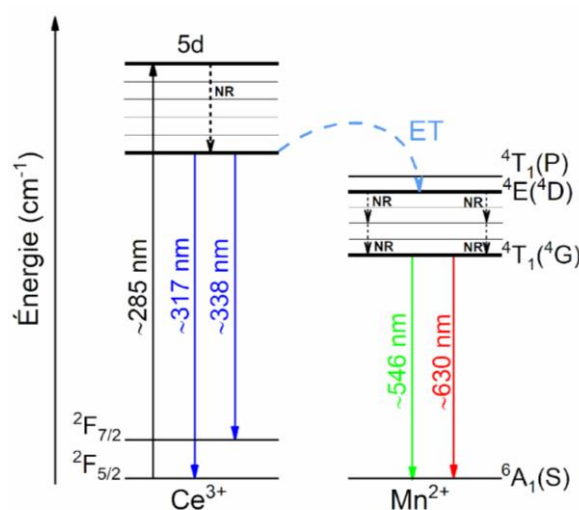


Figure V.25 - Diagramme de niveaux d'énergie des ions $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ et le processus de transfert d'énergie dans le luminophore LPCMZ (900 °C) [14].

Le mécanisme de luminescence des ions Ce^{3+} et Mn^{2+} peut être décrit à partir de leurs diagrammes de niveaux d'énergie (**Figure V.25**). Sous excitation à 285 nm (**Figure V.23**), nous avons observé le doublet UV (Ce^{3+}) accompagné de la luminescence vert-rouge (Mn^{2+}) qui est due au transfert d'énergie entre les niveaux excités des ions Ce^{3+} et Mn^{2+} . Ensuite, le niveau excité le plus bas $4T_1(G)$ de Mn^{2+} a reçu des relaxations non radiative (NR), donnant lieu ainsi d'une désintégration radiative jusqu'à l'état fondamental $6A_1(S)$, sous forme d'émission vert-rouge caractéristique des ions Mn^{2+} . L'efficacité quantique (sous excitation à

285 nm) de la luminescence Ce^{3+} est d'environ 3 % pour le LPCMZ hexagonal (calciné à 600 °C). Cette efficacité augmente jusqu'à ~40 % pour le LPCMZ monoclinique (calciné à 900 °C). Les valeurs d'efficacité quantique pour la luminescence Mn^{2+} pour les composés LPCMZ hexagonaux et monocliniques sont beaucoup plus petites, moins de 1 % et environ 1.5 %, respectivement [14].

Puisque la luminescence des ions Mn^{2+} et le processus ET: $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ dépendant de la température de calcination, nous pouvons donc calculer l'efficacité η_{ETE} selon l'équation II.14 [29]. Les valeurs calculées en fonction de la température de calcination sont présentées dans l'encart de la Figure V.23d, dans laquelle η_{ETE} diminue progressivement avec l'augmentation de la température de calcination [14].

1. L'efficacité ET augmente dans la plage de basse température (500 à 600 °C) correspondante à la phase LPCMZ hexagonale ; elle atteint environ ~4.7 % à 600 °C, mais le signal de luminescence Mn^{2+} est faible en raison de la faible cristallinité et des éléments d'extinction de luminescence.
2. Pour des températures plus élevées (700 à 900 °C) correspondant à la phase LPCMZ monoclinique, l'efficacité ET diminue malgré l'amélioration de la luminescence Mn^{2+} .

Selon les résultats ci-dessus, les propriétés du luminophore LPCMZ sont dues à une interaction complexe entre le transfert d'énergie et l'efficacité d'émission vert/vert-rouge de Mn^{2+} . L'optimum d'émission peut être atteint en utilisant une température de calcination de 900 °C.

Tableau V.7 - Distance critique calculée à différentes températures de calcination.

T (°C)	Phase	V (Å ³)	N	x_c (%)	R_{Ce-Mn} (Å)	Interaction ET
500	Hexagonale	291.65	3	8	13.24	Multipolaire
600	Hexagonale	291.76	3	8	12.77	Multipolaire
700	Monoclinique	300.44	4	8	12.15	Multipolaire
800	Monoclinique	300.97	4	8	12.16	Multipolaire
900	Monoclinique	302.25	4	8	12.17	Multipolaire
1000	Monoclinique	304.72	4	8	12.21	Multipolaire

En revanche, la distance critique (R_{Ce-Mn}) entre le donneur et l'accepteur doit être inférieure à 5 Å si le transfert d'énergie provient de l'interaction d'échange [48]. Selon Blasse

[30], la distance critique ($R_{\text{Ce-Mn}}$) peut être estimée à l'aide de l'équation II.15 [30]. Les distances critiques calculées sont regroupées dans le Tableau V.7. Par conséquent, la distance critique $R_{\text{Ce-Mn}}$ pour les échantillons calcinés est estimée bien au-dessus de 5 Å, ce qui est cohérent avec le transfert d'énergie ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) reposant sur l'interaction électrique multipolaire [14].

Les courbes de décroissance de la durée de vie des émissions visibles (Mn^{2+}) à 546 nm enregistrées pour les poudres LPCMZ calcinées à 600 (hexagonale) et 900 °C (monoclinique) sont présentées sur la Figure V.26. La luminescence verte à 546 nm de la phase hexagonale LPCMZ (calciné à 600 °C) montre une décroissance presque mono-exponentielle avec un temps caractéristique de 1.3 ± 0.05 ms, tandis que pour la phase monoclinique LPCMZ (calcinée à 900 °C), les deux décroissances d'émission vert-rouge de Mn^{2+} sont complexes. Comme mentionné dans la partie ci-dessus, lorsque le processus de recombinaison non radiative est complexe, l'interaction entre les ions de terres rares dans différents solides se produit par le biais d'un mécanisme ET sans rayonnement, et les courbes de désintégration sont multi-exponentielles [14]. Dans ce cas, la nature multi-exponentielle des courbes de décroissance PL doit être ajustée selon le modèle de G. Zatyb (équation II.12) [31].

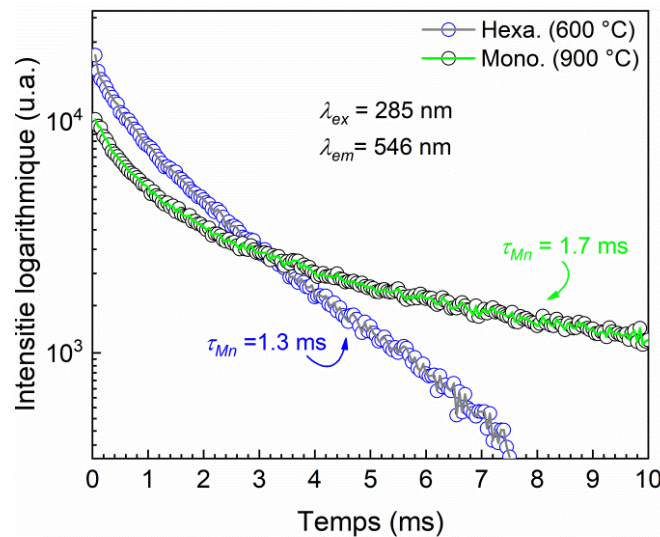


Figure V.26 - Courbes de décroissance mesurées pour la luminescence Mn^{2+} dans le composé LPCMZ hexagonal (600 °C) et monoclinique (900 °C) [14].

Par conséquent, pour la phase monoclinique LPCMZ (calcinée à 900 °C), la durée de vie moyenne des bandes visibles (vert-rouge) de Mn^{2+} à 546 et 630 nm est respectivement de 1.7 ± 0.05 et 1.8 ± 0.05 ms. Nous pouvons constater que les courbes de décroissance de Mn^{2+} pour les deux phases (hexagonale et monoclinique) se situent dans la gamme de ms comme

prévu pour la transition ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$. En revanche, la durée de vie moyenne de Mn^{2+} dans l'échantillon LPCMZ monoclinique (900 °C) est plus longue que pour la phase LPCMZ hexagonale (600 °C). Cette différence est due à la diminution du taux de décroissance non radiative suite à l'amélioration de la cristallinité du luminophore et de l'élimination des groupes organiques et les ions hydroxyyles [14].

V.4.7. Caractéristiques photométriques

La variation de la température de calcination produit des changements dans les coordonnées chromatiques (x, y) qui peuvent être expliqués par la différence du rapport d'intensité d'émission entre les ions Ce^{3+} et Mn^{2+} sous le traitement thermique. Les coordonnées chromatiques (x, y) des luminophores LPCMZ, à chaque température de calcination, sont calculées sur la base de leurs spectres PL, qui sont présentés dans le diagramme CIE 1931 (Figure V.27).

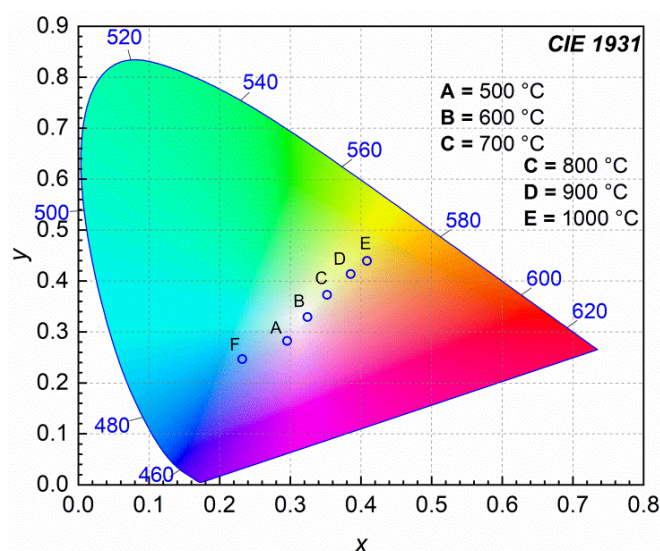


Figure V.27 - Diagramme CIE pour le luminophore LPCMZ calciné à : (A) 500, (B) 600, (C) 700, (D) 800, (E) 900 et (F) 1000 °C [14].

Pour les échantillons LPCMZ calcinés (500 à 900 °C), nous pouvons voir que le ton de couleur des luminophores LPCMZ passe progressivement du blanc-bleuté (A) au blanc (B), et du jaune-blanchâtre (C) au jaunâtre-orange (D) et éventuellement à la zone orange (E), en faisant varier la température de calcination de 500 à 900 °C [14]. Le changement de couleur observé est dû à la variation d'intensité d'émission entre les ions Ce^{3+} et Mn^{2+} à travers le transfert d'énergie, ce qui indique l'amélioration d'émission Mn^{2+} . Lorsque la température de calcination atteinte 1000 °C, le ton de couleur est soudainement passée du domaine orange

(E) au domaine bleu (F). Ce changement rapide est lié à la ségrégation des ions Mn^{2+} sous très haute température, d'où l'absence de l'émission Mn^{2+} ; dans ce cas, la transition ${}^2F_{7/2,5/2} \rightarrow 4f$ de l'ion Ce^{3+} est responsable de la lumière bleue observée.

Par ailleurs, les coordonnées CIE varient de A (0.295, 0.283) à E (0.409, 0.440) et enfin à F (0.232, 0.247) suite à l'effet de calcination et au changement de rapport des émissions des ions Ce^{3+} et Mn^{2+} (**Tableau V.8**). Les coordonnées CIE du précurseur (LPCMZ non calciné) et de l'échantillon calciné à 900 °C sont également comparées dans la **Figure V.28**.

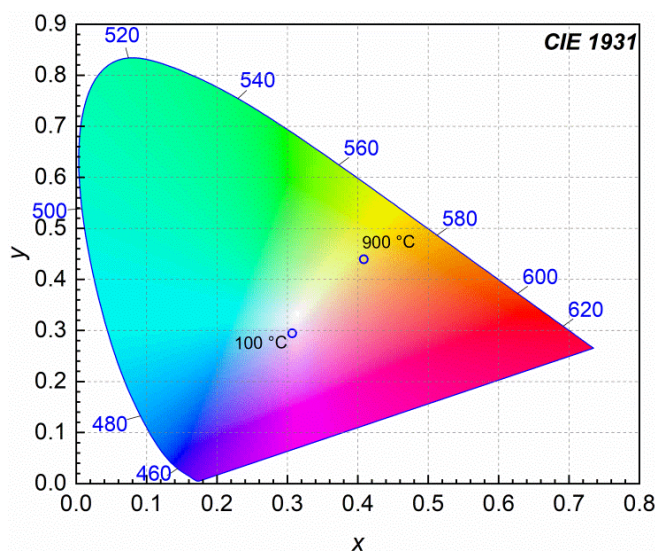


Figure V.28 - Coordonnées CIE de l'échantillon LPCMZ brut (séchés à 100 °C ; hexagonal) et celles de LPCMZ calciné à 900 °C (monoclinique) [14].

La formule empirique de McCamy (équation II.16) [32] est utilisée pour calculer les valeurs CCT des luminophores LPCMZ. Par conséquent, les valeurs CCT localisées inférieures à 3300 K sont définies comme une lumière chaude ; les valeurs CCT trouvées entre 3300 K et 6000 K sont appelées lumière blanche-chaude, et les valeurs CCT situées au-dessus de 6500 K sont appelées lumière blanche-froide. Chaque température de couleur a son propre d'applications. À partir du diagramme CIE (**Figure V.27**), nous avons constaté que les coordonnées de chromaticité (x, y) pour les échantillons LPCMZ calcinés (de 500 à 900 °C) montrent leur emplacement depuis le bleu vers l'orange via la région blanche ; sous excitation UV de 285 nm [14].

La lumière blanche-chaude peut être générée par les échantillons calcinés à 600, 700, 800 et 900 °C, tandis que la lumière blanche-froide est obtenue pour les températures de calcination de 100, 500 et 1000 °C. Nous pouvons remarquer que la coordonnée chromatique

de B (0.324, 0.330) correspondant à l'échantillon calciné à 600 °C (CCT = 5910 K) est remarquablement proche du point blanc du comité national des normes de télévision (0.330, 0.330). La valeur de CCT de la lumière blanche peut aussi être réglée de 5910 K (Point B) à 4830 K (Point C) en augmentant la calcination à 700 °C. Cependant, les échantillons calcinés à 800 et 900 °C représentent une grande importance car ils donnent une lumière blanche-chaude significative en raison de leur faible valeur CCT (4119 et 3763 K, respectivement) et montrent également une lumière orange-jaunâtre et orange, respectivement, par rapport aux autres échantillons calcinés [14]. Les valeurs de CCT obtenues sont en bon accord avec la littérature sur les luminophores [33–36].

Par la suite, en augmentant la température de calcination jusqu'à 900 °C, l'emplacement des coordonnées chromatiques se déplace du point A (0.295, 0.283) au point E (0.409, 0.440) à travers le point de lumière blanche standard (0.330, 0.330). Par conséquent, l'émission blanche à partir du luminophore LPCMZ peut être obtenue en ajustant la photoluminescence des ions Ce^{3+} et Mn^{2+} ; sous l'effet du traitement thermique.

Les valeurs de CP pour les échantillons LPCMZ calcinés à différentes températures sont calculées à partir de l'équation II. 17 [33] et regroupées dans le **Tableau V.8**. Alors, la valeur CP du bleu augmente relativement de 13 à 18 % en augmentant respectivement la température de 100 à 500 °C, ce qui indique une amélioration relative des émissions de Ce^{3+} , alors que les émissions de Mn^{2+} restent très faibles. En outre, la valeur CP doit être faible pour une excellente émission de lumière blanche ; c'est exactement le cas de l'échantillon calciné à 600 °C, qui montre une baisse de CP à 3 %. Cependant, en augmentant la température de calcination à 700 °C, la valeur CP augmente à nouveau à 18 % mais cette fois pour la région vert-jaunâtre. Aussi, les valeurs de CP comprises entre 13 et 18 % révèlent l'aspect blanchâtre de la lumière [14].

Par ailleurs, en faisant varier la température de calcination à 900 °C, la valeur CP augmente jusqu'à 55 %. Ce résultat suggère que CP atteint 40 % pour 800 °C puis s'oriente vers le monochromatique pour 900 °C. En outre, la couleur d'émission cyan du composé LPCMZ calciné à 1000 °C a une valeur CP de 42 %. Le changement de l'orange au cyan s'explique par la ségrégation de l'ion Mn^{2+} (responsable de la couleur orange) à 1000 °C ; ainsi que l'amélioration du signal Ce^{3+} à 1000 °C, ce qui explique la valeur CP élevée de 42 % par rapport à l'échantillon calciné à 600 °C. Les résultats montrent qu'il est possible d'ajuster

la couleur d'émission en changeant la température de calcination ou en ajustant les rapports d'intensité des émissions $\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ [14].

Tableau V.8 - Coordonnées chromatiques (x, y), température de couleur corrélée (CCT, K), couleur dominante et CP (%) des luminophores LPCMZ calcinés à différentes températures.

Point	Température (°C)	Coordonnées CIE (x, y)	CCT (K)	Couleur dominante	CP (%)
-	100	(0.307, 0.295)	7276	Bleue	13
A	500	(0.295, 0.283)	8661	Bleue	18
B	600	(0.324, 0.330)	5910	Cyan	3
C	700	(0.352, 0.373)	4830	Vert-jaunâtre	18
D	800	(0.385, 0.414)	4119	Jaune	40
E	900	(0.409, 0.440)	3763	Orange	55
F	1000	(0.232, 0.247)	28157	Cyan	42

V.5. Conclusion

Nous avons présenté dans ce **Chapitre** les propriétés structurales, morphologiques, vibrationnelles, magnétiques et luminescentes des séries $\text{LPOCM}:x\text{Zr}^{4+}$ ($x = 0 - 30\%$) et LPCMZ (500 - 1000 °C), pour étudier, respectivement, l'effet de la compensation de charge et du traitement thermique. Dans une première partie, nous avons exposé brièvement la méthode d'élaboration des deux séries. Ensuite, différentes études et investigations nous ont prouvé les conclusions suivantes :

Pour la 1^{ère} stratégie relative à la compensation de charge dans $\text{LPOCM}:x\text{Zr}^{4+}$:

- les résultats DRX ont montré que les composés présentent un système cristallin monoclinique ($\text{P}2_1/\text{n}$) et ont indiqué l'apparition d'une faible 2^{ème} phase qui a été attribuée aux hautes teneurs de Zr^{4+} ; au-delà de 15 % ;
- Les images MEB ont montré une morphologie sous forme de nano-tiges. Ces derniers ont été bien rétrécis en dopant avec les ions Zr^{4+} ;
- Les résultats Raman ont montré la présence des vibrations PO_4^{3-} et les bandes associées sont décalées et élargies en augmentant la concentration en Zr^{4+} ;
- Les mesures EPR ont montré les six raies typiques de l'interaction hyperfine de l'ion Mn^{2+} qui remplace l'ion La^{3+} dans la matrice LPOC. Il a été observé qu'en augmentant la

concentration en Zr^{4+} , les ions Mn^{2+} groupés sont dispersés et le champ cristallin de LPO est légèrement déformer ;

- Les résultats PL ont montré que le dopage par Zr^{4+} améliore le transfert d'énergie et l'intensité PL de Mn^{2+} et que la bande due à la transition ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S})$ était progressivement déplacée de la région verte vers la région rouge. Il a été constaté que LPOCM: 15 % Zr, présente à la fois deux pics (vert et rouge) ;

- Le diagramme CIE a montré que la luminescence des composés pouvait passer du bleu à l'orange/rouge-blanchâtre en ajustant les concentrations de Zr^{4+} dans LPOCM: $x\text{Zr}$.

Pour la 2^{ème} stratégie relative au traitement thermique de LPCMZ :

- Les résultats DRX ont montré que la transition de phase (hexagonale \rightarrow monoclinique) est entre 600 et 700 °C ;

- Les images MEB ont montré un changement morphologique de la forme agglomérée et irrégulière (à 500 °C) à la morphologie sous forme de groupement de nano-tiges, avec des diamètres et des longueurs de 27 ± 2 nm et 100 - 200 nm, respectivement ;

- Les spectres Raman ont montré les bandes associées aux vibrations PO_4^{3-} qui dépendent fortement aux paramètres structuraux. Ces bandes se déplacent vers des énergies plus basses et rétrécissent suite à la transition de phase (hexagonale \rightarrow monoclinique) et à l'amélioration de la cristallinité ;

- Les spectres RPE sont associés aux ions Mn^{2+} agglomérés/agrégés, qui se dispersent dans le réseau régulier de la phase monoclinique LaPO_4 à des températures très élevées (supérieures à 900 °C) ;

- Lors d'une excitation UV à 285 nm, les ions Ce^{3+} émettent dans le proche UV et les ions Mn^{2+} donnent des émissions vert/rouge (546, 630 nm). Les émissions de Mn^{2+} ont été améliorées grâce au traitement thermique et au transfert d'énergie ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) ;

- La tonalité de couleur passe du bleu à l'orange, et sa pureté augmente jusqu'à 55 % en raison de l'amélioration de la luminescence Mn^{2+} lors de la transformation de phase.

Références Bibliographiques

- [1] R.S. Yadav, Monika, E. Rai, L.P. Purohit, S.B. Rai, *J. Lumin.* **217** (2020) 116810.
- [2] M. Kitaura, Y. Nakajima, M. Kaneyoshi, H. Nakagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) 6691.
- [3] T.L. Francis, P.P. Rao, M. Thomas, S.K. Mahesh, V.R. Reshmi, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **25** (2014) 2387.
- [4] M. Jiao, Y. Jia, W. Lü, W. Lv, Q. Zhao, B. Shao, H. You, *Dalt. Trans.* **43** (2014) 3202.
- [5] M. Kitaura, Y. Inada, K. Fukui, *J. Light Vis. Environ.* **32** (2008) 103.
- [6] R. Cao, H. Xiao, F. Zhang, X. Cheng, L. Su, F. Xiao, Z. Luo, T. Chen, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **30** (2019) 2327.
- [7] X. Zhao, Y. Ding, Z. Li, T. Yu, Z. Zou, *J. Alloys Compd.* **553** (2013) 221.
- [8] B. Chen, L. Chen, H. Lin, G. Chen, Z. Zheng, H. Lin, H. Guo, Z. Chen, L. Huang, W. Zhou, *Adv. Mater. Res.* **393** (2012) 503.
- [9] Z. Wang, Q. Zhu, X. Wang, X. Li, X. Sun, B.N. Kim, J.G. Li, *Inorg. Chem.* **58** (2019) 890.
- [10] M.T. Colomer, L. Zur, M. Ferrari, A.L. Ortiz, *Ceram. Int.* **44** (2018) 11993.
- [11] Z. Wang, Q. Zhu, X. Wang, X. Li, X. Sun, B. Kim, J. Li, *Inorg. Chem.* **58** (2018) 890.
- [12] O. AitMellal, L. Oufni, M.Y. Messous, F. Neatu, M. Florea, S. Neatu, A.M. Rostas, M. Secu, *J. Electron. Mater.* **50** (2021) 2137.
- [13] O. AitMellal, L. Oufni, M.Y. Messous, A.M. Rostas, A.C. Galca, V. Toma, E. Matei, M. Secu, Effect of Zr⁴⁺ addition on photoluminescence properties of LaPO₄:Ce³⁺/Mn²⁺ phosphors: charge compensation and tunable emission studies, Manuscript Submitted for Publication, 2022.
- [14] O. AitMellal, L. Oufni, M.Y. Messous, E. Matei, A.M. Rostas, A.C. Galca, M. Secu, *Opt. Mater.* **129** (2022) 112567.
- [15] D.F. Mullica, W.O. Milligan, D.A. Grossie, G.W. Beall, L.A. Boatner, *Inorganica Chim. Acta.* **95** (1984) 231.
- [16] M.P. Crosnier-Lopez, M. Barre, F. Le Berre, J.L. Fourquet, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 2714.

- [17] S. Hillier, *Clay Miner.* **35** (2000) 291.
- [18] R.J.D. Tilley, *Understanding Solids : the science of materials*, John Wiley & Sons, 2004.
- [19] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **32** (1976) 751.
- [20] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley, Reading MA, 1978.
- [21] O. AitMellal, L. Oufni, M.Y. Messous, M.M. Trandafir, I.M. Chirica, M. Florea, Neațu, A.M. Rostas, M. Secu, F. Neațu, *J. Solid State Chem.* **301** (2021) 122310.
- [22] D.T.M. Huong, L.T. Trang, L. Van Vu, N.N. Long, *J. Alloys Compd.* **602** (2014) 306.
- [23] G.M. Begun, C.E. Bamberger, *J. Raman Spectrosc.* **13** (1982) 284–289.
- [24] X.B. Li, Z.Z. Chen, E.W. Shi, *Phys. B Condens. Matter.* **405** (2010) 2423.
- [25] Z. Zhao, J. Zuo, Z. Ding, *J. Rare Earths.* **28** (2010) 254.
- [26] A. Tatsi, E. Stavrou, Y.C. Boulmetis, A.G. Kontos, Y.S. Raptis, C. Raptis, *J. Phys. Condens. Matter.* **20** (2008) 425216.
- [27] T.H. Yeom, Y.H. Lee, T.S. Hahn, M.H. Oh, S.H. Choh, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 1004.
- [28] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **178** (2006) 42.
- [29] Y. Ding, L.B. Liang, M. Li, D.F. He, L. Xu, P. Wang, X.F. Yu, *Nanoscale Res. Lett.* **6** (2011) 2.
- [30] G. Blasse, *Phys. Lett. A.* **28** (1968) 444.
- [31] G. Zatoryb, M.M. Klak, *J. Phys. Condens. Matter.* **32** (2020) 11.
- [32] C.S. McCamy, *Color Res. Appl.* **17** (1992) 142.
- [33] R. Vijayakumar, H. Guo, X. Huang, *Dye. Pigment.* **156** (2018) 8.
- [34] K.M. Sandeep, S. Bhat, S.M. Dharmaparakash, Structural, *J. Phys. Chem. Solids.* **104** (2017) 36.
- [35] H. Shanshan, T. Wanjun, *Mater. Chem. Phys.* **143** (2013) 228.
- [36] H. Yun, S. Park, *Opt. Mater.* **86** (2018) 600.
- [37] P. Ghosh, A. Patra, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** (2008) 3458.
- [38] C.R. Patra, G. Alexandra, S. Patra, D.S. Jacob, A. Gedanken, A. Landau, Y. Gofer, *New J. Chem.* **29** (2005) 733.

- [39] M. Kizilyalli, *J. Less-Common Met.* **127** (1987) 147.
- [40] H. Yang, X. Zhang, W. Ao, G. Qiu, *Mater. Res. Bull.* **39** (2004) 833.
- [41] L. MacAlik, P.E. Tomaszewski, A. Matraszek, I. Szczygieł, P. Solarz, P. Godlewska, M. Sobczyk, J. Hanuza, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 7458.
- [42] V. Sivakumar, A. Lakshmanan, *J. Lumin.* **145** (2014) 420.
- [43] J.A. Purton, N.L. Allan, *J. Cryst. Growth.* **294** (2006) 130.
- [44] T. Kushida, *J. Phys. Soc. Japan.* **34** (1973) 1318.
- [45] B. Kahouadji, L. Guerbous, D.J. Jovanović, M.D. Dramićanin, M. Samah, L. Lamiri, L. Benchallal, M.M. Cincović, *Opt. Mater.* **91** (2019) 35.
- [46] A. Kanti Kole, C. Sekhar Tiwary, P. Kumbhakar, *J. Lumin.* **155** (2014) 359.
- [47] L.T.T. Vien, N. Tu, D.X. Viet, D.D. Anh, D.H. Nguyen, P.T. Huy, *J. Lumin.* **227** (2020) 117522.
- [48] M. Müller, T. Jüstel, *J. Lumin.* **155** (2014) 398.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était de développer des luminophores à base d'orthophosphates de Lanthane LaPO_4 , aptes à émettre différentes longueurs d'ondes par le biais de la conversion photonique. Ces matrices pourraient alors se positionner sur des applications dans le domaine de l'énergie, notamment, l'amélioration du rendement de la cellule solaire par les mécanismes down-conversion, up-conversion et transfert d'énergie.

Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés physiques de la substitution des couples terres rares et/ou métaux de transitions dans le composé LaPO_4 , donnant lieu aux différentes études. Pour des raisons de niveaux énergétiques adéquates, nous avons retenu les éléments Ce^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Yb^{3+} et Er^{3+} comme ions activateurs pour notre matrice.

La 1^{ère} étude a permis de mettre en évidence une comparaison entre le co-dopage avec les terres rares (Tb^{3+} et Nd^{3+}) et les métaux de transition (Cr^{3+} et Mn^{2+}) dans $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, en termes de la structure, la morphologie et la luminescence DC. Les émissions UC par le couple d'ions $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ a été également décrites en incorporant ce couple dans le composé LaPO_4 .

La 2^{ème} étude a permis de déterminer la concentration optimale des ions Mn^{2+} et Nd^{3+} incorporés, respectivement, dans les séries $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/x\text{Mn}^{2+}$ ($x = 0, 3, 10 \%$) et $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/x\text{Nd}^{3+}$ ($x = 0, 2, 4 \%$). L'influence de changement de concentration sur les caractéristiques structurales, vibrationnelles et optiques a été présentée. Les mécanismes de DC et la variation de l'intensité PL relative aux émissions vertes (~550 nm) et proche-IR (1059 nm) ont été expliqués en fonction du taux de dopage en Mn^{2+} et Nd^{3+} , respectivement.

La faible luminescence de Mn^{2+} comme co-dopant nous a poussé à conduire la 3^{ème} étude orientée vers l'amélioration de cette émission dans les matrices. Dans cette voie, deux stratégies ont été respectivement utilisées : la compensation de charge et le traitement thermique à travers l'élaboration des matrices $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/x\text{Zr}^{4+}$ ($0 \leq x \leq 30 \%$) et $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}/\text{Zr}^{4+}$ ($500 \leq T \leq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) respectivement. L'influence du compensateur de charge Zirconium (IV) ainsi que de la variation de température de calcination sur les propriétés structurales, morphologiques, vibrationnelles et photométriques a été exploré dans ces matériaux.

- Le microscope MEB a montré une morphologie sous forme de nano-tiges de LaPO_4 ;
- La spectroscopie EDS a affirmé la présence des éléments principaux de LaPO_4 et celle des éléments dopants quand il y en a ;
- L'analyse DRX a montré que tous les échantillons bruts est composée de cristaux de structure basse température de type rhabdophane $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

- La caractérisation FTIR-ATR confirme la présence des liaisons PO_4 dans les échantillons élaborés ;
- L'étude du comportement thermique (ATD/ATG) a permis de caractériser la transition de la forme rhabdophane ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) en monazite (LaPO_4) qui a lieu vers $650\text{ }^\circ\text{C}$;
- Une deuxième analyse DRX des produits calcinés à $800\text{ }^\circ\text{C}$ ou à $900\text{ }^\circ\text{C}$ a révélé la cristallisation des échantillons dans le système monoclinique de structure monazite ;
- L'UV-Vis-NIR montre une forte absorption dans l'UV liée aux ions Ce^{3+} . Les pics caractéristiques des ions dopants ont été également observés ;
- La spectroscopie de photoluminescence (PL) a montré les différentes émissions/couleurs dues aux ions terres rares et métaux de transitions ;
- Les diagrammes de transfert d'énergie, DC et UC ont été décrits à l'aide des spectres d'excitation et d'émission.

