

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة -

Faculté des Sciences

Département de Physique

Année 2022

THESE

*Présentée en vue de l'obtention du diplôme
de*

DOCTORAT EN SCIENCES

**Etudes des propriétés structurales et optiques des solutions solides
nanométriques des matériaux inorganique $YP_{1-x}V_xO_4$ ($1 \geq x \geq 0$) dopés
aux ions des terres rares trivalents Tb^{3+}**

Option : Matière et rayonnement

Par

Ahlame MRAOUFEL

Président :

GHELDANE Farid

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

Directeur de thèse:

DIAF Madjid

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

Co- Directeur de thèse:

GUERBOUS Lakhdar

Directeur de Recherche

CRNA Alger

Examineurs :

GHARS Mokhtar

Professeur

Université Badji Mokhtar Annaba

BOUDINE Boubakeur

Professeur

Université Mentouri Constantine

BOUBEKRI Hani

MCA

ENSET Azzaba-Skikda

Dédicaces

Je dédie ce travail en signe de reconnaissance :

A la mémoire de mon père Qui a été toujours dans mon esprit
et dans mon cœur, je te dédie aujourd'hui
ma réussite. Que ALLAH, le miséricordieux,
t'accueille dans son éternel paradis.

A ma mère

Ton soutien sans limite ainsi que l'attention particulière que
tu me portes me renforcent énormément, sans cela, je ne
serais jamais arrivée là où je suis, tu es une maman
formidable et exceptionnelle.

A mon mari Abdelhak

Merci pour ton soutien et tes intarissables encouragements
afin que ce travail de thèse puisse être accompli.

Au plus cher que j'ai Idris Et Insaf.

Mes frères et mes sœurs

Redha, Hayet, Nassima, Houria et Mahdia
Aucune phrase ne saurait exprimer
toute l'affection et l'amour que j'ai
pour vous.

A ma belle mère et mes belles sœurs les CHERIET

Salima, Chahra, Radia, Sabrina, Asma et Imene

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

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

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du département laser de la Division des Techniques Nucléaires du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) en collaboration avec l'université d'Annaba.

Je tiens à exprimer en tout premier lieu mes sincères remerciements à mon encadreur, Monsieur DIAF Madjid Professeur à l'université d'Annaba, pour sa disponibilité et le temps qui m'a accordé, et sa patience pendant la réalisation de ce travail, merci bien professeur.

Je remercie vivement Monsieur GHELDANE Farid Professeur à l'université d'Annaba d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse

Je tiens à remercier particulièrement mon co-directeur de cette thèse, Monsieur Guerbous Lakhdar, Directeur de recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche, de m'avoir fait confiance tout au long de cette étude. Vous m'avez appris à adopter une attitude optimiste en tout temps et, sans cela, je m'en suis rendue compte, on ne peut faire avancer la recherche. Grâce à vous, j'ai pu tirer profit de ces années de doctorat pour approfondir mes connaissances scientifiques.

Je suis honoré par la présence de Monsieur GHERS Mokhtar, Professeur à l'université d'Annaba, qui a accepté de participer au jury de cette thèse.

J'adresse également ma reconnaissance à Monsieur Boudine Boubakeur, Professeur à l'université de Constantine, d'avoir accepté de faire party à ce jury.

Je remercie Messieurs BOUBEKRI Hani, Maître de conférence A, à l'Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique de Skikda, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire Laser, département des techniques nucléaires (CRNA) pour leur patience et soutien. Je suis vivement reconnaissante à MANDOUD Asmaa, SERAICHE Mourad, TIBACHE Mohamed et surtout BOUKREKA Alloua, maitre de recherche au CRNA pour les nombreux services qu'il m'a rendus.

Je voudrais enfin remercier toutes les personnes que j'ai été amené à rencontrer des années passées pour leur sympathie et leur générosité. Ils ont tous contribué à leur façon au bon déroulement de ce travail de thèse. Toute ma sympathie va à :

LASLOUNI Warda et OSMANI Nadjat. Que tous ceux que j'aurais pu oublier de citer trouvent ici l'expression de mon amitié sincère.

ملخص

العمل المقدم في هذه الأطروحة مخصص لدراسة الخصائص البنيوية والضوئية لمساحيق Orthovanadatephosphate من الصيغة $Y_{1-x}V_xO_4$ ($1-x=0$) مطعم ايونات Tb^{3+} ، تم تصنيع هذه العينات على شكل مساحيق نانومترية باستخدام عملية gel-sol ، وتمت دراسة العينات بواسطة XRD و FTIR ، ATR ، SEM والتحليل الطيفي الضوئي في درجة حرارة الغرفة. تؤكد التحليلات البنيوية أن المساحيق المحضرة بحجم نانومتر ، تتبلور في هيكل رباعي الزوايا. تقدم أطياف الانبعاث تحت الإثارة فوق البنفسجية للمساحيق النانومترية انبعاثاً شديداً في اللون الأخضر والذي يتوافق مع الانتقال المميز $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ المتمركز في 545nm من أيون Tb^{3+} بالإضافة إلى انبعاث أزرق من المجموعة الأنيونية $(VO_4)^{3-}$. تم إبراز دور نطاق نقل الشحنة بين التكافؤ (IVCT) في عملية إخماد انبعاث Tb^{3+} في $Y_{1-x}V_xO_4$

. تم قياس منحنيات زوال الضوء شدة اللونين الأخضر والأزرق و بحساب قمتا العمر ل 5D_4 و المجموعة الأنيونية $(VO_4)^{3-}$ لجميع المساحيق المصنعة عند العديد من قيم الأس الهيدروجيني (pH) و عند درجات حرارة مختلفة.

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse est consacré à l'étude des propriétés structurales et spectroscopiques des poudres de Orthovanadatephosphate d'yttrium de formule $Y_{1-x}V_xO_4$ dopées par les ions de Tb^{3+} ($x=0-1$). Ces échantillons ont été synthétisés sous forme de poudres nanométriques grâce au procédé sol-gel, Les échantillons de nanopoudres ont été caractérisés par XRD, FTIR, ATR, MEB et spectroscopie de photoluminescence stable et résolue dans le temps à température ambiante. Les analyses structurales confirment que les poudres préparées sont de taille nanométrique, cristallisent dans une structure tétragonale Les spectres d'émission sous excitations UV des nanopoudres présente une intense émission dans le vert qui correspond à la transition caractéristique $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ centrée au voisinage de 545nm de l'ion Tb^{3+} de plus une émission de bleu du groupe anionique $(VO_4)^{3-}$ ont été observées. le rôle de la bande de transfert de charge inter-valence(IVCT) dans le processus d'extinction de l'émission de Tb^{3+} dans $Y_{1-x}V_xO_4$ est mis en évidence. La taille des cristallites, la morphologie et Les courbes de déclin de l'émission verte et bleu ont été mesurées et le temps de vie a été calculé et étudié pour toutes les poudres synthétisées à plusieurs valeurs de pH et calcinées a différentes températures.

Mots-clés : $Y_{1-x}V_xO_4$: 1 at. % Tb^{3+} , Sol gel, nanopoudres, Photoluminescence

Abstract

The work presented in this thesis is devoted to the study of structural properties and spectroscopic of Yttrium Orthovanadatephosphate powders of formula $YP_{1-x}V_xO_4$ doped Tb^{3+} ($x = 0-1$), These samples were synthesized in the form of nanometric powders using the sol-gel process, The nanopowders samples were characterized by XRD, FTIR, ATR, SEM and stable and time-resolved photoluminescence spectroscopy at room temperature. The structural analyzes confirm that the powders prepared are nanometric in size, crystallize in a tetragonal structure. The emission spectra under UV excitations of the nanopowders present an intense emission in the green which corresponds to the characteristic transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ centered in the vicinity of 545nm of the Tb^{3+} ion, in addition an emission of blue from the anionic group $(VO_4)^{3-}$ were observed. The role of the inter-valence charge transfer band (IVCT) in the process of quenching the emission of Tb^{3+} in $YP_{1-x}V_xO_4$ is highlighted. The crystallite size, morphology and green and blue emission decline curves were measured and the lifetime was calculated and studied for all powders synthesized at several pH values and calcined at different temperatures.

Keywords: $YP_{1-x}V_xO_4$: 1 at. % Tb^{3+} , Sol gel , Nanophosphors, Photoluminescence

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
 Chapitre I : Etat de l'art	
INTRODUCTION.....	7
I-1 Orthovanadatephosphate d'Yttrium.....	7
I-1.1 Les travaux antérieurs.....	8
I-2 Caractéristiques de matrice Orthovanadate d'Yttrium YVO ₄	10
I-2.1 Présentation structurale.....	11
I-2.2 Les propriétés de luminescence des cristaux YVO ₄	13
I-3 Caractéristiques de matrice Orthophosphate d'Yttrium YPO ₄	14
I-3.1. Propriétés structurales	15
I-4 Luminescence des ions terre rares	15
I-4.1 Présentation des terres rares.....	16
I-4.2 Des propriétés singulières des terres rares.....	17
I-4.2.1 Configuration électronique.....	17
I-4.2.2 Propriétés optiques des ions de terres rares	18
I-4.3 Hamiltonien de l'ion libre de Lanthanide et notation spectroscopique	21
I-4.3.1 Action du champ cristallin.....	22
I-4.3.2 Règles de sélection des transitions optiques	24
I-4.3.3 Durée de vie d'un niveau	25
I-4.4 Terbium.....	25
I-4.4.1 Niveaux d'énergie électronique de l'ion Tb ³⁺	26
I-5 Nature des transitions électroniques des ions lanthanides mises en jeu dans le processus de luminescence.....	29
I-5.1 Les Transitions 4f→4f.....	29
I-5.2 les Transitions 4f→5d.....	29
I-5.3 Transitions De Transfert De Charge.....	30
I-6 Interaction rayonnement-matière.....	31
I-6.1 L'absorption.....	31
I-6.2 Emission spontanée.....	32
I-6.3 Désexcitation.....	32
1-6.3.1 Désexcitation radiative.	33
1-6.3.2 Désexcitation assistée par phonons.....	34
1-6.3.3 Désexcitations non radiatives.	34
1-6.3.4 La relaxation multi-phonon.....	34
I-7 Le transfert d'énergie	34
a) Transfert d'énergie résonant	35
b) Transferts d'énergie non radiatifs résonants et transferts d'énergie non radiatifs assistés par phonons	35
Références	36
 Chapitre II : Elaboration et techniques de caractérisation	
INTRODUCTION	40
II-1. Différentes méthodes de synthèse des phosphovanadates décrites dans la littérature...	40
II-1.1. Procédé classique : réaction à l'état solide.....	40
II-1.2. Procédés par chimie douce.....	42

II-1.2.1 Synthèse par Co-précipitation	43
II-1.2.2 La méthode hydrothermale.....	44
II-1.3 La méthode sol gel	45
II-1.3.1 Principe de la méthode.....	45
II-1.3.2 Mécanismes réactionnels.....	46
II-1.3.3. Les paramètres physico-chimiques et leurs influences sur la structure.....	47
II-1.3.4 Le choix de l'agent complexant.....	48
II-1.3.5 Avantages du procédé sol-gel.....	49
II-2 Protocole de synthèse des matrices grenats sous formes de poudres.....	50
II-2.1 Précurseurs et matériels utilisés pour la synthèse	50
II-2.2 Préparation des solutions.....	51
II-3 Techniques expérimentales de caractérisation.....	54
II-3.1 Diffraction des rayons X (DRX)	54
II-3.1-1 Principe.....	54
II-3.1-2 Dispositif expérimental.....	55
II-3.1-3 L'identification structurale.....	57
II-3.1.4. Détermination de la taille des cristallites.....	58
II-3.1.4-a Méthode de Debye-Scherrer	60
II-3.1.4-b Méthode de Williamson-Hall.....	61
II-3.2 Spectroscopie vibrationnelle	62
II-3.2.1 Principe.....	62
II-3.2-2 Rappels théoriques.....	62
II-3.3 Spectroscopie de l'infrarouge (FT-IR)	66
II-3.3.1 Principe.....	67
II-3.3.2 Dispositif expérimental.....	67
II-3.3.3 Technique de préparation des pastilles.....	67
II-3.4 La méthode de spectroscopie d'absorption infrarouge ATR (Attenuated Total reflexion).....	68
II-3.4.1 Principe de fonctionnement des accessoires ATR.....	68
II-3.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	69
II-3.5.1. Principe.....	69
II-3.5.2 Dispositif expérimental.....	70
II-3.6 Spectroscopie de luminescence	71
II-3.6.1 le principe.....	71
II-3.6.2 Dispositif expérimental.....	71
Références	75

Chapitre III : L'effet de concentration du vanadium sur les propriétés structurales et optiques des phosphovanadates $Y\text{P}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$: 1 at % Tb^{3+}

INTRODUCTION	78
III-1 Etude Structurale	79
II-1.1 Diffraction des Rrayons X de de $Y(\text{P}_{1-x}\text{-V}_x)\text{O}_4$: 1% Tb^{3+}	79
III-1.1-1 Taille de cristallites de $Y(\text{P}_{1-x}\text{ V}_x)\text{O}_4$: 1 % Tb^{3+}	82
III-2 Etude Morphologique.....	85
III-3 Etude Vibrationnelle par FTIR.....	87
III-4 Spectroscopie de photoluminescence stationnaire.....	91
III-4.1 Spectre excitation des poudres $Y(\text{P}_{1-x}\text{-V}_x)\text{O}_4$ dopées 1% Tb^{3+} (x=0 et 1).....	91
III-4.1-a Pour l'échantillon YPO_4 :1% Tb^{3+} (0% V)	91

III-4.1-b Pour l'échantillon $YVO_4:1\%Tb^{3+}$ (100% V)	92
III-4.1-c Spectre excitation des poudres $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopés 1% Tb^{3+} pour (x=0,1-0,9)..	94
III-4.2 Spectre d'émission des poudres $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopées 1% Tb^{3+} (x=0 et 1).....	99
III-4.2-a Le spectre d'émission YPO_4 et dopés 1% Tb^{3+}	99
III-4.2-b Le spectre d'émission YVO_4 dopé 1% Tb^{3+}	100
III-4.2-c Spectre d'émission de $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopées 1% Tb^{3+} (x=0,1 - 0,9)... ..	100
III-5 Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps	102
III.5.1 Déclins de luminescence et durées de vie	104
Références.....	107

Chapitre IV : Etude des propriétés structurale et luminescente des poudres de $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$: 1 at % Tb^{3+} : Effet de pH de la solution et température de recuit

INTRODUCTION.....	110
IV-1 Etude des propriétés structurale de $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopé Tb^{3+}	110
IV-1.1 Diffraction des Rayons X des poudres : $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$: 1% Tb^{3+}	110
IV-1.1-a Influence de PH de solution sur la structure des poudres.....	112
IV-1.1-b Effet de la température de calcination sur la structure des poudres.....	116
IV-2 Etude vibrationnelle des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopées 1% Tb^{3+}	123
IV.2-1 Analyse FTIR des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$: 1% Tb (pH= 3, 7 et 11).....	123
IV-3 Etude microscopiques par MEB des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopées 1% Tb^{3+}	128
a) Température de recuit T=500°C.....	129
b) Température de recuit T=700°C.....	130
c) Température de recuit T=1050°C.....	131
IV.4 Spectroscopie de photoluminescence des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$: 1at. % Tb^{3+}	132
IV.4-1 Influence de pH et la température de calcination.....	132
a) Spectres d'excitation.....	132
b) Spectres d'émission.....	134
IV-4.2 Luminescence résolue en temps	139
IV-4.3 Déclins de luminescence et durées de vie	142
IV-4.-3.1 Déclin de fluorescence $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de l'ion Tb^{3+} dans les poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$	142
IV-4.3.2 Déclin de fluorescence de bande d'émission de $(VO_4)^{3-}$ dans les poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$	145
Références.....	148
CONCLUSION GENERALE.....	151

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
Figure I-1	Schéma de la structure cristalline tétragonal de YVO_4	12
Figure I-2	(a) Déconvolution du spectre d'émission et d'excitation (b) Illustration schématique des processus d'excitation et d'émission pour le tétraèdre VO_4 .	13
Figure I-3	(a) Structure cristalline de YPO_4 (tétragonale), (b) : Les représentations polyédriques de PO_4 (tétraèdre) et YO_8 (dodécaèdre).	15
Figure 1-4	Dépendance radiale de la densité de probabilité de présence des électrons externes de l'ion libre Eu^{3+} dans le modèle de Slater.	18
Figure I-5	Intensités normalisées d'émission en fonction de la longueur d'onde de différents complexes de Ln^{3+} .	19
Figure I-6	Diagramme de Dieke : Niveaux d'énergie des ions lanthanides Ln^{3+} dans LaF_3 .	20
Figure I-7	Eclatement des niveaux d'énergie de l'ion terbium dans une matrice Cristalline sous l'effet des différentes interactions.	23
Figure I-8	Spectre d'émission de ion Tb^{3+} dans $GdTaO_4$.	26
Figure I-9	Schéma représentatif a) règle de Hund des 8 électrons du niveau 4f b) Diagramme des niveaux électroniques 4f de l'ion Tb^{3+} .	27
Figure I-10	Niveaux d'énergie de Tb^{3+} selon le diagramme de Dieke.	28
Figure 1-11	Absorption d'un photon.	31
Figure 1-12	Émission spontanée d'un photon.	32
Figure 1-13	Modes de désexcitation : radiative, assistée par phonon et non-radiative.	33
Figure 1-14	(a) Principe du Transfert d'énergie résonant. (b) Principe du Transfert d'énergie non radiatif résonant et (c) de celle non radiatif résonnant assisté par émission de phonons.	35
Figure II-1	Matériaux obtenus par le procédé sol-gel en fonction des conditions d'élaboration.	46
Figure II-2	Les différents assemblages possibles des amas polymériques.	48
Figure II-3	Photographie des matériels utilisés dans la synthèse par voie sol-gel.	51
Figure II-4	Photographie des Xerogels : $YP_{1-x}V_xO_4$: 1% Tb^{3+} , pour différent pH	52
Figure II-5	Différentes étapes d'élaboration de poudres $Y(P_{1-x}V_x)O_4$:1 at% Tb^{3+} par le procédé sol gel.	53
Figure II-6	Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.	55
Figure II-7	Photographie du diffractomètre de type Philips X'Pert Pro utilisé pour l'enregistrement des diffractogrammes X de poudres luminophores du $Y(P_{1-x},V_x)O_4$ dopés Tb^{3+}	56

Figure II-8	(a) Pic de diffraction d'un plan cristallin (hkl) (b) Ecart sur la position du pic dû à une contrainte.	57
Figure II-9	Exemple d'un traitement du spectre DRX d'une poudre du $Y(P_{0.5}V_{0.5})$: 1at% Tb^{3+} par logiciel high score plus.	58
Figure II-10	Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction.	59
Figure II-11	Exemple de mesure de la taille moyenne des cristallites et de la microdistorsion par l'approche de Williamson–Hall d'une poudre $Y(P_{0.3-}V_{0.7})O_4$: 1at % Tb^{3+} recuite à 900 °C.	61
Figure II-12	Modes normaux des vibrations de l'ion $(XO_4)^{3-}$ isolé ($X=V/P$) dans une structure (Td).	64
Figure II-13	Photographie du spectromètre infrarouge type Nicolet 380 avec dispositif de mesure en transmission (CRNA/Alger).	67
Figure II-14	Presse hydraulique manuelle Specac de 15 à 25 tonnes.	68
Figure II-15	Schéma de principe de fonctionnement de la Réflexion Totale Atténuée (ATR).	69
Figure II-16	Ensemble des radiations émises lors de l'interaction électron-matière.	70
Figure II-17	Photo du Microscope à balayage électronique (MEB) utilisé.	70
Figure II-18	Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B du CRNA/Alger.	72
Figure II-19	Schéma optique du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B.	73
Figure II-20	Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL-Winlab.	74
Figure III-1	Diffractogrammes X des poudres $Y(P_{1-x}V_x)O_4$: 1at % Tb^{3+} ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$) avec un pH=7, calcinés à 900°C/4h.	79
Figure III-2	Agrandissement du pic (200) pour l'angle $2\theta = \sim 25^\circ$.	81
Figure III-3	Évolution des paramètres de maille en fonction de la concentration de vanadium dans la matrice $YP_{1-x}V_xO_4$ dopée 1% Tb^{3+}	81
Figure III-4	Volume de maille et les micro-contraintes en fonction de concentration du vanadium (x).	82
Figure III-5	Représentation schématique de la texture d'une particule.	83
Figure III-6	(a) : Graphe de Williamson-Hall des poudres $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ ($x=0 - 0.4$) (b) : Graphe de Williamson-Hall des poudres $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ ($x= 0.5-1$).	83
Figure III-7	Evolution de la taille des cristallites (DSch et DW-H) en fonction de concentration (x) de vanadium.	84
Figure III-8	Micrographies MEB des d'échantillons préparés pour différentes concentrations de vanadium correspond à 0%, 30%, 50%, 70% et 100%.	86
Figure III-9	Spectres infrarouges des poudres de $YP_{1-x}V_xO_4$: 1% Tb^{3+} avec un pH=7 calcinés à 900°C/4h.	88

Figure III-10	Variation de l'énergie de vibration des phonons pour les liaisons V-O , P-O et O-P-O avec l'augmentation de la concentration de $(VO_4)^{3-}$ dans $Y_{P_{1-x}V_x}O_4 : 1\% Tb^{3+}$.	90
Figure III-11	Spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 546$ nm) des poudres a) YPO_4 et dopé $1\% Tb^{3+}$ b) YVO_4 .	91
Figure III-12	Représentation schématique de la désexcitation non radiative dans le niveau 5D_4 de l'ion Tb^{3+} après excitation dans la bande de transfert de charge par inter-valence	93
Figure III-13	Spectre excitation ($\lambda_{em} = 546$) des solutions solides $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopé $1\% Tb^{3+}$ ($x=0,1-0,9$).	94
Figure III-14	Spectres d'excitation normalisées des solutions solides $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopées Tb^{3+} montrant le redshift.	95
Figure III-15	Variation de distance $d(Tb^{3+} - V^{5+})$ en fonction de concentration de vanadium (x).	97
Figure III-16	Les diagrammes de coordonnées de configuration des niveaux d'énergie Tb^{3+} , $(VO_4)^{3-}$ et positions des bandes IVCT, décrivant les transitions possibles et les processus de transfert par rapport à concentration en vanadium.	98
Figure III-17	Spectres d'émissions ($\lambda_{ex} = 260$ nm) des solutions solides YPO_4 et YVO_4 dopé $1\% Tb^{3+}$.	99
Figure III-18	Spectres d'émission ($\lambda_{ex} = 260$ nm) de luminescence enregistrés à température ambiante pour les solutions solides $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopé $1\% Tb^{3+}$ avec x compris entre (0.1-0.9)	100
Figure III-19	Processus d'excitation et d'émission de groupe VO_4 dans une symétrie tétraédrique (T_d).	101
Figure III-20	a) Intensité de la BTC b) l'intensité de l'émission verte ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) des poudres $Y(P_{1-x}V_x)O_4 : 1\% Tb^{3+}$ en fonction de x.	102
Figure III-21	Spectres d'émission résolus en temps à température ambiante (300K) des nanopoudres de YPO_4 , $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ et YVO_4 dopées $1\% Tb^{3+}$.	103
Figure III-22	Courbes de déclin de luminescence de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ dans matrice $Y(P_{1-x}V_x)O_4$.	104
Figure III-23	Durée de vie moyenne $\langle \tau \rangle$ de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ dans la matrice $Y(P_{1-x}V_x)O_4 : 1\%$ de Tb^{3+} en fonction concentration de vanadium (x).	105
Figure III-24	Les courbes de déclin de groupe $(VO_4)^{3-}$ dans matrice $Y(P_{1-x}V_x)O_4 : 1\% Tb^{3+}$	106
Figure III-25	Durée de vie moyenne $\langle \tau \rangle$ de la transition de groupe anionique $(VO_4)^{3-}$ dans la matrice $Y(P_{1-x}V_x)O_4 : 1\%$ de Tb^{3+} en fonction concentration de vanadium (x)	106
Figure IV-1	Diffractogrammes X de poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4 : 1\% Tb^{3+}$ calcinées à différentes températures et différentes valeurs de pH.	111
Figure IV-2	Intensité du Pic (200) pour les pH= 3, 5, 7, 9 et 11 et calcinées à une température de $500^\circ C$ et $1050^\circ C$.	112
Figure IV-3	Variation de tailles des cristallites en fonction de pH calcinées à $500^\circ C$ et $1050^\circ C$.	113

Figure IV-4	Graphes de Williamson-Hall des poudres $Y(P_{0.5} V_{0.5})O_4$ dopées Tb^{3+} synthétisées pour différentes pH= 3, 5, 7, 9 et 11 et calcinées à 1050°C.	114
Figure IV-5	Evolution de volume de maille et micro-contraintes de $Y(P_{0.5} V_{0.5})O_4 : 1\% Tb^{3+}$ en fonction de pH calciné à 1050°C.	115
Figure IV-6	L'intensité du pic (200) des spectres de DRX pour différentes températures de recuit.	116
Figure IV-7	(a) Graphes de Williamson-Hall (b) Taille des cristallites des poudres $Y(P_{0.5} V_{0.5})O_4 : 1\% Tb^{3+}$ par la méthode Scherrer et Williamson-Hall calcinées à différentes températures.	117
Figure IV-8	Variation de la taille des cristallites en fonction de température de recuit pour les pH = 3, 5, 7, 9 et 11.	118
Figure IV-9	Variation de volume de maille et les micro-contraintes en fonction de la température de recuit pour les pH = 3, 7, 9 et 11.	120
Figure IV-10	Représentation graphique de l'équation de Scott pour les poudres $Y(P_{0.5} V_{0.5})O_4 : 1\% Tb^{3+}$; pour des pH = 3, 5, 7, 9 et 11.	122
Figure IV-11	Spectres infrarouge des poudres de $Y(P_{0.5} V_{0.5})O_4$ dopées à 1% Tb^{3+} : a) pH=3, b) pH=7, c) pH=11, calcinées à 500, 700 et 1050°C pendant 4h.	126
Figure IV-12	Agrandissement de région-A : l'intensité des vibrations en fonction de taille des cristallites. a) effet de pH b) effet de température.	128
Figure IV-13	Images MEB des poudres $Y(P_{0.5} V_{0.5})O_4 : 1\% Tb^{3+}$ préparés par la méthode sol gel pour des pH = 3, 7 et 11 et calcinées à 500°C.	129
Figure IV-14	Images MEB des poudres $Y(P_{0.5} V_{0.5})O_4 : 1\% Tb^{3+}$ préparés par la méthode sol gel pour des pH = 3, 7 et 11 et calcinées à 700°C.	130
Figure IV-15	Images MEB des poudres $Y(P_{0.5} V_{0.5})O_4 : 1\% Tb^{3+}$ préparés par la méthode sol gel pour des pH = 3, 7 et 11 et calcinées à 1050°C.	131
Figure IV-16	Spectre d'excitation en fonction de la température de recuit pour Les pH de 3, 7 et 11.	133
Figure IV-17	Spectre d'excitation normalisée pour les poudres calcinées à différentes températures.	134
Figure IV-18	Spectre d'émission en fonction de la température de recuit pour Les pH de 3, 7 et 11.	135
Figure IV-19	Intensité des transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ et $(VO_4)^{3-}$ en fonction de la température de recuit pour les pH de 3, 7 et 11.	137
Figure IV-20	Variation de l'intensité lumineuse en fonction de la valeur du pH de la solution.	138
Figure IV-21	(a) : Spectres d'émission résolus en temps des poudres $Y(P_{0.5} V_{0.5})O_4$ dopées 1% Tb^{3+} synthétisées à des pH =3,7 et 11, calcinées à 500°C.	140

Figure IV-21	(b) : Spectres d'émission résolus en temps des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopées 1% Tb^{3+} synthétisées à des pH =3,7 et 11, calcinées à 1050°C.	141
Figure IV-22	Courbes de déclin de fluorescence ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ de l'ion Tb^{3+} dans la poudre $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ Calciné à 500, 700, 900 et 1050°C préparées dans un milieu acide pH=3 milieu neutre pH=7 et milieu basique pH=11.	142
Figure IV-23	Variation de la durée de vie de la fluorescence ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ en fonction de la température de recuit.	143
Figure IV-24	Désexcitations vibrationnelles des composés dopé Tb^{3+} .	144
Figure IV-25	Variation de la durée de vie de la fluorescence ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ en fonction de pH.	145
Figure IV-26	Courbes de déclin bande d'émission de $(VO_4)^{3-}$ dans la poudre $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopé 1at % Tb^{3+} calciné à 500, 700, 900 et 1050°C préparées dans un milieu acide pH=3 , milieu neutre pH=7 et milieu basique pH= 11.	146
Figure IV-27	Variation de la durée de vie de bande d'émission de $(VO_4)^{3-}$ en fonction de la température de recuit.	147
Figure IV-28	Variation de la durée de vie de bande d'émission de $(VO_4)^{3-}$ en fonction de pH.	147

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I-1	Propriétés optiques et cristallographiques des matrices YVO ₄ .	12
Tableau I-2	Paramètres optiques et cristallographiques des matrices YPO ₄ .	14
Tableau I-3	Structure électronique des ions terres rares trivalents.	17
Tableau I-4	Règles de sélection des transitions possibles pour l'ion Ln ³⁺ occupant un site non centrosymétrique.	24
Tableau II-1	Comparaison de poudres obtenues par différentes méthodes de synthèse.	41
Tableau II-2	Produits chimiques utilisés pour la synthèse des poudres Y(P _{1-x} V _x)O ₄ :1% Tb ³⁺ .	51
Tableau II-3	Table de caractères de groupe Td.	63
Tableau II-4	Bandes de vibration de l'anion (XO ₄) ³⁻ et leurs désignations (X=V/P).	65
Tableau II-5	Diagramme de corrélation des modes de vibrations internes des groupements tétraédrique (XO ₄) ³⁻ .	66
Tableau III-1	Données cristallographiques et paramètres de maille des poudres YPO ₄ :1%Tb ³⁺ et YVO ₄ 1%Tb ³⁺ .	80
Tableau III-2	Attribution de transitions électroniques observées dans le spectre d'excitation de la figure III-10 (a).	92
Tableau IV-1	Evolution des paramètres structuraux en fonction de pH.	115
Tableau IV-2	Evolution des paramètres structuraux en fonction de la température de recuit	119
Tableau IV-3	L'énergie d'activation en fonction de la température de calcination à la base de l'équation de Scott pour les pH= 3, 5,7, 9 et 11	122
Tableau IV-4	Positions des différentes bandes de vibration des nanoparticules Y(V _{0.5} P _{0.5})O ₄ :1%Tb ³⁺ synthétisées à PH 3,7 et 11 et calcinées à 500 , 700 et 1050°C	127

Liste D'abréviations et Symboles

TR : terres rares
TR³⁺ : terre rare trivalent
Tb³⁺ : ion de terbium trivalent
UC: conversion ascendante ou Up-conversion
DC : conversion descendante ou Down-conversion
UV : ultra-violet
NIR : proche infra-rouge
Vis : visible
Ln : Lanthanides
Ln³⁺ : Lanthanides trivalents.
TC : transfert de charge
TE : transfert d'énergie
IVCT : transfert de charge d'inter-valence
DRX : diffraction des rayons X
FT-IR : infra-rouge à transformer de Fourier
PL : photoluminescence
MEB : microscope électronique à balayage
TDE : transition dipolaire électrique
TDM : transition dipolaire magnétique
H : Hamiltonien
E : Energie
 Ψ, Φ Fonction d'onde
e : Charge de l'électron
h : Constante de Planck
 ϵ_0 : Permittivité du vide
m : Masse de l'électron
c : La vitesse de la lumière
 Δ_i : Opérateur Laplacien de l'électron numéro i
Z : Le nombre atomique de l'atome ou l'ion
 r_i : Distance entre le noyau et le ième électron
 r_{ij} : Distance entre les deux électrons i et j
 l_i : Moment cinétique orbital de l'électron i
 s_i : Spin de l'électron i
V(r_i) : Potentiel dans lequel se déplace l'électron i
L : Moment cinétique orbital total
S : Spin total
J : Moment cinétique total
R_{n,l} : Fonction d'onde radiale
 χ_i : Fonction de spin
 H_{libre} : Hamiltonien de l'ion libre
 H_{conf} : Hamiltonien du configuration
 $H_{répul}$: Hamiltonien de répulsion électronique

H_{so} : Hamiltonien de l'interaction spin-orbite

H_{cc} : Hamiltonien du champ cristallin

ζ : Constante du couplage spin orbite

C(αMLMS,J) : Coefficient de Clebsch - Gordan

^{2S+1}L_J : Terme spectroscopique

V_c(r_i,θ_i,φ_i) : Potentiel électrostatique

hkl : Indice de miller.

θ : L'angle de Bragg (rd),

n : nombre entier (loi de Bragg),

JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

D : Taille moyenne des cristallites des poudres.

β : Largeur à mi-hauteur du pic dans le diffractogramme X.

DSch : taille des cristallites estimées par la formule de Scherrer (en nm).

D W-H : taille des cristallites estimées par la formule de Williamson-Hall (en nm).

β_{éch} : Largeur intégrale corrigée.

β_{exp} : (observée) est la largeur intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction.

β_{ins} : (instrumentale) représente la contribution de l'instrument à la largeur observée (en radian rd).

ε : Micro-contraintes (%).

a, b et c : Paramètres de maille (Å).

V : Volume unitaire de la maille élémentaire (Å³).

E : L'énergie d'activation pour la croissance des nano-cristaux KJ/mol.

C : Constante.

R = 8,314 (J mol⁻¹ K⁻¹) : La constante de gaz parfait.

τ : Durée de vie.

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION

Pendant près d'un demi-siècle, les luminophores à base de terres rares (TR) ont été de loin les matériaux luminescents les plus importants avec application dans de nombreux domaines technologiques [1,2]. Depuis les ions lanthanides présentent des orbitales 4f partiellement remplies protégées de l'environnement chimique par les électrons externes 5s et 5p, leur unique transitions électroniques f-f, principalement dans leur état trivalent, entraîner des émissions pratiquement monochromatiques, ce qui a permis leur utilisation pour la génération de lumière dans plusieurs appareils [2] Par exemple, les composés TR sont toujours les meilleurs phosphores pour la génération des trois couleurs primaires (rouge, vert et bleu, RVB) dans l'éclairage (comme les lampes fluorescentes compactes lampes) et la visualisation (tubes à rayons cathodiques, émission de champ écrans et panneaux d'affichage plasma) [3-5]. En particulier, les luminophores tels que les phosphates, les vanadates, les borates et niobates, entre autres, sont assez importants dans le domaine des matériaux luminescents. C'est parce qu'ils présentent une très grande stabilité physico-chimique, notamment vis-à-vis hautes températures ou hautes énergies d'excitation, sans oublier leurs très hauts rendements de luminescence [5]. De telles propriétés font ces composés applicables en tant que phosphores ultraviolets sous vide (VUV, $\lambda_{exc} < 200$ nm), car ils peuvent présenter des excitabilités très élevées autour de 142 et 172 nm, qui sont les lignes principales fournies par le plasma xénon utilisé dans de tels dispositifs. Par conséquent, ces propriétés permettent leur application dans des lampes fluorescentes sans Hg, en utilisant des mélanges de gaz rares à la place du mercure, ou dans le développement de grands écrans plasma haute résolution [6]. D'autre part, les processus de luminescence dans de telles matrices peuvent être considérablement complexes. En effet, bien que les transitions optiques ne sont que faiblement affectés par environnement chimique occupé, les transitions non radiatives sont assez dépendantes des caractéristiques de la matrice, telles que la composition électronique, structure et la taille des particules [7].

En ce sens, les phosphores de phosphate et de vanadate dopés aux ions TR^{3+} ont été largement appliqué et étudié comme matériaux luminescent commercial, comme dans le cas de l'utilisation du vert classique et phosphores rouges $LaPO_4: Ce^{3+}, Tb^{3+}$ et $YVO_4: Eu^{3+}$ dans les rayons cathodiques tubes et lampes fluorescentes. Les vanadates TR sont tout à fait pertinents dans le domaine de l'éclairage, principalement en raison de leur efficacité de luminescence même à des températures de fonctionnement élevées (300 °C) [3,5] les luminophores de vanadate ont également été avec succès utilisé dans la fabrication de prismes

polariseurs efficaces à haute puissance [8] et matériaux laser actifs tels que $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$ [3,5,9] ainsi que des scintillateurs dans les détecteurs d'images médicales.[10].

Les vanadate d'yttrium (YVO_4) sont iso-structuraux aux phosphates d'yttrium (YPO_4), donc ils ont une structures cristallines monocliniques (monazite) ou tétragonaux (xenotime/zircon) [11] ce qui rend le développement de phosphores de phosphovanadate avec un certain nombre d'avantages propriétés luminescentes possibles. Par exemple, le remplacement partiel de $(\text{PO}_4)^{3-}$ avec le $(\text{VO}_4)^{3-}$ peut offrir une stabilité améliorée et caractéristiques de luminescence à haute température [12] en plus de permettre le contrôle de la couleur d'émission, en raison de l'intensité plus élevée des émissions de bleu de vanadate, et de la durée de vie de luminescence. Depuis les processus d'émission ne sont pas contrôlés par la nature de l'hôte réseau et l'activateur uniquement, la morphologie, la taille et surface, ainsi que les défauts des cristallites, l'agglomération et l'homogénéité jouent également un rôle important dans les mécanismes de désintégration des espèces excitées [1,5-7].

Plusieurs travaux ont montré que les propriétés optiques uniques des nanomatériaux luminescents sont dues au caractère nanométrique, par rapport aux matériaux en massif. Pour les matériaux nanométriques YVO_4 dopé aux ions terres rares, tels que Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} , les groupes $(\text{VO}_4)^{3-}$ jouent un rôle de sensibilisateur universel pour ces activateurs de lanthanides (Ln^{3+}) [13-14]. Suite à cela, la photoluminescence dans les gammes visible et proche infrarouge peut avoir lieu après relaxation non radiative aux états excités métastables de (Ln^{3+}).

D'autre part, les ions Ce^{3+} , Pr^{3+} et Tb^{3+} sont connus pour leurs haute efficacité de luminescence dans plusieurs matériaux hôtes. Cependant, cette luminescence peut être éteint par des phénomènes de transfert de charge appelée d'Inter-Valence Charge Transfer (IVCT) dans d'autres matériaux. Dans une tentative d'expliquer l'inactivité de Tb^{3+} en YVO_4 , Blasse et BriF [15] ont suggéré que le transfert d'énergie de YVO_4 à Tb^{3+} n'est pas efficace à travers la réaction d'échange de charge suivante : $\text{Tb}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{V}^{5+} \rightarrow \text{Tb}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{V}^{4+}$.

Le mécanisme de IVCT suscite un grand intérêt scientifique [16-22], particulièrement pour les ions Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , du fait que ces trois lanthanides ont une grande tendance à être Ln^{4+} , tandis que les ions V^{5+} ont tendance à être réduit en (V^{4+}). Par conséquent, les électrons excités sont transférés vers le l'état CT suivi de la relaxation non radiative à l'état fondamental de Ln^{3+} , entraînant l'extinction des émissions de Ln^{3+} [23]. Pour l'ion Tb^{3+} , aucune luminescence n'est observée à partir du niveau $^5\text{D}_4$ à la température ambiante et toutes

les émissions sont éteintes [15,24]. Récemment, il a été montré que l'efficacité de l'atténuation (quenching) est liée à la nature de le cristal hôte [25].

Ainsi, l'amélioration de la qualité des composés orthovanadatephosphate en tant que matériaux luminescents reste un sujet de recherche essentiel puisque l'optimisation des composants de la matrice et le rapport phosphore/vanadium est crucial pour l'applicabilité de ces solides dans divers dispositifs. Actuellement, de nombreuses études ont été focalisées sur le développement des méthodologies de la synthèse des phosphores de orthovanadatephosphate pour améliorer les propriétés structurales et optiques de ces matériaux, car de différentes études ont démontré que les propriétés optiques sont significativement affectées par la morphologie, la structure cristalline, la taille des particules et la pureté des matériaux luminescents. Ces caractéristiques modifient leurs performances et sont étroitement liées à leurs processus de synthèse. Différentes méthodes de synthèse ont été utilisées pour synthétiser les Orthovanadatephosphate de lanthanides à savoir la réaction à l'état solide, cette voie ne permet pas d'obtenir une morphologie souhaitée, des particules de taille nanométrique ou une composition homogène [26]. Tandis que les méthodes aqueuses telles que : sol gel [27-28], précipitation [29], hydrothermale [30] ouvrent la possibilité de modifier la taille des particules, la structure cristalline et la morphologie, dans ce cas les propriétés finales du matériau sont contrôlées en modifiant les conditions de la synthèse : pH de la solution, température de recuit, solvant, concentration du dopant.

Ce travail a pour but la préparation et la caractérisation de solutions solides de nanophosphores Orthovanadatephosphate d'yttrium de formule $Y_{1-x}V_xO_4$ dopées au Tb^{3+} , en utilisant la méthode sol gel.

L'objectif principal de cette étude est d'étudier et d'évaluer l'effet de différentes concentrations du groupe $(VO_4)^{3-}$ dans le réseau hôte YPO_4 sur la structure et propriétés spectroscopiques des nanopoudres obtenues. Après introduire progressivement des ions vanadium en tant que groupe $(VO_4)^{3-}$ dans YPO_4 à l'échelle nanométrique, et l'effet des conditions d'élaborations sur les caractéristiques des poudres luminophores élaborées par voie sol-gel. Dans le cadre de cette étude diverses techniques de caractérisation structurales et de photoluminescence ont été utilisées : XRD, FTIR, ATR, MEB et Spectroscopie de photoluminescence PL stationnaire et résolue dans le temps à température ambiante.

Le travail présenté dans le manuscrit de cette thèse est organisé en quatre chapitres tout à fait distincts et qui sont prescrits comme suit :

Le premier chapitre de ce manuscrit comporte en première partie une étude bibliographique qui reporte des généralités sur les matrices Orthovanadatephosphate d'Yttrium et les propriétés structurales, physiques et optiques des matrices Orthovanadate d'Yttrium et Orthophosphate d'Yttrium. Dans la deuxième partie nous présenterons les éléments de terre rares et nous nous intéresserons plus particulièrement à leur structure électronique, leurs niveaux d'énergie et des processus fondamentaux nécessaires à la compréhension des phénomènes étudiés. Une attention particulière a été donnée aux ions Tb^{3+} .

Le second chapitre est dédié aux méthodes d'élaboration rencontrées dans la littérature pour la préparation des matrices Orthovanadatephosphate. Nous présenterons la méthode de synthèse des poudres par voie sol-gel. Après un bref rappel de la chimie du procédé sol-gel, le protocole d'élaboration des solutions des poudres $YP_{1-x}V_xO_4$ dopées par les ions Tb^{3+} sera présenté. Ce chapitre s'intéresse également à la présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées, la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie d'absorption infrarouge (ATR), la technique de caractérisation microscopique par la microscopie électronique à balayage environnemental (MEB) et la spectroscopie de Photoluminescence (PL).

Dans le troisième chapitre, on présentera une étude structurale, microscopique, vibrationnel et luminescente des matrices Orthovanadatephosphate $YP_{1-x}V_xO_4$ dopées Tb^{3+} synthétisés par la méthode sol gel. L'intention de cette partie était d'étudier et d'évaluer l'effet de concentrations du groupe $(VO_4)^{3-}$ dans le réseau hôte YPO_4 sur la structure et les propriétés spectroscopiques des nanopoudres obtenues et la relation étroite avec les caractéristiques structurales du matériau.

Le Chapitre IV sera consacré à l'étude des poudres luminophores de $YP_{0.5}V_{0.5}O_4 : 1\%Tb^{3+}$. Les propriétés structurales et optiques de cette matrice seront étudiées en fonction de du traitement thermique (température de recuit) et pH des solutions solides

Cette thèse se terminera par une conclusion générale dans laquelle nous ferons la synthèse des résultats obtenus et nous proposerons des perspectives à ce travail.

Références bibliographiques

- [1] C. Feldmann, T. Jüstel, C. Ronda and P. Schmidt, «*Polyol-mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials*» *Adv. Funct. Mater.*, **2003**, 35, 511;
- [2] H. A. Höpfe, *Angew. "Recent Developments in the Field of Inorganic Phosphors" Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 3572.
- [3] G. Blasse and B. C. Grabmaier, «*A General Introduction to Luminescent Materials* » *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, **1994**;
- [4] Jean-Claude G. Bünzli and Gregory R «*Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and practice* » Elsevier, Amsterdam, **1989**, ch. 7.
- [5] W. M. Yen, S. Shinoya and H. Yamamoto , editors «*Phosphor Handbook* » , CRC Press, Boca Raton, 2nd edn, **2007**.
- [6] B. Moine and G. Bizarri, «*Rare-earth doped Phosphores* » *Mater.Sci. Eng., B*,2003,105, 2
- [7] C. Ronda «*Luminescence: From Theory to Applications* » Wiley, Weinheim, **2008**.
- [8] C. H. Huang, G. Zhang, M. Wei, L. X. Huang, X. J. Huang, and H. Y. Shen, «*Investigation of several parameters in the design of YVO₄ polarizing prism* » *Opt. Commun.* 224(1-3), 1–4 (**2003**).
- [9] X. Meng, L. Zhu, H. Zhang, C. Wang, Y. T. Chow, and M. Lu, «*Growth, morphology and laser properties of Nd:YVO₄ crystal* » *J. Cryst. Growth* 200, 199–203 (**1999**)
- [10] G. Panayiotakis, D. Cavouras, I. Kandarakis and C. Nomicos, «*A study of X-ray luminescence and spectral compatibility of europium-activated yttrium-vanadate (YVO₄:Eu) screens for medical imaging applications* » *Appl. Phys.A*, **1996**, 62, 483.
- [11] L. Niinistö and M. Leskelä, «*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*” ed. K. A. Gschneidner, Jr and L. Eyring, Elsevier, Amsterdam, **1987**, ch. 59.
- [12] H. D. Nguyen, S. Mho and I. H. Yeo, *J. Lumin.*, «*Preparation and characterization of nanosized (Y,Bi)VO₄:Eu³⁺ and Y(V,P)O₄:Eu³⁺ red phosphors* » *Journal of luminescence* Volume 129, Issue 12, December **2009**, Pages 1754-1758
- [13] Liusai Yang, Siyan Peng, Minglei Zhao, AND Leshu Yu «*New synthetic strategies for luminescent YVO₄:Ln³⁺ (Ln = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er) with mesoporous cell-like nanostructure* » Vol. 8, No. 12, 1 Dec **2018** , *Optical Materials Express* 3806
- [14] Fei He , Piaoping Yang , Na Niu , Wenxin Wang , Shili Gai , Dong Wang, Jun Lin «*Hydrothermal synthesis and luminescent properties of YVO₄:Ln³⁺ (Ln = Eu, Dy, and Sm) microspheres*» *Journal of Colloid and Interface* » *Science* 343 (**2010**) 71–78
- [15] G. Blasse, A. Bril, A. Philips, «*Investigation of Tb³⁺ activated phosphores* » *Philips Res.Rep* 22 (**1967**) 481e504.
- [16] P. Dorenbos, A.H. Krumpel, E. van der Kolk, P. Boutinaud, M. Bettinelli, E. Cavalli, «*Lanthanide level location in transition metal complex compounds* » *Opt. Mater.* 32 (**2010**) 1681.
- [17] P. Boutinaud, R. Mahiou, E. Cavalli, M. Bettinelli, «*Luminescence properties of Pr³⁺ in titanates and vanadates: Towards a criterion to predict ³P₀ emission quenching*» *Chem. Phys. Lett.* 418 (2006) 185.
- [18] P. Boutinaud, E. Cavalli, M. Bettinelli, «*Emission quenching induced by intervalence charge transfer in Pr³⁺- or Tb³⁺-doped YNbO₄ and CaNb₂O₆* » *J. Phys. Condens. Matter* 19 (**2007**) 386230.

- [19] P. Boutinaud, R. Mahiou, E. Cavalli, M. Bettinelli, « *Red luminescence induced by intervalence charge transfer in Pr³⁺-doped compounds* » J. Lumin. 122e123 (2007) 430.
- [20] A.H. Krumpel, E. van der Kolk, P. Dorenbos, P. Boutinaud, E. Cavalli, M. Bettinelli, « *Energy level diagram for lanthanide-doped lanthanum orthovanadate* » Mater. Sci. Eng. B 146 (2008) 114.
- [21] A.H. Krumpel, E. van der Kolk, E. Cavalli, P. Boutinaud, M. Bettinelli, P. Dorenbos « *Lanthanide 4f-level location in AVO₄:Ln³⁺ (A = La, Gd, Lu) crystals* » J. Phys. Condens. Matter 21 (2009) 115503.
- [22] A.H. Krumpel, P. Boutinaud, E. van der Kolk, P. Dorenbos, « *Charge transfer transitions in the transition metal oxides ABO₄:Ln³⁺ and APO₄:ln³⁺ (A=La, Gd, Y, Lu, Sc; B=V, Nb, Ta; Ln=lanthanide)* » J. Lumin. 130 (2010) 1357.
- [23] P. Huang, D. Chen, Y. Wang, J. Alloy. « *Host-sensitized multicolor tunable luminescence of lanthanide ion doped one-dimensional YVO₄ nano-crystals* » Compd. 509 (2011) 3375.
- [24] G. Delosh, T. Y. Tien, E. F. Gibbons, P. J. Zacmanidis, AND H. L. Stadler. « *Strong Quenching of Tb Emission by Tb-V Interaction in YPO₄-YVO₄* » The Journal of Chemical Physics 53, 681 (1970); doi: 10.1063/1.1674044
- [25] P. Boutinaud, P. Putaj, R. Mahiou, E. Cavalli, A. Speghini and Marco Bettinelli « *Quenching of Lanthanide Emission by Intervalence Charge Transfer in Crystals Containing Closed Shell Transition Metal Ions* » Spectrosc. Lett. 40 (2007) 209-220.
- [26] Chia-Chin Wu, Kuei-Bo Chen, Chi-Sen Lee, Teng-Ming Chen, and Bing-Ming Cheng « *Synthesis and VUV Photoluminescence Characterization of (Y,Gd)(V,P)O₄:Eu³⁺ as a Potential Red-emitting PDP Phosphor* » Chem. Mater. 2007, 19, 3278-3285.
- [27] A. Bao, H. Yang, C. Tao, Y. Zhang, and L. Han « *Luminescent properties of nanoparticles YP_xV_{1-x}O₄: Dy phosphors* » Journal of Luminescence, vol. 128, no. 1, pp. 60–66, 2008.
- [28] Xinguo Zhang, Fangxiang Zhou, Pei H, Min Zhang and Menglian Gong « *Sol-gel synthesis and luminescent properties of red-emitting Y(P,V)O₄:Eu³⁺ phosphors. Luminescence* » 2016; 31: 264–269
- [29] Hao-Ying Lu and Meng-Han Tsai « *The High-Temperature Synthesis of the Nanoscaled White-Light Phosphors Applied in the White-Light LED* » Hindawi Publishing Corporation Advances in Materials Science and Engineering .Volume 2015, Article ID 976106, 6 pages
- [30] Woo-Seuk Song, Yong-Seog Kim, Heesun Yang « *Hydrothermal synthesis of self-emitting Y(V,P)O₄ nanophosphors for fabrication of transparent blue-emitting display device* » Journal of Luminescence 132 (2012) 1278–1284

Chapitre I

Etat de l'art

INTRODUCTION

Un phosphore est un matériau qui émet de la lumière lorsqu'il est exposé à un rayonnement électromagnétique (par exemple un rayonnement ultraviolet) et il peut se présenter sous la forme d'une poudre ou d'un film mince [1]. Ce processus d'émission de lumière par les matériaux est appelé luminescence. Les phosphores sont pour la plupart des matériaux solides inorganiques constitués d'un réseau hôte, généralement intentionnellement dopé avec des impuretés telles que des ions de terres rares et des métaux de transition [2,3]. Ces impuretés, qui sont intentionnellement introduites dans le matériau, sont appelées activateurs [4]. Selon la ou les applications souhaitées, un luminophore peut être à la base d'incorporation de un, deux ou trois activateurs, non seulement pour la production de différentes couleurs, mais également pour améliorer efficacement l'intensité lumineuse. D'autre part, s'il y a plus d'un activateur incorporé dans la matrice, alors le deuxième activateur sert de co-activateur.

Au cours de ce premier chapitre, nous présenterons d'abord un bref historique sur les matériaux Orthovanadatephosphate d'Yttrium et les propriétés structurales, physiques et optiques des matrices Orthovanadate d'Yttrium et Orthophosphate d'Yttrium que nous avons étudié au cours de cette thèse. Nous présenterons ensuite les éléments de terre rares et nous nous intéresserons plus particulièrement à leur structure électronique, spécialement celle de l'ion Tb^{3+} . En fait, de cette structure particulière résulte la quasi-totalité de leurs propriétés, notamment leurs propriétés optiques.

I-1 Orthovanadatephosphate d'Yttrium

Les composés de terres rares (RE) ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs hautes performances pour les dispositifs luminescents dans les applications technologiques [5,6]. Parmi divers composés de terres rares, les phosphores de phosphate et de vanadate ont été largement étudiés et appliqués comme matériaux luminescents commerciaux, tels que l'utilisation des phosphores classiques verts et rouges comme $LaPO_4:Tb^{+3}$ et $YVO_4:Eu^{+3}$ dans les tubes cathodiques et les lampes fluorescentes.

L'autre partie intéressante ici est le fait que la combinaison de vanadate et de phosphate peut former un système à plusieurs composants appelé orthovanadatephosphate. Ce système est principalement réalisé par le remplacement partiel des ions V^{+5} par des ions P^{+5} (ou P^{+5} par

V^{+5}) dans le système YVO_4 (ou YPO_4) ce qui offre une stabilité améliorée et des caractéristiques de luminescence à haute température [7, 8]. Notons aussi que les vanadates RE sont isostructuraux aux phosphates RE, ils ont une structures cristallines monocliniques (monazite) ou tétragonaux (xenotime/zircon) [9].

Le composé orthovanadatephosphate d'yttrium $Y(V, P)O_4$ forme généralement une structure tétragonale [10-12]. De nombreux rapports ont démontré que ce composé est un excellent hôte pour les ions de terres rares pour préparer des matériaux électroluminescents ou des luminophores qui peuvent être utilisés dans différents types de dispositifs électroluminescents.

I-1.1 Les travaux antérieurs

Le dopage optique des orthovanadatephosphate d'yttrium par des terres rares est un sujet de recherche essentiel. En effet, des terres rares comme l'euporium (Eu), le dysprosium (Dy), le cérium (Ce), le Thulium (Tm) ou encore le Samarium (Sm) ont déjà montré des propriétés d'émission optique intéressantes dans une matrice de orthovanadatephosphate d'yttrium. Dans ce qui suit, nous allons présenter quelques travaux de recherches réalisés qui sont référencés dans la littérature :

En effet, en 2005, Su et al. [13] ont obtenu les luminophores de $YVO_4:Dy^{3+}$ et des échantillons $YP_xV_{1-x}O_4:Dy^{3+}$ par assemblage de précurseur hybride. Ces luminophores présentent une nouvelle morphologie à dimension micrométrique. Les phosphores présentent la fluorescence caractéristique des ions Dy^{3+} et $YVO_4:Dy^{3+}$ apparaît le phénomène de extinction-concentration dans la plage de 1,0 à 8,0 % de Dy^{3+} . Un des facteurs influençant le rapport d'intensité Y/B (jaune/bleu) de l'ion Dy^{3+} est l'électronégativité du prochain voisin élément. En 2008, des nanoparticules de $YP_xV_{1-x}O_4:Dy^{3+}$ ont été préparés par Bao et al. [14]. Les résultats de cette étude ont montré que les phosphores ont une structure zircone avec une certaine agglomération de leurs tailles allant de 30 à 80 nm. En plus, sous une excitation ultraviolette les poudres ont montré des transitions caractéristiques de l'ion Dy^{3+} à savoir $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ (bleu) et $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{3/2}$ (jaune) et le rapport d'intensité jaune-bleu dépendait fortement du rapport P/V. En 2011, une autre étude effectuée par Angiuli et al. [15] sur les nanoparticules $YP_xV_{1-x}O_4:Dy^{3+}$ a démontré que non seulement le rapport d'intensité entre les bandes d'émission jaune et bleue de Dy^{3+} dépend de la composition de l'hôte, mais aussi de la durée de vie du niveau de fluorescence ainsi que l'efficacité du transfert d'énergie entre les

terres rares. Ces effets ont été rationalisés afin de fournir des informations utiles pour l'élaboration d'un matériel adapté pour la technologie des phosphores émettant de la lumière blanche. En même année 2011 aussi, avec différentes concentrations d'activateurs Eu^{3+} , Dy^{3+} et Sm^{3+} dopés en phosphores $\text{YP}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$, Jin et al. [16] ont caractérisé les échantillons sous excitation ultraviolette. Ainsi, $\text{YP}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4: \text{Ln}^{3+}$ a montré une bande d'auto-émission de $(\text{VO}_4)^{3-}$ à environ 452 nm et une émission caractéristique des ions lanthanides dopés (Ln^{3+}). La bande d'auto-émission de $(\text{VO}_4)^{3-}$ diminue lorsque la concentration en ions lanthanides augmente, car les ions lanthanides agissent comme activateurs et reçoit un transfert d'énergie efficace de $(\text{VO}_4)^{3-}$. En changeant les types et les concentrations de Ln^{3+} dopé, l'émission des nanophosphore peuvent être réglées dans une large région couleur en coordonnées CIE, ce qui fait que le matériau a une application potentielle dans les biolabels.

En, 2012 Batista et al. [8] ont préparé des phosphores nanométriques de phosphovanadate de terres rares $(\text{Y}(\text{P},\text{V})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+})$. Les solutions solides présentait une très intense transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$, et il a été possible de contrôler les caractéristiques luminescentes, telles que maximum d'excitation, durée de vie et couleur d'émission, à travers la concentration en vanadium(V).

L'émission caractéristique du $\text{YP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4: \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}$ ou Tm) ont été étudiés en détail par Zhibin et al en 2015 [12]. Les résultats ont montré que les couleurs des microsphères $\text{YP}_{0.3}\text{V}_{0.7}\text{O}_4$ peuvent être facilement ajustées en dopant différents activateurs de lanthanide; $\text{Y}_{0.93}\text{Sm}_{0.07}\text{P}_{0.3}\text{V}_{0.7}\text{O}_4$ et $\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{P}_{0.3}\text{V}_{0.7}\text{O}_4$ présentait une forte émission rouge-orange et rouge, respectivement, et Les échantillons $\text{Y}_{0.97}\text{Dy}_{0.03}\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ peuvent être réglés en changeant le rapport P/V, et $\text{Y}_{0.97}\text{Dy}_{0.03}\text{P}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$ peut émettre le lumière blanche sous excitation UV.

En 2016 Zhang et al. [10] ont montré une luminescence de rouge très efficace à 613 nm des ions Eu^{3+} en raison de la transition dipolaire électrique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Et une amélioration de l'intensité de luminescence du phosphore rouge sous excitation UV avec l'augmentation de le rapport $\text{V}^{5+}/\text{P}^{5+}$.

En 2017, les orthovanadatephosphate d'yttrium co-activés en Samarium (Sm^{3+}) et le Thulium (Tm^{3+}), Motlounq et al. [17], confirme que la structure cristallisée était tétragonale. Les données PL des systèmes co-dopés $\text{Sm}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ ont démontré une amélioration de l'émission visible de Tm^{3+} par un processus de down-conversion qui implique l'énergie capture par la hôte et Sm^{3+} qui a ensuite été transféré à Tm^{3+} . Ces matériaux sont évalués en

tant que candidats possibles pour améliorer l'efficacité de conversion des cellules solaires à colorant.

Récemment, en 2019, l'équipe de Tamara Minakova [11] a mené une étude comparative d'une série de phosphores $\text{YPO}_4: \text{Eu}^{3+}$, $\text{YVO}_4: \text{Eu}^{3+}$ et $\text{Y(V,P)O}_4: \text{Eu}^{3+}$ avec différentes teneurs en activateur Eu^{3+} et avec différents rapports phosphore-vanadium pour les phosphores mixtes. Le remplacement du vanadium par du phosphore permet une augmentation considérable de la luminosité et promet une réduction considérable des coûts pour les luminophores par rapport à un matériau à base de vanadate pur.

Dans la même année, 2019, les phosphores $\text{YP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ dopés au Ce^{3+} ont été élaborés par Heikham et al. [18]. La caractérisation structurale révèle que les paramètres de maille et la micro-déformation augmentent mais la taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la teneur en ion vanadium dans les nanoparticules préparées. Les émissions dans le bleu et le rouge des ions Ce^{3+} ont été observées dans les nanophosphores $\text{YP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$. L'émission rouge est originaire de la transition $5d_1 \rightarrow 4f_1$ de l'ion Ce^{3+} . Les proportions optimales de substitution d'ions V de l'ion P ont été étudiées en tant que phosphore émetteur potentiel du rouge pour les LED blanches.

Cependant, on sait depuis longtemps que le dopage au Tb^{3+} ne génère aucune luminescence dans YVO_4 [19, 20]. En fait, le premier article faisant référence à l'extinction de l'émission Tb^{3+} dans le système $\text{YPO}_4\text{-YVO}_4$ due à l'absorption de transfert de charge d'inter-valence (IVCT) provient de Delosh et al en 1970 [21].

À notre connaissance, aucune autre étude expérimentale ne s'est encore portée sur les phosphores $\text{YP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ dopés Tb^{3+} . À partir de ces résultats, nous avons décidé d'approfondir l'étude de ce type de matériaux afin de mieux comprendre l'effet du rapport vanadate/phosphate et la morphologie des particules ainsi que les conditions d'élaboration sur des caractéristiques et les propriétés structurales et lumineuses de ce matériau.

I-2 Caractéristiques de matrice Orthovanadate d'Yttrium YVO_4

Le vanadate d'yttrium (YVO_4) a fait l'objet d'un intérêt au cours des dernières années en vue de ses nombreuses propriétés intéressantes et palpitantes. Ils sont des matrices hôtes phosphoreuses bien établies possédant des caractéristiques pertinentes liées à la stabilité de leur phase cristalline jusqu'au remplacement complet du TR d'Y [22-25]. Ils possèdent une section efficace d'absorption et d'émission optiques élevées pour les ions Ln dopants [26].

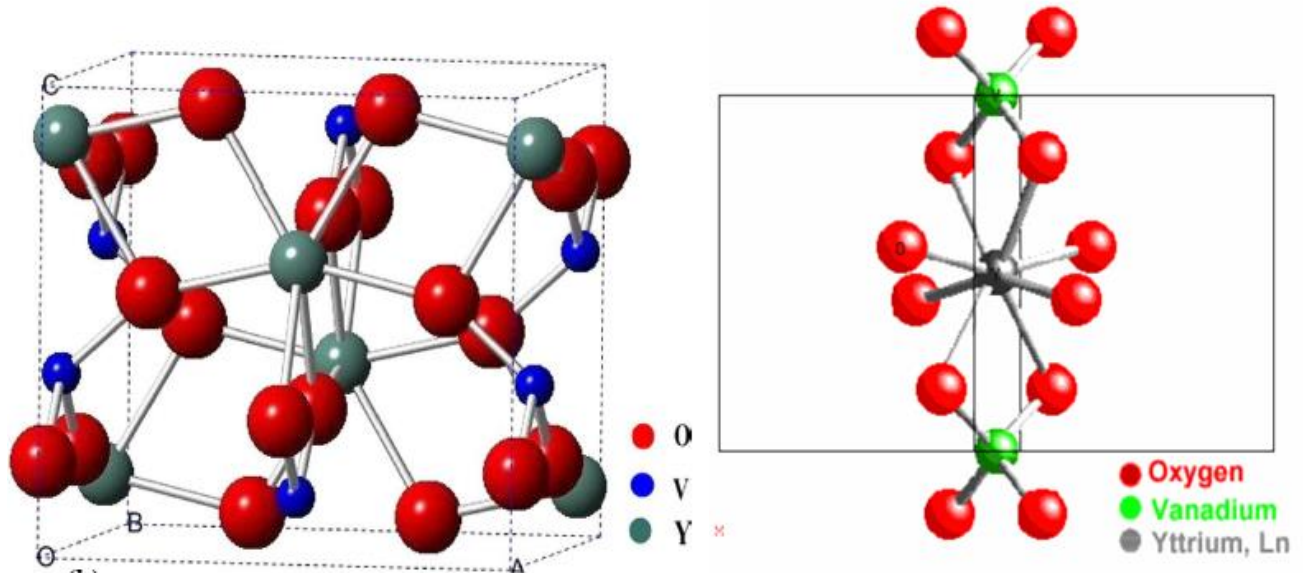
Les matrices vanadates YVO_4 sont des matrices hôtes prometteuses pour différents domaines d'applications. Alors, ils peuvent être efficacement excités par le rayonnement UV en vue de l'intense absorption des groupes $(VO_4)^{3-}$ et au transfert d'énergie d'une manière efficace du YVO_4 aux ions Ln^{3+} [24]. En effet, le matériau YVO_4 , mono-dopé émet une émission en une conversion descendante (qui est appelée en anglais "Down-conversion" et son acronyme, ainsi en notation anglaise, est DC), par le processus de conversion des photons à haute énergie en photons à basse énergie. Tandis que celle doublement dopé (ou bien co-dopé), en plus de l'émission DC, peut émettre également une conversion ascendante (qui est appelée en anglais "Up-conversion" et son acronyme, ainsi en notation anglaise, est UC) en transformant une excitation NIR à une lumière Vis [26]. Les recherches pertinentes suggèrent que les émissions multicolores pourraient être réalisées en contrôlant les types d'ions activateurs incorporés dans le cristal [27]. Song et al [27] ont obtenu des nanoparticules d'orthovanadate de lanthanide en dopant différents types ions de terres rares $LuVO_4: Ln^{3+}$ ($Ln = Tm, Er, Sm, Eu$) des phosphores à haute efficacité, et l'obtention des transitions caractéristiques des ions Ln^{3+} , générant du bleu vif, du vert, du rouge orangé, et émission rouge. En plus, Ningthoujam et al [24], fabrique des nanoparticules $YVO_4: Ln^{3+}$ ($Ln = Eu, Dy, Tm$) à forte émission et couleur réglable (rouge pour Eu^{3+} , jaune vert pour Dy^{3+} , et bleu pour activateur ions (Tm^{3+}) par une méthode de microémulsion.

Cependant, la recherche sur YVO_4 dopé aux ions ($Ln = Pr, Tb, Ho, Er$) est encore insaisissable. Il est primordiale d'explorer et de comprendre le processus de transfert d'énergie (ET) pour améliorer les propriétés optique des matériaux matriciels YVO_4 dopés ($Ln = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er$) [28].

I-2.1 Présentation structurale

Il est bien connu que la forme cristalline du composé YVO_4 est tétragonale, avec un groupe spatial de D_{4h}^{19} (I_{41}/amd), qui est lié au zircon tétragonal. La structure cristalline du composé YVO_4 est illustrée à la figure I.1. L' YVO_4 se compose de deux sortes de polyèdres : le tétraèdre VO_4 et le dodécaèdre triangulaire YO_8 . Chaque site V^{5+} est entouré de quatre atomes d'oxygène avec une séparation de 1,71 Å entre V et O, et chaque Y est entouré de huit atomes O avec un Distance Y–O de 2,29 (pour quatre des huit liaisons Y–O) ou de 2,44 (pour les quatre liaisons Y–O restantes), la symétrie ponctuelle de Y^{3+} est D_{2d} sans centre d'inversion. Les distances V–V, Y–Y, O–O et V–Y les plus courtes sont d'environ 3,9, 3,9,

2,6 et 3,1 Å, respectivement. L'espace entre le tétraèdre VO_4 isolé unités est occupé par des ions Y^{3+} . Le long de l'axe z, alternant tétraèdre et dodécaèdre arêtes partagées [36].



Certaines propriétés optiques et cristallographiques des matrices YVO_4 sont présentées dans Tableau I.1.

YVO ₄		
Structure	Zircon tétragonal	[29]
Groupe d'espace (Schonfliess-Fedorov) (Hermann-Mauguin) Symétrie local	D_{4h}^{19} $I4_1/amd$	[29]
	D_{2d}	
Paramètres de mailles (Å°)	a=b= 7.1183(1) c=6.2893(1)	[30]
Densité	4.22 g/cm³	[31]
Constante Diélectrique ,	$\epsilon =9.3$	[32]
Temperature de fusion	1810-1940 °C	[35]
Indice de réfraction	1.95	[33]
Band gap	$E_g= 3.5 \text{ ev}$	[34]
Gamme de transparence	400-5000 nm	[32]

Tableau I-1. Propriétés optiques et cristallographiques des matrices YVO_4 .

I-2.2 Les propriétés de luminescence des cristaux YVO₄

La luminescence des orthovanadates d'yttrium a été étudiée pendant plus de 40 ans [37- 40]. Dans les spectres d'excitation de YVO₄, de larges bandes allant de 220 à 350 nm correspondent à l'absorption des bandes de vanadate résultant d'un transfert de charge des ligands excités à l'atome central de vanadium à l'intérieur du (VO₄)³⁻ [41]. La transition d'absorption impliquée est un transfert de charge de l'oxygène 2p aux états 3d du vanadium. L'émission et l'excitation est due à la transition ${}^3T_1 \leftrightarrow {}^1A_1$ (figure I.2) selon Zhou et al. [42], la luminescence a lieu à partir de niveau le plus bas de d'états excités après relaxation sans rayonnement des états excités plus élevés et de la relaxation du réseau au niveau le plus bas [41]. Ce qui entraîne un décalage de Stokes significatif. Une fois que le centre de vanadate est excité, il peut soit émettre l'énergie absorbée sous forme de luminescence, soit transférer l'énergie à un dopant, qui peut ensuite émettre son propre rayonnement caractéristique.

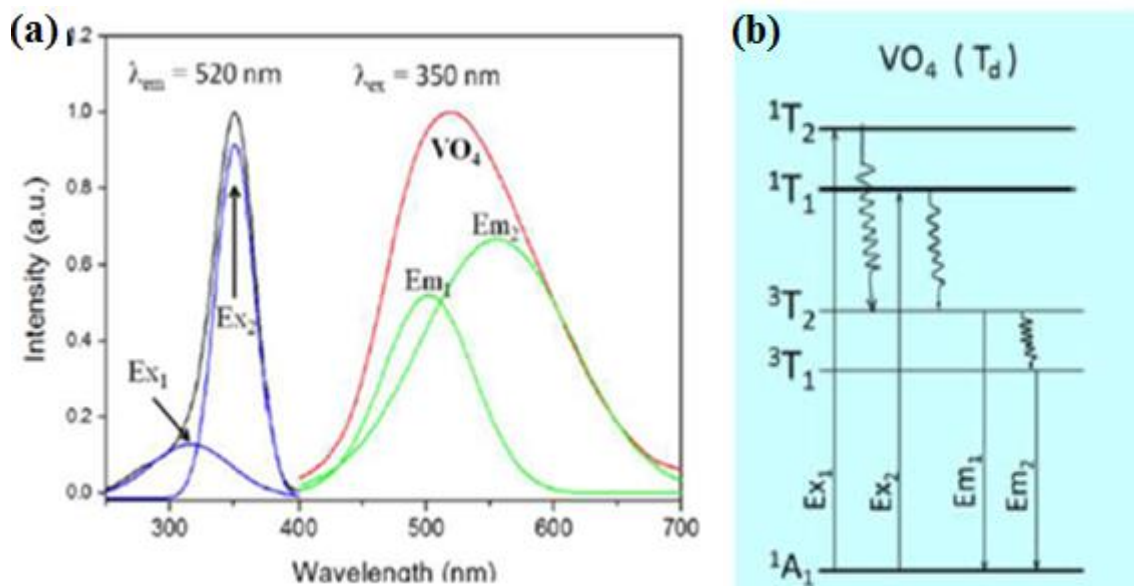


Figure 1-2 : (a) Déconvolution du spectre d'émission : les bandes vertes nommés Em1 et Em2 et déconvolution du spectre d'excitation en 2 bandes bleues nommées Ex1 et Ex2, (b) Illustration schématique des processus d'excitation et d'émission pour le tétraèdre VO₄ avec symétrie T_d dans le phosphore vanadate tirée de la référence [42].

I-3 Caractéristiques de matrice Orthophosphate d'Yttrium YPO₄

Dès le début du XX^{ème} siècle, Vegard était le pionnier à avoir étudié quelques aspects structuraux d'orthophosphates d'yttrium [43]. En comparant entre les distances interatomiques dans les tétraèdres des YPO₄ et ZrSiO₄, Krstanovic a remarqué la similarité entre les deux phases [44]. Ainsi, il en déduit que le monophosphate d'yttrium cristallise dans le système tétragonal du type zircon avec le groupe d'espace *I41/amd*. Les paramètres cristallins de la structure xénotime ont été déterminés par Schwarz [45].

En 1982, Milligan et Mullica ont reporté dans un article édifiant les propriétés structurales des monocristaux YPO₄, ScPO₄ et LuPO₄ [46]. Plus récemment, une étude similaire portant sur toutes les lanthanides d'orthophosphate (sans le matériau ScPO₄) a été réalisée par Ni et al. [47], à partir de laquelle le tableau I-2 est extrait.

	YPO ₄	
Structure	Zircon tétragonal	[46]
Groupe d'espace (Schonfliess-Fedorov) (Hermann-Mauguin) Symétrie local	D_{4h}¹⁹ I4₁/amd D_{2d}	[46]
Paramètres de mailles (Å°)	a=b= 6.882 c=6.018	[46]
Energie maximale de phonon (cm ⁻¹)	1060	[48]
Temperature de fusion	1995°C	[51]
Densité (g/cm ³)	4.28	[46]
Indice de réfraction	1.72	[49]
Band gap	8.3, 9.2	[50-51]

Tableau I-2. Paramètres optiques et cristallographiques des matrices YPO₄.

I-3.1. Propriétés structurales

Le phosphate d'yttrium YPO_4 cristallise dans le système tétragonal du type zircon ZrSiO_4 avec le groupe d'espace $I41/amd$. Il contient 4 motifs par maille dont la représentation est donnée par la figure I.3. Le lien entre deux polyèdres YO_8 dans la direction de l'axe c se fait via les extrémités de tétraèdre PO_4 . D'ailleurs, une maille élémentaire est composée de quatre chaînes polyèdre-tétraèdre [49]. On peut voir que ces chaînes sont liées latéralement, dans le plan (001) , en partageant les extrémités des dodécaèdres YO_8 adjacents. De cette façon, l'atome d'oxygène peut être coordonné à deux atomes d'yttrium et à un atome de phosphore, comme le montre le schéma à droite de la figure 1-3. Notant que la distance P-Y extrêmement courte (aux alentours de 3 Å) engendre une répulsion entre les deux cations. Cette répulsion est atténuée par la grande proximité entre les atomes d'oxygène aux extrémités de tétraèdre (distance O-O \approx 2,4 Å) [47].

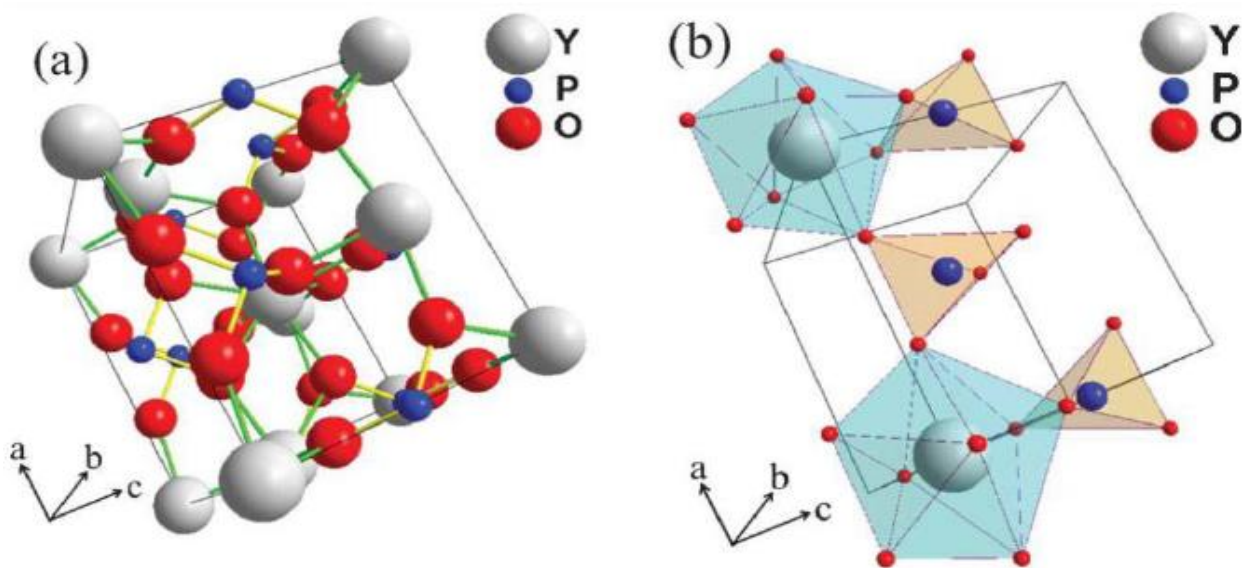


Figure I-3 : (a) Structure cristalline de YPO_4 (tétragonale), (b) : Les représentations polyédriques de PO_4 (tétraèdre) et YO_8 (dodécaèdre) [49].

I-4 Luminescence des ions terre rares

On désigne par luminescence toute émission lumineuse, visible (380-770 nm) ou non (UV, IR...), qui résulte de la relaxation radiative d'états excités et dont l'excitation n'est pas d'origine thermique. Il s'agit donc de la désactivation d'une molécule excitée vers un état

énergétique moins élevé. Il existe une multitude de processus d'excitation pour provoquer la luminescence. De plus à chaque type d'excitation correspond une dénomination particulière de la luminescence :

- Photoluminescence (rayonnement RX, UV, visible, IR).
- Cathodoluminescence (bombardement électronique).
- Radioluminescence (radiations nucléaires α , β , γ).
- Electroluminescence (champ électrique ou injection).
- Triboluminescence (contraintes mécaniques).
- Chimie- ou bioluminescence (réactions chimiques).
- Sonoluminescence (ondes acoustiques)...

I-4.1 Présentation des terres rares

Les lanthanides (Ln) ; également appelés les terres rares «TR» ou Rare Earth «RE» quand on ajoute à cette série l'yttrium (Y) et le scandium (Sc) dont les propriétés chimiques sont voisines des Ln. En 1787 un suédois, Carl Axel Arrhénius découvrit un minerai noir particulier dans les carrières de feldspath d'Ytterby, près de Stockholm [52].

Des années après, les éléments de terres rares ont été découverts, en 1794, par le professeur Johan Gadolin à Ytterby en suède sous forme d'oxyde contenant de nombreux éléments qu'il appela Yttria. En 1803 un autre oxyde du même type fut isolé par Jacob Berzélius et Wilhem Hisinger à partir d'un autre minerai découvert en Suède et appelé cériite. En fait, ces oxydes n'étaient pas des corps simples [52]. En 1907 on élucida la composition de ces deux minerais qui contenaient 14 éléments différents. La famille des terres rares englobe l'ensemble des éléments chimiques dont le numéro atomique est compris entre le ($Z=57$, Lanthane « La ») et le ($Z=71$, Lutécium « Lu »). Il s'agit des éléments suivant : [La (lanthane), Ce (cérium), Pr (praséodyme), Nd (néodyme), Pm (prométhium), Sm (samarium), Eu (europium), Gd (gadolinium), Tb (terbium), Dy (dysprosium), Ho (holmium), Er (erbium), Tm (thulium), Yb (ytterbium), Lu (lutécium)] ; après, les chimistes ont ajouté deux éléments sont [Sc (scandium), $Z=21$] et [Y (yttrium), $Z=39$] à cause des propriétés chimiques très voisines.

I-4.2 Des propriétés singulières des terres rares

I-4.2.1 Configuration électronique

Les ions Ln^{3+} possèdent une configuration électronique à couche externe complète. Ils sont donc peu polarisables. Ils ne peuvent donc pas se prêter à la formation de liaisons covalentes, et donnent donc lieu à des interactions presque exclusivement électrostatiques. En dépit de leur tendance à donner des ions au degré d'oxydation (+3), du fait de la présence de cette couche externe complète. La configuration électronique des atomes de lanthanides (non ionisés) se présente de la façon suivante:



Élément	symbole	Numéro atomique (Z)	Configuration Ln^{+3}	Niveau fondamental Ln^{+3}	Rayon Ionique (Å)
Lanthane	La	57	[Xe]	$1S_0$	1.216
Cérium	Ce	58	[Xe]4f ¹	$2F_{5/2}$	1.196
Praséodyme	Pr	59	[Xe]4f ²	$3H_4$	1.179
Néodyme	Nd	60	[Xe]4f ³	$4I_{9/2}$	1.163
Prométhium	Pm	61	[Xe]4f ⁴	$5I_4$	1.144
Samarium	Sm	62	[Xe]4f ⁵	$6H_{5/2}$	1.132
Europium	Eu	63	[Xe]4f ⁶	$7F_0$	1.12
Gadolinium	Gd	64	[Xe]4f ⁷	$8S_{7/2}$	1.107
Terbium	Tb	65	[Xe]4f⁸	$7F_6$	1.095
Dysprosium	Dy	66	[Xe]4f ⁹	$6H_{15/2}$	1.083
Holmium	Ho	67	[Xe]4f ¹⁰	$5I_8$	1.072
Erbium	Er	68	[Xe]4f ¹¹	$4I_{15/2}$	1.062
Thulium	Tm	69	[Xe]4f ¹²	$3H_6$	1.052
Ytterbium	Yb	70	[Xe]4f ¹³	$2F_{7/2}$	1.042
Lutécium	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴	$1S_0$	1.032

Tableau I-3 : Structure électronique des ions terres rares trivalents [52].

Ainsi, pour les lanthanides, lorsque le numéro atomique croît, les électrons viennent combler les orbitales internes 4f, les couches externes 5s et 5p étant remplies. Cette tendance est illustrée par le diagramme Hartree-Fock dans le cas de l'Europium (Figure I.4) qui représente le carré de la distribution de charge radiale en fonction de la distance électron-noyau.

De cette anomalie de remplissage des couches résultent les propriétés particulières qui font l'intérêt des ions de terres rares. Ces atomes, ne différant pas par leurs couches externes, ont des propriétés chimiques analogues car ces couches participent aux liaisons chimiques de manière identique. Cette propriété, qui est un inconvénient pour la séparation des terres rares par voie chimique, devient un avantage pour le dopage. En effet, les terres rares peuvent se substituer facilement l'une à l'autre dans une composition chimique donnée (si leurs rayons ioniques le permettent).

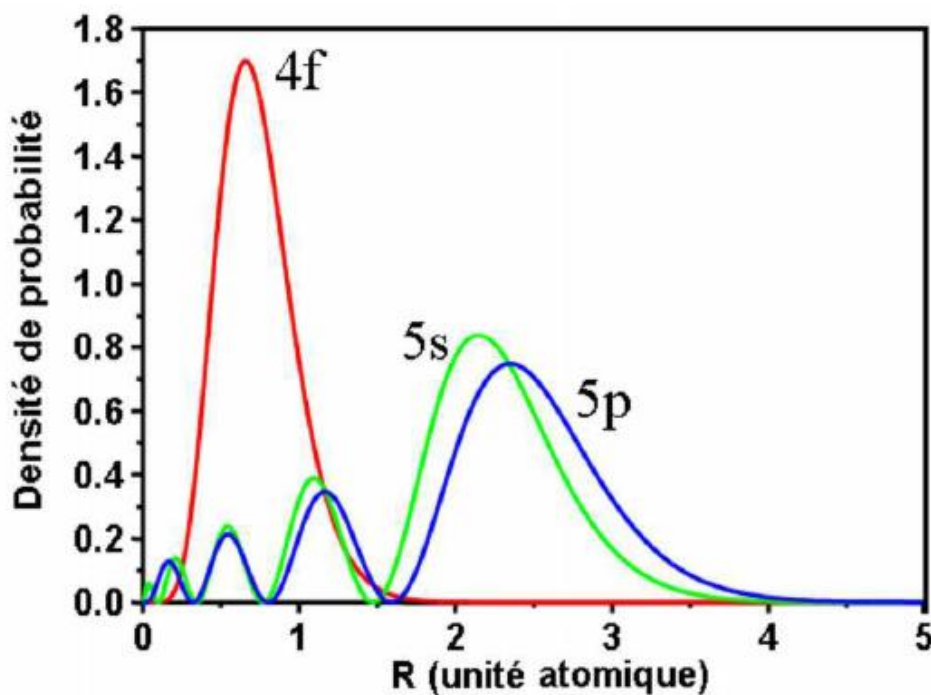


Figure 1-4 : Dépendance radiale de la densité de probabilité de présence des électrons externes de l'ion libre Eu^{3+} dans le modèle de Slater. On remarque que l'état 4f est bien séparé des états 5s et 5p ce qui justifie l'utilisation du modèle des perturbations [53].

I-4.2.2 Propriétés optiques des ions de terres rares

Les électrons appartenant à la couche interne incomplète $4f^n$ (électrons optiquement actifs) vont ainsi se trouver écrantés de l'environnement cristallin par les couches internes

complètement remplies $5s^2 5p^6$, donc les électrons de la couche interne incomplète $4f^n$ sont responsables des propriétés optiques et magnétiques des ions de terres rares. Les spectres optiques des ions de terres rares dans les solides correspondent à des transitions électroniques à l'intérieure de la couche 4f. Ils sont caractérisés par des raies fines à cause de l'effet d'écran que font les couches externes complètement remplies $5s^2 5p^6$ sur le champ cristallin auquel sont soumis les électrons 4f, les niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ des ions Lanthanides sont dégénérés $14!/n!(14-n)!$ en micro états.

A l'exception du La(III) et du Lu(III) dont le premier dispose d'une couche 4f vide et le second pleine, les lanthanides trivalents possèdent des propriétés singulières de luminescence qui recouvrent une large gamme spectrale : de l'UV-B pour le Gd^{3+} (315 nm) au proche IR pour l' Yb^{3+} (980 nm) ou l' Er^{3+} (1 540 nm) par exemple (Figure I.5).

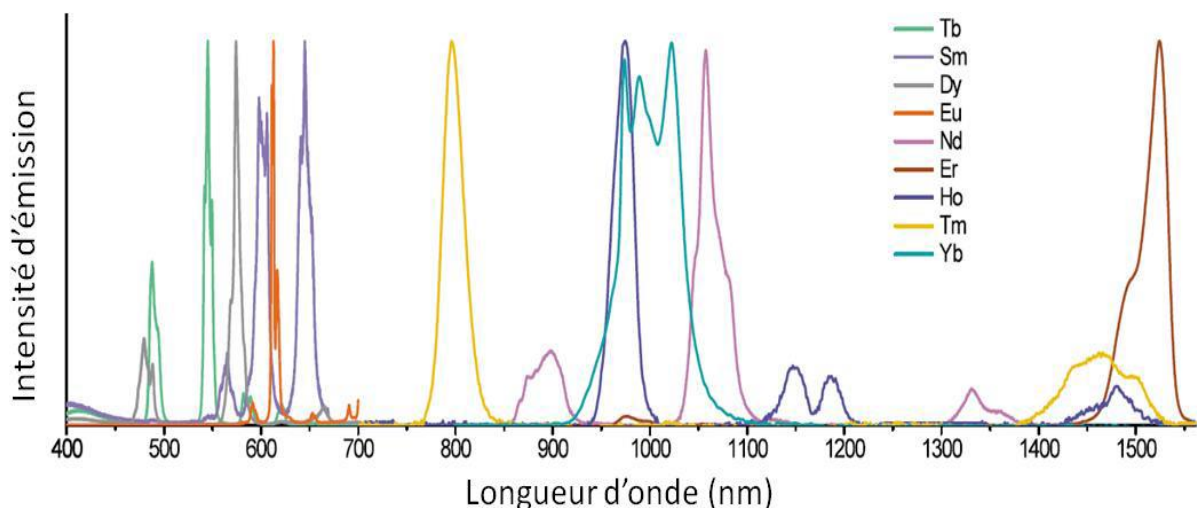


Figure I-5 : Intensités normalisées d'émission en fonction de la longueur d'onde de différents complexes de Ln^{3+} [53].

Toutefois, du fait de l'effet d'écrantage des électrons 4f par les couches 5s et 5p, la levée de dégénérescence par le champ cristallin reste faible. Les énergies des transitions internes sont très peu dépendantes des matériaux hôtes dans lesquels les ions Ln^{3+} sont incorporés comme ions dopants. Ainsi, un le diagramme de Dieke [53] détermine un grand nombre de niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ pour les ions de TR^{3+} du Cérium à l'Ytterbium et peut servir de référence en spectroscopie des terres rares, quelque soit la matrice hôte (Figure I.6).

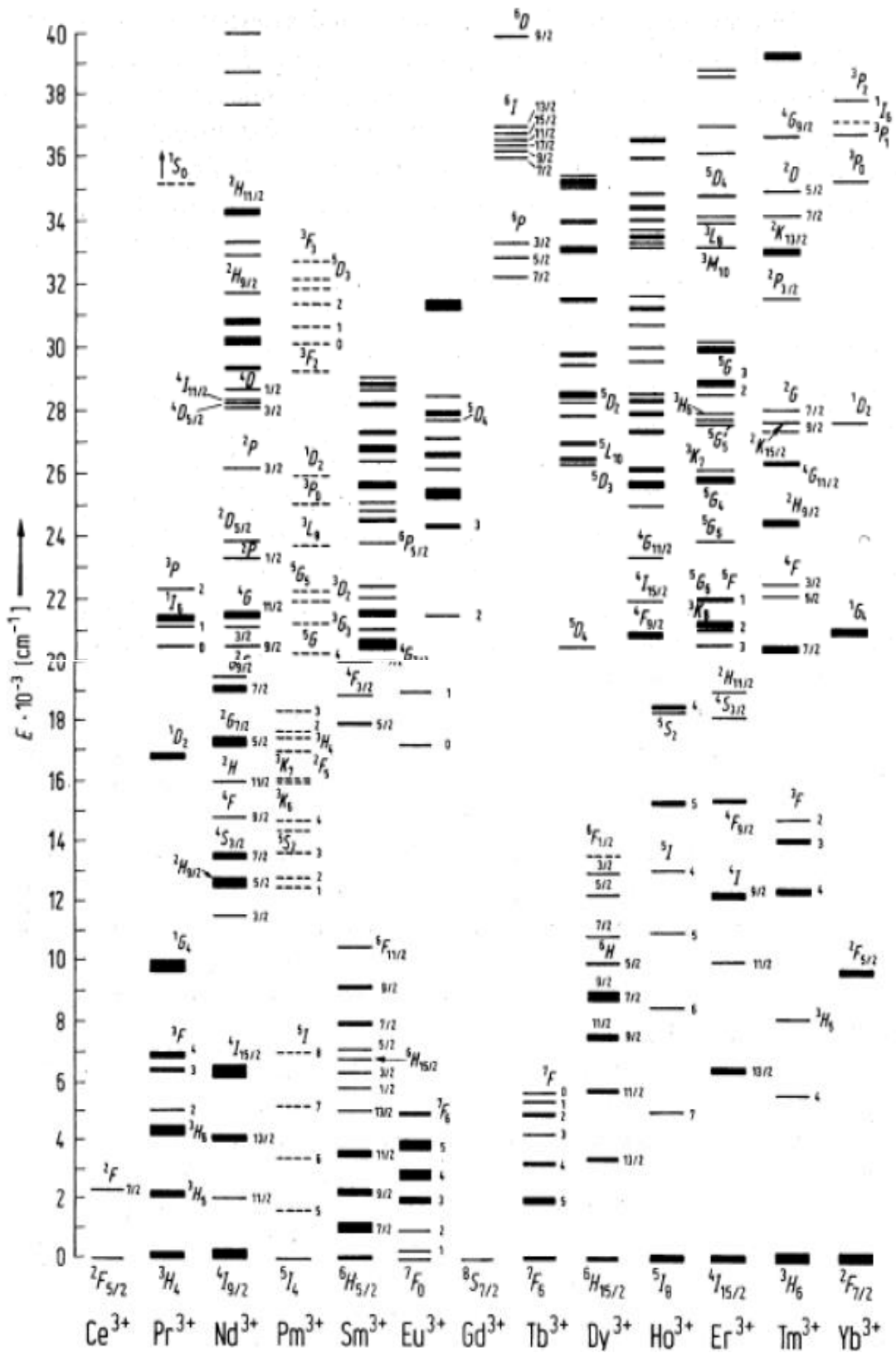


Figure I-6: Diagramme de Dieke : Niveaux d'énergie des ions lanthanides Ln³⁺ dans LaF₃ [53].

I-4.3 Hamiltonien de l'ion libre de Lanthanide et notation spectroscopique

Les niveaux d'énergie possibles de l'ion libre sont provenus d'une part des interactions des N électrons de la couche 4f entre eux, et d'autre part, de ces dernières interactions avec le noyau et les électrons des couches saturées. Au fur et à mesure du grand nombre d'électrons mis en jeu, ce problème ne peut se remédier qu'approximativement.

Les états d'énergie stationnaires de l'ion isolé obéissent à l'équation de Schrödinger :

$$H_{\text{libre}} \psi = E \psi \quad \text{I.1}$$

où H_{libre} est l'Hamiltonien (l'énergie) renfermant tous les termes de l'énergie de l'ion que ce soient cinétiques ou bien d'interactions. Cet Hamiltonien a pour décomposition :

$$H_{\text{libre}} = H_{\text{conf}} + H_{\text{répul}} + H_{\text{so}} \quad \text{I.2}$$

- H_{conf} : est l'hamiltonien de configuration électronique comprenant l'énergie cinétique des électrons et leur énergie potentielle, calculées pour un champ central créé par le noyau :

$$H_{\text{conf}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) \right) = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad \text{I.3}$$

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

- $H_{\text{répul}}$: C'est l'hamiltonien de répulsion électronique entre le $i^{\text{ème}}$ et le $j^{\text{ème}}$ électron :

$$H_{\text{répul}} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ j>i}}^N \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j>i}}^N \frac{e^2}{r_{ij}} = K \sum_{\substack{i,j=1 \\ j>i}}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{I.4}$$

\vec{r}_{ij} Représente la distance entre l'électron i et l'électron j , avec $j>i$, $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ est l'opérateur de répulsion coulombienne entre $i^{\text{ème}}$ et le $j^{\text{ème}}$ électron.

Cette interaction coulombienne lève la dégénérescence des niveaux électroniques 4f en termes spectroscopiques notés ^{2S+1}L où :

Les moments orbitaux s'ajoutent pour donner le moment orbital résultant $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$, de même les moments cinétiques de spin donnent $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$.

- L, valeur de moment orbital total, est un nombre entier égal à 0, 1, 2, 3... auquel on fait correspondre respectivement les lettres S, P, D, F...
- S, la valeur du spin total, est un nombre entier ou demi-entier. Le nombre $2S+1$ traduit la multiplicité du terme ^{2S+1}L .

Chaque état caractérisé par L et S est $(2S+1)(2L+1)$ fois dégénéré.

- H_{so} : représente l'hamiltonien de couplage spin-orbite du $i^{\text{ème}}$ électron, il représente l'interaction magnétique entre le moment de spin \vec{s}_i , et le moment orbital \vec{l}_i de l'électron i [53] :

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi_i \vec{l}_i \vec{s}_i \quad \text{I.5}$$

ξ_i : Étant un coefficient de couplage Spin-Orbite pour le terme considéré.

Interactions spin-orbite fait donc apparaître des niveaux identifiables par le nombre quantique J, c'est le moment angulaire total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, avec $|L - S| \leq J \leq |L + S|$.

Ce couplage dit L-S de Russel-Saunders décompose chaque terme spectral ^{2S+1}L en $2S+1$ ou $2L+1$ (selon que $S < L$ ou $S > L$) niveaux notés $^{2S+1}L_J$.

I-4.3.1 Action du champ cristallin

Toutefois, ces trois termes caractérisant l'ion libre ne suffisent pas à décrire totalement les spectres de luminescence de l'ion introduit dans une matrice cristalline, et un quatrième terme doit être introduit : l'hamiltonien de champs cristallin, noté H_{cc} . Celui-ci prend en compte l'interaction de l'ion libre avec le champ cristallin de la matrice hôte. Il décrit alors l'influence du champ électrique créé par les charges qui entourent la terre rare. L'expression de cet hamiltonien est la suivante :

$$H_{cc} = \sum_{kqi} (B_q^k)(C_q^k) i \quad \text{I.6}$$

Il est possible de séparer l'hamiltonien en une partie radiale et une partie angulaire :

Dans cette expression, C_q^k est la partie angulaire et les paramètres B_q^k sont appelés paramètres de champ cristallin [54].

Sous l'effet du champ cristallin, les niveaux $^{2S+1}L_J$ vont être décomposés en sous-niveaux énergétiques : c'est l'effet Stark. Cette décomposition dépend de la symétrie du champ cristallin. En effet, lorsque l'ion Ln^{3+} est introduit dans la matrice cristalline, la symétrie de son environnement est réduite de la symétrie sphérique à la symétrie du site cristallographique occupé par l'ion. Il y aura alors levée de dégénérescence partielle ou totale, selon la symétrie du site cristallographique, et les niveaux $^{2S+1}L_J$ vont être décomposés au maximum en $2J+1$ niveaux Stark (si J est entier) ou en $1/2(2J+1)$ niveaux Stark si J est demi-entier. A partir de la théorie des groupes, Prather [55] a dénombré les niveaux Stark pour les divers groupes de symétrie.

La figure I.7 représente dans le cas de l'ion terbium, l'ordre de grandeur des différentes interactions mises en jeu.

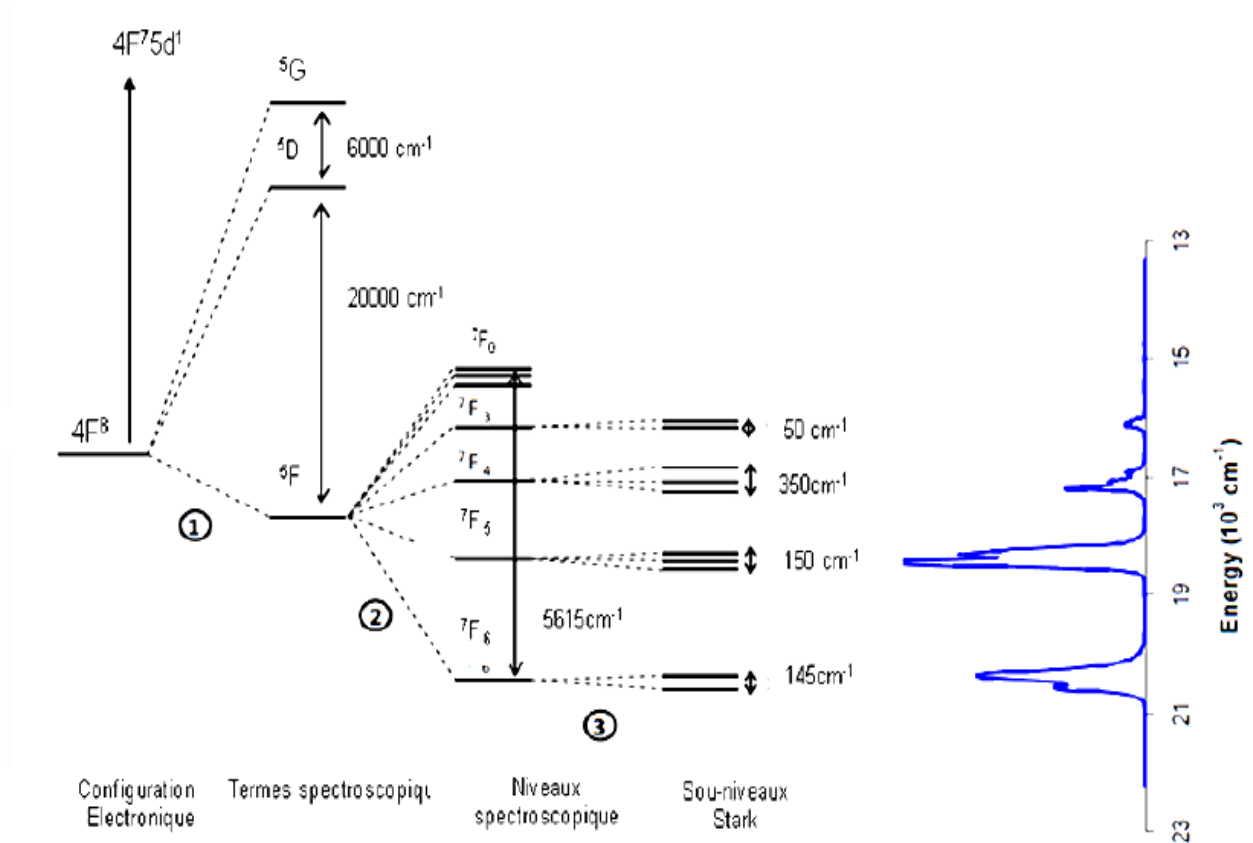


Figure I-7: Eclatement des niveaux d'énergie de l'ion terbium dans une matrice cristalline sous l'effet des différentes interactions [56].

I-4.3.2 Règles de sélection des transitions optiques

Le rayon lumineux étant une onde électromagnétique composée d'un champ électrique et d'un champ magnétique orthogonaux, les transitions optiques sont soit du type dipolaire électrique (DE), soit du type dipolaire magnétique (DM).

Dans le cas particulier des ions Ln^{3+} , les transitions internes $4f^n \rightarrow 4f^n$ ne s'accompagnent pas de changement de parité entre les orbitales de départ et d'arrivée ($\Delta l=0$). D'après les règles de Laporte, dans le cas d'un ion libre, seules les transitions dipolaires magnétiques sont permises et les transitions dipolaires électriques sont interdites. Toutefois, lorsque l'ion Ln^{3+} est inséré dans la matrice YXO_4 ($X=\text{V}, \text{P}$), celui-ci occupe un site cristallographique non centrosymétrique (symétrie D_{2d}). L'action du champ cristallin provoque alors un mélange des niveaux $4f$ avec les niveaux $5d$ et lève ainsi partiellement l'interdiction. Les transitions dipolaires électriques sont dites forcées. Les transitions optiques obéissent donc aux règles données dans le Tableau I.4.

Transition DE	Transition DM
$\Delta J = \pm 2, \pm 4, \pm 6$ $0 \leftrightarrow 0$ interdite, mais permise dans les groupes de symétrie C_s, C_n et C_{nv}	$\Delta J = 0, \pm 1$ $0 \leftrightarrow 0$ interdite

Tableau I-4: Règles de sélection des transitions possibles pour l'ion Ln^{3+} occupant un site non centrosymétrique.

Les transitions dipolaires magnétiques, bien que permises à l'intérieur d'une même configuration ou entre configurations de même parité, sont en général moins intenses que les transitions dipolaires électriques, d'un facteur 100 environ. Toutefois, ces transitions dipolaires magnétiques peuvent avoir des intensités comparables aux transitions dipolaires électriques « forcées ».

I-4.3.3 Durée de vie d'un niveau

L'absorption d'un photon par un ion terre rare fait passer ses électrons d'un état fondamental à un état excité. Les électrons, une fois excités retournent à leur état fondamental, soit par transition radiative, soit par transition non radiative.

La probabilité de transition W_T d'un niveau excité i est donnée par la somme des transitions, radiatives W_{ij}^R et non radiatives W_{ij}^{NR} , vers l'ensemble des niveaux j possibles. La durée de vie effective τ_i du niveau i est inversement proportionnelle à sa probabilité de transition :

$$W_t = \sum_j (W_{ij}^R + W_{ij}^{NR}) = \frac{1}{\tau_i} \quad I.7$$

Cette durée de vie régule la décroissance spontanée du nombre d'atomes présents dans l'état excité selon l'équation :

$$n(t) = n_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad I.8$$

L'intensité de luminescence est proportionnelle aux nombres d'atomes dans l'état excité. Il est donc possible de remonter à la valeur de la durée de vie. Toutefois, des transferts d'énergie entre ions ou la présence de différents sites, peuvent rendre le déclin de l'intensité de luminescence en fonction du temps non exponentiel. Différentes méthodes sont alors utilisées pour évaluer la durée de vie, comme un ajustement avec plusieurs exponentielles, ou juste avec une seule pour les temps longs, ou encore en relevant le temps que l'intensité de luminescence met pour perdre un facteur e après excitation, ou enfin, en intégrant l'intensité pour retrouver la durée de vie moyenne par :

$$\tau_m = \int_0^{\infty} tI(t)dt / \int_0^{\infty} I(t)dt \quad I.9$$

I-4.4 Terbium (Tb^{3+})

Lors de notre travail nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement au Terbium comme centre luminescent. En effet Les émissions dues à des transitions 4f-4f sont spectralement fines et la position de leur centre reste constante dans différentes matrices. Cette différence de comportement s'explique par l'écrantage des couches 4f par les couches 5s et 5p. La transition 4f-4f étant interdite par les règles de parité, l'émission est particulièrement lente, de l'ordre de la ms (Blasse & Grabmaier, 1994)[57]. L'ion terbium

Tb^{3+} , est un exemple d'ion terre rare présentant une émission 4f-4f. Sa luminescence (Figure I.8) a été rapportée la première fois par (Ropp, 1964) [58] puis mesurée par et al. (Blasse et al., 1988) [59]. La position spectrale de ses bandes d'émission n'est pas dépendante de la matrice, néanmoins les intensités relatives de chacun des pics peuvent être modifiées d'une matrice à une autre.

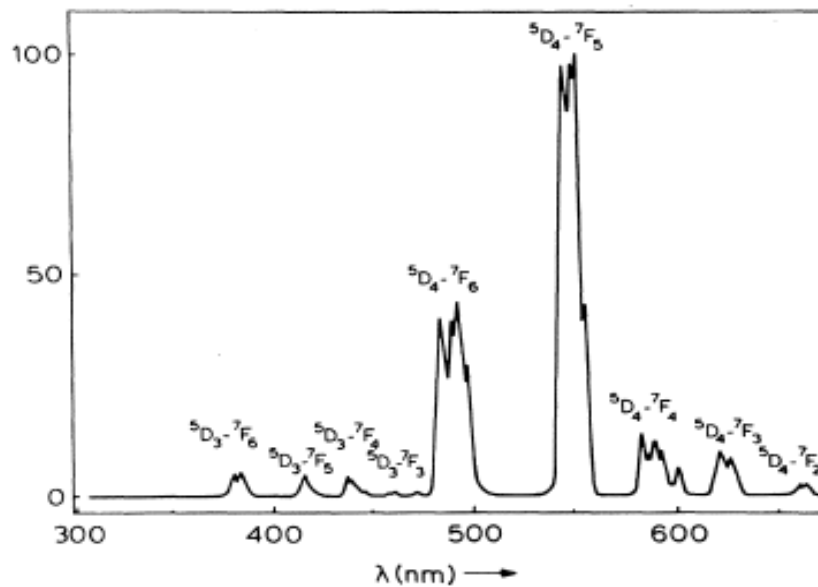
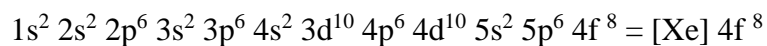


Figure I-8 : spectre d'émission de l'ion Tb^{3+} dans $GdTaO_4$ [57].

I-4.4.1 Niveaux d'énergie électronique de l'ion Tb^{3+}

L'élément terbium, de numéro atomique $Z = 65$, forme l'ion trivalent Tb^{3+} possédant 62 électrons par la perte des deux électrons de la couche $6s$ et d'un électron de la couche $4f$. La répartition de ces 62 électrons dans l'ensemble des couches électroniques constitue la configuration électronique de l'ion Tb^{3+} , nous la notons:



La couche 4f est incomplète: il manque cinq électrons.

A partir de la configuration électronique d'un ion lanthanide trivalent, il est possible de déterminer tous ses états énergétiques. Un niveau d'énergie $^{2S+1}L_J$ désigne un état de spin total $S = \sum s_i$, de moment angulaire orbital total $L = \sum l_i$, et de moment angulaire total $J = \sum j_i$, avec $|L-S| \leq J \leq |L+S|$. Un moment angulaire orbital $L = 3$ correspond à la notation spectroscopique F .

D'après la règle de Hund, lorsque plus de la moitié d'une couche électronique est rempli, ce qui est le cas ici de la couche $4f$, le niveau fondamental correspond à la plus grande valeur de J . Par conséquent, le niveau fondamental de l'ion terbium est 7F_6

La décomposition des niveaux d'énergie est non- Kramer.

La Figure I.9 montre le schéma des niveaux d'énergie de l'ion terbium et les principaux termes spectroscopiques ${}^{2S+1}L$ de la configuration $4f^8$ du l'ion terbium (Tb^{3+}) sont : 7F 5D 5G 5H 5L 5K

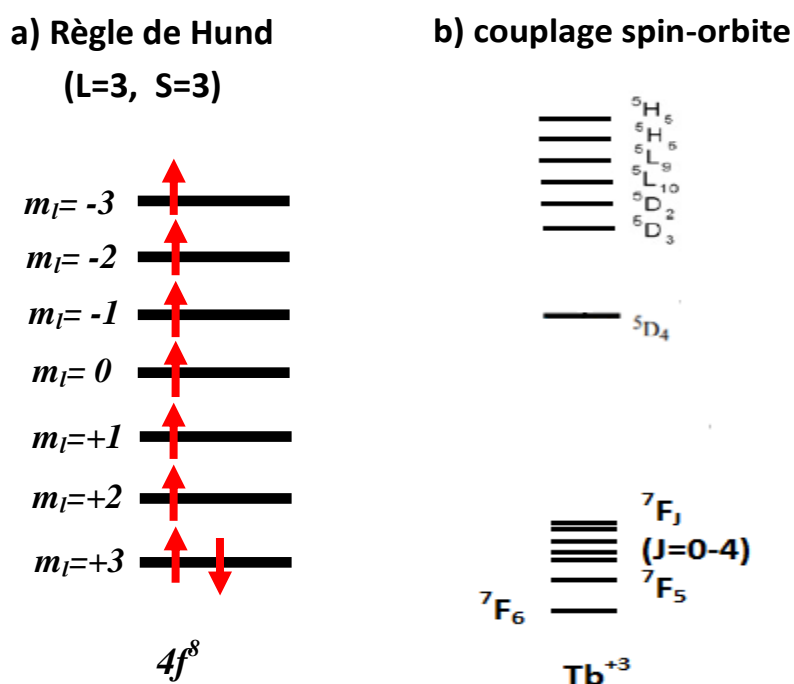


Figure I-9 : Schéma représentatif a) règle de Hund des 8 électrons du niveau $4f$
b) Diagramme des niveaux électroniques $4f$ de l'ion Tb^{3+} .

Des transitions intra-configurationnelles $4f \rightarrow 4f$ de l'ion Tb^{3+} suscitent un grand intérêt depuis longtemps du fait des transitions observées dans le domaine visible est à partir des niveaux émetteurs 5D_4 , 5D_3 située respectivement à 26000 et 20500 cm^{-1} environ.

L'état fondamental est constitué de sept niveaux 7F_j , J variant de 0 à 6 étant les niveaux les plus bas.

Les transitions du niveau 5D_4 vers les états 7F_j ont des probabilités qui varient selon la théorie de Judd-Ofeld [60,61]. Il est généralement observé expérimentalement que la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, de longueur d'onde approximative de 540 nm présente l'intensité la plus élevée.

Grace à l'écart énergétique considérable entre le niveaux 5D_4 et le niveau fondamentale les transitions radiative sont dominant, cette importante différence en énergie réduira la probabilité des mécanismes de désexcitation par relaxation vibrationnelles.

Généralement, les raies d'émission issues des transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=3-6$) des ions Tb^{3+} sont les plus intenses, et celles provenant des transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-2$) ne sont pas observables. C'est également le cas des transitions à partir du niveau 5D_3 , même si l'énergie d'excitation est suffisante pour exciter les transitions vers des niveaux supérieurs au 5D_3 (à 325 nm par exemple).

Ce phénomène s'explique par une relaxation croisée entre ions de terbium. En effet, si deux ions sont suffisamment proches l'un de l'autre, un transfert d'énergie est possible entre ces ions. Comme la différence d'énergie entre les niveaux 5D_3 et 5D_4 est approximativement égale à la différence d'énergie entre les niveaux 7F_0 et 7F_6 , l'énergie peut facilement être échangée entre un ion excité dans le niveau 5D_3 et un ion dans l'état fondamental 7F_6 (figure I.10). Par conséquent, la photoluminescence bleue provenant du niveau 5D_3 devient moins probable et la photoluminescence verte provenant du niveau 5D_4 est augmentée. Ce phénomène de relaxation croisée est attendu dans les matériaux contenant une concentration élevée de terbium ou dans les matériaux favorisant les agrégats de terbium.

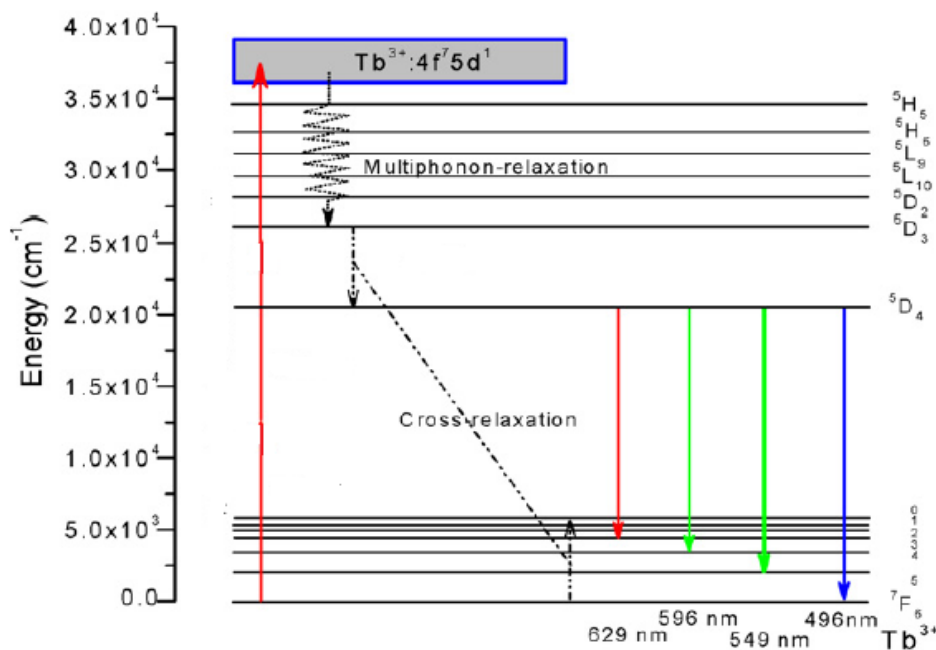


Figure I-10 : Niveaux d'énergie de Tb^{3+} selon le diagramme de Dieke. Ce diagramme de niveau d'énergie partielle montre les transitions qui produisent des émissions dans la plage visible du spectre d'émission (les flèches zigzag indiquent les transitions non-radiatives (NR) et les flèches discontinue indiquent la relaxation croisée (CR)).

I-5 Nature des transitions électroniques des ions lanthanides mises en jeu dans le processus de luminescence

I-5.1 Les Transitions $4f \rightarrow 4f$

Les terres rares utilisées comme ions activateurs au sein de diverses matrices possèdent des configurations électroniques de type $4f^n$ c'est-à-dire des orbitales partiellement remplies par les électrons. Cette sous-couche interne est écrantée du champ cristallin par les couches $5s^2$, $5p^6$. Les transitions optiques de ces ions correspondent à des réorganisations des n électrons dans les sous-couches $4f$; elles s'effectuent entre les différents niveaux énergétiques $^{2S+1}L_J$ qui, sous l'influence du champ cristallin, peuvent éclater en différentes composantes, Stark. La symétrie du site de l'ion terre rare peut agir sur les probabilités de transitions en permettant une levée partielle des interdictions des règles de sélection. Les transitions dipolaires électriques sont normalement interdites par la règle de parité : la parité de l'état final doit changer après absorption ou émission d'un photon due à des oscillations de dipôles électriques. En l'absence d'un centre de symétrie, un mélange des orbitales de parité opposée à celles des orbitales $4f$ permet l'existence de ces transitions. Leur probabilité est cependant très faible : environ 10^{-4} - 10^{-5} fois celle des transitions permises. Il en résulte en conséquence de faibles propriétés d'absorption et des déclins de luminescence relativement lents. Les durées de vie de l'état excité sont de quelques dizaines de microsecondes à quelques millisecondes. Les transitions ayant lieu entre des niveaux internes à l'atome, elles se présentent sous forme de raies très étroites, caractéristique favorable pour l'obtention d'une couleur saturée proche de la monochromaticité.

La couleur rouge ($\sim 610\text{nm}$) est, par exemple, obtenue grâce aux transitions dipolaires électriques $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ de l'euprium trivalent [62]. Ce type de désexcitation radiative est favorisé au sein de matrices présentant des environnements très fortement distordus autour de la terre rare.

I-5.2 les Transitions $4f \rightarrow 5d$

L'irradiation par des photons U.V. ou V.U.V. ($140\text{-}190\text{nm}$) de composés contenant des ions terre rare, induit aussi des absorptions dues à des transitions électroniques entre les états $4f^n$ et les états $5d$ (configuration $4f^{n-1}5d$). Ces transitions ont lieu entre deux états de parités opposées et sont donc permises par les règles de sélection. Les bandes d'absorption observées

sont alors larges et intenses. De plus, en raison de la situation externe des orbitales 5d, ces bandes ont une position énergétique très sensible au champ cristallin. Ceci peut entraîner de forts déplacements des bandes d'émission pour une même terre rare substituée au sein de différentes matrices.

Les niveaux 5d sont, pour de nombreux ions terre rare, dépeuplés par des transitions non radiatives vers les états excités de la configuration 4fn (cas de Tb³⁺). L'ion Ce³⁺ de configuration électronique 4f¹ présente en revanche une émission de type 5d→4f puisqu'il est dépourvu de niveaux 4f dans l'ultraviolet et le visible.

Les transitions permises de type 5d→4f présentent un grand intérêt pour la détection des rayonnements ionisants (X, γ) ou des particules car elles sont associées à des durées de vie très courtes (quelques dizaines de nanosecondes). L'ion Ce³⁺ est utilisé dans divers matériaux scintillateurs. Ceux-ci convertissent efficacement un rayonnement ionisant en radiations lumineuses détectables par un photomultiplicateur ou une photodiode. Le principe du mode de conversion est le suivant : l'énergie des radiations incidentes est convertie en un grand nombre de paires électron-trou. L'énergie de recombinaison de ces paires est transférée à l'ion luminescent. Le rendement de cette étape peut être élevé. La probabilité de désexcitation radiative de l'ion luminescent doit être le plus proche possible de 1. Cependant, l'énergie émise est habituellement beaucoup plus faible que l'énergie des paires électron-trou ce qui abaisse la valeur du rendement énergétique.

I-5.3 Transitions De Transfert De Charge

La première observation d'un tel phénomène fut faite par C.K. Jørgensen sur les spectres d'absorption des ions Sm³⁺ (4f⁵), Eu³⁺ (4f⁶), Tm³⁺ (4f¹²) et Yb³⁺ (4f¹³) dans des solutions de bromures [63]. G. Blasse mit en évidence l'existence de transitions identiques dans les oxydes [64].

L'énergie de transfert d'un électron d'un ligand proche à l'ion terre rare est liée à l'affinité électronique de l'ion terre rare. L'affinité électronique dépend du degré d'occupation des orbitales 4f. Elle suit la variation du potentiel redox +II/+III le long de la série des lanthanides en accord avec l'énergie de stabilisation de l'état +II. Cette tendance à la réduction est prononcée pour l'euprium trivalent de configuration électronique 4f⁶ qui, en capturant un électron, adopte la configuration stable à demi-remplie 4f⁷. Par conséquent, la bande d'absorption de transfert de charge à partir de différents ligands, spécialement l'oxygène, vers

l'euporium trivalent apparaît généralement à relativement basse énergie. Les conclusions sont identiques pour l'ytterbium trivalent avec la configuration $4f^{13}$.

En plus de l'affinité électronique de l'ion métallique, l'énergie de transfert de charge dépend fortement de l'électronégativité du ligand. Les fluorures par exemple présentent cette transition à plus forte énergie que pour les oxydes ou les sulfures.

I-6 Interaction rayonnement-matière

L'interaction d'un ion Ln avec un rayonnement électromagnétique provoque des transitions entre les différents niveaux de l'ion suivant plusieurs mécanismes. On a deux processus de luminescence qui peuvent se valoriser lors d'une interaction entre un ion Ln et une onde électromagnétique, qui sont notamment l'absorption et l'émission. Ces deux processus seront définis à la suite.

I-6.1 L'absorption

Soit une onde ou un rayonnement électromagnétique composé de photons d'énergie $\Delta E = h\nu$ traversant un matériau contenant des ions de Ln. Si les photons ont une énergie qui correspond exactement à la différence d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$ ($E_2 > E_1$) séparant l'état (fondamental ou bien excité) d'énergie E_1 de l'état excité d'énergie E_2 de l'ion Ln, alors ils peuvent être absorbés par l'ion Ln. Ce processus d'absorption se traduit par le passage de cet ion à l'état excité d'énergie E_2 . Le processus d'absorption est décrit à la Figure I.11 (N1 et N2) représentent la population du niveau d'énergie E_1 et celle du niveau excité d'énergie E_2 , respectivement.

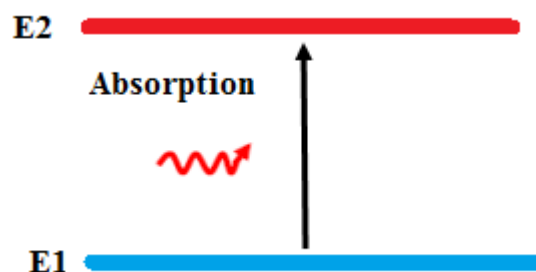


Figure I-11 : Absorption d'un photon.

Un électron ne peut pas rester indéfiniment dans un état excité. Après un court moment, il revient à son état fondamental (état non excité) et émet lui-même un rayonnement électromagnétique. Le retour à l'état fondamental se traduit par un processus d'émission qui sera décrit ultérieurement.

I-6.2 Emission spontanée

Sans intervention d'action extérieure, l'ion dans son état excité non stable E2 restitue l'énergie absorbée par émission de lumière. Ce processus se traduit par son retour spontané au niveau stable E1 en émettant un photon d'énergie $h\nu$ égale à l'écart énergétique $E2 - E1$. Ce phénomène est appelé l'émission spontanée et il est décrit à la Figure I.12. Il représente l'une des bases fécondes de PL qui sera traitée minutieusement dans cette thèse.

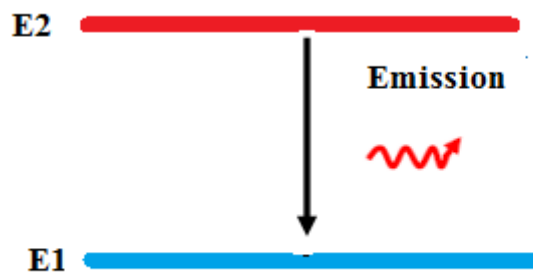


Figure 1-12 : Émission spontanée d'un photon.

Dans la présente thèse, ces deux processus de luminescence seront étudiés minutieusement en se servant de la spectroscopie de PL, qui sera présentée dans le troisième et quatrième chapitre.

1-6.3 Désexcitation

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique avec un ion L_n engendre des transitions électroniques notamment dites optiques qui peuvent être soit radiatives, c'est-à-dire avec émission de photons, soit non radiatives ou bien émission de vibrations localisées (désexcitation assistée par phonons). Tel qu'en présence des processus radiatifs et non radiatifs, la probabilité de désexcitation totale W_T (en s^{-1}) d'un ion de L_n d'un niveau E_j vers un

niveau E_J est donnée par la somme des probabilités de relaxation radiative W_R et non radiative W_{NR} :

$$A_{JJ'} = \frac{1}{\tau_{exp}} = W_R + W_{NR} = W_R + W_{MP} + W_{TE} \quad \text{I.10}$$

Avec τ_{exp} (en s) correspond à la durée de vie expérimentale de l'état excité, c'est-à-dire à la durée moyenne pendant laquelle les atomes restent dans l'état excité. W_R , W_{MP} et W_{TE} représentent, respectivement, les probabilités par unité de temps des transitions radiatives, derelaxations multi-phonons et de TE entre les ions. Les différents modes de désexcitation résultant de l'interaction du rayonnement avec les ions de Ln sont schématisés dans la Figure I.13

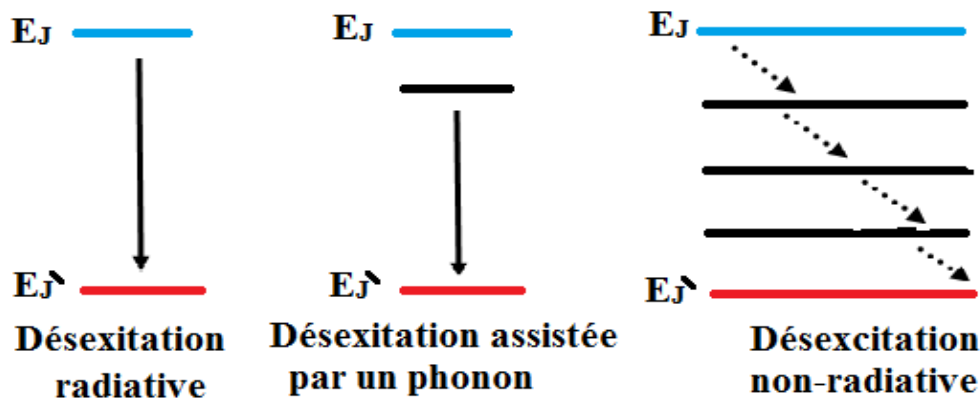


Figure 1-13 : Modes de désexcitation : radiative, assistée par phonon et non-radiative.

1-6.3.1 Désexcitation radiative

Un processus de désexcitation radiatif est signé par émission des photons d'énergie correspondant à la différence entre les niveaux excité et inférieur retrouvé par l'ion. Cette émission s'ébauche : soit par une TDE qui est interconfigurationnelle alors elle est interdite pour celle qui est intraconfigurationnelle puisque tous les niveaux sont issus de la même configuration (d'après la règle de sélection : les TDE ne sont plus permises que si $\Delta L = \pm 1$ c'est-à-dire entre niveaux de parité différente). Néanmoins, l'existence de ce type de transition (intraconfigurationnelle) s'explique par le fait que les niveaux ne sont pas tout à fait purs, soit par une TDM qui est permise dans une même configuration, mais elle est interdite de $0 \leftrightarrow 0$.

1-6.3.2 Désexcitation assistée par phonons

Une désexcitation est assistée par phonons quand l'ion excité retrouve un niveau d'énergie inférieur en émettant un photon d'énergie inférieure à la différence entre les niveaux excité et inférieur, la différence d'énergie est complétée par un ou plusieurs phonons de la matrice.

1-6.3.3 Désexcitations non radiatives

Un processus non radiatif est signé par relaxation d'un ou plusieurs phonons d'énergie égale à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques d'un ion. Pour une transition donnée, les désexcitations non radiatives sont d'autant moins probables que le nombre de phonons impliqués est élevé. Donc, plus l'énergie des phonons est faible pour une matrice donnée (comme les monocristaux chlorures fluorures) et plus les désexcitations non radiatives seront improbables, favorisant la luminescence.

D'une façon générale, l'énergie libérée par la désexcitation peut être transmise à la matrice ou à un ion voisin, donnant lieu à deux types de désexcitations non radiatifs qui sont les relaxations multi-phonons et les TE.

1-6.3.4 La relaxation multi-phonon

Elle est due aux interactions activateur-matrice hôte (couplage électrons-phonons). D'autant que les ions peuvent se désexciter en dissipant l'énergie vers le réseau sous forme d'énergie de vibrations par la création d'un ou plusieurs phonons tout en reposant sur un niveau immédiatement inférieur. Ces types de transitions sont indépendants de la concentration en ions de Ln, mais ils sont sensibles à la nature de la matrice. En effet, plus la valeur de l'énergie des phonons est faible, moins la relaxation multi-phonon est probable. Puisque ce processus entre en compétition avec le processus d'émission radiative, une matrice à faible énergie des phonons est trop recherchée pour augmenter le rendement de luminescence.

I-7 Le transfert d'énergie

Les transferts d'énergie sont des mécanismes d'interactions entre des ions voisins. Ces interactions sont fonction de la distance inter-ionique. Cette dernière diminue lorsque la concentration en ions de Ln augmente. Dans ce cas, la probabilité pour que les ions voisins échangent leur énergie, augmente. Ce processus de TE, se produit directement entre un

sensibilisateur S (ion porté dans un état excité et qui cède son énergie) et un activateur A (ion recevant de cette énergie) sans émission radiative et peut provoquer la population des niveaux excités supérieurs au niveau émetteur de l'ion actif (Figure I.14). Il existe néanmoins d'autres mécanismes de TE vers des centres piègeurs ou d'impuretés (groupe hydroxyle (-OH), défauts de réseau...) qui réduisent la population de l'état excité et conduit à une extinction de la luminescence.

c) Transfert d'énergie résonant

Dans le cas de TE radiatif résonant, la désexcitation du sensibilisateur se fait grâce à l'émission de photons qui vont laisser derrière lui « trou spectral » et qui seront absorbés par l'accepteur. En effet, on considère que les deux ions proches voisins présentent des niveaux d'énergie identiques. L'ion sensibilisateur S dans un état excité va relaxer vers le niveau fondamental ou vers un niveau inférieur. L'ion activateur A va alors absorber l'énergie libérée et passer du niveau fondamental ou excité inférieur à un de ses niveaux excités ou excités plus supérieurs, respectivement (Figure I.14 (a)).

d) Transferts d'énergie non radiatifs résonants et transferts d'énergie non radiatifs assistés par phonons

Dans le cas de TE non radiatif résonant, la désexcitation du sensibilisateur S se fait sans émission de photons (**Figure 1.14 (b)**). Si les niveaux impliqués dans le transfert ne sont pas exactement identiques, alors durant la désexcitation le sensibilisateur cède une quantité d'énergie autre que celle nécessaire à l'excitation telle que la conservation de l'énergie est garantie par émission de photons dans la matrice. On parle alors du TE non radiatif résonnant assisté par émission de phonons (Figure 1.14 (c)). Dans ce cas la différence d'énergie entre les deux niveaux est transformée en un ou plusieurs phonons qui peuvent être absorbés ou émis par la matrice.

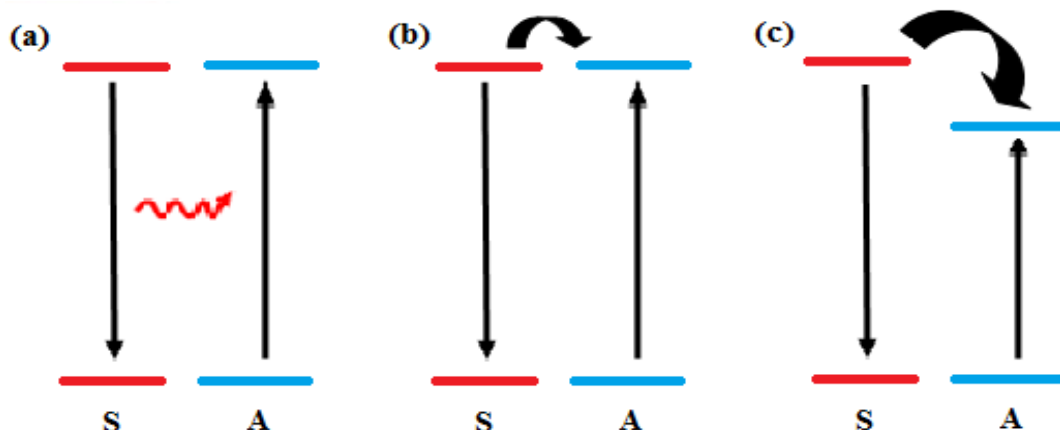


Figure 1-14 : (a) Principe du Transfert d'énergie résonant. (b) Principe du Transfert d'énergie non radiatif résonant et (c) de celle non radiatif résonnant assisté par émission de phonons. 35

Références bibliographiques

- [1] M.Seraiche, Thèse de Doctorat « *Elaboration par voie Sol-Gel, étude des propriétés structurales et optiques des orthoborates LnBO_3 ($\text{Ln}=\text{Lu}, \text{Sc}, \text{La}, \text{Gd}$ et Y), dopés (Eu^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+}) en vue d'application d'un détecteur du rayonnement nucléaire à base de scintillation* » Université Houari Boumediene. **2017**
- [2] A. Boukerika, Thèse de Doctorat, « *Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenat (Y, Lu) $3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ activés aux ions cérium* » Université de Jijel, **2014**.
- [3] A.Mendoud, Thèse de Doctorat « *Etude des propriétés structurales et optiques des scintillateurs inorganiques à base des sesquioxydes ($\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x$) $_2\text{O}_3$ dopés aux ions terres rares trivalents préparés par voie sol-gel* » Université Houari Boumediene. **2019**
- [4] Dolo JJ, Dejene FB, Terblans JJ, Swart HC « *Characterization of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ phosphor powder and thin films*, PhD thesis, University of the Free State, Bloemfontein, South Africa, **2011**
- [5] J. P. Cotter, J. C. Fitzmaurice and I. P. Parkin, *J. Mater.Chem.*, **1994**, **4**, 1603–1609.
- [6] M. S. Palmer, M. Neurock and M. M. Olken, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**, 8452–8461.
- [7] H. D. Nguyen, S. Mho and I. H. Yeo, *J. Lumin.*, **2009**, **129**, 1754.
- [8] Jonathan Carvalhaes Batista, Paulo Cesar de Sousa Filho and Osvaldo Antonio Serra. « *Effect of the vanadium(V) concentration on the spectroscopic properties of nanosized europium-doped yttrium phosphates* » The Royal Society of Chemistry **2012**
- [9] L. Niinistö and M. Leskelä, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, ed. K. A. Gschneidner, Jr and L. Eyring, Elsevier, Amsterdam, **1987**, ch. 59.
- [10] Xinguo Zhang, Fangxiang Zhou, Pei He, Min Zhanga and Menglian Gongb « *Sol-gel synthesis and luminescent properties of red-emitting $\text{Y}(\text{P},\text{V})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors* » *Luminescence* **2016**; **31**: 264–269
- [11] Tamara Minakova, Sergey Mjakin, Vadim Bakhmetyev , Maxim Sychov, Ilya Zyatikov, Irina Ekimova , Vladimir Kozik, Yu-Wen Chen and Irina Kurzina « *High Efficient YVPO_4 Luminescent Materials Activated by Europium* » *Crystals* **2019**, **9**, 658 doi:10.3390/cryst9120658
- [12] Zhibin An, Xiuzhen Xiao, Jun Yu a, Dongsan Mao a and Guanzhong Lu « *Controlled synthesis and luminescent properties of assembled spherical $\text{YP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}$ or Tm) phosphors with high quantum efficiency* » The Royal Society of Chemistry **2015**, 52533–52542
- [13] Su, X.Q.; Yan, B. « *The synthesis and luminescence of $\text{YP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$ microcrystalline phosphors by in situ co-precipitation composition of hybrid precursors* » *Mater. Chem. Phys.* **2005**, **93**, 552–556
- [14] Amurisana Bao, Hua Yang, Chunyan Tao, Ying Zhang, Lili Han « *Luminescent properties of nanoparticles $\text{YP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4:\text{Dy}$ phosphors* » *Journal of Luminescence* **128** (2008) 60–66
- [15] Fabio Angiuli, Francesco Mezzadri, Enrico Cavalli « *$\text{Y}(\text{P},\text{V})\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$ phosphors for white light generation: Emission dynamics and host effect* » *journal of Solid State Chemistry* **184** (2011) 1843–1849
- [16] Yu Jin, Chunxia Li, Zhenhe Xu, Ziyong Cheng, Wenxin Wang, Guogang Li, Jun Lin « *Microwave-assisted hydrothermal synthesis and multicolor tuning luminescence of $\text{YP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Sm}$) nanoparticles* » *Materials Chemistry and Physics* **129** (2011) 418–423

- [17] Selepe Joel Motlounq, Kamohelo George Tshabalala, Odireleng Martin Ntwaeaborwa «*Combustion synthesis and characterization of Sm^{3+} and Tm^{3+} co-activated yttrium orthovanadate phosphate*» **2017**, 8(6), 735-740 *Advanced Materials Letters*
- [18] Heikham Farida Devi, Thiyam David Singh «*Synthesis of a promising red-emitting Ce^{3+} doped $\text{Y}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ phosphor for white light emitting diodes*» *Materials Science & Engineering B* **247** (2019) 114380
- [19] Blasse, G.; Bril, «*A Investigation of Some Ce^{3+} - Activated Phosphors* » *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 5139.
- [20] Blasse, G.; Bril, A. «*Photoluminescent Efficiency of Phosphors with Electronic Transitions in Localized Centers*». *J. Electrochem. Soc.* **1968**, 115, 1067–1075
- [21] G. Delosh, T. Y. Tien, E. F. Gibbons, P. J. Zacmanidis, AND H. L. Stadler. “*Strong Quenching of Tb Emission by Tb-V Interaction in $\text{YPO}_4\text{-YVO}_4$* ” *The Journal of Chemical Physics* **53**, 681 (1970); doi: 10.1063/1.1674044
- [22] Liang, Y.; Chui, P.; Sun, X.; Zhao, Y.; Cheng, F.; Sun, K. «*Hydrothermal synthesis and up-conversion luminescent properties of $\text{YVO}_4\text{:Yb}^{3+}$, Er^{3+} nanoparticles*» *J. Alloys Compd.* **2013**, 552, 289-293.
- [23] Cheng, F.; Sun, K.; Zhao, Y.; Liang, Y.; Xin, Q.; Sun, X. «*Synthesis and Characterization of $\text{HA/YVO}_4\text{:Yb}^{3+}$, Er^{3+} up-conversion luminescent nano-rods*» *Ceram. Int.* **2014**, 40, 11329-11334.
- [24] Luwang, M. N.; Ningthoujam, R. S.; Srivastava, S. K.; Vatsa, R. K. «*Preparation of whitelight emitting $\text{YVO}_4\text{:Ln}^{3+}$ and silica-coated $\text{YVO}_4\text{:Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+} , Tm^{3+}) nanoparticles by CTAB/n-butanol/hexane/water microemulsion route: Energy transfer and site symmetry studies*», *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 5326-5337.
- [25] Mahata, M. K.; Tiwari, S. P.; Mukherjee, S.; Kumar, K.; Rai, V. K. « *$\text{YVO}_4\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor for multifunctional applications* », *J. Opt. Soc. Am. B* **2014**, 31, 1814-1821.
- [26] Huang, X.; Han, S.; Huang, W.; Liu, X. «*Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters*», *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 173-201.
- [27] Y. X. Wang, Y. H. Song, Y. Li, T. T. Cui, X. Q. Zhou, Y. Sheng, K. Y. Zheng, H. P. You, and H. F. Zou, «*Morphology control and tunable color of $\text{LuVO}_4\text{:Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}$, Er , Sm , Eu) nano/micro-structures* dagger» *New J. Chem.* **41**(2), 709–716 (2017).
- [28] Liusai Yang, Siyan Peng, Minglei Zhao, AND Leshu Yu «*New synthetic strategies for luminescent $\text{YVO}_4\text{:Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$, Sm , Eu , Tb , Dy , Ho , Er) with mesoporous cell-like nanostructure* » Vol. 8, No. 12 | 1 Dec **2018** | *Optical Materials Express* 3806
- [29] M.V. Jacob, J. Mazierska, J. Krupka «*Dielectric Properties of Yttrium Vanadate Crystals from 15 K to 295 K* ». *Journal of Electroceramics*, **2005**, vol. 15, pp. 237-24159
- [30] Fei He , Piaoping Yang , Na Niu , Wenxin Wang , Shili Gai , Dong Wang, Jun Lin «*Hydrothermal synthesis and luminescent properties of $\text{YVO}_4\text{:Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$, Dy , and Sm) microspheres*» *Journal of Colloid and Interface Science* **343** (2010) 71–78
- [31] L.G. De Shazer, S.C. Rand, B.A. Wechsler *Handbook of Laser Science and Technology*. Boca Raton, Florida: CRC Press, **1987**.
- [32] M.V. Jacob, J. Mazierska, J. Krupka, D. Ledenyov, S. Takeuchi «*Microwave properties of yttrium vanadate crystals at cryogenic temperatures* ». **In: ICMAT 2003**, Singapore, **2003**.
- [33] H.S. Shi, G. Zhang, H.Y. Shen «*Measurement of principal refractive indices and the thermal refractive index coefficients of yttrium vanadate* » *Journal of Synthetic Crystals*, **2001**, vol. 30, pp. 85-88
- [34] S. Obregon, G. Colon «*Water splitting performance of Er^{3+} -doped YVO_4 prepared from a layered $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ precursor*». *The Chemical Engineering Journal*, **2014**, vol. 262, pp. 29-33.

- [35] A.S.S. De Camargo, L.A.O. Nunes, D.R. Ardila, J.P. Andreetta, «*Excited-state absorption and 1064-nm end-pumped laser emission of Nd:YVO₄ single-crystal fiber grown by laser-heated pedestal growth*» *Opt. Lett.* 29 (2004) 59.
- [36] G. Herrera, J. Jimenez-Mier, R.G. Wilks, A. Moewes, W. Yang, J. Denlinger «*Excited states in yttrium orthovanadate YVO₄ measured by soft X-ray absorption spectroscopy*» *Journal of Materials Science*, 2013, vol. 48, pp. 6437-6444
- [37] K. Riwozki, M. Haase « *Colloidal YVO₄:Eu and YP_{0.95}V_{0.05}O₄:Eu nanoparticles luminescence and energy transfer processes* ». *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, vol. 105, pp. 12709
- [38] A.K. Levine, F.C. Palilla « *A new, highly efficient red-emitting cathodoluminescent phosphor (YVO₄:Eu) for color television*». *Applied Physics Letters*, 1964, vol. 5, pp. 118-120
- [39] Motloug Selepe Joel, These de doctorat « *Investigation Of Photoluminescent Properties Of Rare-Earths Doped Mixed Multicomponent Structures Of Phosphovanadates*» Department of Physics at the University of the Free State, South Africa. 2017
- [40] A. Bril, W.L. Wanmaker, J. Broos «*Photoluminescent Properties of Some Europium-Activated Gadolinium and Yttrium Compounds*». *The Journal of Chemical Physics*, 1965, vol. 43, pp. 311
- [41] Luyun Yang, Chen Wang, Yongjun Dong, Ning Da, Xiao Hu, Danping Chen, Jianrong Qiu «*Three-photon-excited upconversion luminescence of YVO₄ single crystal by infrared femtosecond laser irradiation*» 2005 / Vol. 13, No. 25 / OPTICS EXPRESS
- [42] Jiangcong Zhou, Feng Huang, Ju Xu, Hui Chena and Yuansheng Wang «*Luminescence Study of Self-activated and Rare earth Activated Sr₃La(VO₄)₃ Phosphor Potentially Applicable in W-LEDs* » *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3, 3023-3028
- [43] L. Vegard, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 4(22) (1927) 511.
- [44] I. Krstanovic, *Acta Crystallogr.* 11(12) (1958) 896.
- [45] H. Schwarz, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 323(1-2) (1963).
- [46] W. O. Milligan, D. F. Mullica, and al «*Structural investigations of YPO₄, ScPO₄ and LuPO₄*» *Inorganica Chimica Acta.* 60 (1982), 39-43.
- [47] Y. Ni, J.M. Hughes, A.N. Mariano, *Am. Mineral.* 80 (1995) 21.
- [48] G. M. Begun , G.W. Beall , L. A. Boatner , W. J. Gregor «*Raman spectra of the rare earth orthophosphates*» *J. Raman Spectrosc.* 11 (1981) 273.
- [49] A. K. Parchur, A. I. Prasad, S. B. Rai, R. Tewari, R. K. Sahu, G.S. Okram, R. A. Singh, R. S. Ningthoujam, «*Observation of intermediate bands in Eu³⁺ doped YPO₄ host: Li⁺ ion effect and blue to pink light emitter* » *AIP ADVANCES* 2. 032119 (2012).
- [50] Bos A J J, Dorenbos P, Bessiere A and Viana B 2008 *Radiat Meas.* 43 222–6
- [51] V.N. Makhov, N.Y. Kirikova, M. Kirm, J.C. Krupa, P. Liblik, A. Lushchik, C. Lushchik, E. Negodin, G. Zimmerer *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 486(1-2) (2002) 437.
- [51] C. Huang, «*Rare earth coordination chemistry fundamentals and applications*», John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd. ISBN: 978-0-470-82485-6, Peking University, China (2010).
- [52] D. Nicolas, Ph. D. thesis «*Étude d'agrégats d'oxydes de terres rares*», Université Claude Bernard, Lyon I, 2007.
- [53] M. Marceddu, Thèse de Doctorat, «*Photoluminescence Properties of Lanthanide doped Wide Gap Compounds of Interest in Photoluminescence Properties of Lanthanide doped Wide Gap Compounds of Interest in Photonics*», Université de Cagliari, 2007.

- [54] Guillaume ALOMBERT-GOGET, Thèse Doctorat « *Spectroscopies et modélisation de verres de silice dopés d'ions de terre rare - influence du co-dopage* » Université D'Angers Anne **2007**
- [55] J.L. Prather. Atomic energy levels in crystals. N.B.S Monography, 19, **1961**.
- [56] Boubekri Hani, Thèse de Doctorat « *Etude en spectroscopie optique d'absorption et d'émission des matériaux optiques dopés aux ions de terres rares pour photo-conversion* » Université Badji- Mokhtar- Annaba. **2013**.
- [57] Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). *Luminescent materials*. Springer
- [58] Ropp, R. (1964) « *Spectral Properties of Rare Earth Oxide Phosphors* » Journal of the Electrochemical Society, 111, 311-317.
- [59] Blasse, G., Dirksen, G., Meyerink, A., Terrell, D., & Neyens, L. (1988) « *An Efficient Green-Emitting Luminescent Material - Tb³⁺-Activated Monoclinic Gd₂O₃* ». Materials Chemistry and Physics, 19, 547-556.
- [60] B. R. Judd, « *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions* », *Physical Review*, vol. 127, p. 750, **1962**.
- [61] G. S. Ofelt, « *Intensities of crystal spectra of rare-earth ions* », *Journal of Chemical Physics*, vol. 37, p. 511, **1962**.
- [62] G. Blasse, A. Bril et W.C. Nieuwpoort, *J. Phys. Chem. Solids*, 27 (**1966**) 1587.
- [63] C.K. Jørgensen, *Mol. Phys.*, 5 (**1962**) 271.
- [64] G. Blasse, *J. Chem. Phys.*, 45(7) (**1966**) 2356.

Chapitre II

Techniques expérimentales et méthodes de caractérisation

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter :

- les méthodes de synthèse les plus couramment utilisées conduisant aux matrices d'oxyde. Puis, nous présenterons un bref rappel théorique sur le procédé sol-gel utilisé pour la préparation de nos poudres luminophores Oxyde yttrium vanadates-phosphore de formulation $Y(P_{1-x}V_x)O_4:Tb^{3+}$ ainsi que les protocoles de synthèse détaillés adoptés à l'obtention des matrices $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopées par les ions de Terbium trivalent.
- les différentes techniques de caractérisations optiques et structurales des matrices vitreuses étudiées. Ceci sera accompagné d'une description des appareils ainsi qu'un aperçu sur les concepts théoriques qui sous-tendent leurs fonctionnements.

II-1 Différentes méthodes de synthèse des Phosphovanadates décrites dans la littérature

Ce paragraphe va être consacré aux différentes voies de synthèses décrites dans la littérature pour la synthèse des matrices de types $Ln(V,P)O_4$:dopé des ions terre rare. Nous commencerons dans un premier temps par une description rapide du procédé le plus classiquement dite «réaction à l'état solide » rencontrés pour ce type de matrices, avant de poursuivre par une description plus détaillée des procédés dite de chimie douce développés plus récemment.

II-1.1 Procédé classique : réaction à l'état solide

La voie solide menant aux matrices $Ln(V,P)O_4$: RE ($Ln = Y$ ou Gd) consiste à faire réagir à très haute température les oxydes métalliques correspondants (oxyde d'yttrium (Y_2O_3), pentoxyde de vanadium (V_2O_5), le phosphate d'ammonium ($(NH_4)_2HPO_4$ et l'oxyde de terre rare généralement RE_2O_3). C'est un protocole relativement simple à mettre en œuvre. De plus, il engendre un faible coût de par la nature des réactifs mis en jeu, c'est pourquoi c'est le protocole le plus utilisé en milieu industriel.

Un nombre important de travaux on adopté cette méthode pour synthétiser des poudres $Ln(V,P)O_4$ dopé au ions de terre rares :

- Chia-Chin Wu 2007 [1] a préparé des échantillons du polycristallin en deux séries avec des compositions $Y(V_{1-z}P_z)O_4 : x Eu^{3+}$ et $(Y_{1-y}Gd_y)(V_{1-z}P_z)O_4 : x Eu$ par des réactions à l'état solide. En bref, les oxydes constitutifs, étaient mixés dans les proportions requises. Les mélanges étaient calcinés à 600 °C avec 5 % en masse de H_3BO_3 ajouté comme fondant, re-broyé, et recuit à températures de 1000 à 1300 °C pendant 8 h, pour éviter une éventuelle réaction incomplète. La composition du nouveau phosphore est optimisé pour servir de phosphore alternatif et remplacer le luminophore largement utilisé $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ ou $Y_2O_3:Eu^{3+}$ comme phosphores commerciaux.
- En 2008, L'équipe de Guohui Pan et al [2] a adopté la voie sèche « réaction à l'état solide » pour synthétiser des poudres $YV_{1-x}P_xO_4 : 2 \% Eu^{3+}$; on utilisant les matières premières de Y_2O_3 , Eu_2O_3 , V_2O_5 et $(NH_4)_2HPO_4$ comme réactif de départ, le mélange ce fait avec des quantités stoechiométriques, les matières premières ont d'abord été broyées entièrement de manière à constituer une poudre homogène et préalablement chauffé à 750 °C pendant 3 h. Par la suite, un réaffûtage et un deuxième feu à haute température de 1150 °C pendant 6 h ont été portés pour une réaction suffisante.
- En 2010, J. Sun et al [3] les phosphores $Y(V,P)O_4 : Eu^{3+}$, Bi^{3+} ont été préparés par la méthode l'état solide à haute température. Les précurseurs sélectionnés sont Y_2O_3 , Eu_2O_3 , NH_4VO_4 , $(NH_4)_2HPO_4$ et $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, tous les matériaux de départ ont été pesés, puis placer un creuset en corundum avec un couvercle. Les échantillons mélangés ont été frittés pour 6h à 1200 C° pour obtenir phosphores émetteurs dans le rouge.
- En 2020 Chao Dou et al [4] effectue la synthèse par voie traditionnelle, la méthode réaction à l'état solide, des poudres de $Gd(P_xV_{1-x})O_4 : Sm^{3+}$. Les précurseurs ont été pesés puis une quantité d'éthanol a été ajouté, puis broyer pendant plus de 40 min jusqu'à ce que le mélange soit homogène. Après cela, le mélange stoechiométrique a été mis dans un creuset d'alumine puis mis au four à moufle chauffé à 1200 °C en 7 h et maintenu à cette température pendant 5,5 h dans l'air. Enfin, les échantillons ont été laissé refroidir à température ambiante. les produits finaux sont des excellents

phosphores et de bons candidats pour être utilisés comme phosphore à couleur réglable activé par les UV.

Ce procédé de synthèse présente plusieurs inconvénients, il est nécessaire de chauffer le mélange de poudres à des températures supérieures à 1400°C pendant plusieurs heures [6] en présence d'un fondant tel que BaF₂, NaF, LiF, H₃BO₃ et H₃BO₃/BaF₂ qui influent positivement sur la taille des cristallites et l'intensité d'émission [1]. Un tel traitement thermique engendre des particules de tailles importantes, ce qui rend nécessaire une étape de broyage. Il en résulte l'apparition de défauts et d'impuretés à la surface des particules. De plus, plusieurs cycles de broyage-mélange-calcination sont souvent nécessaires pour obtenir la phase pure ce qui ne fait qu'augmenter la présence de défauts ou d'impuretés au sein du produit cristallisé final. Ces phénomènes induisent une diminution de la brillance et donc de l'efficacité lumineuse de ces matériaux.

Ce procédé de synthèse a été amélioré par l'introduction d'une étape d'homogénéisation des précurseurs en milieu liquide, offrant notamment une meilleure distribution des ions dopants dans la matrice. On obtient par cette voie un matériau présentant une cristallinité supérieure à la poudre correspondante réalisée sans mélange des réactifs en voie humide et dont les propriétés de luminescence sont supérieures [5,6]. Cependant, cette amélioration du protocole de synthèse par voie solide ne permet pas de diminuer suffisamment la température de calcination nécessaire à la cristallisation du composé pour pallier aux problèmes morphologiques que ce traitement thermique engendre.

Afin de synthétiser des matrices grenats à basse température sans avoir à recourir à des processus de broyage néfastes à ses propriétés de luminescence, de nombreuses voies de synthèse dites par « chimie douce » ont été développées.

II-1.2 Procédés par chimie douce

Plusieurs voies de synthèse sont actuellement utilisées pour préparer les phosphovanadates. A l'heure actuelle, les recherches en synthèse et élaboration de matériaux se concentrent sur le développement de matériaux nanophosphores. Les voies de synthèse privilégiées sont donc des voies dites de « chimie douce » en milieux aqueux principalement. Outre un gain considérable d'énergie en raison de l'absence de calcination à des hautes

températures que l'on peut retrouver dans les voies solides, les synthèses en voie liquide permettent une plus grande maîtrise de l'homogénéité chimique des éléments constitutifs du matériau ainsi que, dans certains cas, un contrôle accru des propriétés physico-chimiques des poudres (tailles des particules, morphologies, capacité de stockage d'oxygène, ...). Cette section dresse un bref aperçu des différentes voies de synthèse utilisées pour l'élaboration de phosphovanadates.

II-1.2.1 Synthèse par Co-Précipitation

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

Cette précipitation inversée permet d'obtenir une plus grande homogénéité des cations impliqués dans la synthèse au sein de la matrice finale. Après l'étape de précipitation, le précipité est séparé du solvant par filtration ou par centrifugation. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol, séché puis décomposé thermiquement en oxydes.

- En 2005, Su et Yanever ont utilisé le processus co-précipitation pour synthétiser les phosphores $Y(P,V)O_4$, la taille moyenne de particule sont de l'ordre de 0,5 à 2 μm [7].
- H. Lai et al [8] ont préparés par réaction de co-précipitation des particules de phosphore $(Y,Gd) P_{0.5}V_{0.5}O_4:Tm^{3+}$ émettant du bleu. Les particules obtenues ont une taille de l'ordre de micron même après un post-traitement à 1200 °C pendant 2 h.
- En 2015 Hao-Ying Lu and Meng-Han Tsai; Afin de réduire la tailles de particules, la méthode de lavage alcaline a été appliquée à la méthode de co-précipitation chimique dans cette recherche et il on peut réduire efficacement la taille moyenne des particules des phosphores $YP_{1-x}V_xO_4$ dopé Dy^{3+} à 65 nm [9].

II-1.2.2 La Méthode Hydrothermale

Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques dans un système clos "Autoclave", en présence d'un solvant au-delà de sa température d'ébullition [10], d'une manière générale, elle est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, composition, ...) [11]. Jusqu'à ces dernières années, les solvants les plus utilisés étaient les solutions aqueuses, d'où la dénomination usuelle de "synthèse hydrothermale". Le développement des solvants non aqueux, comme l'ammoniac liquide ou l'hydrazine, a conduit à choisir le nom générique de "réactions solvothermales" [12].

- Song et al. [13] utilise la méthode hydrothermale pour la synthèse des nanophosphors $Y(V,P)O_4$, qui présentait une émission bleue sous une excitation VUV, les nanoparticules recuit à différentes températures, sont utilisées pour la préparation d'une couche émissive transparente. Le travail a abouti à des nanophosphors $(V_{0.1}, P_{0.9})O_4$ recuit à 1000 C° optimal en termes de transmission et de luminosité.

La méthode hydrothermale est une voie de synthèse prometteuse, qui permet un meilleur contrôle des paramètres de réaction pour l'obtention de matériaux purs et homogènes.

Tableau II.1. Comparaison de poudres obtenues par différentes méthodes de synthèse [14].

Paramètre	Réaction à état solide	Coprécipitation	Sol gel	Hydrothermale
Coût	faible	moyen	élevé	élevé
État de développement	Commercial	Démonstration	R&D	R&D
Contrôle de la composition	Faible	Bon	Excellent	Excellent
Contrôle de la morphologie	Faible	Moyen	Moyen	Moyen
Pureté (%)	<99.5	>99.9	>99.9	>99.9
Recuit	Oui	Oui	Oui	Non

II-1.3 La Méthode Sol Gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par *Ebelmen* qui constate dès 1846 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide » [15]. Bien que connu depuis plus de 150 ans, ce procédé sol-gel n'a rencontré un véritable essor que depuis les années 1970, à partir desquelles la firme allemande Schott a mis en place un procédé industriel basé sur la chimie du sol-gel [16]. Les applications qui couvrent les matériaux élaborés par ce procédé sont désormais multiples. Il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles [17].

II-1.3.1 Principe de la méthode

Par définition, les procédés « sol-gel » correspondent à la transformation d'un *sol* (suspension de particules dispersées dans une phase liquide) en un *gel* (système constitué d'un double réseau interpénétré continu tridimensionnel, l'un solide et l'autre liquide). Les procédés sol-gel impliquent la préparation d'un « sol » à partir de précurseurs minéraux (sels) ou organiques (alcoxydes) dissous dans un solvant. Le sol contient alors des entités polymériques comme des macromolécules ou de fines particules de précipités. Les chaînes moléculaires du sol vont s'agglomérer et former des amas qui vont croître et conduire à une viscosité infinie du milieu, c'est la « transition sol-gel ». L'étape finale du procédé consiste à décomposer le gel par un traitement thermique pour obtenir le composé désiré [18,19].

Si le sol - gel permet d'obtenir des matériaux de grandes pureté et homogénéité à compositions variées, voire exotiques, la voie liquide d'élaboration autorise également une mise en forme très diversifiée. À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux massifs (*monolithes de verres ou de céramiques*), poudres, aérogels (*séchage supercritique*), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces (figure II.1).

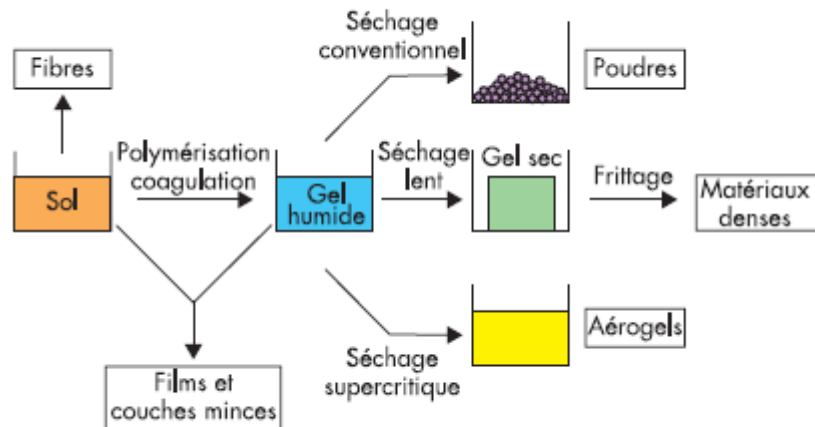


Figure II-1: Matériaux obtenus par le procédé sol-gel en fonction des conditions d'élaboration [20].

II-1.3.2 Mécanismes réactionnels

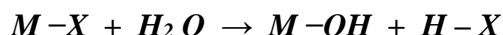
Bien que le procédé sol-gel soit connu depuis un siècle, tous les mécanismes complexes le régissant ne sont pas encore parfaitement compris. Aussi la présentation du procédé exposée ci-dessous n'est que très schématique. La chimie du procédé sol-gel se base sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation [21]. Les précurseurs utilisés pour la synthèse de matériaux par voie sol-gel sont de deux types : des précurseurs inorganiques et des précurseurs métal-organiques [22].

- Pour les *précurseurs inorganiques* (les sels de type cation métallique) [22], l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse.
- Les *précurseurs métallo-organiques* ($M(OR)_n$) les plus couramment utilisés sont les alcoxydes métalliques dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alcoxyde) [22].

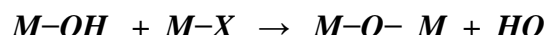
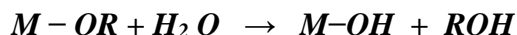
Le mécanisme de polymérisation des alcoxydes peut être décrit en deux étapes : une étape d'hydrolyse suivie d'une réaction de condensation.

La réaction L'hydrolyse : est une étape d'initiation ou d'activation conduisant à l'obtention de groupements réactifs :

➤ Précurseur inorganique : MX, où M est le cation métallique et X est l'anion associé (X= Cl-, NO₃ -, F- ...)

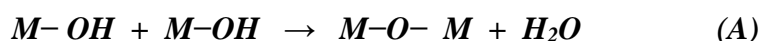


➤ Précurseur organo-métallique : M(OR), où R est la chaîne organique (groupement alkyle)



Les réactions de condensation : mettent en jeu les fonctions M-OH formées lors de l'hydrolyse et conduisent à la formation de liaisons M-O-M.

Deux types de réaction peuvent se produire: soit une réaction d'oxolation (Equation. A), soit réaction d'alcoxolation (Equation. B).



II-1.3.3 Les paramètres physico-chimiques et leurs influences sur la structure

La structure des espèces condensées dépend des cinétiques de réaction relatives de chaque précurseur en solution. Les réactivités des différents précurseurs peuvent être gouvernées par plusieurs paramètres physico-chimiques présentés ci-dessous [23]:

- **La température**

Les vitesses d'hydrolyse et de condensation augmentent avec la température dès la préparation du sol.

- **La nature des solvants**

Les solvants permettent d'obtenir une solution homogène de viscosité contrôlée.

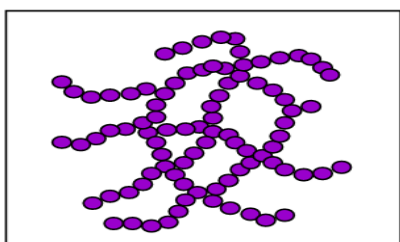
- **Le taux d'hydrolyse**

C'est le rapport du nombre de mole d'eau ajoutée au nombre de mole de métal M. Son influence sur les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation apparaît assez complexe car l'eau ajoutée n'est en général pas totalement consommée, et parce que les molécules d'eau résiduelles, régénérées au moment de la condensation ou formées par

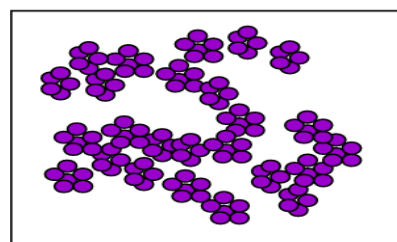
estérification, sont aussi à prendre en compte. Une quantité importante de groupements –OH liés au métal peut bloquer la polymérisation et causer la précipitation.

- **L'utilisation de catalyseurs**

Un pH acide accélère la réaction d'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique (figure II.2). Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte. Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores.



Catalyse acide



Catalyse basique

Figure II-2. Les différents assemblages possibles des amas polymériques.

II-1.3.4 Le choix de l'agent complexant

Dans la chimie douce, la méthode de sol-gel classique ne nécessite pas l'utilisation des agents chélatants. Dans le but d'optimiser la fluorescence de nos matériaux, nous avons rajouté des agents chélatants lors de synthèses de nos composés par cette méthode. Les agents complexants jouent un rôle très important dans les étapes de synthèse des nanomatériaux. En effet, de nombreux types d'agents complexants ont été utilisés dans la littérature en raison de leur grande influence sur la qualité finale de la poudre, tels que : le polyéthylène glycol (PEG) [24], l'éthylène glycol (EG) [25-27], l'acide Acétique (AC) ainsi que le mélange entre l'éthylène glycol (EG) et l'acide Acétique (AC) [28], l'éthylacétoacétate [29,30] et l'acétylacétone [31,32]. Parmi les différents agents complexants intéressants cités dans la littérature, nous avons choisi acetic acid (AC) et ethylene glycol (EG). Connue pour être des agents chélatants efficace et permet une meilleure stabilisation du sol.

Au cours des dernières décennies, de nombreux efforts ont été déployés pour étudier les matériaux de luminescence dopés aux terres rares. Nous allons présenter les travaux publiés dans la littérature concernant la synthèse des phosphovanadates par la méthode sol-gel.

- Bao et al , Ont synthétisé les phosphores via la méthode sol-gel en 2008 ; Les luminophores $Y P_x V_{1-x} O_4 : Dy^{3+}$ ont été préparé par la méthode sol-gel avec l'acide citrique comme additif dans des solutions précurseurs. Les luminophores obtenus ont morphologie sphérique et taille nanométrique d'environ 80 nm avec le traitement thermique à 1000°C. En ajustant le rapport de P/V. Les matériaux $Y P_x V_{1-x} O_4 : Dy^{3+}$ sont potentiellement l'un des candidats en éclairage blanc. [33].
- En 2015, X. Zhang et al. Dans cette étude, des phosphores $Y(P,V)O_4:Eu^{3+}$ ont été synthétisés par la méthode sol-gel avec l'ajout de l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) comme chélatant . La phase, la morphologie, la taille des cristaux et la propriété photoluminescente des luminophores ont été étudiées en détail. Et l'augmentation du rapport V^{5+}/ P^{5+} , l'intensité d'émission rouge Eu^{3+} du phosphore $Y(P,V)O_4:Eu^{3+}$ sous l'excitation UV a été grandement améliorée en raison de l'amélioration Transfert d'énergie $VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$ [34].

II-1.3.5 Avantages du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est souvent préféré aux autres voies traditionnelles pour ses avantages, à savoir [35,36] :

- Une température de synthèse beaucoup plus basse que celle requise par les techniques classiques ; cet abaissement de la température de cristallisation est lié à la présence d'oxygène au sein de la matrice.
- L'obtention d'un matériau final d'une grande pureté et au sein duquel les éléments constitutifs de la matrice sont répartis de façon homogène : ceci s'explique par l'utilisation de précurseurs moléculaires en solution.
- Une répartition homogène des dopants introduits dans la matrice sans phénomène de ségrégation.
- Un contrôle des processus de germination-croissance au cours des phases d'hydrolyse et de condensation, notamment grâce à l'utilisation de modificateurs chimiques, ce qui conduit à des matériaux de morphologie contrôlée.

- Une grande versatilité de mises en forme : fibres, monolithes, poudres et couches minces ce dernier type de mise en forme étant particulièrement intéressant pour des applications dans les domaines de l'éclairage ou de la visualisation, domaines auxquels sont destinés nos matériaux.

II-2 Protocole de synthèse des matrices grenat sous formes de poudres

Les matrices $Y_{1-x}V_xO_4$ dopées par les ions Tb^{3+} étudiées au cours de ce travail ont été principalement élaborées par un protocole de synthèse basé sur le procédé sol gel. Ce protocole, mis au point d'une manière plus détaillées.

II-2.1 Précurseurs et matériels utilisés pour la synthèse

La préparation de poudres retenues pour notre étude par le procédé du sol gel nécessite l'utilisation de plusieurs précurseurs sous forme d'oxyde ou nitrate, ainsi que certains produits chimiques. Le tableau II.2 regroupe les principaux précurseurs utilisés dans la synthèse des poudres : $Y_{1-x}V_xO_4$ dopées Tb^{3+} Les solutions sont préparées à l'air libre.

La méthode de sol gel présente un avantage très précieux d'un point vu pratique au fait Pour la préparation des solutions nécessite un simple matériel pour la synthèse, seulement; des béchers, des agitateurs magnétiques et des plaques chauffantes et éventuellement une microbalance de précision et un four pour les traitements thermiques sont nécessaires (Figure II.3).

Substances chimiques	Formule chimique	Pureté	Utilité
Phosphate Ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	99,99 %	Matrice
Metavanadate Ammonium	NH_4VO_3	99,99 %	Matrice
Oxyde d'Yttrium	Y_2O_3	99,99 %	Matrice substituant
Oxyde de Terbium	Tb_4O_7	99,99 %	Dopant activateur
Ethylène Glycol (EG)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,99 %	agent chélatant
Acide Acétique (AC)	CH_3COOH	99,99 %	agent chélatant
Acide Nitrique	HNO_3	99,90 %	Solvant
Ammoniac	NH_3	99,90 %	Agent d'ajustement de pH

Tableau II-2. Produits chimiques utilisés pour la synthèse des poudres $\text{Y}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4 : 1\% \text{ Tb}^{3+}$



Microbalance

Plaque chauffante

Four de recuit

Figure II-3 : Photographie des matériels utilisés dans la synthèse par voie sol-gel.

II-2.2 Préparation des solutions

Nous allons décrire d'une manière détaillée le protocole de synthèse de poudres des phosphovanadates d'Yttrium dopés aux ions de Terbium ($\text{YP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4 : 1\% \text{ Tb}^{3+}$) à différentes concentrations de Vanadium ($x = 0 - 1$ avec un pas de 0.1) par le procédé de sol gel

Dans une première étape, des proportions stoechiométriques des précurseurs appropriés : Y_2O_3 , $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4VO_3 et Tb_4O_7 sont dissoutes dans des béchers séparés ; dans 100 ml d'eau dés-ionisée et préalablement mélangée avec 3 ml d'acide nitrique (HNO_3) est agitée pendant 12h à une température de $100^\circ C$ pour dissocier les précurseurs et former une solution transparente et homogène.

Après la dissolution totale des précurseurs, les solutions sont mélangés dans un seul bécher ; Par la suite, une quantité connue d'acide acétique et d'éthylène glycol avec des rapports molaires de EG: AC, de 2:1 respectivement, sont rajoutées à la solution puis agitée pendant 1h, finalement, le pH de la solution est ajusté par l'addition d'hydroxyde d'ammonium ($NH_3.H_2O$). La solution résultante a été pré-séchée à $120^\circ C$ à l'air libre sur une plaque chauffante jusqu'à l'obtention d'un gel.

Nous continuons le processus de séchage (évaporation et élimination totale du solvant) du gel à $120^\circ C$ jusqu'à l'obtention d'un xerogel (figure II.4). Ce dernier est broyé manuellement à l'aide d'un mortier et puis chauffée dans un creuset à la température désirée pendant 4heures pour cristalliser la poudre obtenue.

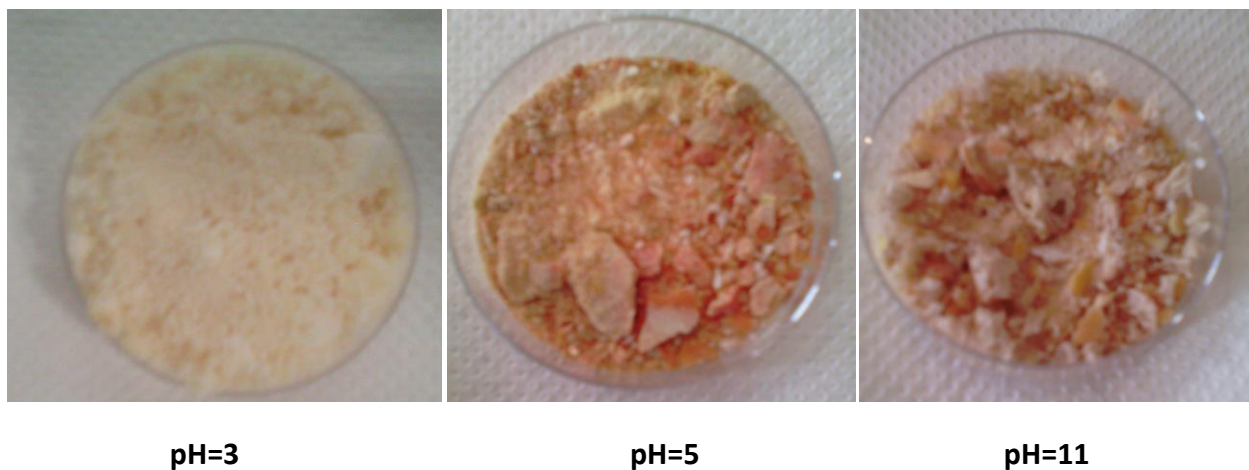


Figure II-4. Photographie des Xerogels : $YP_{0.5}V_{0.5}O_4 : 1\% Tb^{3+}$, pour différent pH.

La figure II.5 schématise les différentes étapes de protocole de synthèse de poudres phosphovanadates d'Yttrium, $Y(P_{1-x}V_x)O_4$: dopées $1\% Tb^{3+}$.

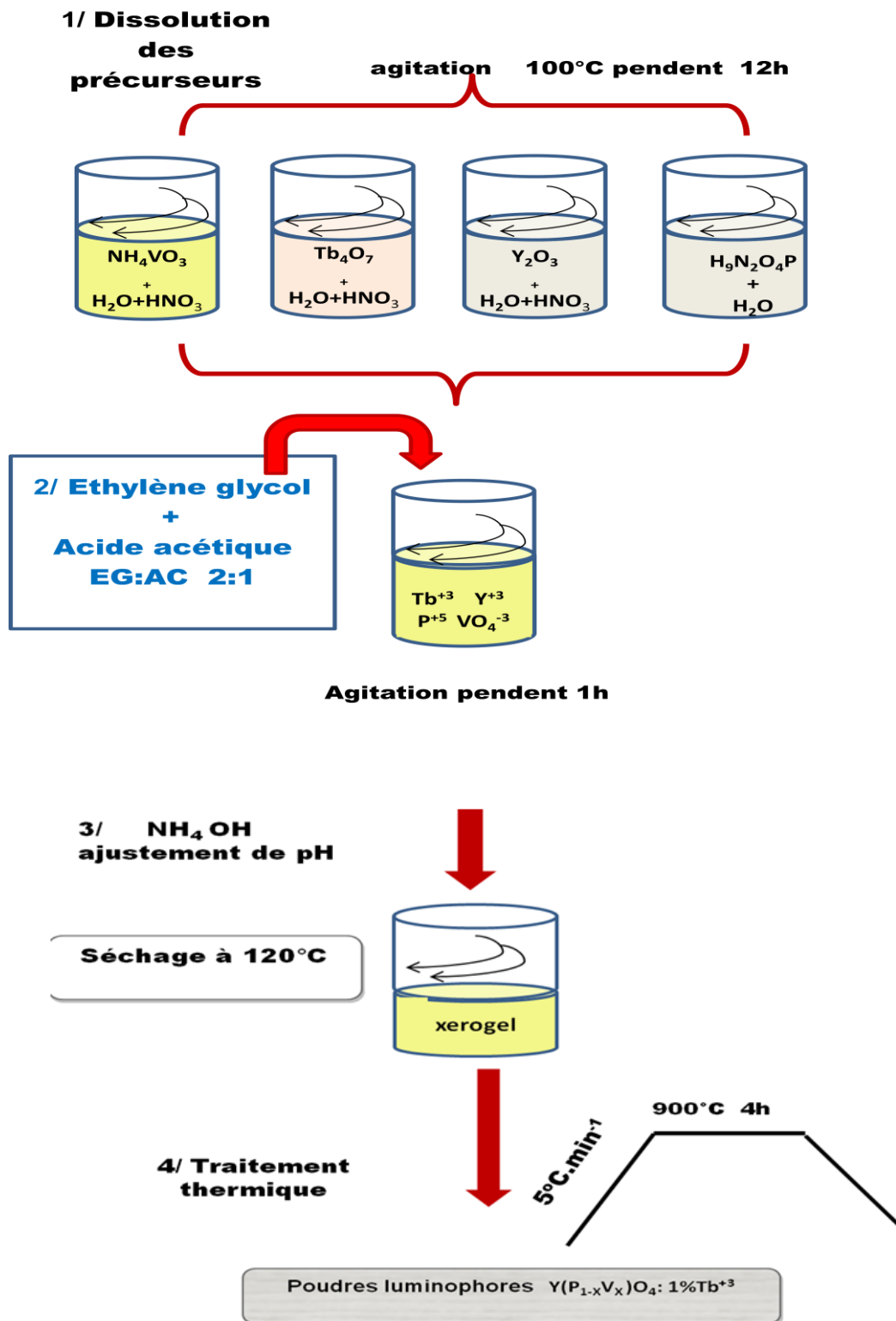


Figure II-5 : Différentes étapes d'élaboration de poudres $\text{Y}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4:1\%\text{Tb}^{3+}$ par le procédé sol gel.

II-3 Techniques expérimentales de caractérisation

Nous présenterons dans cette partie les principales techniques de caractérisation mises en œuvre lors de cette étude. Nous verrons les méthodes dédiées aux caractérisations structurales telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la Microscopie électronique à balayage (MEB) Nous terminerons par la caractérisation optique des poudres luminophores en utilisant la spectroscopie de luminescence.

II-3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X (DRX) permet une analyse rapide, non-destructrice des mélanges à plusieurs composants [37] et largement utilisée dans des domaines tels que la métallurgie, la minéralogie, la science médico-légale, l'archéologie, la physique de la matière condensée, la biologie... , notre objectif ici est plutôt discuter son importance et son apport en tant qu'outil d'investigation dans la caractérisation des poudres de $Y(P_{1-x} V_x)O_4$ dopées Tb^{3+} préparés par Sol-Gel.

Les principaux avantages de la technique de DRX résident dans sa capacité à évaluer les caractéristiques structurales des poudres d'oxydes. Parmi ces caractéristiques, nous allons étudié principalement la structure cristalline à partir des spectres de DRX afin d'identifier la ou les phases présentes, la taille de cristallites à partir de l'élargissement des raies de diffraction, l'orientation préférentielle des cristallites, ainsi que la contrainte résiduelle à partir des déplacements de raies de diffraction des poudres $Y(P_{1-x}, V_x)O_4$ dopées Terbium.

II-3.1.1 Principe

La diffraction de rayon X à haute résolution consiste à appliquer un rayonnement monochromatique $K\alpha_1$ déjà triée par passage de la lumière source à travers un monochromateur sur l'échantillon (figure II-6). Quand le rayonnement pénètre dans le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques (hkl) et qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. Les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires (hkl) à chaque fois que la condition de Bragg suivante est réalisée [38]:

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

Tel que:

d_{hkl} : représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin.

λ : est la longueur d'onde du faisceau incident sa valeur est de 1,54056 Å

n : est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

θ : représente l'angle de Bragg.

Si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayon X, nous pouvons, à partir de la mesure de l'angle de Bragg, déterminer les distances interréticulaires caractéristique du matériau. Nous pouvons ensuite déterminer les paramètres de maille et identifier les phases et les structures cristallines de l'échantillon.

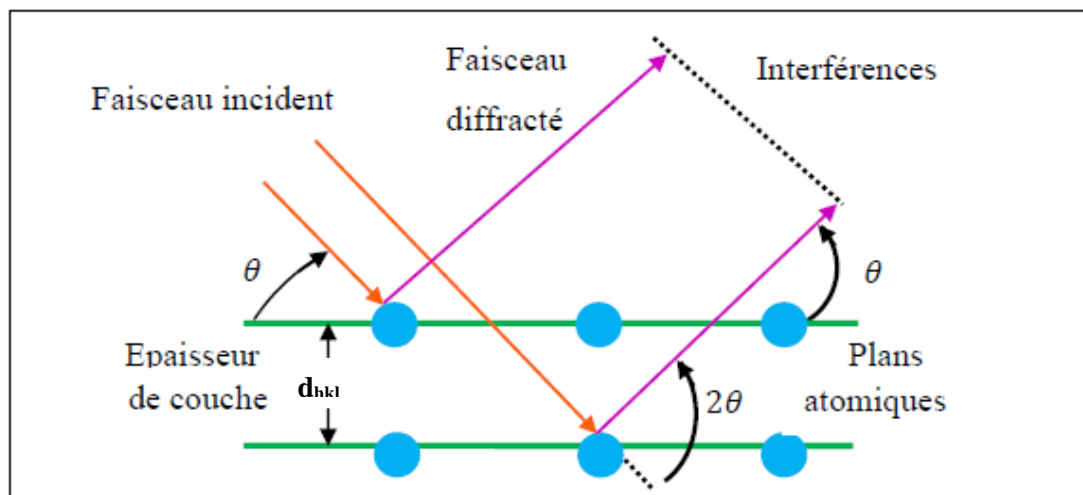


Figure II-6 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.

II-3.1.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental du diffractomètre utilisé figure II.7 est un diffractomètre de rayons X type Philips PW 1710, il est constitué par :

- Un tube de rayon x à anode de cuivre.
- Un générateur alimentés par une tension de 45 kV et un courant de 40 mA.
- Un monochromateur permettant d'obtenir un faisceau monochromatique
- Un ensemble goniométrique assurant le mouvement de l'échantillon suivant les trois axes de rotations et trois axes de translations.

En adoptant la configuration de Bragg-Brentano dite « θ - θ » ("thêta-thêta"), l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage. Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.

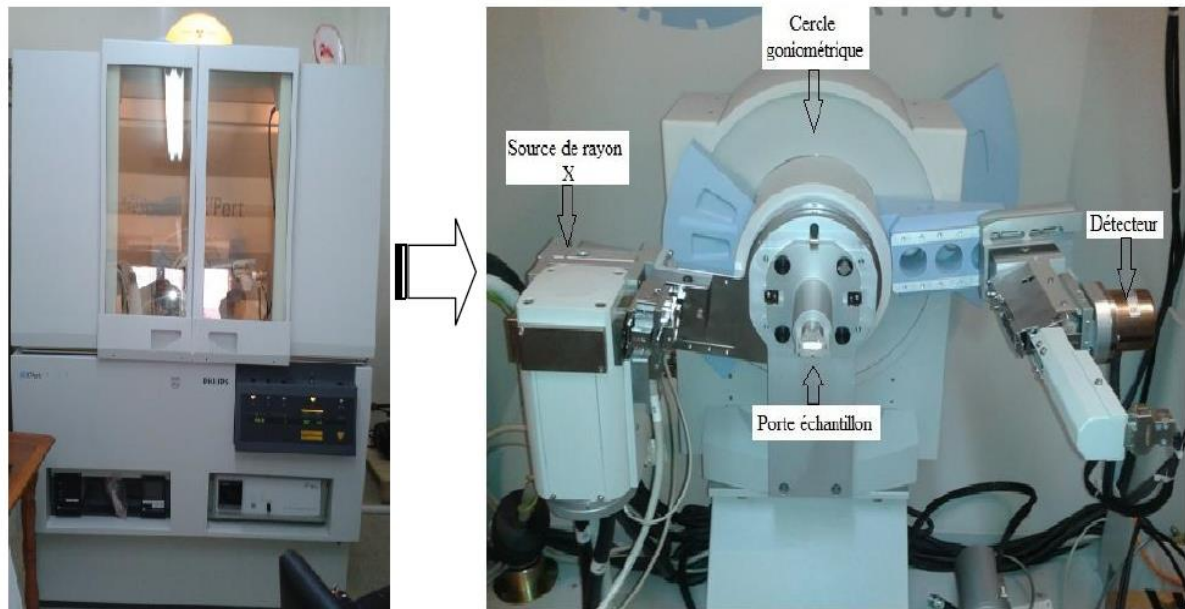


Figure II-7 : Photographie du diffractomètre de type Philips X'Pert Pro utilisé pour l'enregistrement des diffractogrammes X de poudres luminescentes du $Y(P_{1-x},V_x)O_4$ dopés Tb^{3+} .

La mesure de la position angulaire de chaque pic de diffraction issu d'un même diffractogramme de DRX apporte de précieux renseignements sur la structure cristalline (figure II.8(a)). La variation de la position des pics (figure II.8.(b)) nous renseigne sur l'état mécanique des cristallites à l'échelle macroscopique (contraintes résiduelles), l'intensité des pics nous renseigne sur la distribution des orientations des cristallites, l'élargissement des pics nous renseigne sur la taille moyenne et la distorsion élastique des cristallites à l'échelle microscopique (atomique).

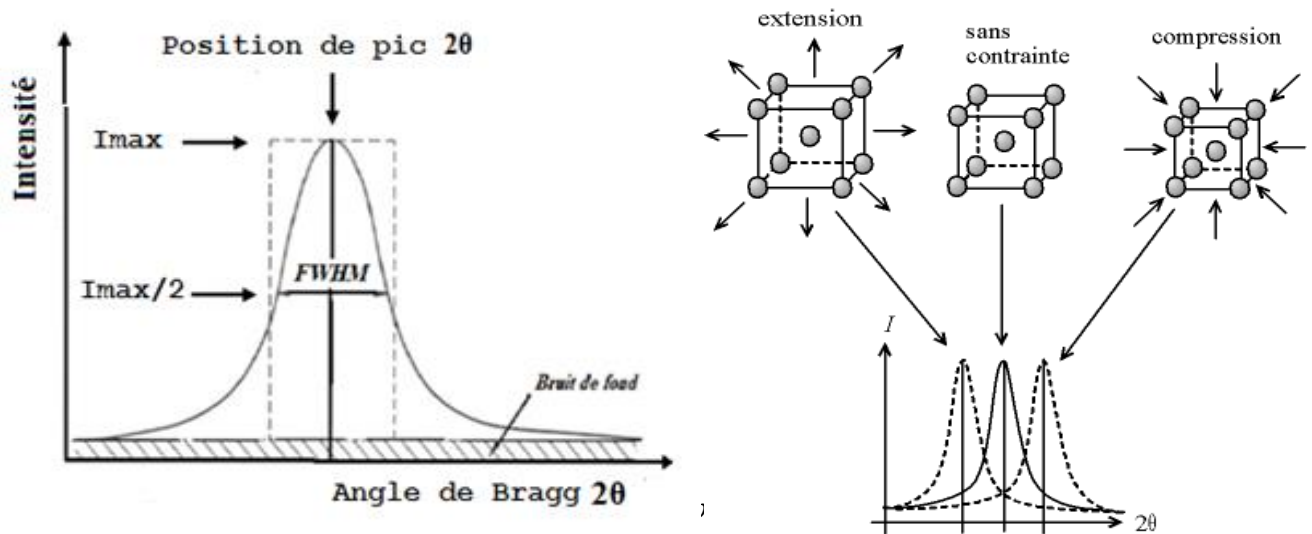


Figure II-8 : (a) Pic de diffraction d'un plan cristallin (hkl)- (b) Ecart sur la position du pic dû à une contrainte.

II-3.1.3 L'identification structurale

L'application la plus fréquente de la diffraction des rayons X sur poudre est l'identification de l'espèce cristalline étudiée. La recherche des pics de diffraction est effectuée automatiquement à partir des données mises en mémoire dans le calculateur connecté au diffractomètre, par un logiciel (*High score plus*) qui lisse le spectre

Par comparaison avec une base de données PDF (*Powder Diffraction File*) de l'ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence, en utilisant les raies (pics) de diffraction les plus intenses, le logiciel *High Score plus* identifie le composé concerné. En général, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue, parfois on connaît le réseau cristallin, et on peut guider le logiciel en lui indiquant les éléments ou les renseignements structuraux déjà connus.

La figure II.9, présente un diffractogramme X de la poudre $Y(P_{0.5}V_{0.5}) : 1\% Tb^{3+}$ synthétisée (pH=7) calcinée à $900^{\circ}C/4h$, traitée par le logiciel *High score plus* pour identifier la structure cristalline et faire comparer avec la base de données JCPDS. Ensuite, ce traitement nous apporter les données cristallographiques expérimentales, telles que : la valeur de la largeur à

mi-hauteur de chaque pic de diffraction, le groupe d'espace du composé étudié, le paramètre de maille ainsi que le volume de la maille.

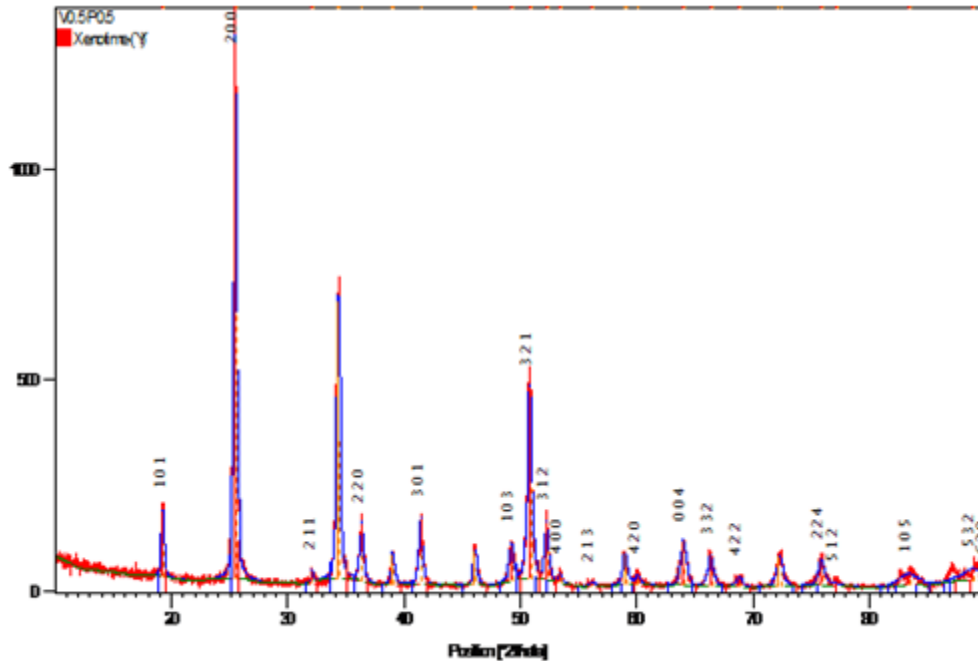


Figure II-9 : Exemple d'un traitement du spectre DRX d'une poudre du $Y(P_{0.5}V_{0.5})$: 1% Tb^{3+} par logiciel high score plus.

II.3.1.4 Détermination de la taille des cristallites

Dans un spectre de diffraction des rayons X, l'élargissement propre des raies de diffraction d'un matériau provient principalement d'un effet de taille et d'un effet de microdistorsions (contraintes internes). L'effet de taille provient du fait que le cristal a des dimensions finies. La triple périodicité du réseau n'est plus respectée, les raies ne sont plus infiniment étroites et la distribution de l'intensité ne peut plus être une distribution de Dirac.

Dans le cas des micro-distorsions, c'est une variation des distances inter-réticulaires qui est la cause de l'élargissement. A ces effets d'élargissement propres aux matériaux s'ajoutent ceux de l'instrument. La fonction globale h du profil d'une raie de diffraction peut donc être décrite comme une convolution des différentes sources d'élargissement propre à l'échantillon (f) et à l'instrument (g).

$$h_{\text{experimental}} = f_{\text{taille}} * f_{\text{distorsion}} * g_{\text{instrument}} \quad (II.2)$$

Comme le montre l'équation (II.2) la détermination de la valeur réelle de la taille des cristallites nécessite la séparation des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction et donc une déconvolution de la fonction expérimentale h . Sur la Figure II.10, nous montrons schématiquement les différentes causes susceptibles d'élargir les raies de diffractions des rayons X.

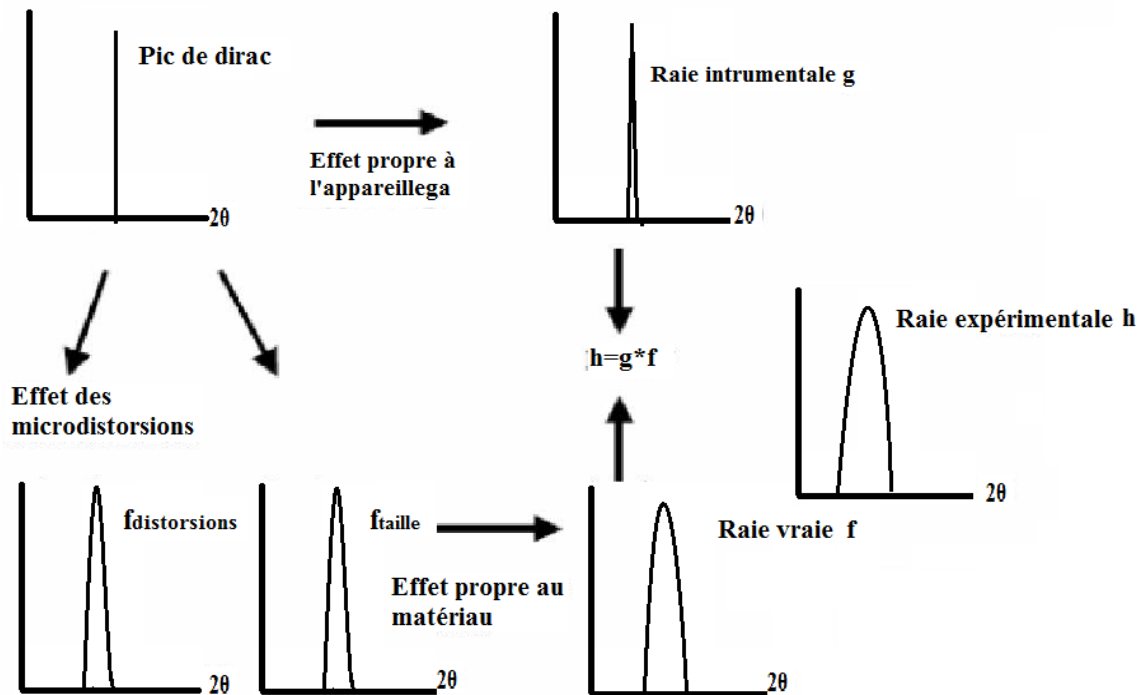


Figure II-10 : Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction [39].

En général, la détermination de la contribution à l'élargissement due à l'instrument s'effectue en faisant une expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon de référence qui doit idéalement présenter les caractéristiques suivantes:

- ✓ être chimiquement et structuralement bien caractérisé.
- ✓ ne présenter qu'un minimum de défauts cristallins susceptibles de créer un élargissement du profil de diffraction.

Les échantillons de références les plus utilisées pour la correction instrumentale sont la poudre LaB₆ ou le silicium polycristallin massif (Si).

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la détermination de la taille moyenne des cristallites en tenant compte ou non des effets de contraintes. Parmi les méthodes les plus utilisées, nous citerons : la méthode de Scherrer, Williamson-Hall, Halder Wagner et Warren-Averbach. Dans cette étude nous donnons un intérêt particulière à la méthode de Scherrer et de Williamson-Hall et les paragraphes suivantes expliquent le principe de chacune d'elles.

II-3.1.4-a Méthode de Scherrer

Cette méthode de diffraction a été inventée par P. Debye et P. Scherrer [40] qui permet d'estimer la taille moyenne de cristallites dans le domaine 2 - 100 nm. Cette méthode est la plus simple à utiliser et donne un ordre de grandeur, sous-estimé de la taille des cristallites car les contraintes sont négligées. Dans cette méthode, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense. Le diamètre moyen, D_{Sch} , des cristallites diffractant est donné par la formule suivante :

$$D_{Sch} = \frac{K * \lambda}{\beta_{éch} \cos \vartheta} \quad (II.3)$$

Avec :

D_{Sch} : taille des cristallites en nm.

λ : Longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$),

$\beta_{éch}$: Largeur intégrale vraie égale à $\beta_{éch} = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2}$, β_{exp} (observée)

est la largeur intégrale noté (FWHM) calculée directement à partir du pic de diffraction, β_{ins} (instrumentale) représente la contribution de l'instrument à la largeur observée,

θ : angle de diffraction,

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

II-3.1.4-b Méthode de Williamson-Hall

Cette méthode est décrite par G.K. Williamson et son élève [41]. L'hypothèse de base de cette méthode est que les profils de raies de diffraction X sont ajustés par une fonction de Lorentz qui permet d'appliquer la propriété d'additivité des largeurs des pics. Cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et des microdistorsions. Le principe de cette méthode est de tracer la courbe représentative de $\frac{\beta \cos \vartheta}{\lambda}$ en fonction de $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$. Celle-ci est modélisée à l'aide de l'équation suivante [41] :

$$\frac{\beta \cos \vartheta}{\lambda} = \frac{1}{D_{W-H}} + \varepsilon \frac{\sin \vartheta}{\lambda} \quad (\text{II.4})$$

L'extrapolation à l'aide d'une droite du diagramme de Williamson et Hall permet d'obtenir d'une part l'ordonnée à l'origine, correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites, $1/D_{W-H}$ (nm), et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de micro-contraintes ε (%).

La figure II.11 illustre un exemple du calcul de la taille moyenne des cristallites et de la micro-distorsion par l'approche de Williamson Hall effectué pour un spectre de diffraction d'une poudre du $Y(P_{0.3} - V_{0.7})O_4:1\% \text{ Tb}^{3+}$ recuite à 900 °C.

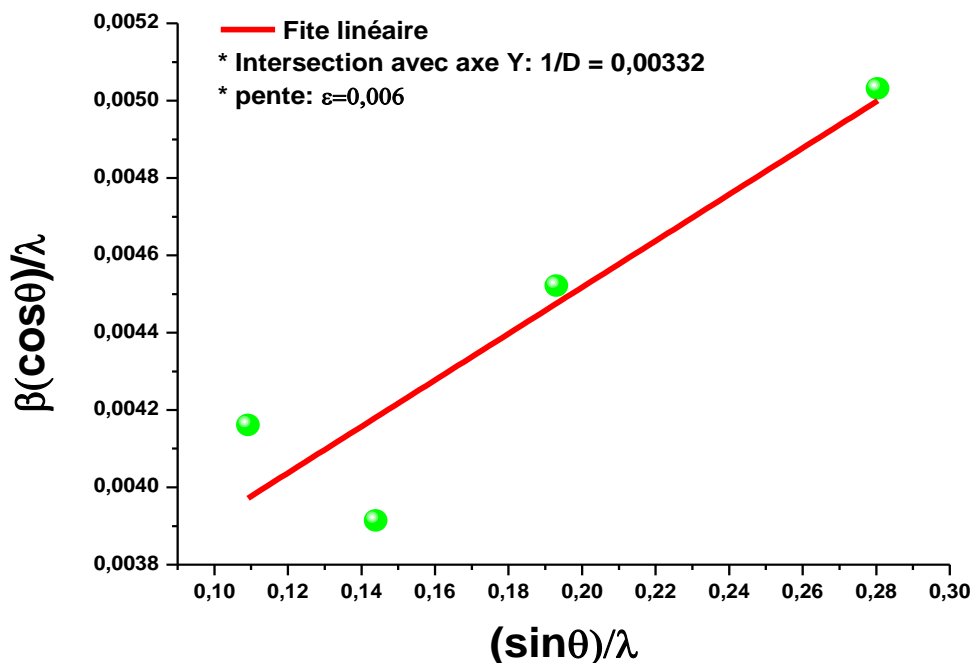


Figure II-11 Exemple de mesure de la taille moyenne des cristallites et de la micro-contraintes par l'approche de Williamson-Hall d'une poudre $Y(P_{0.3} - V_{0.7})O_4; 1\% \text{ Tb}^{3+}$ recuite à 900 °C.

II-3.2 Spectroscopie vibrationnelle

Les spectroscopies vibrationnelles sont le résultat d'une interaction rayonnement-matière. Selon la fréquence de la radiation incidente et selon le type d'interaction rayonnement-matière la molécule peut :

- Emettre ou absorber la radiation : ce qui est à l'origine des émissions et absorptions infrarouges.
- Diffuser la radiation : ce qui est le cas dans la diffusion Rayleigh ou Raman

II-3.2.1 Principe

À une température supérieure à 0 K, un matériau est caractérisé par le mouvement vibrationnel de ses atomes autour de leur position d'équilibre. Les fréquences de ces vibrations dépendent de la masse atomique, de la géométrie moléculaire et de la structure électronique du composé. Les oscillations peuvent entraîner des effets collectifs connus sous le nom de phonons. Puisque la densité électronique des atomes et des molécules est modifiée pendant les vibrations, les ondes électromagnétiques peuvent interagir avec les phonons qui seront ainsi détectés au moyen d'une spectroscopie d'absorption dans le domaine infrarouge (longueurs d'onde ≥ 700 nm). Dans le spectre IR, la position des bandes d'absorption permet d'identifier des groupements d'atomes ou des liaisons chimiques caractéristiques du composé. Cette technique permet de détecter des impuretés qui sont parfois indétectables par diffraction des rayons X, ou des composés amorphes. Ceci est très important pour l'étude des propriétés optiques [42].

II-3.2.2 Rappels théoriques:

En étudiant la conformation spatiale d'une molécule, il est possible, sans calcul, de connaître les modes de vibration d'une molécule. Cela est simple pour les molécules de petite taille, mais devient vite complexe avec l'augmentation du nombre d'atomes. La théorie mathématique, la théorie des groupes de symétrie a permis de formaliser cette recherche des modes de vibration.

En connaissant la symétrie d'une molécule, il est facile d'en déduire le nombre de vibrations fondamentales et dont les résultats ont pris la forme de « **tables de caractères** »

qui permettent pour chaque molécule, de la plus complexe à la plus simple, de retrouver les modes de vibration normaux (ou propres). On peut également en déduire quelles seront les transitions vibrationnelles actives en infrarouge et en Raman, c'est-à-dire qui mettent en jeu des vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule. Ces tables se trouvent facilement dans la littérature (Herzberg, 1950, Atkins, 1978).

➤ **Vibration des groupements XO_4^{3-}**

L'ion isolé XO_4^{3-} ($X=V, P$) possède une symétrie tétraédrique et appartient au groupe ponctuel T_d . Sa table de caractère est donnée par le tableau II-3

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	Coordonnées de déplacement	
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
F_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
F_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

Tableau II-3 : table de caractère de groupe T_d [43].

Les $3N-6$ degrés de liberté de vibration d'une molécule non linéaire correspondent à $3N-6$ modes normaux de vibration indépendants. Chaque mode est caractérisé par une fréquence normale de vibration. Ainsi, l'ensemble des atomes d'une molécule vibrent avec la même fréquence et passent simultanément par leurs positions d'équilibre. On trouve 9 modes de vibration. On peut écrire Γ_{3N} en fonction des représentations irréductibles dans le groupe T_d de la manière suivante [44,45] :

$$\Gamma_{3N} = A_1 + E + F_1 + 3F_2 \quad (II.5)$$

D'après ce tableau de caractères des représentations irréductibles du groupe T_d on observe qu'il existe 4 modes de vibrations normaux pour une molécule de type XO_4 :

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{T,R} \quad (\text{II.6})$$

A partir de la table des caractères du groupe Td, on obtient la représentation de la translation et de la rotation :

$$\Gamma_{T,R} = F_2 + F_1 \quad (\text{II.7})$$

Donc

$$\Gamma_{vib} = A_1 + E + 2F_2 \quad (\text{II.8})$$

A l'état isolé, le groupement tétraédrique $(\text{XO}_4)^{3-}$ possède une symétrie parfaitement tétraédrique, (symétrie Td) et ses modes de vibrations internes, au nombre de quatre, sont de symétries : A_1 , E et deux F_2 . La figure II.12 Récapitule les différents modes de vibration internes d'un groupement tétraédrique XO_4 idéalisé.

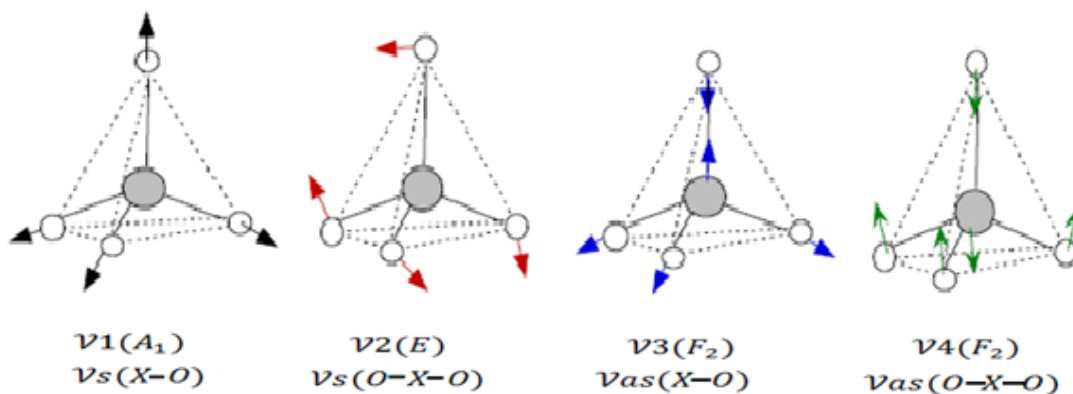


Figure II-12. Modes normaux des vibrations de l'ion $(\text{XO}_4)^{3-}$ isolé ($X=V/P$) dans une structure (Td).

Les représentations irréductibles A_1 et E sont associées respectivement aux modes de vibrations symétriques ν_1 et ν_2 tandis que la représentation F_2 est associée à la fois aux modes de vibration antisymétriques ν_3 et ν_4 . Les nombres d'onde et les attributions associées aux labels de symétrie sont regroupés dans le tableau. II.4.

fréquence de vibration	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Représentation irréductible	A1	E	F2	F2
Bande de vibration active	Raman	Raman	infrarouge	infrarouge
Type de déformation	Elongation Symétrique (stretching)	Angulation Symétrique (bending)	Elongation anti-symétrique (stretching)	Angulation anti-symétrique (bending)
Mode de vibration	Non Dégénéré	Doublement Dégénéré	Triplement dégenéré	Triplement dégenéré
Centre de bande $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) VO_4^{-3} [46]	826	336	804	336
Centre de bande $\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) PO_4^{-3} [46]	938	420	1017	567

Tableau II-4 : Bandes de vibration des l'anion $(VO_4)^{3-}$ et $(PO_4)^{3-}$ et leurs désignations.

➤ *Structure YXO₄*

Lorsque le tétraèdre XO_4 n'est plus considéré comme isolé, cet ion occupe un site de symétrie D_{2d} , qui est plus faible que la symétrie T_d , d'où la levée de dégénérescence sur les modes vibrationnelles. En outre, il faut considérer en plus les modes internes les modes externes. Ces modes internes vont subir un autre dédoublement sous l'effet du champ cristallin du réseau dont la symétrie est D_{4h} . En conséquence, la corrélation entre la symétrie des sites et le groupe facteur mène aux représentations irréductibles de modes internes de la manière présenté dans le Tableau II.5.

Nous avons montré en chapitre I que Les matrices phosphate d'yttrium YPO_4 et vanadate d'yttrium YVO_4 cristallise dans la structure tétragonale de zircon, le groupe d'espace I_{41}/amd et le groupe facteur est D_{4h}^{19} . Sa cellule unité comprend deux molécules reliées par une symétrie d'inversion, soit $N=2*6=12$ atomes, qui donne **36 (3.N)** degrés de liberté. Miller et al. (1968) ont décomposé les **36** degrés de liberté de la matrice YXO_4 en représentations irréductibles de la façon suivante [44,47]:

$$\Gamma_{36} = 2(A_{1g} + B_{1u}) + (B_{1g} + A_{1u}) + (A_{2g} + B_{2u}) + 4(B_{2g} + A_{2u}) + 5(E_g + E_u) \quad (II.9)$$

Les modes Bg et Eg sont actifs en Raman, tandis que Au et Eu sont actifs en infrarouge.

Symétrie de L'ion libre		Tétragonal I4 ₁ /amd	
(XO ₄) ³⁻ (Td)		Symétrie de Site D _{2d}	Symétrie de maille D _{4h}
A ₁ (V ₁)	→	A ₁	→ A _{1g} +B _{2u}
E (V ₂)	→	A ₁ +B ₁	→ A _{1g} +B _{2g} +A _{1u} +B _{2u}
F ₂ (V ₃ +V ₄)	→	B ₂ +E	→ B _{1g} +E _g +A _{2u} +E _u

Tableau II-5 : Diagramme de corrélation des modes de vibrations internes des groupements tétraédrique (XO₄)³⁻.

La classification de ces différents modes se fait en considérant le système comme étant composé de molécules XO₄ fortement liées, reliées à des ions de Y³⁺. Les modes correspondant aux mouvements de translations des différents ions de la molécule XO₄ sont appelés modes internes. Ceux reliés au translation entre la molécule XO₄ et l'ion Y³⁺ sont les modes externes. Dans les modes externes, on trouve également les mouvements de rotations de la molécule XO₄.

II-3.3 Spectroscopie de l'infrarouge (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. En effet, l'analyse des bandes d'absorption permettra de remonter aux groupements structuraux existants dans la matrice vitreuse et d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau.

II-3.3.1 Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5\text{ }\mu\text{m} \rightarrow 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

II-3.3.2 Dispositif expérimental

Dans notre cas les spectres infrarouges sont obtenus au moyen d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), de type Perkin Elmer (figure II.13), piloté par ordinateur au moyen d'un logiciel OMNIC™. Les spectres sont enregistrés en mode transmission dans le domaine des nombres d'ondes de 400 à 4000 cm^{-1} .

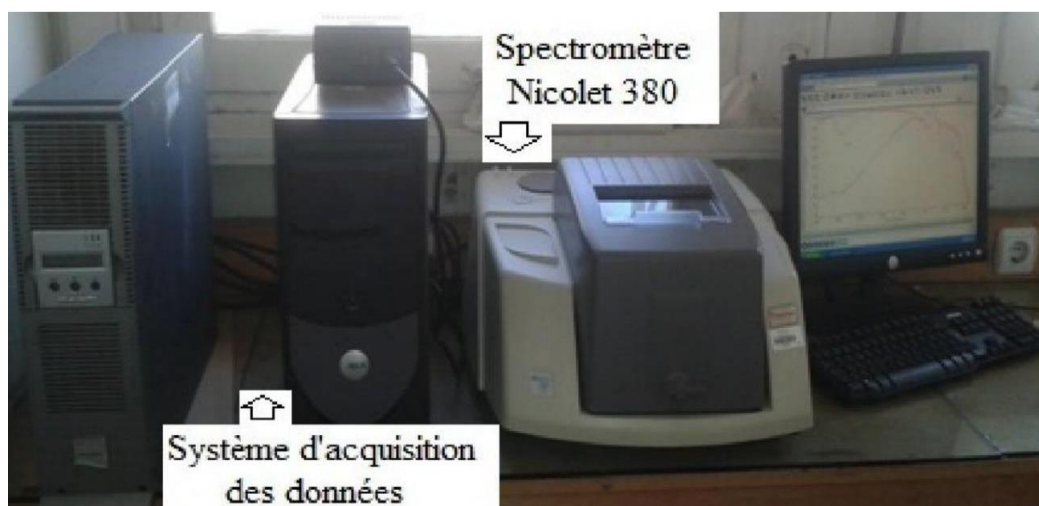


Figure II-13 : Photographie du spectromètre infrarouge type Nicolet 380 avec dispositif de mesure en transmission (CRNA/Alger).

II-3.3.3 Technique de préparation des pastilles

Elle consiste à mélanger intimement de 1 mg de la poudre avec une quantité de bromure de potassium (KBr). Le mélange ($100\text{ mg KBr}/ 1\text{ mg}$ de la poudre) sera dans un mortier en Agathe et finalement comprimée dans une presse hydraulique sous vide (Figure II.14). Le matériau se transforme sous un flux froid en une tablette transparente. Si la poudre est trop

fine ou trop grosse, le filtrage est incomplet et induit une perte par dispersion, détectée sous forme d'une ligne de base à droite du spectre. C'est la technique la plus souvent utilisée pour les échantillons sous forme de poudres. Son avantage consiste dans le fait que le bromure de potassium n'induit pas de bandes infrarouge additionnelles, et il a un large intervalle de transmission (43500 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).



Figure II-14 : Presse hydraulique manuelle Specac de 15 à 25 tonnes.

II-3.4 La méthode de spectroscopie d'absorption infrarouge ATR (Attenuated Total Reflexion)

Parmi les différentes techniques de la spectrométrie d'absorption infrarouge, nous avons l'ATR (Réflexion Totale Atténuée). La spectroscopie ATR est une puissante technique pour les analyses infrarouges qui est utilisée pour une vaste variété d'échantillons. L'échantillonnage en ATR est rapide et facile car la préparation de pastilles avec KBr n'est pas exigée.

II-3.4.1 Principe de fonctionnement des accessoires ATR

Les accessoires de la réflexion totale atténuée mesurent les changements subis par le faisceau infrarouge lors de son interaction avec l'échantillon en produisant un spectre semblable à celui de la transmission (Figure II.15). Si nous dirigeons un faisceau infrarouge vers un cristal dense (indice de réflexion élevé) et selon un certain angle, le faisceau sera réfléchi à travers le cristal, et l'impact du faisceau sur la surface du cristal donne naissance à une onde évanescente. L'énergie dégagée par cette onde peut fournir des informations sur

l'absorption, lorsque la pénétration est seulement à courte distance (1 à 4 μm) dans l'échantillon. C'est ce qui fait que l'ATR est idéale pour les fortes absorbances ou pour des échantillons épais qui produisent souvent des pics larges est difficiles à interpréter lorsqu'ils sont mesurés par transmission IR.

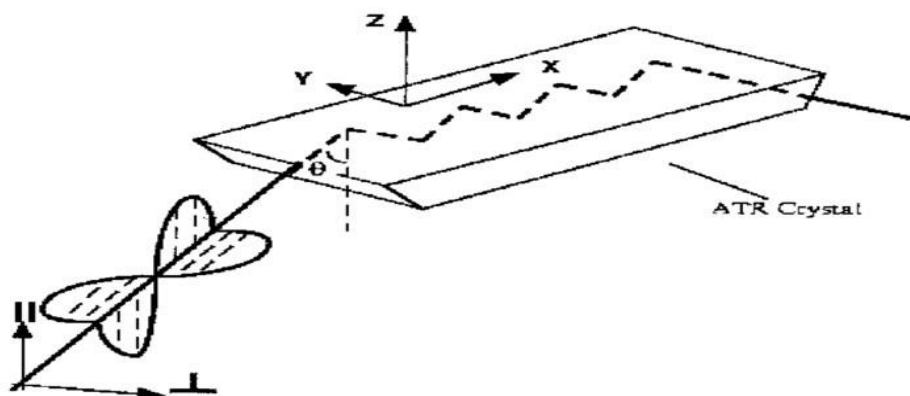


Figure II-15. Schéma de principe de fonctionnement de la Réflexion Totale Atténuée (ATR).

La technique ATR est souvent privilégiée parmi d'autres techniques, car la préparation des échantillons est simple et le nettoyage est rapide et facile. Les poudres sont plus faciles à étudier par l'ATR que par la transmission, parce qu'elles ne demandent pratiquement aucune préparation. La poudre est placée directement sur le cristal ATR et une presse à poudre est utilisée pour réaliser une distribution homogène et un bon contact. Les spectres ATR des échantillons étudiés dans cette thèse ont été réalisés au moyen du spectromètre d'absorption infrarouge Thermo Nicolet 5700.

II-3.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

II-3.5.1 Principe

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

La figure II.16 ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

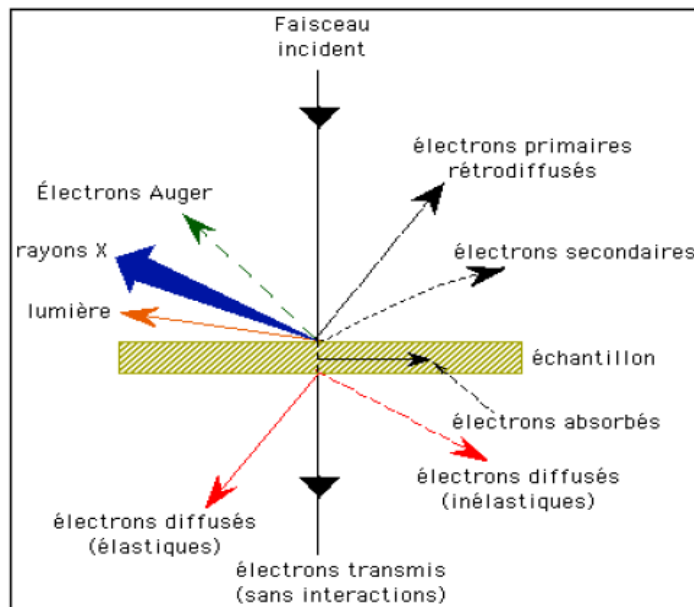


Figure II-16. Ensemble des radiations émises lors de l'interaction électron-matière [23].

II-3.5.2 Dispositif expérimental

Le MEB utilisé dans nos travaux de thèse est de type microscope électronique environnemental³ de balayage d'émission de champ du type Philips XL 30 (FEG-SEM) (Figure II.17).

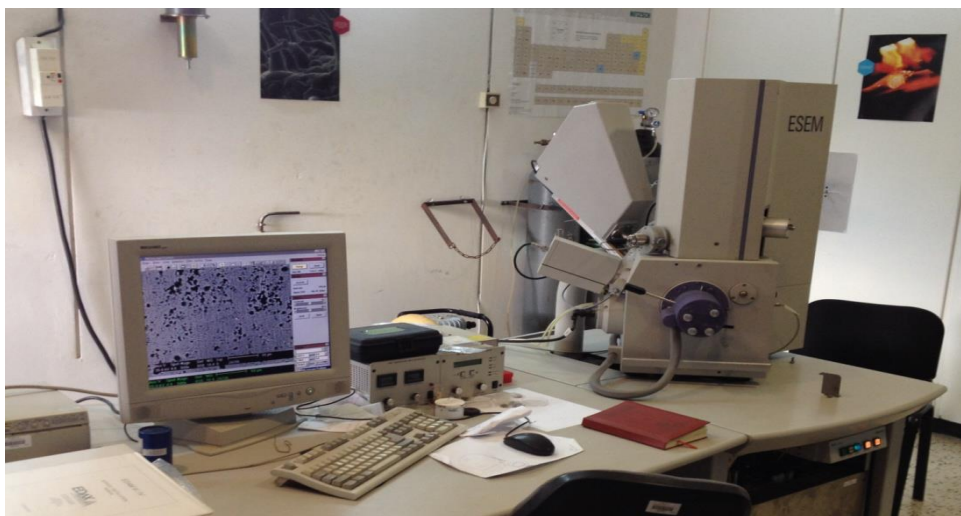


Figure II-17 : Photo du Microscope à balayage électronique (MEB) utilisé.

II-3.6 Spectroscopie de luminescence

La spectroscopie de luminescence est une technique d'analyse du rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, émis par un matériau excité électroniquement.

II-3.6.1 Principe

Elle consiste principalement à mesurer des spectres (d'excitation, d'émission) de luminescence et la durée de vie moyenne du niveau excité (decay time).

Ces différentes données fournissent des informations complémentaires sur la structure électronique du matériau luminescent ainsi que sur les différents processus mis en jeu lors de la conversion d'une excitation en émission lumineuse et même sur la structure cristalline. Dans ce travail, ces mesures ont été faites à la température ambiante à l'aide du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B, piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL-WinLab. Nous avons effectué ces expériences dans le laboratoire de la division des techniques nucléaires -DTN-, département de laser au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger -CRNA-. Les spectres obtenus et les données, seront stockés sur l'ordinateur puis traités au moyen du logiciel graphique OriginLab v9

II-3.6.2 Dispositif expérimental

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B (Figure II.18). Cet appareil est une installation spectroscopique entièrement automatisée qui se compose de deux parties interdépendantes: l'unité optique et l'unité de contrôle des mesures et de traitement des données.

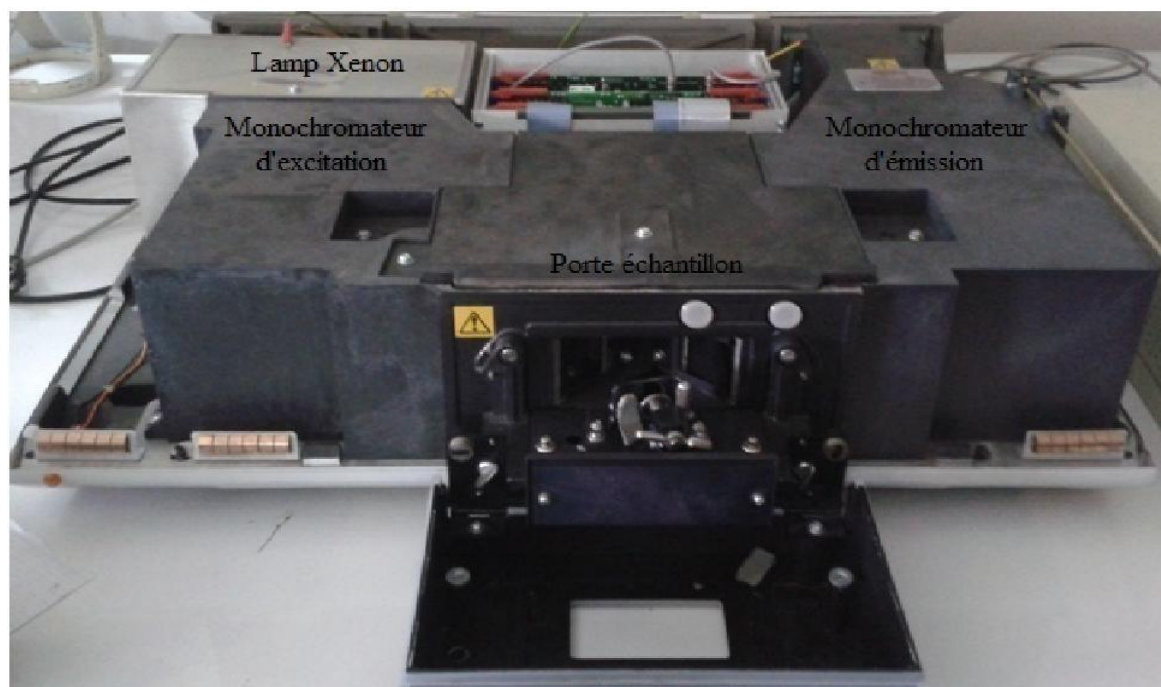


Figure II-18 : Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B (du CRNA/Alger).

Le schéma optique de l'appareil est illustré sur le Figure II.19. La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente (Beam Splitter). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur.

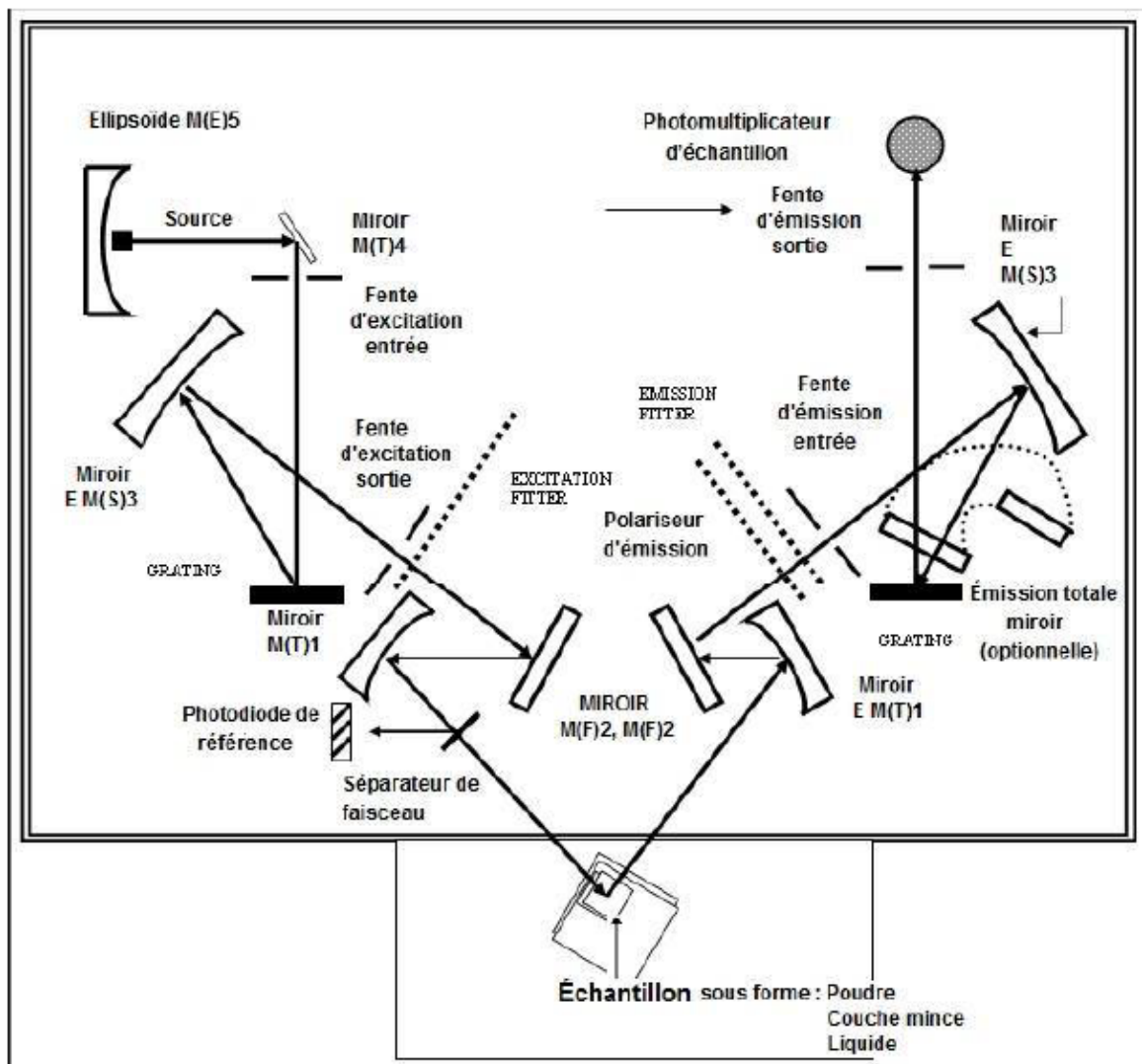


Figure II-19 : Schéma optique du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50.

Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL-Winlab (Figure II.20). Avant d'effectuer les mesures, les paramètres tels que l'ouverture des fentes des deux monochromateurs, la vitesse de balayage du spectre et le temps de réponse de l'appareillage sont à ajuster. La résolution spectrale dépend de la largeur des fentes et elle augmente lorsque la largeur des fentes diminue. Cependant, pour des fentes très étroites, une faible quantité d'énergie atteint le photomultiplicateur et le bruit peut altérer la qualité spectrale.

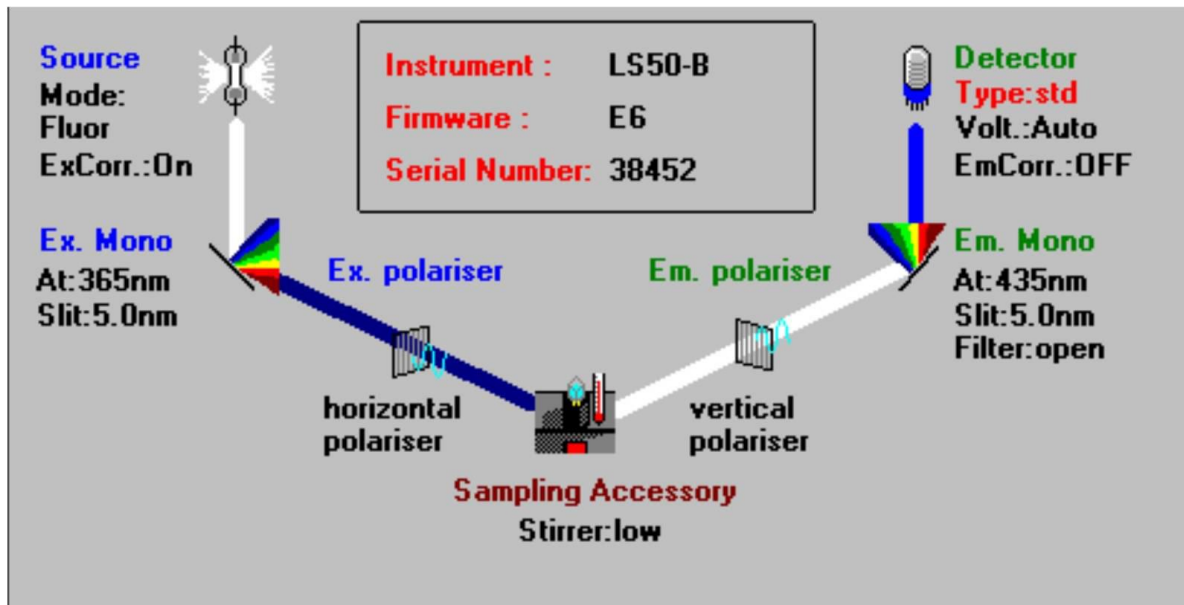


Figure II.20. Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL-Winlab.

Références bibliographiques

- [1] Chia-Chin Wu, Kuei-Bo Chen, Chi-Sen Lee, Teng-Ming Chen, and Bing-Ming Cheng «Synthesis and VUV Photoluminescence Characterization of (Y,Gd)(V,P)O₄:Eu³⁺ as a Potential Red-emitting PDP Phosphor» *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3278-3285.
- [2] Guohui Pan, Hongwei Song, Qilin Dai, Ruifei Qin, Xue Bai, Biao Dong, Libo Fan, and Fang Wang «Microstructure and optical properties of Eu³⁺ activated YV_{1-x}P_xO₄ Phosphors». *Journal Of Applied Physics* 104, 084910 _**2008**.
- [3] Jiayue Sun, Jianbo Xian, ZhiguoXia, HaiyanDua «Synthesis, structure and luminescence properties of Y(V,P)O₄: Eu³⁺,Bi³⁺ phosphors» *Journal of Luminescence* 130 (**2010**) 1818–1824
- [4] Chao Dou, Yuanquan Feng, Huilin Kong, Fei Zheng, Shakir Ullah, Jie Yan, Shijia Sun · Bing Teng, ·Degao Zhong «Tuning the color emission of Gd(P_xV_{1-x})O₄:Sm³⁺ phosphors via changing PO₄³⁻/VO₄³⁻ proportion». *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02941-7>
- [5] P Kumari, P K Baitha and J Manam «Structural and photoluminescence properties of red-light emitting YVO₄:Eu³⁺ phosphor synthesized by combustion and solid-state reaction» *Indian Journal of Physics* 89(12).
- [6] E. Pinel, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont II, (**2005**).
- [7] X.-Q. Su and B. Yan, «The synthesis and luminescence of YP_xV_{1-x}O₄:Dy³⁺ microcrystalline phosphors by in situ coprecipitation composition of hybrid precursors» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 93, no. 2-3, pp. 552–556, **2005**.
- [8] H. Lai et al. «Photoluminescence characteristics of (Y,Gd)P_{0.5}V_{0.5}O₄:Tm³⁺ phosphor particles prepared by coprecipitation reaction» *Journal of Alloys and Compounds* 395 (**2005**) 181–184
- [9] Hao-Ying Lu and Meng-Han Tsai «The High-Temperature Synthesis of the Nanoscaled White-Light Phosphors Applied in the White-Light LED» Hindawi Publishing Corporation *Advances in Materials Science and Engineering* .Volume **2015**, Article ID 976106, 6 pages
- [10] C. R. Demazeau, *Acad. Sci. Paris, T, 2. IIc* (**1999**) 685.
- [11] R. E. Riman, W. L. Suchanek, M. M. Lencka. *Ann, Chem. Sci Mat.* 27(2002) 15.
- [12] Hasna BOUCHARREB, Mémoire de Magister, *Université Mentouri Constantine, Algérie*, **2010**.
- [13] Woo-Seuk Song, Yong-Seog Kim, Heesun Yang «Hydrothermal synthesis of self-emitting Y(V,P)O₄ nanophosphors for fabrication of transparent blue-emitting display device» *Journal of Luminescence* 132 (**2012**) 1278–1284.
- [14] Kahouadji Badis, Thèse Doctorat, Université A.Mira-Bejaia, Algérie, **2017**
- [15] M. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.* 16 (**1846**) 129-166.
- [16] Walid Bahloul, Thèse de Doctorat. «Generation In Situ De Dioxyde De Titane Par Réactions D'hydrolyse condensations Dans Une Matrice Polymere Fondu » Université Claude Bernard - Lyon 1-**2010**
- [17] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [18] Jasque Livage. *Revue VERRE-* Vol 6, n°5. Octobre **2000**.
- [19] Gilles Ehrhart, Thèse Doctorat « Elaboration et caractérisation de films vitreux nanostructurés par voie sol-gel. Mise en évidence du transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices de CdS ou de ZnS et les ions Eu⁺³» Lille 1, **2006**
- [20] C.J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York (**1990**).

- [21] X. Orignac, D. Barbier, X. M. Du, R. M. Almeida, O. McCarthy, E. Yeatman « *Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5 μ m* » *Optical Materials* 12 (1999) 1-18.
- [22] J. Livage, D. Ganguli « *Sol-gel electrochromic coatings and devices* »: A review, *Sol .Energ. Mat Sol. C.* 68 (2001) 365-381.
- [23] M. Villanueva-Ibanez Thèse Doctorat « *HfO₂ et SrHfO₃ dopés terres rares réalisés par procédé sol gel : analyses structurales, propriétés optiques et potentialités en scintillation* » Université Claude Bernard Lyon 1 (2005).
- [24] Y. Qian, P. Wei, P. Jiang, Z. Li, Y. Yan, K. Ji, W. Deng « *Energy Conversion and Management* ». 76 (2013) 101–108
- [25] L. Lamiri, L. Guerbous, M. Samah, A. Boukerika, S. Ouhenia, *Journal of Biological Chemistry, Luminescence.* (2015)
- [26] Y. Alshikh, Y. Atassi, Z. Moussa, *J. Lumin.* 165 (2015) 1-5
- [27] B. Kahouadji, L. Guerbous, A. Boukerika, Slobodan D. Dolic, Dragana J. Jovanovic, Miroslav D. Dramicanin, *Optical Materials.* 70 (2017) 138-143
- [28] A. Boukerika, L. Guerbous, N. Brihi, *Journal of Alloys and Compounds.* 614 (2014) 383– 388
- [29] K. Tadanaga, T. Iwami, T. Minami, N. Tohge, *J. Ceram. Soc. Jap.* 103 (1995) 574
- [30] K. Tadanaga, T. Iwami, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 3213
- [31] A. Potdevin, G. Chadeyron, V. Briois, F. Leroux, C. V. Santilli, M. Dubois, D. Boyer, R. Mahiou, *Dalton Trans.* 39 (2010) 8706–8717
- [32] A. POTDEVIN, thèse de doctorat, université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France, 05 Juin (2007)
- [33] A. Bao, H. Yang, C. Tao, Y. Zhang, and L. Han « *Luminescent properties of nanoparticles YP_xV_{1-x}O⁴: Dy phosphors* » *Journal of Luminescence*, vol. 128, no. 1, pp. 60–66, 2008.
- [34] Xinguo Zhang, Fangxiang Zhou, Pei H, Min Zhang and Menglian Gong « *Sol-gel synthesis and luminescent properties of red-emitting Y(P,V)O₄:Eu³⁺ phosphors.* *Luminescence* » 2016; 31: 264–269
- [35] C. Brinker, G. Scherer, *Sol-Gel Science* 1st Edition, eBook ISBN: 9780080571034, (1990)
- [36] H. Dislich, *Sol-gel - science, processes and products*, *Journal of Non-Crystalline Solids.* 80(1-3) (1986) 115-121
- [37] B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison–Wesley, 1978, (ISBN 0-201-01174-3), chap. 14
- [38] C. Kittel, « *Introduction à la physique de l'état solide* » Ed Dunod (1972).
- [39] Allaoua. Boukerika, Thèse de Doctorat, Université de Jijel, Algérie. (2014)
- [40] Andre Authier, *Early Days of X-ray Crystallography*, OXFORD, ISBN 978-0-19-965984-5, (2013)
- [41] G. K. Williamson, W. H. Hall, *X-Ray line broadening from fided aluminum and wolfram*, *Acta Metall.* 1 (1953) 1-22.
- [42] K. Djelloul, Thèse de l'Université Med Khider Biskra, (2014).
- [43] http://wiki.scienceamusante.net/index.php/Groupe_ponctuels_de_sym%C3%A9trie
- [44] S. A. Miller, H. H. Caspers, AND H. E. Rast « *Lattice Vibrations of Yttrium Vanadate* » *Physical Review* Volume 168, Number 3 15 April 1968.
- [45] M. R. Moura, A. P. Ayala, and I. Guedes « *Raman scattering study of Tb(V_{1-x}P_x)O₄ single crystals* » *Journal Of Applied Physics* Volume 95, Number 3.

- [46] C.M. Julien « *Vibrational Spectroscopy OF Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*» Proceedings of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing" 4 – 9 Sept. **2004**, Sofia, Bulgaria
- [47] A.A.Kaminskii et al «*Tetragonal Vanadates YVO₄ and GdVO₄ -new efficient $x^{(3)}$ – materials for Raman lasers* » Optics communications 194(**2001**) 201-206.

Chapitre III

**L'effet de concentration du vanadium
sur les propriétés structurales et
optiques des phosphovanadates**

$\text{YP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$: 1 at % Tb^{3+}

Introduction

L'orthophosphate d'yttrium (YPO_4) et les orthovanadates (YVO_4) ont été étudiés depuis longtemps en raison de leurs propriétés intéressantes telles que leurs très haute stabilité physico-chimique, notamment vis-à-vis des températures élevées ou hautes énergies d'excitation (rayons X et g), et leurs très haute luminescence efficacités [1-3]. Ce sont également d'excellents réseaux hôtes pour les ions de terres rares afin de produire une variété de matériaux émetteurs de lumière avec des rendements quantiques de luminescence élevés et une émission provenant des transitions f - f [4-7].

Des recherches ont montré que la stabilité et les propriétés de YVO_4 ou YPO_4 peuvent être améliorées en remplaçant partiellement les ions $(PO_4)^{3-}$ par $(VO_4)^{3-}$ (ou $(VO_4)^{3-}$ par $(PO_4)^{3-}$ pour former un système à plusieurs composants appelé yttrium orthovanadatephosphate $Y(V, P)O_4$ [8-12].

Ce chapitre de thèse est consacré à la caractérisation de solutions solides de phosphovanadates dopées au Tb^{3+} de formulation $Y_{1-x}V_xO_4$, synthétisées par le procédé sol-gel en utilisant des matières premières extrêmement pures. Notre l'objectif est d'étudier et d'évaluer l'effet de concentrations du groupe $(VO_4)^{3-}$ dans le réseau hôte YPO_4 sur la structure et les propriétés spectroscopiques des nanopoudres obtenues. Quatre sections principales sont présentées dans ce chapitre :

- La première partie sera consacrée à une caractérisation structurale détaillée de nos échantillons. Nous avons essentiellement calculé la taille des cristallites et vérifié la qualité et la pureté phasique des matériaux $Y_{1-x}V_xO_4$ activés aux ions Tb^{3+} par diffraction des rayons X.
- L'effet de substitution partielle de groupes anionique $(PO_4)^{3-}$ par le $(VO_4)^{3-}$ sur modifications morphologiques a été montré par les images du MEB dans la deuxième partie.
- La troisième partie est une discussion relative aux propriétés vibrationnelle à travers la spectroscopie infrarouge.
- La dernière partie concerne les spectres de PL et leurs dépendances à la concentration des ions $(VO_4)^{3-}$. L'évolution à température ambiante des spectres de l'émission et d'excitation de $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopés de 1% Tb^{3+} ainsi que les temps de déclin ont été étudiés.

III-1 Etude Structurale

III-1.1 Diffraction des rayons X de $Y(P_{1-x}V_x)O_4: 1 \text{ at } \% \text{Tb}^{3+}$

Tous les diffractogrammes X ont été enregistrés dans le domaine angulaire $10-90^\circ$ (2θ) à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1710 muni d'une anticathode de cuivre et fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{Cu(K\alpha)} = 1,5406 \text{ \AA}$). La vitesse d'enregistrement est de $0,02^\circ/\text{min}$ (2θ).

La Figure III.1 illustre les diffractogrammes X enregistrés à température ambiante sur les poudres du $Y(P_{1-x}V_x)O_4: 1\% \text{Tb}^{3+}$ avec $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3; 0.4; 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$ et un pH égal à 7, calcinés à 900°C pendant 4h.

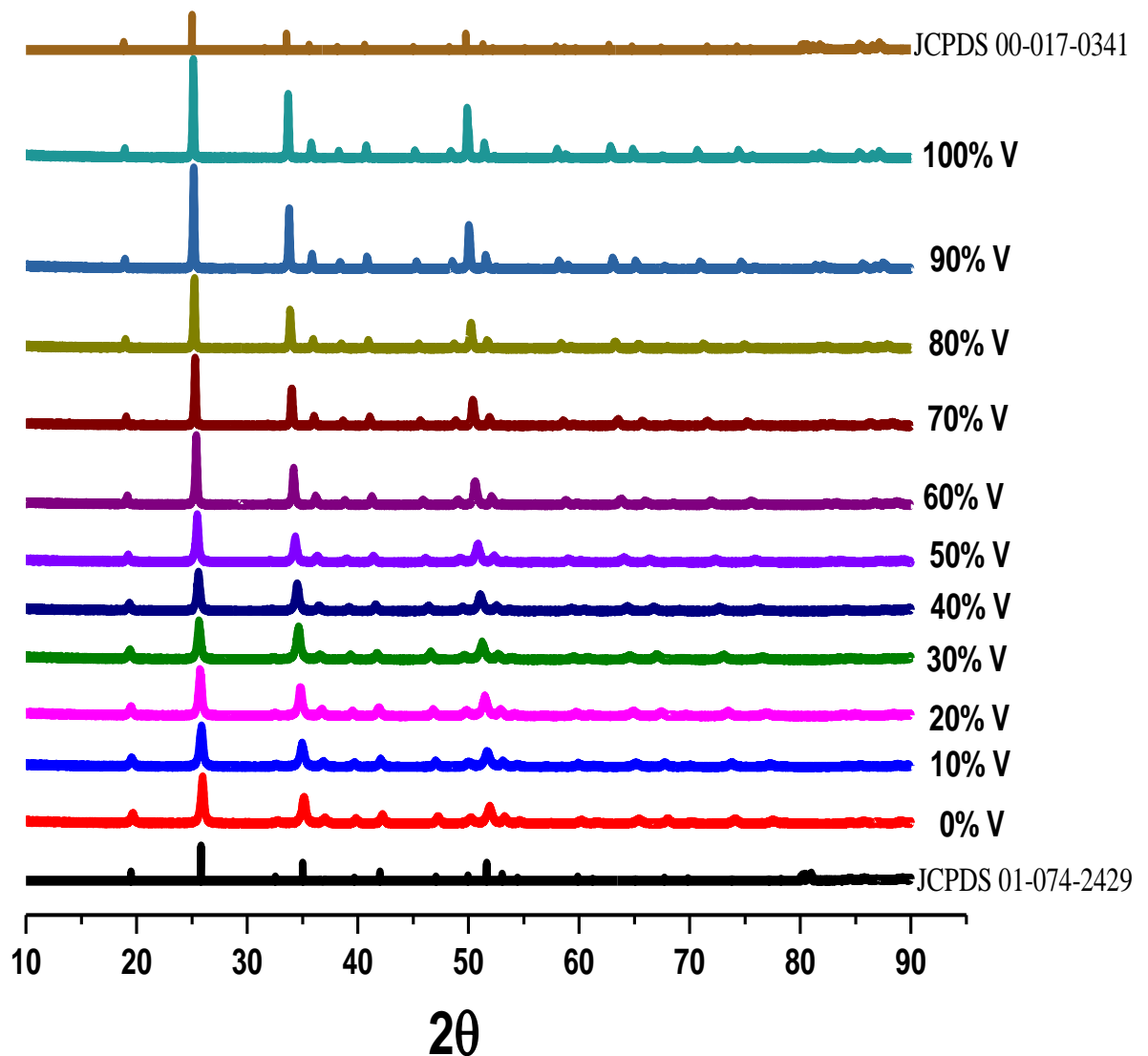


Figure III.1 : Diffractogrammes X des poudres $Y(P_{1-x}V_x)O_4: 1\% \text{Tb}^{3+}$ avec un pH=7, calcinés à $900^\circ\text{C}/4\text{h}$.

La figure III.1 représente le diagramme de diffraction X des poudres des nanoparticules $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopés Terbium, ainsi que les références de l'orthovanadate d'yttrium YVO_4 (fichier JCPDS 00-017-0341) et l'orthophosphate d'yttrium YPO_4 (fichiers standard JCPDS 01-074-2429). Une identification de phase a été réalisée sur la base de donnée JCPDS indiquant une seule phase tétragonale de type Zircon/xénotime avec le groupe spatial $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}) et conformément aux fichiers standards. Les pics observés sur ces diffractogrammes sont :

- Indexées en totalité, aucune phase parasite n'est observée par le dopage de terbium.
- Tous les pics contenu dans les diffractogrammes sont fins et intenses montre une bonne qualité cristalline des poudres $Y(P_{1-x}V_x)O_4$:1 at % Tb^{3+} .
- Nous observons une augmentation des intensités des pics de diffraction lorsque la concentration en ions de vanadate augmente.
- L'intensité des pics de diffraction indique une préférence d'orientation de croissance dans le plan (200) de la structure tétragonale pour tous les échantillons.
- En raison de structure cristalline similaires du système tétragonal de YPO_4 et YVO_4 , le remplacement de L'ion P^{5+} par l'ion V^{5+} n'affecte pas la structure cristalline des solutions soldes $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ ($x=0-1$) dopés Tb^{3+} .

Les données cristallographiques et les paramètres de maille sont reportés dans le Tableau III.1

	YVO₄	YPO₄
Cristal system	Zircon tetragonal	Zircon tetragonal
Space group	$I4_1/amd$ (no 141)	$I4_1/amd$ (no 141)
a(A ⁰)	7,118	6,884
b(A ⁰)	7,118	6,884
c(A ⁰)	6,295	6,020
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	90°
point group symmetry	D _{4h}	D _{4h}
coordination	Y(8), V(4), O (3)	Y(8), P(4), O(3)

Tableau III-1. Données cristallographiques et paramètres de maille des poudres YPO_4 :1% Tb^{3+} et YVO_4 1% Tb^{3+} .

La figure III.2 représente un agrandissement du pic (200) pour l'angle $2\theta = \sim 25^\circ$. L'introduction progressive des ions de vanadium dans la structure relève un décalage de la diffraction vers les valeurs faibles des angles (2θ). Ce décalage est une conséquence de la distorsion causée par l'introduction de l'ion $(VO_4)^{3-}$. Ce résultat est compatible avec les résultats rapportés dans la littérature [13–17].

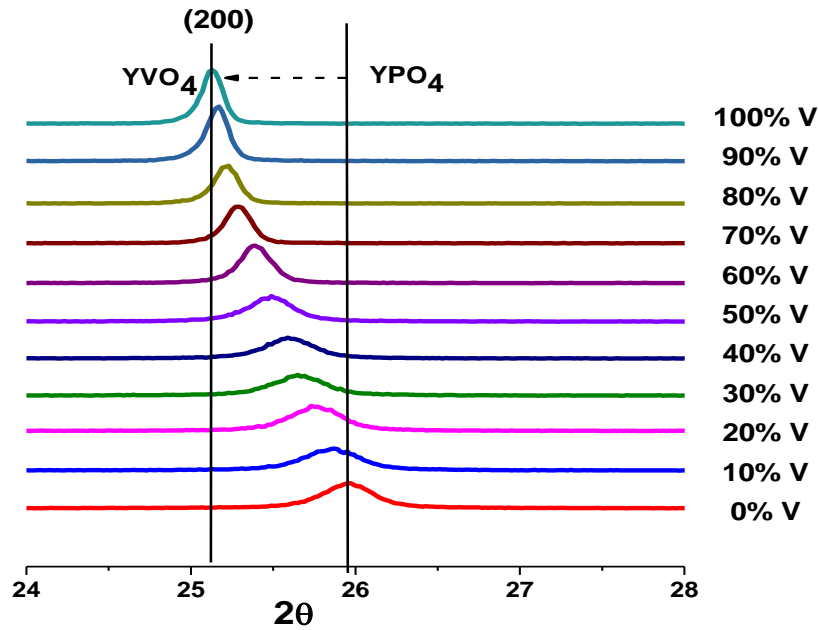


Figure III-2 : agrandissement du pic (200) pour l'angle $2\theta = \sim 25^\circ$.

Ce phénomène s'explique par le fait que la substitution des ions de P^{5+} de faible rayon (0.34 \AA) par les ions de V^{5+} de rayon ionique (0.59 \AA) [14] ainsi que la longueur de liaison ($1,52 \text{ \AA}$) de $P^{5+}-O^{2-}$ dans PO_4^{3-} est plus courte que celle de $V^{5+}-O^{2-}$ ($1,70 \text{ \AA}$) dans VO_4^{3-} [16], ce qui en résulte un tétraédrique de PO_4^{3-} environ 8% plus petit que celui de VO_4^{3-} . Ces différences de dimensions provoquent une augmentation des paramètres de réseau des poudres $Y(P_{1-x}V_x)O_4$: 1 at % Tb^{3+} comme le montre la figure III.3.

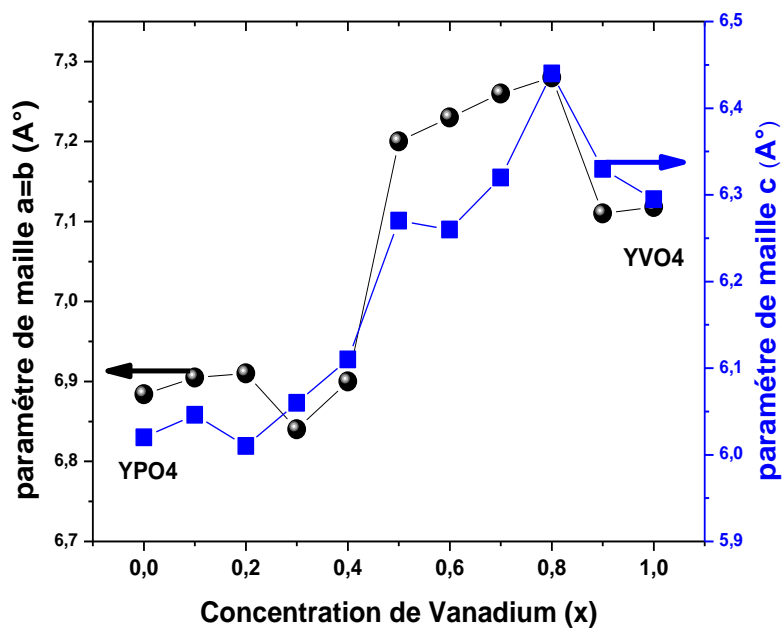


Figure III-3 : Évolution des paramètres de maille en fonction de la concentration de vanadium dans la matrice $YP_{1-x}V_xO_4$ dopée 1% Tb^{3+} .

L'évolution du volume de la maille ainsi que les micro-contraintes en fonction de concentration de vanadium sont représentés dans la figure III.4. On remarque que le volume de la cellule augmente lorsque le taux de concentration de vanadate augmente, selon la loi de Vegard sur la substitution [18]. On constate deux régions distinctes, la région de faible concentration vanadium ($x = 0 - 0.4$) présente des valeurs faibles de volume de la cellule, tandis qu'une deuxième région ($x = 0.5 - 1$) une nette augmentation de volume de maille. De plus, les micro-contraintes sont plus élevées dans YPO_4 que dans YVO_4 ceci est due à l'effet de taille de grain.

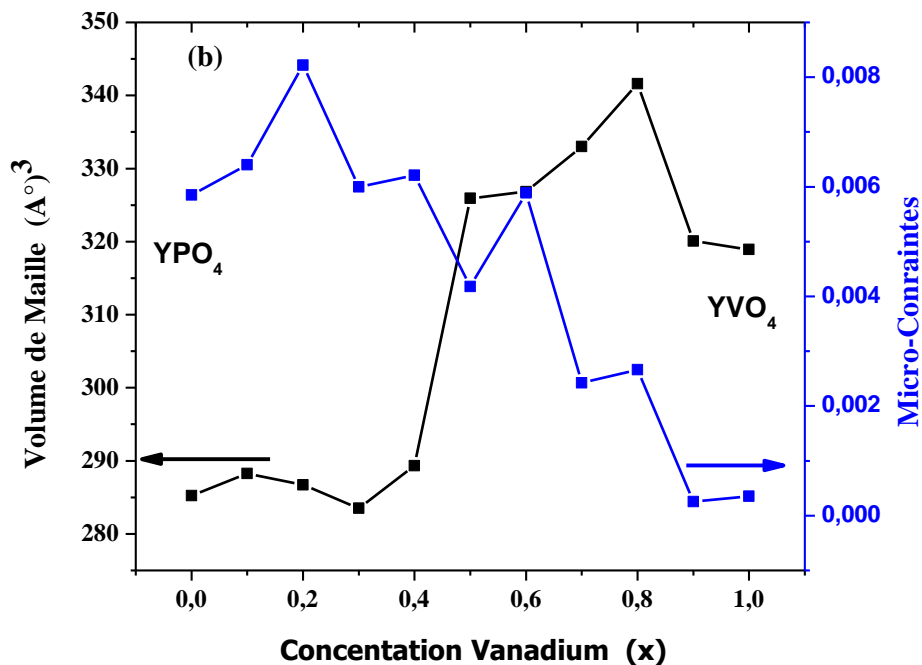


Figure III-4: Volume de maille et les micro-contraintes en fonction de concentration du vanadium (x).

III-1.1.1 Taille de cristallites de $Y(P_{1-x}V_x)O_4: 1 \text{ at } \% Tb^{3+}$

La taille moyenne des cristallites D des nanopoudres de $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopés Terbium a été calculée à partir des spectres de diffractions des rayons X en utilisant la formule de Debby-Scherrer (équation II.3-chapitre II) qui permet de calculer la taille des grains seulement et aussi l'approche de Williamson-Hall (équation II.4) qui permet la séparation des contributions des tailles de grains ainsi que les micro-contraintes à l'élargissement des pics.

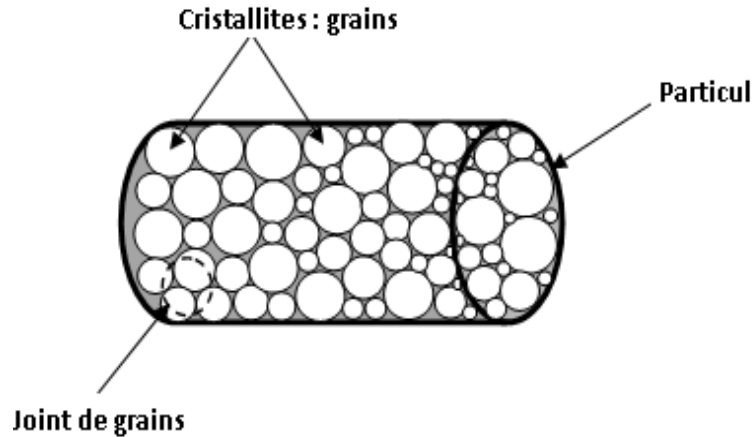


Figure III-5. Représentation schématique de la texture d'une particule.

En effet, les micro-contraintes ε dues aux pressions appliquées entre les joints de grains, produiront des distorsions cristallines non uniformes et modifieront ainsi les distances inter-réticulaires $d = d_{hkl}$ du réseau cristallin en engendrant des variations locales entre $d \pm \Delta d$ figure (III.5). On regardant la figure (III.2), on constate une variation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction entre les 11 échantillons. Afin de distinguer l'effet de la contribution de la taille des cristallites et les micro-contraintes sur l'élargissement des pics de diffraction, nous avons tracé les graphes de Williamson-Hall (Figure III.6 a-b). La taille des cristallites (D_{W-H}) et la micro-contrainte (ε) peuvent être obtenues à partir de l'intersection avec l'axe des Y et de la pente de la courbe, respectivement [19].

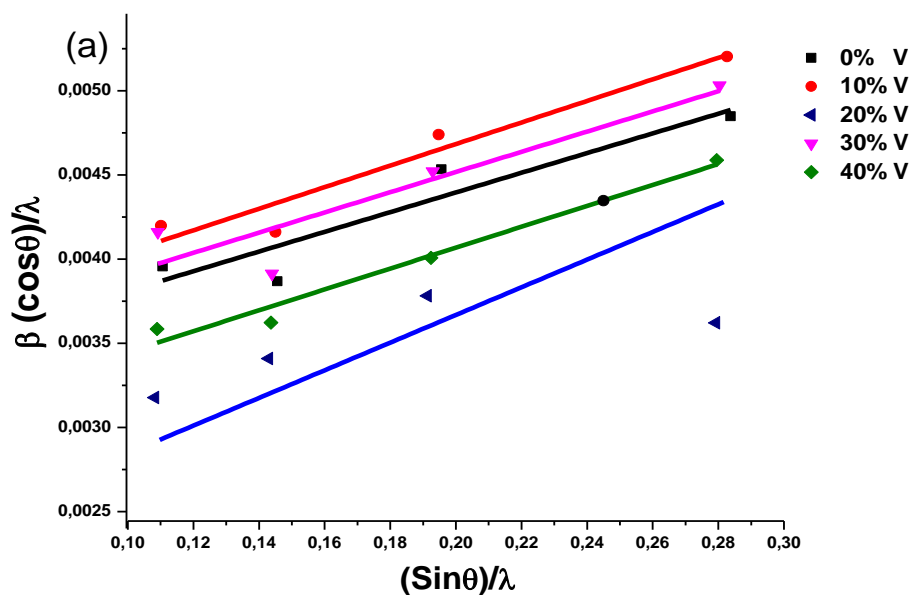


Figure III-6 : Graphe de Williamson-Hall des poudres $Y(P_{1-x}V_x)O_4: 1\% Tb^{3+}$
(a) pour $x=0 - 0.4$.

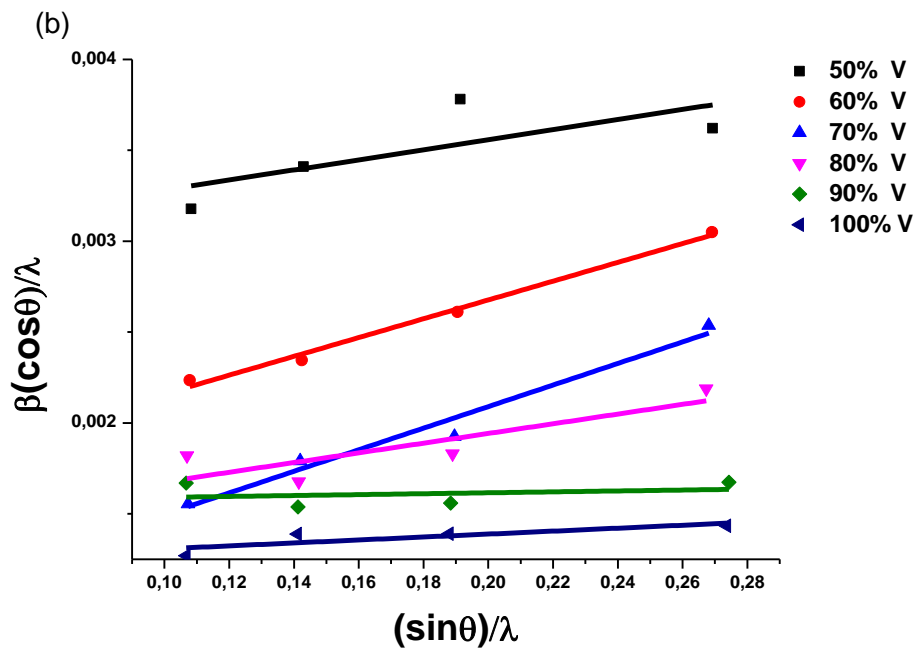


Figure III-6 : Graphe de Williamson-Hall des poudres $Y(P_{1-x}V_x)O_4: 1\%Tb^{3+}$
(b) $x = 0.5-1$.

La figure III.7 montre l'évolution de la taille des cristallites calculée par la formule de Scherrer et l'expression de Williamson-Hall en fonction de la concentration de vanadium.

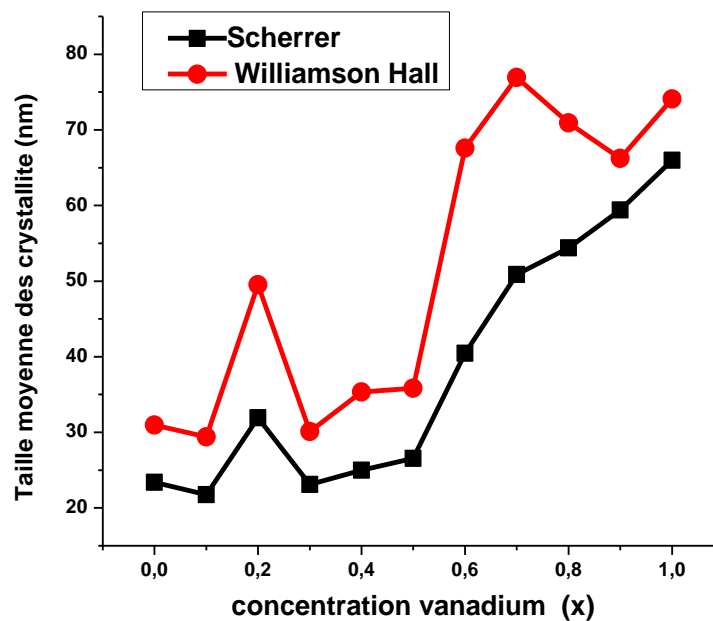


Figure III-7: Evolution de la taille des cristallites (DSch et DW-H) en fonction de concentration (x) de vanadium.

On remarque que la taille des cristallites augmente à de 20 nm de $x=0$ à 70 nm pour $x=1$. En effet, du fait que YPO_4 et Les YVO_4 sont des céramiques réfractaires dont les points de fusion sont d'environ 1995 °C et 1850 °C, respectivement, la phase YVO_4 est susceptible d'être plus facilement formée en une particule de taille plus grande que de la phase YPO_4 . Par conséquent, $Y(V, P)O_4$, avec une teneur plus élevée en groupe $(PO_4)^{3-}$ devient plus résistant à la croissance des particules pendant le processus de recuit. La même observation a été faite par Song et al [20] dans les Système non-dopés $Y(V, P)O_4$.

III-2 Etude morphologique

La morphologie et la texture des poudres sont mises en évidence par microscopie électronique à balayage au moyen d'un appareil du type Philips XL 30 (FEG-SEM). Parmi nos échantillons, nous avons sélectionné celle avec la composition 0% V, 30% V, 50% V, 70% V et 100% V (figure III-8).

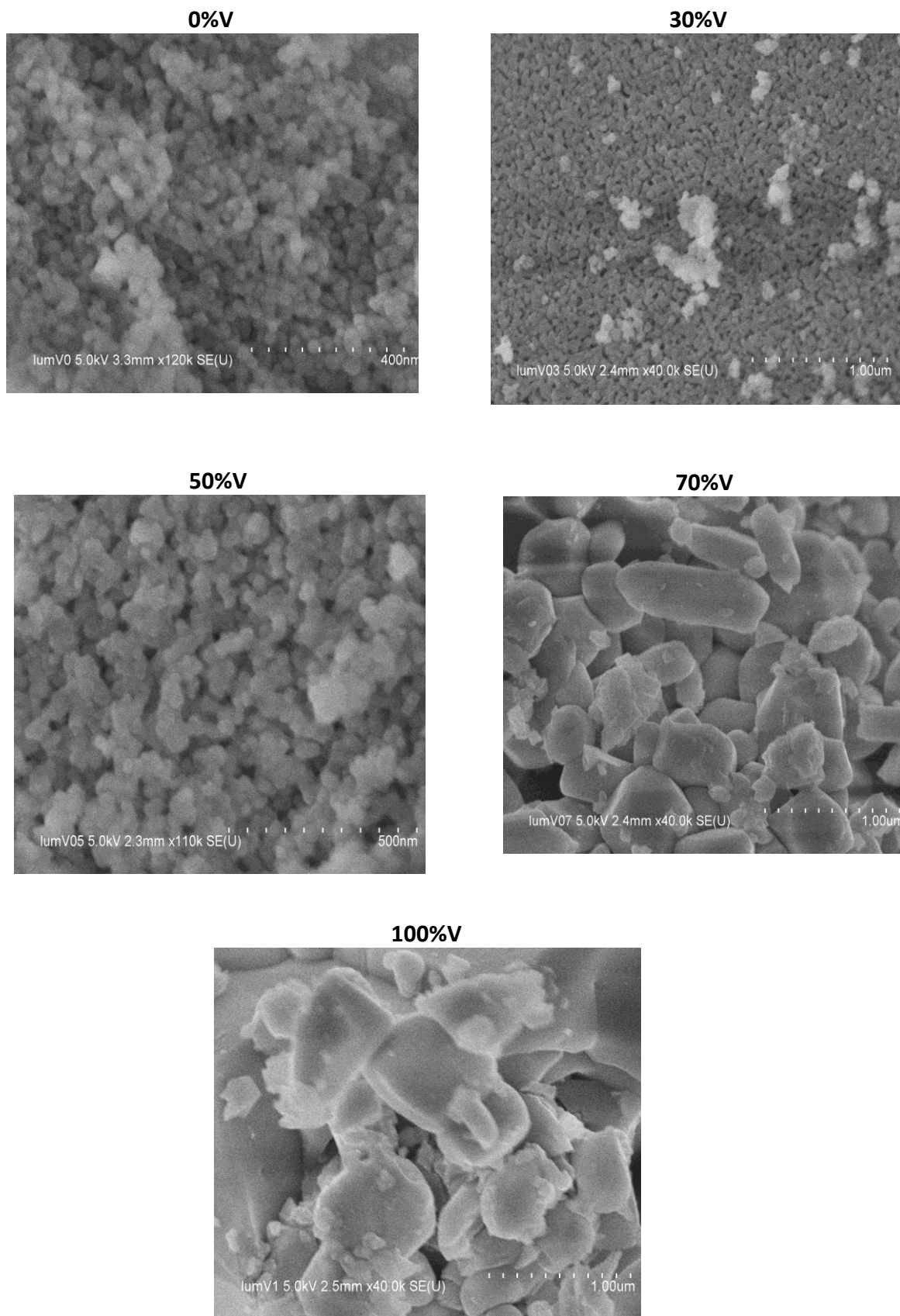


Figure III-8 : Micrographies MEB des d'échantillons préparés pour différentes concentrations de vanadium correspond à 0%, 30%, 50%, 70% et 100%.

La figure III.8 illustre des images MEB des échantillons préparés pour différentes concentrations de vanadium correspond à savoir 0%, 30%, 50%, 70% et 100%, respectivement. Les images de MEB confirment la petite taille des nanoparticules inférieures à 80 nm. On constate que l'augmentation progressive de la concentration en vanadium entraîne une augmentation de la taille des particules et le changement de leurs formes.

Pour 0% de vanadium, l'échantillon présente une morphologie quasi-sphérique régulière et homogène des nanoparticules, mais pour 30% de teneur en vanadium, nous observons une augmentation de la taille des particules et un grossissement en sphérique en forme de tige. Pour 50% de teneur en vanadium, la taille de la particule augmente encore et les tiges plus irrégulières deviennent dominante conduisant à la disparition des formes de particules sphériques. Pour la concentration plus élevée de vanadium (70% et 100%), la forme sphérique a complètement disparu et présente des particules irrégulières morphologie et une distribution de taille non uniforme. Ces observations nous permettent de dire qu'il existe une forte dépendance de la taille et forme des particules sur la teneur en vanadium dans les échantillons de des nanophosphores de phospho-vanadates d'yttrium dopé Tb^{3+} .

III-3 Etude Vibrationnelle par FTIR

Le spectre FT-IR des poudres préparés $Y(P_{1-x}V_x)O_4$: 1 at % Tb^{3+} est illustré à la figure III.9. Sur ces spectres, nous pouvons distinguer différentes bandes caractéristiques qui ont été attribuées aux vibrations des ions VO_4^{3-} et PO_4^{3-} , l'ensemble de bandes sont typique des groupes tétraédriques (orthophosphate et orthovanadate) déformé à une symétrie D_{2d} , conformément à la structure I_{41}/amd prévues par la théorie.

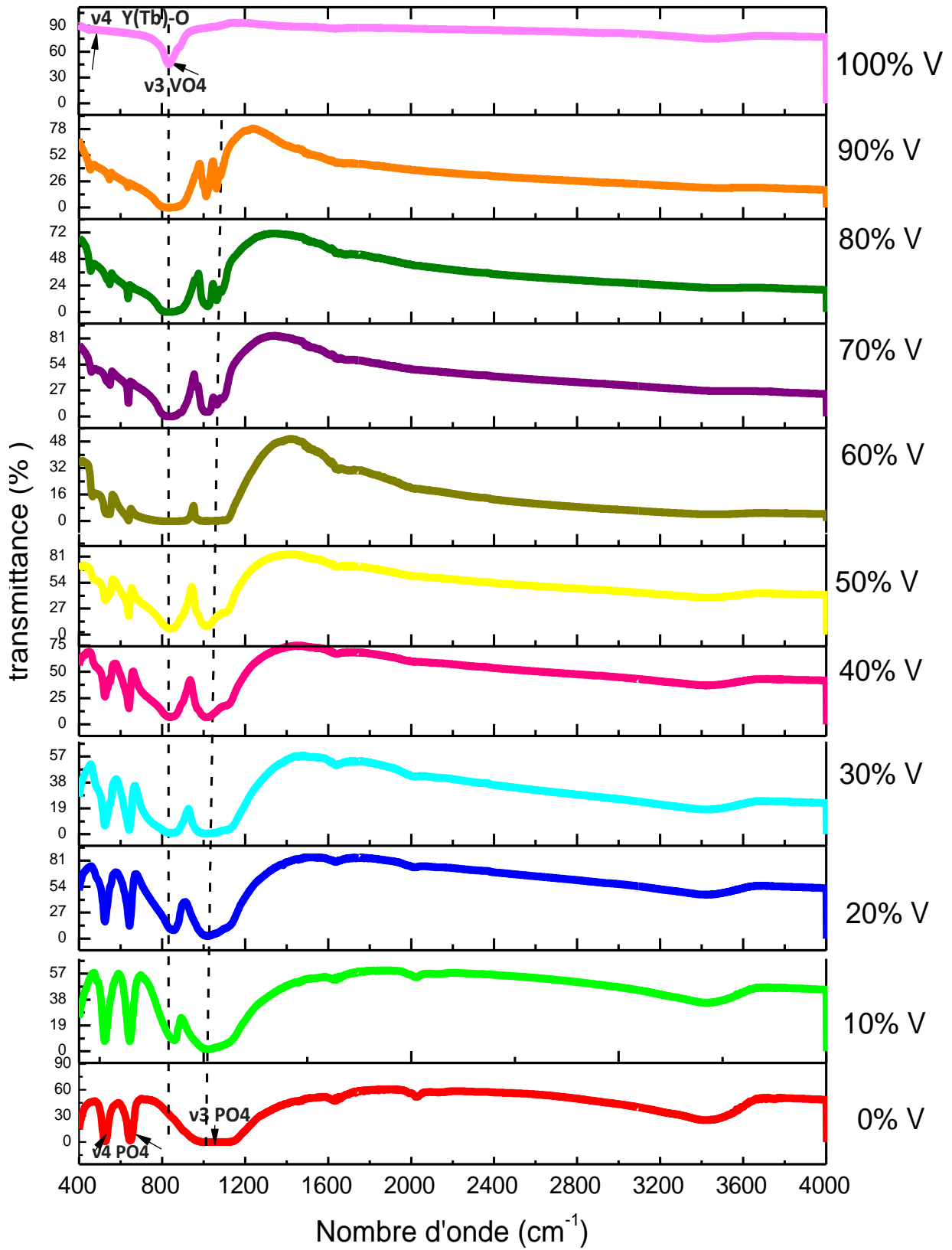


Figure III-9 : Spectres infrarouges des poudres de $Y P_{1-x} V_x O_4 : 1\% \text{ Tb}^{3+}$ avec un $\text{pH}=7$ calcinés à $900^\circ\text{C}/4\text{h}$.

Les spectres FTIR confirment en outre les variations de microstructure et de composition des échantillons étudiés, comme il est montré sur la Figure III.9 et on peut illustrer les observations majeures comme suit :

- Pour YVO_4 : 1% Tb^{3+} ($x = 1$) contient deux groupes de bandes d'absorption: une plus faible à 453 cm^{-1} de déformation anti-symétrique $\nu_4 (A_{2u})$ provenant de la vibration de la liaison Y (Tb) – O et une autre bande d'absorption plus forte avec un pic centré à 835 cm^{-1} d'une symétrique étirant $\nu_4 (A_{2u} + E_u)$ provenant de la vibration de Liaison V – O à l'intérieur du groupe vanadate [21, 22].
- Pour YPO_4 : 1% Tb^{3+} ($x = 0$), uniquement les modes vibrationnels internes ν_3 et ν_4 du tétraèdres PO_4 ont été observés dans le spectre [29, 30]. Le mode ν_4 se divise en deux composants pointus à 524 cm^{-1} pour $\nu_4 (E_u)$ et 648 cm^{-1} pour $\nu_4 (A_{2u})$ tandis que le mode ν_3 est plus large centré à 1067 cm^{-1} .
- Pour les composés mixtes $x = 0,1$ au $x = 0,9$, on trouve deux ensembles de bandes d'absorption provenant des composants YVO_4 et YPO_4 , les deux apparaissent mais montrent des modifications systématiques avec les variations de concentration (x) de VO_4^{3-} .
- La fréquence des modes de vibration correspondant au composant YVO_4 diminue avec l'augmentation x .
- Les bandes d'absorption $\nu_4 (A_{2u})$ de la liaison Y (Tb) – O étaient observé à 467 cm^{-1} ($x=0,6$), 457 ($x = 0,8$) et 453 ($x = 1$).
- Les valeurs de bande d'absorption $\nu_3 (A_{2u} + E_u)$ de la liaison V-O des ions VO_4^{3-} passe de 860 m^{-1} pour $x=0,1$ à 835 cm^{-1} pour $x = 1$.

La figure III.10 (a) illustre la variation de l'énergie de vibration des phonons pour les liaisons V-O avec l'augmentation de la concentration de substitution anionique de VO_4^{3-} dans $YP_{1-x}V_xO_4$: 1at % Tb^{3+} . Comme il est constaté ci-dessus par les résultats de DRX, la substitution progressive de l'élément central du tétraèdre (Phosphore) par le vanadium, se traduit par une augmentation globale des paramètres de maille ainsi que le volume de la cellule. Cette augmentation entraîne une hausse de la distance des liaisons présentes dans YVO_4 ce qui baisse la constante de force, entraînant ainsi une fréquence de vibration déplacé vers plus faibles fréquences [14, 23, 24]. Cependant, pour le groupe PO_4^{3-} , les deux modes ν_4 et ν_3 présentent des variations différentes et on peut constater que:

- La fréquence de vibration du mode ν_4 (E_u) est constante de 524 cm^{-1} pour les concentrations de $x = 0$ à $0,5$ et puis passe à 549 cm^{-1} dans l'échantillon $x = 0,6$ et à 545 cm^{-1} pour $x = 0,9$ (figure III.10(b)).
- Tandis que le mode de vibration $\nu_4(A_{2u})$, montre un passage systématique à une fréquence plus élevée de 636 cm^{-1} pour $x = 0,9$ à 642 pour $x = 0,3$ respectivement, mais cette énergie reste constante à 644 cm^{-1} pour $x = 0,2, 0,1$ et 0 (figure III.10(b)).
- Le mode ν_3 subi également un décalage vers les basses fréquences lors de l'augmentation du contenu de VO_4^{3-} (figure III.10(a)). L'énergie de vibration est de 1067 cm^{-1} pour $x=0$ et 1027 cm^{-1} à $x=0,3$, mais ne montre pas une évolution davantage avec l'augmentation de concentration du groupe VO_4^{3-} , ce qui implique que les cellules unitaires plus grandes n'ont pas d'impact significatif sur la vibration ν_3 de groupe anionique PO_4^{3-} .

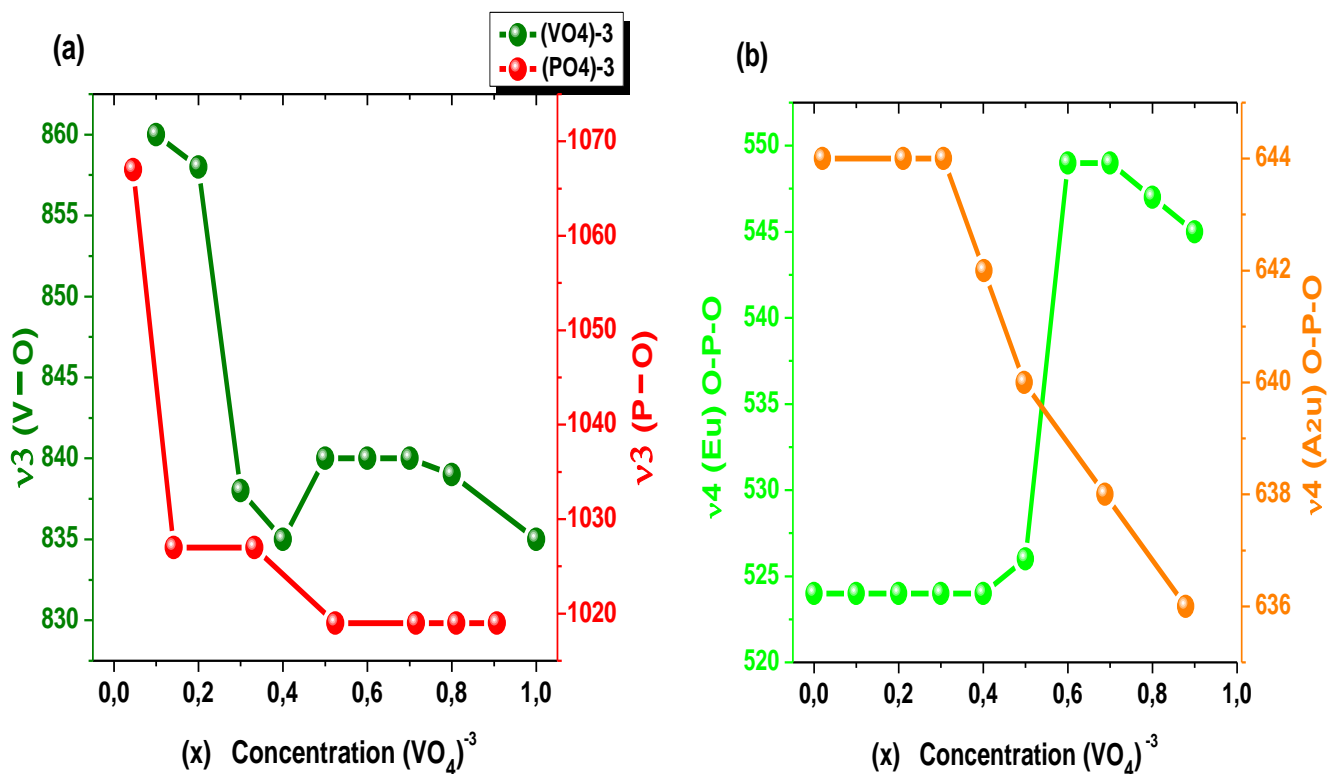


Figure III-10 : Variation de l'énergie de vibration des phonons pour les liaisons V-O , P-O et O-P-O avec l'augmentation de la concentration de $(VO_4)^{3-}$ dans $YP_{1-x}V_xO_4$: 1% Tb^{3+} .

III-4 Spectroscopie de photoluminescence stationnaire

III-4.1 Spectre excitation des poudres $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopées 1 at % Tb^{3+} ($x=0$ et 1)

Les spectres d'excitation des solutions solides $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopé 1% Tb^{3+} ont été enregistrés entre 50000 cm^{-1} (200 nm) et 20000 cm^{-1} (500 nm) à la température ambiante des échantillons à 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% et 100% des concentrations de vanadium en sélectionnant l'émission de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ d'une longueur autour de 546 nm (18315 cm^{-1}).

a) Echantillon YPO_4 :1 at % Tb^{3+} (0% V):

Le spectre d'excitation des poudres avec 0% de vanadium représenté sur la figure III-11 est caractérisé premièrement par une large bande d'excitation intense située à 220 nm associée à la transition $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ dans les ions Tb^{3+} . Deuxièmement par des pics situés au-dessus de 250 nm sont originaires des transitions électroniques entre différentes configurations $4f^8$, caractéristique de Tb^{3+} dans les matériaux hôtes. Ces transitions peuvent être indexés à partir du diagramme de Dieke [25].

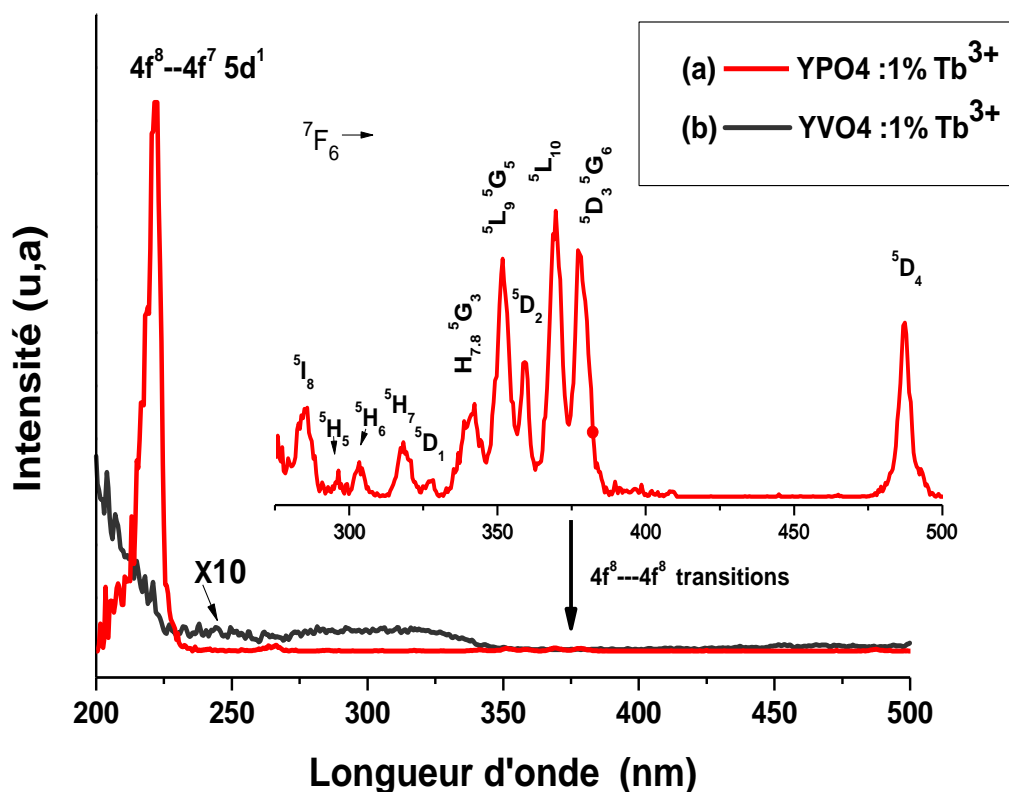


Figure III-11 : Spectre d'excitation ($\lambda_{em} = 546\text{ nm}$) des poudres a) YPO_4 et b) YVO_4 dopé 1% Tb^{3+} .

Ainsi, on peut identifier les niveaux énergétiques mis en jeu, ces raies d'excitations sont attribuées au niveau fondamental 7F_6 vers les niveaux excités, Tableau.III-2.

Longueur d'onde (nm)	Transitions
286	${}^7F_6 \rightarrow {}^5I_8$
296	${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_5$
304	${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_6$
319	${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_7$
327	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_1$
342	${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_{7,8} + {}^5G_3$
351	${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_9 + {}^5G_5$
360	${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$
370	${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$
380	${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6, {}^5D_3$

Tableau III- 2 Attribution des transitions électroniques observées dans le spectre d'excitation de la figure III-11(a).

Les résultats obtenus pour YPO_4 ($x = 0$) sont cohérents avec le rapport de Z. Yahiaoui et al. [26] et avec le rapport de de Mei et al. [27] qui a attribué le pic à ~ 220 nm au spin permis des transitions $f \rightarrow d$ des ions Tb^{3+} .

b) Pour l'échantillon $YVO_4:1\%Tb^{3+}$ (100% V):

Le spectre d'excitation de poudre YVO_4 est illustré sur la même figure III-12. Afin de faciliter la discussion, l'intensité du spectre d'excitation a été élargie par 10 fois. Par rapport aux propriétés optiques des poudres YPO_4 dopées 1% Tb^{3+} , le spectre d'excitation d' YVO_4 dopé 1% Tb^{3+} est assez différents, L'intensité de luminescence est non seulement très faible, mais l'émission caractéristique d'ions de terres rares le Tb^{3+} , est complètement absente. Plusieurs études montrent que l'ion terbium est inactif optiquement dans la matrice de Yttrium de Vanadate YVO_4 [28-30].

Basé sur rapports de la littérature [31, 32], en raison de la tendance ion Tb trivalent à être oxydé à l'état tétravalent, une transition de transfert de charge d'inter-valence (IVCT) se produit dans cet ion, ce qui contribue à éteindre la luminescence du matériau YVO_4 dopé Tb^{3+} [33]. DeLosh et al. [34] ainsi que Blasse et al. [35] suggèrent que cette non-efficacité de transfert d'énergie du groupe YVO_4 vers les ions Tb est à cause de réaction d'échange de charges entre ions $Tb^{3+} - O^{2-} - V^{5+} \rightarrow Tb^{4+} - O^{2-} - V^{4+}$. En effet, d'après le modèle IVCT, cet état de transfert de charge (IVCT) traduit l'existence d'une configuration excitée de caractère $[Tb^{4+} - O^{2-} - V^{4+}]$ de faible énergie qui interagit selon le diagramme de la configuration $[Tb^{3+} - O^{2-} - V^{5+}]$, en introduisant des chemins de relaxation non radiative très efficaces. Le diagramme de courbes de configuration représentant schématiquement cette situation est représenté sur la Figure III.12. Dans le cas où l'état de transfert de charges est proche en énergie des niveaux 5D_4 , l'excitation d'un électron dans la bande de transfert de charge peut conduire à une relaxation non radiative dans l'état F_6 , en court-circuitant totalement l'état 5D_4 .

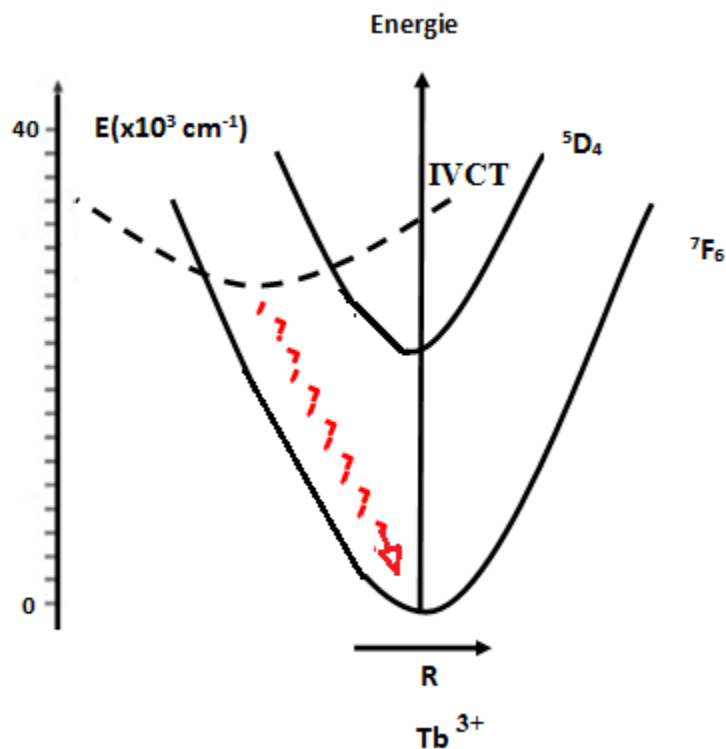


Figure III-12. : Représentation schématique de la désexcitation non radiative dans le niveau 5D_4 de l'ion Tb^{3+} après excitation dans la bande de transfert de charge par inter-valence.

c) Spectre excitation des poudres $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopé 1% Tb^{3+} pour $x = 0,1$ à $0,9$

Sur la figure III.13, on représente les spectres d'excitation de photoluminescence des échantillons de luminophores en poudre de $Y(P_{1-x}V_x)O_4$: 1 at % Tb^{3+} avec $x = 0,1 - 0,9$. Tous les échantillons présentent une bande d'excitation large allant de 200 à 380 nm avec différentes intensité. Pour l'échantillon à 50 % vanadium montre une bande plus intense comparée aux autres concentrations.

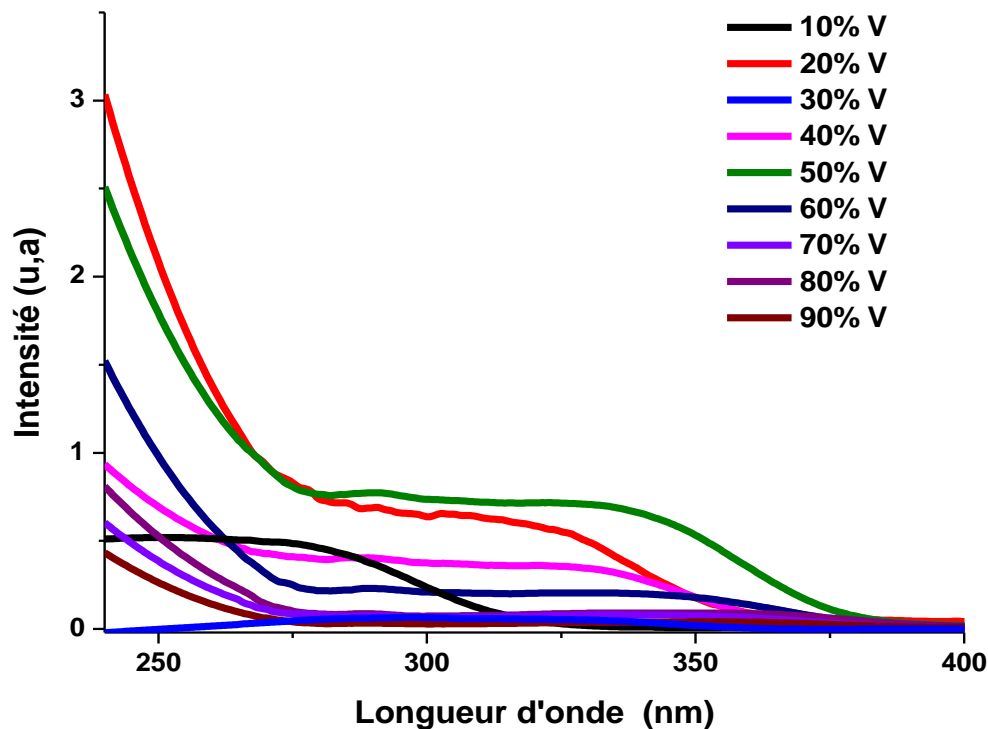


Figure III-13 Spectre excitation ($\lambda_{em} = 546$) des solutions solides $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopées 1at % Tb^{3+} ($x=0,1-0,9$).

On remarque que l'augmentant les quantités de vanadium dans le réseau hôte YPO_4 génère des bandes supplémentaires superposées larges et complexes, comme on le voit dans leurs spectres d'excitation (Figure III.13). En fait, dans les solutions solides YPO_4 - YVO_4 dopé au Tb^{3+} à l'échelle nanométrique, plusieurs bandes de transfert de charge (BTC) entre des ions peuvent être observés tels que $O^{2-} - Tb^{3+}$, $Tb^{3+} - V^{5+}$ et $O^{2-} - V^{5+}$, en plus de l'absorption de la hôte. Ces bandes TC peuvent être affectées par la taille de la cristallite, rendant l'analyse des spectres d'excitation très complexe. En fait, à l'échelle nanométrique le réseau des solutions solide YPO_4 - YVO_4 , peut être déformé, ce qui brise la symétrie et conduit à la levée de la dégénérescence de différents niveaux d'énergie dus à l'augmentation du champ cristallin.

De plus, la réduction de la taille des cristallites peut induire une modification de la distance moyenne entre différents ions du réseau matriciel. En effet l'augmentation de la teneur en vanadium entraîne une réduction de la distance entre les ions Tb^{3+} et V^{5+} et un chevauchement important entre les orbitales 4f de Tb^{3+} et les orbitales de V^{5+} peut se produire, ce qui favorise le transfert de charge d'inter-valence (IVCT) entre ces ions. Ces changements peuvent être la raison de la variation des positions des bandes de transfert de charge.

Sur la figure III.14, nous présentons des bandes d'excitation normalisées, entre 300 et 400 nm. Les bandes situées du côté de la longueur d'onde courte sont assigné au transfert de charge $O^{2-} - V^{5+}$ dans groupe anionique $(VO_4)^{3-}$ et dans le côté de longueur d'onde plus longue sont attribués au transfert de charge d'inter-valence (IVCT) d'un ion Tb^{3+} à l'ion vanadium [36-37]. On observe clairement sur la figure III.13 que l'ajout de vanadium conduit à un décalage des bandes d'excitation vers le rouge (red-shift), qui peut être attribué au décalage de la position de la bande IVCT.

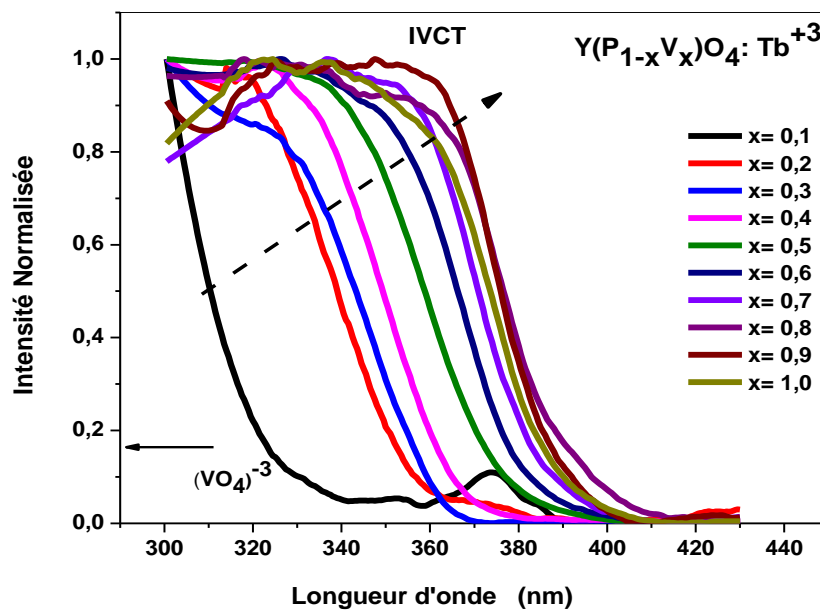


Figure III-14 : Spectres d'excitation normalisés des solutions solides $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopées Tb^{3+} montrant le red-shift.

De plus, on sait que pour YPO_4 massif, la valeur de la bande d'absorption est de 9,2 eV (135 nm) et pour YVO_4 est de 4,2 eV (295 nm) qui est moins de la moitié de celle de YPO_4 massif [38]. D'un autre côté, c'était montré que la plupart des bandes de transfert de charge existantes

sont décalées vers le rouge, dans les solutions solides nanométriques YPO_4 - YVO_4 non dopé et dopé aux terres rares avec Eu^{3+} , Dy^{3+} et Sm^{3+} [38-40], ce qui suggère que la bande interdite diminue également avec l'augmentation de la concentration de vanadium.

Pour vérifier la position de l'IVCT, nous avons utilisé l'approche de Boutinaud et al. [33]. En effet, on constate que l'IVCT les positions des bandes sont situées à peu près aux mêmes énergies pour l'ion Pr^{3+} et les ions Tb^{3+} dans un matériau hôte donné et ces énergies sont cohérentes avec le modèle empirique développé par les mêmes auteurs dans les titanates, vanadates, niobates et tantalates [41]. Il est établi que les positions des IVCT Tb^{3+} sont à $\pm 1500 \text{ cm}^{-1}$ (0,18 eV), comparables à ceux de Pr^{3+} dans des environnements de tungstates [33]. La même observation a été faite également dans niobates dopés Pr^{3+} et Tb^{3+} [42] et vanadates [43]. En utilisant de l'approche Boutinaud, la position IVCT de l'ion Pr^{3+} dans le monocristallin YVO_4 est à 3,3 eV [44]. Nous avons estimé IVCT à 3.4 eV pour les YVO_4 dopé Tb^{3+} . Dans notre cas et pour l'échantillon à 100% vanadium la valeur de position est estimée à 3,44 eV, soit très proche de 3,4 eV et on peut dire que l'estimation de Boutinaud et coll. [35] est très précis.

Pour analyser la position de l'IVCT et de son rôle dans le mécanisme de luminescence des solutions solides $Y_{1-x}V_xO_4$: 1 at. % Tb^{3+} à température ambiante, nous utilisons le modèle empirique de Boutinaud [42] :

$$IVCT(Tb^{3+}) = \left(1.96 - 1.66 \frac{\chi_{opt}(V^{5+})}{d(Tb^{3+} - (V^{5+}))} \right) \cdot 3.72 \text{ eV} \quad (\text{III.1})$$

$d(Tb^{3+} - (V^{5+}))(x)(A^0)$: représente La distance la plus courte en (A^0) séparant l'ion Tb^{3+} du métal V^{5+} . $IVCT(Tb^{3+})$: L'énergie de la transition $IVCT(Tb^{3+} - V^{5+}) \rightarrow (Tb^{4+} - V^{4+})$. $\chi_{opt}(V^{5+})$: L'électronégativité optique du métal de transition de V^{5+} , sa valeur est de 1.63. Cette relation nous permet de déduire la distance minimale entre Tb^{3+} et V^{5+} comme suit :

$$d(Tb^{3+} - (V^{5+}))(x)(A^0) = \left(1.66 \frac{\chi_{opt}(V^{5+})}{1.96 - IVCT \frac{Tb^{3+}}{3} - 3.72 \text{ eV}} \right) \quad (\text{III.2})$$

Nous estimons la position de IVCT à partir des spectres d'excitation de $Y(P_{1-x}V_x)O_4$: 1at % Tb^{3+} (Figure III.15) pour extraire la distance $d(Tb^{3+} - V^{5+})$ la plus courte séparant l'ion Tb^{3+} du métal V^{5+} et sa variation en fonction de la teneur en vanadium (x) représenté sur la Figure III.15.

On remarque qu'avec l'augmentation de la concentration x, la distance $Tb^{3+} - V^{5+}$ devient plus courte, ce qui entraîne une augmentation de chevauchement entre les orbitales 4f de Tb^{3+} et les orbitales d de V^{5+} .

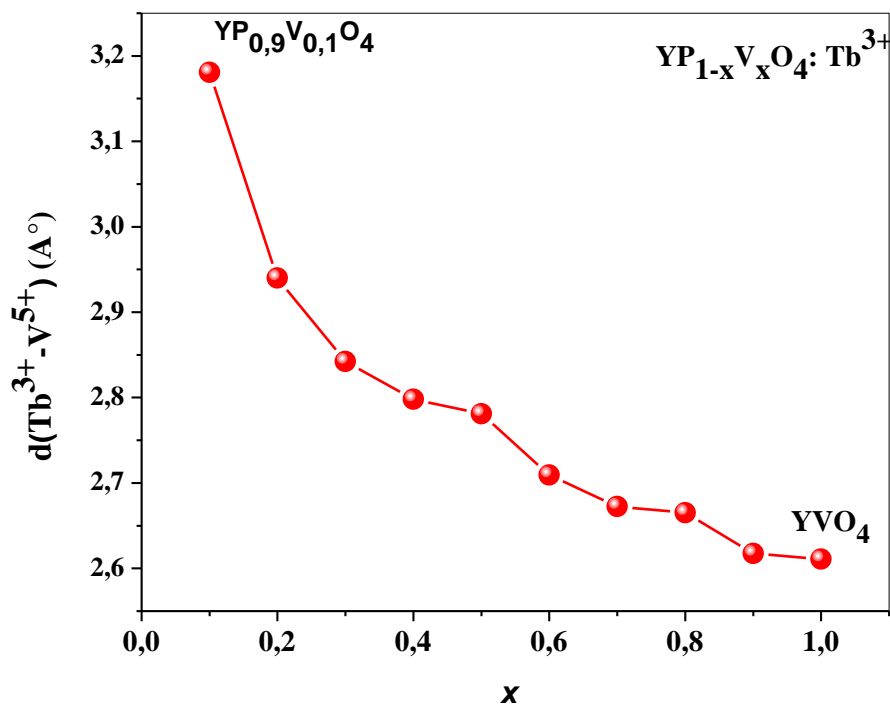


Figure III-15 : Variation de distance $d(Tb^{3+} - V^{5+})$ en fonction de concentration de vanadium (x).

Notre proposition est un modèle explicatif de quenching de niveau 5D_4 de Tb^{3+} à travers l'état de transfert de charge IVCT en fonction de la concentration de vanadium. Sur la figure III-16, on représente les diagrammes de coordonnées de configuration de IVCT et les principaux niveaux d'énergie de Tb^{3+} impliqués dans l'émission (5D_4 , 7F_6) ainsi que ceux du groupe $(VO_4)^{3-}$. On considère que la bande interdite du nanomatériau $YP_{1-x}V_xO_4$ diminue avec l'augmentation de la concentration de vanadium. Pour les faibles concentrations de vanadium, sous excitation UV, le processus de transfert d'énergie peut être décrit comme suit : Premièrement, le rayonnement UV a été adsorbé par le groupe $(VO_4)^{3-}$, puis une partie de l'énergie a été transférée au centre de luminescence Tb^{3+} .

Une énergie thermiquement activée migre à travers le sous-réseau de vanadate, finalement détendu comme la caractéristique émissions de Ln^{3+} . Une partie de l'énergie peut être relâchée directement pour l'état fondamental des groupes $(VO_4)^{3-}$ produisant la large bande émission. On peut donc observer l'émission de Tb^{3+} et $(VO_4)^{3-}$ ensemble dans les spectres d'émission. Les mêmes phénomènes ont été observé dans les systèmes $YP_{1-x}V_xO_4$ dopé Dy^{3+} [45] et Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} et Tm^{3+} [46].

L'augmentation de la concentration en vanadium conduit à la diminution de la bande interdite de la matrice et la bande ICVT de $Tb^{3+}-V^{5+}$ devient faible qui favoriserait fortement le transfert d'électrons qui éteint la luminescence des deux $(VO_4)^{3-}$ et Tb^{3+} .

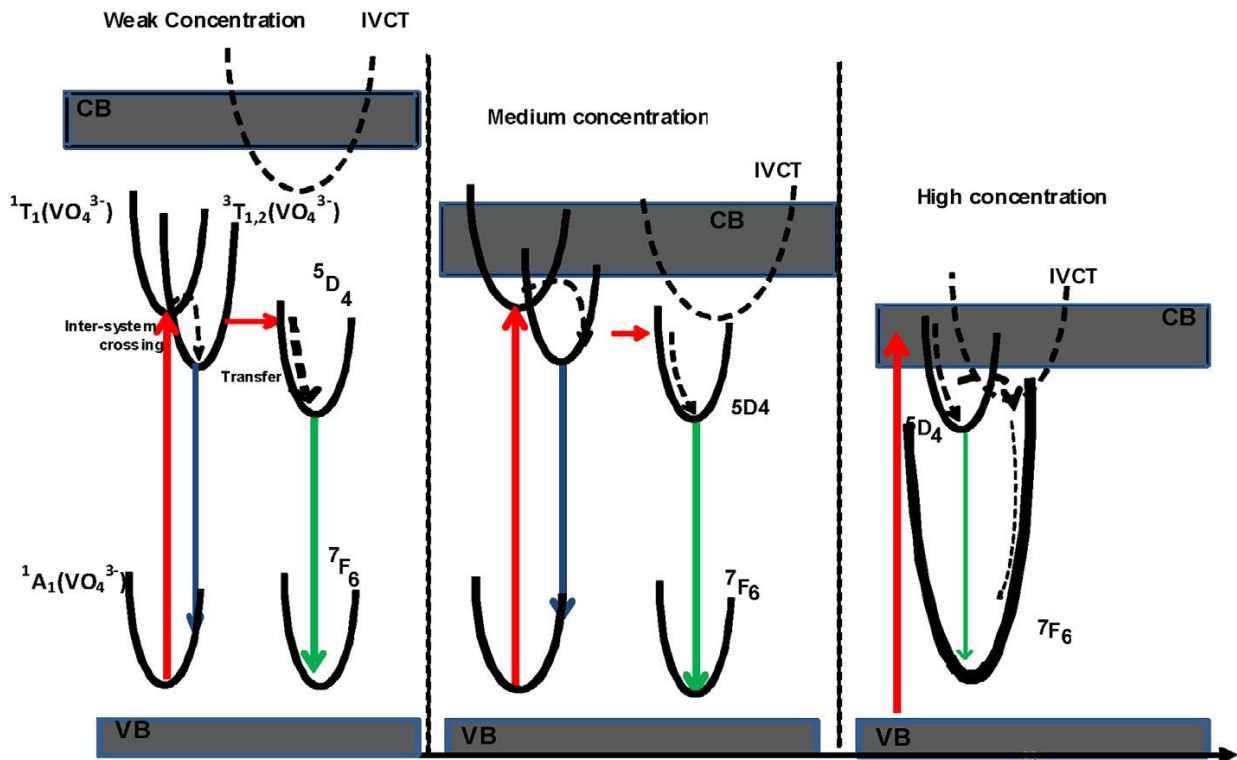


Figure III-16. Les diagrammes de coordonnées de configuration des niveaux d'énergie Tb^{3+} , $(VO_4)^{3-}$ et positions des bandes IVCT, décrivant les transitions possibles et les processus de transfert par rapport à concentration en vanadium.

III-4.2 Spectre d'émission des poudres $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopées 1at % Tb^{3+} ($x=0$ et 1)

La figure III.17 montre les spectres d'émission des solutions solide YPO_4 et YVO_4 dopées Tb^{3+} mesurés à température ambiante sous excitation UV (260 nm), dans l'intervalle de 400 et 700 nm.

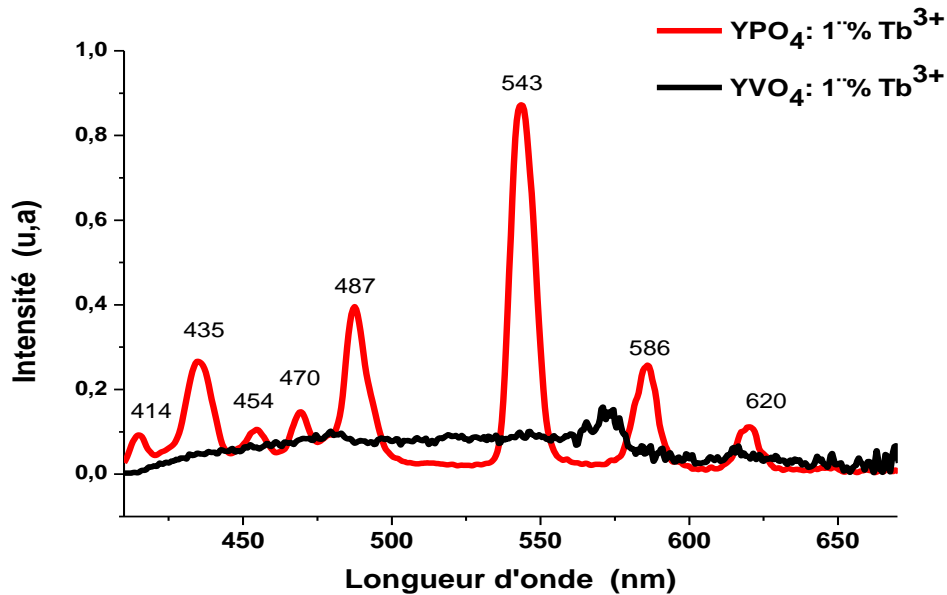


Figure III-17 : Spectres d'émissions ($\lambda_{ex} = 260$ nm) des solutions solides YPO_4 et YVO_4 dopé 1% Tb^{3+} .

a) Le spectre d'émission YPO_4 et dopés 1 at % Tb^{3+}

L'allure du spectre au matériau YPO_4 dopé Tb^{3+} correspond à celle observée dans d'autres études antérieures [26 ;47-49]. Il nous permet de confirmer que nos poudres de $YPO_4 : Tb^{3+}$ sont bien photoluminescentes et que la signature observée est bien caractéristique du terbium dans la matrice $YPO_4 : Tb^{3+}$. L'émission visible du Tb^{3+} est issue des deux niveaux 5D_3 et 5D_4 vers les niveaux fondamentaux 7F_J . Le spectre est constitué de plusieurs raies situées vers 435, 454, 470, 487, 543, 580 et 620 nm attribuées respectivement aux transitions électroniques $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$. Toutes les raies sont de faible intensité par rapport à l'émission principale issue de la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ qui se situe dans le vert à 543 nm.

b) Le spectre d'émission YVO_4 dopé 1% Tb^{3+}

En ce qui concerne le spectre d'émission YVO_4 présenté sur la Figure III-7, on constate que le matériau ne présente aucune propriété de luminescence. Un résultat met en évidence par plusieurs études [29,34].

c) Spectre d'émission de $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopées 1% Tb^{3+} ($x=0,1 - 0,9$)

La figure III-18 montre les spectres d'émission à température ambiante sous excitation UV (260 nm), enregistrée entre 400 et 700 nm, les échantillons étudiés avec 10% ; 20% 30%,40% 50% 60%70% 80% et 90% en concentration de vanadium.

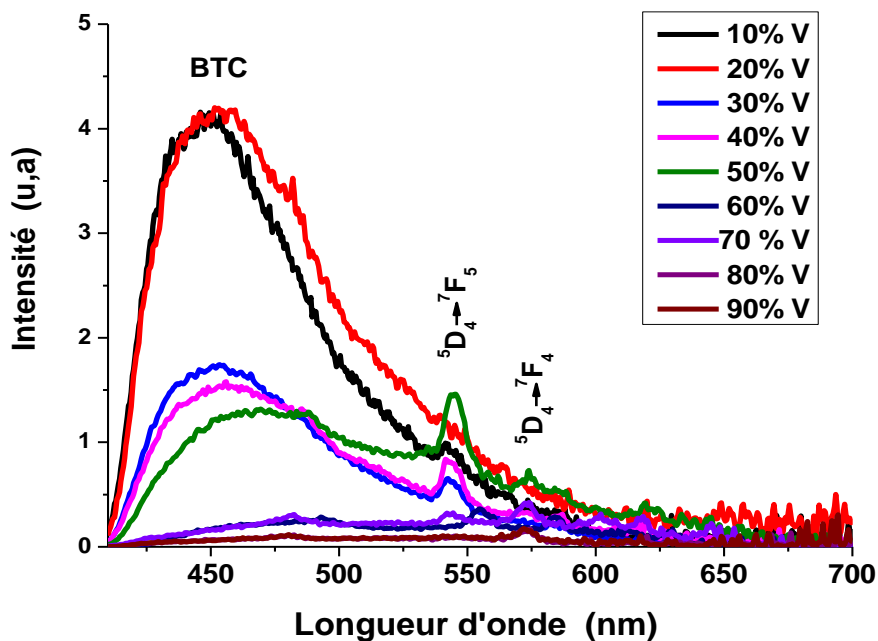


Figure III-18: Spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 260$ nm) de luminescence enregistrés à température ambiante pour les solutions solides $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopé 1at % Tb^{3+} avec x compris entre (0.1-0.9).

La figure III.18, nous permet de constater que l'intensité du signal luminescent évolue en fonction du taux de substitution de vanadium. Ainsi l'introduction du vanadium, même à faible concentration, conduit à l'apparition d'une large bande intense qui est attribuée au transfert de charge d'un électron à partir de la transition des niveaux excités (3T_1 et 3T_2) l'orbitale 3d des ions V^{5+} dans le groupe tétraédrique $(VO_4)^{3-}$ vers l'état fondamental (1A_1) de l'orbitale 2p de l'atome d'oxygène aux (figure III-19).

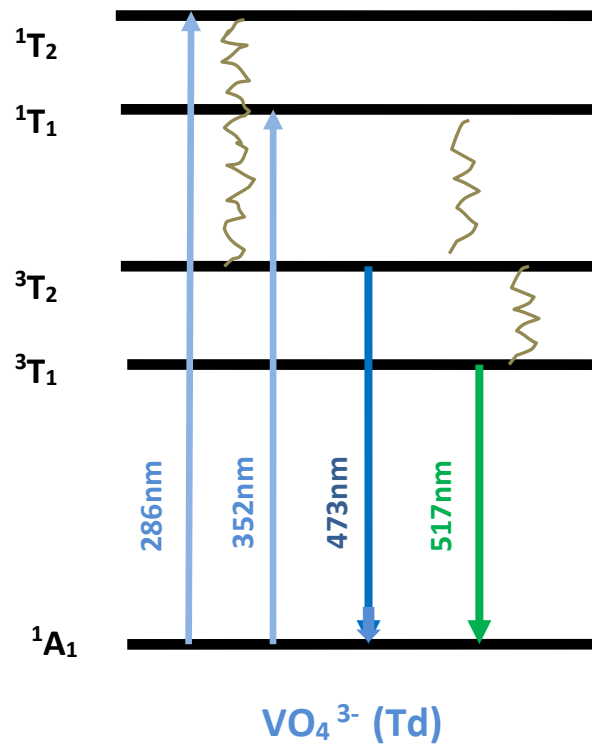


Figure III-19 : Processus d'excitation et d'émission de groupe VO_4 dans une symétrie tétraédrique (Td) [50].

De plus, on observe que l'émission des groupes $(VO_4)^{3-}$ présente une émission élevée pour les concentrations de vanadium de 10% et commence à diminuer progressivement jusqu'à son disparition à 90% de teneur en vanadium (figure III.20.a), cependant, l'émission ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ de Tb^{3+} à 545 nm présente une émission élevée pour une concentration de vanadium de 50 % (figure III.20.b). Ce qui nous amène à penser que l'échantillon $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$: 1 % Tb^{3+} c'est échantillon de 50 % de teneur en vanadium présente un taux de transfert d'énergie du groupe $(VO_4)^{3-}$ à l'ion Tb^{3+} le plus élevé.

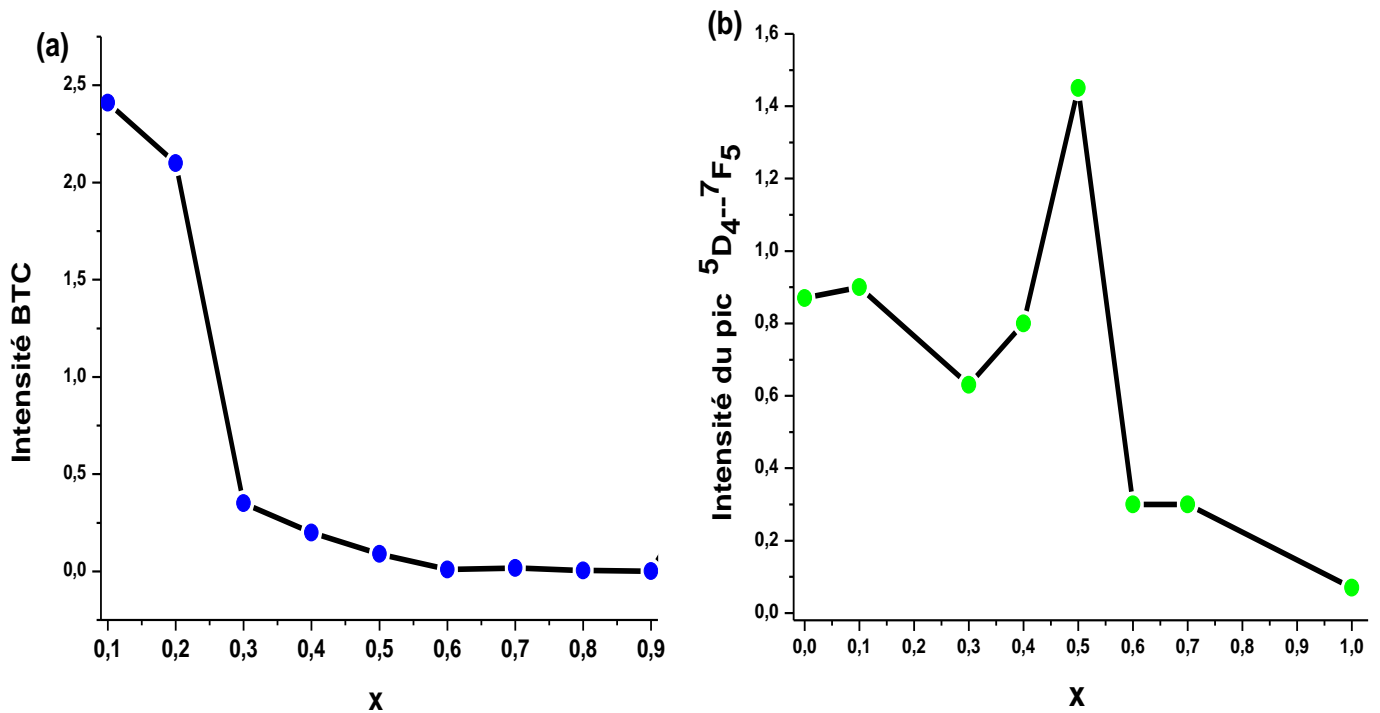


Figure III-20 : a) Intensité de la BTC b) l'intensité de l'émission verte (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) des poudres $Y_{1-x}V_xO_4$: 1 % Tb^{3+} en fonction de x .

III-5 Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps

La mesure consiste l'enregistrement des plusieurs spectres avec des temps de retard croissant (0.03, 0.04, 0.05 ...) jusqu'à l'intensité des pics observés devient très faible, à l'aide d'un logiciel graphique (origine) on fait le traitement des spectres obtenues et on extraire les spectres de déclin de fluorescence des différents niveaux.

Les figures III.21, montrent les spectres d'émission résolus en temps des poudres $Y_{1-x}V_xO_4$ dopées 1at % Tb^{3+} pour un $x=0$; 0.5 et 1 , calcinées à $900^\circ C$ pendant 4 heures.

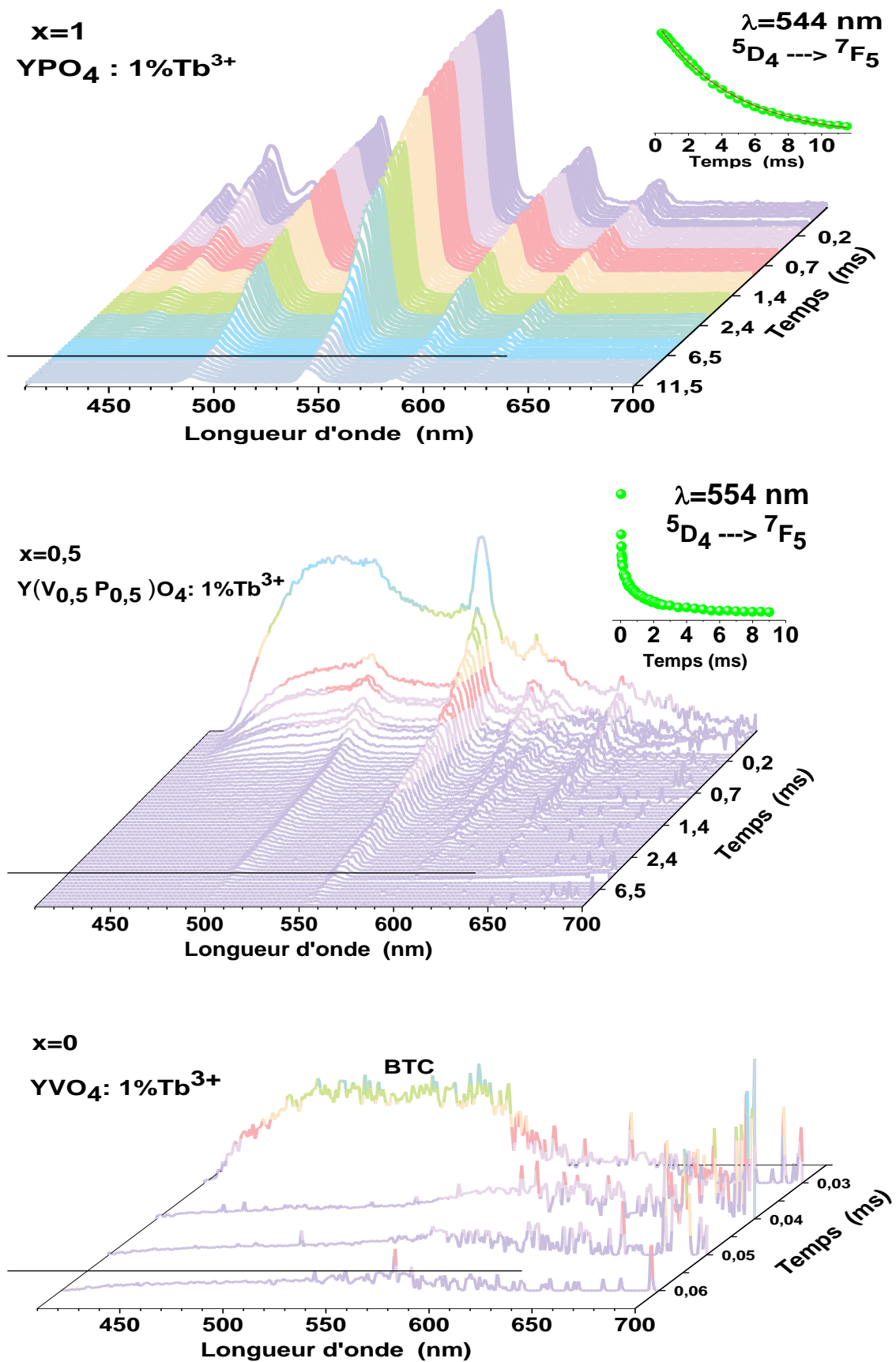


Figure III-21. Spectres d'émission résolus en temps à température ambiante (300K) des nanopoudres de YPO_4 , $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ et YVO_4 dopées 1% Tb^{3+} .

III-5.1 Déclins de luminescence et durées de vie

Les spectres luminescence résolus en temps ont été utilisés pour tracer point par point des courbes des déclins de la luminescence de chaque longueur d'onde choisie désirée. En effet, les mesures des spectres d'émissions ont été mesurés en fixant des temps de retards entre 0,003-11,5 ms et ainsi les intensités maximales en fonction du temps, les courbes de déclin ont été obtenus. Le temps où la durée de vie moyenne (lifetime) d'un niveau d'énergie correspond à une transition donnée a été calculé à partir de sa courbe de déclin. Nous avons évalué une durée de vie moyenne τ du déclin de luminescence en utilisant l'expression [47] :

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt} \quad (\text{III.3})$$

Où : $I(t)$ est l'intensité de la luminescence à l'instant t considéré

Les courbes de déclins de luminescence de la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ des ions Tb^{3+} dans la matrice $Y(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$ sont présentées dans la figure III.22. Il a été trouvé que les courbes obtenues s'ajustent bien avec un déclin exponentiel pour les différentes concentrations de vanadium.

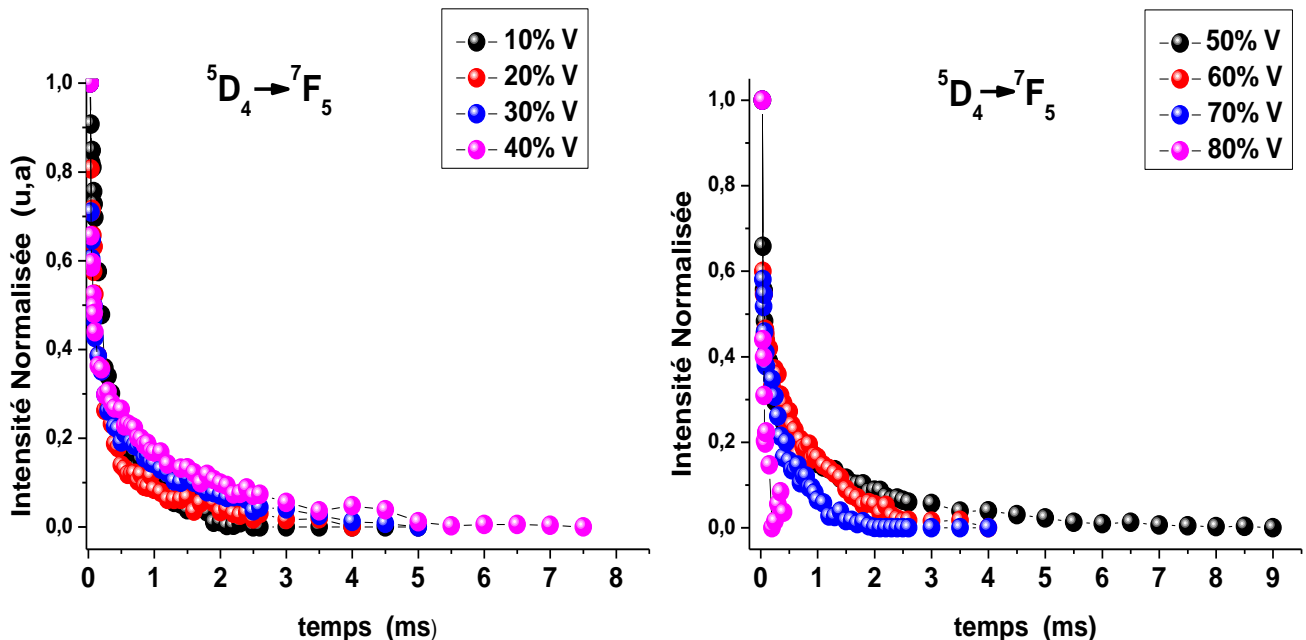


Figure III-22 : Courbes de déclins de luminescence de la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ dans matrice $Y(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4:1\% \text{ Tb}^{3+}$.

L'évolution de la durée de vie du niveau ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ en fonction de la concentration de vanadium est représentée dans la Figure III-23. On peut observer que pour des concentrations faibles en vanadium ($x=0, 1$) la durée de vie est de 0,706 ms, et elle augmente à 1,74 ms quand la concentration de vanadium est à 50% ($x=0,5$) puis la valeur de la durée de vie diminue à 0.142 ms pour une concentration de 90% de vanadium. On note que grossièrement le temps de vie diminue avec l'augmentation de la concentration de $(\text{VO}_4)^{3-}$. C'est-à-dire que le taux de relaxation du niveau ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ augmente, indiquant que l'état de transfert de charge (IVCT) est à l'origine de création de nouvelles voies de relaxation qui sont des relaxations non radiatives très efficaces.

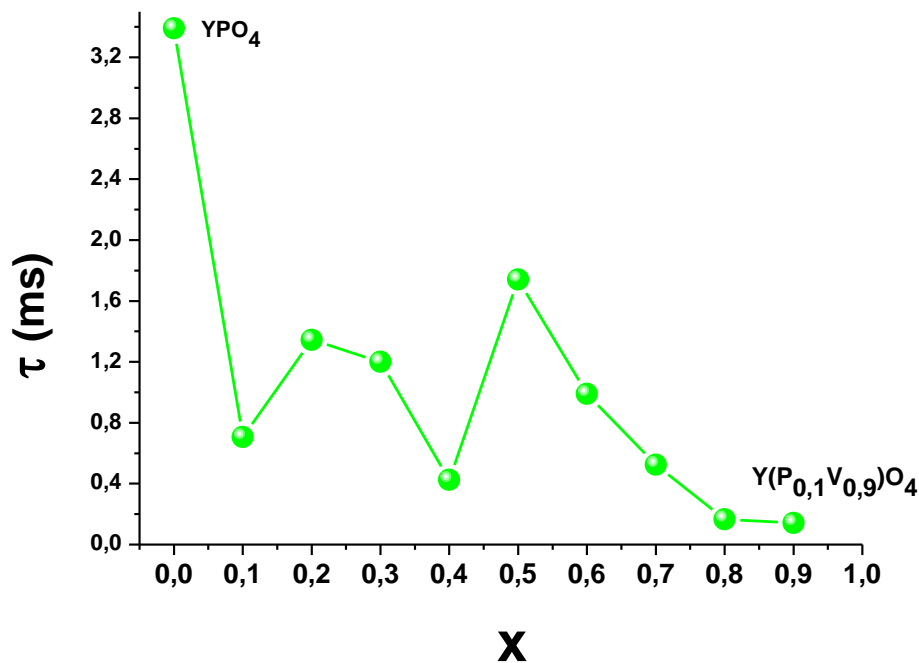


Figure III-23 : Durée de vie moyenne $\langle \tau \rangle$ de la transition ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ dans la matrice $Y(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$: 1% de Tb^{3+} en fonction concentration de vanadium (x).

La figure III.24, représente les courbes de déclin de vanadium dans matrice $Y(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4$: 1% Tb^{3+} . Il est à constater que les durées de vie des émissions du groupe $(\text{VO}_4)^{3-}$ augmente avant 50 % de teneur et diminue après (figure III.25). En plus, dans les deux durées de vie 5D_4 et $(\text{VO}_4)^{3-}$, la concentration de 50 % de vanadium représente un point d'inflexion. En fait, pour les échantillons avec une concentration de 50 % de vanadium, le taux de transfert d'énergie est le plus élevé. Ce comportement de la durée de vie peut être attribué à la manière dont les groupes anioniques $(\text{VO}_4)^{3-}$ sont distribués localement dans le réseau en treillis YPO_4 .

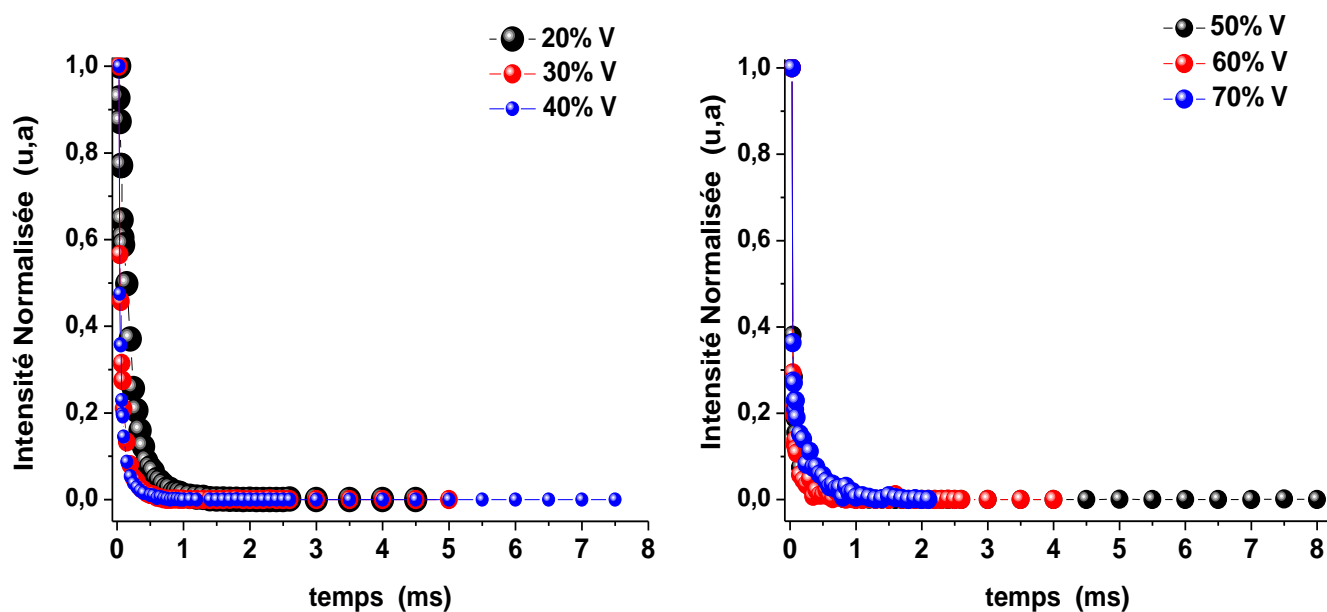


Figure III-24 les courbes de déclin de groupe $(VO_4)^{3-}$ dans matrice $Y(P_{1-x}V_x)O_4: 1\% \text{Tb}^{3+}$

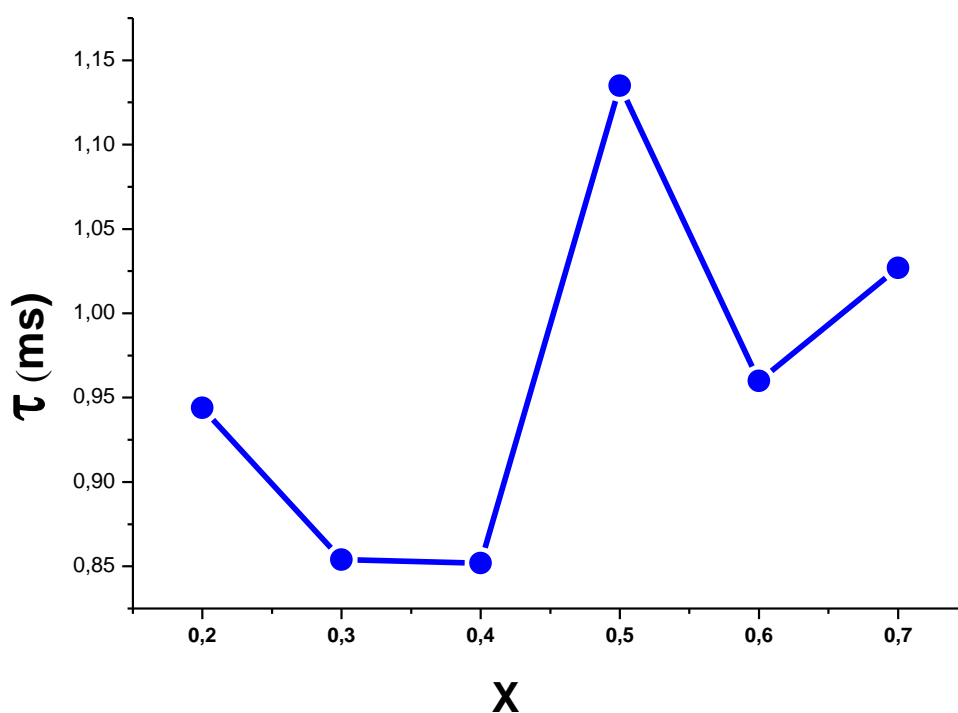


Figure III-25 : Durée de vie moyenne $\langle \tau \rangle$ de la transition de groupe anionique $(VO_4)^{3-}$ dans la matrice $Y(P_{1-x}V_x)O_4: 1\% \text{Tb}^{3+}$ en fonction concentration de vanadium (x)

Références bibliographiques

- [1] Liang, Y.; Chui, P.; Sun, X.; Zhao, Y.; Cheng, F.; Sun, K. « *Hydrothermal synthesis and upconversion luminescent properties of $YVO_4:Yb^{3+},Er^{3+}$ nanoparticles* » Journal of Alloys and Compounds 552 (2013) 289–293
- [2] Cao, Y, Liu, Y, Feng, H, & Yang, Y. « *Effects of Bi^{3+} co-doping on luminescence of $YPO_4:Dy^{3+}$ powder* ». Ceramics International, 40(9) (2014) 15319–15323.
- [3] Li, P.; Liu, Y.; Guo, Y.; Shi, X.; Zhu, G.; Zuo, H. « *Hydrothermal Synthesis of $YPO_4:Eu^{3+}$ Hexagonal Prisms Microarchitectures: Tunable Morphology, Formation Mechanism, and Recovery Luminescence Properties* » Ceram. Int. 2015, 41 (5), 6620–6630.
- [4] J. Li, J. Liu, X. Yu, « *Synthesis and luminescence properties of Bi^{3+} doped YVO_4 phosphors* » J. Alloys Compd. 509 (2011) 9897–9900,
- [5] He, F, Yang, P, Niu, N. Journal of Colloid and Interface Science, (2010) 343,71.
- [6] Rivera, S. I., Carrillo, F. J., García, A., & Oliva, « *Up-conversion of luminescence in $YPO_4:Er^{3+}$ powders* ». A new technique. Materials Letters, (2017) 187, 83–85.
- [7] Wang, H., Odawara, O., & Wada, H. « *One-step preparation of $YVO_4:Eu^{3+}$ nanoparticles by pulsed laser ablation* ». Journal of Alloys and Compounds, (2016) 683, 1–6
- [8] SU JO, D, SENTHI, K, TAKAKI, M., & YOON, D. H. « *Luminescence and structural properties of self-assembled $Y(V,P)O_4:Eu^{3+}$ @amorphous- K_2VO_3 core/shell nanophosphors* » Journal of the Ceramic Society of Japan, (2013). 121(1414), 487–493.
- [9] Yu, M. Yu, M.; Lin, J.; Zhou, Y.H.; Pang, M.L.; Han, X.M.; Wang, S.B. « *Luminescence properties of $RP_{1-x}V_xO_4$: A ($R=Y, Gd, La$; $A=Sm^{3+}, Er^{3+}$ $x=0, 0.5, 1$) thin films prepared by Pechini sol-gel process Thin Solid Films* », (2003).444(1-2), 245–253.
- [10] Jiayue Sun, Jianbo Xian, Zhiguo Xia, Haiyan Dua « *Synthesis, structure and luminescence properties of $Y(V,P)O_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$ phosphors* » Journal of Luminescence 130 (2010) 1818–1824
- [11] X.-Q. Su and B. Yan, « *The synthesis and luminescence of $Y_{1-x}V_xO_4:Dy^{3+}$ microcrystalline phosphors by in situ coprecipitation composition of hybrid precursors* » Materials Chemistry and Physics, vol. 93, no. 2-3, pp. 552–556, 2005.
- [12] Selepe Joel Motloulung, Kamohelo George Tshabalala, Odireleng Martin Ntwaeaborwa « *Combustion synthesis and characterization of Sm^{3+} and Tm^{3+} co-activated yttrium orthovanadate phosphate* » Advanced Materials Letters, 2017, 8(6), 735-740.
- [13] H. Zhu, H. Yang, D. Jin, Z. Wang, X. Gu, X. Yao, K. Yao, J. Nanopart. Res. 10 (2008) 1149.
- [14] G. Pan, H. Song, Q. Dai, R. Qin, X. Bai, B. Dong, L. Fan, F. Wang, « *Microstructure and optical properties of Eu^{3+} activated $Y_{1-x}P_xO_4$ phosphors* » J. Appl. Phys. 104 (2008) 084910.
- [15] Riwozki, K., & Haase, M. « *Colloidal $YVO_4:Eu$ and $Y_{0.95}V_{0.05}O_4:Eu$ Nanoparticles: Luminescence and Energy Transfer Processes* ». The Journal of Physical Chemistry B, 2001 105(51), 12709–12713.
- [16] F. Angiuli, F. Mezzadri, E. Cavalli, J. Solid State Chem. 184 (2011) 1843
- [17] Q. Dong, Y. Wang, L. Peng, H. Zhang, B. Liu, Nanotechnology 22 (2011) 215604.
- [18] Denton AR, Ashcroft NW. Vegard's law. Phys Rev A 1991; 43:3161–4.
- [19] G. K. Williamson, W. H. Hall, « *X-Ray line broadening from fcc aluminum and wolfram* », Acta Metall. 1 (1953)1-22.

- [20] Woo-Seuk Song, Yong-Seog Kim, Heesun Yang « *Hydrothermal synthesis of self-emitting Y(V,P)O₄ nanophosphors for fabrication of transparent blue-emitting display device* » Journal of Luminescence 132 (2012) 1278–1284
- [21] M. Yu, J. Lin, and J. Fang, « *Silica Spheres Coated with YVO₄:Eu³⁺ Layers via Sol-Gel Process: A Simple Method To Obtain Spherical Core-Shell Phosphors* » Chem. Mater. 17, 1783–2005.
- [22] S. A. Miller, H. H. Caspers, and H. E. Rast, « *Lattice Vibrations of Yttrium Vanadate* » Phys. Rev. 168, 964–1968.
- [23] M. R. Moura, A. P. Ayala, I. Guedes, M. Grimsditch, C.-K. Loong, and L.A. Boatner « *Phonon spectra of terbium-doped lutetium orthophosphates* » J. Appl. Phys. 95, 1148–2004
- [24] I. Guedes, Y. Hirano, M. Grimsditch, N. Wakabayashi, C.-K. Loong, and L. A. Boatner, « *Raman study of phonon modes in ErVO₄ single crystals* » J. Appl. Phys. 90, 1843–2001
- [25] Dieke, G.H., H.M. Crosswhite, « *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths* ». Appl. Opt., 1963. 2(7): p. 675-686.
- [26] Z. Yahiaoui et al. « *Tunable luminescence and energy transfer properties in YPO₄:Tb³⁺, Eu³⁺/Tb³⁺ phosphor* »s. Journal of Luminescence 194 (2018) 96–101
- [27] Mei Y, You H, Huang Y, Jia G, Song Y, Guo N, Cryst. Eng. Commun. 12 (2010) 2865–2870.
- [28] Blasse, G.; Bril, A. « *Photoluminescent Efficiency of Phosphors with Electronic Transitions in Localized Centers* » J. Electrochem. Soc. 1968, 115, 1067–1075.
- [29] Liusai Yang, Siyan Peng, Minglei Zhao And Leshu « *New synthetic strategies for luminescent YVO₄:Ln³⁺ (Ln = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er) with mesoporous cell-like nanostructure* » Yu Vol. 8, No. 12 | 1 Dec 2018 | Optical Materials Express 3805
- [30] Marta Wujczyk, Adam Watras, Philippe Boutinaud, Marco Bettinelli, Sara Targonska, Jorma Hölsä, and Rafal J. Wiglusz J. Phys. Chem. C 2020, 124, 17364–17371
- [31] A. H. Krumpel, P. Boutinaud, E. van der Kolk, and P. Dorenbos, « *Charge transfer transitions in the transition metal oxides ABO₄:Ln³⁺ and APO₄:Ln³⁺ (A=La, Gd, Y, Lu, Sc; B=V, Nb, Ta; Ln=lanthanide)* » J. Lumin. 130(8), 1357–1365 (2010).
- [32] K. W. Meert, J. J. Joos, D. Poelman, and P. F. Smet, « *Investigation of the quenching mechanisms of Tb³⁺ doped scheelites* » J. Lumin. 173, 263–273 (2016).
- [33] P. Boutinaud, M. Bettinelli, F. Diaz. « *Intervalence charge transfer in Pr³⁺- and Tb³⁺-doped double tungstate crystals KRE(WO₄)₂ (RE = Y, Gd, Yb, Lu)* ». Optical Materials 32 (2010) 1659–1663
- [34] G. Delosh, T. Y. Tien, E. F. Gibbons, P. J. Zacmanidis, AND H. L. Stadler. « *Strong Quenching of Tb Emission by Tb-V Interaction in YPO₄-YVO₄* » The Journal of Chemical Physics 53, 681 (1970); doi: 10.1063/1.1674044
- [35] G. Blasse, N. Sabbatini, « *The quenching of rare-earth ion luminescence in molecular and non-molecular solids* » Mater. Chem. Phys. 16 (1987) 237-252.
- [36] G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer, Berlin, 1994
- [37] Philippe Boutinaud, et al., Spectrosc. Lett. 40 (2007) 209-220.
- [38] E. Cavalli, F. Angiuli, F. Mezzadri, M. Trevisani, M. Bettinelli, P. Boutinaud, M.G. Brik, J. Phys. Condens. Matter 26 (2014) 385503.
- [39] W.-S. Song, Y.-S. Kim, H. Yang, J. Lumin. 132 (2012) 1278.

- [40] J.C. Batista, P.C. de Sousa Filho, O.A. Serra, Dalton Trans. 41 (2012) 6310.
- [41] P. Boutinaud, R. Mahiou, E. Cavalli, M. Bettinelli, J. Lumin. 122-123 (2007) 430.
- [42] P. Boutinaud, E. Cavalli, M. Bettinelli, J. Phys. Condens. Matter 19 (2007) 386230.
- [43] A.H. Krumpel, E. van der Kolk, E. Cavalli, P. Boutinaud, M. Bettinelli, P. Dorenbos, J. Phys. Condens. Matter 21 (2009) 115503.
- [44] P. Dorenbos, E.G. Rogers, ECS J. Solid State Sci. Technol. 3 (8) (2014) R150.
- [45] F. Angiuli, F. Mezzadri, E. Cavalli, J. Solid. State. Chem. 184 (2011) 1843.
- [46] Z. An, X. Xiao, J. Yu, D. Mao, G. Lu, RSC Adv. 5 (2015) 52533.
- [47] Tomasz Grzyb, Rafal J. Wiglusz, Aleksandra Gruszczyk and Stefan Lisa. « *Down- and up-converting dual-mode $YPO_4:Yb^{3+}, Tb^{3+}$ nanocrystals: synthesis and spectroscopic properties* » The Royal Society of Chemistry 2014
- [48] Lei Zhang, Linlin Fu, Xingxing Yang, Zuoling Fu, Xiangdong Qi and Zhijian Wu « *Controlled synthesis and tunable luminescence of uniform $YPO_4 \cdot 0.8H_2O$ and $YPO_4 \cdot 0.8H_2O: Tb^{3+}/Eu^{3+}$ nanocrystals by a facile approach* ». Journal of Materials Chemistry C Issue 43, 2014
- [49] P. Du et al. « *Energy transfer from VO_4^{3-} group to Sm^{3+} ions in $Ba_3(VO_4)_2 \cdot 3xSm^{3+}$ microparticle A bifunctional platform for simultaneous optical thermometer and safety sign* » Chemical Engineering Journal 352 (2018) 352–359

Chapitre IV

**Etude des propriétés structurale et
luminescente des poudres de
 $\text{Y}(\text{P}_{0.5} \text{V}_{0.5})\text{O}_4 : 1 \text{ at } \% \text{Tb}^{3+} :$
Effet de pH de la solution et
température de recuit**

Introduction

Comme nous l'avons déjà précisé dans l'introduction de cette thèse, nous avons cherché à optimiser les paramètres d'obtention du matériau $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ dopé Terbium (Tb^{3+}) le plus pur possible afin d'étudier les poudres issues de la synthèse par sol-gel aqueux. Pour ce faire, nous avons étudié en premier lieu l'effet de concentration du vanadium sur les propriétés structurales et optiques des phosphovanadates $Y(P_{1-x}V_x)O_4: 1at. \% Tb^{3+}$ [1].

dans ce chapitre, nous allons décrire les propriétés structurales et luminescentes des poudres de $YP_{0.5}V_{0.5}O_4: 1\% Tb^{3+}$ élaborées par la méthode sol gel, cette méthode qui repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'*hydrolyse-condensation* ; plusieurs paramètres influent sur la cinétique de ces réactions ainsi que la qualité des poudres, le pH de la solution aqueuse et la température de recuit sont les paramètres les plus importants dans l'élaboration des poudres luminophores [2, 3].

IV-1 Etude des propriétés structurale de $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopé Tb^{3+}

IV-1.1 Diffraction des Rayons X des poudres : $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4: 1\% Tb^{3+}$

La diffraction des rayons X permis de démontrer la pureté structurale des nano-poudres de ces deux matériaux synthétisés par voie sol-gel aqueux. Dans cette partie on s'intéresse à l'influence sur les propriétés structurales des nano-poudres élaborées à différentes valeurs de pH de la solution allant de la région acide à celle du basique en passant par le neutre (pH=3, 5, 7, 9 et 11) et subits des traitements thermique de recuit à des basses et hautes température (500°C, 700°C, 900°C et 1050°C).

La Figure IV-1 représente les diffractogrammes X de poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\% Tb^{3+}$ préparées par la voie sol gel à différentes valeurs de pH et calcinées à différentes températures pendant 4h.

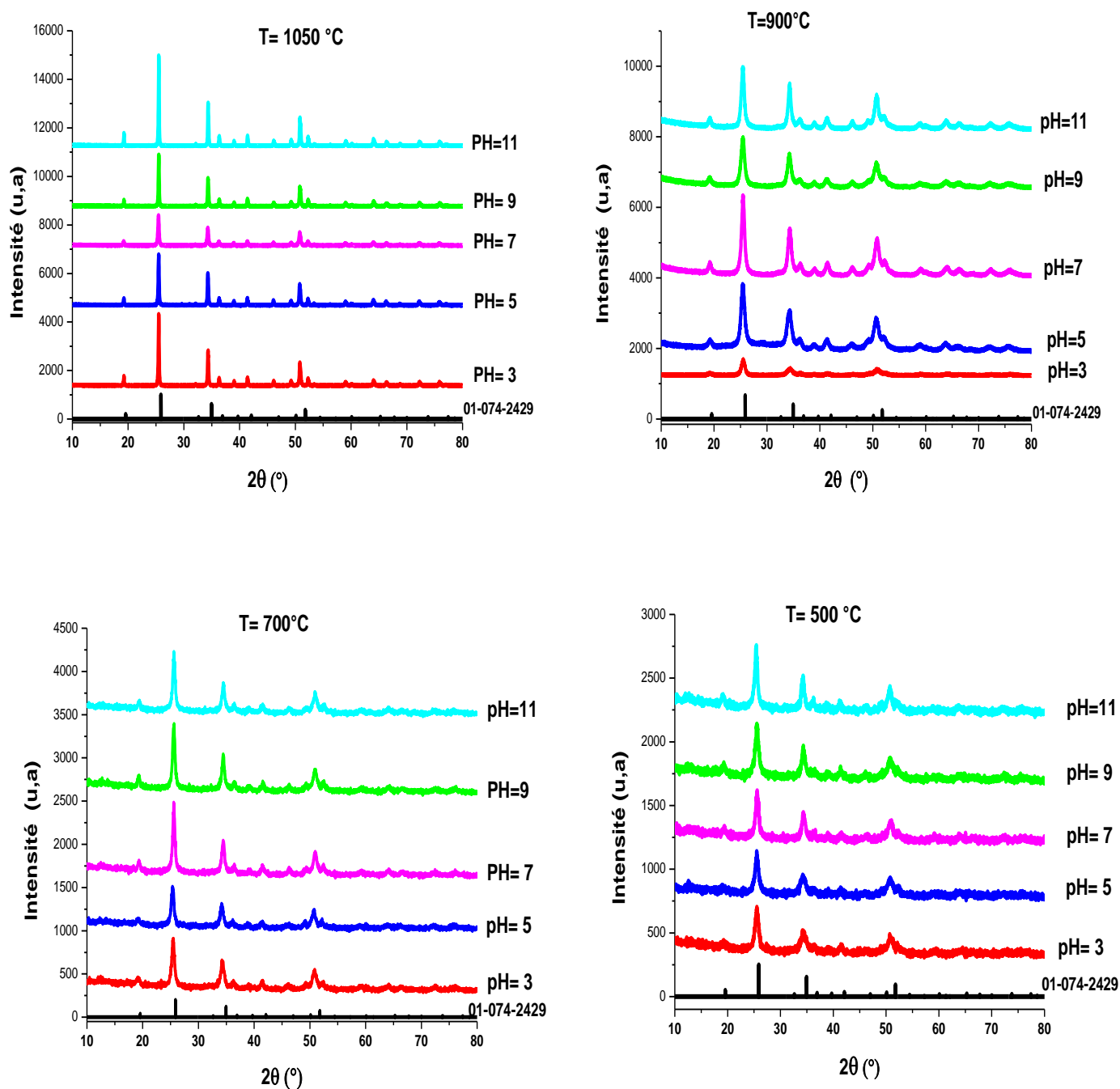


Figure IV-1 : Diffractogrammes X de poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$ calcinées à différentes températures et différentes valeurs de pH.

On constate sur la figure IV-1 que pour les températures 1050 °C, 900°C , 700°C ainsi que 500°C et quel que soit la valeur de pH de la solution, tous les pics de diffractions observés sur les diffractogrammes, des poudres sont indexés a la fiche standard JCPDS 01-74-2429. Cette fiche représente la structure cristalline en phase tétragonale pure de type Zircon/Xénotime avec le groupe spatial $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}). Dans tous les diffractogrammes, les pics les plus intenses sont indexés (200) ce qui correspond à l'orientation préférentielle [4, 5].

IV-1.1-a Influence de pH de solution sur la structure des poudres

Le pH à une grande influence sur les propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés par la voie de chimie douce sol-gel. Et pour mieux appréhender son effet sur les propriétés structurales des poudres $Y(P_{0.5} V_{0.5})O_4$ dopé aux ions Tb^{3+} , les poudres sont préparées à différents pH (3, 5, 7, 9 et 11) ajusté par l'ammoniaque NH_3 et en utilisant Ethylène glycol (EG) et l'Acide Citrique (AC) comme agents organiques chélatent , suivis d'un traitement thermique de calcination pendant 4h.

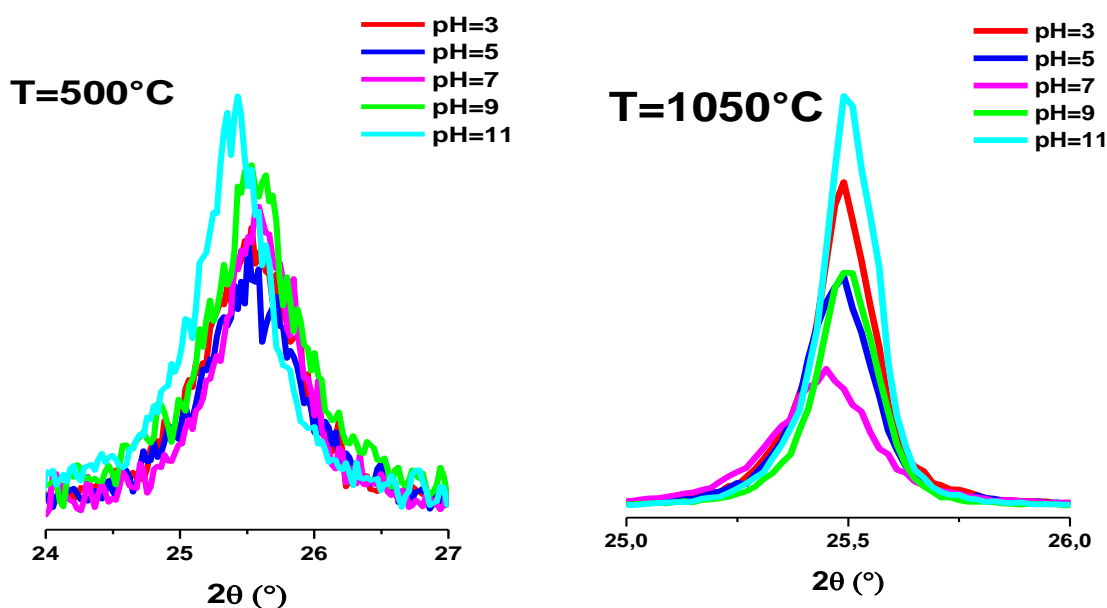


Figure IV-2 : Intensité du Pic (200) pour les pH= 3, 5, 7, 9 et 11 et calcinées à une température de 500°C et 1050°C.

La figure IV-2 représente un agrandissement autour du pic (200) pour les poudres préparées à différents valeurs de pH, traitées à la température 1050°C. On remarque un considérable écart entre les intensités correspondants aux différents pH, l'intensité de pic la plus élevée observée apparaissant à pH=11, tandis que la solution avec un pH=7 a une

intensité minimum, ce qui nous amène à déduire que l'environnement basique (pH =11) favorise la formation des grains plus grandes que celle d'un environnement neutre (pH=7).

En revanche pour une température basse 500°C, les intensités du pic (200) des solutions préparées avec différents pH sont très proches et confondues, ce qui traduit une formation des grains de même ordre de grandeur et sans grande influence du pH sur la taille des grains à des basses températures.

Notre étude sur l'effet de pH de la solution a été menée afin de montrer l'évolution cristalline de nos poudres. Ceci peut être quantifié en calculant la taille des cristallites (figure IV-3) ainsi micro-contraintes et les dislocations en utilisant la formule de Scherrer et l'approche de Williamson-Hall à partir de largeur à mi-hauteur des raies de diffractions.

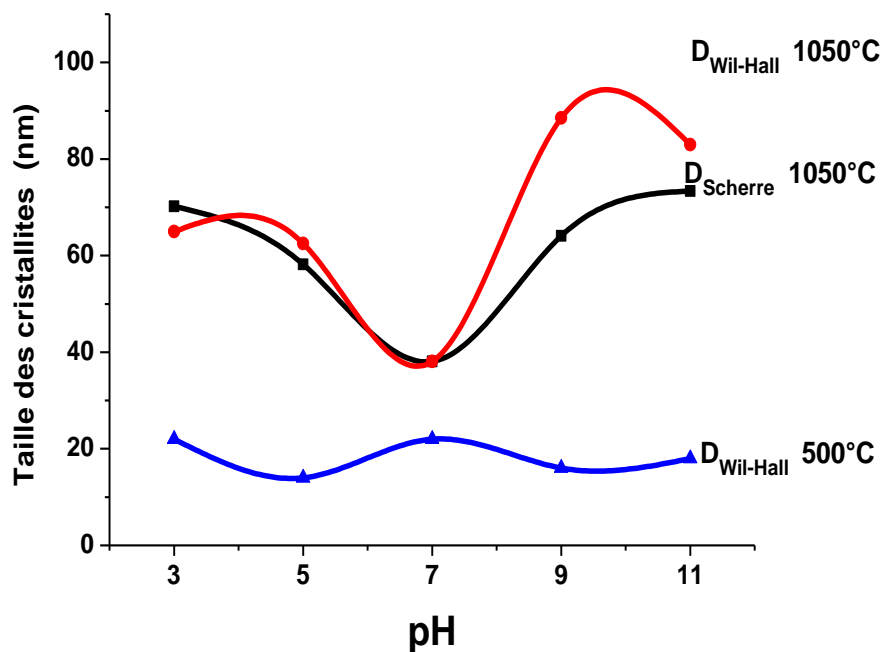


Figure IV-3 : Variation de tailles des cristallites en fonction de pH calcinées à 500°C et 1050°C.

Sur figure IV-3, on remarque que les tailles des cristallites calculé par Scherrer et par Williamson-Hall à une température de calcination de 1050°C sont très proches pour les pH acides (3 et 5) ce qui traduit une faible contribution des contraintes.

Par contre, pour un environnement basique (pH=9 et 7) la taille des cristallites obtenue a partir de formule Willamsson-Hall est nettement supérieure à celle calculer par

Scherrer, donc une contribution des contraintes plus importante, il faut noter aussi que la variation de la taille des cristallites en fonction de PH présente un minimum à pH=7.

La figure IV-4 est une représentation graphique de la théorie de Williamson-Hall (W-H) qui permet de Calculer la taille moyenne des cristallites et les micro-contraintes des nanopoudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$ à une température de calcination de $1050^\circ C$.

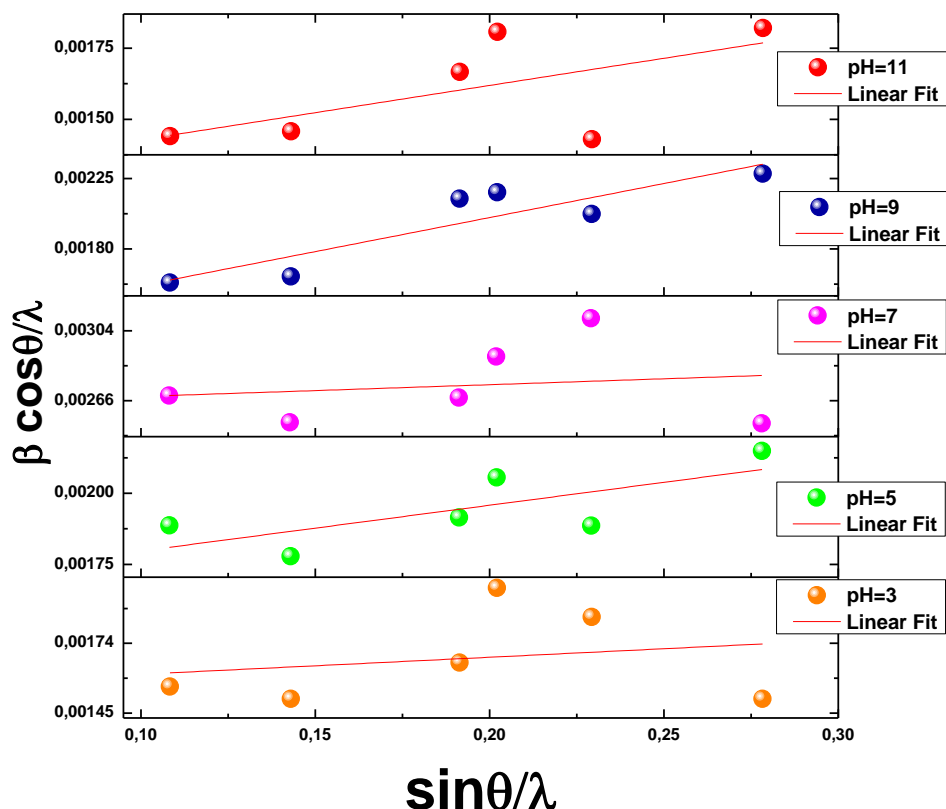
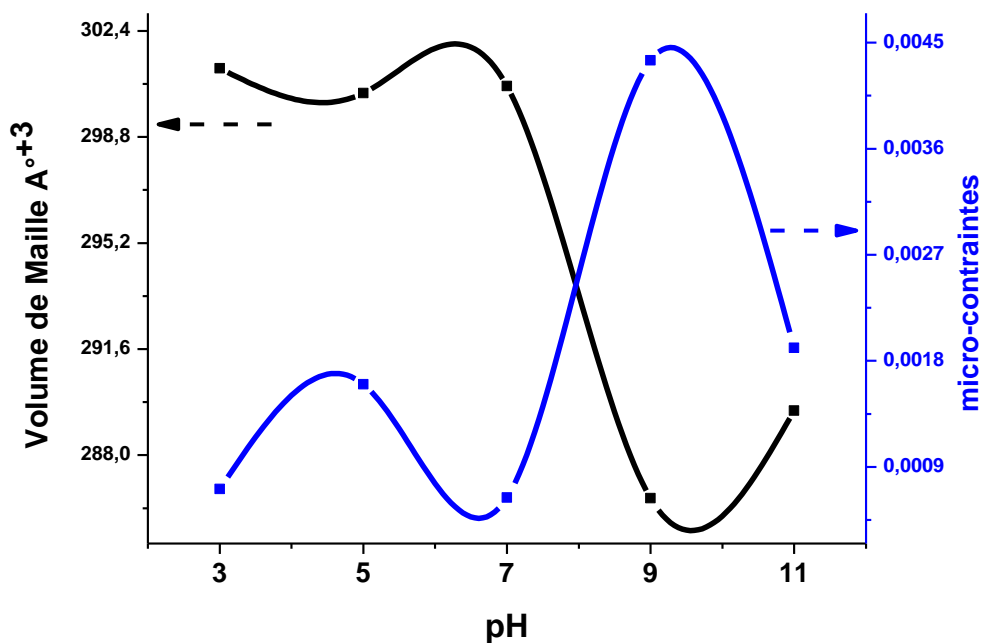


Figure IV-4 : Graphes de Williamson-Hall des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopées Tb^{3+} synthétisées pour différentes pH= 3, 5, 7, 9 et 11 et calcinées à $1050^\circ C$.

Les résultats obtenus après l'affinement des diffractogrammes X des échantillons à l'aide de logiciel *X'Pert High Score Plus* et en utilisant la relation de *Scherrer* et l'approche de *Williamson –Hall* concernant la taille des grains, les micro-contraintes, les dislocations ainsi que le volume et le paramètre de maille a et c, sont regroupés dans le tableau IV-1.

T=1050°C	pH de la solution				
	3	5	7	9	11
a (Å^0)	6,9955	6,990	6,990	6,878000	6,903358
c (Å^0)	6.153	6.147	6.150	6,036000	6,012000
D_{SH} (nm)	70,2	58,2+	38,1	64,1	73,4
D_{W-H} (nm)	65	62.5	38	88.5	83
ϵ	0.000712	0.0016	0.000641	0.00435	0.00191
V (Å^3)	301,13	300,29	300,53	286,54	289,51

Tableau IV-1 : Evolution des paramètres structuraux en fonction de pH.

Figure IV-5 : Evolution de volume de maille et micro-contraintes de $Y(P_{0.5} V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$ en fonction de pH calciné à 1050°C.

Lorsque le pH varie de 3 à 7, nous avons constaté une l'évolution du volume de maille presque constante 301,13 et 300,53 respectivement, ainsi que l'évolution des micro-contraintes qui passe de 0.000712 à pH=3 au 0.000641 a pH =7. Et la taille des cristallites diminue de 65 nm à 38 nm. Quand le milieu devient basique (pH =8 et 11), on note une forte diminution de la valeur de volume de maille qui atteint une valeur de 289,51 à pH=11.

Concernant les micro-contraintes, on note une augmentation qui tend vers la valeur maximum de 0.00435 à pH= 9 et 0.00191 à pH=11. Nos poudres des phosphovanadates dopé Tb^{3+} synthétisées à des pH basiques génèrent un grand nombre de défauts qui augmente le désordre conduisant à une augmentation des micro-contraintes dans ces poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de Mustapha et al. [7]. Nous signalons que d'après notre recherche bibliographique, il y a un nombre très limité des travaux qui ont été consacrés pour l'étude de l'effet du pH sur les propriétés structurales et de luminescence des phosphovanadates $Y(VP)O_4$ synthétisées par la voie sol gel. Sauf certains travaux concernant orthovanadate synthétisé par la voie hydrothermale tels que Juan Wang et al [8].

IV-1.1-b Effet de la température de calcination sur la structure des poudres

La figure IV-6 est un agrandissement des pics les plus intenses indexés (200) ce qui correspond à l'orientation préférentielle caractéristique de la phase tétragonale des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopées 1% Tb^{3+} .

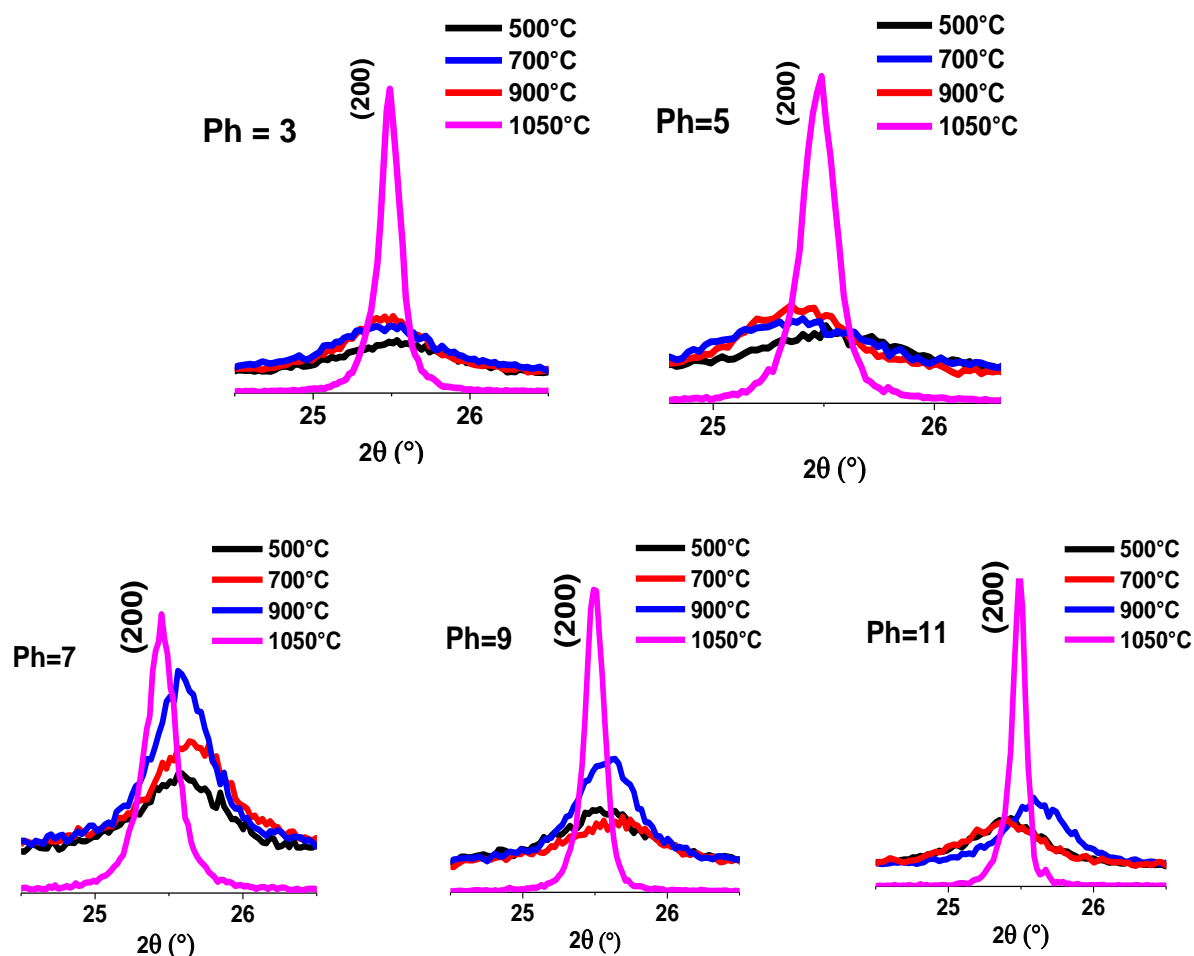


Figure IV-6 : L'intensité du pic (200) des spectres de DRX pour différentes températures de recuit.

Quelque soit la valeur du pH de la solution solide élaborée par la méthode sol-gel, nous observons sur la figure IV-6 que l'intensité du pic est relativement proportionnelle avec la température du recuit ; il était prévisible que les pics de diffraction x pour la température 1050 °C sont les plus intenses et plus étroites par rapport aux températures de recuits 900°C 700°C et 500°C. On remarque aussi une variation de la mi-hauteur des raies de diffraction, des raies qui deviennent plus large on diminuant les températures de recuit.

Cela démontre que la cristallisation des particules $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopées Tb^{3+} s'améliore avec l'augmentation de la température de traitement thermique, un résultat similaire a été observé dans les travaux menés par W.-S. Song et al[9] sur les poudres $Y(V,P)O_4$ non dopée et les travaux de D.S. Jo et al.[10] sur $Y(V,P)O_4$ dopé Eu^{3+} . À partir de ces diffractogrammes X, nous avons pu déterminer la taille des cristallites de nos échantillons cristallisés en fonction de la température du traitement thermique, en nous basant sur l'équation de Scherrer et l'approche de Williamson-Hall. Les calculs de D_{Sch} ont été réalisés à partir du pic de diffraction correspondant au plan (200) en raison de sa forte intensité (figure IV-7(a)). Aussi, pour le calcul de D_{W-H} (figure IV-7(b)) nous avons utilisé les six premiers pics les plus intenses.

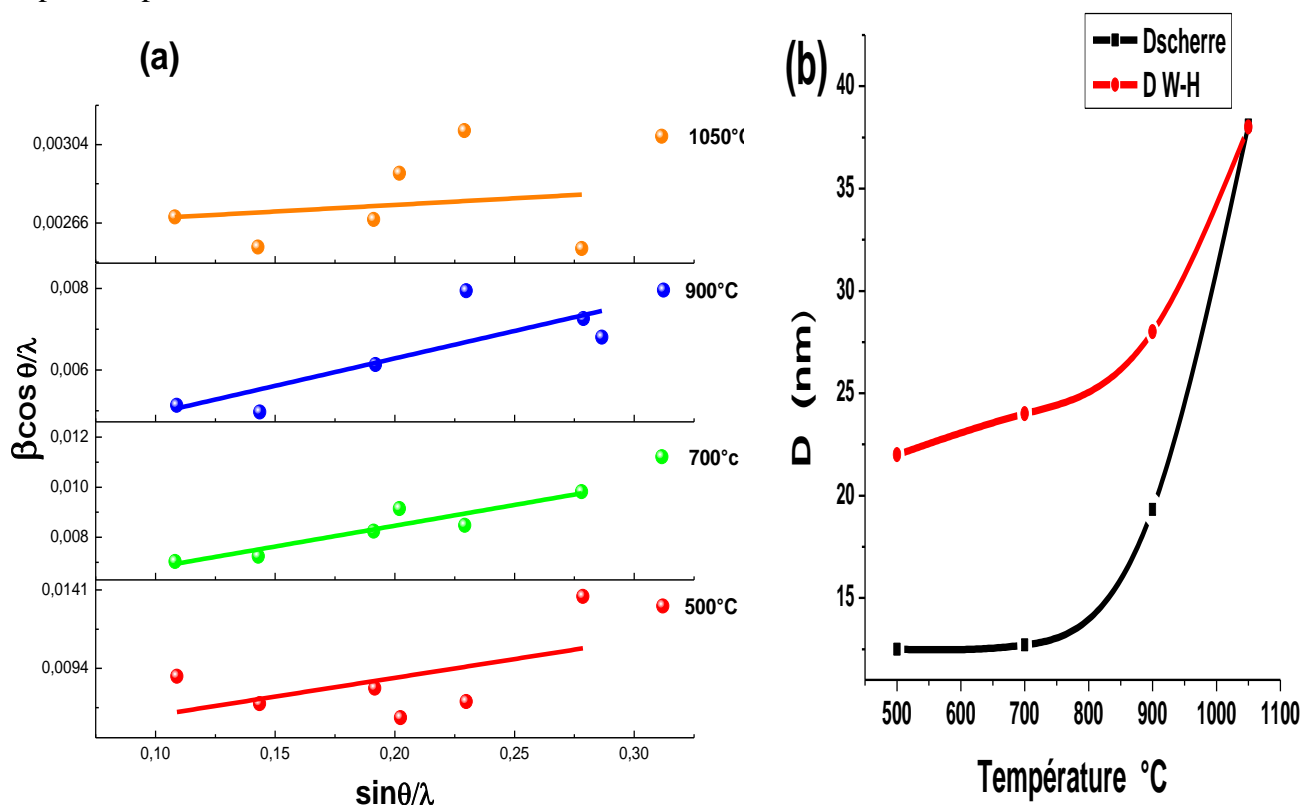


Figure IV-7 : (a) Graphes de Williamson-Hall (b) Taille des cristallites des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$ par la méthode Scherrer et Williamson-Hall calcinées à différentes températures.

Pour un pH=7.

Les résultats exposés sur la figure IV-7-(b), montre un profil d'évolution exponentielle de type Arrhenius. On remarque bien que l'augmentation de la température de recuit induit un accroissement de la taille des cristallites calculé par les deux méthodes, Néanmoins, les tailles des cristallites estimées par la relation de Scherrer sont plus petites que celles estimées par l'approche de Williamson-Hall, ce qui indique la contribution des micro-contraintes dans l'élargissement des pics de diffraction.

Nous avons constaté qu'à 500°C la poudre est formée par des cristallites dont la taille moyenne est de 22 nm, et d'environ de 38 nm après un traitement à 1050°C pour les solutions préparées avec un Ph égal 7. On constate, quand la température de recuit augmente, la taille des particules augmente également. L'augmentation de la taille des nanoparticules avec l'augmentation de la température de recuit a été observée par Georgescu et al. [11] et Li et al. [12]. Trinh et al. [13] ont met en évidence la relation entre l'augmentation de la covalence avec la taille des nanoparticules et l'expansion des paramètres de maille des nanoparticules en rapport avec le matériau en bulk.

Concernant les solutions préparées à différents pH, La figure IV-8 confirme la même évolution exponentielle, des tailles de cristallites en fonction des températures de recuit.

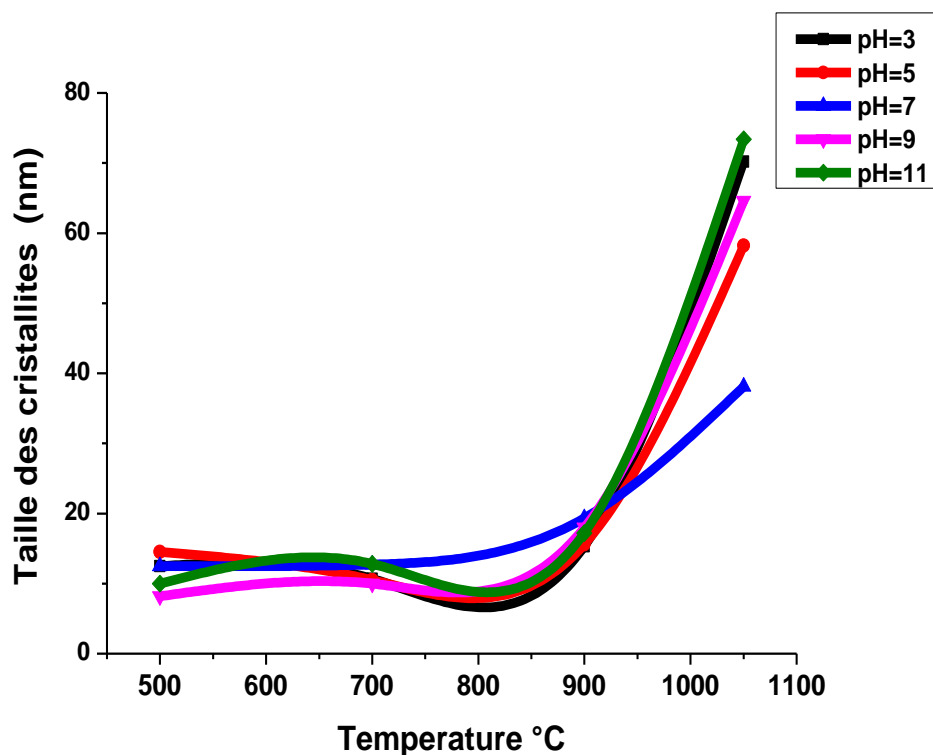


Figure IV-8 : Variation de la taille des cristallites en fonction de température de recuit pour les pH = 3 , 5, 7, 9 et 11.

Le tableau IV-2 regroupe les paramètres cristallographiques calculés à l'aide du logiciel X'Pert High Score plus et la taille des cristallites obtenue par les deux méthodes citées ci-dessus ainsi que les micro-contraintes ϵ des poudres $Y(P_{0.5} V_{0.5}) O_4$ dopées 1% Tb^{3+} recuites à différentes températures et un pH=7.

pH = 7	Température du traitement thermique			
	500°C	700°C	900°C	1050°C
a (Å)	7,010	6,983	6,989	6,990
D_{SH} (nm)	12	18	23	38
D_{W-H} (nm)	22	24	28	38
ϵ	0.02248	0,02253	0.01346	0.00064
V (Å^3)	303,46	301,28	300,43	300,53

Le tableau IV-2 : Evolution des paramètres structuraux en fonction de la température de recuit.

Nous observons que lors du processus de recuit, le volume de la maille diminue avec la température du traitement thermique, la figure IV-9 montre un comportement similaire pour les différentes températures de recuit et les différentes valeurs de pH.

La diminution du volume de maille et l'augmentation de la taille des cristallites est liée à l'amélioration de la cristallinité et la diminution de la densité des défauts représentés par les micro-contraintes. Un résultat similaire a été observé dans les travaux menés par M.S. Al-Assiri et ses collaborateurs [14], et K. Jackson [15].

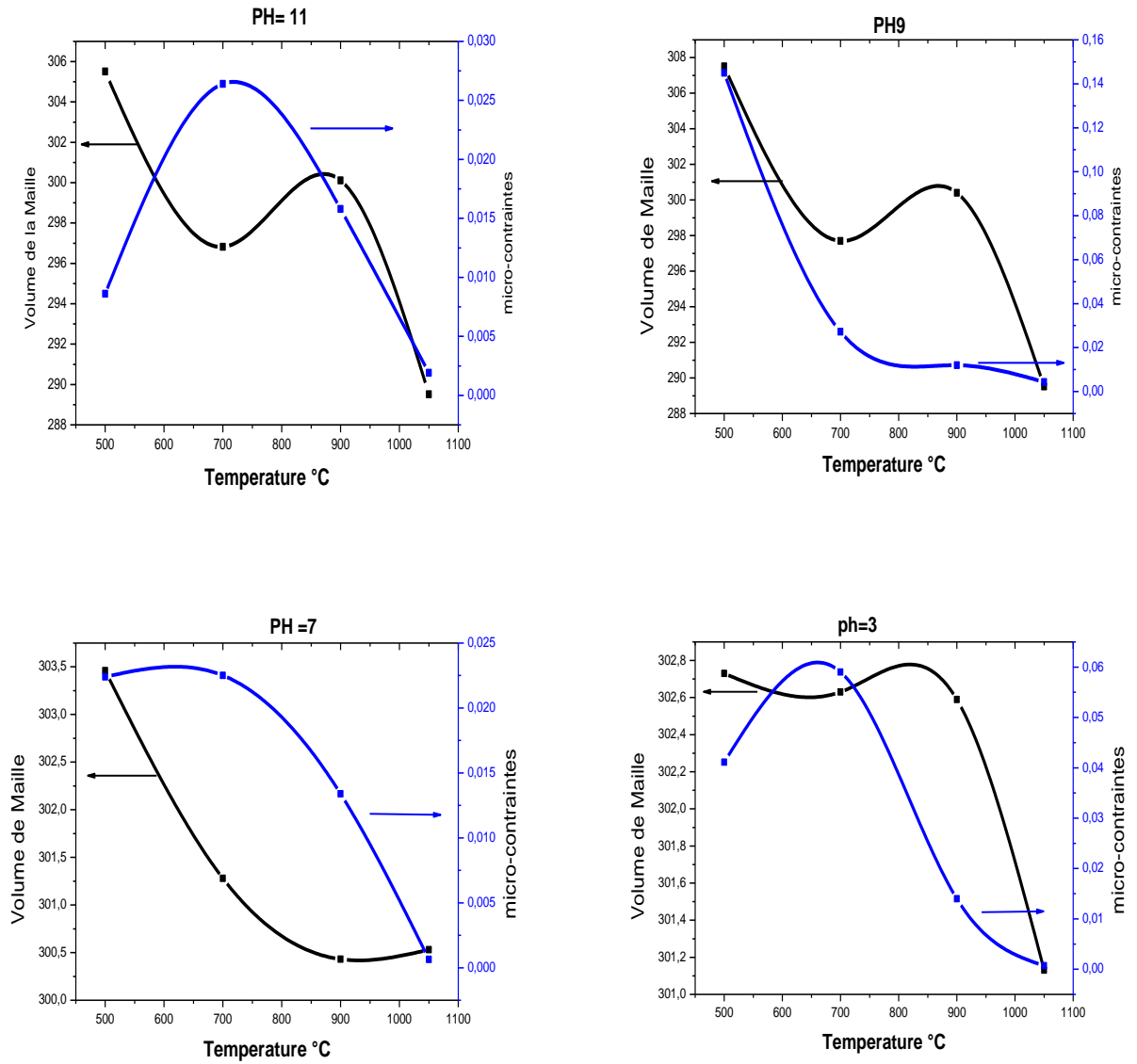


Figure IV-9 : Variation de volume de maille et les micro-contraintes en fonction de la température de recuit pour les pH = 3, 7, 9 et 11.

Pour décrire approximativement le taux de croissance des nanocristallites, qu'on peut considérer comme homogènes lors de la calcination, on a utilisé la fonction de Scott [16.17]. Cette fonction permet de déterminer le taux de croissance à partir de la température de calcination selon la formule suivante :

$$D = C \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R.T}\right) \quad \text{IV.1}$$

Avec

D : Taille de cristallite estimée par l'approche de Williamson-Hall.

C : Constante égale à 177.67.

R : Constante de gaz parfait.

T : Température absolue.

E_A : Energie d'activation pour la croissance cristalline. Cette énergie d'activation est l'enthalpie libre qui sépare l'énergie de l'état de transition et celle de l'état initial [18].

On peut écrire l'équation de Scott sous la forme :

$$\ln D = \ln C - \frac{E_A}{R.T} \quad \text{IV.2}$$

La méthode consiste à tracer la variation du logarithme des tailles des grains $\ln(D_{\text{will-Hall}})$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$), la valeur de la pente correspond donc à $(-E_A/R)$. Permettant ainsi la détermination de l'énergie d'activation. Ceci bien sûr avec les réserves qui s'imposent compte tenu de la gamme en température explorée, assez étroite.

La figure IV-10 est une représentation graphique de l'équation de Scott, Les courbes obtenues présentent deux demi-droites, ce qui signifie l'existence de deux énergies d'activation différentes. Les résultats obtenus après d'ajustement (fit) sont présentés dans le tableau IV.3.

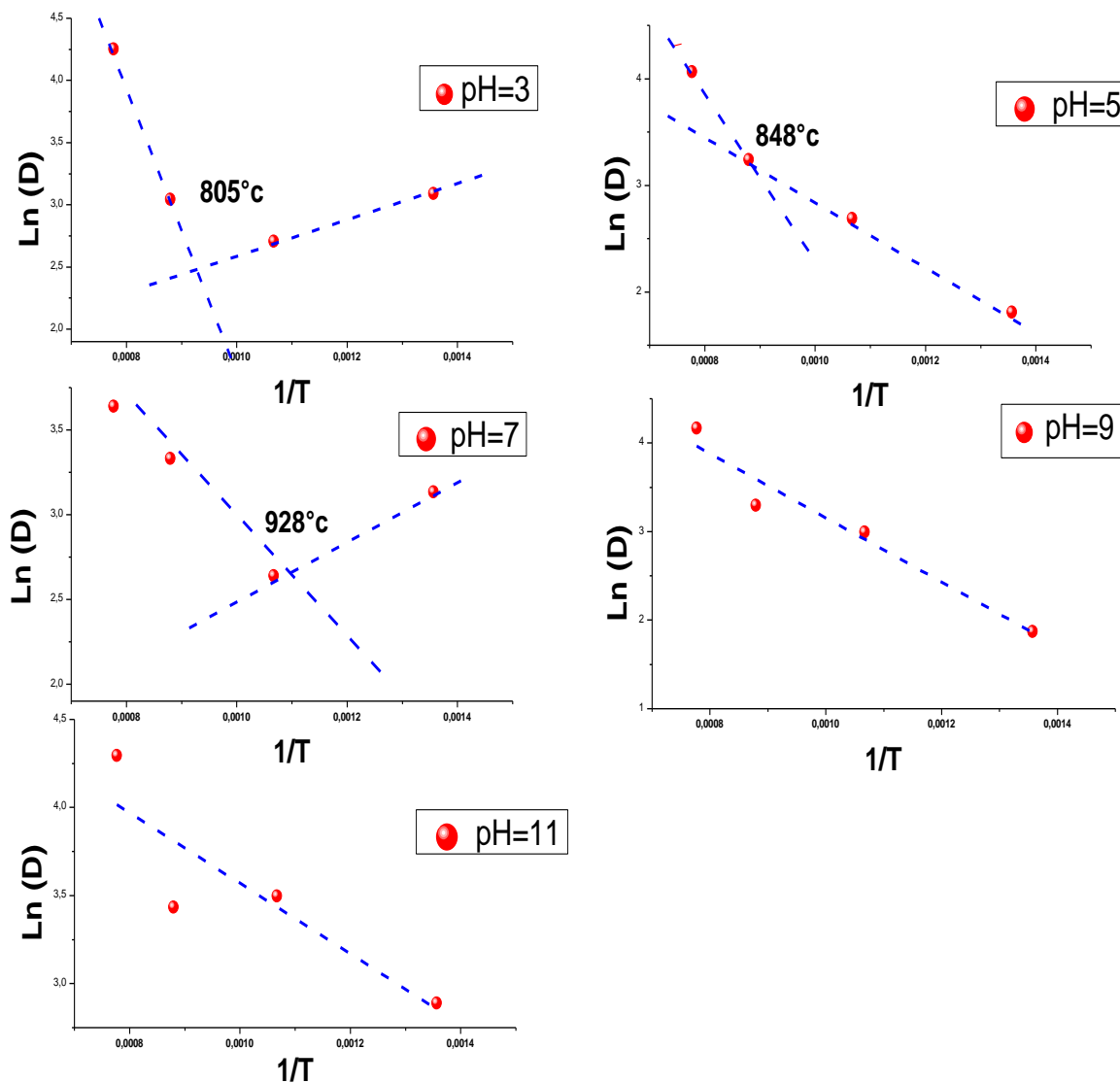


Figure IV-10 : Représentation graphique de l'équation de Scott pour les poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$; pour des pH = 3, 5, 7, 9 et 11.

	pH= 3	pH= 5	pH= 7	pH= 9	pH= 11
Ea KJ/mol [700-500]°C	10.76	49.26	6.72	56.34	46.31
Ea KJ/mol [1050-900]°C	111.27	85.50	47.61		

Le tableau IV-3 : l'énergie d'activation en fonction de la température de calcination à la base de l'équation de Scott pour les pH= 3, 5, 7, 9 et 11

A partir ces résultats nous avons pu constater que le pH de la solution influe sur la valeur d'énergie d'activation de la première phase et la deuxième phase.

Pour le premier régime ($T < 900^\circ C$), l'énergie d'activation calculée est de l'ordre de 10.76 et 49.26 kJ mol^{-1} pour les pH acide 3 et 5 et 6.72 kJ mol^{-1} pour un milieu neutre (pH=7). Ces faibles valeurs l'énergie d'activation dans cette région, on peut penser que les cristallites poussent principalement au moyen d'une réaction interfaciale [19] induisant la croissance dans les cristallites dans phosphovanadates

Pour des températures supérieures à $900^\circ C$, nous avons mesuré une énergie d'activation de l'ordre de 111.27, 85.50 et 47.61 kJ.mol^{-1} pour les pH de 3, 5 et 7 respectivement. Cette forte énergie d'activation à haute température correspond à un processus de croissance qui indiquant que la cristallite se développe rapidement au moyen de décalage de borne de cristallite [20].

Dans un milieu basique (pH= 9 et 11), d'après la représentation graphique de l'équation de Scott, nous pouvons distinguer une seule région de croissance avec une énergie d'activation de 56.34 et 46.31 kJ mol^{-1} respectivement, indiquent que les nano-cristallites croissent de la même manière. An plus, on peut dire que les échantillons préparés dans les milieux basiques présentent des faibles valeurs d'énergies d'activations comparais aux milieux acides, ce qui montre la facilité de croitre des nanoparticules.

IV-2 Etude vibrationnelle des poudres $Y(P_{0.5} V_{0.5})O_4$ dopées 1% Tb^{3+}

Le procédé sol-gel inclut toujours des processus d'hydrolyse et de condensation. Les composés organiques utilisés par ce procédé, auront un effet notable sur la luminescence de Terbium dans la matrice orthovanadate-phosphate. Ici, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour étudier la présence de composés organiques dans les poudres synthétisées par procédé sol-gel. Les spectres infrarouges ont été enregistrés par un spectromètre équipé d'un accessoire de réflexion ATR (Attenuated Total Reflexion).

IV-2.1 Analyse FTIR des poudres $Y(P_{0.5} V_{0.5})O_4$: 1% Tb^{3+} (pH= 3, 7 et 11)

la figure IV-11 représente les mesures spectroscopiques FTIR effectuées sur la matrice $Y(P_{0.5} V_{0.5})O_4 : 1\% Tb^{3+}$ préparés à différentes valeurs du pH (3-7-11) et recuites à des températures $500^\circ C$, $700^\circ C$ et $1050^\circ C$ pendant 4 h.

Comme on peut voir, tous les échantillons ont des spectres de comportement similaires quel que soit la valeur de pH. Ce résultat prouve que la phase tétragonale de $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ a été obtenu après le traitement thermique et en accord avec l'analyse DRX de ces échantillons.

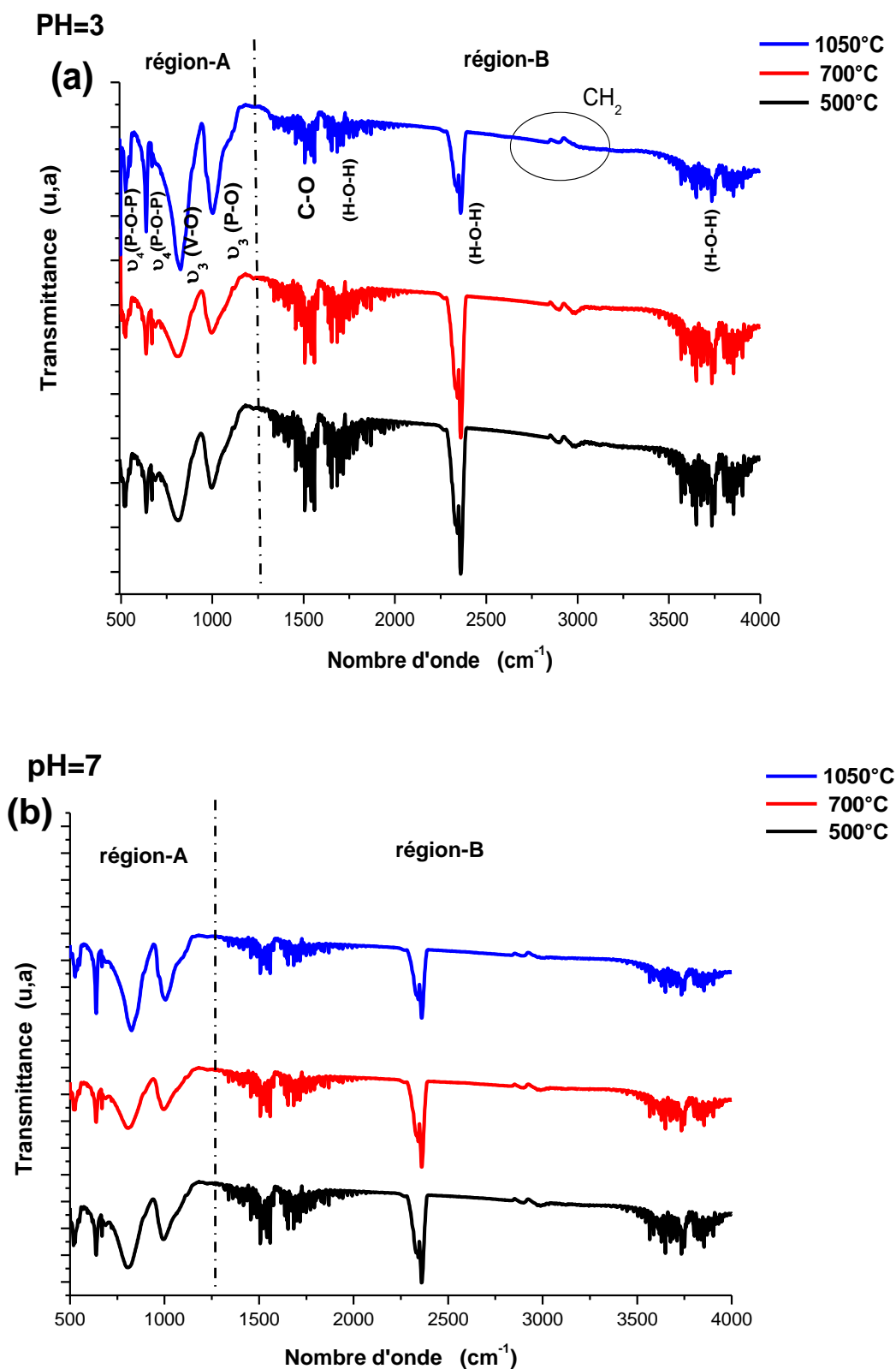
On observe clairement que pour tous les échantillons (région-B), la présence de groupes organiques tels que :

- Un large pic à $3540-39700\text{ cm}^{-1}$ et à 1680 cm^{-1} ainsi qu'à 2361 cm^{-1} sont dus aux modes d'étirement et de flexion d'O-H [21] indique la présence d'eau H_2O qui provient de l'éthylène glycol ($HO-CH_2-CH_2-OH$) et acide acétique ($CH_3-CO-OH$) utilisés comme agent chélatant [22-24] lors de la synthèse sol gel des nanoparticules orthovanadate-phosphate, ou d'absorption d'eau.
- Une vibration d'étirement des groupes CH_2 provenant de la fraction de l'éthylène glycol (EG) est observée distinctement à 2890 et 2980 cm^{-1} [25-26].
- La bande d'absorption localisée à 1520 cm^{-1} a été attribuée à la vibration d'étirement asymétrique C-O [27,28], peut être due à l'absorption de CO_2 ce qui s'expliquerait par la présence de groupements carbonates piégés au sein de la matrice $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$.

Il faut noter que L'intensité des bandes d'absorption organiques diminuait considérablement en augmentant la température de calcination, ce ci reviens d'après plusieurs hypothèses qu'a des températures de recuit élevées, les molécules d'eau à l'interface et sur la surface des cristallites, sont dissociées [29-30], les liaisons H-O-H, attachées aux ions, sont cassés et l' O^{2-} chargé négativement participe à la formation de nouvelles liaisons avec les ions V^{5+} et P^{5+} ce qui va permettre pour le cas de notre matériau la formation de nouvelles liaisons (V-O), (P-O) et (Y-O) à l'interface. On suppose que la chaleur dégageait d'eau adsorber sur les surfaces des nanoparticules et lors du recuit peut aider dans la formation de particules de YVO_4 - YPO_4

Pour 500°C , la petite taille de cristallite est environ de 20 nm donc une grande surface spécifique, peut confiner beaucoup de molécules d'eau. Ces molécules aident à la formation de nouveau tétraèdre. On constate que l'augmentation de la température de recuit entraîne l'augmentation en taille cristallite l'ordre de 100 nm , diminuant ainsi la surface d'adsorption d'eau. C'est pourquoi l'intensité de la bande d'eau diminue avec le traitement

thermique et par conséquent l'intensité des vibrations caractéristiques des tétraèdres de VO_4 et PO_4 augmente avec la température de recuit.



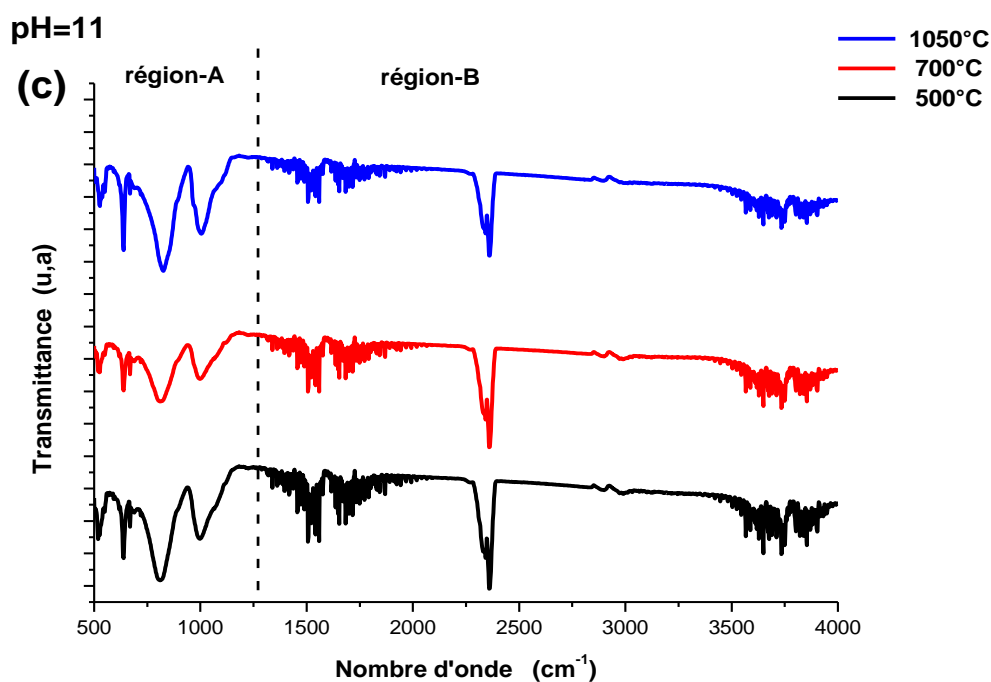


Figure IV-11 : Spectres infrarouge des poudres de $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopées à 1% Tb^{3+} :
a) pH=3, b) pH=7, c) pH=11, calcinées à 500 ,700 et 1050°C pendant 4h.

Cependant, pour une analyse minutieuse des spectres entre 500-1100 cm^{-1} , région d'empreinte digitale de notre matériau (région-A); on se rend compte qu'il n'y a pas de différences entre nos échantillons synthétisés par la voie sol gel du phosphovanadates. Ils ont montré l'existence d'une liaison entre V-O et entre P-O.

L'attribution des différents modes de vibrations de $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$ calciné à des températures de 500 ,700 et 1050°C et pour les pH= 3, 7 et 11 est présentée dans le tableau IV-4

Groupes associés aux vibrations ν (cm^{-1})	T=500°C			T=700°C			T=1050°C		
	pH=3	pH=7	pH=11	pH=3	pH=7	pH=11	pH=3	pH=7	pH=11
ν_4 (O-P-O)	524	518	526	524	518	526	526	520	526
ν_4 (O-P-O)	639	638	638	639	638	638	639	638	638
ν_3 (P-O)	996	993	997	996	995	999	1001	1005	1005
ν_3 (V-O)	812	806	814	812	810	810	825	825	825

Tableau IV-4 : Positions des différentes bandes de vibration des nanoparticules $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$ synthétisées à PH 3-7-11 et calcinées à 500 , 700, 1050°C.

On remarque que, les positions des pics fonctionnels changent avec le pH de la solution et la température du recuit, on remarque que les liaisons de ν_4 (O-P-O) vibrent avec une énergie aux alentours de 526 cm^{-1} et 638 cm^{-1} [31,32,33]. Cette énergie de vibration des phonons est minimum a PH =7 et la bande passe légèrement à des nombres d'ondes plus élevés lorsque la température de recuit est augmentée dans la matrice de $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopée 1% Tb^{3+} (Tableau IV-4.).

concernant , les énergies de vibrations attribués aux liaisons V-O et P-O on remarque que le traitement thermique supplémentaire des échantillons, entraîne un décalage des vibration ν_3 (P-O) et ν_3 (V-O) vers des longueurs plus élevées tout en restant dans l'intervalle de $993\text{--}1005\text{ cm}^{-1}$ et $810\text{--}825\text{ cm}^{-1}$ respectivement [34-35], Indiquant ainsi que les liaisons V-O et P-O deviennent plus fort grâce à l'amélioration de la cristallinité des particules [36].

Ces observations corroborent les observations réalisées par DRX et permettent de confirmer l'absence d'impuretés dans les matrices analysées.

la figure IV-12-(a,b) représente un agrandissement de la région-A dans l'intervalle de nombre d'onde entre $500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, on remarque clairement que l'intensité des vibrations est plus intense quant la taille des cristallites augmente. Même constatation par l'équipe de M. Yu et al sur les nanocristallines YVO_4 dopé ions lanthanides [31] et par L. Lamiri et al sur les nanoparticules Y_2O_3 synthétisés par sol gel [37].

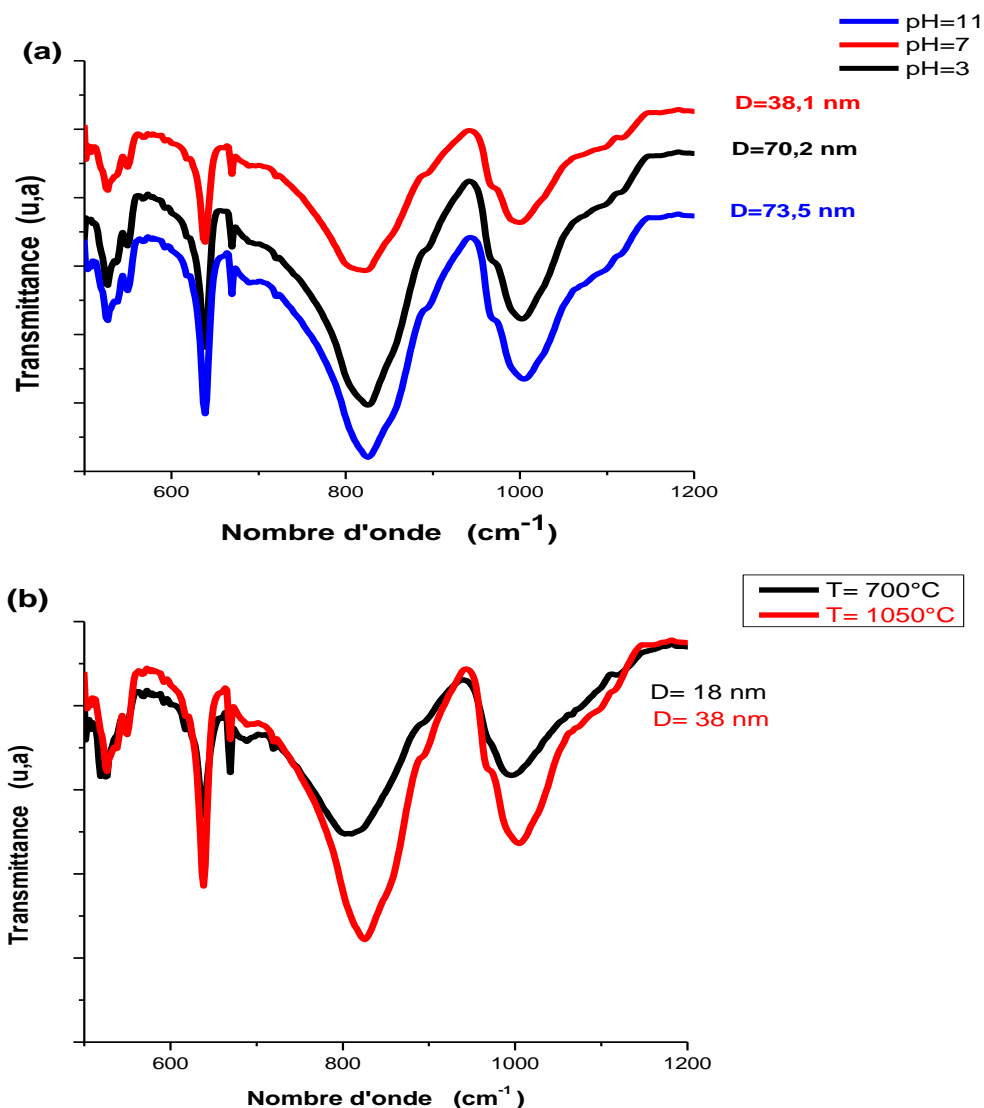


Figure IV-12 : Agrandissement de région-A : l'intensité des vibrations en fonction de taille des cristallites. a) effet de pH b) effet de température.

IV-3 Etude microscopiques par MEB des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopées 1% Tb^{3+}

Pour visualiser la morphologie des nanoparticules synthétisées par la voie Sol Gel et pour avoir une information sur la taille des grains, nos échantillons procèdent à des observations en MEB. Les Figures IV- 13,14 et 15 montrent les images MEB des morphologies des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4 : 1\% Tb^{3+}$, préparé à des Ph 3, 7 et 11 et avec différentes températures de recuit 500 , 700 et 1050 °C.

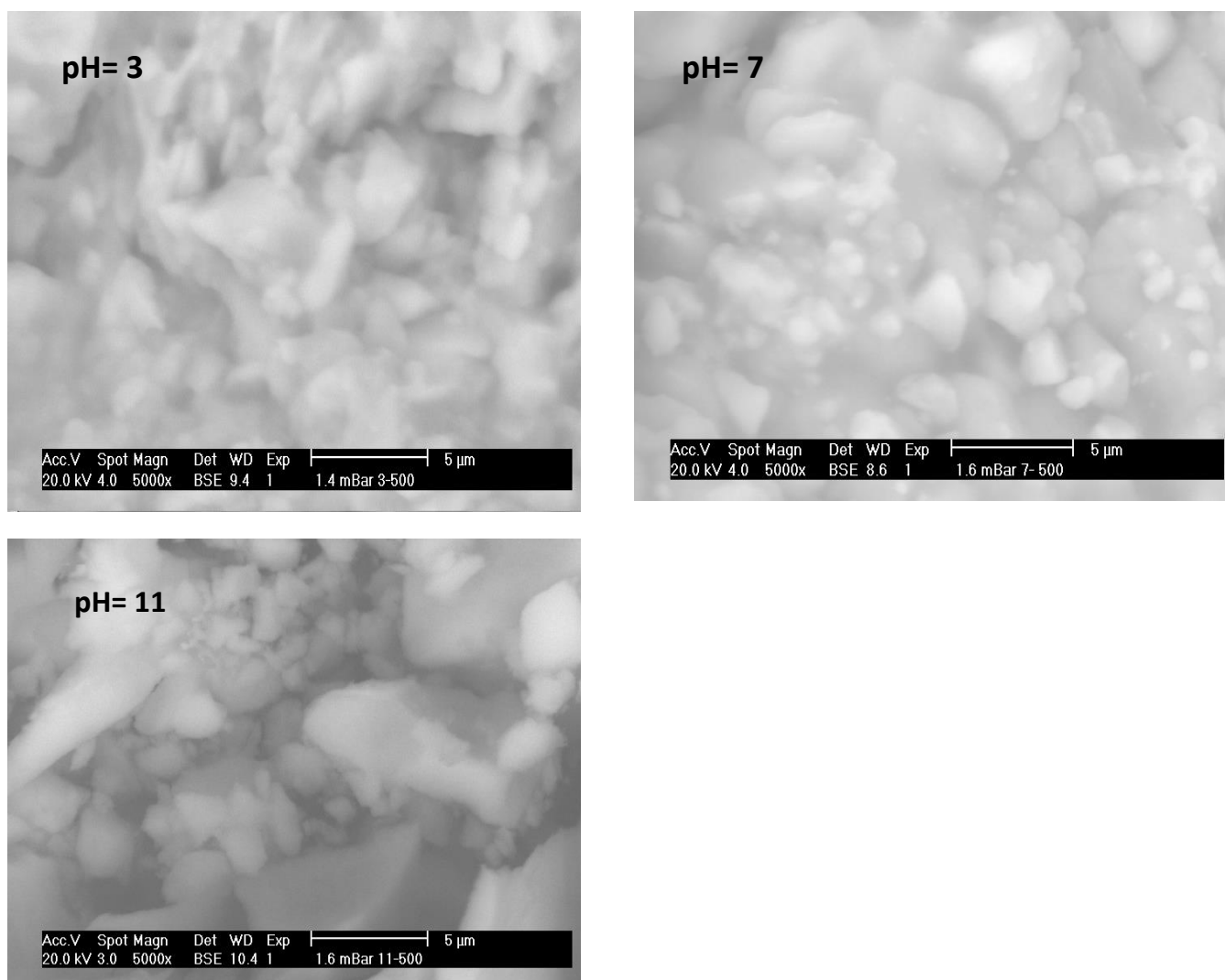
d) Température de recuit T=500°C

Figure IV-13 : Images MEB des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$ préparées par la méthode sol gel pour des pH = 3, 7 et 11 et calcinées à 500°C.

Les images de la Figure IV-13, représentant la visualisation des particules obtenues avec différentes valeurs de pH (3 ; 7 et 11), montrent des grains de l'ordre du micron ou encore plus grand et sont agglomérés en cristaux de plus grande taille dans certaines régions.

Ces grains ont des morphologies avec une structure hiérarchique et désordonnés. Elles peuvent être vues comme un agrégat de grains primaires cristallins.

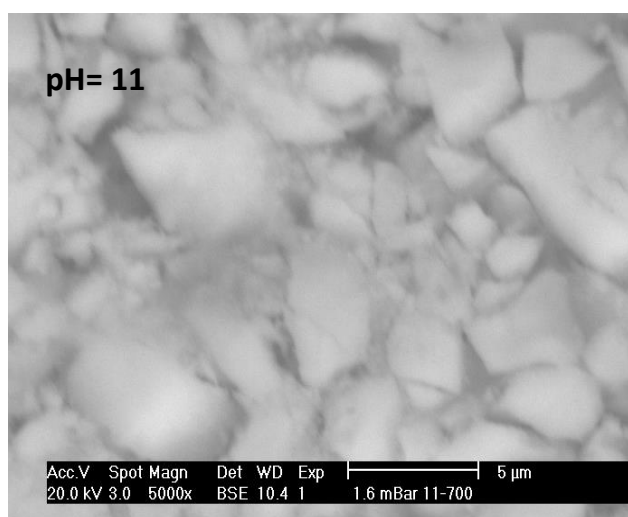
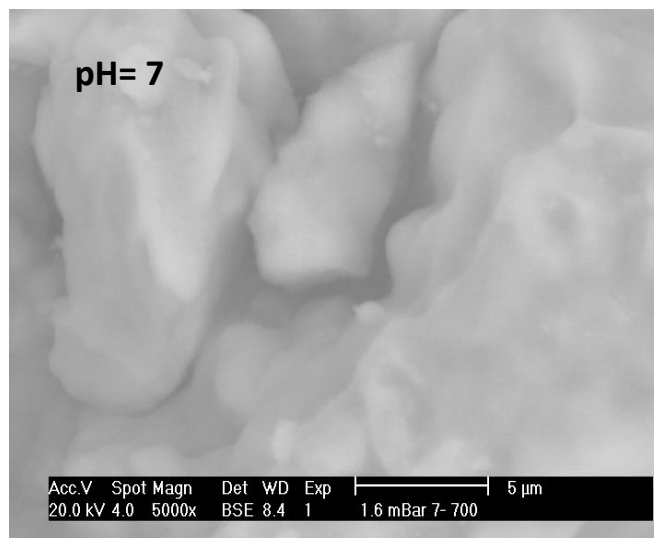
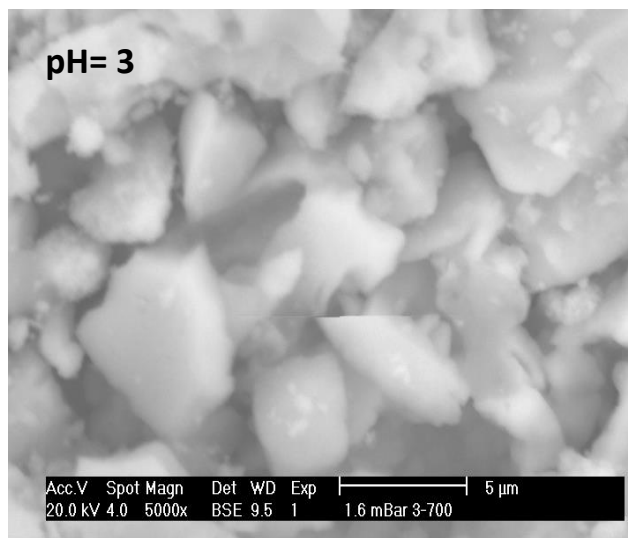
e) Température de recuit T=700°C

Figure IV-14 : Images MEB des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$ préparées par la méthode sol gel pour des pH = 3, 7 et 11 et calcinées à 700°C.

Pour les poudres calcinées à 700°C et pour les trois valeurs de pH (3, 7, 11), Figure IV-14, la morphologie des particules est différente. Ces particules sont bien formées ayant une granulométrie un peu variée. Ces grains sont de l'ordre du micromètre. Ils sont un peu discrets les uns des autres où certains d'entre eux sont agglomérés en cristaux plus gros dans certaines régions et ils sont distribués d'une façon hétérogène.

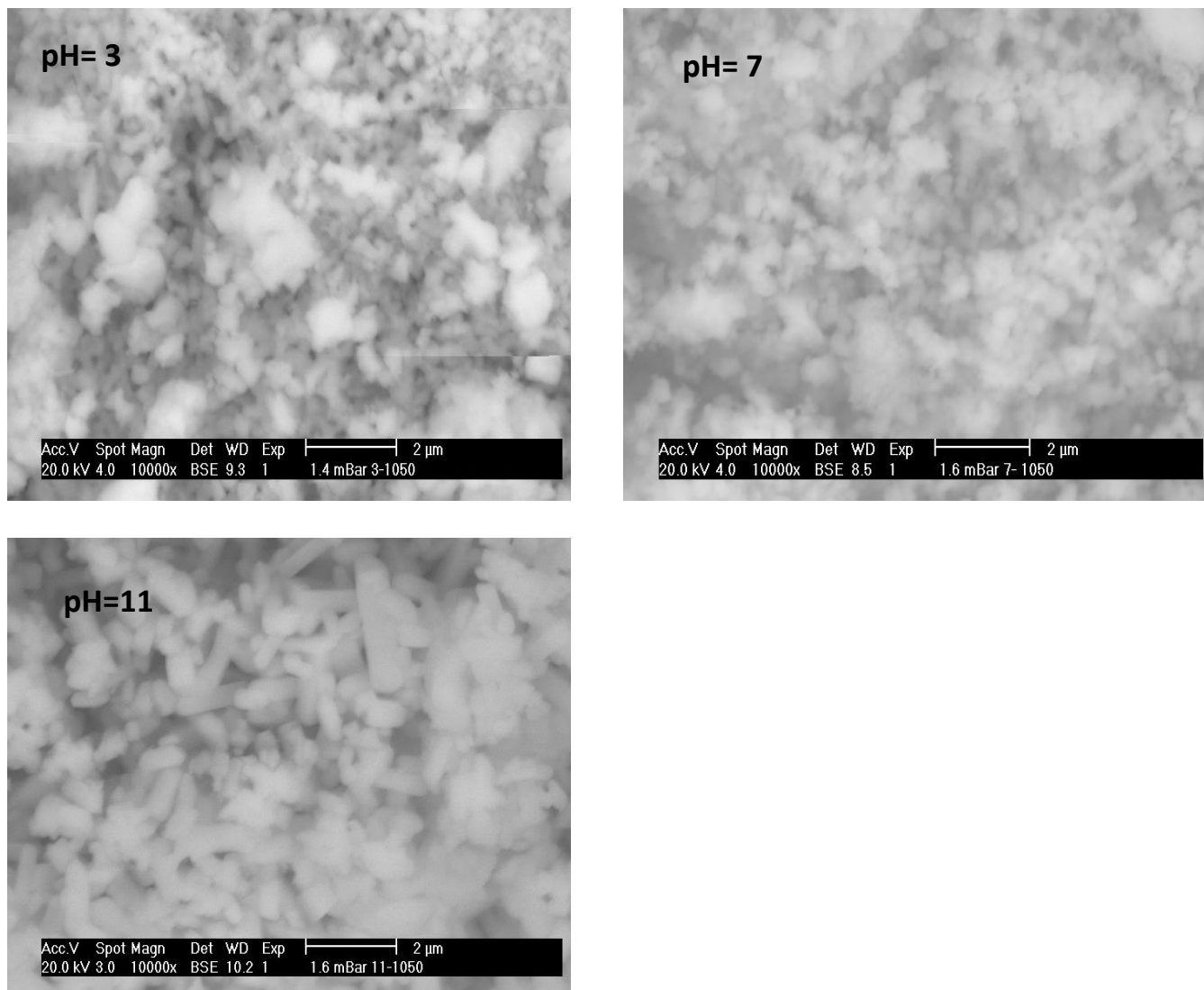
f) Température de recuit T=1050°C

Figure IV-15. Images MEB des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$ préparées par la méthode sol gel pour des pH = 3, 7 et 11 et calcinées à 1050°C.

La figure IV-15, montre les images de MEB pour les poudres préparées a des pH de 3 ; 7 et 11 et calcinées a une température de 1050°. On remarque que la morphologie des particules est quasi-similaire, les particules peuvent être bien discernables de manière individuelle. Pour les poudres préparées a un milieu acide (pH=3) la forme cristalline des grains est sphérique, dans un milieu neutre (pH=7) la forme sphérique des particules est dominante mais on remarque l'apparition des particule de forme de tige.

Concernant les poudres préparées dans un milieu basique (pH=11) les particules on une forme de tige et la disparition des particules de forme sphérique.

IV-4 Spectroscopie de photoluminescence des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1at\%Tb^{3+}$ **IV-4.1 Influence de pH et la température de calcination****a) Spectres d'excitation**

L'influence de la température de recuit et le pH des solutions sur les propriétés de photoluminescence des Poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$ a été également étudiée. Dans cette étude nous avons présenté les spectres d'excitation des échantillons sur les figures IV-16 (a, b et c), ces spectres d'excitations ont été enregistrés à une température ambiante pour une longueur d'onde d'émission fixée à 548 nm.

On remarque que les trois spectres présentent une large bande positionnée dans la région de longueur d'onde entre 200 et 350 nm, qui est attribuée à la bande de transfert de charge (BTC) résultant du transfert d'électrons de l'orbitale (2p) du ligand oxygène O^{2-} vers l'orbitale (3d) vide des ions de vanadium V^{5+} dans le groupe $(VO_4)^{3-}$ [38,39].

Un seul pic situé à une longueur d'onde supérieure à 300 nm attribuée à la transition intrinsèque f-f de l'ion Tb^{3+} dans sa configuration $4f^8$ a été observée, correspond à la transition $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ à 395 nm. On remarque que cette transition est plus intense pour la température 1050°C, cette observation montre que cette transition est plus efficace pour les matrices traitées thermiquement à 1050° que pour les matrices obtenues à des températures réduites 500, 700 et 900°C.

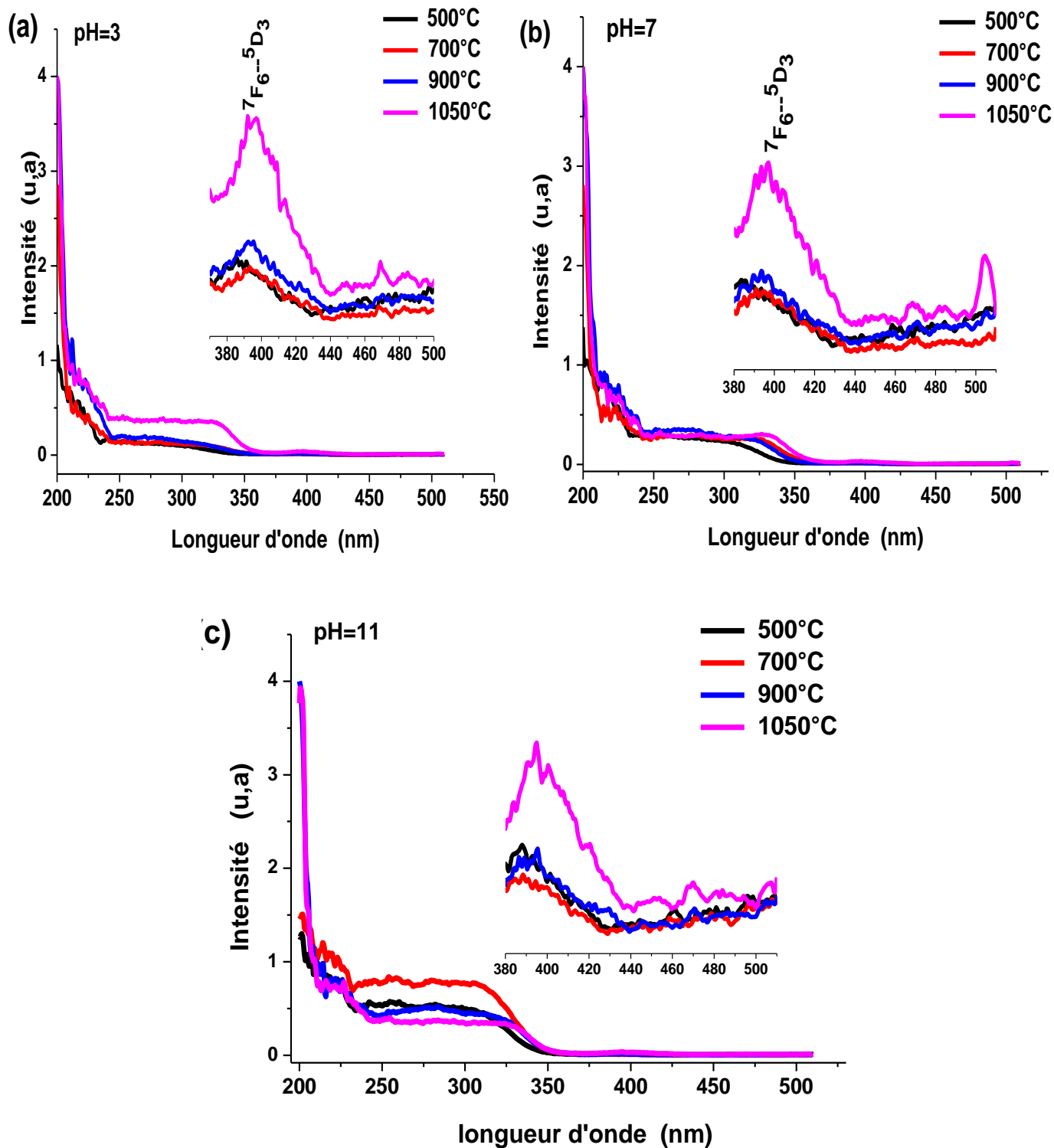


Figure IV-16 : Spectre d'excitation en fonction de la température de recuit pour les pH de 3, 7 et 11.

La position de la BTC dans nos échantillons étudiés est décalée vers les plus grandes longueurs d'onde (red-shift), comme il est indiqué sur la figure VI-17 qui représente les bandes d'excitation normalisées entre 300 et 400 nm. Ce déplacement peut être attribué à des distances entre les ions de Terbium et oxygène (Tb-O) plus courtes dans la matrice phosphovanadates d'yttrium $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$.

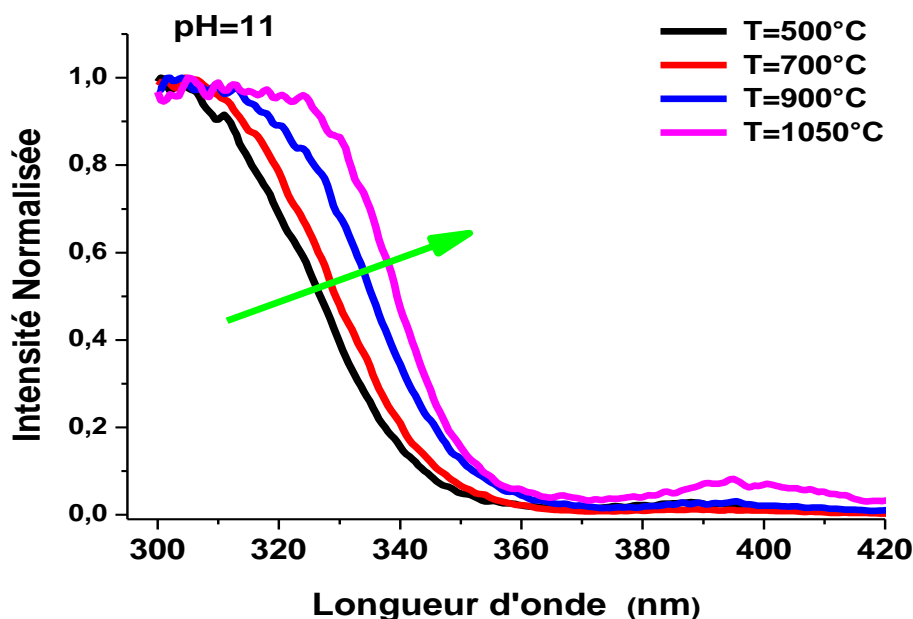


Figure IV-17 : Spectre d'excitation normalisée pour les poudres calcinées à différentes températures.

b) Spectres d'émission

Pour visualiser les modifications spectroscopiques induites par le recuit, les spectres d'émission des nanoparticules $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopées 1% Tb^{3+} recuites à différentes températures 500 , 700 , 900 et 1050°C selon le protocole explicité en Chapitre 2 ont été enregistrés sur la Figure IV-.18.

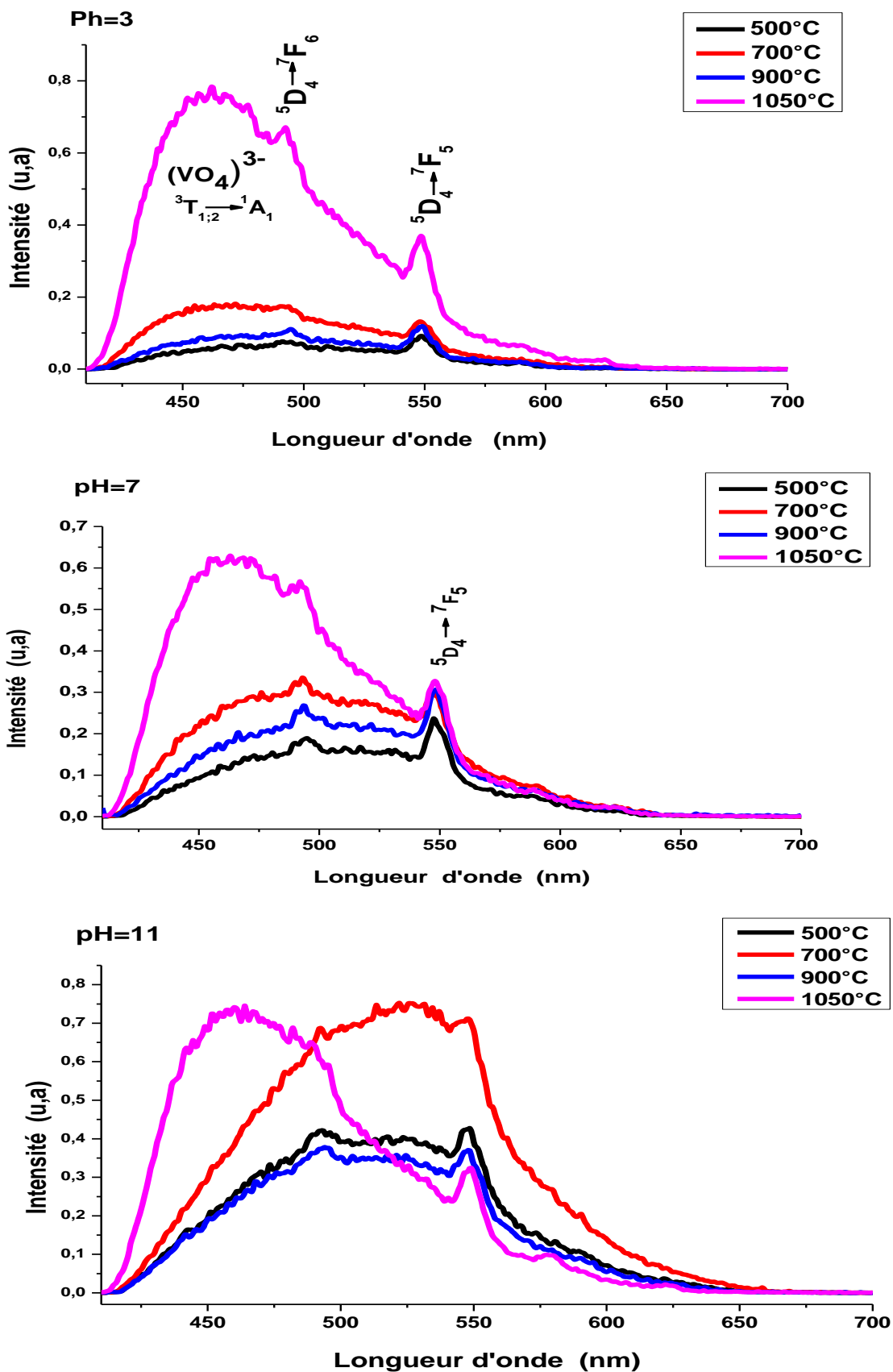


Figure IV-18 : Spectre d'émission en fonction de la température de recuit pour les pH de 3, 7 et 11.

Les spectres d'émission (figure IV-18) ont été mesurés à une longueur d'onde d'excitation fixée à 260 nm. Quelque soit le milieu des solutions, une évolution importante du spectre d'émission a été clairement constatée, ce qui montre que l'effet du traitement thermique est significatif. Tous les spectres présentent une tendance similaire à l'exception de l'intensité.

On remarque aussi une large bande d'émission à 400 -530 nm, causée par la transition ${}^3T_{1,2} \rightarrow {}^1A_1$ de $(VO_4)^{3-}$ [40,41,42] ainsi que les raies d'émission associées aux transitions ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ appartenant aux transitions internes $4f-4f$ des ions Tb^{3+} apparaissent dans chaque spectre. Deux pics d'émission des transitions de Tb^{3+} ont été observés et ces pics étaient à 492 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$) et 545 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) respectivement. Leurs intensités dépendent fortement de la température du recuit. Ces bandes d'émission s'affinent avec le recuit avec une diminution des largeurs des pics, l'affinement des bandes et des raies d'émission avec le recuit confirme que le désordre structural induit un élargissement des raies d'émission.

La figure IV-19 montre les intensités d'émission de la bande de transfert de charge BTC et l'intensité de l'émission verte ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopées 1% Tb^{3+} recuit en fonction de température de calcination et synthétisées à des milieux : acide (pH=3) neutre (pH=7) et basique (pH=11).

On remarque qu'avec l'augmentation des températures de recuit (PH=3 et 7), les intensités d'émissions de (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) et celle de $(VO_4)^{3-}$ ont augmentées. À partir des résultats XRD et FTIR ce phénomène peut être expliqué par deux raisons. Premièrement, la progression de la calcination peut améliorer la cristallisation de l'échantillon et diminuer la concentration du défaut [43-48]. Deuxièmement, l'eau absorbée ou des groupes hydroxyle à la surface des échantillons et la présence de composés organiques tel que CH_2 et CO_2 peuvent être diminués au cours de la calcination [49,50].

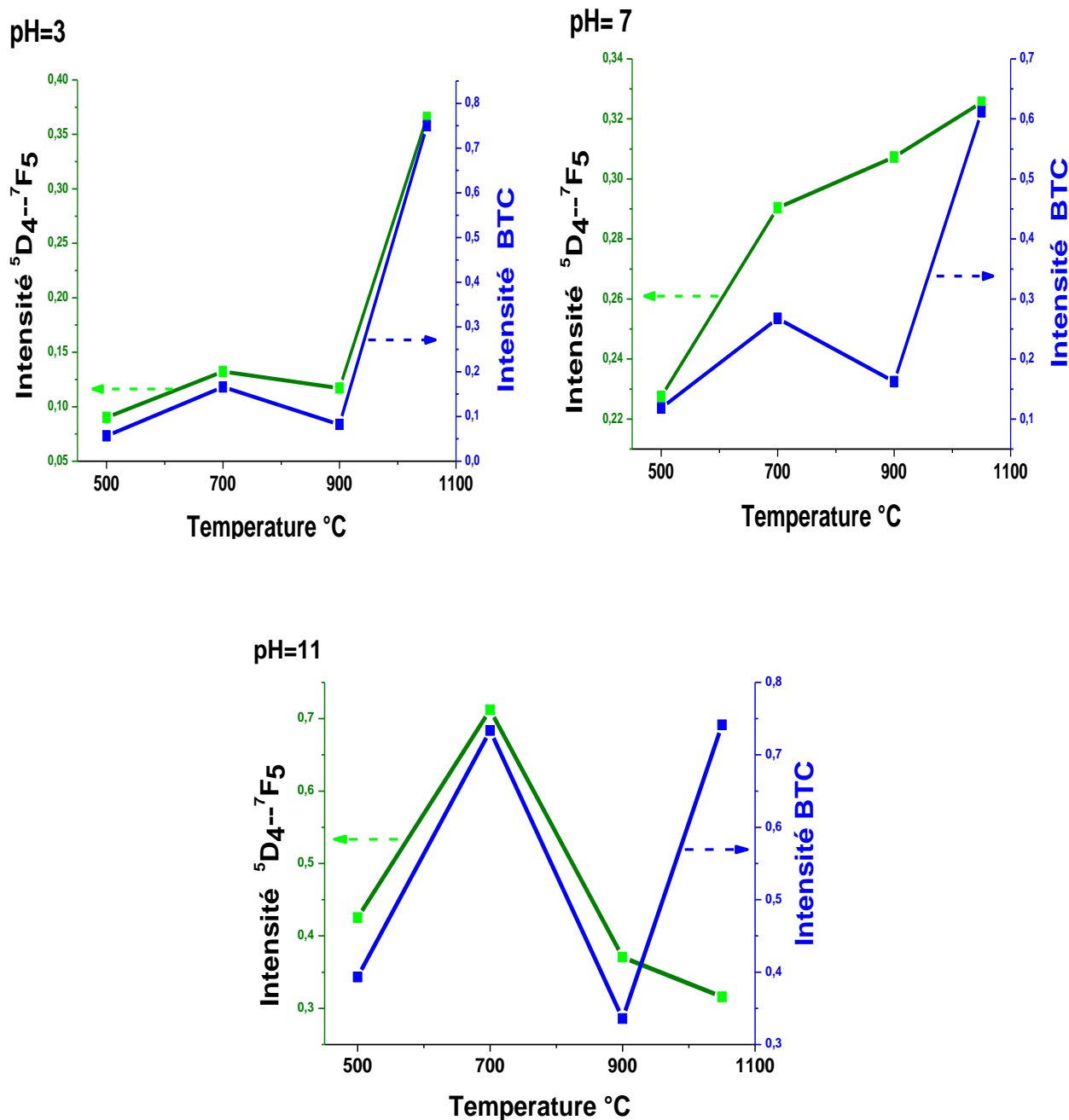


Figure IV-19 : Intensité des transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ et $(VO_4)^{3-}$ en fonction de la température de recuit pour les pH de 3, 7 et 11.

Pour le milieu basique (pH =11), aux émissions considérées présente un maximum à $T= 700$ °C, déviant ainsi sur les comportements des autres échantillons. Après $T= 900$ °C elles augmentent à nouveau. On peut penser que pour pH = 11 à cette température il y a moins de défauts qui peut annihiler l'émission.

Afin de mieux comprendre l'effet de pH sur l'intensité de photoluminescence, les poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopées 1% Tb^{3+} calcinées à 1050 ° C à différentes valeurs de pH on trace sur la figure IV-20 les intensités des transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ et la bande d'émission (BTC) de $(VO_4)^{3-}$ des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopé 1% Tb^{3+} en fonction de pH.

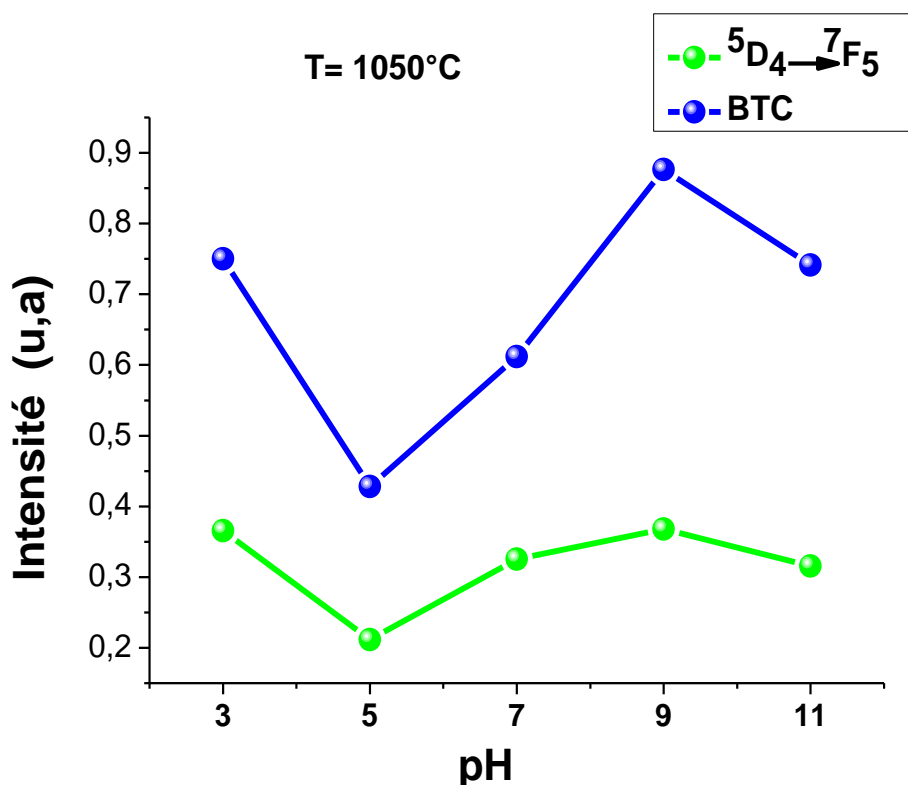


Figure IV-20 : Variation de l'intensité lumineuse en fonction de la valeur du pH de la solution.

On peut voir à partir de diagrammes de la Figure IV-20 que l'intensité bande d'émission de $(VO_4)^{3-}$ est plus élevée que l'intensité de transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopées 1% Tb^{3+} , mais leurs évolutions en fonction de pH sont pratiquement identiques. En effet, les meilleures intensités de fluorescence coïncident aux pH = 3, 9 et 11, qui peuvent être une morphologie favorable à la luminescence. Principalement parce que la cristallinité et la taille des particules sont plus grands que ceux des poudres avec pH= 7 et par conséquent moins de défauts (voir la figure IV-3 taille de cristallite en fonction de pH).

IV-4.2 Luminescence résolue en temps

Les figures IV-21(a et b) montrent les spectres d'émission résolus en temps des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopées 1% Tb^{3+} recuits à des températures de 500 et 1050°C et préparés dans différents milieux ; on a choisi un pH=3, 7 et 11. Tous les spectres ont été mesurés à température ambiante pour une longueur d'onde d'excitation de 260 nm dans une plage de spectre allant de 400 à 650 nm.

A partir de cette figure, on peut observer qu'il existe une large bande localisée à 450 nm due au groupement $(VO_4)^{3-}$ et les pics d'émission dus aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ des ions Tb^{3+} , on dénombre trois maximums en longueurs d'ondes correspondant à deux types de décroissance d'émissions par rapport aux délais après l'excitation. Les deux premiers pics sont situés à 480 et 538 nm, et un autre est situé à 428 nm. Les deux premiers pics sont plus intenses que le troisième pic.

Nous avons remarqué que pour des temps de retard croissant, les émissions dues aux groupements $(VO_4)^{3-}$ pour des températures 1050°C (figures IV-21-b) disparaissent assez rapidement tandis que à une température de 500°C la bande de transfert de charge persiste (figures IV-21-a).

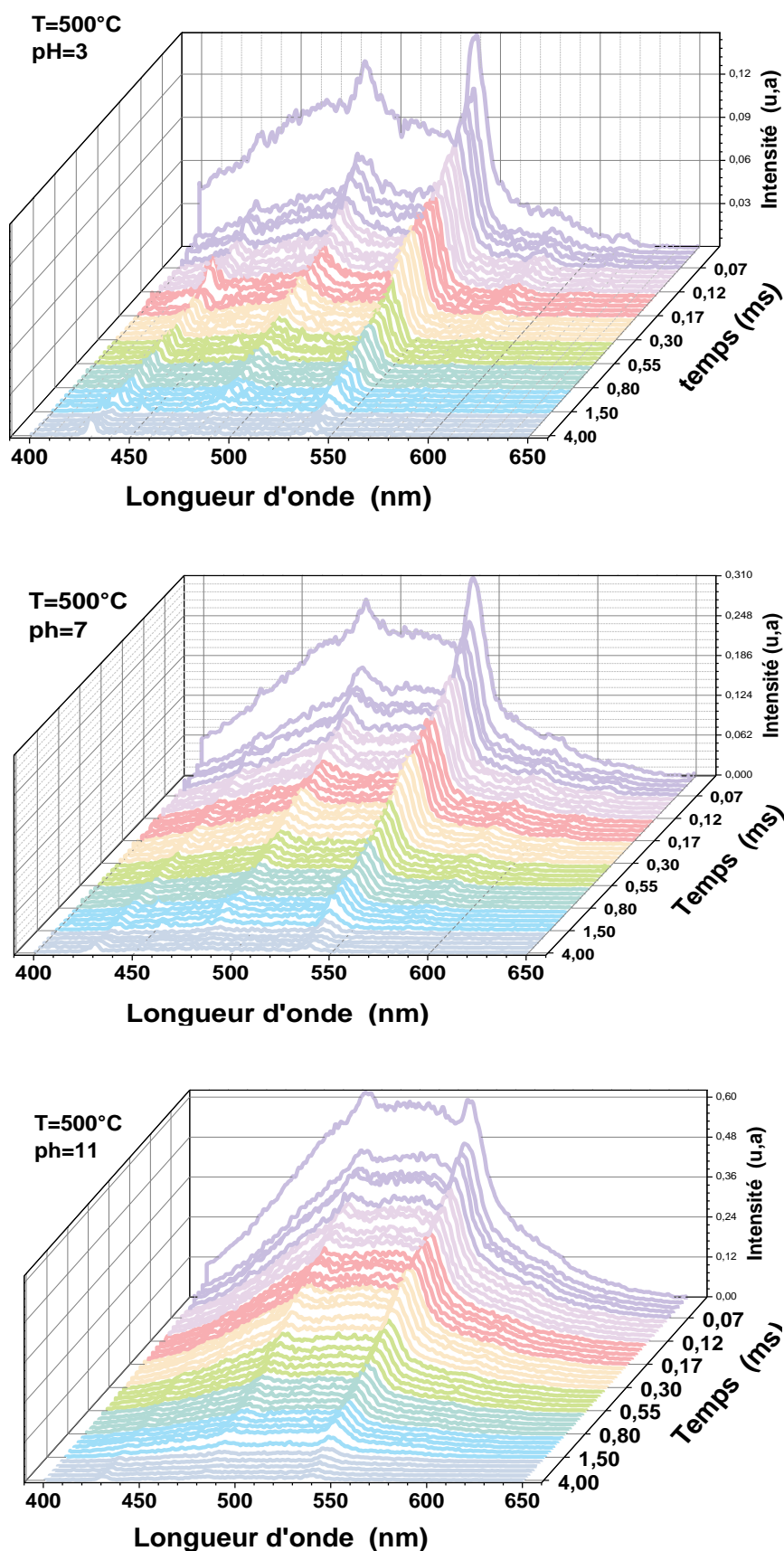


Figure IV-21-(a) : Spectres d'émission résolus en temps des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopées 1% Tb^{3+} synthétisées a des pH =3,7 et11, calcinées à 500°C.

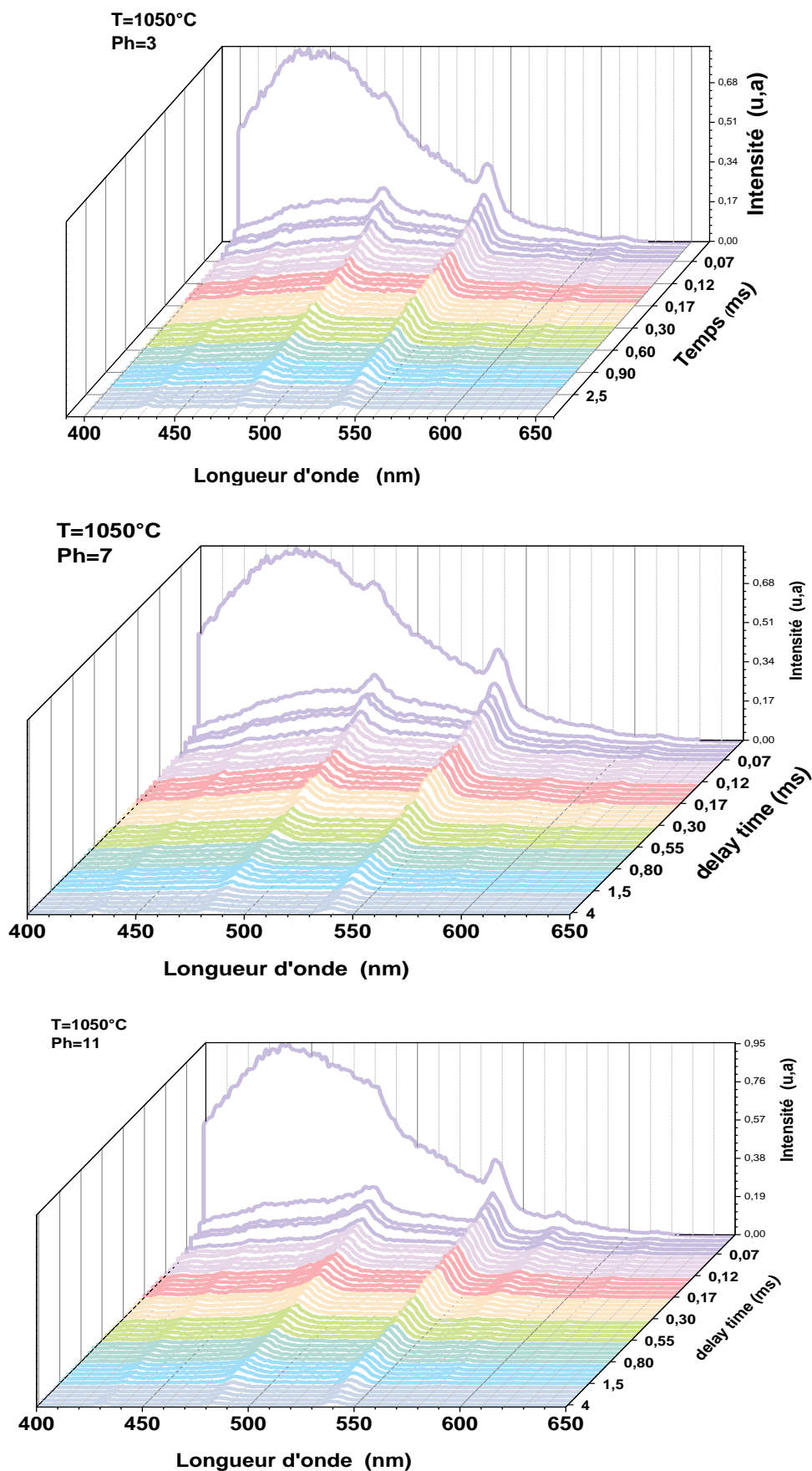


Figure IV-21-(b) : Spectres d'émission résolus en temps des poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopées 1% Tb^{3+} synthétisées a des pH =3,7 et 11, calcinées à $1050^{\circ}C$.

IV-4.3 Déclins de luminescence et durées de vie

IV-4.3.1 Déclin de fluorescence $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de l'ion Tb^{3+} dans les poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$

En complément des spectres de luminescence, l'analyse de la variation du temps de déclin est effectuée. Les courbes de déclin la fluorescence de $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$ relatifs à la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm) sous excitation UV (260 nm) pour différentes valeurs de pH de solution et traitées à des températures de recuit sont présentées sur la Figure - IV-22

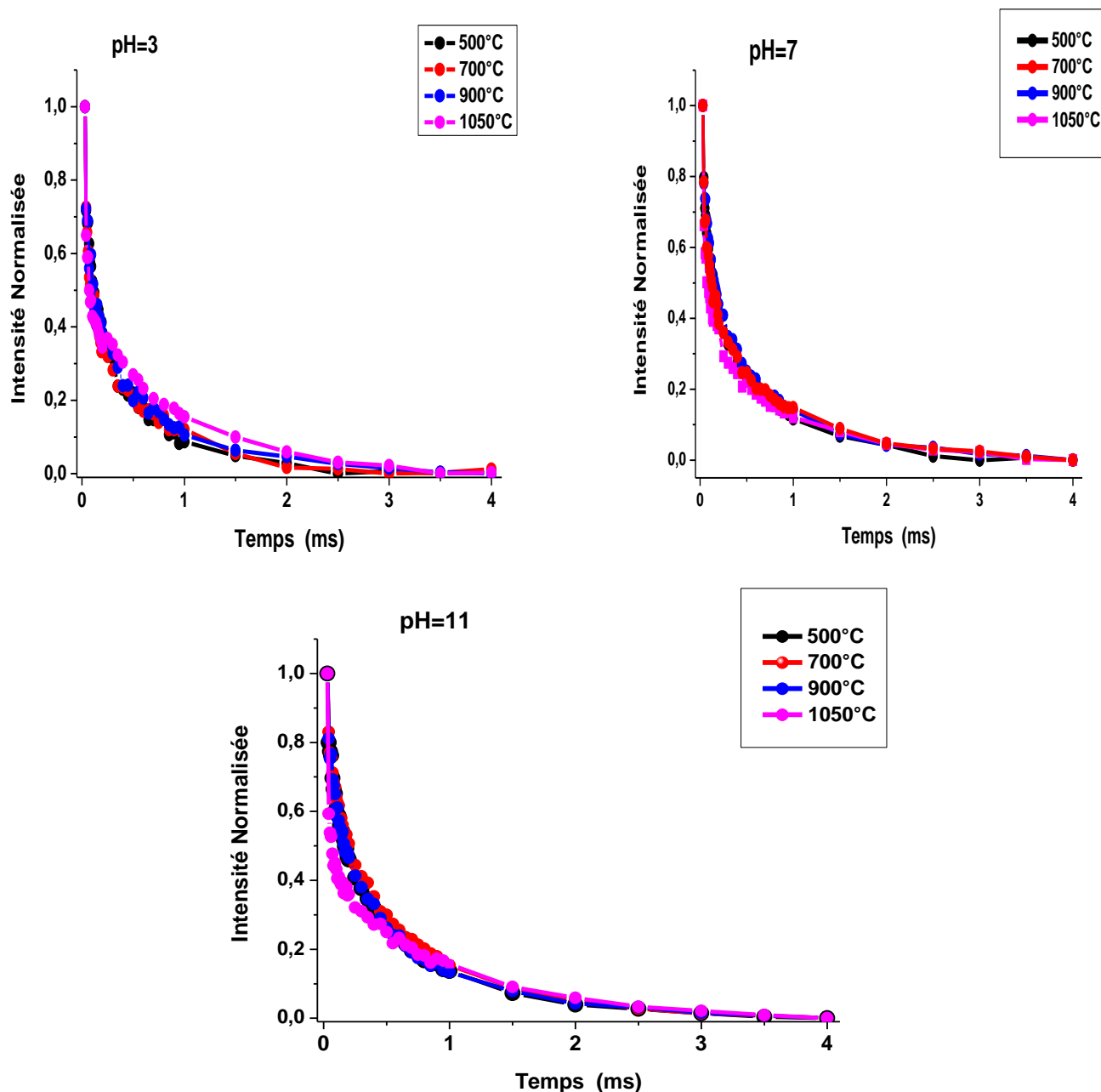


Figure IV-22 : Courbes de déclin de fluorescence $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de l'ion Tb^{3+} dans la poudre $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ Calciné à 500 700 900 et 1050°C préparées dans un milieu acide pH=3 , milieu neutre pH=7 et milieu basique pH=11.

Les temps de déclin moyens (τ_{av}), considérés comme la durée de vie expérimentale (τ_{exp}) pour le niveau 5D_4 de l'ion Tb^{3+} , peuvent être déterminés à l'aide de l'équation III.3. La figure IV-23 résume l'évolution croissante de la durée de vie en fonction de la température de recuit, pour un pH= 11 et dans la plage de température de 500°C à 900°C la durée de vie est presque constante de 1.65 ms et 1.66 ms respectivement, mais après un traitement de 1050°C une augmentation conséquente de la durée de vie de 1.94 ms. Même évolution progressive de durée de vie pour les pH 3 et 7 en fonction de la température de recuit.

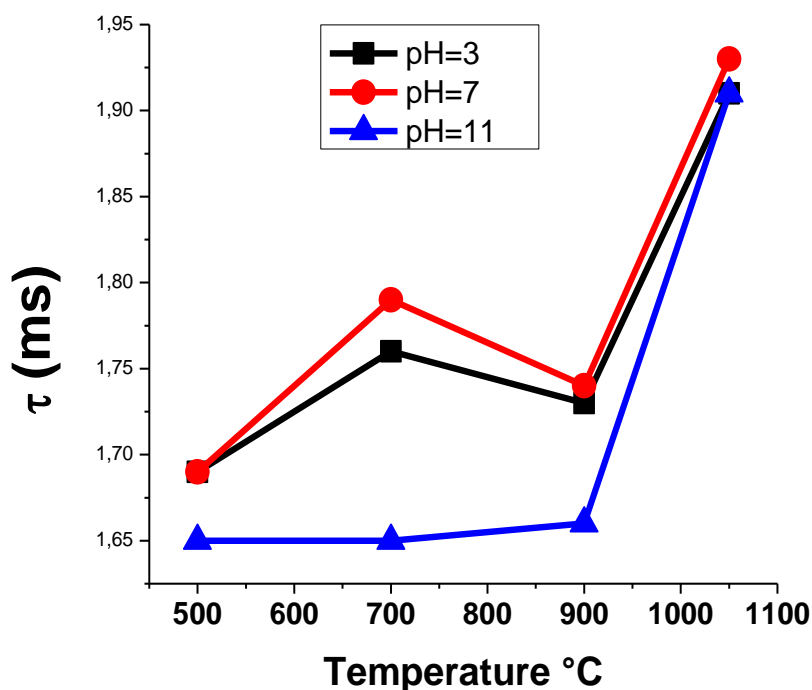


Figure IV-23 : Variation de la durée de vie de la fluorescence $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ en fonction de la température de recuit.

Pour expliquer le comportement de déclin, deux facteurs principaux peuvent être considérés. A des températures basses, les groupements hydroxyles (large bande autour de 3300 cm^{-1}) ainsi que la présence de vibrateurs moléculaires plus largement C-H et C-O, qui ont été mis en évidence par spectroscopie FTIR, sont encore abondants autour dans la première sphère de coordination des ions Tb^{3+} . Les modes vibrationnels peuvent interagir avec les niveaux électroniques excités (figure IV-24). Conduisant à une atténuation « quenching » de la lumière.

Ces vibrateurs ont notamment un effet néfaste sur les propriétés optiques et ils sont à l'origine de la décroissance de la durée de vie par transfert d'énergie assisté par phonons [51]. Ainsi, l'augmentation de la durée de vie en fonction de la température de traitement thermique peut être due à l'élimination partielle des groupements organiques présents dans la matrice $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$. L'augmentation la durée de vie de 5D_4 également, peut être attribuable aussi à la diminution du taux de relaxation croisée à haute température. Le présent résultat de la variation de durée de vie en fonction de la température de recuit est en accord avec le rapport de Liu et al[52] et Wu et al [53].

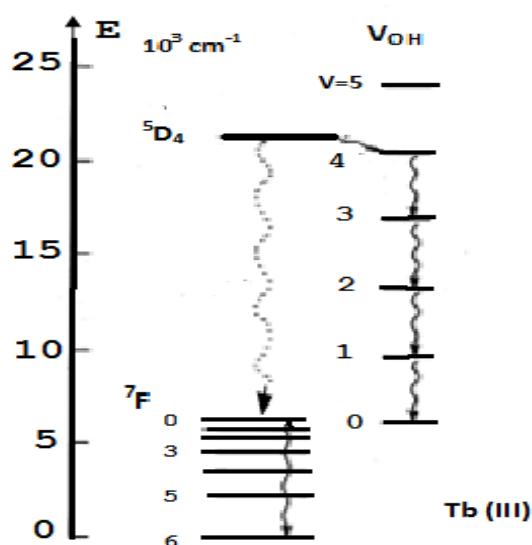


Figure IV-24 : Désexcitations vibrationnelles des composés dopé Tb^{3+} . Extrait de la référence [51].

La figure IV-25 montre l'évolution de la durée de vie du transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ en fonction de pH. On peut observer qu'à une température élevée de $1050^\circ C$ la durée de vie est peu influencée par la valeur de pH. Indiquent que les ions Tb^{3+} aient bien incorporés dans des sites cristallographiques de symétrie D_{2d} de structure tétragonale.

Pour les températures moins élevées la durée de vie du niveau 5D_4 diminue considérablement avec l'augmentation de pH, En fait, plusieurs mécanismes pourraient expliquer la diminution de la durée de vie de la luminescence du niveau 5D_4 . Les poudres préparées à des $pH = 11$ présente la durée de vie la moins intense, ceci est lié à la détérioration de la cristallinité et le taux des micro-contraintes est le plus élevé, Nous pensons que cela est du à une présence élevée de défauts cristallins dans les poudres synthétisés dans un milieu basique.

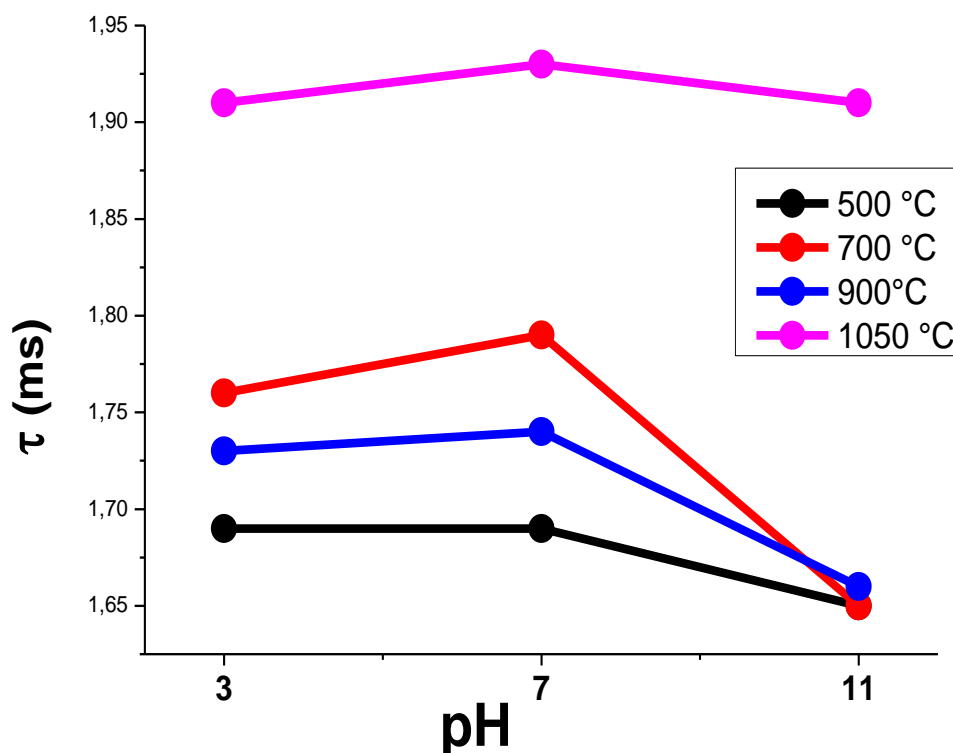


Figure IV-25 : Variation de la durée de vie de la fluorescence ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ en fonction de pH.

IV-4.3.2 Déclin de fluorescence de bande d'émission de $(VO_4)^{3-}$ dans les poudres $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$

Les courbes de déclin la fluorescence de $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4:1\%Tb^{3+}$ relatifs à la transition de la Bande de bande d'émission de $(VO_4)^{3-}$ (450 nm) sous excitation UV (260 nm) pour différentes valeurs de pH de solution et traitées à des températures de recuit de 500, 700, 900 et 1050°C sont présentées sur la Figure IV-26.

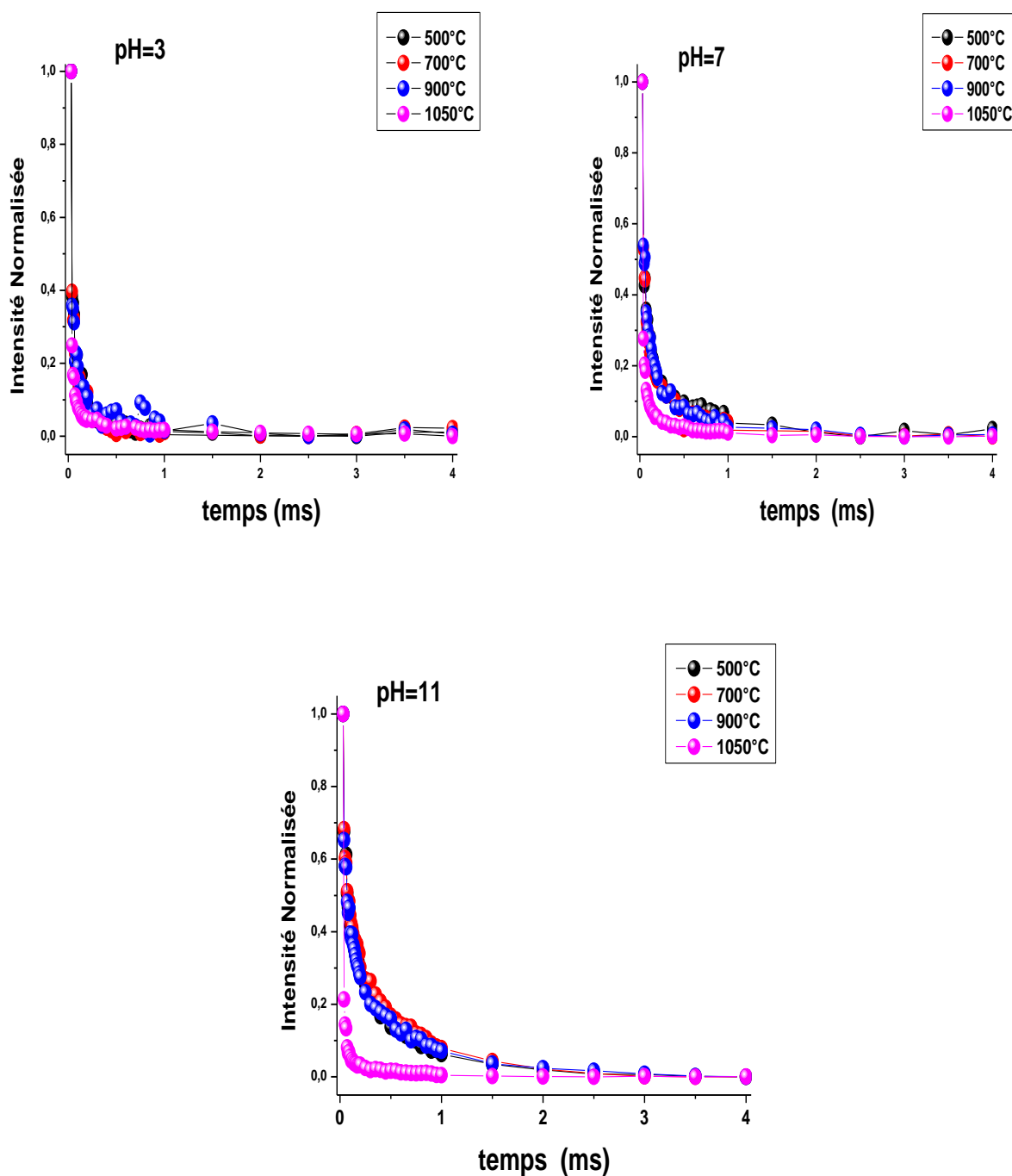


Figure IV-26 : Courbes de déclin bande d'émission de $(VO_4)^{3-}$ dans la poudre $Y(P_{0.5}V_{0.5})O_4$ dopé 1% Tb^{3+} calciné à 500, 700, 900 et 1050°C préparées dans un milieu acide pH=3 , milieu neutre pH=7 et milieu basique pH= 11.

La figure IV-27 représente la variation de la durée de vie de la bande d'émission de $(VO_4)^{3-}$ en fonction de la température de recuit. On remarque que le comportement de la durée de vie de la bande de transfert de charge est similaire à celui de la transition $^5D_4 \rightarrow F_5$ dans la gamme de températures comprises entre 500 et 900°C, on relève une faible évolution de la durée de vie qui est de 0.847 et 0.925 ms respectivement. En revanche la durée de vie de la bande de transfert de charge diminue considérablement à une température de 1050°C, ce qui nous induit à dire qu'un transfert d'énergie entre les groupements $(VO_4)^{3-}$ du réseau et le centre luminescent les ions de Terbium Tb^{3+} est plus efficace à une température de recuit de 1050°C.

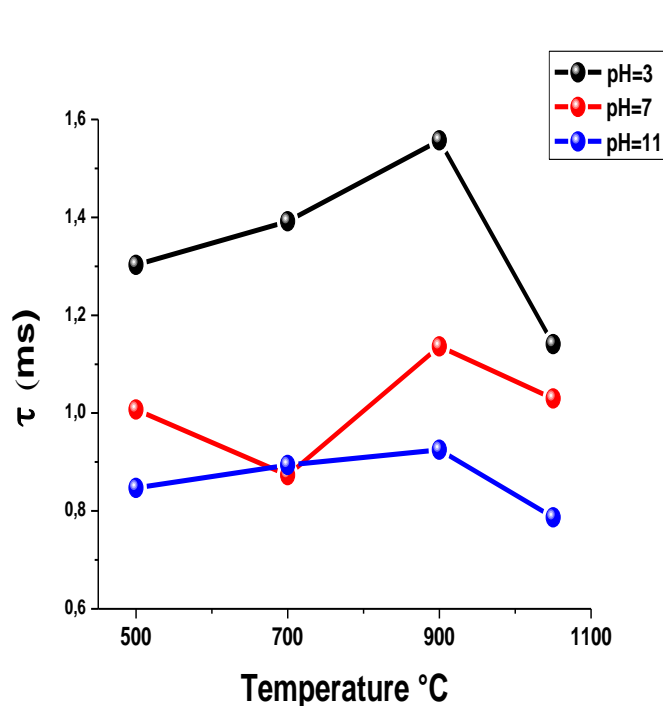


Figure IV-27 : Variation de la durée de vie de bande d'émission de $(VO_4)^{3-}$ en fonction de la température de recuit.

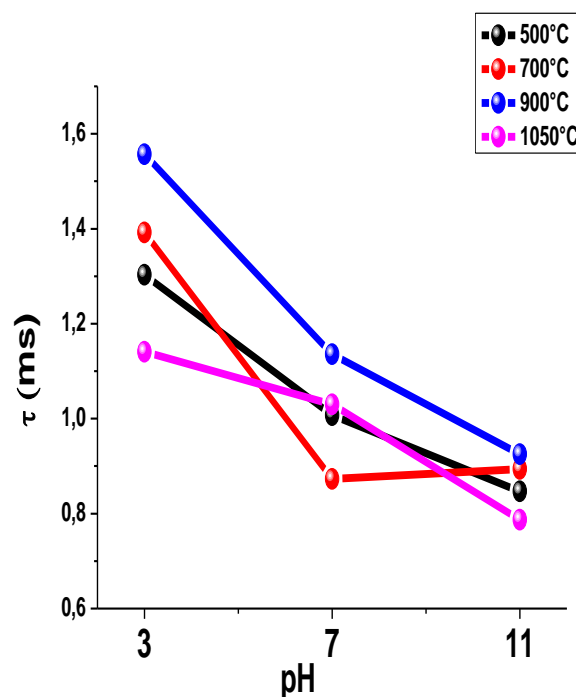


Figure IV-28 : Variation de la durée de vie bande d'émission de $(VO_4)^{3-}$ en fonction de pH.

A la vue de la Figure IV.28, on remarque que les durées de vie de la Bande d'émission de $(VO_4)^{3-}$ pour les différentes températures de recuit ont une évolution décroissante avec l'augmentation de pH. La durée de vies est nettement supérieure dans les milieux acides (pH=3), pour une température de recuit de 1050°C, la durée de vie de la Bande de d'émission de $(VO_4)^{3-}$ est de 1.14 ms et diminue à 0.78 ms dans un milieu basique (pH=11).

Références bibliographiques

- [1] A. Mraouefel , L. Guerbous , A. Boukerika , M. Diaf , A. Mendoud , M. Seraiche ,M. Taibeche , M.S.E. Hamroun , N. Baadji «*Effect of the vanadium concentration on structural and photoluminescence of $Y_{1-x}V_xO_4$: 1 at. % Tb^{3+} nanophosphors*». Optical Materials 65 (2017) 129-136
- [2] B. Kahouadji, L. Guerbous , A. Boukerika , Slobodan D. Doli, Dragana J. Jovanovi_ ,Miroslav D. Drami_canin «*Sol gel synthesis and pH effect on the luminescent and structural properties of $YPO_4: Pr^{3+}$ nanophosphors* »/ Optical Materials 70 (2017) 138-143
- [3] A. Boukerika, L. Guerbous «*Annealing effects on structural and luminescence properties of red Eu^{3+} -doped Y_2O_3 nanophosphors prepared by sol–gel method* »J. Lumin.145 (2014)148–153.
- [4] Hao-Ying Lu and Meng-Han Tsai Hindawi Publishing Corporation Advances in Materials Science and Engineering Volume 2015, Article ID 976106, 6 pages
- [5] Yong Pu, Ke Tang, Da-Chuan Zhu, Tao Han, Cong Zhao, Ling-Ling Peng «*Synthesis and Luminescence Properties of (Y, Gd) (P,V)O₄:Eu³⁺, Bi³⁺+Red Nano-phosphors with Enhanced Photoluminescence by Bi³⁺, Gd³⁺ Doping* » Nano-Micro Lett. 5(2), 117-123 (2013)
- [6] Dimple P. Dutta, R. S. Ningthoujam, and A. K. Tyagi «*Luminescence properties of Sm^{3+} doped YPO_4 : Effect of solvent, heat-treatment, Ca^{2+}/W^{6+} -co-doping and its hyperthermia application* » AIP ADVANCES 2, 042184 (2012)
- [7] S Mustapha, M M Ndamitso, A S Abdulkareem, J O Tijani, D T Shuaib, A K Mohammed and A Sumaila. Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 10 (2019) 045013 (8pp)
- [8] Juan Wang, Mirabbos Hojamberdiev, Yunhua Xu «*CTAB-assisted hydrothermal synthesis of $YVO_4:Eu^{3+}$ powders in a wide pH range Solid State* »Sciences 14 (2012) 191-196
- [9] Woo-Seuk Song, Yong-Seog Kim, Heesun Yang «*Hydrothermal synthesis of self-emitting $Y(V,P)O_4$ nanophosphors for fabrication of transparent blue-emitting display device*»Journal of Luminescence 132 (2012) 1278–1284
- [10] Deok Su Jo, Yuan Yuan Luo, Karuppanan Senthil, Takaki Masaki, Dae Ho Yoon «*Synthesis of high efficient nanosized $Y(V,P)O_4:Eu^{3+}$ red phosphors by a new technique*, Optical Materials 33 (2011) 1190–1194
- [11] S. Georgescu, E. Cotoi, A. M. Voiculescu, and O. Toma, «*Effects of particle size on the luminescence of $YVO_4:Eu$ nanocrystals* » Romanian Reports in Physics, vol. 60, no. 4, pp. 947–955, 2008.
- [12] Y. H. Li, G. F. Zang, and J. Ma, «*Synthesis and luminescence properties of $YVO_4:Eu^{3+}$ nanocrystals by a sol-gel method*» Advanced Materials Research, vol. 634–638, pp. 2268–2271, 2013.
- [13] Chinh Dung Trinh ,Phuong Thi Pham Hau, Thi My Dung Dang, and Chien Mau Dang «*Sonochemical Synthesis and Properties of $YVO_4:Eu^{3+}$ Nanocrystals for Luminescent Security*» Ink Applications. Journal of Chemistry Volume 2019.
- [14] M.S. Al-Assiri, M.M. Mostafa, M.A. Ali, M.M. El-Desoky «*Optical properties of annealed ZnO thin films fabricated by pulsed laser deposition*», Silicon 7 (2015)393-400.
- [15] K. Jackson, «*A defect model for ion-induced crystallization and amorphization*» J. Mater. Res. 3 (1988) 1218-1226.

- [16] Krishna HR, Nagabhushana BM, Nagabhushana H, Suriya Murthy N, Sharma SC, Shivakumara C Chakradhar RPS, Phys Chem C 117 (2013) 1915–24.
- [17] Huaming Yang *, Chenghuan Huang, Aidong Tang, Xiangchao Zhang, Wuguo Yang Materials Research Bulletin 40 (2005) 1690–1695
- [18] https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89nergie_d%27activation
- [19] John Philip, G. Gnanaprakash, G. Panneerselvam, M. P. Antony, T. Jayakumar et al. « *Effect of thermal annealing under vacuum on the crystal structure, size, and magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles* » Journal Of Applied Physics 102, 054305 _2007
- [20] B. Kahouadji, Thèse de Doctorat, « *Synthèse par voie sol-gel et étude des propriétés structurales et optiques des scintillateurs à base des orthophosphates LnPO₄ (Ln = Y, Lu et Gd) dopés aux ions des terres rares trivalents* », Université A.Mira-Bejaia, 2017.
- [21] Motloung Selepe Joel. These doctorat « *investigation of photoluminescent properties of rare-earths doped mixed multicomponent structures of phosphovanadates* » University of the Free State 2017
- [22] Song H, Zhou L, Li L, Hong F, Luo X, Mater Res Bull. 48 (2013) 5013–5018.
- [23]. Fan Y, Hu Z, Yang J, Zhang C, Zhu L, Appl Surf Sci. 266 (2013) 22–26.
- [24]. Jovanovic DJ, Antic Z, Krsmanovic RM, Metric M, Dordevic V, Bartova B, Opt Mater. 35 (2013) 1797–1804
- [25] Laishram Priyobarta S, Ningthoujam Premananda S, Thiyam David S « *Enhancement of Luminescence Intensity in Dy³⁺ Ions Doped YVO₄ Nanomaterials by Ba²⁺ Ion Codoping and YVO₄:2Dy/Fe₃O₄ Nanohybrid for Hyperthermia Application* » J Nanomed Nanotechnol (2017) 8: 445.
- [26] William K (1987) Organic Spectroscopy Macmillan Educational Ltd., Houldmills,
- [27] Kodaira CA, Stefani R, Maia AS, Felinto MCFC Brito HF « *Optical investigation Y₂O₃:Sm³⁺ nanophosphor prepared by combustion and Pechini methods* » J Lumin 2007;127:616–22.
- [28]. Davolos MR, Feliciano S, Pires AM, Marques RFC Jafelicci M Jr « *Solvothermal method to obtain europium-doped yttrium oxide* » J Solid State Chem 2003;171:268–72.
- [29] Choudhury and Choudhury International Nano Letters 2013 2013, 3:55
- [30] M. H. Shahrokh Abadi et al Journal of Ceramic Science and Technology. 06 [01] 41-46 (2015)
- [31] Laishram Priyobarta S, Ningthoujam Premananda S, Thiyam David S « *Enhancement of Luminescence Intensity in Dy³⁺ Ions Doped YVO₄ Nanomaterials by Ba²⁺ Ion Codoping and YVO₄:2Dy/Fe₃O₄ Nanohybrid for Hyperthermia Application* » J Nanomed Nanotechnol, (2017) 8:445
- [32] Shakir Ullah · Yuanquan Feng · Chao Dou · Shijia Sun · Huilin Kong · Fei Zheng · Jie Tang · Degao Zhong · Bing Teng « *Enhancement of photoluminescence properties of Y_{0.95}(P_{0.6}V_{0.4}) O₄:Eu_{0.05} phosphors by doping Al³⁺ ions* » Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2020) 31:3397–3404
- [33] Guohui Pan, Hongwei Song, Qilin Dai, Ruifei Qin, Xue Bai, 1 Biao Dong, Libo Fan, and Fang Wang « *Microstructure and optical properties of Eu³⁺ activated YV_{1-x}P_xO₄ Phosphors* ». journal of applied physics 104, 084910 _2008
- [34] P Kumari, P K Baitha and J Manam « *Structural and photoluminescence properties of red-light emitting YVO₄:Eu³⁺ phosphor synthesized by combustion and solid-state reaction techniques: a comparative study* ». Indian J Phys (December 2015) 9(12):1297–1306
- [35] J.K.Komal, P. Karimi and K. S. Hui. « *Hydrothermal synthesis of yttrium orthovanadate (YVO₄) and its application in photo catalytic degradation of sewage water* ». Iranian Journal of Materials Science & Engineering Vol. 7, Number 3, Summer 2010

- [36] M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang, H. J. Zhang, and Y. C. Han « *Fabrication, Patterning, and Optical Properties of Nanocrystalline $YVO_4:A$ ($A = Eu^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Er^{3+}$)* » Chem. Mater. **2002**, 14, 2224-2231
- [37] L. Lamiri, L. Guerbous, M. Samah, A. Boukerika and S. Ouhenia «*Structural, morphological and steady state photoluminescence spectroscopy studies of red Eu^{3+} -doped Y_2O_3 nanophosphors prepared by the sol-gel method* » the journal of biological and chemical Luminescence **2015**
- [38] Y.H. Wang, Y.Y. Zuo, H. Gao, Mater. Res. Bull. 41 (**2006**) 2147.
- [39] S. Choi, Y.-M. Moon, H.-K. Jung, J. Lumin. 130 (**2010**) 549.
- [40] Pu, Y., Huang, Y., Tsuboi, T., Cheng, H., & Seo, H. J. (**2015**). « *Intrinsic $[VO_4]^{3-}$ emission of cesium vanadate $Cs_5V_3O_{10}$* » RSC Advances, 5(90), 73467–73473. doi:10.1039/c5ra11823a
- [41] Duke John David¹, G. Shakil Muhammad, V.Sivakumar «*Synthesis and luminescence properties of Eu^{3+} - substituted $CsK_2La(VO_4)_2$ a Glaserite-type orthovanadates* » International Journal of Luminescence and applications Vol5 (4) December, **2015**, pages 393-399
- [42] Peng Du, Yongbin Hua, Jae Su Yu. «*Energy transfer from VO_4^{3-} group to Sm^{3+} ions in $Ba_3(VO_4)_2:3xSm^{3+}$ microparticles: A bifunctional platform for simultaneous optical thermometer and safety sign* » Chemical Engineering Journal 352 (**2018**) 352–359
- [43] N.S. Singh, R.S. Ningthoujam, S.D. Singh, B. Viswanadh, N. Manoj, R.K. Vasta, J. Lumin. 130 (**2010**) 2452.
- [44] X. Li, M. Yu, Z.Y. Hou, G.G. Li, P.A. Ma, W.X. Wang, Z.Y. Cheng, J. Lin, J. Solid State Chem. 184 (**2011**) 141.
- [45] M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang, H.J. Zhang, Y.C. Han, Chem. Mater. 14 (**2002**) 2224.
- [46] X.Q. Su, B. Yan, H.H. Huang, J. Alloys Compd. 399 (**2005**) 251.
- [47] L.M. Chen, Y.N. Liu, K.L. Huang, Mater. Res. Bull. 41 (**2006**) 158.
- [48] N. Shanta Singh, R.S. Ningthoujam, M. Niraj Luwang, S. Dorendrajit Singh, R.K.Vatsa, Chem. Phys. Lett. 480 (**2009**) 237.
- [49] Y.H. Wang, Y.Y. Zuo, H. Gao, Mater. Res. Bull. 41 (**2006**) 2147.
- [50] S. Choi, Y.-M. Moon, H.-K. Jung, J. Lumin. 130 (**2010**) 549.
- [51] thèse doctorat de François Le Natur « *Complexes homo- et hétérohexanucléaires de terres rares :Ordre local, assemblage modulaire et propriétés de luminescence associées* »institut national des sciences appliquées de Rennes.
- [52] J. Wu et al « *Influence of pH on nano-phosphor $YPO_4:2\%Sm^{3+}$ and luminescent properties* » Applied Physics A (**2020**) 126:87
- [53]. S.Q. Zheng, J. Wang, Y.L. Yan, H.P. Zhang, Chin. J. Rare Earth. 33(3), 316 (**2015**)

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était d'élaborer des nanophosphores à base de phosphovanadates d'yttrium dopées aux ions de terbium de formulation $YP_{1-x}V_xO_4$: 1at. % Tb^{3+} ($x=0 - 1$ avec un pas de 0.1), aptes à émettre une lumière verte et bleu, potentiellement utilisables dans les dispositifs de visualisation ou d'éclairage. Les matrices étudiées au cours de ce travail a été élaborée sous forme de poudres par un protocole de synthèse basé sur le procédé sol-gel. En effet, en contrôlant certains paramètres d'élaboration tels que : pH de la solution, la température de recuit, agent complexant, les propriétés structurales et spectroscopiques ont été ajustées. En fait, le procédé de synthèse a permis d'améliorer les propriétés structurales telles que : la phase formée, la taille des cristallites. Aussi, un meilleur contrôle de la photoluminescence (spectres d'émission et d'excitation, courbes de déclins).

Par la suite, différentes caractérisations ont été réalisées d'un point de vue structural et physico-chimique par différentes techniques, notamment la diffraction des rayons X, confirmant leurs structures, et la spectroscopie infrarouge ainsi que, pour certaines compositions, par la détermination de la morphologie par microscopie électronique à balayage. Enfin, l'étude de leurs propriétés de luminescence a permis de mettre en évidence leurs potentialités en tant que luminophores sous excitation UV.

Dans la première partie, nous avons mis en évidence les modifications des propriétés structurales, morphologiques et spectroscopiques résultant du l'insertion progressive de groupes vanadate $(VO_4)^{3-}$ dans le réseau YPO_4 . L'analyse structurale par DRX des poudres $YP_{1-x}V_xO_4$ dopées aux ions Tb^{3+} recuites à la température $900^\circ C$ et synthésié à un $pH=7$ montre que cette substitution des groupe $(PO_4)^{3-}$ par $(VO_4)^{3-}$ n'affecte pas la structure cristalline des solutions soldes $Y(P_{1-x}V_x)O_4$ ($x=0-1$) dopés Tb^{3+} , les diffractogrammes révèlent que toutes les poudres se cristallisent dans la structure tétragonale pure, de groupe d'espace I_{41}/amd (D_{4h}^{19}) et aucune phase intermédiaire et/ou parasite n'ont été observées, une préférence d'orientation de croissance dans le plan (200) pour tous les échantillons a été observée.

L'augmentation de concentration en vanadium (x) dans la matrice Phosphovanadates d'yttrium dopées aux ions de terbium de ($YP_{1-x}V_xO_4$: 1% Tb^{3+}) à permis d'obtenir des cristallites de taille varie de 20 nm à 70 nm conduisant à une diminution des microcontraintes

L'analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé que la morphologie des poudres de YPO_4 (0% V) est sphérique régulière et homogène, mais pour les concentrations plus élevées (30 % 50% 70% et 100%) la taille des particules augmente et la forme sphérique disparaît et une forme de tige plus dominante pour les nanopoudres de YVO_4 (100% V).

Les résultats de la spectroscopie vibrationnelle grâce à la FTIR dans le domaine spectral de nombre d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} , montre un ensemble de bandes typique des groupes tétraédriques (orthophosphate et orthovanadate), conformément à la structure I_{41}/amd prévues par la théorie. Les spectres de FTIR ont montré une variation de l'énergie de vibration des phonons pour les liaisons V-O, P-O et O-P-O avec l'augmentation de la concentration de $(\text{VO}_4)^{3-}$ dans $\text{YP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$: 1% Tb^{3+} qui est due à l'augmentation globale des paramètres de maille ainsi que le volume de la cellule. Cette augmentation entraîne une hausse de la distance des liaisons présentes dans YVO_4 , un résultat confirmé par l'analyse DRX.

Une attention particulière a été accordée aux propriétés de luminescence des nanopoudres dopées aux ions de Tb^{3+} élaborées par sol gel. Dans ce travail, les spectres d'émission et d'excitation ainsi que de durée de vie des ions Tb^{3+} dans les matrices solutions solides $\text{YP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ ont été mesurés pour décrire les mécanismes qui pilotent la fluorescence et l'extinction observée. Les spectres photoluminescences des nanopoudres YPO_4 avec 0% vanadium présente une large bande d'excitation intense située à 220 nm associée à la transition $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ dans les ions Tb^{3+} et des pics situés au-dessus de 250 nm originaires des transitions intraconfigurationnelles $4f - 4f$ caractéristique de Tb^{3+} dans les matériaux hôtes. Contrairement au spectre d'excitation de YVO_4 ($x=1$), une extinction totale de la luminescence et le terbium est inactif dans la matrice de Yttrium de Vanadate YVO_4 en raison de la tendance ion Tb trivalent à être oxydé à l'état tétravalent et une transition de transfert de charge d'inter-valence (IVCT) se produit dans cet ion, ce qui contribue à éteindre la luminescence du matériau.

L'ajout progressif de vanadium dans la matrice $\text{YP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ conduit à un décalage des bandes d'excitation vers le rouge (redshift), qui peut être attribué au décalage de la position de la bande IVCT. Pour analyser la position de l'IVCT et de son rôle dans le mécanisme de luminescence des solutions solides $\text{YP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$: 1 at. % Tb^{3+} à température ambiante, nous avons utilisé le modèle empirique de Boutinaud et on a constaté, qu'avec l'augmentation de la

concentrationx, la distance $Tb^{3+}-V^{5+}$ deviennent plus courte, ce qui entraîne une augmentation de chevauchement entre les orbitales 4f de Tb^{3+} et les orbitales d de V^{5+} .

Les spectres d'émission à température ambiante sous excitation UV des solutions solides $Y(P_{1-x}V_x)_2O_7$ dopées 1at. % Tb^{3+} , présente la bande d'émission du groupement anionique $(VO_4)^{3-}$ allant de 400 -530 nm, causée par transfert de charge de l'oxygène 2p aux états vide 3d du vanadium. De plus, ces spectres présentent les pics d'émissions caractéristiques des transitions intra-configurationnelles de Tb^{3+} . La transition la plus intense est la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ qui confère la couleur verte aux poudres. Cette transition verte présente une intensité d'émission élevée pour une concentration de vanadium de 50 %, ce qui nous amène à penser que l'échantillon $Y(P_{0.5}V_{0.5})_2O_7 : 1 \text{ at. } \% Tb^{3+}$ présente un taux de transfert d'énergie du groupe $(VO_4)^{3-}$ à l'ion Tb^{3+} le plus élevé et la durée de vie moyenne τ du niveau excité 5D_4 du Tb^{3+} déterminée à partir des courbes de déclin en suivant la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ est de 1.74 ms.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons montré que quelque soit la valeur du pH de la solution solide de $Y(P_{0.5}V_{0.5})_2O_7 : 1 \text{ at. } \% Tb^{3+}$ et pour différentes température de recuit, les pics de diffraction X indiquent une bonne cristallisation des poudres sans présence de phases parasites. A la température 1050 °C, les échantillons présentent les pics les plus intenses et plus étroites par rapport aux températures de recuits 900°C 700°C et 500°C. L'augmentation de la température de recuit induit un accroissement de la taille des cristallites calculé par la méthode Scherrer et l'approche de Williamson-Hall.

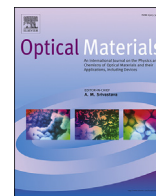
La spectroscopie infrarouge a confirmé la phase tétragonale des poudres ainsi que la présence de composés organiques dans les poudres synthétisées par procédé sol-gel. L'intensité des bandes d'absorption organiques diminuait considérablement en augmentant la température de calcination et les positions des bandes de vibration changent avec le pH de la solution et la température du recuit.

Les spectres d'émission présentent une tendance similaire à l'exception de l'intensité. Les raies d'émission associées aux transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ appartenant aux transitions internes 4f-4f des ions Tb^{3+} apparaissent dans chaque spectre. Ces bandes d'émission s'affinent avec le recuit avec une diminution des largeurs des pics, La durée de vie de la fluorescence $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de l'ion Tb^{3+} à un pH= 11 et dans la plage de température de 500°C à 900°C est presque constante de 1.65 ms et 1.66 ms respectivement, mais après un traitement de 1050°C une augmentation conséquente de la durée de vie de 1.95 ms. Pour les températures moins élevées la durée de vie du niveau 5D_4 diminue considérablement avec l'augmentation de pH

ceci est peut-être dû à une présence élevée de défauts cristallins dans les poudres synthétisés dans un milieu basique. La durée de vie de la bande de transfert de charge est similaire à celui de la transition ${}^5D_4 \rightarrow F_5$ dans la gamme de températures comprises entre 500 et 900°C, on relève une faible évolution de la durée de vie qui est de 0.84 et 0.92 ms respectivement. En revanche la durée de vie de la bande d'émission du groupement anionique $(VO_4)^{3-}$ diminue considérablement à une température de 1050°C. Ceci a été attribué à un transfert d'énergie entre les groupements $(VO_4)^{3-}$ du réseau et le centre luminescent les ions de Terbium Tb^{3+} plus efficace à une température de recuit de 1050°C.

Ce travail de thèse fructueux ouvre la voie à plusieurs perspectives qui vont nous intéresser dans le futur :

- ✓ Il sera très intéressant de s'orienter vers la partie d'élaboration des matrices étudiées sous forme des couches minces en utilisant le procédé sol gel.
- ✓ Synthèse par le procédé sol gel des matrices mixtes telles que $:(Gd,Y)(P,V)O_4$,afin d'augmenter la densité des poudres pour la conception d'un détecteur à scintillation.



Effect of the vanadium concentration on structural and photoluminescence of $Y_{P_{1-x}V_xO_4}$: 1 at. % Tb^{3+} nanophosphors



A. Mraouefel^{a, b}, L. Guerbous^{a, *}, A. Boukerika^a, M. Diaf^b, A. Mendoud^a, M. Seraiche^a, M. Taibeche^a, M.S.E. Hamroun^a, N. Baadji^c

^a Laser Department/ Nuclear Research Centre of Algeria (CRNA), 02, Boulevard Frantz Fanon, B.P. 399, Algiers, 16000, Algeria

^b Laboratory of Laser Physics, Optical Spectroscopy and Optoelectronics (LAPLASO), Badji Mokhtar Annaba University, POB 12, 23000, Annaba, Algeria

^c Département de Physique, Université Med BOUDIAF, BP 166, M'sila, 28000, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 May 2016

Received in revised form

23 September 2016

Accepted 25 September 2016

Available online 30 September 2016

Keywords:

$Y_{P_{1-x}V_xO_4}$: 1 at. % Tb^{3+}

Sol gel

Nanophosphors

Photoluminescence

ABSTRACT

Simple sol-gel method was used to synthesize nanoscale yttrium phosphate-vanadates with general formula $Y_{P_{1-x}V_xO_4}$: 1 at. % Tb^{3+} ($x = 0-1.0$). The nanopowder samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and room temperature steady and time resolved photoluminescence spectroscopy. The structural analysis reveals that the volume, the crystallite size of the nanophosphors increases with increasing vanadium content and their morphologies, changes from spherical, for low vanadium content, to rods for high content. Blue and green PL emissions of Tb^{3+} and $(VO_4)^{3-}$ were observed in $Y_{P_{1-x}V_xO_4}$ and investigated in details. In addition, the role of Inter-Valence Charge transfer IVCT band in the quenching process of Tb^{3+} emission in $Y_{P_{1-x}V_xO_4}$ is highlighted.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Approximately half a century ago, the phosphors based inorganic materials doped with rare earth (RE) ions were without a doubt the most important luminescent materials for different applications in many fields of technology. Indeed, they are still the best phosphors for new generation of inorganic scintillators, the generation of the three primary colors (red, green, and blue) in visualization such as cathode ray tubes, field emission displays, and plasma display panels, as well as in illumination technologies as in compact fluorescent lamps. In luminescent materials field phosphates and vanadates are quite important due to their very high physico-chemical stability, especially against high-temperatures or high-excitation energies (X and γ rays), and their very high luminescence efficiencies. However, the luminescence processes in such matrices can be considerably complex. This is because the non-radiative transitions are quite dependent on the characteristics of the matrix, such as composition, electronic structure, particle size and morphology, although the optical transitions are insensitive to the chemical environment [1]. Indeed, the emission and the

lifetime's parameters depend not only on the nature of the host lattice and the activator but, as well as, on the crystal morphology, size, and surface area. In addition, crystallite defects and homogeneity play significant roles in the luminescence and their decay mechanism.

Commercially, RE doped phosphate and vanadate, as the classic green and red phosphors $LaPO_4$: Ce^{3+} , Tb^{3+} and YVO_4 : Eu^{3+} , have been widely used in cathode ray tubes and fluorescent lamps [1,2]. In addition, vanadate phosphors have also been successfully used to manufacture an efficient high-power polarizing prisms and active laser materials such as YVO_4 : Nd^{3+} [3] as well as scintillators in medical image detectors [4]. Combining the attractive luminescent properties of phosphates and vanadates is possible because RE vanadates are isostructural to the RE phosphates. They have a monoclinic (monazite) or a tetragonal (xenotime/zircon) crystal structures. The partial substitution of $(PO_4)^{3-}$ by the $(VO_4)^{3-}$ anionic groups can lead to a better stability and high-temperature luminescence characteristics [1,5] thus allowing the control the emission spectra. Actually, an important research topic is to improve the quality of phosphovanadate inorganic luminescent materials compounds. This optimization can be achieved by changing the phosphorus/vanadium ratio, and the activator concentration to give a better performance of these inorganic materials in different devices.

* Corresponding author.

E-mail address: guerbous@yahoo.fr (L. Guerbous).

Several works have shown that the unique optical properties of luminescent nanomaterials, compared with the bulk materials, are due to their nanoscale character. For rare earth doped YVO_4 nanoscale materials, with ions such as Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} and Tm^{3+} , $(\text{VO}_4)^{3-}$ groups play a role of a universal sensitizer for these lanthanides activators (Ln^{3+}). Photoluminescence in the visible and NIR can take place after non-radiative relaxation to the metastable excited states of (Ln^{3+}).

On other hand, Ce^{3+} , Pr^{3+} and Tb^{3+} ions are known for its high luminescence efficiency in several hosts, but this luminescence can be quenched by the Inte-Valence Charge transfer (IVCT) phenomena in some other material, according to Blasse et al. [6–8]. The IVCT quenching mechanism intrigues a great scientific interest [9–18] and in fact, these three lanthanides (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+}), have a great tendency to be Ln^{4+} , while V^{5+} ions have a tendency to be reduced (V^{4+}), forming in this way $\text{Ln}^{4+}-\text{V}^{4+}$ charge transfer state. Consequently, the excited electrons are transferred to the $\text{Ln}^{4+}-\text{V}^{4+}$ CT state followed by the non-radiative relaxation to the ground states of Ln^{3+} , resulting in the quenching of Ln^{3+} emissions [19]. For Tb^{3+} ion, no luminescence is observed from $^5\text{D}_4$ level at room temperature and all emissions are quenched [8,20]. Recently, it has been shown that the quenching efficiency is related to the nature of the host crystal [21]. Indeed, two parameters can increase the energy transfer through the host lattice to lanthanides the first is reducing the average distance between vanadium ions and the second is increasing the temperature. Thereby, improving the quality of phosphor-vanadate compounds as luminescent materials remains an essential research topic since the optimization of the matrix components and the phosphorus/vanadium ratio is crucial for the applicability of these solids in various devices.

This aim of this work is the preparation and the characterization of Tb^{3+} -doped of $\text{YP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ phospho-vanadates solid solutions nanophosphors, using extremely pure starting materials. Another goal is to investigate and assess the effect of different concentrations of $(\text{VO}_4)^{3-}$ group in the YPO_4 host lattice on the structural and spectroscopic properties of the obtained nanopowders. After introducing progressively of vanadium ions as $(\text{VO}_4)^{3-}$ group into nano-scale YPO_4 , reducing the average V-V distance and the migration rate, the evolution at room temperature of emission and excitation spectra of Tb^{3+} -doped of $\text{YP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ was investigated. Thereafter, this investigation gives us an idea about the evolution of IVCT $\text{Tb}^{3+}-\text{V}^{5+}$ in YPO_4 - YVO_4 nanoscale solid solutions.

2. Experimental procedure

2.1. Sample preparation

In the present investigation, $\text{YP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$: x at. % Tb^{3+} ($x = 0-1.0$, with a step of 0.1) nanophosphors solid solutions was synthesized using a simple and an effective sol-gel method with assistance of acetic acid (AC) and ethylene glycol (EG) as chelating agent for the metal ions. The precursor materials, terbium oxide (Tb_2O_3 , 99,999%), yttrium oxide (Y_2O_3 , 99,999%), ammonium phosphate ($\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$, 99,99%) and ammonium metavanadate (NH_4VO_3 , 99,99%) are used as sources of Tb^{3+} , Y^{3+} , P^{5+} and VO_3^{3-} , respectively. These precursors were taken according to the stoichiometric formula and dissolved in deionized water in separated beakers, a few drops of concentrated HNO_3 was added and the solutions were heated at 100°C under constant stirring for 12 h, the solutions were mixed and a clear and yellowish solution are obtained, after introducing EG and AC with molar ratio 2:1 the solution was then stirred for about 1 h and the pH value was carefully adjusted to 7 by given concentrated $\text{NH}_3\text{-OH}$ and the solution was heated at 120°C with continuous stirring, hydrolysis and condensation processes were gradually initiated to the form a gel. Finally, the gels were heated, in

horizontal tabular furnace, at slow rate of 5°C min^{-1} , up to the set temperature of 900°C , which is maintained for 4 h in air. Finally, fine powders were obtained with a yellow color graduation and brown, following green-black in respect of the added vanadium content.

2.2. Characterization

The crystalline structure of the $\text{YP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$: 1 at. % Tb^{3+} powders was investigated by the X-ray diffraction (XRD) technique with a Philips X'Pert Pro diffractometer in geometry Bragg-Brentano using CuK_α radiation ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) operated at 40 kV and 30 mA. The morphology of powders has been investigated by using a Philips XL 30 field emission scanning electron microscope FE-SEM. The FTIR spectra were recorded in the range $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ with a Nicolet-IR 380 spectrometer. The room temperature emission-excitation spectra of the time resolved photoluminescence were carried out using Perkin-Elmer (LS-50B) luminescence spectrometer utilizing pulsed Xe lamp excitation as described in Ref. [22].

3. Results and discussion

3.1. Structure characterization and analysis

Fig. 1(a) displays the X-ray patterns of Tb^{3+} -doped yttrium

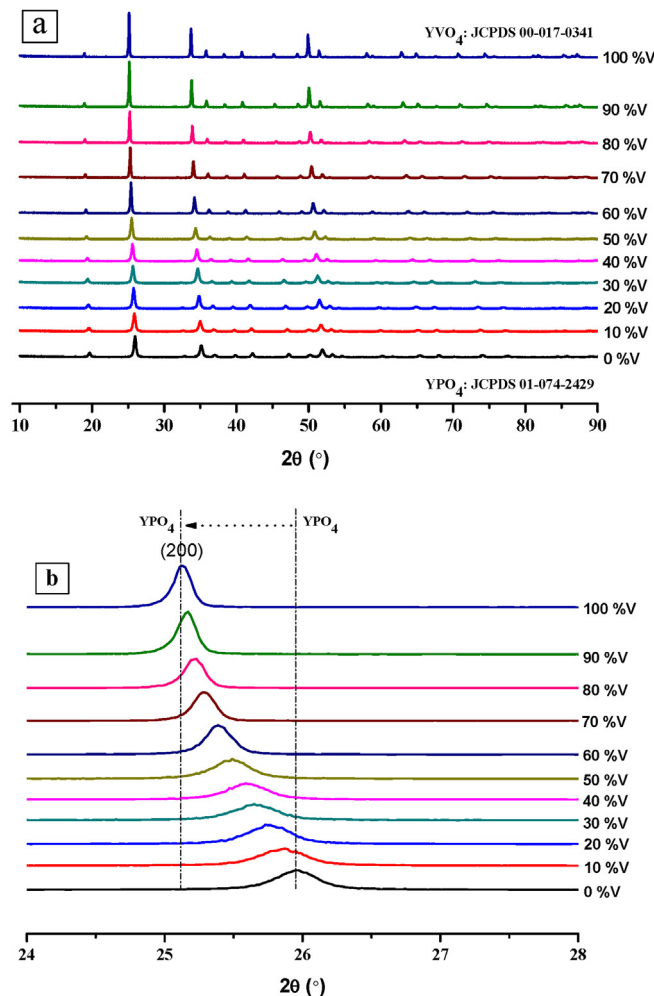


Fig. 1. (a) X-ray diffractograms of the synthesized phosphovanadates with different percentage of vanadium, (b) enlarged region showing (200) peak shift.

phospho-vanadatesnanophosphors $YP_{1-x}V_xO_4$: 1 at. % Tb^{3+} , obtained with different percent of vanadium. Both pure YPO_4 and YVO_4 have the same body-centered zircon/xenotime-type tetragonal structure, with the $I41/amd$ space group. The X-rays patterns are in agreement with their standards (YPO_4 JCPDS 01-074-2429 and YVO_4 JCPDS 00-017-0341), which indicates that all $YP_{1-x}V_xO_4$:1 at. % Tb^{3+} solid solution exhibit the same tetragonal structure. No impurity phases caused by the introduction of Tb^{3+} activator or different vanadium concentration were observed. The intensity of the diffraction peaks indicates a preferential growth orientation in the (200) plane of the tetragonal structure for all samples. The effect of progressive introduction of the vanadium ions on the structure is clearly revealed by the shift of the diffraction peaks to lower 2θ values (Fig. 1(b)). The volume cells increases with increasing the vanadium content and follows the Vegard's law reasonably well, which is a result of larger ionic volume of the $(VO_4)^{3-}$ groups as compared to that of $(PO_4)^{3-}$ group. It is important to note that there are two distinguished regions: a region with low vanadium concentration ($x = 0$ to 0.5) presents high values of cell volume while a second region with a cell volume values corresponds to high vanadium concentration (0.6 – 1.0).

The crystallite sizes D of all synthesized powders were calculated from the FWHM (full width of half maximum) of the (200) diffraction peak using Scherrer's equation [23]:

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (1)$$

Where, $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ is the diffractometer wavelength in nm, $\beta_{sample} = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2}$, β_{exp} is the full width at half maximum (FWHM) of the (200) diffraction peak in XRD patterns in radians, θ is the Bragg diffraction angle. β_{ins} is the correction factor for instrument broadening, and θ is the diffraction angle.

In addition, it is known that FWHM (β in Scherrer formula) can be interpreted in terms of lattice strain and crystalline size. The crystal lattice strain generated by the annealing temperature is determined from the Williamson–Hall relationship [24]:

$$\beta \times \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \eta \sin \theta / \lambda \quad (2)$$

Where, λ and, D have the same meaning that in Scherrer's equation and η is the effective strain. The strain is calculated from the slope of the plot of $\beta \cos \theta / \lambda$ against $\sin \theta / \lambda$ and the effective crystallite size is calculated from the intercept to $\beta \cos \theta / \lambda$ axe [24].

The evolution of crystallite size estimated by Scherrer and Williamson-Hall expressions as a function of vanadium concentration was displays in Fig. 2(a). The variation of cell volume and microstrain as a function of vanadium content was displays in Fig. 2(b). It is shown that roughly, the crystallite size increases from 20 nm for YPO_4 to 70 nm for YVO_4 . Indeed, as it is known that YPO_4 and YVO_4 are refractory ceramics with melting points are approximately $1995 \text{ }^\circ\text{C}$ and $1850 \text{ }^\circ\text{C}$, respectively. Consequently, YVO_4 phase is likely to be more readily sintered to a larger-sized particle than YPO_4 which give $Y(V,P)O_4$ with a higher content of $(PO_4)^{3-}$ group more resistive to the particle growth during annealing process. Same observation has been made by song et al., in non-doped $Y(V,P)O_4$ system [25]. Furthermore, microstrain is higher in YPO_4 than in YVO_4 and assigned to grain size effect.

3.2. Infrared spectroscopy

The FTIR spectra presented in Fig. 3 show a set of bands, typical of tetrahedral groups (orthovanadate/orthophosphate) distorted to D_{2d} site symmetry, in accordance with the $I41/amd$ space group. For

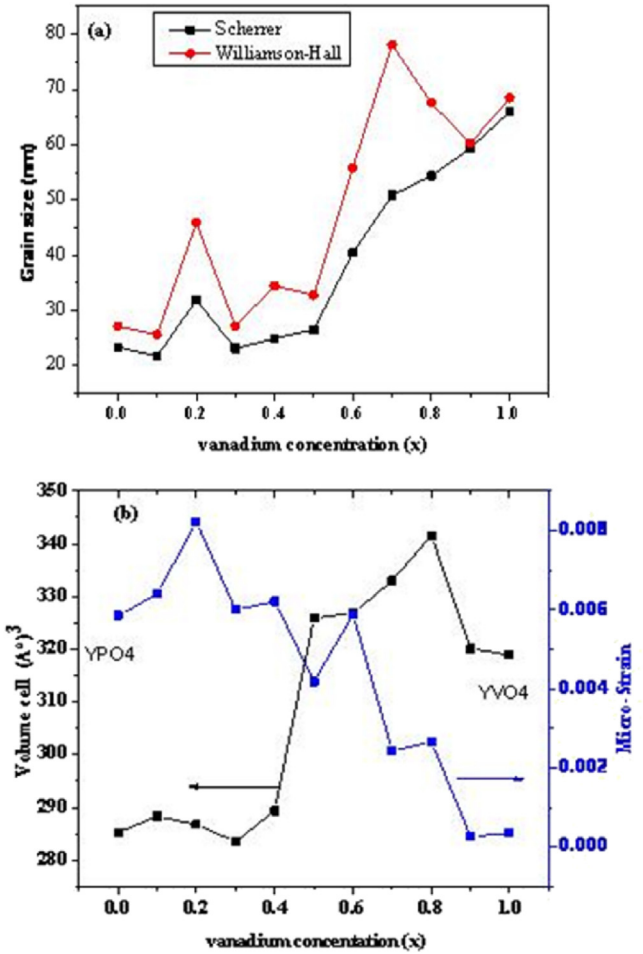


Fig. 2. (a) Variation of crystallite size calculated by Scherrer and Williamson-Hall formula against the vanadium content, (b) Evolution of the volume cell and the microstrain with vanadium content.

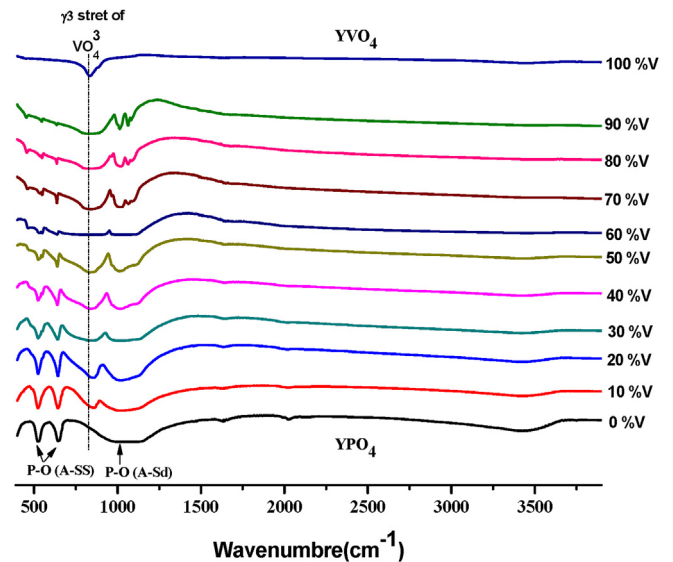


Fig. 3. FTIR spectra for each vanadium concentration.

pure phosphate ($x = 1$), the FTIR spectrum reveals the broad band with two components centered at 1050 cm^{-1} attributed to the P–O

anti-symmetric stretching (ν_3 , $B_2 + E$), whereas the doublet bands located at 646 and 525 cm^{-1} is related to the anti-symmetric deformation (ν_4 , $B_2 + E$) in PO_4^{3-} groups [1]. Increasing the amounts of vanadate groups, an extra band appears at 850 cm^{-1} ν_3 and becomes more intense associated to stretching of $(\text{VO}_4)^{3-}$. At region of reach vanadate, the phosphates bands vanish. In addition to these features, we observed extra bands associated to the presence of water and organic compounds, in the region reach of phosphate.

3.3. Morphology

Fig. 4(a)–(d) and e illustrate FE-SEM images of samples prepared for different vanadium concentrations corresponds to 0%, 30%, 50%, 70% and 100%, respectively. One notes that the progressive increasing of vanadium content leads to an increase of the particles sizes and to a change of their shapes. For 0% vanadium content, the sample presents regular and homogeneous spherical nanoparticles morphology, but for 30% of vanadium content, we observe an increase of particle size and a coarsening in spherical shape to rod-like shapes. For 50% of vanadium content, the particle size increases further and more irregular rods like shapes became dominant leading to disappearing of spherical particle shapes. For the higher vanadium concentration (70%–100%), the spherical shape disappeared completely and exhibits irregular particle

morphology and a non-uniform size distribution. These observations allow us to say that there is a strong dependence of size and shape of particles on the vanadium content in the samples of Tb^{3+} -doped yttrium phospho-vanadates nanophosphors.

3.4. Steady photoluminescence spectroscopy

The room temperature excitation spectra of samples with 0%, 30%, 50% 70% and 100% vanadium concentration monitoring 546 nm emission wavelength, measured in 200–500 nm range are shown in Fig. 5(a). For sample without vanadium content, the spectrum is characterized by broad intense excitation band located at 220 nm and a series associated with the $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ transition in the Tb^{3+} ions. The peaks located above 250 nm are originated from electronic transitions between different $4f^8$ configurations, characteristic of Tb^{3+} in host materials (Fig. 5(a) inset). Increasing the vanadium amounts into the YPO_4 host lattice generates an additional broad and complex overlaps bands, as seen in their excitation spectra (Fig. 5(a)). These bands are red-shifted with increasing of vanadium content. In fact, in Tb^{3+} -doped YPO_4 - YVO_4 nanoscale solid solutions, several charge transfer bands (CT) between ions can be observed such as $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$, $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{V}^{5+}$, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$, in addition to host absorption. These, CT bands can be affected by the crystallite size, making the excitation spectra analysis very complex. In fact, in nanoscale YPO_4 - YVO_4 solid

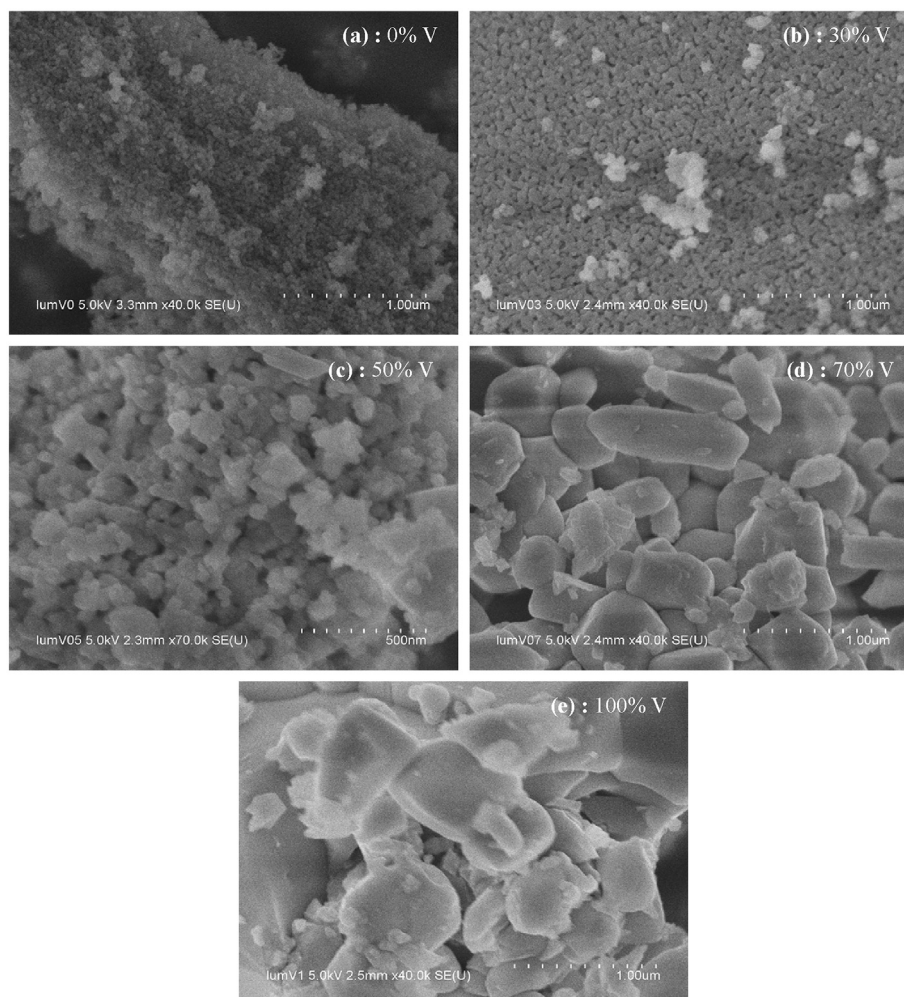


Fig. 4. SEM micrographs synthesized powders correspond to (a) 0%, (b) 30%, (c) 50% (d) 70% and (e) 100% percentage of vanadium content.

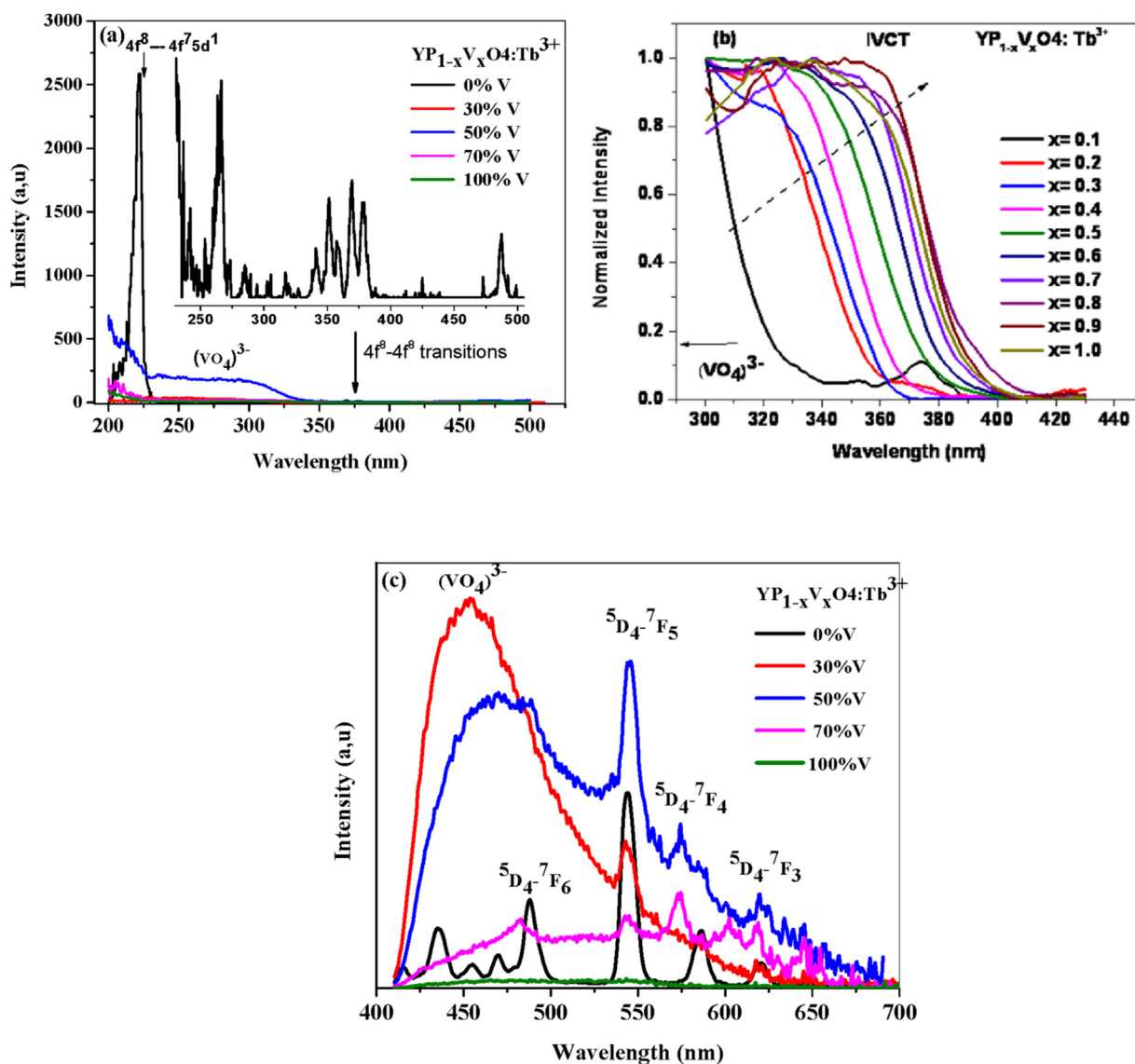


Fig. 5. (a) Excitation spectra of synthesized powders correspond to 0%, 30%, 50%, 70% and 100% vanadium content) (inset the Tb^{3+} 4f-4f excitation transitions), (b) Normalized excitation spectra showing the redshift of charge transfer band (c) Emission spectra.

solutions, the network can be distorted, which breaks the symmetry and leads to lifting of the degeneracy of different energy levels due to the increasing of the crystal field. Furthermore, the reduction in crystallite size can induce a change in average-distance between different ions of the matrix network. These changes can be the reason for the variation of the charge transfer bands positions. In addition, it is known that for YPO_4 bulk, the value of absorption band is 9.2 eV (135 nm) and for YVO_4 is 4.2 eV (295 nm) which is less than half of that of YPO_4 bulk [26]. On the other hand, it was shown that most of existing charge transfer bands are redshifted, in the undoped and rare-earth-doped YPO_4 - YVO_4 (with Eu^{3+} , Dy^{3+} and Sm^{3+}) nanoscale solid solutions [26–28], which suggests that bandgap also decreases with increasing of vanadium concentration.

In Fig. 5(b), we present normalized excitation bands, between 300 and 400 nm. The bands situated in short wavelength side is assigned to $O^{2-} - V^{5+}$ charge transfer in $(VO_4)^{3-}$ anionic group and in longer wavelength side are attributed to the inter-valence charge transfer (IVCT) from a Tb^{3+} ion to vanadium ion [7–21]. It is clearly observed in Fig. 5(b) that the addition of vanadium leads to a redshift of excitation bands. The redshift, in the region of long

wavelengths, can be assigned to the shift in the IVCT band position. The increase of vanadium content leads to reduction of the distance between Tb^{3+} and V^{5+} ions and a significant overlap between the 4f orbitals of Tb^{3+} may occur and the orbitals of V^{5+} , which promotes the intervalence charge transfer (IVCT) between these ions.

To check the determined position of IVCT, we have used the approach of Boutinaud et al. [16]. Indeed, it is found that the IVCT band positions are located nearly at the same energies for Pr^{3+} and Tb^{3+} ions in a given host material and these energies are coherent with the empirical model developed by the same authors in titanates, vanadates, niobates and tantalates [12]. It is established that the positions of Tb^{3+} IVCTs are within $\pm 1500 \text{ cm}^{-1}$ (0.18 eV), comparable to those of Pr^{3+} in similar tungstates environments [16]. The same observation has been made also in Pr^{3+} and Tb^{3+} doped niobates [11] and vanadates [14]. Using the fact that in Pr^{3+} -doped YVO_4 single crystal, the IVCT position is at 3.3 eV [17] and from Boutinaud approach, we have estimated that of Tb^{3+} -doped YVO_4 at 3.4 eV. In our case and for the sample at 100% vanadium content sample, the position value is estimated as 3.44 eV, which is very close to 3.4 eV and we can say that the estimation of Boutinaud

et al. [11] is very accurate.

Fig. 5(c) shows the room temperature emission spectra under UV excitation (230 nm), recorded between 400 and 700 nm of the samples prepared with 0%, 30%, 50% 70% and 100% vanadium concentration. In the samples without vanadium and using high energetic photon excitations, electrons can be moved from the ground electronic state $4f^8$ (7F_6) of Tb^{3+} ions to the excited $4f^75d^1$ state. The main emission peaks observed correspond to the intraconfigurational transitions from 5D_3 level to the 7F_J , with $J = 5, 4, \text{ and } 3$, level and from to 5D_4 energy level to the 7F_J ($J = 6, 5, 4, \text{ and } 3$) energy levels of Tb^{3+} ions. The introduction of vanadium, even at low concentration, leads to appearance of a broad and intense band corresponding to the $(VO_4)^{3-}$ group emission. Furthermore, it is observed that $(VO_4)^{3-}$ groups emission present high emission for 30% of vanadium content, however, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ emission of Tb^{3+} presents high emission for 50%. We thought that for 50% content $YP_{0.5}V_{0.5}O_4$: 1 at. % Tb^{3+} sample presents high energy transfer rate from $(VO_4)^{3-}$ group to Tb^{3+} ion.

3.5. Time resolved photoluminescence spectroscopy

To extract the decay curves and to determine the lifetime of 5D_4 level, a room temperature time resolved emission spectra were measured in phosphorescence mode as shown in Fig. 6 a, b and c for different vanadium concentration correspond to 0%, 50% and 100%, respectively.

Fig. 7(a) and (b) present the decay curves of 0%, 30%, 50% 70% and 100% of vanadium samples under UV excitation. The average lifetime τ_{av} evaluated using following relation [24]:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_0^{+\infty} tI(t)dt}{\int_0^{+\infty} I(t)dt} \quad (3)$$

Where $I(t)$ is the luminescence intensity at the considered time. The evolution of the luminescence decay times of 5D_4 energy level and that of $(VO_4)^{3-}$ in function of vanadium concentrations are displayed in Fig. 7(c). We show that the 3D_4 lifetime decreases with increasing the vanadium concentration, with small increase for 50% concentration. In addition, the $(VO_4)^{3-}$ group emission lifetimes increases before 50% content and decreases after. In both lifetimes, 50% concentration presents an inflection point. In fact, for samples with 50% vanadium concentration has the highest energy transfer rate as shown in Fig. 5(c). This behavior lifetime can be attributed to the manner of which $(VO_4)^{3-}$ groups are locally distributed in YPO4 lattice network.

To analysis of the position of IVCT and its role at room temperature luminescence mechanism $YP_{1-x}V_xO_4$: 1 at. % Tb^{3+} we use empirical model of Boutinaud [11]. Using the position of the IVCT band of Tb^{3+} doped $YP_{1-x}V_xO_4$ solid solution, the following linear relationship is proposed Boutinaud [11]:

$$IVCT(Tb^{3+}) = \left(1.96 - 1.66 \frac{\chi_{opt}(V^{5+})}{d(Tb^{3+} - (V^{5+}))} \right) \cdot 3.72 \text{ eV} \quad (4)$$

$d(Tb^{3+} - (V^{5+}))$ quantity represents the shortest inter-atomic distance (in Å) between Tb^{3+} and V^{5+} and $\chi_{opt}(V^{5+})$ is the optical electronegativity of the closed-shell transition metal ion (V^{5+}). From Eq. (4), we can determine $d(Tb^{3+} - (V^{5+}))$ as:

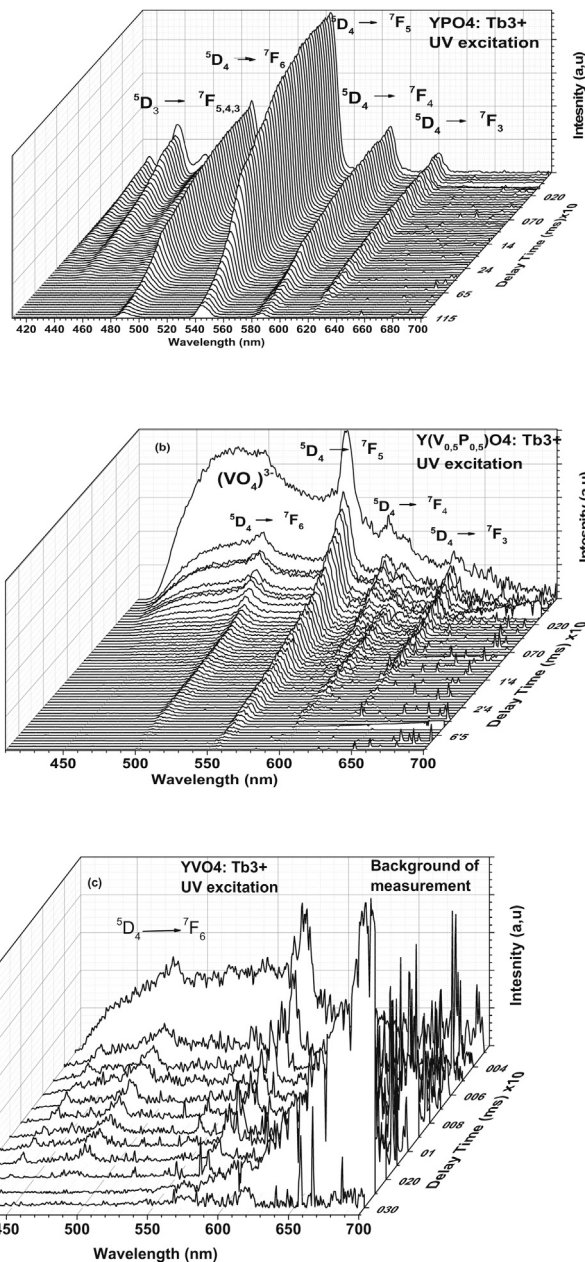


Fig. 6. Time resolved luminescence spectra of the obtained phosphovanadate powders correspond to 0%, 50% and 100% vanadium content.

$$d(Tb^{3+} - (V^{5+}))(x)(A^\circ) = \left(1.66 \frac{\chi_{opt}(V^{5+})}{1.96 - IVCT(Tb^{3+})/3.72 \text{ eV}} \right) \quad (5)$$

We use $\chi_{opt}(V)$ as 1.63 [13] and we estimate the IVCT position from excitation spectra of $YP_{1-x}V_xO_4$: 1% Tb^{3+} (Fig. 5(b)) to extract $d(Tb^{3+} - (V^{5+}))$ and its variation in function of vanadium content x is displayed in Fig. 8. With increasing the concentration x , the distance $Tb^{3+} - V^{5+}$ become more shorter, which leads to an increase of the overlap between the Tb^{3+} -4f orbitals and the d orbitals of V^{5+} . The room temperature emission quenching of 5D_4 energy level of Tb^{3+} can happen via an IVCT state as a function of vanadium content is displays in Fig. 9. The configurational coordinate diagrams of IVCT and principal Tb^{3+} energy levels involved in emission (5D_4 ,

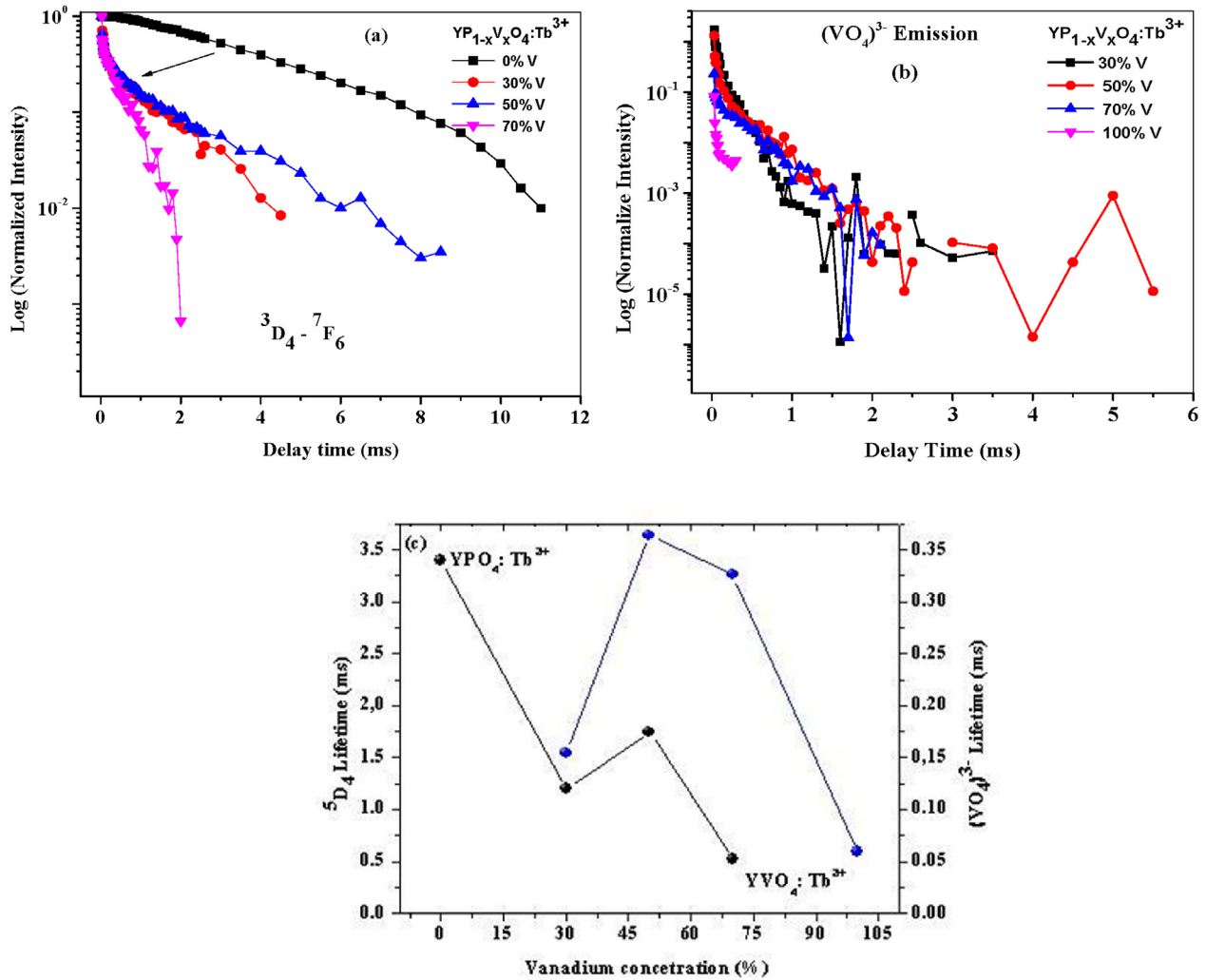


Fig. 7. Luminescence decay curves correspond 0%, 30%, 50% 70% and 100% percentage of vanadium content of (a) 5D_4 level emission, (b) $(VO_4)^{3-}$ group emission, (c) variation of 5D_4 and $(VO_4)^{3-}$ lifetimes with vanadium content.

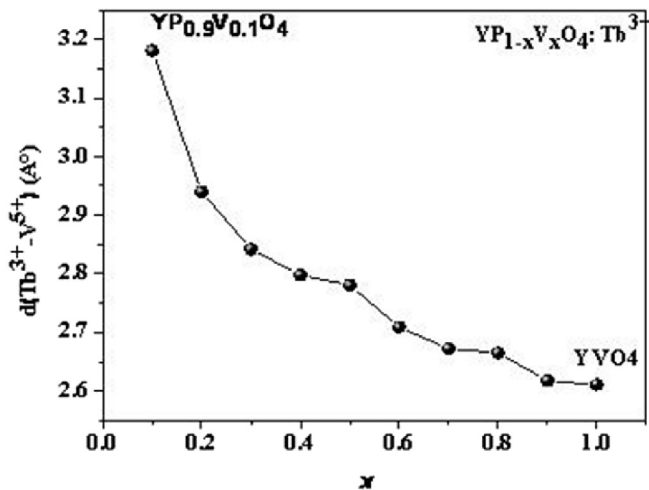


Fig. 8. Variation of $d(Tb^{3+}-V^{5+})$ distance in function of vanadium content x .

7F_6) as well as those of $(VO_4)^{3-}$ group are presented. It is considered that the bandgap of YP_{1-x}V_xO₄ nanomaterial decreases with increasing the vanadium concentration. For low vanadium

concentrations, under UV excitation, the energy transfer process can be described as follows: Firstly, the UV radiation was adsorbed by $(VO_4)^{3-}$ group, and then part of energy was transferred to Tb³⁺ luminescence center. A thermally activated energy migrates through the vanadate sub-lattice, finally relaxed as the characteristic emissions of Ln³⁺. A part of energy may be relaxed directly to the ground state of the $(VO_4)^{3-}$ groups, producing the broadband emission. Therefore, we can observe the emission of Tb³⁺ and $(VO_4)^{3-}$ together in the emission spectra, same phenomena have been observed in YP_{1-x}V_xO₄ doped Dy³⁺ [29] and Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺; Tm³⁺ [30] systems. Increasing the vanadium concentration, leads to decreases in host band gap and Tb³⁺-V⁵⁺ ICVT becomes low lying that would strongly favor the electron transfer which quenches the luminescence of both $(VO_4)^{3-}$ and Tb³⁺.

4. Conclusion

A pure phase Tb³⁺-doped nano-sized yttrium phosphate-vanadates solid solution YP_{1-x}V_xO₄: 1 at. % Tb³⁺ ($x = 0-1.0$) have been successfully prepared by a simple sol gel method. The progressive insertion of vanadate groups $(VO_4)^{3-}$ in YPO₄ lattice, alter the structural, morphology and spectroscopic properties. With increase of vanadium concentration, it is observed that the crystallite

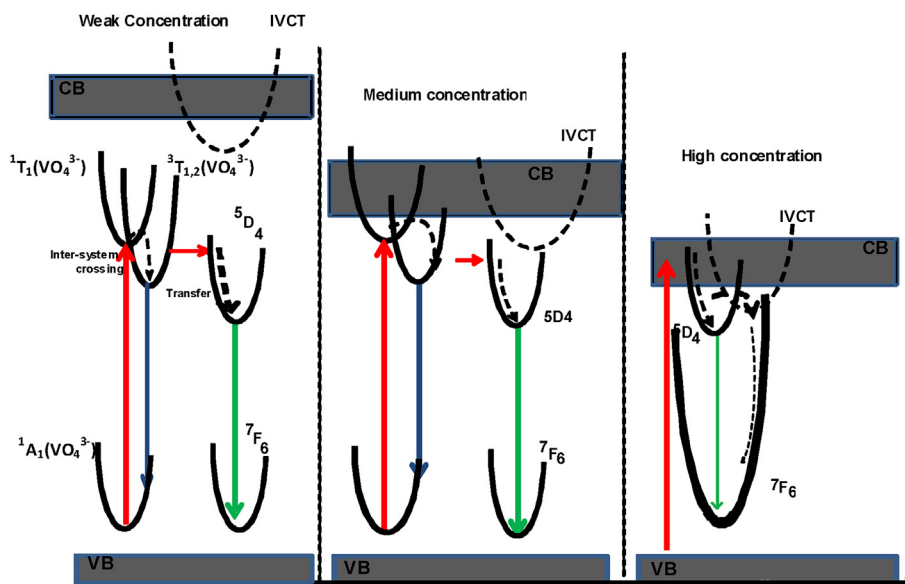


Fig. 9. The configurational coordinate diagrams of Tb^{3+} energy levels, $(\text{VO}_4)^{3-}$ and IVCT band positions, depicting the possible transitions and transfer processes with respect to vanadium concentration.

size ranges from 20 nm to 70 nm, leading to decrease in the microstrain. Progressive change in morphology from nanoparticles spheres shapes to irregular particle morphology with non-uniform size distribution. It is found that $\text{YP}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$: 1 at. % Tb^{3+} presents the highest Tb^{3+} emission, indicating that a high energy transfer efficiency is correspond to 50% vanadium content. As the vanadium content increases, the distance $\text{Tb}^{3+}-\text{V}^{5+}$ becomes shorter and the excitation spectra are redshifted indicate the lowering of IVCT position and bandgap of the nanophosphors. The decreasing of Tb^{3+} and $(\text{VO}_4)^{3-}$ lifetimes indicates the quenching by the vanadium concentration and indicates that in $\text{YVO}_4:\text{Tb}^{3+}$ nanophosphor system $(\text{VO}_4)^{3-}$ and Tb^{3+} ions emissions are mutually quenched.

References

- [1] J.C. Batista, P.C. de Sousa Filho, O.A. Serra, Dalton Trans. 41 (2012) 6310.
- [2] T. Grzyb, R.J. Wiglusz, A. Gruszczka, S. Lis, Dalton Trans. 43 (2014) 17255.
- [3] W.M. Yen, S. Shinoya, H. Yamamoto (Eds.), Phosphor Handbook, second ed., CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [4] G. Panayiotakis, D. Cavouras, I. Kandarakis, C. Nomicos, Appl. Phys. A 62 (1996) 483.
- [5] H.D. Nguyen, S. Mho, I.H. Yeo, J. Lumin. 129 (2009) 1754.
- [6] G. Blasse, N. Sabbatini, Mater. Chem. Phys. 16 (1987) 237–252.
- [7] G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer, Berlin, 1994.
- [8] R.G. DeLosh, T.Y. Tien, E.F. Gibbons, P.J. Zacmanidis, H.L. Stadler, J. Chem. Phys. 53 (1970) 681.
- [9] P. Dorenbos, A.H. Krumpel, E. van der Kolk, P. Boutinaud, M. Bettinelli, E. Cavalli, Opt. Mater. 32 (2010) 1681.
- [10] P. Boutinaud, R. Mahiou, E. Cavalli, M. Bettinelli, Chem. Phys. Lett. 418 (2006) 185.
- [11] P. Boutinaud, E. Cavalli, M. Bettinelli, J. Phys. Condens. Matter 19 (2007) 386230.
- [12] P. Boutinaud, R. Mahiou, E. Cavalli, M. Bettinelli, J. Lumin. 122–123 (2007) 430.
- [13] A.H. Krumpel, E. van der Kolk, P. Dorenbos, P. Boutinaud, E. Cavalli, M. Bettinelli, Mater. Sci. Eng. B 146 (2008) 114.
- [14] A.H. Krumpel, E. van der Kolk, E. Cavalli, P. Boutinaud, M. Bettinelli, P. Dorenbos, J. Phys. Condens. Matter 21 (2009) 115503.
- [15] A.H. Krumpel, P. Boutinaud, E. van der Kolk, P. Dorenbos, J. Lumin. 130 (2010) 1357.
- [16] P. Boutinaud, M. Bettinelli, F. Diaz, Opt. Mater 32 (2010) 1659.
- [17] P. Dorenbos, E.G. Rogers, ECS J. Solid State Sci. Technol. 3 (8) (2014) R150.
- [18] P. Boutinaud, J. Phys. Condens. Matter 26 (2014) 405501.
- [19] P. Huang, D. Chen, Y. Wang, J. Alloy. Compd. 509 (2011) 3375.
- [20] G. Blasse, A. Brill, A. Philips, Res. Rep. 22 (1967) 481–504.
- [21] Philippe Boutinaud, et al., Spectrosc. Lett. 40 (2007) 209–220.
- [22] L. Guerbous, M. Derbal, J.P. Chaminade, J. Lumin. 130 (2010) 2469.
- [23] A. Boukerika, L. Guerbous, J. Lumin. 145 (2014) 148–153.
- [24] G.K. Williamson, W.H. Hall, Acta. Metall. 1 (1953) 22.
- [25] W.-S. Song, Y. -Sg Kim, H. Yang, J. Lumin. 132 (2012) 1278.
- [26] E. Cavalli, F. Angiuli, F. Mezzadri, M. Trevisani, M. Bettinelli, P. Boutinaud, M.G. Brik, J. Phys. Condens. Matter 26 (2014) 385503.
- [27] W.-S. Song, Y.-S. Kim, H. Yang, J. Lumin. 132 (2012) 1278.
- [28] J.C. Batista, P.C. de Sousa Filho, O.A. Serra, Dalton Trans. 41 (2012) 6310.
- [29] F. Angiuli, F. Mezzadri, E. Cavalli, J. Solid. State. Chem. 184 (2011) 1843.
- [30] Z. An, X. Xiao, J. Yu, D. Mao, G. Lu, RSC Adv. 5 (2015) 52533.