

MA-530-157-1

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



**MEMOIRE DE MASTER**

Spécialité : Physique des matériaux et composantes

**Etude de l'effet de quelques paramètres de dépôts des couches minces luminescentes  $YPO_4$  dopés terre rare  $Ln^{3+}$  par la méthode spin coating.**

Par :

**Selmane Sara**



MA-530-157-1

devant le jury composé de :

Mr. A.BENHAFFAF	M.A.A	Président
Mr. B.BOUTAHRAOUI	M.A.A	Examineur
Mr. M.M.HAMROUN	CHERCHEUR Principal	Encadreur

قمنا في هذه المذكرة بدراسة مجمل الخواص البنيوية و الضوئية للطبقات الرقيقة للمعدن منو فوسفات دي تريوم ذو الصيغة الكيميائية  $YPO_4$  المطعمة بأيونات الأوروبيوم  $Eu^{3+}$ , تاغبيوم  $Tb^{3+}$ , و ثليوم  $Tm^{3+}$  التي تم تشكيلها بواسطة تقنية صول-جال, وذلك باستعمال مختلف تقنيات التحليل كانهراج الأشعة السينية DRX, المجهر الالكتروني الضوئي MEB و تقنية الفتوضوية PL. هذه التحاليل تبين تبلور العينة مع عدم تجانس الطبقة الرقيقة, اظهر القياس بواسطة تقنية الفتوضوية وجود نطاقين لعصبة الانبعاث و ذلك في مجال الطول الموجي 586nm - 610 nm بالنسبة.  $YPO_4 : Eu^{3+}$  اما بالنسبة  $YPO_4 : Tb^{3+}$  فنلاحظ وجود اربعة نطاقات الاول 481nm الثاني 538nm, الثالث 580nm, والرابع 612nm.



## Résumé

Le travail présenté dans cette mémoire est consacré à l'étude des propriétés structurales et spectroscopiques des couches minces de matériaux monophosphate d'yttrium de formulation  $YPO_4$  dopé par les ions : 5%  $Eu^{3+}$ , 1%  $Tb^{3+}$ , 1%  $Tm^{3+}$  en utilisant des techniques d'analyses comme la diffraction des rayons X (DRX), microscopiques électronique à balayage (MEB) et spectroscopie de photoluminescence (PL). Les résultats de diffractions des rayons X révèle que nous avons la cristallisation de nos échantillons dans la structure  $YPO_4$ . La mesure de la photoluminescence des couches  $YPO_4$  dopé  $Eu^{3+}$  deux bandes d'émission asymétriques et centrées à environ de 586 nm et 610 nm. Le spectre d'émission de  $YPO_4$  dopé 1%  $Tb^{3+}$  est constitué de quatre bandes d'émission ; la première de maximum à 481 nm, la deuxième à 538 nm, la troisième à 580 nm et la quatrième à 612 nm.

## Abstract

The work presented in this memory concerns the study of structural and spectroscopic properties of yttrium phosphorus with formulation  $YPO_4$ , activated by 5%  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  and 1%  $Tm^{3+}$ , which successfully synthesized by sol-gel method. By using differential scanning as X-ray diffraction, scanning electronic microscopic and photoluminescence spectroscopy The XRD result the crystallization of the material  $TPO_4$  and the photoluminescence spectroscopy of  $YPO_4 : Eu^{3+}$  shows two emission band ranging from 586 to 610 nm, the photoluminescence spectroscopy of  $YPO_4 : Tb^{3+}$  shows four emission band the first is 481nm, second 583nm, fourth 580nm, and fourth 612nm.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

*Au nom de Dieux Le Clément et Le Miséricordieux*

*Louange à ALLAH Le Tout puissant*

*A mes très chers parents*

*A mon chère et mes filles*

*A mon frère et mes sœurs*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Sara Selmane*

## 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 de Saade Dahlab de Blida.*

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

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur mohammed Salah Eddine Hamroun, chercheur au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) pour m'avoir encadré durant cette période. Toutes ses qualités humaines, son efficacité et sa patience m'ont été d'un soutien inestimable.*

*Je remercie vivement Monsieur Derbale .M, Professeur en Université Saade Dahlab de Blida à ses suggestions et ses conseils .*

*Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Guerbous. L Maitre de recherche A au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée et l'autonomie qu'il m'a laissée pour mener à bien ce sujet.*

*Je suis très honoré que Monsieur A.Benhaffaf d'avoir accepté de présider le jury de ma mémoire.*

*Je remercie Monsieur B.Boutahraoui pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

# TABLE DES MATIERES

PAGE

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERAL .....1

## Chapitre 1 : Notions généraux sur les matériaux scintillateurs

1. Introduction .....3

2. Les matériaux scintillateurs.....3

2.1. Les caractéristiques des matériaux scintillateurs.....3

2.2. Le rendement lumineux ou rendement de scintillation.....5

2.3. La densité.....5

2.4. La longueur d'onde d'émission.....5

2.5. Coût, développement..... 6

2.6. Les différents types de scintillateurs.....6

2.7. Propriétés d'un meilleur scintillateur .....6

3. Le matériau  $YPO_4$ .....7

3.1. L'aspect géologique de  $YPO_4$  .....7

3.2. les températures de fusion de certains orthophosphates de terre rares.....9

3.3. Caractéristiques structurales d'  $YPO_4$ .....9

4. Les terres rares .....11

4.1. Introduction.....11

4.2. Configuration électronique des terres rares .....11

## Chapitre 2 : Elaboration des échantillons et techniques de caractérisations

1. Introduction.....15

2. La chimie du procédé sol-gel.....15

2.1. Les différentes étapes de synthèses des couches minces par sol-gel.....15

2.2. Les avantages de procédé sol-gel.....17

2.3. Les précurseurs.....	18
3. Elaboration des couches minces de $\text{YPO}_4$ dopés $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ , $\text{Tm}^{3+}$ .....	18
3.1. Préparation des solutions.....	18
3.2. Dépôt des couches minces par spin coating.....	20
4. Description des matériels utilisés dans la synthèse.....	21
5. Techniques de caractérisations.....	23
5.1. diffractions des rayons X .....	23
5.1.1. Introduction .....	23
5.1.2. Le principe de fonctionnement.....	23
5.1.3. Conditions d'analyse de nos échantillons par DRX .....	24
5.2. Microscopie électronique à balayage(MEB).....	25
5.2.1. Le principe.....	26
6. Photoluminescence Stationnaire.....	27
6.1 Définition et principe.....	27
6.2. Description du spectromètre.....	2
 <b>Chapitre 3 : Résultats et discussions</b>	
1. Introduction .....	30
2. Étude par la technique de Diffraction des rayons X (DRX).....	30
3. Morphologie des échantillons de $\text{YPO}_4$ dopé $\text{TR}^{3+}$ .....	32
4. Photoluminescence stationnaire des échantillons de $\text{YPO}_4$ dopé $\text{TR}^{3+}$ .....	36
Conclusion général.....	40
Recherche Bibliographie .....	41

## **Introduction Générale**

## Introduction générale

Ces dernières décennies, le développement des nanomatériaux luminophores a fait l'objet d'une recherche intense et approfondie. Un intérêt particulier a été porté sur les nanomatériaux inorganiques luminescents qui ont des applications pratiques presque dans tous les appareils impliquant la production de lumière comme les tubes cathodiques, les lampes et les détecteurs de rayons X.

Ce travail a pour objet d'élaborer et caractériser les couches minces d' $\text{YPO}_4$  dopé terre rares :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , obtenues par voie sol-gel et déposées par la technique spin-coating, pour obtenir des nouveaux matériaux dans le domaine de la scintillation, Le choix de ce matériau est basé sur les points suivants:

- C'est une matrice stœchiométrique (une matrice qui accepte une substitution totale de l'ion terre rare à l'ion neutre, on note que  $\text{Y}^{3+}$  est un ion optiquement neutre).
- Elle possède une large bande interdite égale à 8.2 eV.
- Elle est caractérisée par une stabilité thermique à haute température (jusqu'à 1995°C)

Dans cette étude, les couches minces ont été obtenues à une seule vitesse de retrait de 3000 tours/min, et de température de recuits de 500 °C.

Pour faire des études structurales et de luminescence sur nos échantillons on a eu recours à des techniques de caractérisation expérimentales telles que : La diffraction des rayons X, la photoluminescence PL, la Microscopie électronique à Balayage, MEB, cette recherche a été menée au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), département des Lasers.

Ce Mémoire est constitué de trois chapitres :

- Le premier chapitre s'attachera à décrire les caractéristiques physiques des matériaux scintillateurs, l'aspect géologique d' $\text{YPO}_4$ , et un aperçu sur les terres rares.
- Le deuxième chapitre est dédié à la description de la méthode d'élaboration des couches minces de matériaux  $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ , et les techniques de caractérisations utilisées.



- Le troisième chapitre est consacré à l'ensemble des résultats obtenus sur les échantillons de  $\text{YPO}_4$  dopé 5%  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4$  dopé 1%  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4$  dopé 1%  $\text{Tm}^{3+}$ ,

En conclusion de ce travail nous ferons un bilan de nos résultats les plus marquants sur l'étude des couches minces de matériau  $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ , et nous dégagerons les perspectives à développer dans un futur proche.

**CHAPITRE 1**

**Notions Générales sur les matériaux  
scintillateurs**

## 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons de façon générale les matériaux luminescents ou scintillateurs, on donne une brève définition, les différents types et Propriétés d'un meilleur scintillateur . puis on a présentée le matériau  $\text{YPO}_4$ , l'aspect géologique, leur structure et finalement, une aperçu sur les terre rares .

## 2. Les matériaux scintillateurs

### 2.1. Les caractéristiques des matériaux scintillateurs

Les scintillateurs forment une classe particulière de luminophores capables de travailler sous des excitations très énergétiques (rayons X,  $\gamma$ ,...). Le rayonnement émis (UV Visible) sera facilement détectable par un photodétecteur (photomultiplicateur, photodiode ou caméra CCD). Depuis la découverte des Rayons-X par Röntgen, l'utilisation de matériaux scintillateurs est en constant développement. Ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications telles que l'imagerie médicale (imagerie X, tomographie à émission de positons,...), la physique des hautes énergies, les dispositifs de sécurité dans les aéroports et le contrôle industriel non destructif<sup>[1]</sup>.

L'utilisation de ce type de matériaux remonte à la découverte des rayons X par Röntgen (1895). A cette époque le scintillateur utilisé était le ZnS sous forme de poudre polycristalline. Depuis, les systèmes utilisant des radiations ionisantes se sont développés et les performances requises des matériaux scintillateurs ont évolué avec les nouveaux domaines d'application. De plus, l'amélioration des performances des photodétecteurs, des systèmes informatiques pour l'analyse d'image, ainsi que la volonté de repousser les limites de tous les systèmes de détection, font que cette recherche très ancienne demeure extrêmement active, il suffit pour s'en convaincre de se reporter aux différents compte-rendus de conférences portant sur ce sujet depuis dix ans<sup>[2-6]</sup>.

Différentes applications de luminophores dopés par des ions de terres rares sont présentées dans le Tableau 1 en fonction du type d'excitation.

Excitation	Luminophore	Application
Rayons $\gamma$	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , $\text{CdWO}_4$ , $\text{CsI}:\text{Na}$ , $\text{CsI}:\text{Tl}$ , $\text{NaI}:\text{Tl}$ , $\text{YAP}:\text{Ce}$	Détection des rayons $\gamma$
Rayons X	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ (vert) $\text{LaOBr}:\text{Tm}^{3+}$ et $\text{YTaO}_4:\text{Nb}^{5+}$ ou $\text{Tm}^{3+}$ (bleus)  $\text{CsI}:\text{Tl}$ $\text{CdWO}_4$	Écrans intensificateurs de rayons X (radiographie médicale)  Inspection des bagages (sécurité des aéroports)
Champ électrique	$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ $\text{ZnS}:\text{Tb}^{3+}$	Panneaux électroluminescents
Tube cathodique	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (bleu) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (rouge) $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (vert)	Télévision couleur
Visible	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG : $\text{Ce}^{3+}$ )	Diodes à spectres modifiés par des luminophores (feux de signalisation, panneaux d'affichage, éclairage de vitrine...)
UV	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ , $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ (bleus) (Ce, Tb) $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ , (Ce, Tb) $\text{LaPO}_4$ , (Gd, Ce, Tb) $\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (verts) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (rouge)	Tubes et lampes fluorescents trichromatiques

**Tableau 1 :** Applications de différents luminophores dopés par des ions de terres<sup>[1]</sup>.

## 2.2. Le rendement lumineux ou rendement de scintillation

Il correspond à la quantité de photons de scintillation émis pour une excitation d'un photon d'énergie donnée. Dans la suite nous utilisons soit le terme "rendement lumineux" soit le terme "rendement de scintillation" indifféremment pour désigner ce rendement dont l'unité communément utilisée est le "nombre de photons/MeV". En règle générale, toutes les applications recherchent le rendement lumineux le plus élevé possible. Cependant, si pour certaines d'entre elles, le rendement est le critère le plus important, pour d'autres il relève plutôt du "confort" d'utilisation. Il est à noter que la mesure de ce rendement est extrêmement délicate et sujette à des cautions dans le cas des échantillons du laboratoire. Sa mesure dépend fortement de conditions de détection du faisceau émis (on ne mesure que les photons qui sortent du matériau suite à une excitation par un photon  $\gamma$  d'une énergie donnée). Cette détection de lumière dépend de la qualité du matériau (effet d'autoabsorption de la lumière), des états de surfaces (pertes à la réflexion), de la forme et des dimensions du scintillateur. Pour deux échantillons présentant un rendement interne équivalent, on peut obtenir une grande variation de la mesure du rendement de scintillation. Ce paramètre influence la qualité la mesure de l'énergie du photon  $\gamma$  à détecter (résolution énergétique). Ce rendement interne doit le plus possible être linéaire, homogène dans le matériau, n'évoluant ni avec le temps ni avec la température <sup>[7]</sup>.

## 2.3. La densité

Ce paramètre conditionne la probabilité d'interaction des photons de haute énergie par unité de longueur du matériau. On parlera ainsi de longueur d'atténuation d'un matériau à une énergie donnée. Néanmoins, à densité égale, un matériau à  $Z_{eff}$  élevé favorisera l'effet photoélectrique par rapport à l'effet Compton <sup>[7]</sup>.

## 2.4. La longueur d'onde d'émission

Elle doit correspondre au maximum de sensibilité du photodétecteur désiré. Le choix est souvent économique ou technique. Par exemple les caméras CCD sensibles dans l'UV sont beaucoup plus onéreuses que celles sensibles dans le visible <sup>[7]</sup>.

## 2.5. Coût, développement

Un échantillon du laboratoire de quelques millimètres peut posséder les meilleures qualités de scintillation possibles, il est sans intérêt (du point de vue de l'application) s'il est impossible de le produire de taille raisonnable et de façon reproductible. C'est pourquoi, la perspective d'un développement industriel doit être intégrée dans les objectifs de la recherche. Si l'appareillage utilisé nécessite une grande quantité de matériaux scintillateurs, le coût de la matière première ainsi que le coût d'élaboration du scintillateur peuvent être des paramètres déterminants [8].

## 2.6. Les différents types de scintillateurs

Les matériaux scintillateurs peuvent être :

### a. *Organiques* :

Ils sont alors constitués par des polymères sous forme massive, ce qui représente un grand avantage du point de vue de coût de fabrication, mais leur faible densité n'en fait pas de bons candidats pour la détection de particules haute énergie (rayons X,  $\gamma$ ) [9].

### b. *Inorganiques* :

- Polycristallins (poudres, massifs et films) : Ils sont largement utilisés dans les écrans de télévision (luminophores). Ces scintillateurs ont rendu possible l'obtention des photographies du corps humain depuis la découverte des rayons X en 1895.
- Monocristallins (matériaux massifs) : Ils sont utilisés dans l'imagerie médicale nucléaire et la physique des hautes énergies.

## 2.7. Propriétés d'un meilleur scintillateur

Quand un rayonnement ionisant interagit avec la matière il y a excitation ou ionisation d'un grand nombre des atomes et molécules et quand ces derniers retournent à leur état fondamental il y a création possible d'un centre de luminescence (point d'émission de lumière lors d'une recombinaison  $e^- - h^+$ ) alors émission possible de photons dans le domaine du visible ou proche de celui-ci (UV) on dit qu'il y a radioluminescence, luminescence ou scintillation. Le nombre de photons émis  $N_{h\nu} \propto E_{abs}$  dans le matériau [7].

Un des détecteurs les plus répandus pour la détection des particules est basé sur ce principe : détecteur à scintillation ou photoscintillateur. La lumière émise est convertie en impulsion électrique par un photomultiplicateur (PM) ou une photodiode

### 3 . Le matériau YPO<sub>4</sub>

#### 3.1. L'aspect géologique d'YPO<sub>4</sub>

Dans la nature, il y a plus de 300 phosphates minéraux, sont classés en groupes en fonction de l'élément cationique les constituant. Si les éléments cationiques les sont de terres rares, donc on appelés les phosphates des terres rares qui les plus connus sont la monazite et le xénotime.

Le minéral monazite est un orthophosphate de terres cériques contenant des terres yttriques en faible proportion et des quantités variables de thorium : (Ce, La, Nd, Y, Th) PO<sub>4</sub>. Son nom vient du grec « monazeis » qui signifie « être seul » par allusion aux cristaux isolés de monazite dans les roches pegmatites. Les cristaux sont généralement translucides, d'aspect brillant résineux avec des couleurs allant du jaune clair au brun <sup>[10]</sup> (figure 1.a).

Le xénotime est un phosphate naturel de terres yttriques de formule générale (Y, Ln) PO<sub>4</sub> Son nom vient du grec « xenos » qui veut dire « étranger ou hôte » et « time » qui signifie « hommage », ses cristaux peuvent être transparents à opaques avec un éclat vitreux à résineux <sup>[11]</sup> (figure 1.b).

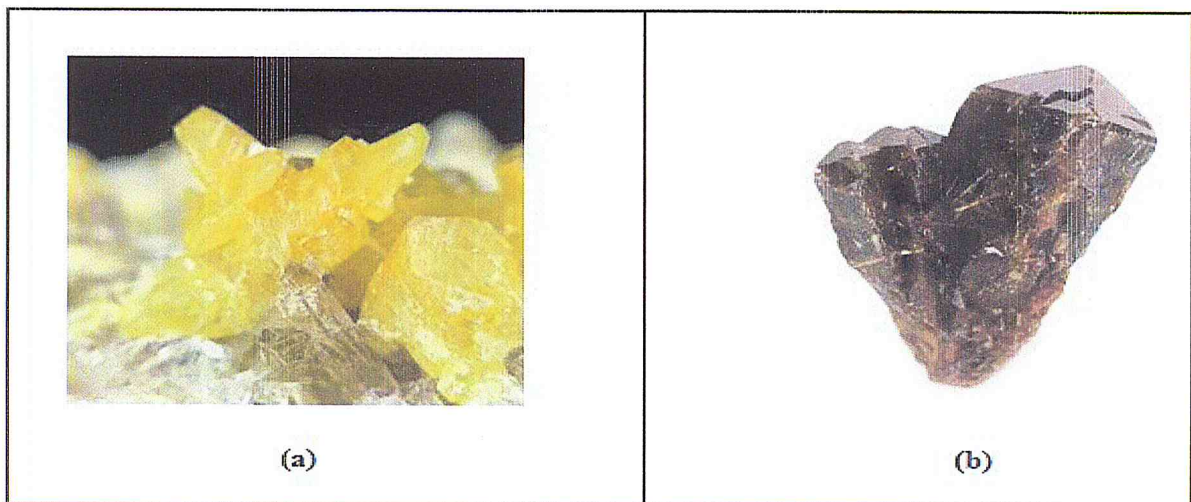


Figure 1.a. minéral monazite (CePO<sub>4</sub>)

Figure 1.b. minéral xénotime(YPO<sub>4</sub>)

Des tendances à la différenciation entre terres cériques du Lanthane (La) au Gadolinium (Gd) et terres yttriques du Terbium (Tb) au Lutetium (Lu) se manifestent dans cette localisation : les premières, plus basiques, se concentrent dans les roches moins acides sous forme de monazite. Par ailleurs, la distribution des terres rares dans la monazite varie en fonction de l'environnement géologique (localité, origine,...) <sup>[12]</sup>. La figure 2 montre cette différenciation avec la prédominance des terres cériques qui constituent majoritairement la monazite et celle des terres yttriques pour le xénotime <sup>[13]</sup>. La dénomination entre terres cériques et terres yttriques s'effectue au niveau de la masse atomique et va diviser en deux séries la famille des lanthanides. Du lanthane au gadolinium, on parlera d'orthophosphates de terres cériques ou de terres légères et du terbium au lutécium correspondront les orthophosphates de terres lourdes auxquels l'orthophosphate d'yttrium est assimilé, ils sont habituellement dénommés orthophosphates de terres yttriques.

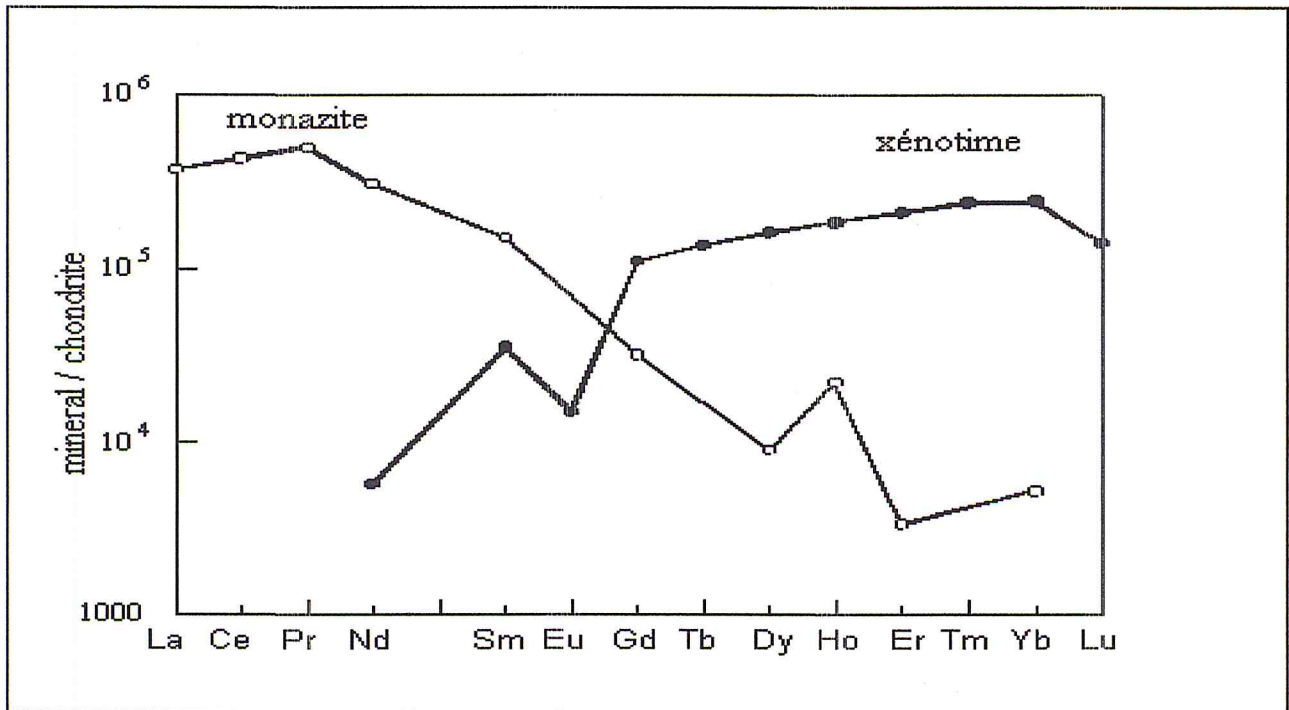


Figure 2. Abondance des lanthanides dans la monazite et le xénotime, ramenée à l'abondance dans l'univers <sup>[13]</sup>



### 3.2. Les températures de fusion de certains orthophosphates de terre rares

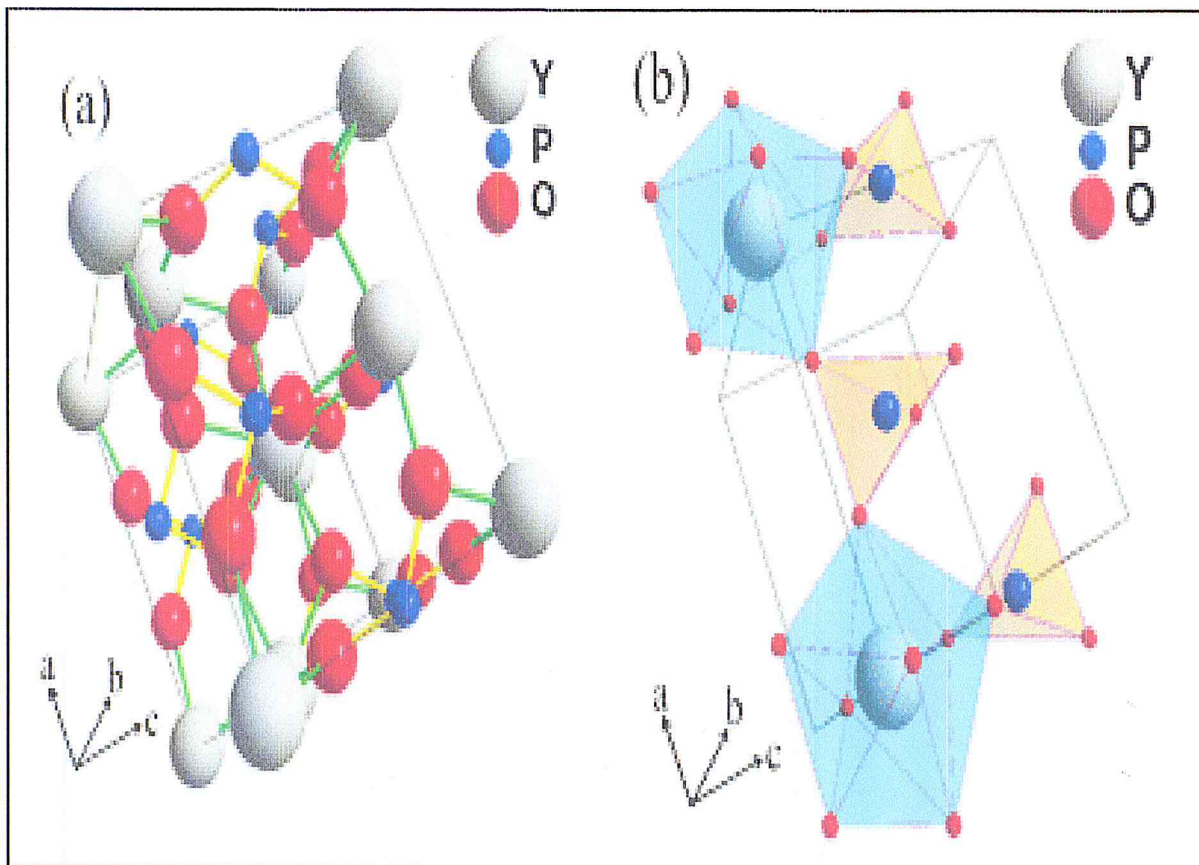
Les températures de fusion de certains orthophosphate a mesuré (voir le tableau 2). Les monazites synthétiques ont des points de fusion de l'ordre de 2000°C, et font partie des phosphates les plus réfractaires<sup>[14]</sup>. On remarquera que  $\text{LaPO}_4$  et  $\text{CePO}_4$  ont des températures de fusion comparables à celle de l'alumine (2050°C), et  $\text{YPO}_4$  environ de (1990°C).

Composé	$\text{LaPO}_4$	$\text{CePO}_4$	$\text{PrPO}_4$	$\text{NdPO}_4$	$\text{SmPO}_4$	$\text{YPO}_4$	$\text{ErPO}_4$
Température de fusion (°C +/- 20°C)	2072	2045	1938	1976	1916	1995	1896

*Tableau 2. Températures de fusion de certains orthophosphates de terres rares<sup>[14]</sup>.*

### 3.3. Caractéristiques structurales de $\text{YPO}_4$

Le monophosphate d'yttrium  $\text{YPO}_4$  cristallise dans le système tétragonal type zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) avec le groupe d'espace  $I41/amd$  (figure 2.1.a)<sup>[15]</sup>. Il contient 4 motifs par maille. L'yttrium est coordonné à 8 atomes d'oxygène avec deux distances différentes ( $4(\text{Y-O1} = 2.3025 \text{ \AA})$  et  $4(\text{Y-O2} = 2.3667 \text{ \AA})$ , le polyèdre résultant,  $\text{YO}_8$ , peut être décrit comme deux tétraèdres orthogonaux interpénétrés formant un dodécaèdre déformé. Le groupement phosphate forme aussi un tétraèdre, le Phosphore est entouré par 4 oxygènes avec la même distance ( $\text{P-O} = 1.5504 \text{ \AA}$ )<sup>[9]</sup>. Entre les polyèdres  $\text{YO}_8$  et les tétraèdres  $\text{PO}_4$ , deux oxygènes sont partagés (figure 3.1.b).



**Figure 3. 1 :** (a) : Structure cristalline de  $YPO_4$  (tétragonal), (b) : Les représentations polyédriques de  $PO_4$  (tétraèdre) et  $YO_8$  (dodécaèdre), lien le long de l'axe a<sup>[9]</sup>.

(Représentation en 3D).

#### 4. Les terres rares

##### 4.1. Introduction

Les terres rares, regroupent les 15 éléments métalliques présentant un numéro atomique compris entre  $Z = 57$  et  $Z = 71$  (tableau 3), situés tous dans une même ligne du tableau périodique, auquel on ajoute les éléments voisins, l'yttrium (Y), lanthane (La) et le scandium (Sc). Notons que cette dénomination est impropre en raison de la relative abondance de ces éléments qui représentent 0,016 % de la croûte terrestre (10 fois plus que le plomb et mille fois plus que l'argent).

Les terres rares peuvent remplir trois rôles dans les phénomènes de luminescence qui vont nous intéresser :

- Absorbeur : cet ion absorbe les photons incidents dans le matériau luminescent
- Émetteur : cet ion émet les photons finaux du phénomène de luminescence
- Sensibilisateur : cet ion optionnel a pour rôle d'améliorer la capture des photons incidents et de transmettre l'énergie à l'absorbeur

H																	He
Li	Be	<b>Terres rares</b>										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu *	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr **	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

Z = 71

Z = 57    \* Lanthanides

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

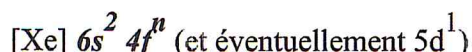
\*\* Actinides

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Tableau 3. Famille des lanthanides du tableau du Mendeleïev

## 4.2. Configuration électronique des terres rares

Les atomes des terres rares sont caractérisés par la structure électronique du Xénon à laquelle s'ajoutent deux électrons 5s, six électrons 5p, n électrons 4f et éventuellement un électron 5d pour les atomes de Cérium, Gadolinium et Lutétium. Leur configuration électronique s'écrit alors :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^n$  (et éventuellement  $5d^1$ ), elle peut aussi s'écrire sur la base de la configuration électronique du Xénon comme suit :



Ces atomes de terres rares ne se différencient donc pas par la structure électronique de leurs couches externes (5s et 5p) mais par le remplissage progressif de la couche  $4f^n$  où n prend toutes les valeurs de 1 à 14. C'est d'ailleurs cette propriété qui justifie le fait que les lanthanides soient regroupés dans le tableau périodique en une seule case. Le degré d'oxydation le plus fréquemment observé pour ces atomes est le degré  $3^+$  qui correspond en notation condensée à la configuration électronique  $[\text{Xe}] 4f^N$ , N variant de 1 à 14. Notons toutefois qu'il existe certains ions de terre rare à l'état divalent ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{2+}$  et  $\text{Tm}^{2+}$ ) ou à l'état tétravalent ( $\text{Ce}^{4+}$ ). Bien que ces ions présentent des propriétés optiques intéressantes, notamment par la présence de larges bandes d'émission dans le cas des ions divalents, le tableau suivant montre la configuration électroniques .

Elément	Configuration électronique	
	atome	ion (+III)
Scandium (Sc)	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]
Yttrium (Y)	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr]
Lanthane (La)	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]
Cérium (Ce)	[Xe] 4f <sup>2</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>
Praséodyme (Pr)	[Xe] 4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>
Néodyme (Nd)	[Xe] 4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>
Prométhium (Pm)	[Xe] 4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>
Samarium (Sm)	[Xe] 4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>
Europium (Eu)	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>
Gadolinium (Gd)	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>
Terbium (Tb)	[Xe] 4f <sup>9</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>
Dysprosium (Dy)	[Xe] 4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>
Holmium (Ho)	[Xe] 4f <sup>11</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>
Erbium (Er)	[Xe] 4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>
Thulium (Tm)	[Xe] 4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>
Ytterbium (Yb)	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>
Lutétium (Lu)	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>

[Ar] = 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup>

[Kr] = 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>6</sup>

[Xe] = 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>6</sup> 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup>

*Tableau 4. Structure électronique des terres rares et des ions +III correspondants <sup>[10]</sup>.*

## **CHAPITRE 2**

### **Elaboration des échantillons et techniques de caractérisations**

## 1. Introduction

Dans ce chapitre on décrit dans un premier temps, les étapes de synthèse des couches minces de  $\text{YPO}_4$  dopées  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$ . Puis, nous présenterons une description du procédé sol-gel utilisé pour la préparation de nos poudres luminophores ainsi que les protocoles de synthèse détaillés adoptés à l'obtention des matrices  $\text{YPO}_4$  dopées par les ions de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  et la méthode de dépôt par spin-coating pour obtenir les couches minces.

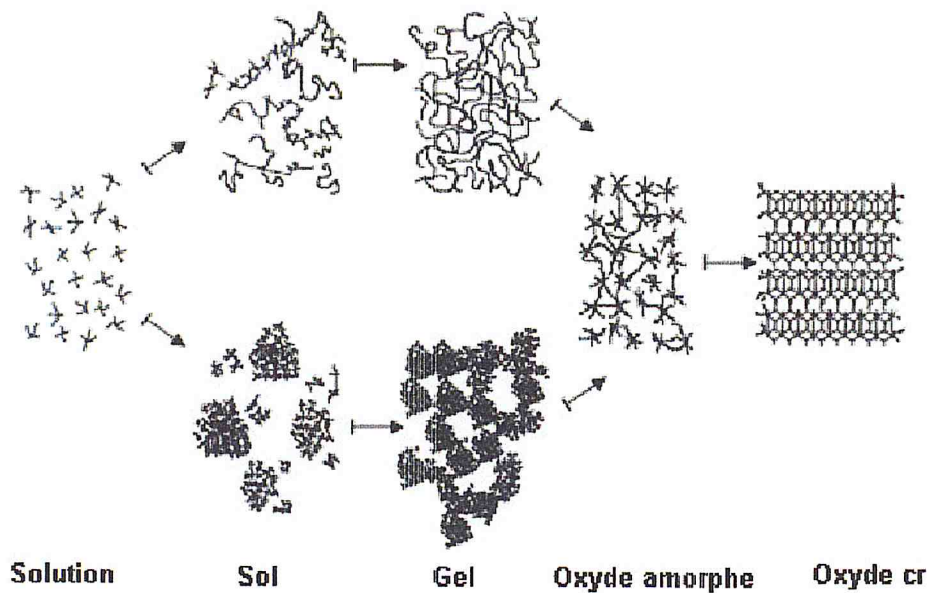
La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la description des différentes techniques expérimentales de caractérisation utilisées dans le cadre de cette étude.

## 2. La chimie du procédé sol-gel

La méthode sol-gel est une méthode très utilisée dans l'industrie, elle attire de plus en plus l'attention des chercheurs travaillant sur la préparation des verres, des céramiques et des conducteurs transparents électroniques, ainsi que sur les conducteurs ionique<sup>[1]</sup>. Ce procédé qui s'est développé d'une façon importante au cours des dix dernières années, principalement pour l'obtention de films de haute qualité optique, consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment à partir des "sols", des "gels", d'où le nom du procédé. Un traitement thermique est ensuite nécessaire à la densification et à l'obtention du matériau inorganique sous différentes formes : monolithes, poudres ou films selon l'application envisagée<sup>[2]</sup>.

### 2.1. Les différentes étapes de synthèses des couches minces par sol-gel

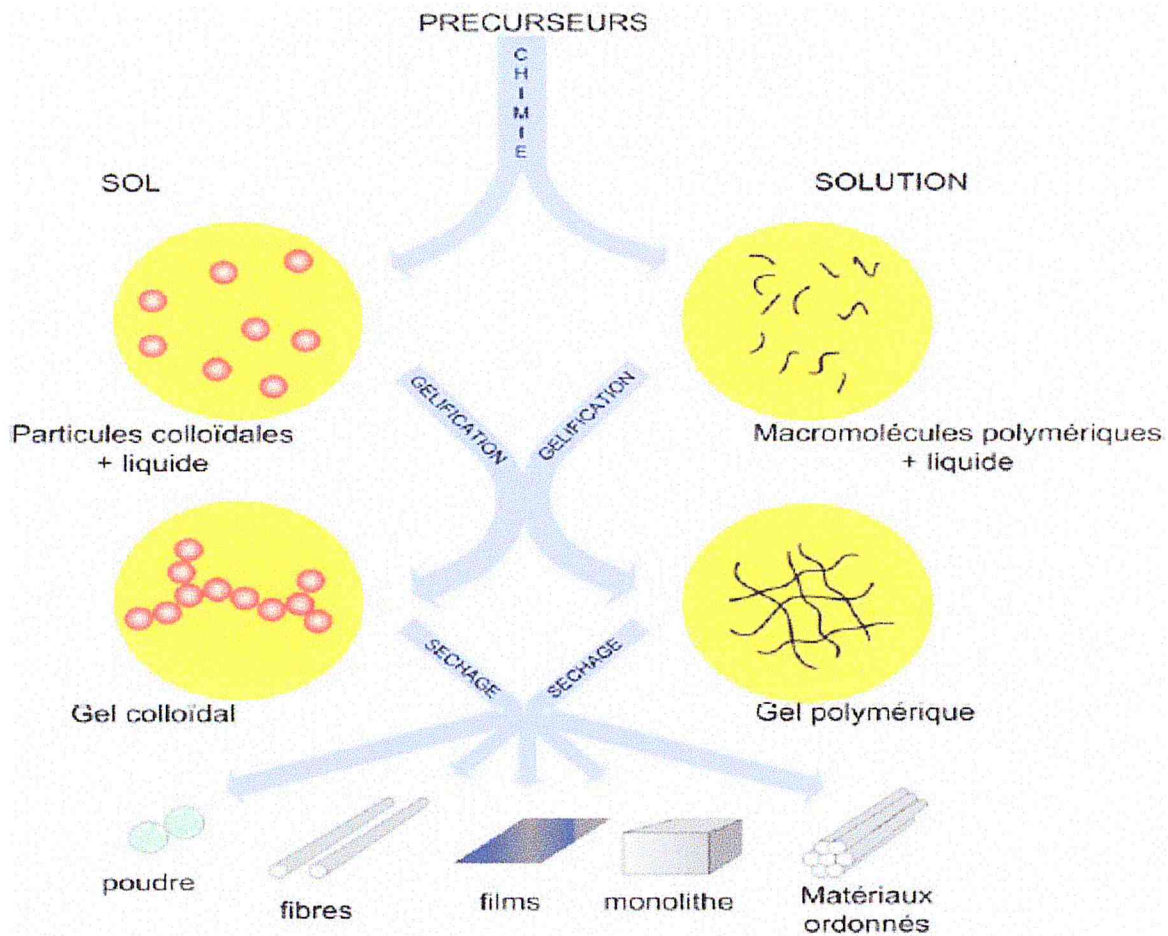
Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la figure 1<sup>[2]</sup>.



*Figure 1. Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin, Westin [2].*

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultraporeux) très variées peuvent être préparés (voir figure 2).





*Figure 2. Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol – gel<sup>[17]</sup>*

## 2.2. Les avantages de procédé sol-gel :

Ce mode de préparation présente plusieurs avantages :

- L'utilisation des précurseurs en solution permet l'obtention d'un matériau d'une grande pureté et d'une grande homogénéité
- Ce procédé permet facilement l'introduction des dopants variés dans la matrice sans phénomène d'aggrégation
- La mise en forme des matériaux peut se faire de diverses manières : poudre, film, fibres ou monolithes.
- La morphologie du matériau peut être contrôlée (taille des grains, distribution monodisperse...)
- Les températures utilisées lors de synthèses par voie sol-gel sont beaucoup plus basses que celles utilisées dans les autres procédés<sup>[18]</sup>.

### 2.3. Les précurseurs

Les précurseurs utilisés pour la synthèse de matériaux par voie sol-gel sont de deux types : des précurseurs inorganiques et des précurseurs métal-organiques<sup>[4]</sup>. Quelle que soit sa nature, le précurseur est dissout avant d'être hydrolysé puis subit une polymérisation pour former les liaisons M-O-M.

Pour les précurseurs inorganiques (les sels de type cation métallique), l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse.

Les précurseurs métal-organiques les plus couramment utilisés sont les alcoxydes métalliques dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alcoxyde). L'hydrolyse consiste à remplacer les ligands alcoxydes (-OR) par des ligands hydroxyles (-OH). Les réactions de condensation des ligands hydroxyles produisent des oligomères ou des polymères composés de liaisons de M-O-M ou M-μ(OH)-M.

## 3. Elaboration des couches minces de YPO<sub>4</sub> dopés Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>

### 3.1. Préparation des solutions

Afin de préparer les solutions de départ, plusieurs composés chimiques sont utilisés. Chacun de ces composés est important pour la préparation de la solution précurseur. En effet, une modification de la composition ou un dosage inadéquat peut conduire à une solution inutilisable. Le tableau 1 regroupe les principales caractéristiques des produits utilisés dans la synthèse des luminophores du YPO<sub>4</sub> dopé 5% d'ion Eu<sup>3+</sup> (Y<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.05</sub>PO<sub>4</sub>), YPO<sub>4</sub> dopé 1% d'ion Tm<sup>3+</sup> (Y<sub>0.99</sub>Tm<sub>0.01</sub>PO<sub>4</sub>) et YPO<sub>4</sub> dopé 1% d'ion Tb<sup>3+</sup> (Y<sub>0.99</sub>Tb<sub>0.01</sub>PO<sub>4</sub>).

Produit	Formule chimique	Pureté
Nitrate d'yttrium	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99.8%
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	100%
Ethylène glycol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	100%
Ammoniaque	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	100%
Nitrate d'euporium	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	99.9%
Oxyde de thulium	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.99%
Oxyde de terbium	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	99.9%
Nitrate de phosphate	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	99.0%

*Tableau 1. Caractéristiques des produits utilisés dans la synthèse des luminophores de YPO<sub>4</sub> dopées Eu<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> et Tb<sup>3+</sup>*

Après l'agitation de la solution à température ambiante on ajoute 1 ml de L'éthylène glycol EG (Fluka), Après agitation des solutions des produits précédents pendant 1 h à température ambiante, on ajuste le pH de la solution à 4 pour chaque échantillon par l'ajout de la solution d'ammoniac. On refait encore l'agitation jusqu'à ce que le gel doive être obtenu. Les réactions chimiques pendant la synthèse sont :

- $$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + (NH_4)_2HPO_4 + HNO_3 + H_2O + HOCH_2CH_2OH + NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow YPO_4: Eu^{3+} + CO_2 \uparrow + H_2O \uparrow + NH_3 \uparrow + NO_2 \uparrow$$
- $$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + Tm_2O_3 + (NH_4)_2HPO_4 + HNO_3 + H_2O + HOCH_2CH_2OH + NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow YPO_4: Tm^{3+} + CO_2 \uparrow + H_2O \uparrow + NH_3 \uparrow + NO_2 \uparrow$$
- $$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + Tb_4O_7 + (NH_4)_2HPO_4 + HNO_3 + H_2O + HOCH_2CH_2OH + NH_3 \cdot H_2O \longrightarrow YPO_4: Tb^{3+} + CO_2 \uparrow + H_2O \uparrow + NH_3 \uparrow + NO_2 \uparrow$$

### 3.2. Dépôt des couches minces par spin coating

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm<sup>2</sup> mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée [16].

Les conditions pour former des couches : la vitesse est 3000tour\sec pendant 30sec. Le séchage des couches sera à 150 °C pendant 3min. Enfin, les couches ont été introduites dans un four et recuit dans l'air à 500 °C pendant 4h. La procédure d'élaboration des nanocristallites de  $(Y_{1-x}Eu_x)_2PO_4$  est schématisée sur la figure 3.

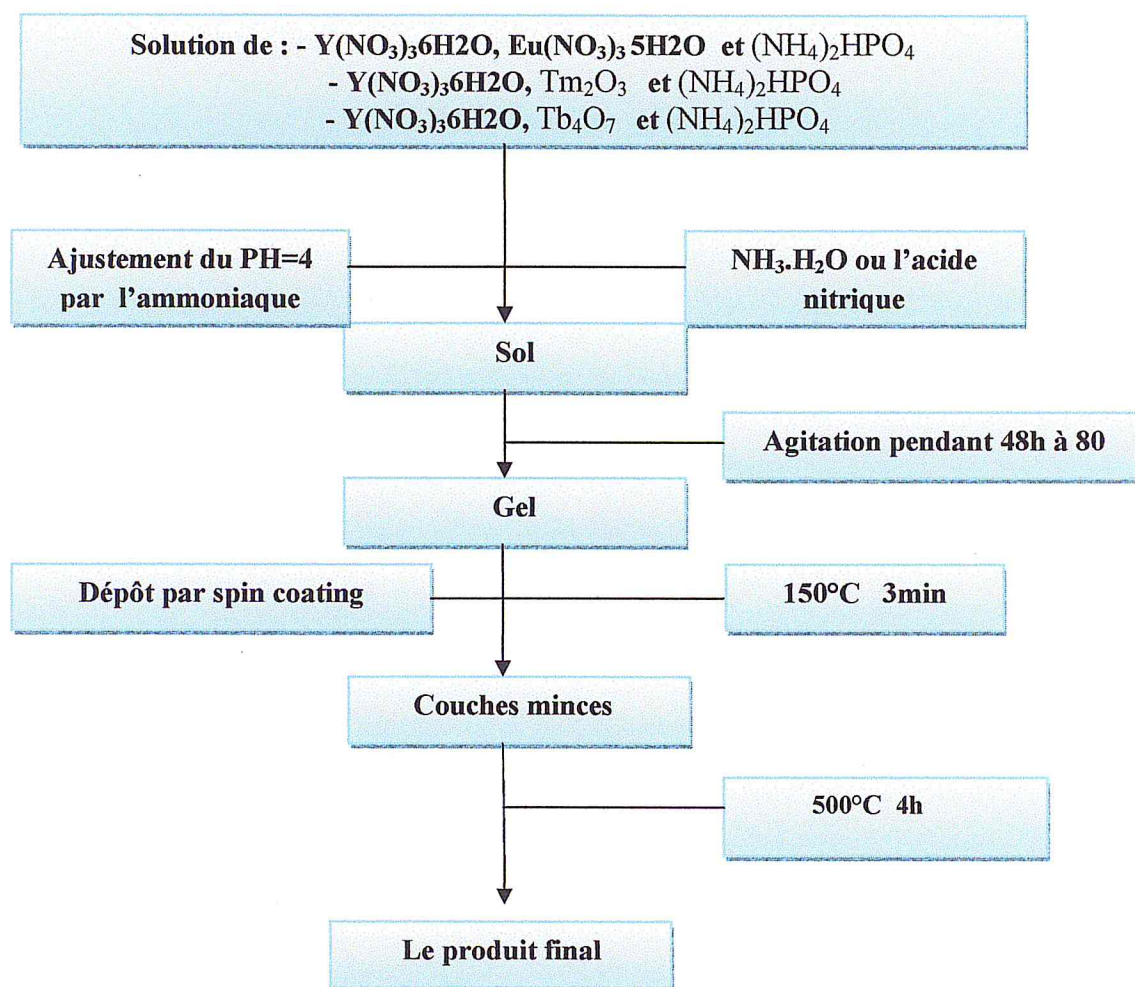
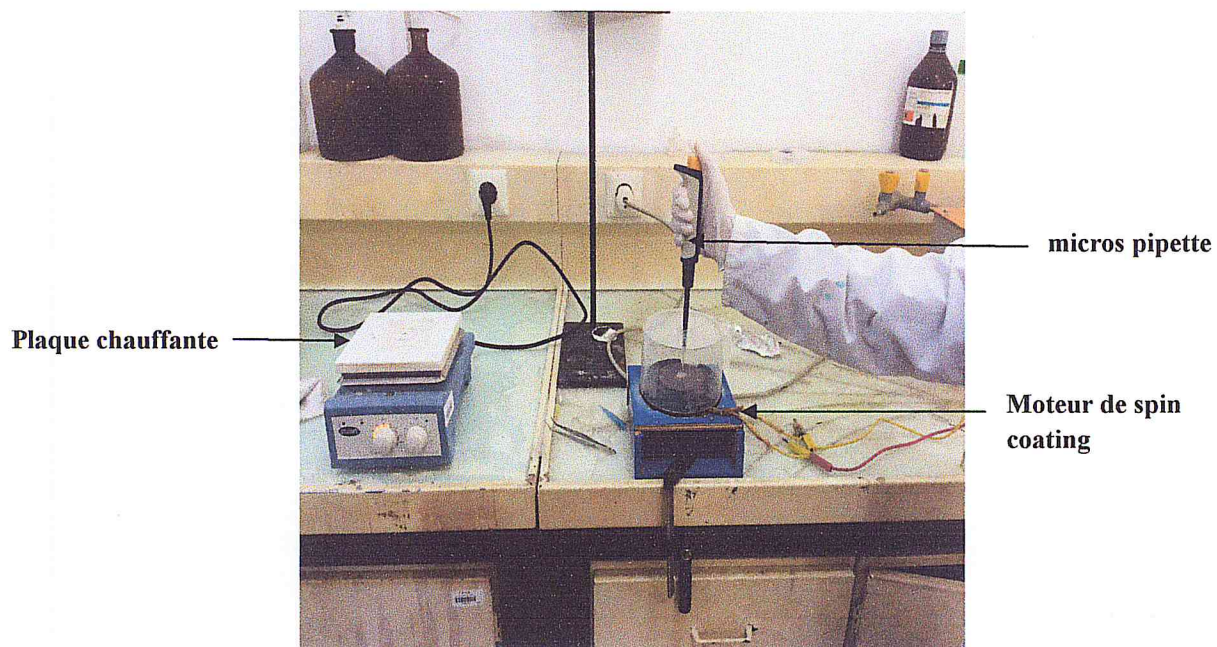


Figure 3. Représentation schématique du procédé de synthèse de  $YPO_4$  dopées  $Eu^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  et  $Tb^{3+}$

#### 4. Description des matériels utilisés dans la synthèse

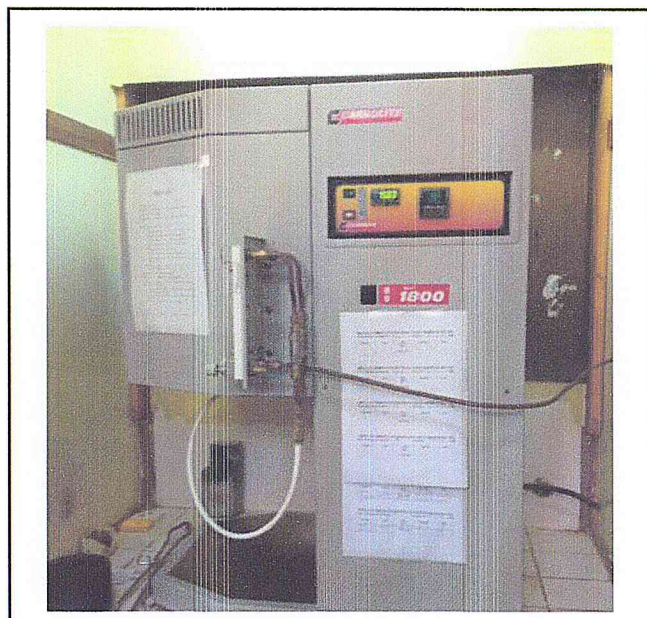
Le procédé sol-gel tient au fait qu'il ne nécessite pas d'équipements lourds et coûteux. Pour la production de solutions sources à l'échelle laboratoire, nous sommes besoin à des béchers, des agitateurs magnétique, des micros pipettes, des plaque chauffante permettant l'agitation, système de dépôt par spin coating, une microbalance de précision et un four pour les traitements thermiques.



*Figure 4. le système de dépôt par spin coating*



*Figure 5. Microbalance*



*Figure 6. Le four utilisé pour le recuit thermique des échantillons*

## 5. Techniques de caractérisations

### 5.1. Diffractions des rayons X :

#### 5.1.1. Introduction

Diffraction des rayons X (noté DRX) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline, c'est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons (longueurs d'onde inchangées), et est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins.

#### 5.1.2. Le principe de fonctionnement

Les appareillages de diffraction X utilisés sont essentiellement composés de trois parties : La source de rayons X, Le porte échantillon et le détecteur. La source est constituée par un tube à rayons X, tandis que l'échantillon est disposé sur un goniomètre. La détection est effectuée en balayant le domaine angulaire  $2\theta$  avec un compteur<sup>[17]</sup>.

Le principe de la diffraction des rayons X repose sur la loi de Bragg : « Une interférence constructive entre ces rayons réfléchis apparaît quand la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde  $\lambda$  ». L'équation de Bragg peut s'écrire simplement sous la forme :

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n \lambda$$

Avec :

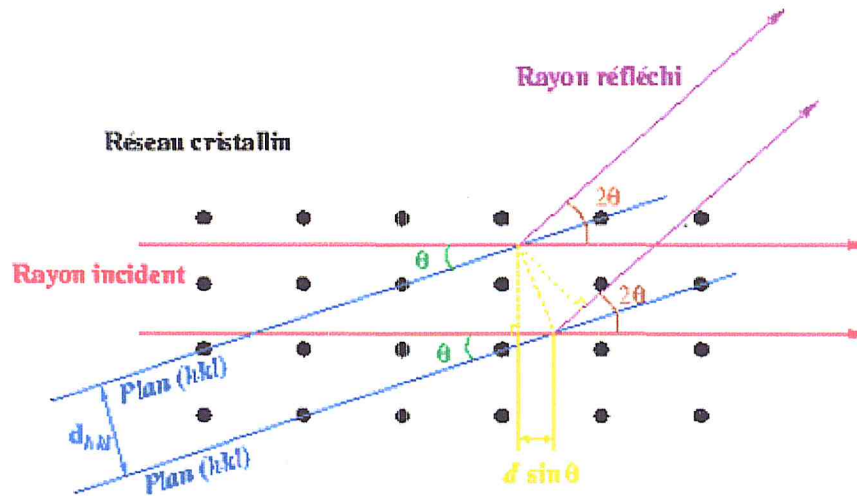
$\lambda$  : est la longueur d'onde des rayons X

$d_{hkl}$  : est la distance inter-réticulaire des plans cristallins, d'indice de Miller  $h, k, l$ .

$\theta$  : est l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans.

$n$  : l'ordre de la diffraction et est un entier.

Un schéma du principe de la diffraction des rayons X est présenté à la figure



*Figure 7. Diffraction des rayons X.*

Afin de ne laisser passer que les raies  $K_{\alpha}$  moyenne, le diffractomètre est muni d'un filtre monochromateur. Un équipement électronique permet la conversion signal-spectre lors de la saisie. Après amplification et intégration, on obtient un diagramme  $I(2\theta)$  alors que la surface mesurée au dessus du fond continu est proportionnelle à l'intensité  $I$ .

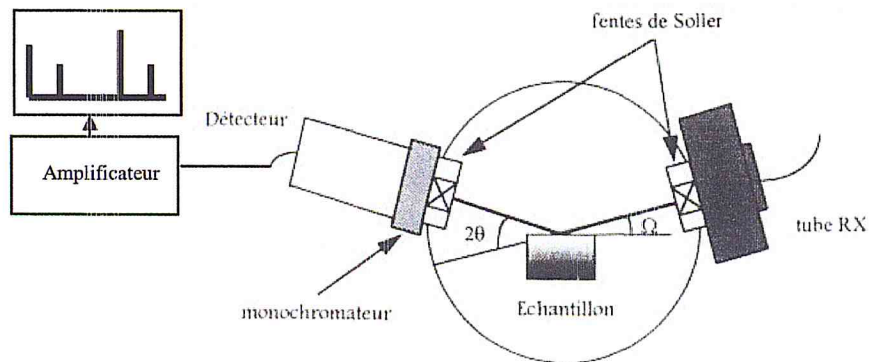
Par comparaison avec une base de données (fiches JCPDS-ICDD dans lesquels sont répertoriés tous les composés connus avec leur caractéristiques), en utilisant les raies (pics) de diffraction les plus intenses, le logiciel High score plus identifie le composé concerné. En général, la composition chimique 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 <sup>[2]</sup>.

### **5.1.3. Conditions d'analyse de nos échantillons par DRX**

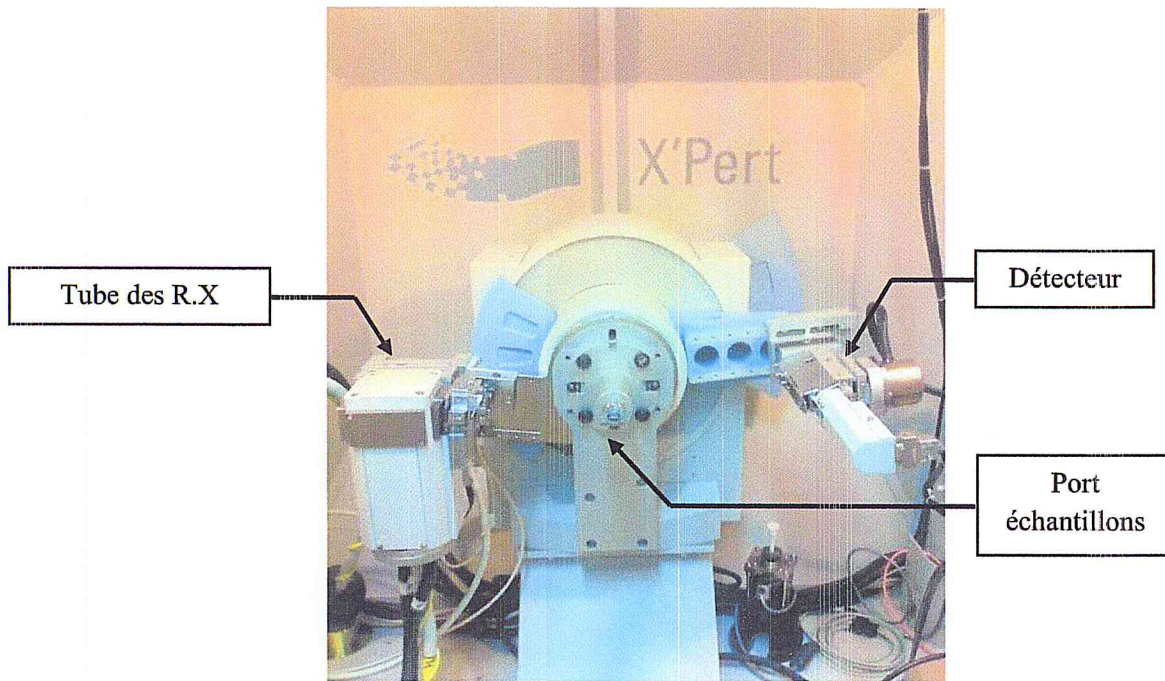
L'échantillon à analyser est placé au centre du goniomètre et irradié par faisceau de rayons X monochromatique. Les enregistrements radio cristallographiques ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre X'Pert de Philips équipé d'une anode en cuivre (figure II.7 et II.8). Le filtre de Nickel permet de filtrer la raie  $K_{\alpha}$  de cuivre de longueur d'onde égale à 1.54 Å. Les valeurs de la tension d'accélération et du courant dans le filament du tube à rayons X sont



choisies égales à 45 KV et 40 mA. Les échantillons sont balayés dans la plage de  $10^\circ - 70^\circ$  avec un pas de  $0.02^\circ$ .



*Figure 8. Géométrie de détection du diffractomètre*

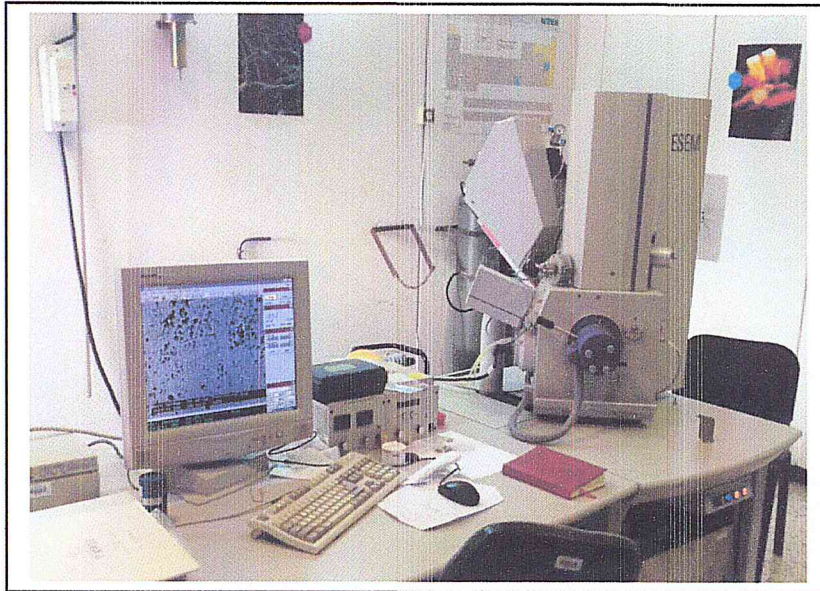


*Figure 9. Photo de l'appareil DRX utilisé type X'Pert .*

## 5.2. Microscopie électronique à balayage(MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet. Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs

d'extension très variables sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique. Son utilisation est courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique.

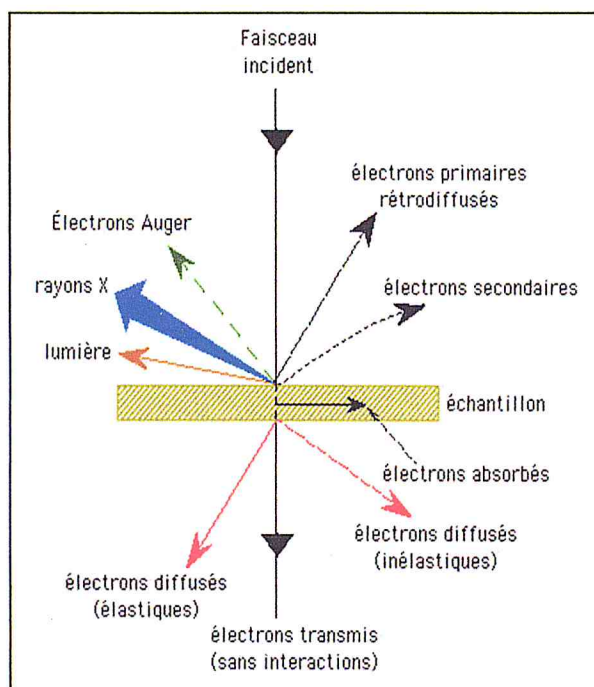


*Figure 10. Photo du Microscope à balayage électronique (MEB) utilisé*

### **5.2.1. Le principe**

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé «poire d'interaction ». Elle la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ <sup>[5]</sup>.

La figure 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 11. Différents sortes de signaux émis par les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon*

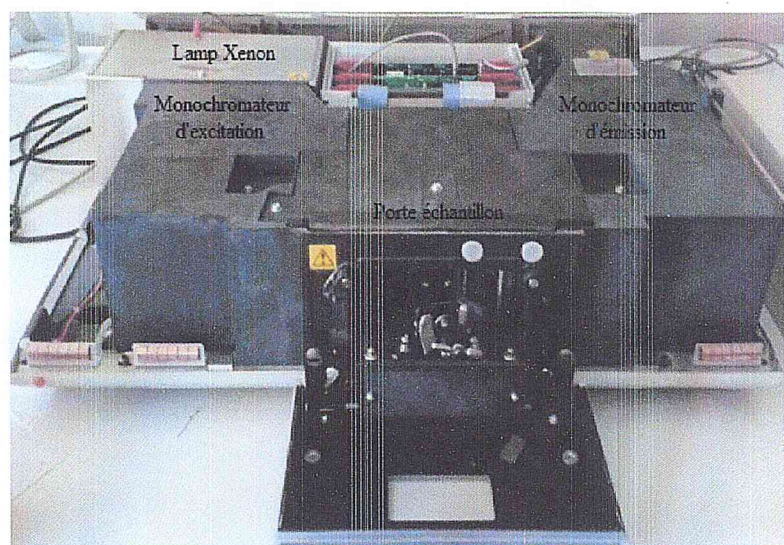
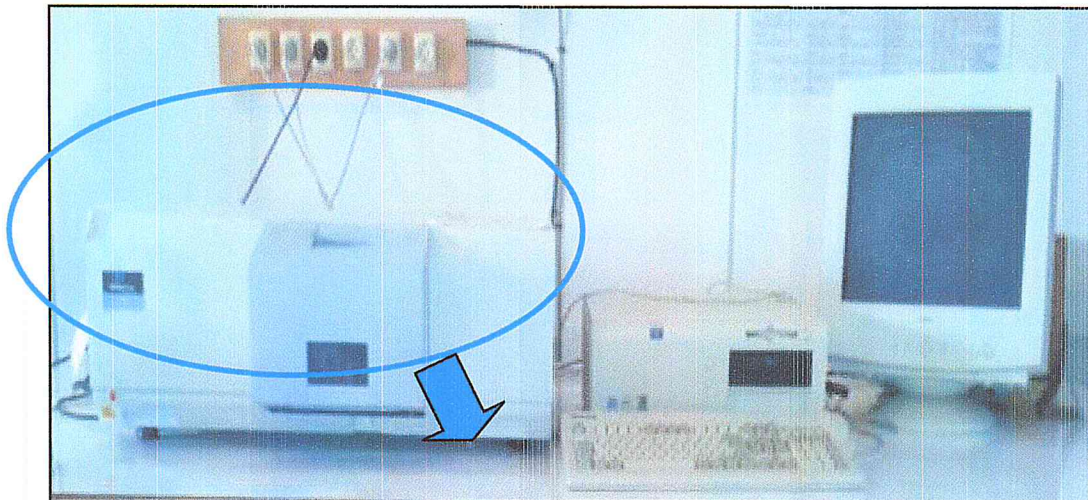
## 6. Photoluminescence Stationnaire

### 6.1 Définition et principe

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être provoquée par différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence), des rayons X (roentgeno-luminescence ou luminescence X), des électrons accélérés (cathodo-luminescence), des particules  $\alpha$  et  $\beta$  (radio-luminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence). La luminescence peut prendre naissance dans toutes les formes de matière : Condensée ou non, organique ou inorganique, cristalline ou amorphe. Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases : l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. L'excitation et l'émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse : la fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation ( $\tau$  de l'ordre de  $8^{-10}$ s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long ( $\tau$  pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours)<sup>[17]</sup>.

## 5.2. Description du spectromètre

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B (Figure 12).



*Figure 12. Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B.*

**CHAPITRE 3**  
**Résultats et Discisions**

## 1. Introduction

Dans ce chapitre nous montrons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons ainsi les discussions relatives aux propriétés structurales et spectroscopiques des couches minces du  $\text{YPO}_4$  dopé 5% des ions de Europium ( $\text{Eu}^{3+}$ ) et 1% de Terbium ( $\text{Tb}^{3+}$ ) et Thulium ( $\text{Tm}^{3+}$ ) synthétisées par le procédé sol-gel.

En première étape nous vérifions leurs structures par diffraction des rayons x (DRX) et aussi la morphologie par microscope électronique à balayage (MEB). Ensuite, nous entamons l'enregistrement des spectres d'émission de nos échantillons par l'enregistrement des spectres d'excitation qui présentent les bandes à exciter pour obtenir l'émission voulue.

## 2. Étude par la technique de Diffraction des rayons X (DRX)

Les figures 1,2 et 3 montrent les diffractogrammes X en enregistrés mode rasante sur les couches minces de  $\text{YPO}_4$  dopé  $\text{TR}^{3+}$  (terre rare) synthétisés par sol gel et déposé par la technique spin coating et recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.

Les pics de diffraction observés traités par le logiciel Highscore Plus sont indexés dans le groupe d'espace I41/amd et correspondant à la fiche JCPDS 01-083-0658. Comme premier remarque, nous avons des pics de faible intensité. Ceci reflète l'analyse par technique DRX rasante sur les couches minces et qui est pour but de ne pas avoir des pics de la couche déposé noyés par les pics du substrat. Aussi on peut dire que nous n'avons pas assez de matière déposé et encore homogénéité du matériau. Les diffractogrammes X révèle que nous avons la structure  $\text{YPO}_4$  mais il reste à vérifier par d'autre technique d'analyse structurale.

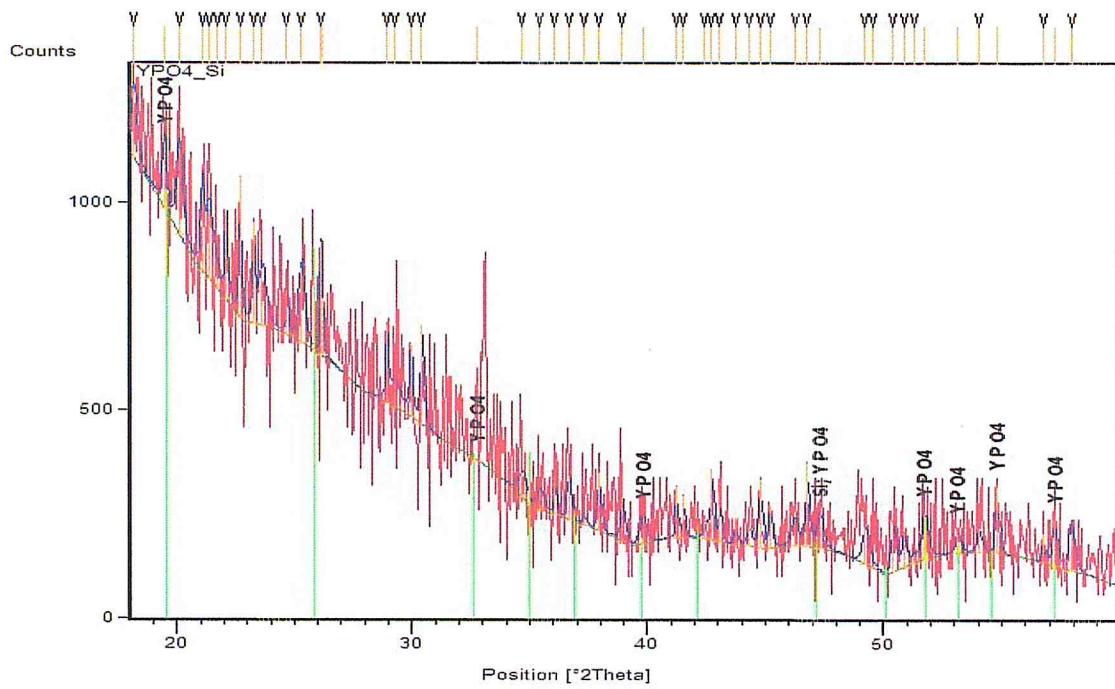


Figure 1. Diffractionnisme de  $YPO_4$  dopé 5% des ions de Europium ( $Eu^{3+}$ ) dopé sur Si

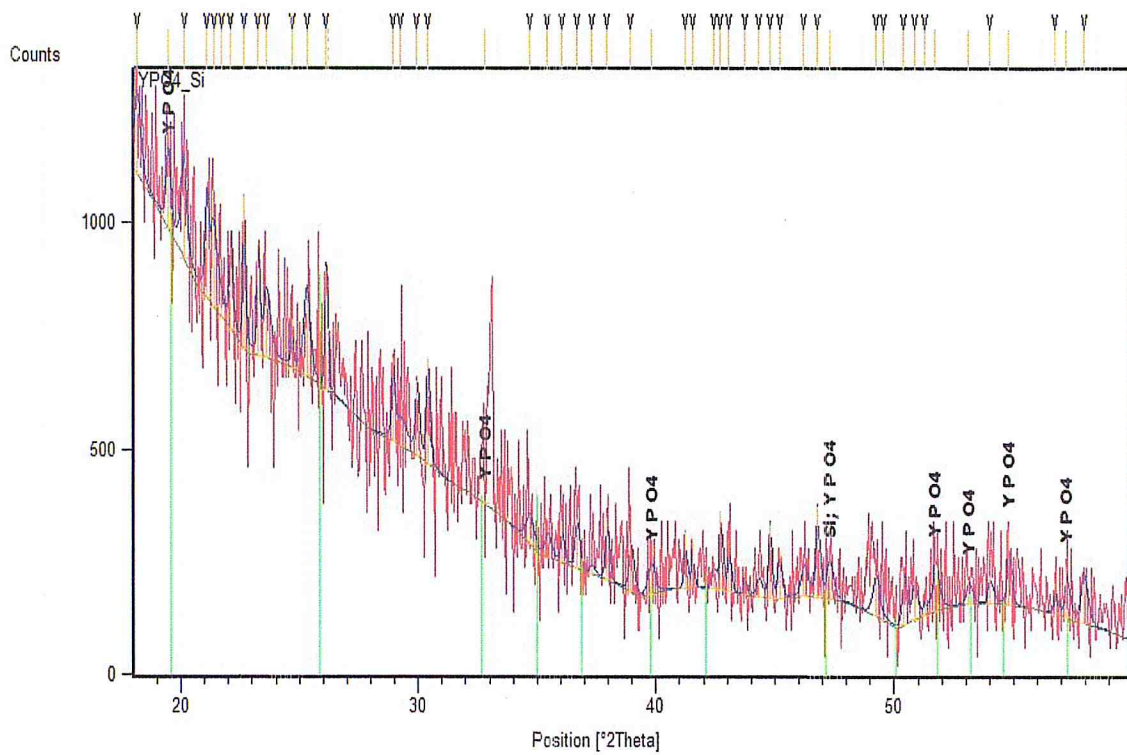
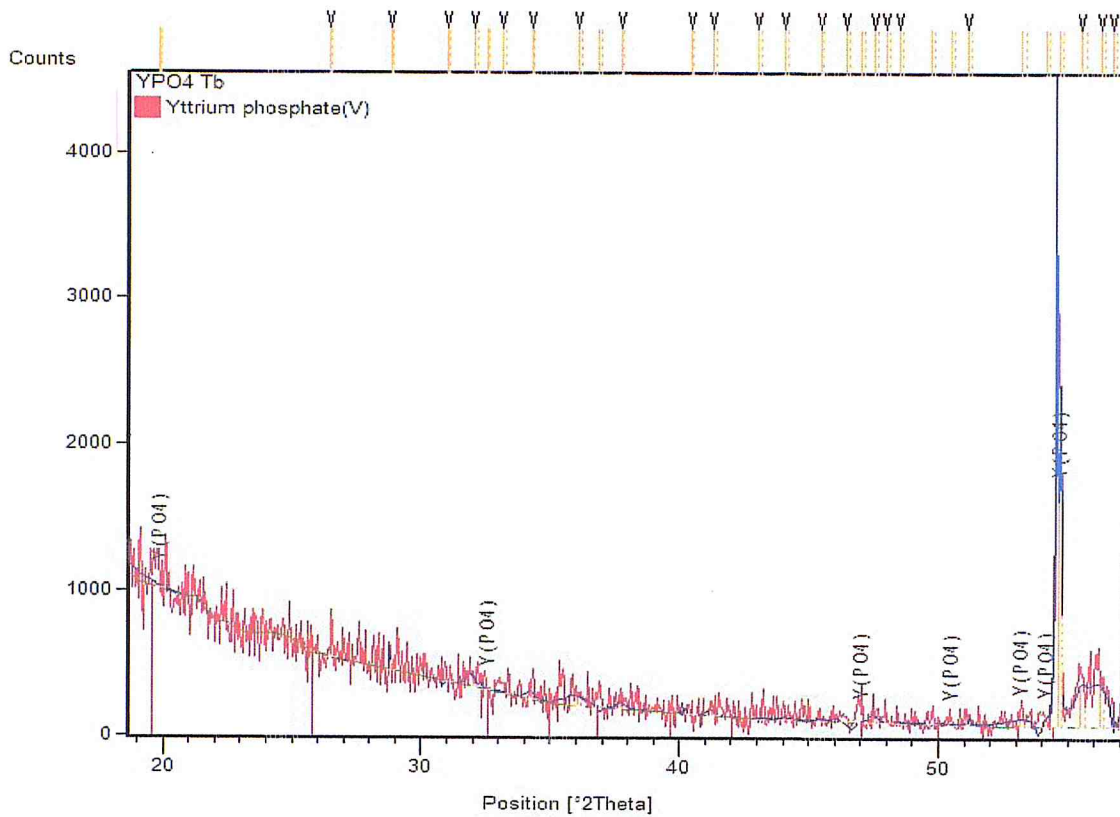


Figure 2. Diffractionnisme de  $YPO_4$  dopé 1% des ions de Thulium ( $Tm^{3+}$ )



**Figure 3.** Diffractogrammes de  $YPO_4$  dopé 1% des ions de Terbium ( $Tb^{3+}$ )

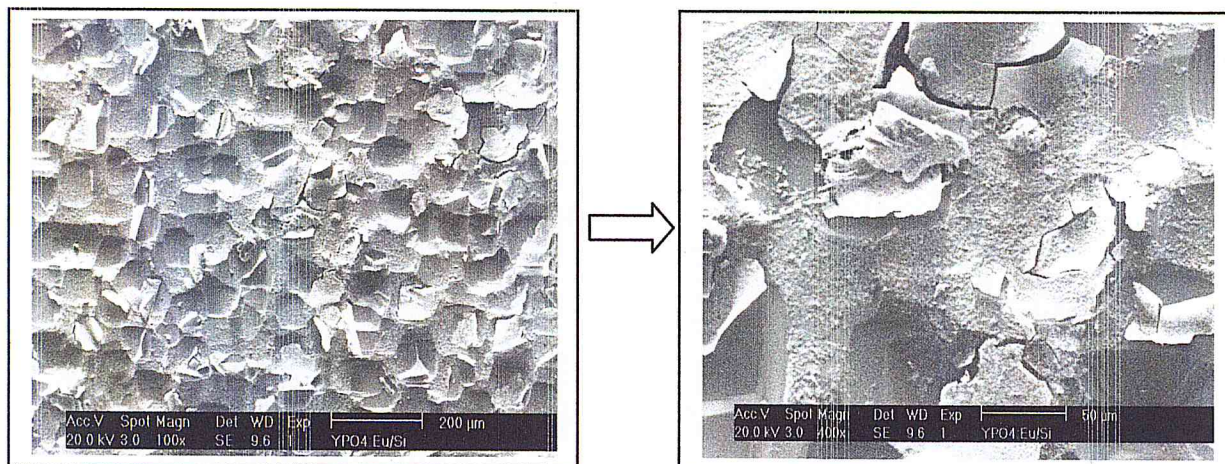
### 3. Morphologie des échantillons de $YPO_4$ dopé $TR^{3+}$

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension de quelques propriétés telle que la morphologie, la rugosité et la taille des grains.

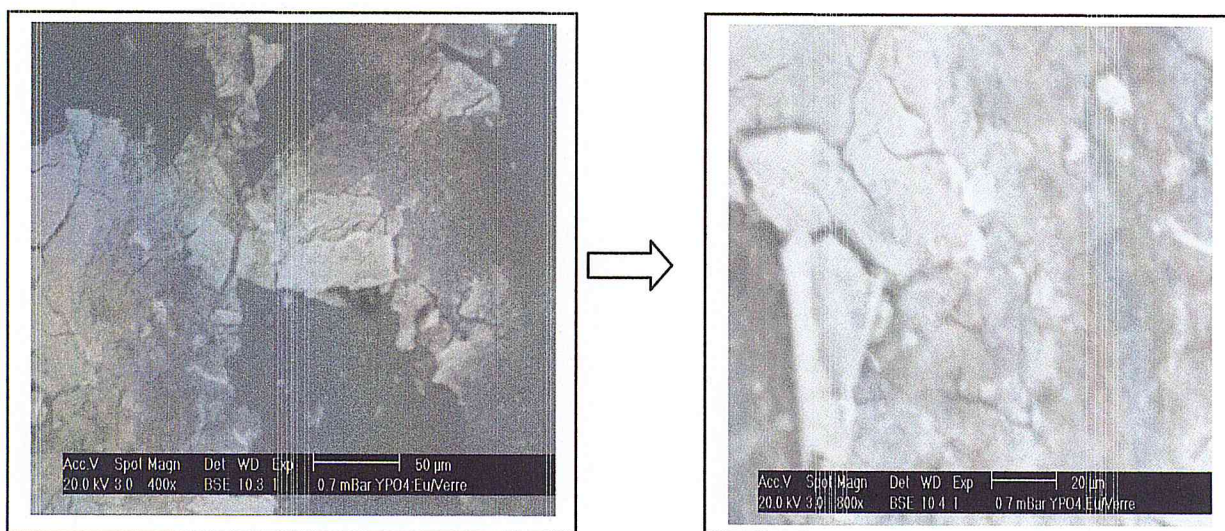
La morphologie de surface des couches minces de  $YPO_4$  dopé  $TR^{3+}$  sont présentés sur les figures 4, 5 et 6.

Les observations MEB n'indiquent aucune distinction apparente entre les échantillons déposés sur de silicium pour les trois types de dopants. Néanmoins, la morphologie de surfaces des couches déposés sur verre est différente et plus adhérente au substrat. Nous avons observé aussi que les surfaces des couches minces sont peu régulières et inhomogènes. Nous avons également distingué une grande porosité des films. Pour un plus grand agrandissement, nous avons aussi bien remarqué que les films déposés ne sont pas bien adhérents au substrat.



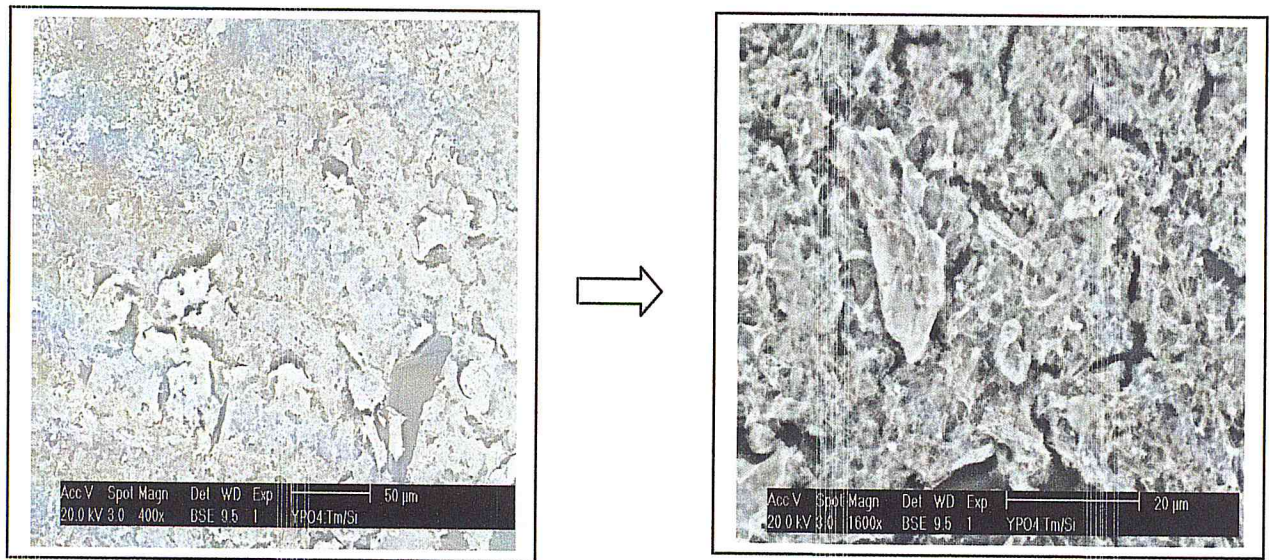


a)  $YPO_4$  dopé 5%  $Eu^{3+}$  sur silicium

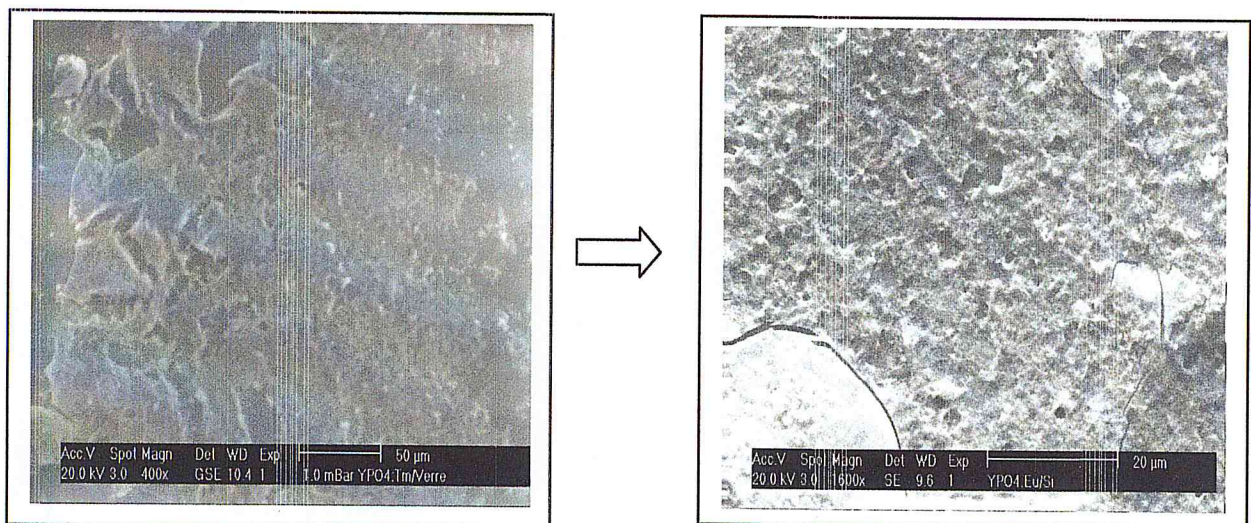


b)  $YPO_4$  dopé 5%  $Eu^{3+}$  sur verre

Figure 4. Morphologie de  $YPO_4$  dopé 5%  $Eu^{3+}$  sur verre et silicium

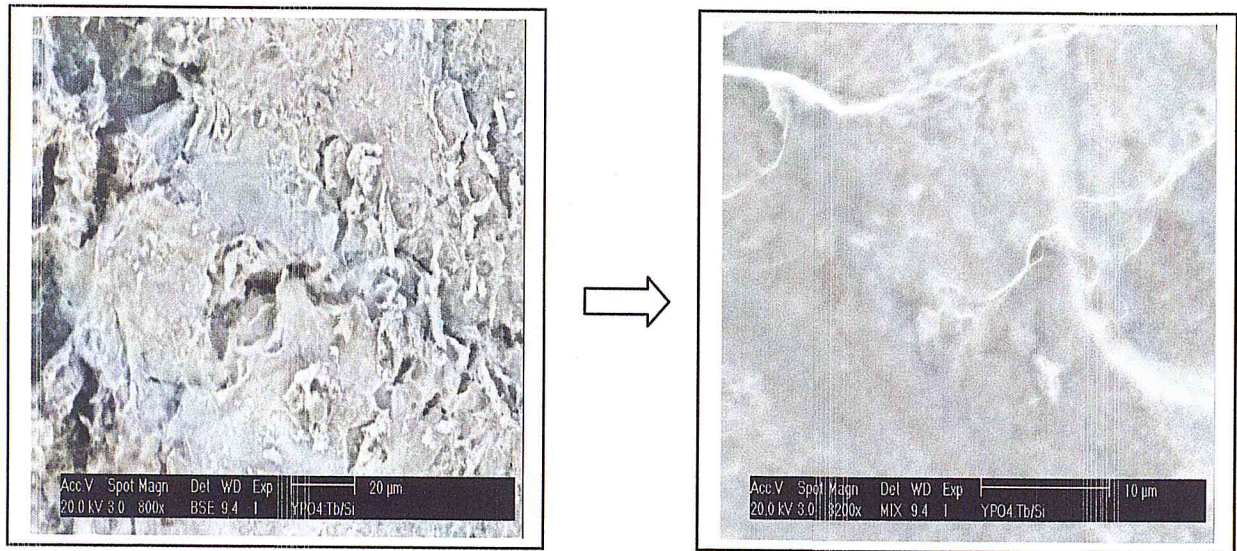


a)  $YPO_4$  dopé 1%  $Tm^{3+}$  sur silicium



b)  $YPO_4$  dopé 1%  $Tm^{3+}$  sur verre

Figure 5. Morphologie de  $YPO_4$  dopé 1%  $Tm^{3+}$  sur verre et silicium



a)  $\text{YPO}_4$  dopé 1%  $\text{Tb}^{3+}$  sur silicium



b)  $\text{YPO}_4$  dopé 1%  $\text{Tb}^{3+}$  sur verre

Figure 6. Morphologie des échantillons de  $\text{YPO}_4$  dopé 1%  $\text{Tb}^{3+}$  sur verre et silicium

#### 4. Photoluminescence stationnaire des échantillons de YPO<sub>4</sub> dopé TR<sup>3+</sup>

Nous avons réalisé les spectres d'émission et d'excitation de nos échantillons de YPO<sub>4</sub> dopé 5% Eu<sup>3+</sup> et YPO<sub>4</sub> dopé 1% Tb<sup>3+</sup> sous forme de couches minces déposés sur silicium présentés sur la figure 7 et 8.

Les spectres d'émission et d'excitation enregistré à température ambiante pour les échantillons de YPO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> sont présentés sur la figure 7. Le spectre d'excitation dans le domaine 200-300 nm a été enregistrés sous une longueur d'onde d'émission de 606 nm.

Sous une longueurs d'onde d'excitation  $\lambda_{ex} = 228$  nm pour YPO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, nous constatons que le spectre d'émission est constitués de deux bandes d'émission asymétriques et centrées à environ de 586 nm et 610 nm. Les deux bandes d'émission sont caractéristique des transitions entre le niveau excité <sup>5</sup>D<sub>0</sub> vers le niveau <sup>7</sup>F<sub>j</sub> (j= 1, 2) de l'activateur Eu<sup>3+</sup>. La bande d'émission centrée à environ 586 nm peuvent être attribuées aux transitions du dipôle magnétique <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>. La deuxième bande centrée à environ 610 nm est principalement attribuables à la transition des niveaux d'énergie de <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> et c'est une caractéristique de l'émission de l'Eu<sup>3+</sup> dans la matrice YPO<sub>4</sub>.

De la même chose nous avons enregistré le spectre d'excitation sous une longueur d'onde d'émission 538 nm et le spectre d'émission YPO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> sous une longueur d'onde d'excitation et  $\lambda_{ex} = 215$  nm (figure 8). Le spectre est constitué de quatre bandes d'émission ; la première de maximum à 481 nm, la deuxième à 538 nm, la troisième à 580 nm et la quatrième à 612 nm qui correspondent à <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6</sub> (481 nm), <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>5</sub> (538 nm), <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>4</sub> (580nm) and <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>3</sub> (612 nm) transitions of Tb<sup>3+</sup> et c'est une caractéristique de l'émission de l'Eu<sup>3+</sup> dans la matrice YPO<sub>4</sub>.

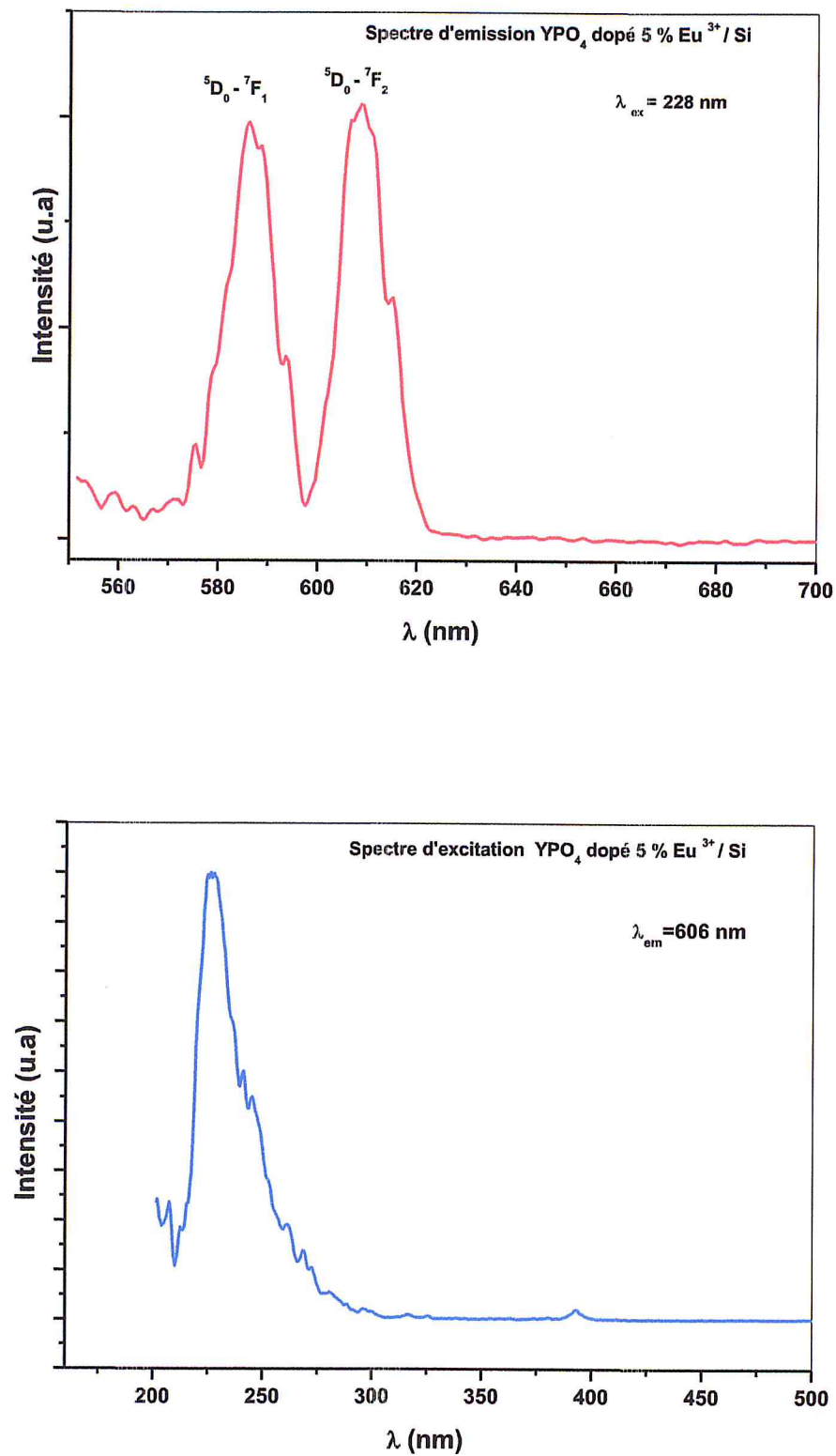


Figure 7. Spectres d'émission et d'excitation des couches YPO<sub>4</sub> dopé 5% Eu<sup>3+</sup> déposé sur silicium

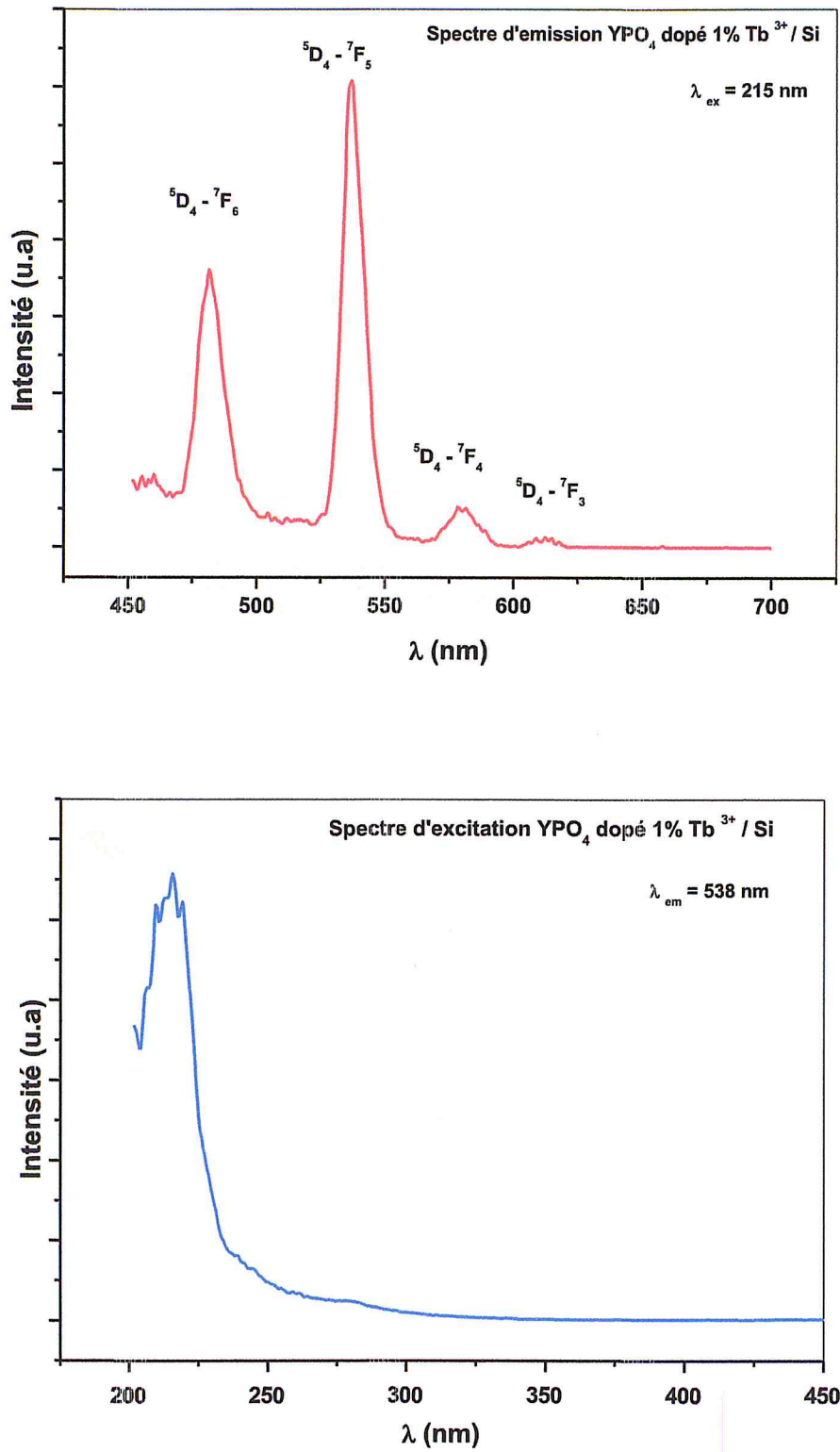


Figure 8. Spectres d'émission et d'excitation des couches YPO<sub>4</sub> dopé 1% Tb<sup>3+</sup> déposé sur silicium

## Conclusion générale

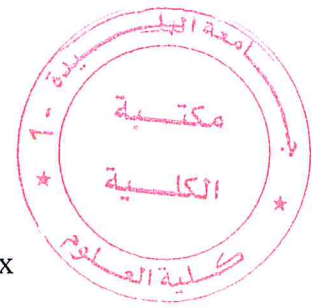
Ce travail de mémoire nous a permis de s'intéresser de façon plus approfondie à la synthèse par voie sol-gel et le dépôt par spin coating et à l'étude des propriétés structurales et optiques du phosphate d'yttrium  $\text{YPO}_4$  dopé par différents ions de terre rares tel que : europium ( $\text{Eu}^{3+}$ ), terbium ( $\text{Tb}^{3+}$ ) et thulium ( $\text{Tm}^{3+}$ ).

La méthode sol-gel utilisée permet la préparation avec succès des couches luminophores de  $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{YPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ . Les caractéristiques structurales des couches ont été étudiées en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie à balayage électronique. Ainsi, la spectroscopie de luminescence stationnaire a été employée pour étudier les propriétés optiques.

Les pics des diffractogrammes X révèlent que nous avons la cristallisation de nos échantillons dans la structure  $\text{YPO}_4$ . Nous avons observé aussi que les surfaces des couches minces sont peu régulières et inhomogènes. Nous avons également distingué une grande porosité des films. Pour un plus grand agrandissement, nous avons aussi bien remarqué que les films déposés ne sont pas bien adhérents au substrat.

Nous avons aussi réussi à réaliser les spectres d'émission et d'excitation des échantillons de  $\text{YPO}_4$  dopé 5%  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{YPO}_4$  dopé 1%  $\text{Tb}^{3+}$  sous forme de couches minces déposés sur silicium. Le spectre d'émission de  $\text{YPO}_4$  dopé 5%  $\text{Eu}^{3+}$  est constitué de deux bandes d'émission asymétriques et centrées à environ 586 nm et 610 nm. Le spectre d'émission de  $\text{YPO}_4$  dopé 1%  $\text{Tb}^{3+}$  est constitué de quatre bandes d'émission ; la première de maximum à 481 nm, la deuxième à 538 nm, la troisième à 580 nm et la quatrième à 612 nm.

Les résultats trouvés dans ce travail de mémoire sont nouveaux et n'ont pas encore été publiés. Pour les échantillons de  $\text{YPO}_4$  dopé  $\text{Tm}^{3+}$  déposés sur silicium et sur verre et aussi  $\text{YPO}_4$  dopé 5%  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{YPO}_4$  dopé 1%  $\text{Tb}^{3+}$  déposés sur verre, nous sommes pas arrivés à optimiser les paramètres d'élaboration pour obtenir une meilleure cristallisation et luminescence et ce qu'il reste comme un travail de continuation dans le futur.



## Références Bibliographies :

- [1] : C .MMansuy., Elaboration par voie sol-gel et caractérisations de matériaux scintillateurs inorganiques, Université Blaise Pascal, France ,2004.
- [2]. Mark B. Goldberg, Heavy scintillator for scientific and industrial applications : Proceedings of the crystal, Chamonix, France, 2000.
- [3]. S. E. Derenzo, W. W. Moses, M. J. Weber, and A. C. West, Materials research society : Symposium proceedings. San Francisco, California, 1994.
- [4]. C. Dujardin, A. Garcia-Murillo, C. Pédrini, C. Madej, C. Goutaudier, A. Koch, A. G. Petrosyan, K. L. Ovanesyan, G. O. Shirinyan, and M. J. Weber. Proc. of the Fifth Int. Conf. on Inorg. Scint. and their Appl. V. V. Mikhailin, 1999.
- [5]. Y. S. Lu, C. S. Mao, and X. W. Tang. Proceedings of the international conference on inorganic scintillators and their applications. Shangai, P. R. China, 1997.
- [6]. S. Schweizer, U. Rogulis, S. Assmann, and J. M. Spaeth. Proceedings of the fifth international conference on inorganic scintillators and their applications. Moscow, Russia, 1999.
- [7] :M.Hamroun, Etude des propriétés structurales et optiques des matériaux inorganiques ortho-silicates (Lu, Y)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> dopés par l'ion lanthanide trivalent Ce<sup>3+</sup> synthétisés par voie sol-gel ,Université de Tlemcen,Alger,2016.
- [8] : A. Garcia Murillo. Thèse doctorat Université Claude Bernard Lyon I. 2002
- [9]: G. F. Knoll. Radiation detection and Measurement. John Wiley, New York, 1989.
- [10] : P.Pascal, « Monazite », Nouveau traité de chimie minéral, Paris, Editions Masson et Cie. VII: 108-117., 1956.
- [11] : C.Pellant, « Roches et minéraux », Paris, Editions Bordas, 1994.
- [12] : S. Lucas, Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage) de phosphates de terres rares cériques ou yttriques, Université de Limoges,2003.
- [13] : J. O. Nriagu and Moore, P. B. Phosphate minerals, Berlin, 1984.
- [14] : Y .Hikichi, Synthesis of monazite (RPO<sub>4</sub>, R= La, Ce, Nd, or Sm) by solid state reaction, Mineralogical Journal, 1991.
- [15] : A. K. Parchur, R. S. Ningthoujam, Preparation, microstructure and crystal structure studies of Li<sup>+</sup> co-doped YPO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, 2012.
- [16] : D .Adnane, mémoire de magister. Université de Constantine,2005.



- [17] : M .Villanueva-Ibanez , Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2005.
- [18] . Livage .J, D. Ganguli, Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review, Sol.Energ.,2001
- [19] : Boukerika.A.T hèse de Doctorat, université de jjel.2014.
- [20] : M.S.E. Hamroun .Thèse de Doctorat, université de Tlemcen, 2016.

