

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 Univésitaire
2021-2022*

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Synthèse et étude des propriétés spectroscopiques de nanoparticules de fluorures dopées aux ions de terres rares préparées par voie de chimie douce

Option : Matière et rayonnement

Par

BELHOUNI Abdeldjebbar

Directeur de Thèse : Mr. DIAF Madjid

Professeur

U. Badji Mokhtar Annaba

Devant le Jury :

Président Mr. GHELDENE Farid

Professeur

U. Badji Mokhtar Annaba

Examineurs

Mr. CHIHI Smail

Professeur

U. Kasdi Merbah Ouargla

Mr. BENKHEDIR Mohamed Loufi

Professeur

U. Larbi Tebessi Tébessa

Mr. KHIARI Saidi

Professeur

U. C. Bendjedid El Tarf

Mr. GHERS Mokhtar

Professeur

U. Badji Mokhtar Annaba

Résumé

Des poudres nanométriques de solutions solides de composés fluorures dopés aux ions de terres rares ont été élaborées par co-précipitation. Le protocole de synthèse est bien détaillé dans le manuscrit de thèse. L'évolution des propriétés structurales, thermiques et optiques en fonction de la concentration du dopant a été analysée. Les résultats de DRX pour les échantillons non recuits montrent qu'une augmentation de la concentration Eu^{3+} modifiant la structure de PbF_2 d'une phase mixte à une phase cubique avec la diminution de la taille des grains. L'analyse thermique différentielle par le biais des courbes d'ATD indique que la température de transition de la phase α à la phase β est autour de 357°C . La structure d'échantillon est transformée à partir d'une phase alpha pure ou de phases mixtes en une phase beta pure après un recuit à 400°C . Les bandes interdites d'énergie optique pour les solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$ ont été déterminées. Les propriétés d'excitation et d'émission ont été discutées en détails. Les raies d'émission de longueur d'onde plus courtes sont désactivées en augmentant les concentrations d'ions Eu^{3+} . Cet effet d'extinction de la fluorescence est dû à une relaxation croisée entre deux ions Eu^{3+} voisins. D'un autre côté, les raies d'émission de longueurs d'onde plus longues augmentent graduellement jusqu'à 10% de concentration Eu^{3+} et diminuent à des concentrations plus élevées. La distance critique est déterminée à 10 \AA et le mécanisme d'extinction de la fluorescence par évolution de la concentration a été élucidé.

Par ailleurs, nous avons aussi étudié les phases monodopées par des ions gadolinium (Gd^{3+}) et codopées par la paire d'ions Eu^{3+} - Gd^{3+} de formule générale $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Gd}_y\text{F}_{2+x+y}$ ($x=0,05$ et $y=0,1$). Les spectres correspondant de réflectance diffuse montrent uniquement des pics d' Eu^{3+} , ceux des ions Gd^{3+} sont masqués par l'absorption de la matrice dans la gamme spectrale UV. Le gap énergétique de ces phases codopées a été aussi mesuré. La présence d'ions Gd^{3+} dans les nanopoudres de PbF_2 a été confirmée par les spectres d'excitation et de photoluminescence traduisant un transfert d'énergie efficace entre les ions Gd^{3+} et Eu^{3+} .

Mots clés : particules de PbF_2 , méthode de coprécipitation, particules monodopées Eu^{3+} ou Gd^{3+} , particules codopées Gd^{3+} et Eu^{3+} , photoluminescence

Abstract

Nanometric powders of solid solutions of fluoride compounds doped with rare earth ions were obtained by co-precipitation. The synthesis protocol is well detailed in the thesis manuscript. The evolution of the structural, thermal and optical properties as a function of dopant concentration were analyzed. The XRD results for the non-annealed samples show that an increase in the Eu^{3+} concentration modifying the PbF_2 structure of a mixed phase to a cubic phase with decreasing grain size. Differential thermal analysis through ATD curves indicates that the transition temperature from α phase to β phase is around 357°C . The sample structure is transformed from a pure alpha phase or mixed phase into a pure beta phase after annealing at 400°C . The forbidden bands of optical energy for solid solutions $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$ was determined. The excitation and emission properties have been discussed in detail. The shorter wavelength emission lines are deactivated by increasing the concentrations of Eu^{3+} ions. This quenching effect of the fluorescence is due to a cross relaxation between two neighboring Eu^{3+} ions. On the other hand, longer wavelength emission lines gradually increase to 10% Eu^{3+} concentration and decrease to higher concentrations. The critical distance is determined as equal to 10 \AA and the fluorescence quenching mechanism by concentration evolution has been elucidated.

In addition, we also studied the phases monodoped by gadolinium ions (Gd^{3+}) and co-doped by the pair of Eu^{3+} - Gd^{3+} ions of general formula $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Gd}_y\text{F}_{2+x+y}$ ($x=0.05$ and $y=0.1$). The corresponding diffuse reflectance spectra show only peaks of Eu^{3+} , those of Gd^{3+} ions are masked by the UV absorption of the studied matrix. The energy gap of these codoped phases was also measured. The presence of Gd^{3+} ions in the PbF_2 nanopowders was confirmed by the excitation and photoluminescence spectra reflecting efficient energy transfer between Gd^{3+} and Eu^{3+} ions.

Key words: PbF_2 particles, co-precipitation method, Eu^{3+} or Gd^{3+} monodoped particles, Gd^{3+} and Eu^{3+} co-doped particles, photoluminescence

ملخص

تم تحضير مساحيق نانومترية من المحاليل الصلبة لمركبات فلورية مطعمة بالأيونات الترابية النادرة، عن طريق الترسيب المشترك. حيث تم عرض بروتوكول التحضير بالتفصيل في مخطوط الأطروحة. كما تم تحليل التغيرات الطارئة على الخواص البنيوية والحرارية و كذا الضوئية بدلالة تركيز أيونات التطعيم Eu^{3+} . أظهرت نتائج قياسات انعراج الأشعة السينية (DRX) على العينات غير المحماة، تحولا بنيويا من الطور المختلط ($\alpha-PbF_2$ و $\beta-PbF_2$) إلى الطور المكعب $\beta-PbF_2$ ، مصحوبا بنقصان في حجم الجسيمات عند زيادة أيونات التطعيم Eu^{3+} . يشير التحليل الحراري التفاضلي من خلال منحنيات الـ ATD إلى أن درجة حرارة الانتقال من الطور $\alpha-PbF_2$ إلى الطور $\beta-PbF_2$ تبلغ حوالي $357^\circ C$. يتم تحويل بنية العينات من الطور α نقي أو طور مزيج إلى الطور β بالتحمية عند درجة حرارة $400^\circ C$. تم تحديد فجوة الطاقة الضوئية الممنوعة للمحاليل الصلبة $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ ، كما تمت مناقشة خصائص الإثارة و الانبعاث بالتفصيل. تعطل خطوط الانبعاث ذات الأطوال الموجية القصيرة عن طريق زيادة تركيز أيونات التطعيم Eu^{3+} و يرجع ذلك إلى ظاهرة الاسترخاء المتصالب بين أيونين اثنين من أيونات Eu^{3+} المتجاورة. من ناحية أخرى تزداد شدة خطوط الانبعاث ذات الأطوال الموجية الطويلة تدريجيا إلى أن تبلغ شدتها العظمى عند التركيز 10% من أيونات Eu^{3+} ثم تنخفض بعد ذلك عند تراكيز أعلى. تم تحديد المسافة الحرجة للتفاعل على أنها تساوي 10\AA ، كما تم تفسير و توضيح آلية إخماد الفلورة عن طريق التركيز.

بالإضافة إلى ذلك، قمنا أيضا بدراسة العينات أحادية التطعيم بواسطة أيونات الغادولينيوم (Gd^{3+})

وكذا ثنائية التطعيم بواسطة زوج الأيونات $Eu^{3+}-Gd^{3+}$ ذات الصيغة العامة $Pb_{1-x-y}Eu_xGd_yF_{2+x+y}$ حيث $x=0,05$ و $y=0,1$. تظهر أطياف الانعكاس المنتشر المقابلة خطوطا طيفية تابعة فقط لأيونات الأوروبيوم Eu^{3+} ، أما الخطوط الطيفية الخاصة بـ Gd^{3+} فتكون محجوبة بامتصاص المصفوفة المدروسة للأشعة فوق البنفسجية. كما تم قياس فجوة الطاقة لهذه العينات المطعمة. و تم تأكيد وجود أيونات Gd^{3+} في المساحيق النانومترية من خلال أطياف الإثارة و الانبعاث الضوئي مما يدل على انتقال طاقي فعال بين أيونات Eu^{3+} و Gd^{3+} .

الكلمات المفتاحية: جسيمات PbF_2 ، طريقة الترسيب المشترك، جسيمات أحادية التطعيم بـ: Eu^{3+} أو Gd^{3+} ، جسيمات ثنائية التطعيم بـ: Eu^{3+} و Gd^{3+} ، التلاؤم الضوئي

Dédicace

*À mes deux filles, l'ainée **Sawsene** et la cadette **Loudjaine**.*

*À ma femme, **Salima**.*

*À mes **frères** et **sœurs**.*

Remerciements

*Ce travail de thèse a été effectué au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) UMR7574 dirigé par le Professeur **Didier Gourier** dans le cadre d'une collaboration entre notre Laboratoire de Physique des Matériaux Lasers et de Spectroscopie Optique (LAPLASO) de l'université d'Annaba dirigé par le Professeur **Madjid Diaf**. Je tiens à remercier vivement ces deux directeurs de Laboratoire.*

*Je suis très reconnaissant au Professeur **Madjid Diaf** d'avoir dirigé ce travail avec une grande rigueur scientifique. Je tiens également à lui exprimer ma gratitude pour le temps qu'il a consacré à lire et à corriger ce manuscrit. Je suis aussi très reconnaissant aux Professeurs **Michel Mortier** et **Patrick Gredin** de m'avoir accueilli dans leur équipe au LCMCP et m'ont donné beaucoup de leur temps pour codiriger ce travail durant la période de ma bourse. Je les remercie chaleureusement.*

*Je suis honoré par la présence de Monsieur le Professeur **GHELDENE Farid** en tant que président de jury de ma soutenance. Je le remercie infiniment. Mes remerciements vont aussi aux autres membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail. Je remercie messieurs les Professeurs **CHIH Smail** et **BENKHEDIR Mohamed Loutfi** pour avoir accepté le rôle de rapporteurs et messieurs les Professeurs **KHIARI Saidi** et **GHERS Mokhtar** d'avoir accepté le rôle d'examineurs.*

*Je voudrais aussi adresser un merci amical aux mes amis **Chaouki BENSALÉM** qui m'a accueilli pendant mon premier stage au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris et **IBRIR Miloud** de m'avoir aidé dès que j'ai besoin de lui.*

*Un grand merci à **Patrick Ashehoug**, avec qui j'ai effectué les différentes mesures spectroscopiques et à **Laurent Michely** qui a toujours présenté son aide avec bonne humeur dans la salle de chimie, c'est lui qui m'a appris comment couler un verre. Un grand merci aussi à **Andrius Lyberis** avec qui j'ai réalisé mes premiers essais concernant la synthèse par coprécipitation. Ainsi, je remercie les membres du secrétariat du LCMCP, surtout **Ikrame** et **Isabelle** pour leurs aides dans toutes les démarches administratives.*

Un grand merci aux membres du Laboratoire de Physique des Matériaux Lasers et de Spectroscopie Optique (LAPLASO) d'Annaba qui ont participé à ce travail. Merci à tous ceux et celles qui y ont contribué, de près ou de loin.

*Enfin, Je remercie du fond du cœur **ma famille** qui a été derrière moi pendant cette période de thèse qui a duré longtemps. Leur soutien m'a donné la volonté pour avoir réalisé ce travail de thèse.*

Liste des symboles

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 : 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

χ_i : Fonction de spin

$H_{\text{ion libre}}$: Hamiltonien de l'ion libre

H_0 : Hamiltonien du champ central

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

H_{ee} : Hamiltonien de l'interaction électrostatique

H_{cc} : Hamiltonien du champ cristallin

Ξ : Constante du couplage spin orbite

$^{2S+1}L_J$: Terme spectroscopique

B_q^k : Coefficient du champ cristallin

A_q^k : Composantes angulaire du champ cristallin

$4f^N$: Etats propres de l'ion TR dans la matrice

$C(k)$: Opérateur tensoriel

Γ : Représentation irréductible de la symétrie des groupes ponctuels selon Bethe

A_{12} : Probabilité de transition

σ_{abs} : Section efficace d'absorption
 τ_{rad} : Durée de vie radiative
 β : Rapport de branchement
 λ : Longueur d'onde
 $\hbar\omega$: caractérise l'énergie des phonons de la matrice
 τ_{mes} : Durées de vie mesurées
 TR^{3+} : Ion trivalent de terre rare
 Eu^{3+} : Ion trivalent d'Europium
 Gd^{3+} : Ion trivalent de Gadolinium
 $|JM\rangle$: Vecteur ket d'état
 $f_{JJ'}$: Force d'oscillateur
 $S_{JJ'}$: Force de transition
 q_e : Charge d'électron
 N : Nombre d'électron de la configuration $4f^N$
 $4f^N$: Configuration fondamentale
 Ω_t : Paramètres d'intensité connus ou paramètres de Judd-Ofelt
 $(2J+1)$: Dégénérescence du niveau initial de la transition
 σ_{em} : Section efficace d'émission
 $G(\lambda)$: Coefficient de gain optique
 a : Paramètre de maille
 n : Indice de réfraction
 T : Température
 UV : Ultraviolet
 UVV : Ultraviolet de Vide
 Vis : Visible
 IR : Infrarouge
 NIR : Proche Infrarouge
 $I(t)$: Intensité de fluorescence
 $\text{D.O.}(\lambda)$: Densité optique
 $\left| \left\| U^{(t)} \right\| \right|^2$: Carrés des éléments réduits de l'opérateur tensoriel irréductible $U(t)$
 $\left| \left\| \vec{L} + 2\vec{S} \right\| \right|^2$: Eléments de matrice réduits de l'opérateur dipolaire magnétique
 $\bar{\lambda}$: Longueur d'onde moyenne

δ : Root -mean square en anglais
 g_n : Degré de dégénérescence
 λ_{ZL} : Longueur d'onde de la raie à Zéro phonon
ATD : Analyse Thermique Différentielle
 R_{Asy} : Rapport d'asymétrie
R : Réflectance
F(R) : Fonction de Kubelka-Munk
 E_g : Energie de la bande interdite (Gap Energy)
 E_{gd} : Energie de la bande interdite directe
 E_{gind} : Energie de la bande interdite indirecte
TE : Transfert d'énergie
CR : Relaxation croisée

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I-1	<i>Niveaux d'énergie des ions de terres rares TR³⁺ dans la matrice LaCl₃</i>	9
Figure I-2	<i>Densité de probabilité de présence des électrons externes (4f, 5s, 5p) de l'ion libre Eu³⁺ en fonction de leur distance R du noyau.</i>	10
Figure I-3	<i>Contribution des différentes interactions à l'éclatement des niveaux d'énergie des ions de TR³⁺</i>	11
Figure I-4	<i>Niveaux d'énergie de l'ion Eu³⁺ dans LaF₃</i>	17
Figure I-5	<i>L'apparition d'un billet de 50 Euros sous excitation ultraviolette (La fluorescence rouge provient de Eu³⁺)</i>	19
Figure I-6	<i>Niveaux d'énergie de l'ion Gd³⁺ dans LaF₃</i>	20
Figure I-7	<p>(a) Absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux 1 et 2 ; $h\nu = E_2 - E_1$.</p> <p>(b) Emission spontanée d'un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$, émis dans n'importe quelle direction de l'espace.</p> <p>(c) Emission stimulée d'un photon d'énergie $h\nu$, sous l'effet d'un photon incident d'énergie $h\nu$.</p>	24
Figure I-8	<i>Principe de l'absorption dans l'état excité (AEE)</i>	25
Figure I-9	<p>a) Transfert d'énergie résonant et transfert d'énergie assisté par :</p> <p>b) Emission de phonons c) Absorption de phonons</p>	26
Figure I-10	<i>Transfert d'excitation de sensibilisateur (S) à l'activateur (A) dans les matériaux à base de gadolinium.</i>	27
Figure I-11	<i>Principe de transfert d'énergie (TE) par relaxation croisée</i>	28
Figure I-12	<p><i>Mécanisme du transfert d'énergie par up conversion</i></p> <p>a) Processus d'absorption séquentielle</p> <p>b) Processus d'addition de photon par transfert d'énergie (APTE).</p>	29
Figure I-13	<i>Les mécanismes de Down-Shifting avec (a) un ion et (b) deux ions</i>	30
Figure I-14	<i>Différents processus de transfert d'énergie par Quantum-Cutting</i>	31

Figure I-15	<i>Mécanisme de Quantum-Cutting par transfert d'énergie en deux étapes permettant l'émission de deux photons de l'ion Eu^{3+} après excitation dans le niveau ${}^6\text{G}_J$ de Gd^{3+} au sein de la matrice LiGdF_4 : Eu^{3+}</i>	32
Figure II-1	<i>Structures cristallines des deux phases de PbF_2 : (a) α-PbF_2 de type cotunnite, orthorhombique et (b) β-PbF_2 de type fluorine, cubique ; les deux mailles illustrées contiennent chacune 4 motif</i>	42
Figure II-2	<i>Structure parfaite de fluorure de plomb de type fluorine (β-PbF_2)</i>	43
Figure II-3	<i>Structure fluorine de β-PbF_2 et ses polyèdres de coordination de chaque ion: (a) Polyèdre de coordination de Pb^{2+}, Cube. (b) Polyèdre de coordination de F^-, Tetraèdre.</i>	44
Figure II-4	<i>(a) Compensation en plus proche voisin, Symétrie tétragonale C_{4v}. (b) Compensation en deuxième plus proche voisin, Symétrie trigonale C_{3v}.</i>	45
Figure II-5	<i>Spectre de transmission d'un cristal de PbF_2 de 10mm d'épaisseur</i>	46
Figure II-6	<i>Courbe de dispersion d'indice de réfraction de la matrice PbF_2</i>	47
Figure II-7	<i>Variation de la conductivité thermique k (a) et variation du coefficient de dilatation thermique α (b)</i>	49
Figure II-8	<i>Principe de la diffraction des rayons X par des plans réticulaires</i>	52
Figure II-9	<i>Dispositif expérimental utilisé pour mesurer les spectres de réflectance directe (a) et Dessin schématique d'une sphère intégrante pour mesurer les spectres de réflectance diffuse (b)</i>	55
Figure II-10	<i>Photo du spectromètre de fluorescence CARY ECLIPSE</i>	56
Figure II-11	<i>Dispositif expérimental d'acquisition des spectres de fluorescence par excitation avec un OPO</i>	57
Figure III-1	<i>Représentation schématiques d'une molécule de surfactant avec sa tête hydrophile et sa queue hydrophobe (a) et d'une micelle inverse(b)</i>	63
Figure III-2	<i>Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse par précipitation coprécipitation des particules de PbF_2 et PbF_2: Eu^{3+}</i>	65
Figure III-3	<i>Photographie d'une Centrifugeuse de marque Jouan MR23i : La photo de droite exhibe l'écran de la centrifugeuse par l'intermédiaire duquel on arrête les paramètres de la centrifugation (vitesse, température et durée principalement)</i>	66
Figure III- 4	<i>Diagramme de diffraction X de la phase PbF_2 pure obtenue brute sans recuit</i>	68
Figure III-5	<i>Diffractogramme DRX de la poudre pure PbF_2 recuite donnant la phase β-PbF_2</i>	69

Figure III-6	<i>Evolution du diffractogramme DRX des échantillons bruts dopés à différentes concentrations d'Eu</i>	70
Figure III-7	<i>Diffractogramme DRX des échantillons $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ recuits à différentes concentration d'ions Eu^{3+} ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10$ et 0.15)</i>	72
Figure III-8	<i>Evolution du paramètre de maille des phases β-$Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ avec la concentration en ions Eu^{3+}</i>	73
Figure III-9	<i>Diffractogrammes DRX de l'échantillon $Pb_{0,9}Gd_{0,1}F_{2,1}$ (a) brut (b) recuit</i>	75
Figure III-10	<i>Diffractogrammes DRX de l'échantillon $Pb_{0,85}Gd_{0,1}Eu_{0,05}F_{2,15}$ (a) brut (b) recuit</i>	77
Figure III-11	<i>Courbes d'ATD des échantillons PbF_2 pures: (a) phase α-PbF_2, (b) phase β-PbF_2</i>	78
Figure IV-1	<i>Spectres de réflectance diffuse UV-Vis-NIR des particules $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5, 10$ et 15%)</i>	84
Figure IV-2	<i>Spectres de réflectance diffuse des particules $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ ($x=0$ et 15%) dans le domaine spectral d'absorption $300 - 600$ nm montrant les pics d'absorption liés aux transitions de l'euporium</i>	85
Figure IV-3	<i>Détermination des gaps de bandes directes et indirectes des particules $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$ et 10%): Graphe de $[F(R)h\nu]^2$ (a) et de $[F(R)h\nu]^{\frac{1}{2}}$ (b) en fonction de l'énergie de photons ($h\nu$)</i>	87
Figure IV-4	<i>Evolution des gaps de bandes directes (E_{gd}) et indirectes (E_{gind}) des particules $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5, 10$ et 15%).</i>	88
Figure IV-5	<i>Spectre de la réflectance diffuse (a) et le gap énergétique direct (b) de particules PbF_2 : Gd^{3+} (10%) + Eu^{3+} (5%)</i>	90
Figure IV-6	<i>Spectre de la réflectance diffuse (a) et le gap énergétique direct (b) de particules PbF_2 : Gd^{3+} (10%)</i>	91
Figure IV-7	<i>Spectres d'excitation de l'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (593nm) des particules PbF_2: Eu^{3+} (5%) et des particules PbF_2: Eu^{3+} (15%)</i>	92
Figure IV-8	<i>Spectre d'émission de PbF_2: Eu^{3+} (1, 5, 10 et 15 mol%) sous excitation à 464 nm</i>	93
Figure IV-9	<i>Intensités intégrées des émissions liées aux transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ainsi que le rapport d'asymétrie $R_{Asy} = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ en fonction de la concentration en ions Eu^{3+}</i>	94
Figure IV-10	<i>Spectres d'émission normalisés sur l'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ des particules PbF_2: Eu^{3+} (1, 5, 10 et 15 mol%), sous excitation 464nm.</i>	95

Figure IV-11	<i>Rapports d'intensités des transitions : (a) $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 1, 2$) sur $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et (b) $^5D_2 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1, 2, 3$) sur $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.</i>	96
Figure IV-12	<i>Spectres d'excitation de l'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (593nm) des particules codopées PbF_2: Gd^{3+} (10%)/Eu^{3+} (5%)</i>	97
Figure IV-13	<i>Spectre d'émission de PbF_2: Eu^{3+} (5mol%)/ Gd^{3+} (10mol%) comparé à ce de PbF_2: Eu^{3+} (15mol%) sous excitation à 464 nm</i>	98
Figure IV-14	<i>Evolution de l'intensité intégrée des transitions dipolaire magnétique ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) et dipolaire électrique ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) ainsi que le rapport d'asymétrie R_{Asy} en fonction de la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{exc}=235, 273, 311, 394$ et $464nm$)</i>	99
Figure IV-15	<i>Déclins de la fluorescence du niveau 5D_0 à 595nm (a) et à 617nm (b) à différentes concentrations de terres rares</i>	100
Figure IV-16	<i>Déclins de la fluorescence du niveau 5D_0 à 554nm à différentes concentrations de terres rares</i>	101
Figure IV-17	<i>Déclins de la fluorescence du niveau 5D_2 à 509nm à différentes concentrations de terres rares</i>	101

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I-1	<i>Configuration électronique des ions de terres rares trivalents.</i>	8
Tableau I-2	<i>Levée de la dégénérescence des multiplets des ions de TR^{3+} en fonction de la symétrie du champ cristallin</i>	15
Tableau I-3	<i>Nature des principales transitions de l'ion Eu^{3+} et les positions (couleurs) associées</i>	19
Tableau II-1	<i>Paramètres cristallographiques des deux formes de fluorure de plomb PbF_2</i>	41
Tableau III-1	<i>Evolution du paramètre de maille et du volume de la maille du système $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ ($x=0-15\%$)</i>	73
Tableau IV-1	<i>Valeurs des gaps de bandes directes (E_{gd}) et indirectes (E_{gind}) avec leurs incertitudes (ΔE_g) pour différentes concentrations en ions Eu^{3+} dopants les particules de PbF_2.</i>	88

Table des matières

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques	4
CHAPITRE I : Spectroscopie de base des ions de terres rares	6
I-1. Généralités sur les terres rares.....	7
I-2. Structure électronique.....	8
I-3. Propriétés optiques des ions de terres rares	10
I-4. Hamiltonien de l'ion de terre rare dans la matrice hôte.....	12
I-5. Champ cristallin	13
I-6. Règles de sélections des transitions optiques.....	16
I-6-1. L'ion Europium trivalent (Eu^{3+}).....	16
I-6-2. L'ion Gadolinium trivalent Gd^{3+}	20
I-7. Interaction du rayonnement avec les ions terres rares.....	21
I-7-1. Absorption.....	21
I-7-2. Emission spontanée.....	22
I-7-3. Emission stimulée.....	23
I-7-4. Emission Stokes et anti-Stokes.....	24
I-7-5. Absorption dans l'état excité.....	25
I-8. Transfert d'énergie entre ions de terre rare.....	25
1) Transfert d'énergie résonant ou assisté par des phonons	26
2) Transfert direct.....	26
3) Migration de l'énergie.....	27
4) Relaxation croisée.....	28
I-9. Transfert d'énergie par up- conversion.....	28
I-10. Transfert d'énergie par downconversion.....	29
a) Le Down-Shifting	29
b) Le Quantum-Cutting.....	30
I-11. Le Quantum Cutting dans le couple Gd^{3+} - Eu^{3+}	31
I-12. Relaxation non-radiative multiphonon.....	33
Références bibliographiques	35

CHAPITRE II : <i>Propriétés Structurales et Physico-Chimiques des Fluorures PbF₂ et Techniques Expérimentales de Caractérisation</i>	40
II. 1 Propriétés structurales de bifluorure de plomb PbF ₂	41
II. 2 Caractère multi-sites des cristaux PbF ₂ dopé terres rares.....	44
II. 3 Propriétés optique de la matrice PbF ₂	45
a) Domaine de transparence.....	45
b) b) Indice de réfraction	47
II. 4 Propriétés thermique de la matrice PbF ₂	48
II. 5 Caractérisation thermique par analyse thermique différentielle (ATD) ou par analyse thermogravimétrique (TG)	50
II. 6 Diffraction des Rayon X sur poudre.....	51
a) Principe.....	51
b) Identification de structure.....	52
c) Détermination du paramètre de maille.....	52
d) Détermination de la taille des particules.....	53
II. 7 Techniques expérimentales utilisées en spectroscopie optique	54
a) Spectre de la réflectance diffuse	54
b) Spectre de fluorescence et dynamique de fluorescence.....	56
Références bibliographique	58
CHAPITRE III : <i>Synthèse des nanoparticules de PbF₂ pures et dopées et caractérisation structurale</i>	60
III. 1 Etude bibliographique sur les principales méthodes de synthèse des particules fluorescentes	61
III.1. 1. Synthèse par broyage mécanique.....	61
III.1. 2. Synthèse par chimie douce	61
a) Synthèse hydrothermale/solvothermale.....	62
b) Synthèse par micelles inverses ou microémulsions w/o.....	62
c) Synthèse par coprécipitation	64

III. 2 Synthèse de particules de PbF₂ pures et dopées	64
a) Synthèse de particules de PbF₂ pures	64
b) Synthèse de particules de PbF₂ monodopées par des ions Eu³⁺	66
c) Synthèse de particules de PbF₂ mono dopées par des ions Gd³⁺	67
d) Synthèse de particules de PbF₂ codopées par la paire d'ions Eu³⁺-Gd³⁺	67
III. 3 Caractérisation par diffraction des rayons X des particules de PbF₂ pure et dopé europium	67
a) Particules de PbF₂ pures	67
b) Particules de PbF₂ brutes dopées à différentes concentrations d'europium	69
c) Recuit des particules de PbF₂ monodopées par des ions Eu³⁺	71
III. 4 Caractérisation par diffraction des rayons X des particules de PbF₂ dopée Gadolinium	74
III. 5 Caractérisation par diffraction des rayons X des particules de PbF₂ codopées Europium-Gadolinium	76
III.6 Caractérisation thermodynamique par analyse thermique différentielle (ATD) de la phase pure PbF₂	78
Références bibliographique	79
CHAPITRE IV : <i>Propriétés spectroscopiques des nanoparticules de PbF₂ dopées par des ions de terres rares</i>	83
IV. 1 Mesure de réflectance diffuse UV-Visible : Détermination de la bande interdite	84
a) Nanoparticules de PbF₂ monodopées Eu³⁺	84
b) Nanoparticules de PbF₂ codopées par la paire d'ions Eu³⁺-Gd³⁺	89
c) Nanoparticules de PbF₂ monodopées Gd³⁺	91
IV. 2 Propriétés d'excitation et d'émission	92
a) Cas de la matrice PbF₂ monodopée aux ions Eu³⁺	92
b) Cas de la matrice PbF₂ codopée aux ions Eu³⁺/Gd³⁺	97
IV. 3 Dynamique de la fluorescence des nanopoudres monodopées et codopées	99
Références bibliographique	102
Conclusion générale	104

Introduction générale

Introduction générale

En 1960, Theodore Harold Maiman [1] obtient pour la première fois l'émission laser au moyen d'un cristal de rubis, mais il faut cependant attendre, le début des années 80, pour que le développement des lasers solides soit renforcé grâce à l'apparition des premières diodes lasers de pompe. Ainsi, ces faisceaux de lumière cohérente sont-ils utilisés dans les domaines aussi variés que la recherche scientifique, la télémétrie, la détection de polluants, les spectacles, la chirurgie et la médecine, l'usinage, les télécommunications, l'affichage, le stockage optique de l'information, l'impression laser, etc... Les longueurs d'onde de l'émission laser doivent couvrir un large domaine, de l'infrarouge à l'ultraviolet en passant par le visible. La recherche dans le domaine des émissions lasers couvre une panoplie de matériaux sous diverses formes, i.e. cristaux, verres, fibres, couches minces, ... Les matériaux dopés par des ions de lanthanides ou des ions de transitions sont aussi les matériaux les plus visés par des applications lasers dans tout le domaine spectral Proche UV- Visible et proche infrarouge. Les ions de lanthanides font partie des éléments de la famille des terres rares (TR^{3+}). Ces ions de terres rares sont connus pour leurs propriétés optiques de luminescence, car ils possèdent des spectres optiques très riches dans tout le domaine infrarouge, visible et ultraviolet. Mais le laser YAG : Nd^{3+} est probablement le laser qui a fasciné les physiciens par la qualité de son faisceau et les propriétés physiques et thermomécanique de son matériau dénommé YAG($Y_3Al_5O_{12}$) de l'acronyme anglais 'Yttrium Aluminium Garnet'. Il est dopé par des ions Nd^{3+} . C'est probablement l'un des lasers qui a le plus d'applications surtout dans le domaine médical. Les chercheurs dans le domaine des matériaux lasers solides ont, depuis, cherché à trouver un concurrent aussi bien à la matrice YAG qu'au dopant Nd^{3+} .

Au cours de la dernière décennie, des études intensives sur les nanoparticules dopées aux ions terres rares ont été réalisées pour de nombreuses applications [2-4]. Les particules hôtes de fluorure sont avantageuses en tant que particules fluorescentes en raison de leurs énergies de phonons réduites qui limitent les émissions non radiatives. De nombreuses études sur les nanoparticules de fluorure dopé aux terres rares ont été rapportées dans la littérature. Essentiellement, on essaie d'explorer les principales couleurs de la lumière blanche. Ainsi, les principaux ions de terres rares concernés sont : Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} et Er^{3+} . Dans les matériaux

luminescents, l'euporium Eu^{3+} présente principalement des spectres d'émission dans la gamme rouge en raison de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1-4$). A notre connaissance, d'après la littérature, les nanoparticules de PbF_2 dopées Eu^{3+} n'ont été étudiées que dans le cadre d'études de vitrocéramique [5-11].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés principalement à préparer des particules de PbF_2 dopées Eu^{3+} ou codopées par la paire d'ions Eu^{3+} - Gd^{3+} en utilisant la méthode de co-précipitation. Cette méthode est marquée par une basse température de synthèse et elle est particulièrement appropriée pour préparer des nanopoudres précurseurs pour la fabrication de céramiques transparentes [12, 13]. En effet, plus la poudre est constituée des particules nanométriques et sphériques, plus elle est réactive pour le frittage à basse température ($T < 0,35T_m$, avec T_m la température de fusion) [14]. Nous décrivons tout le processus pour obtenir des particules de β - PbF_2 (précipitation, séchage et recuit). Les structures de types fluorite (β - PbF_2) ou orthorhombique (α - PbF_2) de PbF_2 sont confirmées par DRX. Enfin, nous exposons les propriétés d'excitation et d'émission des particules $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$ sous excitation visible. Le présent travail de thèse est alors composé en deux grandes parties. La première partie couvrant les deux premiers chapitres est consacrée à la présentation des propriétés spectroscopiques des ions de terres rares à l'état libre puis après incorporation de ces ions dans une matrice cristalline. Nous avons illustré les différents termes d'échange entre les ions de terres rares et le champ cristallin généré par les ions ligands du réseau cristallin. Les propriétés d'absorption et d'émission des ions de terre rares sont aussi présentées avec les mécanismes de transfert d'énergie. Ensuite, nous terminons cette première partie par la présentation des propriétés structurales et physico-chimiques de la matrice PbF_2 et par la description des montages et appareillage utilisés. Dans cette première partie, nous passons en revue toutes les techniques d'enregistrement des spectres de la réflectance diffuse, d'émission, d'excitation et de déclin de fluorescence à température ambiante.

Enfin, la dernière partie est consacrée à l'ensemble des protocoles de synthèse effectués pour élaborer les échantillons requis suivie par les différentes mesures et calculs effectués et l'analyse des résultats obtenus sur la matrice étudiée. Nous comparons les résultats obtenus avec d'autres matrices que ce soit cristallines ou vitreuses. Nous explorons ensuite la longueur d'onde appropriée pour l'émission escomptée par l'analyse des spectres d'excitation et de fluorescence. Ce travail sera suivi par le calcul des principales grandeurs optiques exigées pour établir une émission laser donnée.

Références bibliographiques

- [1] T. H. Maiman, *Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby*, Phys. Rev. Lett. **4**, 564(1960).
- [2] S.S. Syamchand, G. Sony, *Europium Enabled Luminescent Nanoparticles for Biomedical Applications*, Journal of Luminescence **165** (2015) 190–215
- [3] Z. Liu, E. Ju, J. Liu, Yi. Du, Z. Li, Q. Yuan, J. Ren, X. Qu, *Direct Visualization of Gastrointestinal Tract with Lanthanide-doped BaYbF₅ Upconversion Nanoprobes*, Biomaterials **34** (2013) 7444-7452
- [4] C. R. Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications*, 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- [5] B. Szpikowska-Sroka, N. Pawlik, L. Zur, R. Czoik, T. Goryczka, W. A. Pisarski, *Effect of Fluoride Ions on the Optical Properties of Eu³⁺: PbF₂ Nanocrystals Embedded into Sol-Gel Host Materials*, Materials Chemistry and Physics **174** (2016) 138-142
- [6] D. Zhou, R. Wang, X. He, J. Yi, Z. Song, Z. Yang, X. Xu, X. Yu, J. Qiu, *Color-Tunable Luminescence of Eu³⁺ in PbF₂ Embedded in Oxyfluoroborate Glass and its Nanocrystalline Glass*, Journal of Alloys and Compounds **621** (2015) 62–65
- [7] H. Yu, H. Guo, X. Zhang, A. Lao, S. Gao, Q. Li, and L. Zhao, *A Direct Route for the Investigation of Crystalline Field Effects on the Spectral Properties of Eu³⁺ Ions in Designed Nanostructures*, J. Appl. Phys. **118**, 084304 (2015)
- [8] H. Guo, H. Yu, X. X. Zhang, L. F. Chang, Z. J. Lan, Y. M. Li, and L. J. Zhao, *Doping Concentration Induced Phase Transition in Eu³⁺-Doped β -PbF₂ Nano-Particles*, Opt. Express **21**, 24742–24752 (2013).
- [9] C. Bensalem, M. Mortier, D. Vivien, P. Gredin, G. Patriarche, M. Diaf, *Thermal and Structural Characterization of Transparent Rare-Earth Doped Lead Fluoride Glass-Ceramics*, New Journal of Glass and Ceramics, **2**(2012) 65-74
- [10] C. Bensalem, M. Mortier, D. Vivien and M. Diaf, *Optical Investigation of Eu³⁺: PbF₂ Ceramics and Transparent Glass-Ceramics*, Optical Materials, Vol. **33**, N°. **6**, 2011, pp. 791-798.
- [11] K. Driesen, V. K. Tikhomirov and C. Görrler-Walrand, *Eu³⁺ as a Probe for Rare-Earth Dopant Site Structure in Nano-Glass-Ceramics*, Journal of Applied Physics **102**, 024312(2007)
- [12] T. T. Basiev, M. E. Doroshenko, V. A. Konyushkin, V. V. Osiko, P. P. Fedorov, V. A. Demidenko, K. V. Dukel'skii, I. A. Mironov, and A. N. Smirnov, *Fluoride Optical*

Nanoceramics, Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 57, No. 5, 2008, pp. 877-886

- [13] P. Gredin and M. Mortier, *Optical Properties of Fluoride Transparent Ceramics*, In: A. Tressaud and K. Poepelmeier (Eds.), Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials, Progress in Fluorine Science Series-Elsevier (2016), PP. 65-87
- [14] S. V. Kuznetsov, I. V. Yarotskaya, P. P. Fedorov, V. V. Voronov, S. V. Lavrishchev, T. T. Basiev, and V. V. Osiko, *Preparation of Nanopowdered $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba$; $R = Ce, Nd, Er, Yb$) Solid Solutions*, Zh. Neorg. Khim., 2007, 52, 364 [Russ. J. Inorg. Chem., 2007, 52 (Engl. Transl.)]

CHAPITRE I

Spectroscopie de base des ions de terres rares

Les matériaux lasers solides sont composés d'une matrice [1] monocristalline ou vitreuse, optiquement inerte et d'une ou plusieurs sortes d'ions actifs. Ces dopages en ions actifs représentent quelques pour cent de l'ion substitué par le dopant. Les dopants les plus communs pour les lasers à longueur d'onde fixe sont les ions de terres rares trivalents.

I-1. Généralités sur les terres rares

Les Terres Rares ont été découvertes en 1794 par J. Gadolina Ytterby en Suède sous forme d'oxydes contenant de nombreux éléments qu'il appela Yttria. La séparation de ces éléments, très proches chimiquement, a été laborieuse puisqu'il a fallu plus de 100 ans pour qu'ils soient tous isolés. Le néodyme, par exemple, est resté pendant longtemps associé au Praséodyme dans un composé nommé didyme (du grec « didymes » signifiant jumeaux) dans lequel la présence de plusieurs éléments était soupçonnée malgré les échecs de nombreuses tentatives de séparation. La famille des Terres Rares regroupe les éléments lanthanides de numéros atomiques compris entre $Z=57$ (lanthane, La) et $Z=71$ [2] (lutécium, Lu), auxquels sont associés les éléments scandium (Sc, $Z=21$) et yttrium (Y, $Z=39$) de propriétés chimiques voisines. Ces éléments sont généralement présents sous leur forme trivalente dans différents composés. Les ions lanthanides trivalents qui possèdent une couche 4f incomplète (du Ce^{3+} de structure électronique $[Xe] 4f^1$, à l' Yb^{3+} de structure électronique $[Xe] 4f^{13}$) présentent des propriétés optiques particulières et sont pour cette raison largement utilisés en tant qu'ions optiquement actifs dans les matériaux luminescents. Cette famille de composés est actuellement utilisée pour de nombreuses applications, notamment en catalyse, métallurgie, magnétisme et naturellement en optique. Dans cette dernière application, les terres rares sont utilisées pour leurs propriétés électroniques permettant l'obtention d'émissions intenses allant de l'ultra-violet (UV) à l'infrarouge (IR) moyen. Ces éléments de terres rares sont très sensibles à l'oxygène et s'oxydent très facilement en contact de l'air. Leur manipulation se fait le plus souvent en boîtes à gants sous atmosphère contrôlée d'argon hautement et continuellement purifié. On les trouve à l'état métallique où ils s'associent facilement à d'autres éléments de transitions sous forme de composés intermétalliques largement étudiés pour leurs propriétés magnétiques. A l'état ionique, ils proviennent de matériaux solides ioniques tels que les fluorures et les oxydes de terres rares. On les trouve le plus souvent à l'état ionique trivalent qui correspond en notation condensée à la configuration électronique $[Xe] 4f^N$, N variant de 1 à 14. Notons toutefois qu'il existe certains ions de terre rare à l'état divalent (Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} , Dy^{2+} et Tm^{2+}) ou à l'état tétravalent (Ce^{4+}). Les éléments de terres rares sont caractérisés par une couche 4f

interne partiellement remplie, les électrons de la couche 4f sont responsables pour l'essentiel des propriétés optiques et magnétiques des terres rares et toutes les transitions optiques tiennent lieu entre les niveaux d'énergie de la configuration 4f

I-2. Structure électronique

La structure électronique des ions TR^{3+} est basée sur celle du Xénon de numéro atomique $Z = 54$: $[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$, à la quelle vient s'ajouter la couche 4f, qui contiendra de 1 à 14 électrons en allant du Ce^{3+} au Lu^{3+} (tableau I-1). Dans l'état trivalent, les électrons des couches 5d et 6s de l'atome neutre disparaissent. La configuration électronique fondamentale est donc $4f^N$ (N prenant les différentes valeurs comprises entre 1 pour le Cérium et 14 pour le Lutécium).

Tableau I-1: Configuration électronique des ions de terres rares trivalents.

Numéro Atomique	Élément (Symbole)	Configuration électronique des atomes	Configuration électronique des ions trivalents (TR^{3+})	État fondamental des ions trivalents (TR^{3+})
57	Lanthane (La)	$[Xe] 4f^0 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^0$	1S_0
58	Cérium (Ce)	$[Xe] 4f^2 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^1$	$^2F_{5/2}$
59	Praséodyme (Pr)	$[Xe] 4f^3 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^2$	3H_4
60	Néodyme (Nd)	$[Xe] 4f^4 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^3$	$^4I_{9/2}$
61	Prométhium (Pm)	$[Xe] 4f^5 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^4$	5I_4
62	Samarium (Sm)	$[Xe] 4f^6 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^5$	$^6H_{5/2}$
63	Europium (Eu)	$[Xe] 4f^7 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^6$	7F_0
64	Gadolinium (Gd)	$[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^7$	$^8S_{7/2}$
65	Terbium (Tb)	$[Xe] 4f^9 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^8$	7F_6
66	Dysprosium (Dy)	$[Xe] 4f^{10} 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^9$	$^6H_{15/2}$
67	Holmium (Ho)	$[Xe] 4f^{11} 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^{10}$	5I_8
68	Erbium (Er)	$[Xe] 4f^{12} 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^{11}$	$^4I_{15/2}$
69	Thulium (Tm)	$[Xe] 4f^{13} 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^{12}$	3H_6
70	Ytterbium (Yb)	$[Xe] 4f^{14} 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^{13}$	$^2F_{7/2}$
71	Lutécium (Lu)	$[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^{14}$	1S_0

Diecke et ses collaborateurs [3] ont déterminé un grand nombre de niveaux d'énergie de la configuration $4f^N$ pour les ions de TR^{3+} du Cérium à l'Ytterbium dans la matrice $LaCl_3$. Ce travail est reporté sur la (figure I-1).

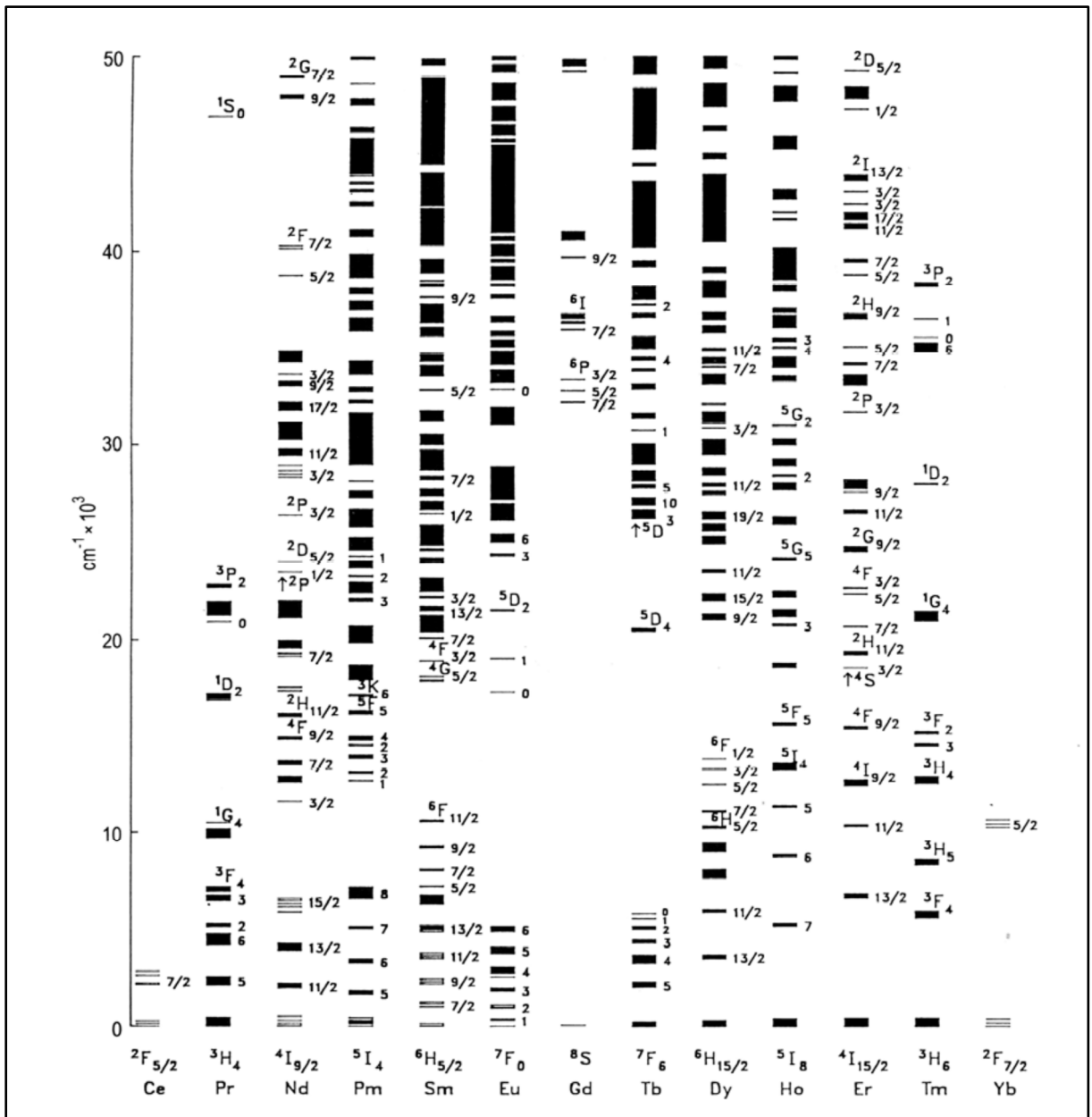


Figure I-1: Niveaux d'énergie des ions de terres rares TR^{3+} dans la matrice $LaCl_3$ [3]

I-3. 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 externes complètement remplies $5s^2 5p^6$ (figure I-2), donc les électrons de la couche interne incomplète $4f^N$ sont responsables des propriétés optique et magnétiques des ions de terres rares.

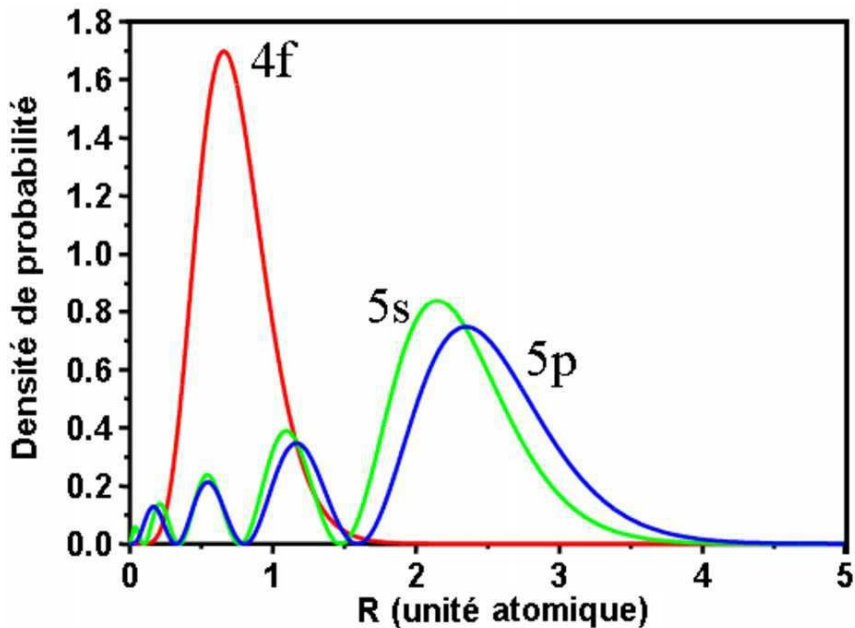


Figure I-2 : Densité de probabilité de présence des électrons externes (4f, 5s, 5p) de l'ion libre Eu^{3+} en fonction de leur distance R du noyau.

Les spectres optiques des ions de terres rares dans les solides correspondent à des transitions électroniques à l'intérieur 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 en $14! / (14-N)!N!$ micro états. Pour l'ion Eu^{3+} , le nombre N est égale 6 ce qui nous donne au total 3003 micro états. Cette dégénérescence est partiellement ou totalement levée sous l'effet de diverses perturbations.

- ♣ La répulsion coulombienne, provoquant un éclatement des niveaux d'énergie, conduit aux termes ^{2S+1}L de l'ion libre qui sont dégénérés chacun $(2S+1)(2L+1)$ fois. L'ordre de grandeur de l'écart énergétique entre deux termes successifs est de 10^4cm^{-1} .
- ♣ Le couplage spin orbite éclate ces termes en les décomposant en multiplets $^{2S+1}L_J$, l'ordre de grandeur de l'éclatement est de 10^3cm^{-1} .

- ♣ L'effet du champ cristallin, lève partiellement ou totalement la dégénérescence des différents multiplets en donnant les sous-niveaux Stark Γ_i . L'éclatement des sous-niveaux Stark correspondant à un multiplet donné est quelques 10^2 cm^{-1} . L'éclatement progressif des niveaux d'énergie de l'ion de terre rare, à partir de la configuration $4f^N$ sous l'effet de ces perturbations et les ordres de grandeur des énergies correspondantes sont représentés sur la figure (I-3).

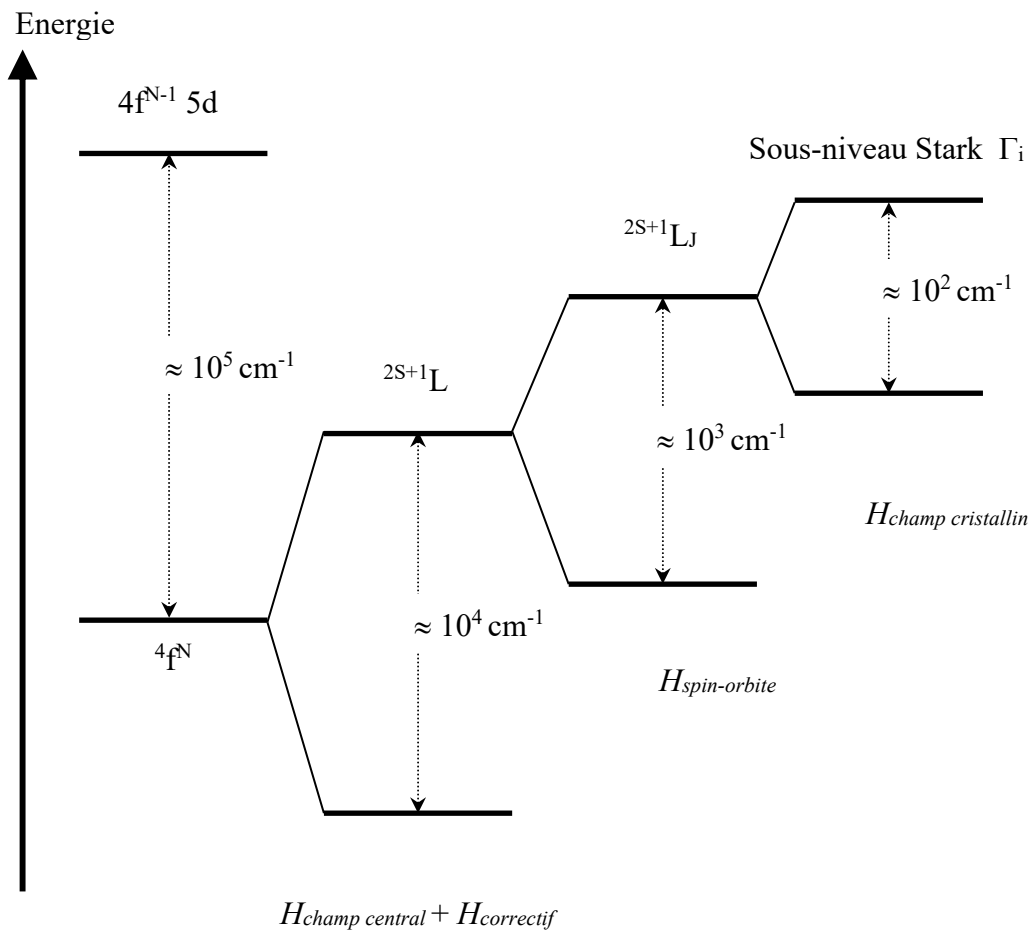


Figure I-3 : Contribution des différentes interactions à l'éclatement des niveaux d'énergie des ions de TR^{3+} [4]

I-4. Hamiltonien de l'ion de terre rare dans la matrice hôte

Dans la mécanique quantique, les niveaux d'énergie d'un ion sont, en fait, les états propres d'un système microphysique. Ils peuvent être obtenus par la solution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{Eq. I-1})$$

L'Hamiltonien H de l'ion de terre rare dans la matrice (cristalline ou amorphe) est la somme de l'Hamiltonien de l'ion libre et de l'Hamiltonien d'interaction des électrons de la couche active 4f avec le champ électrostatique dû à l'environnement cristallin :

$$H = H_{\text{ion libre}} + H_{\text{champ cristallin}} \quad (\text{Eq. I-2})$$

L'Hamiltonien de l'ion libre se compose lui-même de plusieurs termes.

$$H_{\text{ion libre}} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{P_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{Eq. I-3})$$

$\frac{P_i^2}{2m}$: L'opérateur énergie cinétique du $i^{\text{ème}}$ électron (de masse m et de charge $-e$),

$\frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$: L'opérateur attraction coulombienne entre le $i^{\text{ème}}$ électron et le noyau (de charge Ze),

$\xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$: L'Hamiltonien de couplage spin-orbite du $i^{\text{ème}}$ électron,

$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$: L'opérateur répulsion coulombienne entre le $i^{\text{ème}}$ et le $j^{\text{ème}}$ électron.

Les sommes ont lieu sur les N électrons de la couche incomplète 4f.

On voit que cet Hamiltonien ne tient compte d'aucune interaction relative à l'intérieur de l'ion comme : les interactions- magnétiques intrinsèques liées à la structure de l'électron par exemple : l'interaction des moments magnétiques des électrons entre eux, (interaction spin) et aussi l'interaction des moments magnétiques orbital et intrinsèque des électrons avec le moment magnétique du noyau ou bien la structure hyperfine car ces interactions sont très faibles par rapport aux interactions électrostatiques et l'interaction spin-orbite.

De manière tout à fait générale l'Hamiltonien d'un ion libre peut s'écrire :

$$H_{ion\ libre} = H_{champ\ central} + H_{correctif} + H_{spin-orbite} \quad (\text{Eq. I-4})$$

La première partie de l'Hamiltonien comprend les contributions cinétiques et potentielles de chaque électron 4f dans « l'approximation du champ central ». Nous considérons alors que chaque électron subit un potentiel central moyen généré par le noyau et tous les autres électrons. Cet Hamiltonien s'écrit :

$$H_{champcentral} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right] \quad (\text{Eq. I-5})$$

Le second terme correspond à une correction de l'Hamiltonien décrivant l'effet coulombien entre deux électrons et entre un électron et le noyau. Cette correction est imposée par l'utilisation de l'approximation du champ central (pour améliorer l'approximation, on essaie de représenter au mieux les effets coulombiens) :

$$H_{correctif} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - V(r_i) \right] + \sum_{j>i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{Eq. I-6})$$

Le dernier terme de l'Hamiltonien rend compte du couplage spin-orbit :

$$H_{spin-orbite} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad \text{avec} \quad \xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} \quad (\text{Eq. I-7})$$

$$\text{Donc : } H_{ionlibre} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ze^2}{r_i} + \sum_{j>i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (\text{Eq. I-8})$$

I-5. Champ cristallin

Lorsque l'ion libre est inclus dans une matrice vitreuse ou cristalline, de façon qu'on puisse négliger les interactions entre les ions de terres rares, il devient nécessaire de prendre en compte l'interaction entre le champ électrique créé par les ligands et l'ion de terre rare.

Cette nouvelle interaction est appelée champ cristallin. La première action du champ cristallin est de briser la symétrie sphérique de l'ion libre de terre rare. Cette symétrie est alors remplacée par la symétrie ponctuelle du site cristallographique occupé par l'ion de terre rare. Cet abaissement de symétrie se traduit par une levée de dégénérescence des multiplets $^{2S+1}L_J$ qui se décomposent en $(2J+1)$ sous niveaux Stark si J est entier, et en $(J+1/2)$ sous niveaux (doublet

de Kramer) si J est demi-entier. Le nombre des sous niveaux Stark attendus dépend d'une part de la nature de l'ion de terre rare et d'autre part de la symétrie ponctuelle [5, 6].

Cependant, la couche $4f^N$ étant isolée de l'environnement extérieur à l'ion dopant par les couches $5S^2$ et $5P^6$, l'effet du champ cristallin restera assez faible. Ce phénomène d'écrantage permet d'étudier le champ cristallin comme une perturbation appliquée à l'ion libre. L'Hamiltonien d'un ion de TR^{3+} dans une matrice est alors :

$$H = H_{ion\ libre} + H_{champ\ cristallin} \quad (\text{Eq. I-9})$$

Et l'Hamiltonien du champ cristallin est :

$$H_{champcrystal\ lin} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \frac{z_j e^2}{\|\vec{r}_j - \vec{r}_i\|} \quad (\text{Eq. I-10})$$

Où r_i est la position du $i^{\text{ème}}$ électron.

r_j est la position par rapport au centre du site occupé par l'ion dopant du $j^{\text{ème}}$ ligand qui a pour charge (positive ou négative) $q_j = -z_j e$

La somme s'effectue sur l'ensemble de ligands et des électrons.

Etant donné que $H_{ion\ libre}$ a été résolu pour une symétrie sphérique, $H_{champ\ cristallin}$ va être développé en harmoniques sphériques ou bien en opérateurs se transformant comme des harmoniques sphériques [2]. L'Hamiltonien champ cristallin devient alors :

$$H_{champcristallin} = \sum_{k,q,i} B_q^k (C_q^k)_i \quad (\text{Eq. I-11})$$

$$\text{Avec } (C_q^k)_i = \left[\frac{4}{2k+1} \right]^{1/2} Y_q^k(\theta_i, \varphi_i) \quad (\text{Eq. I-12})$$

et les paramètres semi-empiriques B_q^k sont les paramètres du champ cristallin, qui dans le cadre du modèle des charges ponctuelles sont donnés par :

$$B_q^k = A_q^k \langle r^k \rangle \quad (\text{Eq. I-13})$$

L'identification des sous-niveaux d'énergie, condition nécessaire au calcul des paramètres de champ cristallin, est relativement aisée lorsque la matrice est monosite (un seul site de symétrie donnée possible pour accueillir l'ion dopant). Mais si l'ion actif peut occuper plusieurs sites de

symétrie différente, l'identification des sous-niveaux devient plus ambiguë et rend plus difficile le calcul des B_g^k . Le groupe ponctuel de symétrie du site occupé par l'ion actif joue également un rôle dans la détermination de la dégénérescence d'un multiplet comme le montre le [tableau \(I-2\) \[2\]](#). Nous remarquons d'après ce tableau que la levée de dégénérescence n'est totale ($2J+1$ sous-niveaux Stark) qu'en cas d'incorporation de TR dans un site de basse symétrie et si J est entier.

Tableau I-2: Levée de la dégénérescence des multiplets des ions de TR^{3+} en fonction de la symétrie du champ cristallin [2]

Symétrie	Symboles	J = 0	1	2	3	4	5	6	7	8
		2J+1=1	3	5	7	9	11	13	15	17
Cubique	O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonale	$D_{6h}, D_{3h}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, C_{3h}, C_6, D_{3d}, C_{3v}, D_3, S_6, C_3$	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tétraгонаle	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Symétries basses	$D_{2h}, C_{2v}, D_2, C_{2h}, C_s, C_2, S_2, C_1$	1	3	5	7	9	11	13	15	17
		J = 1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
		2J+1=2	4	6	8	10	12	14	16	18
Cubique	O_h, T_d, O, T_h, T	1	1	2	3	3	4	5	5	6
Autres Symétries		1	2	3	4	5	6	7	8	9

I-6. Règles de sélections des transitions optiques

L'interaction des ions de terres rares avec un rayonnement électromagnétique peut donner naissance à des transitions entre les niveaux d'énergie $2S+1L_J$, transitions régies par des règles de sélection. L'interaction des électrons de la terre rare avec le champ cristallin conduit principalement à deux types de transitions [7]: les transitions dipolaires électriques et les transitions dipolaires magnétiques.

Lorsque l'ion de terre rare est introduit dans une matrice, il est soumis à l'effet du champ cristallin de celle-ci. Les états de la configuration fondamentale sont alors mélangés avec ceux de la première configuration excitée. Les transitions dipolaires électriques deviennent alors permises et sont appelés *transitions dipolaires forcés*. En utilisant le modèle de Judd et Ofelt [8, 9] décrivant les intensités de ces transitions et en considérant les différents termes de couplage de spin-orbite et du champ cristallin, on peut définir les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques forcées :

$$\Delta l = \pm 1 ; \quad \Delta L \leq 6 ; \quad \Delta S = 0 ; \quad |\Delta J| \leq 6$$

Les transitions dipolaires magnétiques sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques. Les règles de sélection pour un ion présent dans une matrice sont définies par :

$$\Delta l = 0 \text{ (Pas de changement de parité)} ; \quad \Delta L = 0, \pm 1 ; \quad \Delta S = 0 ; \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

I-6-1. L'ion Europium trivalent Eu^{3+}

L'atome d'Europium possède la configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} (4f^7)5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$. Par contre la configuration électronique de l'ion Europium trivalent est donnée par: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} (4f^6)5s^2 5p^6$, soit $[\text{Xe}] 4f^6$. Il a donc 6 électrons dans la couche active 4f qui sont les électrons optiques. C'est Ofelt [10] qui le premier, à la fin de 1962, a établi par le calcul, le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion libre Eu^{3+} . Son diagramme d'énergie est simple (Figure I-4). C'est un ion particulier parmi les ions de terres rares par le fait qu'il possède deux niveaux à $J = 0$, un niveau fondamental (7F_0) et un premier niveau excité (5D_0) qui restent non dégénérés par l'action d'un champ cristallin. La transition (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) donne une seule raie par type de site d'ions Eu^{3+} .

L'euporium trivalent donne lieu à des spectres d'émission qui appartiennent principalement au domaine visible, sauf les transitions ${}^5H_3 \rightarrow {}^7F_{1,2,3,4}$ observées par Kiliaan et al. [11] vers 329nm, 337nm, 345nm et 358nm qui appartiennent au domaine ultraviolet. C'est l'ion

luminescent le plus attirant pour des émissions dans le rouge à cause de la transition intense ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ vers 610-620 nm.

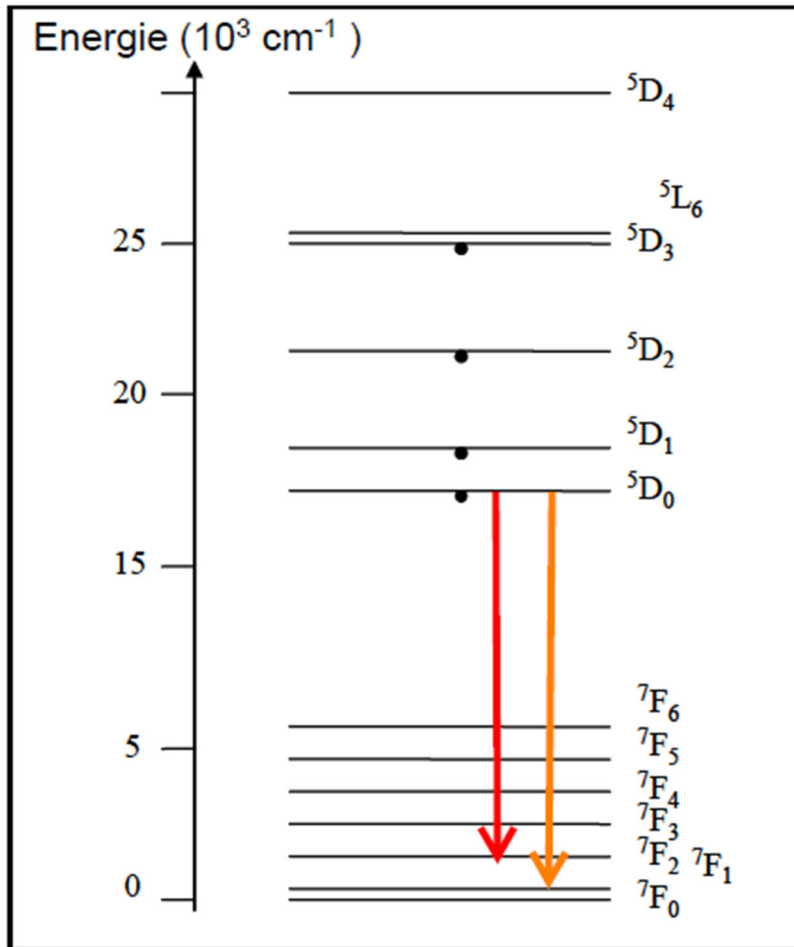


Figure I-4: Niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} dans LaF_3

La transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ situe autour de 580 nm, théoriquement interdite ($\Delta J = 0$) est permise à l'ordre dipolaire électrique seulement dans les groupes de symétrie C_s , C_n et C_{nv} . Elle apparaît sur le spectre à cause du mélange d'états 7F_0 et 7F_2 [12-15], de sorte que la fonction d'onde de l'état final de la transition devienne une combinaison entre la fonction d'onde de l'état 7F_0 et la fonction d'onde de l'état 7F_2 comme le montre l'équation (I-14).

$$[{}^5D_0] \rightarrow a[{}^7F_0] + b[{}^7F_2], \text{ avec } a \gg b \quad (\text{Eq. I-14})$$

La transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ sera alors possible grâce à un mécanisme de dipôle électrique forcé. Du moment que cette transition est présentée en une seule raie, le nombre de raies observées dans le domaine spectral autour de 580 nm permet de déterminer le nombre de sites occupés par l'ion Européum.

La transition orange $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ située vers 585-600 nm est autorisée par un processus dipolaire magnétique. C'est la seule transition dipolaire magnétique issue de 5D_0 . Toutes les autres transitions sont de type dipolaire électrique. Elle est insensible au changement de l'environnement de l'Europium et qui fournit une estimation de la durée de vie radiative de l'ion europium.

La transition rouge $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ positionnée vers 610-620 nm, dite hypersensible permet de détecter les changements dans la première sphère de coordination

Les deux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ sont intenses alors que la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ est faible en accord avec les règles de sélection de Judd-Ofelt pour les transitions dipolaires électriques. De plus, si on arrive à isoler les raies correspondant aux différentes transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$) propres à un même site, le dénombrement de ces raies permettra de déterminer la symétrie locale du site cristallographique dans lequel se trouve l'ion Europium. C'est pourquoi cet ion largement utilisé comme sonde structurale locale.

En principe, les transitions entre les niveaux d'énergie de la configuration 4f sont possibles pour l'ion Eu^{3+} et dépendent de la matrice hôte et de sa structure cristalline et plus particulièrement de la symétrie du site occupé par Eu^{3+} . Par conséquent, avec un choix approprié de matrice on peut contrôler la couleur de l'émission d'Europium. En effet, une émission orange peut être observée si la transition la plus intense est $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ce qui n'est possible que si l'ion Eu^{3+} est dans un site Centrosymétrique. Pour un site non Centrosymétrique, c'est l'émission rouge généralement qui domine $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

En plus de l'émission rouge essentielle, certaines autres raies d'émission situées dans la région bleu-vert à partir de niveaux 5D plus élevés, telles que 5D_1 (vert), 5D_2 (vert, bleu) et 5D_3 (bleu) peuvent également apparaître. Cela dépend de manière critique des fréquences de vibration les plus élevées (ν_{max}) disponibles dans le réseau hôte et de la concentration de dopage en Eu^{3+} . En d'autres termes, une sélection appropriée du réseau hôte et de la concentration de dopage d' Eu^{3+} est possible pour produire simultanément l'émission rouge du niveau d'énergie 5D_0 et les émissions bleues et vertes des niveaux d'énergie $^5D_{1,2,3}$ supérieurs d' Eu^{3+} avec une intensité comparable, générant ainsi une émission de lumière blanche à partir de matériaux monodopés Eu^{3+} . Cette situation a été confirmée dans le système CaIn_2O_4 dopé à 1% Eu^{3+} , sous excitation par faisceau d'électrons à basse tension [16] et dans la matrice $\text{BaCa}_2\text{In}_6\text{O}_{12}$ dopée par 5% Eu^{3+} [17]. Les caractéristiques de quelques transitions principales observées pour l' Eu^{3+} sont représentées sur le [tableau I-3](#).

Tableau I-3 : Nature des principales transitions de l'ion Eu^{3+} et les positions (couleurs) associées

Transitions	Nature	ΔJ	Position (Couleur)	Symétrie du site
$^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_3$	Dipolaire Magnétique	1	~ 509-512 nm (Bleu Vert)	Centro-symétrique
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	Dipolaire Magnétique	1	~ 554 nm (Verte)	Centro-symétrique
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	Dipolaire Electrique	0	~ 580 nm (Jaune)	C_s , C_n et C_{nv}
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	Dipolaire Magnétique	1	~ 585-600 nm (Orange)	Centro-symétrique
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	Dipolaire Electrique	2	~ 610-620 nm (Rouge)	Non Centro-symétrique
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	Dipolaire Electrique	3	~ 650 nm (Rouge)	Non Centro-symétrique
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	Dipolaire Electrique	4	~ 700 nm (Rouge-Proche IR)	Non Centro-symétrique

Il est à noter que la protection anti-fraude des billets de banque en Euros, utilisant un marquage de sécurité avec une encre spéciale contenant entre autres de l'euprium [18]. La figure I-5 montre la visualisation du marquage de sécurité sur un billet de 50 Euros [19].

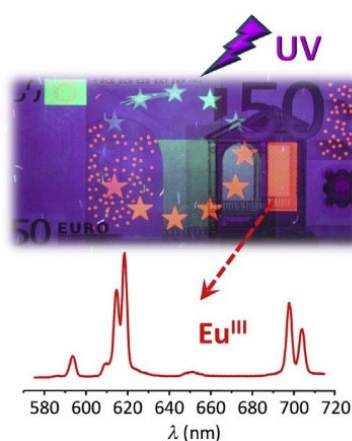


Figure I-5: L'apparition d'un billet de 50 Euros sous excitation ultraviolette (La fluorescence rouge provient de Eu^{3+})

I-6-2. L'ion Gadolinium trivalent Gd^{3+}

Le gadolinium occupe une position médiane dans la série des Lanthanides. C'est une position de symétrie qui lui confère des propriétés particulières. A l'état ionique, l'ion gadolinium trivalent possède la structure électronique : $[Xe] 4f^7$ avec sept électrons sur la couche optiquement active 4f. Son multiplet fondamental est $^8S_{7/2}$ ($L = 0, S = 7/2, J = 7/2$). Le diagramme de Dieke montre qu'il n'a pas de niveaux d'énergie dont les transitions avec le niveau fondamental se situent dans le visible ou l'infrarouge. Son premier niveau excité $^6P_{7/2}$ est situé à plus de 32 000 cm^{-1} (Figure I-6). Les transitions donnant lieu à l'absorption ou à l'émission sont donc dans le domaine spectral proche UV. Une émission intense observée vers 315 nm, correspond à la transition $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$. Des transitions entre états excités permettent d'avoir des émissions dans le visible (Orange/Rouge) à partir des niveaux 6G_J vers les niveaux 6P_J ou des émissions dans le proche infrarouge à partir des niveaux 6G_J vers les niveaux 6I_J [20-24]. L'ion Gd^{3+} joue un rôle important en tant qu'ion sensibilisateur dans des phénomènes de transfert d'énergie donnant lieu à des émissions multi-photons [25-30].

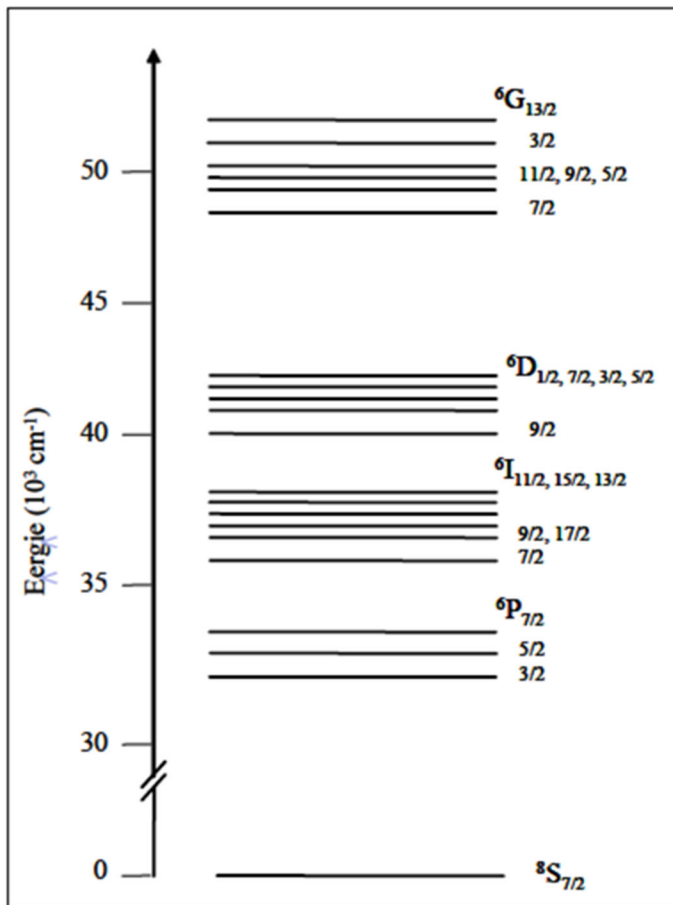


Figure I-6: Niveaux d'énergie de l'ion Gd^{3+} dans LaF_3

De plus, du fait de ses propriétés paramagnétiques, l'ion gadolinium a été retenu depuis les années 1980s pour la conception d'agents de contraste pour l'imagerie médicale (imagerie par résonance magnétique, IRM) [31-38].

I-7. Interaction du rayonnement avec les ions terres rares

Les ions de terres rares excités par un rayonnement électromagnétique se désexcitent de manière radiative (émission de photon) mais également par différents phénomènes non radiatifs. De nombreux travaux théoriques effectués par Judd et Ofelt [8] [9] ont été menés afin d'interpréter les spectres de fluorescence et d'absorption de ces ions.

L'interaction des ions terres-rares avec un rayonnement électromagnétique va provoquer des transitions entre les différents niveaux de l'ion suivant plusieurs mécanismes. Certaines transitions sont à l'origine du processus d'amplification.

I-7-1. Absorption

Soit une onde électromagnétique composée de photons d'énergie $E = h\nu$ traversant un matériau contenant des ions terres-rares. Si les photons ont une énergie proche de l'énergie ΔE séparant l'état fondamental de l'état excité, ils peuvent alors être absorbés par l'ion terre-rare, ce qui se traduit par le passage de la terre-rare à l'état excité. Le processus d'absorption est décrit sur la figure (I- 4),

$$I_t(\lambda) = I_0 e^{-DO(\lambda)} \quad (\text{Eq. I-15})$$

Où : $I_0(\lambda)$ étant l'intensité lumineuse incidente pour une radiation monochromatique donnée.

$I_t(\lambda)$: représente l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon d'épaisseur L .

$DO(\lambda)$: la densité optique.

Le spectre d'absorption est tracé de la courbe $DO(\lambda) = f(\lambda)$ cette grandeur (sans dimension) dépend de l'épaisseur L de l'échantillon.

Pour s'affranchir de la concentration en ions dopants et de l'épaisseur de l'échantillon, on utilise plus volontiers la notion de section efficace d'absorption σ_{abs} exprimée en cm^2 qui se déduit de la densité optique par :

$$I_t(\lambda) = I_0 e^{-N\sigma_{abs}L} \quad (\text{Eq. I-16})$$

$$\text{où } \sigma_{abs}(\lambda) = 2.3 \times \frac{DO(\lambda)}{N_{totale}L} \quad (\text{Eq. I-17})$$

N_{totale} est la concentration en ions/cm³ et L : l'épaisseur de l'échantillon exprimée en cm.

La section efficace d'absorption σ_{abs} est définie comme le coefficient de proportionnalité entre la probabilité d'absorption d'un photon et le nombre d'ions par unité de surface, elle a les dimensions d'une surface.

Les mesures de section efficace d'absorption peuvent se déduire à partir des enregistrements des spectres d'absorption. Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à deux faisceaux. Un faisceau de lumière blanche est envoyé sur un monochromateur afin de sélectionner la longueur d'onde λ puis séparé en deux faisceaux de même intensité, le faisceau de référence d'intensité $I_0(\lambda)$ et le faisceau traversant l'échantillon d'intensité $I_t(\lambda)$.

I-7-2. Emission spontanée

Une fois dans son état excité et sans aucune action extérieure, l'ion de terre rare revient spontanément dans leur état d'énergie minimum. Il y a alors émission de lumière, c'est le phénomène d'émission spontanée.

La variation de population des ions entre les niveaux d'énergie E_1 et E_2 peut s'écrire :

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21} N_2 = - \frac{dN_2}{dt} \quad (\text{Eq. I-18})$$

A_{21} est le coefficient d'Einstein qui correspond à la probabilité d'émission spontanée par unité de temps. Il s'exprime en s⁻¹ et est inversement proportionnel à la durée de vie radiative du niveau d'énergie E_2 .

$$A_{21} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (\text{Eq. I-19})$$

Il peut y avoir plusieurs niveaux d'énergie E_j en dessous du niveau excité E_m . Les ions peuvent alors effectuer des transitions spontanées vers chacun de ces niveaux. On peut ainsi définir pour chacune de ces transitions une probabilité d'émission spontanée A_{mj} . La probabilité totale de désexcitation est la somme de toutes ces probabilités, et la durée de vie radiative est :

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_j A_{mi}} \quad (\text{Eq. I-20})$$

On définit le rapport de branchement β pour une transition donnée $m \rightarrow i$ par la relation

$$\beta = \frac{A_{mi}}{\sum_j A_{mi}} = A_{mi} \tau_{rad} \quad (\text{Eq. I-21})$$

I-7-3. Emission stimulée

L'onde électromagnétique incidente peut provoquer la désexcitation d'un électron dans l'état E_2 par émission d'un photon qui a les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et polarisation) que le photon incident. L'émission stimulée agit comme une duplication de la lumière. Elle nécessite une inversion de population entre les niveaux E_2 et E_1 pour se produire. L'émission stimulée d'un photon est décrite sur la [figure \(I-7c\)](#).

L'effet laser est basé sur le principe de l'émission stimulée. Pour être efficace, il faut que :

- **l'émission stimulée domine l'absorption.** Par conséquent, il faut que $N_2 \gg N_1$ (N_1, N_2 la population des niveaux 1 et 2) c'est-à-dire qu'il y ait une inversion de population par rapport à l'équilibre thermique.
- **l'émission stimulée l'emporte sur l'émission spontanée**, ce qui est le cas si la densité de flux de photons $\rho(\nu)$ est élevée. Pour cela, le milieu amplificateur doit être placé dans une cavité laser composée de deux miroirs parallèles, l'un étant réfléchissant à 100% et le second à 95-99 %, à la longueur d'onde laser. Sous une excitation optique ou électrique, le matériau laser émet un rayonnement, qui est amplifié dans la cavité laser. En sortie du miroir transmettant à 1-5 %, un faisceau de lumière intense et cohérente est obtenu.

L'équation de population des niveaux 1 et 2 s'écrit :

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2 B_{21} \rho(\nu) \quad (\text{Eq. I-22})$$

Où $\rho(\nu)$ est la densité spectrale d'énergie de flux de photons.

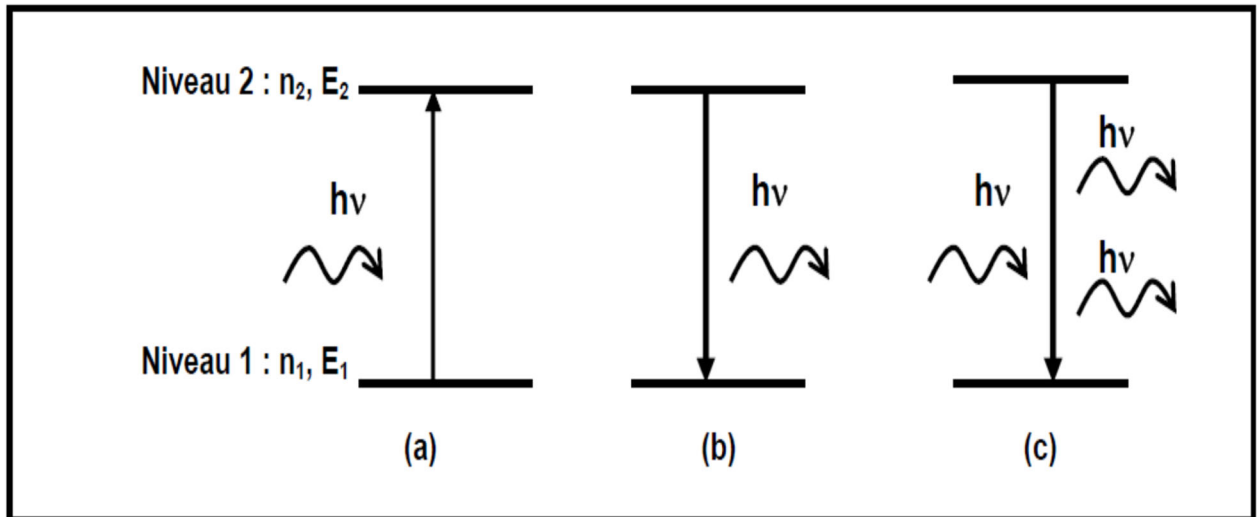


Figure I-7: (a) Absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux 1 et 2 ; $h\nu=E_2-E_1$. (b) Emission spontanée d'un photon d'énergie $h\nu=E_2-E_1$, émis dans n'importe quelle direction de l'espace. (c) Emission stimulée d'un photon d'énergie $h\nu$, sous l'effet d'un photon incident d'énergie $h\nu$. Les deux photons émis sont identiques : même fréquence, même phase, même direction. Ils sont dits cohérents.

I-7-4. Emission Stokes et anti-Stokes

L'énergie des photons émis est, en général inférieure ou égale à celle des photons excitateurs, on parle ici de la luminescence Stokes. Par contre, la luminescence est dite anti-Stokes lorsque deux (ou plus) photons de basse énergie sont convertis en un photon d'énergie supérieure. Les mécanismes d'excitation de la fluorescence anti-Stokes des ions Er^{3+} peuvent être classés en deux grandes catégories : la première met en jeu un seul ion, et l'émission est obtenue par le mécanisme de l'absorption dans l'état excité (ESA) [39]. Le deuxième fait intervenir deux ions et l'émission est produite par le mécanisme de transfert d'énergie (transfert d'énergie ou l'addition de photons par transfert d'énergie (APTE) [40]. Il faut signaler qu'aucun de ces mécanismes n'intervient jamais seul mais peut être prédominant par rapport aux autres selon les caractéristiques expérimentales. Dans le cas de l'Erbium (Er^{3+}), l'absorption dans l'état excité (Excited-State Absorption ESA) d'un niveau électronique métastable à faible concentration ($< 0,1$ at. %) et le transfert à l'état excité (Excited-State Transfer) à forte concentration ($> 0,1$ at. %) sont les deux principales processus d'up-conversion [41].

I-7-5. Absorption dans l'état excité

L'absorption dans l'état excité AEE (ESA, Excited State Absorption) est un processus d'up-conversion (figure I-8). Ce processus est d'autant plus probable que le niveau excité E_1 est métastable. Le photon peut être un photon de pompe (excitation) ou de signal (émission). Dans ce dernier cas, l'AEE est une source de dégradation du signal. Les effets positifs l'AEE sont le dépeuplement du niveau terminal dans le cas d'une transition radiative « self-terminating » [42] et l'excitation de niveaux d'énergie supérieure à celle de la pompe [43]. Ce processus permet de réaliser des lasers à up-conversion.

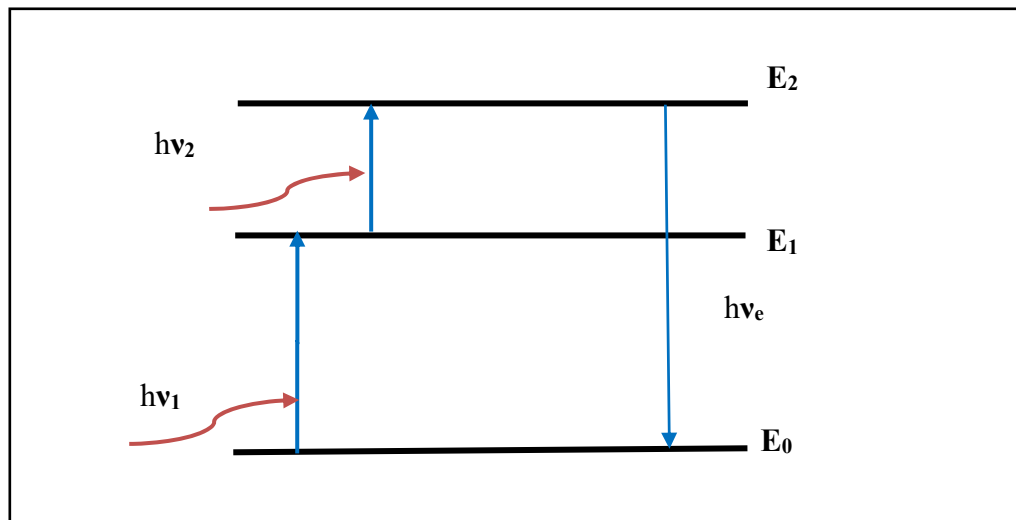


Figure I-8: Principe de l'absorption dans l'état excité (AEE).

I-8. Transfert d'énergie entre ions de terre rare

Lorsque la concentration en ions terres rares est augmentée dans une matrice hôte, soit pour un même type d'ion, soit pour des types différents (codopage), des interactions ion-ion se produisent. Généralement, le phénomène se produit lorsque la distance moyenne des ions atteint quelques nanomètres, c'est-à-dire en supposant une répartition uniforme, lorsque la concentration des ions atteint 10^{27} m^{-3} . Dans le cas d'un codopage la compréhension de tels phénomènes est capitale pour expliquer les différents processus optiques intervenant dans les ions de terre rares dopants des matrices solides.

Le transfert d'énergie se produit quand l'absorption et l'émission ne s'effectuent pas dans le même site. Il existe différents types d'interaction entre les ions conduisant au dépeuplement d'un niveau excité [44]. La probabilité de transfert d'énergie est liée au recouvrement entre

l'émission de l'ion donneur et l'absorption de l'ion accepteur. On peut distinguer entre un transfert radiatif et non radiatif, un transfert résonant et un transfert assisté par des phonons.

1) Transfert d'énergie résonant ou assisté par des phonons

Dans le cas du transfert résonant, les ions proches voisins considérés possèdent des niveaux d'énergie identiques. L'ion donneur D dans son état excité D^* va relaxer vers son état fondamental, ou un niveau inférieur. L'ion accepteur A va alors absorber l'énergie libérée et ainsi passer de son niveau fondamental vers un de ces niveaux excités A^* (Figure I-9a). Il faut donc un recouvrement important entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur.

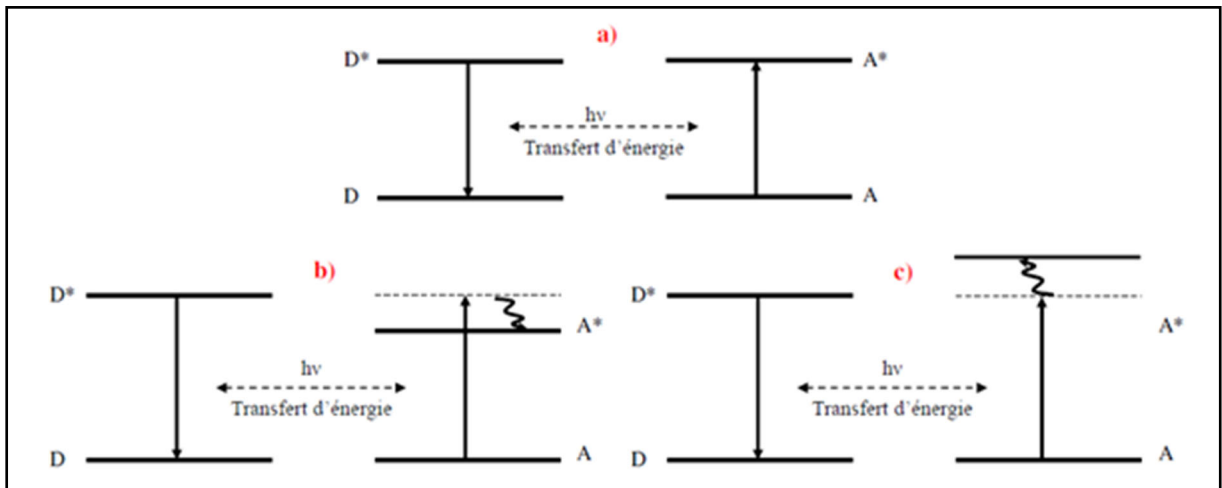


Figure I-9 : a) Transfert d'énergie résonant et transfert d'énergie assisté par : b) émission de phonons c) absorption de phonons.

Dans le cas où la différence d'énergie entre les niveaux impliqués n'est pas exactement identique, on parle de transfert non résonant ou assisté par des phonons. Afin d'assurer une conservation totale de l'énergie, un ou plusieurs phonons peuvent être émis ou absorbés, selon que l'énergie de la transition $D^* \rightarrow D$ est supérieure ou inférieure à celle de la transition $A \rightarrow A^*$ (Figures I-9b et c).

2) Transfert direct

Le transfert direct, représenté dans la figure (I- 9a) est le processus à travers le quel deux ions, un dans un état excité (donneur), l'autre dans l'état fondamental (accepteur), peuvent

échanger directement leur énergie (l'ion donneur cède son énergie à l'ion accepteur sans passer par l'émission d'un photon).

3) Migration de l'énergie

Le transfert d'énergie par migration est une suite de transferts directs se produisant de proche en proche, jusqu'à ce que l'énergie soit transférée aux centres luminescents ou à un piège et qui la dissipe de manière non radiative. Donc la migration d'énergie peut être soit favorable à la luminescence, soit entraîner une extinction de la luminescence. On rencontre couramment le transfert d'énergie par migration dans les matériaux à base de gadolinium dopés terres rares où le gadolinium joue le rôle d'un ion sensibilisateur ou un rôle intermédiaire entre un ion sensibilisateur et le centre luminescent [11][45-56].

En effet, l'énergie absorbée par l'ion sensibilisateur (S) comme : Ce^{3+} , Bi^{3+} , Pr^{3+} , Pb^{2+} , ou la matrice hôte elle-même [11] [45-48] [55, 56] est transférée vers l'ion Gd^{3+} qui la transfère à son tour vers un autre ion Gd^{3+} proche voisin. L'énergie d'excitation migre ainsi de proche en proche dans le réseau formé par les ions Gd^{3+} jusqu'à rencontrer un centre luminescent comme : Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , ou Mn^{3+} [11] [48] [55, 56]. L'ion Gd^{3+} transfère alors son énergie au centre activateur (A) qui émet, selon le processus schématisé par la figure (I-10) [57].

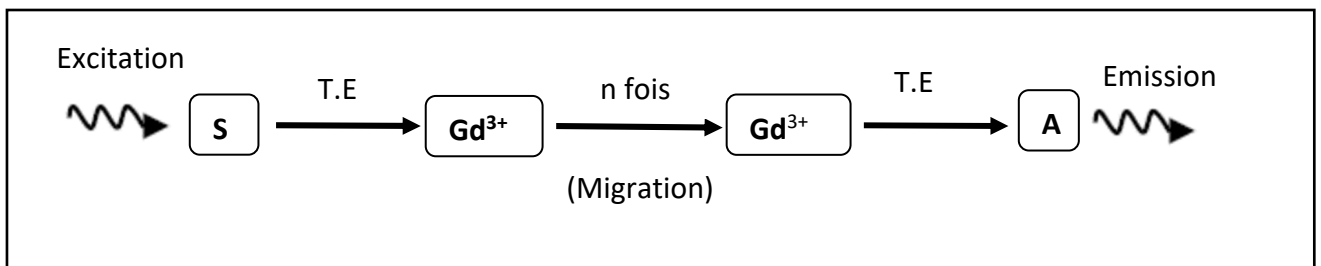


Figure I-10 : Transfert d'excitation de sensibilisateur (S) à l'activateur (A) dans les matériaux à base de gadolinium.

4) Relaxation croisée

Ce processus peut avoir lieu entre des ions différents ou de même nature. Le transfert est dit par relaxation croisée, lorsqu'à la fin du transfert, les électrons de l'ion donneur se trouvent non pas sur le niveau fondamental mais sur un niveau d'énergie compris entre D^{**} (excité initial) et D (fondamental) (Figures I-11). Quand ce transfert a lieu entre deux ions de même nature, on parlera d'auto-extinction de la fluorescence.

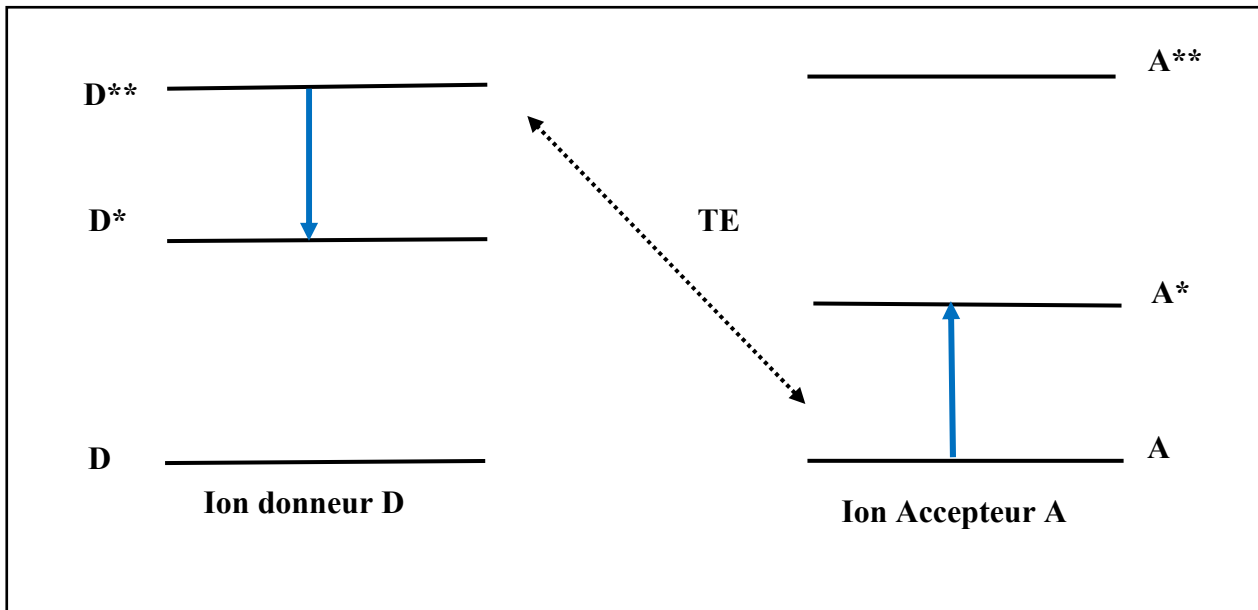


Figure I-11 : principe de transfert d'énergie (TE) par relaxation croisée

I-9. Transfert d'énergie par up-conversion

Le terme up-conversion signifie que le photon de fluorescence émis possède une longueur d'onde plus courte que celles des photons ayant servi au pompage optique.

Le processus d'up-conversion peut se dérouler suivant deux façons différentes :

- L'absorption séquentielle de deux photons ; Dans ce cas, un premier photon d'énergie $h\nu_1$ permet de peupler un niveau dit (réservoir) (niveau A^* sur la figure I-12a) puis un deuxième photon d'énergie $h\nu_2$ permet de peupler le niveau supérieur (niveau A^{**}) par absorption dans l'état excité (AEE) l'émission aura lieu à partir de ce niveau vers le fondamental avec une énergie $h\nu_e$ supérieure à $h\nu_1$ et $h\nu_2$.
- L'addition de photon par transfert d'énergie (APTE), mis en évidence par F. Auzel en 1966 [58]. Au cours de ce processus, les deux ions, appelés respectivement donneur et accepteur, se trouvent tous les deux dans leurs états excités (D^* et A^*), échangent leurs

énergies ; le donneur va se trouver dans son état fondamental D alors que l'accepteur est réexcité à un état de plus haute énergie A** (Figures I-12b).

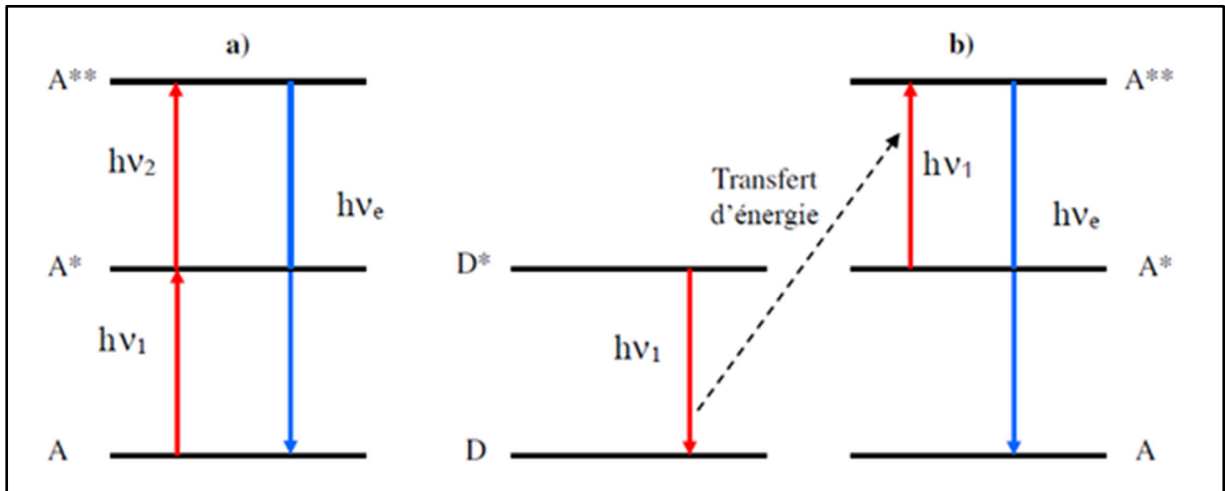


Figure I-12: Mécanisme du transfert d'énergie par up conversion a) Processus d'absorption séquentielle b) Processus d'addition de photon par transfert d'énergie (APTE).

Les deux processus peuvent entrer en compétition ; l'APTE aura lieu lorsque les ions de terre rare sont proches et donc quand les concentrations sont élevées.

I-10. Transfert d'énergie par downconversion

Dans ce processus de downconversion, on distingue deux mécanismes : le mécanisme de Down-Shifting (DS) et celui de Quantum-Cutting (QC).

- a) Le Down-Shifting :** Ce mécanisme permet de générer **un photon** de basse énergie à partir d'**un photon** d'énergie plus élevée. Ce mécanisme obéit généralement à la loi de Stokes et la perte d'énergie est dissipée sous forme de phonons. Le mécanisme de Down-Shifting peut s'effectuer selon deux voies différentes (Figure I-13) :
- Un ion absorbe un photon de haute énergie et émet lui-même un photon d'énergie plus basse (Figure I-13a).
 - Un ion absorbe un photon de haute énergie puis transfère son énergie à un autre ion qui émet un photon de plus basse énergie (Figure I-13b).

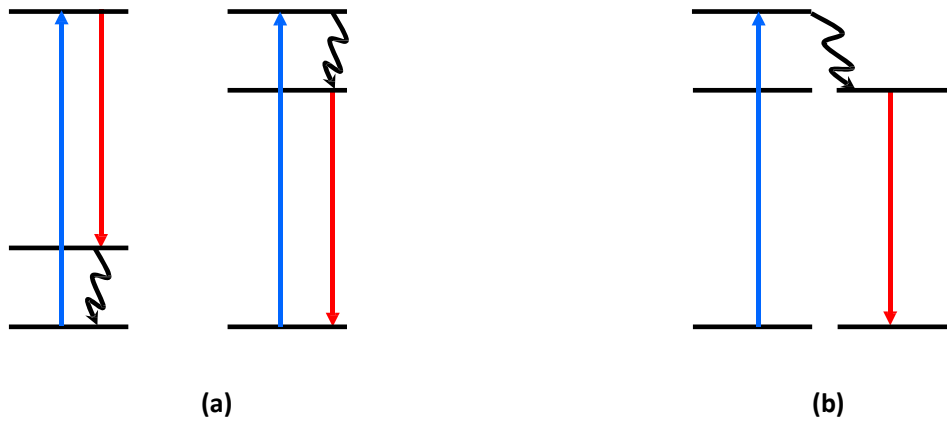


Figure I-13: Les mécanismes de Down-Shifting avec (a) un ion et (b) deux ions

b) Le Quantum-Cutting : L'autre mécanisme caractérisant le processus de la downconversion est le Quantum-Cutting, qui est un processus avec un rendement quantique interne d'émission (Nombre de photons émis/ Nombre de photons absorbés) supérieur à 100% et peut atteindre 200% [26] [59-61]. Dans ce processus, un photon incident très énergétique (VUV ou UV) se divise en deux photons ou plus de basse énergie (Vis). Ceci peut être réalisé par deux voies différentes :

- La première voie se produit par un seul type d'ion de terre rare possédant au moins trois niveaux d'énergie. Quand ce type d'ion absorbe un photon de haute énergie, il émettra deux photons de plus basse énergie (Figure I-14a). Ce processus est également appelé une cascade d'émission.
- La deuxième voie est réalisée par un couple d'ion de terre rare de types différents (Figure I-14b-d). On distingue trois cas possibles :
 - Le premier cas : l'ion qui possède trois niveaux d'énergie, dit type I, absorbe l'énergie d'excitation puis la transfère aux deux ions émetteurs dits type II ; par un transfert d'énergie par relaxation croisée suivit d'un transfert direct (Figure I-14b) qui finit par l'émission de deux photons.
 - Le deuxième cas : L'ion de type I, absorbe l'énergie d'excitation puis, il transfère une partie de l'énergie à un ion émetteur de type II (par relaxation croisée), à la fin les deux types d'ions relaxent aux niveaux fondamentaux en émettant chacun un photon (Figure I-14c).
 - Le troisième cas : Après l'absorption de l'énergie excitatrice par l'ion type I, ce dernier émet le premier photon puis par un transfert direct du reste de l'énergie vers un ion de type II, qui finit par émettre le deuxième photon (Figure I-14d).

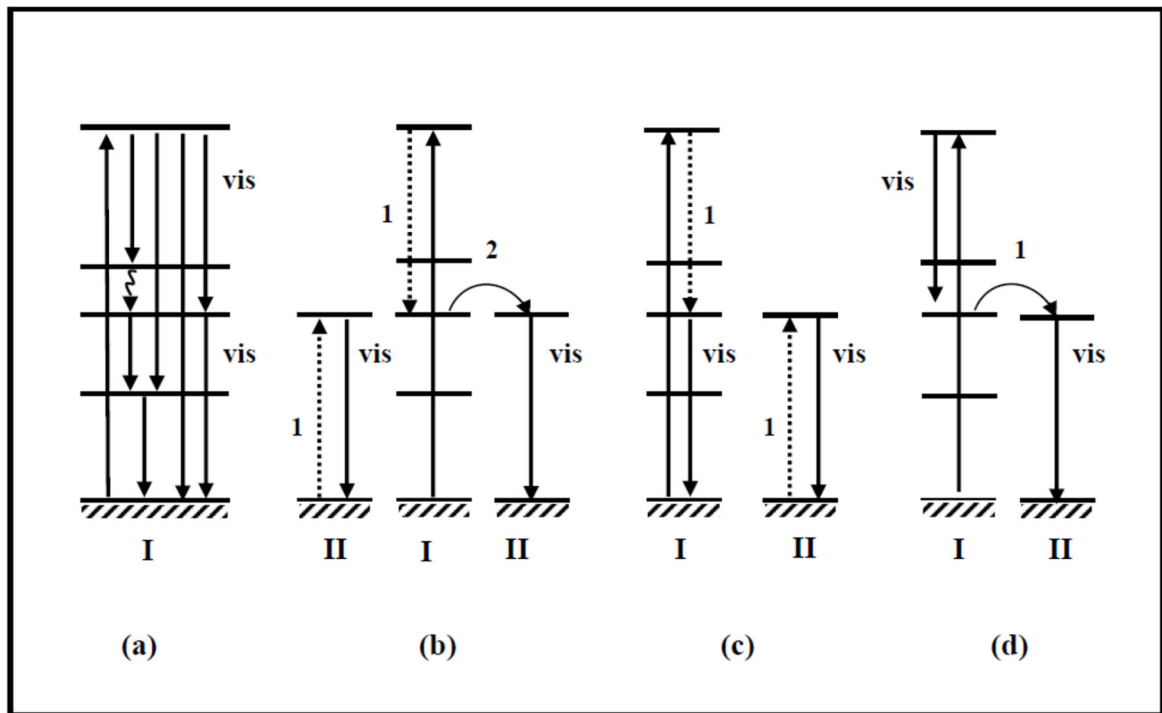


Figure I-14 : Différents processus de transfert d'énergie par Quantum-Cutting

I-11. Le Quantum Cutting dans le couple Gd^{3+} - Eu^{3+}

Bien que le QC par cascade d'émissions dans les luminophores contenus ou dopés seulement par le Gd^{3+} , ils ne sont pas très utiles parce que le rendement quantique dans le domaine du visible est faible car l'émission rouge orangée 6G_J - 6P_J est peu intense et la transition 6P_J - ${}^8S_{7/2}$ se situe dans l'ultraviolet ($\sim 313nm$) [20] [22] [24].

R.T. Wegh et al. ont montré que le couple Gd^{3+} - Eu^{3+} est un bon candidat permettant l'émission de deux photons rouges à partir d'un seul photon VUV absorbé grâce au mécanisme de QC dans la matrice $LiGdF_4 : Eu^{3+}$ [26]. La figure I-15 schématise le mécanisme de ce processus. En effet, après l'excitation Gd^{3+} au niveau 6G_J une relaxation croisée se passe (étape 1, figure I-15). Ceci conduit à la désexcitation de Gd^{3+} au niveau 6P_J et l'excitation d'un ion Eu^{3+} du niveau fondamental au niveau 5D_0 . Ce dernier émet un photon dans le rouge dû à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Par la suite, Gd^{3+} au niveau 6D_J cède son énergie, par un transfert direct, à un autre ion Gd^{3+} (étape 2, figure I-15). Cet ion Gd^{3+} est excité au niveau 5H_J , puis se désexcite de façon non radiative au niveau 5D_3 à l'intermédiaire des photons de la matrice. Un deuxième

est émis dû à la transition ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_0$. Ainsi, le photon absorbé dans VUV est divisé en deux photon Vis dans le rouge.

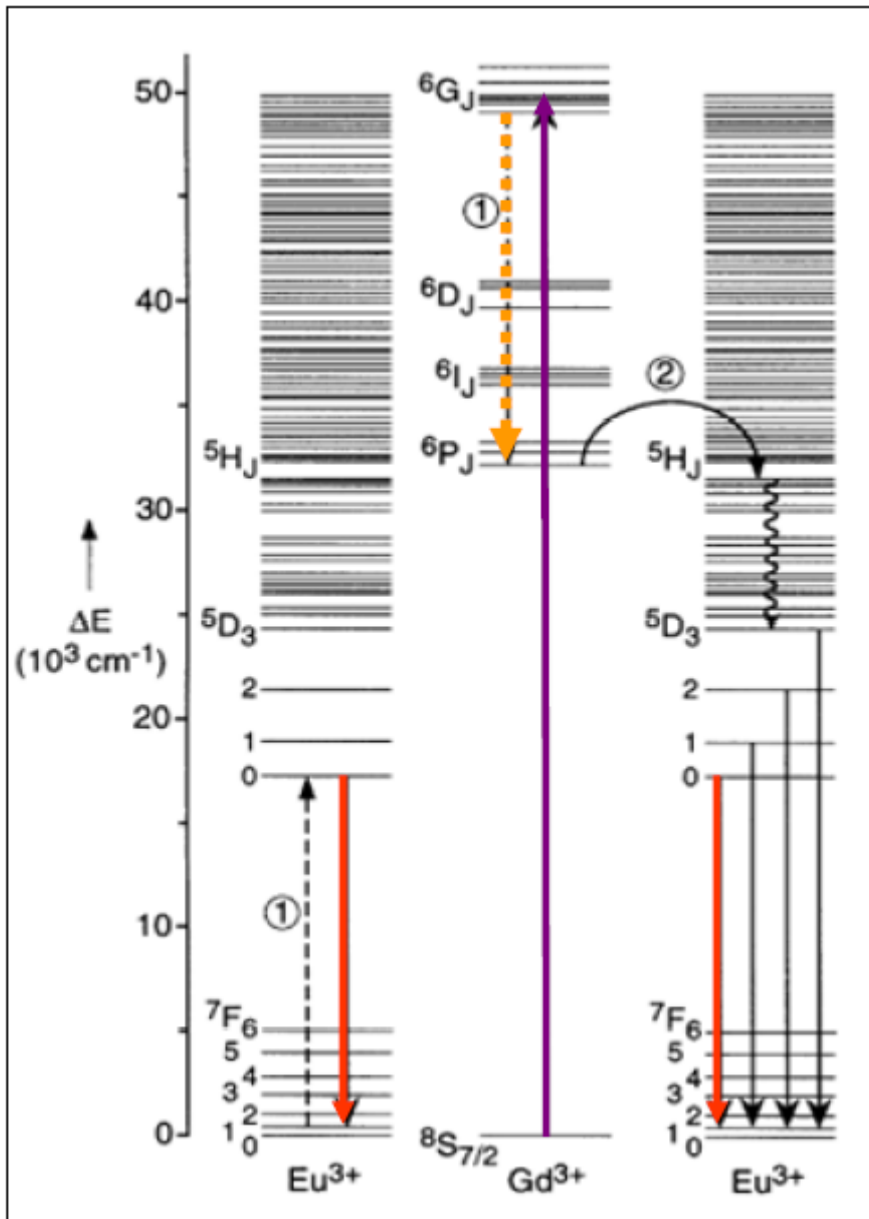


Figure I-15 : Mécanisme de Quantum-Cutting par transfert d'énergie en deux étapes permettant l'émission de deux photons de l'ion Eu^{3+} après excitation dans le niveau 6G_J de Gd^{3+} au sein de la matrice LiGdF_4 : Eu^{3+}

Principalement le mécanisme de Q.C de VUV au Visible, en utilisant le couple Gd^{3+} - Eu^{3+} est observé dans GdF_3 : Eu^{3+} + [25] [30] [60] [62] et les fluorures ternaires de gadolinium MGdF_4 (M=métal alcalin) dopés avec les ions Eu^{3+} [25] [27] [52] [63-65] et dans quelques fluorures d'alcalino-terreux MF_2 (M= Métal alcalino-terreux) codopées Gd^{3+} - Eu^{3+} [59] ou tri-dopés Na^+ - Gd^{3+} - Eu^{3+} [61].

I-12. Relaxation non-radiative multiphonon

Aux basses concentrations de terres rares, l'un des principaux phénomènes de relaxation non-radiative est la relaxation multiphonon. Un ion de terre dans un état excité peut se désexciter d'une manière non-radiative en transférant une partie de son énergie au réseau (cristallin ou amorphe), par création de phonon. Si l'énergie à transférer est plus importante que celle des phonons les plus énergétiques de la matrice considérée, plusieurs phonons seront créés simultanément, d'où l'appellation relaxation multiphonons.

Un modèle phénoménologique de relaxation multiphonons, basé sur la théorie des perturbations, a été développé par Riserberg et Moos [66]. Le modèle ne suppose qu'un seul et unique mode de phonons de même énergie qui intervient dans les transitions non-radiatives. Il a été montré que ce modèle s'adapte mieux à l'utilisation des phonons de plus haute énergie du réseau. En effet pour avoir une émission non-radiative entre deux niveaux séparés par une énergie ΔE , le processus mettant en jeu le plus petit nombre de phonons possible sera le plus probable [66]. Ainsi pour un processus de désexcitation avec une seule fréquence de phonon $\omega = \omega_{max}$, on définit l'ordre p du processus multiphonons par $p = \Delta E / \hbar \omega_{max}$ avec ΔE l'écart en énergie entre les deux niveaux mis en jeu par le processus de désexcitation.

Selon ce modèle, la probabilité de relaxation multiphonon en fonction de la température est donnée par la relation :

$$W_{MP}(T) = W_{MP}(0) \left[\frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{max}}{KT}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{max}}{KT}\right) - 1} \right]^{\frac{\Delta E}{\hbar \omega_{max}}} \quad (\text{Eq. I-23})$$

où $W_{MP}(0)$ est la probabilité de transition spontanée à $T = 0k$, lorsque les modes de phonons sont tous dans leur état fondamental.

A basse température où $\hbar \omega_{max} \gg KT$, la probabilité de relaxation non radiative multiphonons est dominée par $W_{MP}(0)$, qui peut être exprimé comme une simple fonction exponentielle dépendant de l'écart d'énergie ΔE , comme suit :

$$W_{MP}(0) = \beta \exp(-\alpha \Delta E). \quad (\text{Eq. I-24})$$

Où $\beta (S^{-1})$ et $\alpha (cm)$ sont des paramètres empiriques caractéristiques de la matrice hôte de terre rare, ajustés sur les données expérimentales. Cette expression connue sous le nom de loi de gap, indique que la probabilité de transition non-radiative multiphonon décroît quand l'écart énergétique ΔE entre deux multiples augmente.

Van Dijk et Schuurmans ont constaté que la variation de $W_{MP}(0)$ en fonction du P (nombre de photons ayant l'énergie $\hbar\omega_{max}$ engagés dans le processus multiphonon), pour un grand nombre d'ions de terre rare insérés dans différents réseaux hôtes, possède un point d'intersection au voisinage de $P \approx 2$ [67][68]. Il est utile alors d'écrire $W_{MP}(0)$ pour l'ensemble des ions terre rare quel que soit le réseau hôte, sous la forme :

$$W_{MP}(0) = \beta_{el} \exp(-\alpha(\Delta E - 2\hbar\omega_{Max})) \quad (\text{Eq. I-25})$$

Les paramètres β_{el} et α sont approximativement constants pour les transitions 4f des ions de terres rares dans différentes matrices. On effectue la variation de β_{el} est moins d'un ordre de grandeur ($\beta_{el} \approx 10^7 \text{s}^{-1}$) et α prend la valeur $\alpha = 4,5(\pm 1) \times 10^{-3} \text{cm}$ [67-70]. Ce modèle est largement utilisé comme première approximation pour estimer les probabilités des désexcitations non radiatives des ions de terres rares avec une précision d'un ordre de grandeur [70, 71].

F. Auzel a proposé une formule quasi-générale applicable dans toutes les matrices accueillant les ions lanthanides, exprimée par :

$$W_{MP}(0) = 2 \times 10^6 \exp(-3,4(P - 2)) \quad (\text{Eq. I-26})$$

tel que $P = \frac{\Delta E}{\hbar\omega_{Max}}$, exprime le nombre de phonons impliqués dans ce processus MP. Dans cette expression le paramètre β_{el} est d'environ $2 \times 10^6 \text{s}^{-1}$ et le produit $\alpha\hbar\omega_{Max}$ est d'environ 3,4 [72].

Références bibliographiques

- [1] J. Hecht, *Laser Action in Fibres Promises Revolution in Communications*, Laser focus (1993) 75
- [2] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earth*, Interscience Publishers (1965)
- [3] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers (1968)
- [4] L.A. Riseberg, M.J. Weber, *Relaxation Phenomena in Rare Earth Luminescence*, dans "Progress in optics" V.XIV, North Holland Publishing Compagny (1976)
- [5] A.A. Kaminskii, *Laser Crystals, Their Physics and Properties*, Springer-Verlag Ed, Berlin, 1990
- [6] A.A. Kaminskii, *Crystalline lasers*, CRC press (2000)
- [7] J.H. Van Vleck, *The Puzzle of Rare-Earth Spectra in Solids*, J. Phys. Chem., 41(1937) 67
- [8] B. R. Judd, Phys. Rev., *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*, 127(1962) 750
- [9] G.S. Ofelt, J. Chem. Phys., *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*, 37(1962) 511
- [10] G. S. Ofelt, *Structure of the f^6 Configuration with Application to Rare-Earth Ions*, J. Chem. Phys. **38**, 2171 (1963)
- [11] H.S. Kiliaan, J.F.A.K. Kotte, G. Blasse, *Ultraviolet 5H_3 and Visible 5D_1 Luminescence of Europium(III) co-doped with Cerium (III) in Hexagonal NaGdF₄*, Chem. Phys. Lett. **133** (1987) 425.
- [12] O.L.Malta, W.M.Azevedo, E.A.Gouveia, G.F.de Sá, *On the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ Transition of the Eu^{3+} Ion in the $\{(C_4H_9)_4N\}_3Y(NCS)_6$ Host*, J. Lumin. **26** (1982) 337–343.
- [13] G Nishimura, T Kushida, *Local Field in Glass Probed by Laser-Induced Fluorescence-Line Narrowing in $Ca(PO_3)_2: Eu^{3+}$* , Phys Rev B, **37** (1988) 9075-9078.
- [14] M. Tanaka, G. Nishimura, T. Kushida, *Contribution of J-mixing to the $^5D_0 - ^7F_0$ Transition of Eu^{3+} Ions in Several Host Matrices*, Phys. Rev. B **49** (1994) 16917–16925.
- [15] P.A. Tanner, *Some Misconceptions Concerning the Electronic Spectra of Tri-Positive Europium and Cerium*, Chem. Soc. Rev. **42** (2013) 5090–5101
- [16] Xiaoming Liu, Cuikun Lin, and Jun Lin, *White Light Emission from Eu^{3+} in $CaIn_2O_4$ Host Lattices*, Appl. Phys. Lett. **90**, 081904 (2007)
- [17] J. Zhang, Y. Yang, Y. Liu, C. Mi, G. Li, B. Han, Y. Zhang, H.J. Seo, *Photoluminescence Properties of Heavily Eu^{3+} -Doped $BaCa_2In_6O_{12}$ Phosphor for White-Light-Emitting Diodes*, J. Am. Ceram. Soc. **98** (2015) 1567–1573

- [18] J. F. Suyver and A. Meijerink, *Europium beveiligt de Euro (Europium safeguards the Euro)*. Chemisch2Weekblad. **98**(4): p. 12-13, 2002.
- [19] Jean-Claude G. Bünzli, *CHAPTER 287: Lanthanide Luminescence ; From a Mystery to Rationalization, Understanding and Applications*, in [Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Volume 50] Jean-Claude G. Bünzli and Vitalij K. Pecharsky (Eds.) - Including Actinides (2016, North Holland).
- [20] R.T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, R.J. Lamminmäki, J. Hölsä, *Vacuum-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Cutting for Gd³⁺ in LiYF₄*, Phys. Rev. B **56**, 13841 (1997)
- [21] Z. Yang, J. H. Lin, M. Z. Su, Y. Tao, and W. Wang, *Photon Cascade Luminescence of Gd³⁺ in GdBaB₉O₁₆*, J. Alloys Compd. **308** (2000) 94–97.
- [22] S. P. Feofilov, Y. Zhou, H. J. Seo, J. Y. Jeong, D. A. Keszler, and R. S. Meltzer, *Host Sensitization of Gd³⁺ Ions in Yttrium and Scandium Borates and Phosphates: Application to Quantum Cutting*, Phys. Rev. B **74**, 085101 (2006)
- [23] M. Kirm, G. Stryganyuk, S. Vielhauer, G. Zimmerer, V. N. Makhov, B. Z. Malkin, O. V. Solovyev, R. Yu. Abdulsabirov, and S. L. Korableva, *Vacuum-Ultraviolet 5d–4f Luminescence of Gd³⁺ and Lu³⁺ Ions in Fluoride Matrices*, Phys. Rev. B **75**, 075111 (2007)
- [24] Z. Tian, H. Liang, B. Han, Q. Su, Y. Tao, G. Zhang, and Y. Fu, *Photon Cascade Emission of Gd³⁺ in Na(Y,Gd)FPO₄*, Phys. Chem. C 2008, **112**, 32, 12524–12529
- [25] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, *Visible Quantum Cutting in Eu³⁺-doped Gadolinium Fluorides via Downconversion*, J. Lumin. **82** (1999) 93
- [26] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, *Visible Quantum Cutting in LiGdF₄ : Eu³⁺ through Downconversion*, Science. **283** (1999) 663
- [27] R.T. Wegh, H. Donker, E.V.D. Van Loef, K.D. Oskam, A. Meijerink, *Quantum Cutting through Downconversion in Rare-Earth Compounds*, J. Lumin. **87-89** (2000) 1017
- [28] P. Vergeer, E. Van den Pol, A. Meijerink, *Time and Temperature Dependence of the Emissions from the Quantum-Cutting Phosphor LiGdF₄: Eu³⁺*, J. Lumin. **121** (2006) 456
- [29] M. Karbowiak, A. Mech, W. Ryba-Romanowski, *Optical Properties of Eu³⁺: CsGd₂F₇ Downconversion Phosphor*, J. Lumin. **114** (2005) 65
- [30] R. Hua, J. Niu, B. Chen, M. Li, T. Yu, W. Li, *Visible Quantum Cutting in GdF₃ : Eu³⁺ Nanocrystals via Downconversion*, Nanotechnology. **17** (2006) 1642
- [31] HJ Weinmann, RC Brasch, WR Press, GE Wesbey, *Characteristics of Gadolinium-DTPA Complex: A Potential NMR Contrast Agent*, American Journal of Roentgenology. 1984 ; **142** : 619-624.
- [32] H. P. Niendorf, *Gadolinium-DTPA : A New Contrast Agent*, Bristol Med. Chir. J. **103**, 34–34 (1988).

- [33] S A Kieffer, *Gadopentetate Dimeglumine: Observations on the Clinical Research Process*, Radiology 1990 ; **174** :7-8
- [34] Coldstein HA, Kashanian F, Blumetti RF, Holyoak W, Hugo F, Blumenfield D. *Safety assessment of gadopentetate dimeglumine in U.S. clinical trials*. Radiology 1990 ; **174** :17-23.
- [35] Brix G, Semmler W, Port R, Schad LR, Layer G, Lorenz WJ, *Pharmacokinetic parameters in CNS Gd-DTPA enhanced MR imaging, Journal of Computer Assisted Tomography*, 1991, 15(4) :621-628
- [36] Petr Hermann, Jan Kotek, Vojtěch Kubiček and Ivan Lukeš, *Gadolinium(III) Complexes as MRI Contrast Agents : Ligand Design and Properties of the Complexes*, Dalton Trans. 2008, 3027-3047
- [37] Nicolas Tsapis, *Agents de Contraste pour l'Imagerie Médicale : Les exemples de l'IRM et de l'Ultrasonographie, médecine/sciences 2017 ; 33 : 18-24*
- [38] Clough, T.J., Jiang, L., Wong, KL. et al., *Ligand Design Strategies to Increase Stability of Gadolinium-Based Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents*, *Nat Commun* **10**, 1420 (2019).
- [39] N. Bloembergen, *Phys. Rev. Lett.* 2(1959) 84
- [40] F.Auzel, *Proceeding of the IEEE* 61 (1973) 758
- [41] M. Bouffard, J.P. Jouart, M.-F. Joubert, *Optical Materials*, 14 (2000) 73
- [42] M. J. Weber. *Phys. Rev.* 157 (2) (1967) 262
- [43] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 197 (1994) 200
- [44] S. Hufner, *Optical Spectra of Rare Earth Compound*, Academic press (1978)
- [45] G. BLASSE, *Energy Transfer Phenomena in the System (Y, Ce, Gd, Tb)F₃*, *phys. stat. sol. (a)* **73**, 205 (1982)
- [46] G. BLASSE, *Energy Transfer from Ce³⁺ to Eu³⁺ in (Y, Gd)F₃*, *phys. stat. sol. (a)* 75 K41(1983)
- [47] H. S. Kiliaan, J. F. A. K. Kotte, and G. Blasse, *Energy Transfer in the Luminescent System Na(Y,Gd)F₄:Ce,Tb* , *J. Electrochem. Soc. : SOLID - STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY*, Vol. 134, No. 9 (1987)2359-2364
- [48] Jun Lin and Qiang Su, *Luminescence and Energy Migration in the Oxyapatite Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂ Doped with Several Rare Earth and Mercury-Like Ions*, *Journal of Alloys and Compounds*, 210 (1994) 159-163
- [49] R.T. Wegh, E.V.D. van Loef, A. Meijerink, *Visible Quantum Cutting via Downconversion in LiGdF₄: Er³⁺, Tb³⁺ upon Er³⁺ 4f¹¹-4f¹⁰5d Excitation*, *Journal of Luminescence* 90 (2000) 111-122

- [50] K.D. Oskam , R.T. Wegh, H. Donker, E.V.D. van Loef, A. Meijerink, *Downconversion: A New Route to Visible Quantum Cutting*, Journal of Alloys and Compounds 300–301 (2000) 421–425
- [51] H. Kondoa, T. Hirai, S. Hashimoto, *Energy Transfer through Gd³⁺ Sublattice in the Fluoride Phosphors*, Journal of Luminescence 94–95 (2001) 311–315
- [52] C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Ronda, D.U. Wiechert, *Quantum Efficiency of Down-Conversion Phosphor LiGdF₄ : Eu*, Journal of Luminescence 92 (2001) 245–254
- [53] H. Kondo, T. Hirai, S. Hashimoto, *Energy Migration and Relaxation through Gd³⁺ Sublattice in NaGdF₄*, Journal of Luminescence 102–103 (2003) 727–732
- [54] T. Hirai, N. Ohno, S. Hashimoto, S. Sakuragi, *Luminescence of NaGdF₄:Tb³⁺, Eu³⁺ under Vacuum Ultraviolet Excitation*, Journal of Alloys and Compounds 408–412 (2006) 894–897
- [55] Chunxia Li, Ping'an Ma, Piaoping Yang, Zhenhe Xu, Guogang Li, Dongmei Yang, Chong Peng and Jun Lin, *Fine Structural and Morphological Control of Rare Earth Fluorides RE₃ (RE = La–Lu, Y) Nano/Microcrystals: Microwave-Assisted Ionic Liquid Synthesis, Magnetic and Luminescent Properties*, CrystEngComm, 2011, 13, 1003–1013
- [56] Qiufeng Shi, Fangtian You, Dini Xie, Hongshang Peng, Yan Huang, Ye Tao, Shihua Huang, *Efficient Energy Transfer from the Pr³⁺ 4f5d States to Eu³⁺ via Gd³⁺ in K₂GdF₅*, Journal of Luminescence 145 (2014) 620–625
- [57] G. Blasse, *New Luminescent Materials*, Chemistry of Materials 1989, 1, 294–301
- [58] F. E. Auzel, C. R. Acad. Sci. Paris, 262B (1966) 1016
- [59] Liu B, Chen Y, Shi C, Tang H, Tao Y., *Visible Quantum Cutting in BaF₂: Gd, Eu via Downconversion*, J. Lumin. 2003 ;101 :155–9
- [60] C. Lorbeer, J. Cybinska, A.-V. Mudring, Chantal Lorbeer, Joanna Cybinska and Anja Verena Mudring, *Reaching Quantum Yields >>100% in Nanomaterials*, J. Mater. Chem. C 2 (2014) 1862.
- [61] C. Lorbeer, F. Behrends, J. Cybinska, H. Eckertbd and A. V. Mudring, *Charge Compensation in RE³⁺ (RE= Eu, Gd) and M⁺ (M = Li, Na, K) Co-doped Alkaline Earth Nanofluorides Obtained by Microwave Reaction with Reactive Ionic Liquids Leading to Improved Optical Properties*, J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 9439
- [62] C. Lorbeer, J. Cybinska, A.-V. Mudring, *Facile Preparation of Quantum Cutting GdF₃ : Eu³⁺ Nanoparticles from Ionic Liquids*, Chem. Commun. 46 (2010) 571.
- [63] Fangtian You, Yingxia Wang, Jianhua Lin, Ye Tao, *Hydrothermal Synthesis and Luminescence Properties of NaGdF₄:Eu³⁺*, Journal of Alloys and Compounds 343 (2002) 151–155
- [64] Fangtian You, Shihu Huang, Shuman Liu, Ye Tao, *VUV Excited Luminescence of MGdF₄: Eu³⁺ (M=Na, K, NH₄)*, Journal of Luminescence 110 (2004) 95–99

- [65] P. Ghosh, S. Tang, A.-V. Mudring, *Efficient Quantum Cutting in Hexagonal NaGdF₄: Eu³⁺ Nanorods*, J. Mater. Chem. 21 (2011) 8640.
- [66] L. A. Riseberg and H. W. Moos, *Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare Earth Ions in Crystals*, Physical Review, 174, (1968)429-438.
- [67] J. M. F. van Dijk and M. F. H. Schuurmans, *On the Nonradiative and Radiative Decay Rates and a Modified Exponential Energy Gap Law for 4f–4f Transitions in Rare-Earth Ions*, J. Chem. Phys. 78, (1983) 5317.
- [68] M.F.H. Schuurmans, J.M.F. Van Dijk, *On Radiative and Non-Radiative Decay Times in the Weak Coupling Limit*, Physica B 123, (1984) 131.
- [69] B. Henderson, G.F. Imbusch, *in Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1989, p. 252.
- [70] C. Mello-Donaga, A. Meijerink and G. Blasse, *Non-Radiative Relaxation Processes of the Pr³⁺ Ion*, Journal of Applied Spectroscopy, 62, (1995)664.
- [71] G. Blasse, *Interaction Between Optical Centers and their Surroundings: An Inorganic Chemist's Approach*, in Advances in Inorganic Chemistry, Volume 35, 1990, Pages 319-402
- [72] F. Auzel, *A Fundamental Self-Generated Quenching Center for Lanthanide-Doped High-Purity Solids*, Journal of Luminescence 100 (2002) 125–130

CHAPITRE II

Propriétés Structurales et Physico-Chimiques des Fluorures PbF_2 et Techniques Expérimentales de Caractérisation

Dans le présent chapitre, nous allons étayer les propriétés structurales et physico-chimiques de la matrice étudiée : Il s'agit de la matrice de fluorure PbF_2 dopée avec des ions luminescents Eu^{3+} à différentes concentrations. Nous débutons par exposer avec détail les propriétés structurales données par la littérature de la matrice précédemment citée. Ceci pour le fait que les propriétés de photoluminescence sont étroitement liées à l'environnement du site actif terre rare et delà des propriétés structurales en général. Ensuite, nous exposerons brièvement les propriétés physico-chimiques de cette matrice pour le but de bien élucider les propriétés de luminescences exposés dans le **chapitre IV** dédié aux mesures spectroscopiques.

II. 1 Propriétés structurales de bifluorure de plomb PbF_2

La matrice PbF_2 cristallise dans deux formes allotropiques : α - PbF_2 et β - PbF_2 . La première forme existe essentiellement à basse température ayant une structure cristallographique de type cotunnite c'est-à-dire de même structure orthorhombique que la cotunnite minérale $PbCl_2$. Par contre, la deuxième forme, en l'occurrence, β - PbF_2 se forme majoritairement à haute température. Elle possède une structure cristallographique cubique de type fluorine. L'ensemble des paramètres cristallographiques de ces deux formes sont rassemblées dans le [Tableau II.1](#)

Tableau II.1: Paramètres cristallographiques des deux formes de fluorure de plomb PbF_2

Phase	α - PbF_2	β - PbF_2
Structure	Orthorhombique	Cubique
Groupe d'espace	$Pnma$ ou D_{2h}^{16}	$Fm\bar{3}m$ ou O_h^5
Paramètres de maille	$a = 6,440\text{\AA}$, $b = 3,899\text{\AA}$ et $c = 7,651\text{\AA}$ [1] $a = 6,4472\text{\AA}$, $b = 3,9019\text{\AA}$ et $c = 7,6514\text{\AA}$ [2]	$a = 5,9419(3)\text{\AA}$ [3]
Volume de maille	$V = 192,1\text{\AA}^3$ [1] $V = 192,48\text{\AA}^3$ [2]	$V = 209,8\text{\AA}^3$ [3]
Nombre de motif par maille	4	4

La [figure II-1](#) présente l'aspect cristallographique général de chacune de ces deux formes.

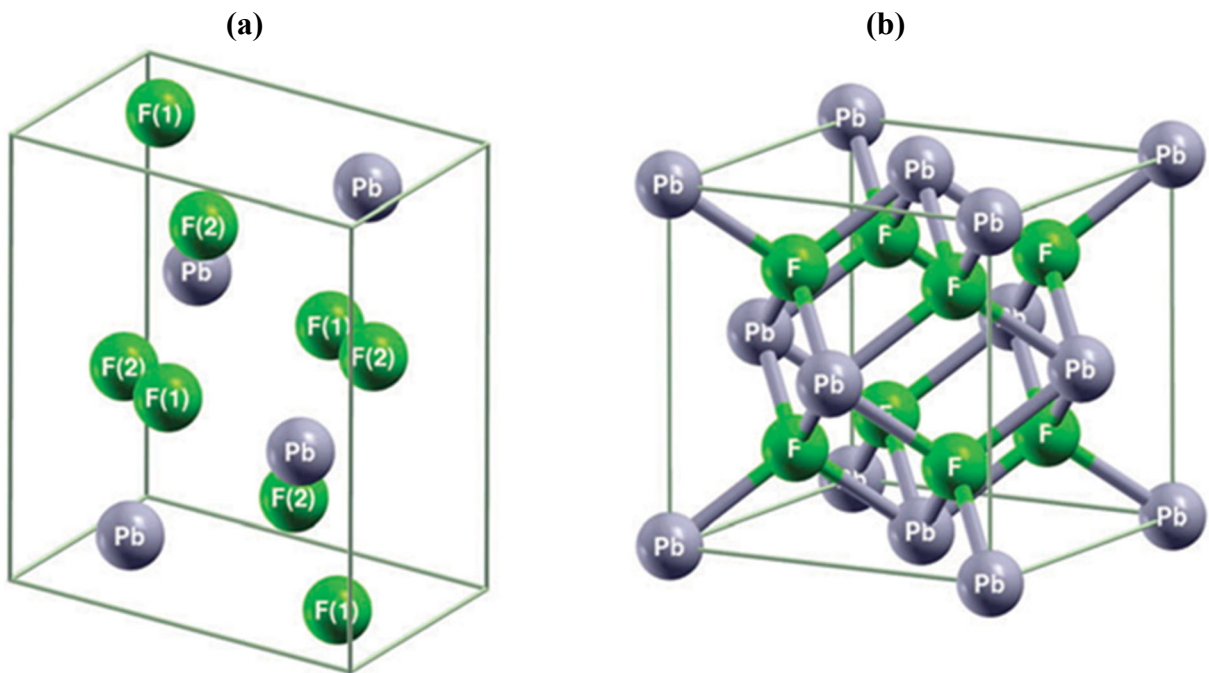


Figure II-1: Structures cristallines des deux phases de PbF_2 : (a) α - PbF_2 de type cotunnite, orthorhombique et (b) β - PbF_2 de type fluorine, cubique ; les deux mailles illustrées contiennent chacune 4 motifs.

Du moment que la forme α - PbF_2 ne peut exister que dans les conditions particulières, alors que la forme β - PbF_2 s'obtient dans des conditions plus aisées, nous mettons en exergue ci-après l'environnement structural de cette dernière forme.

Le réseau cubique complet de la phase β - PbF_2 peut être décomposé en trois sous-réseaux de structure cubique à faces centrées dont les cubes ont pour côté a et qui contiennent un sous-réseau d'ion Pb^{2+} ayant son origine en $(0, 0, 0)$ et deux réseaux d'ion fluor F^- dont les origines sont respectivement situées en $(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4})$ et en $(\frac{3a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{3a}{4})$. Ces trois sous-réseaux cubiques faces centrées sont décalés le long de la diagonale principale et imbriqués les uns dans les autres.

En fait, les ions fluors forment également un réseau cubique dont le cube élémentaire a pour côté $\frac{a}{2}$. Le centre de ces cubes est occupé une fois sur deux par un ion Pb^{2+} et laisse autant de places non occupées (Figure II-2).

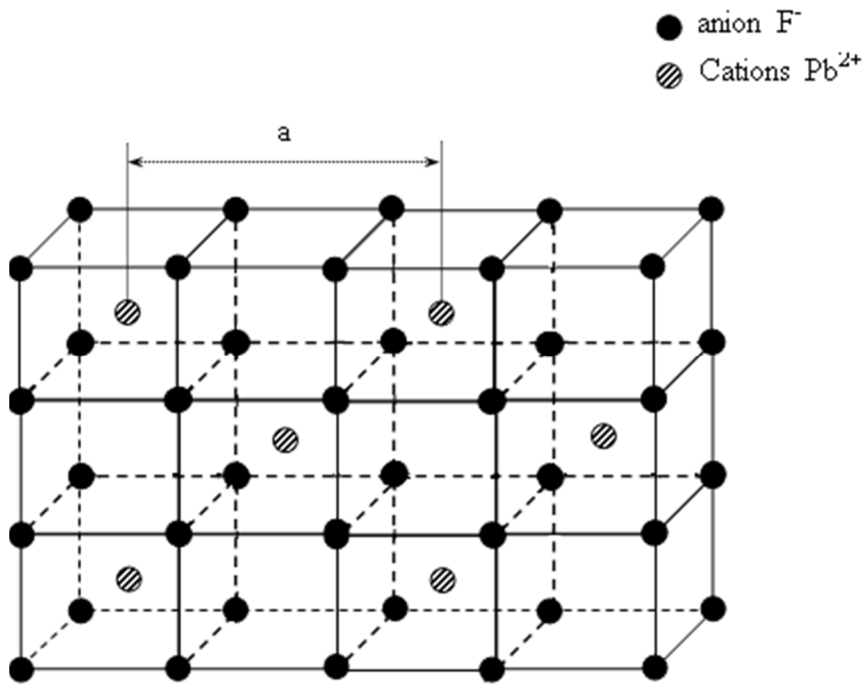


Figure II-2: Structure parfaite de fluorure de plomb de type fluorine (β - PbF_2).

Chaque cation métallique Pb^{2+} se trouve ainsi entouré par:

- Les plus proches voisins : huit ions F^- situés aux sommets d'un cube de côté $\frac{a}{2}$, donc à une distance valant $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ de l'ion Pb^{2+} .
- Puis, douze ions Pb^{2+} situés à une distance de $\frac{a\sqrt{2}}{2}$,
- 24 ions fluorure à une distance de $\frac{a\sqrt{11}}{4}$,
- Six ions Pb^{2+} à une distance a etc....

Chaque ion métallique est alors soumis à un champ de symétrie cubique O_h (Figure II-3a). Le site de l'ion fluorure, quant à lui, possède la symétrie tétraédrique T_d (Figure II-3b) car il est entouré, en plus proches voisins, par quatre ions métalliques Pb^{2+} . Le fait qu'un cube sur deux du réseau des ions fluorures soit occupé par un ion métallique, montre qu'il subsiste un site interstitiel inoccupé, de symétrie cubique.

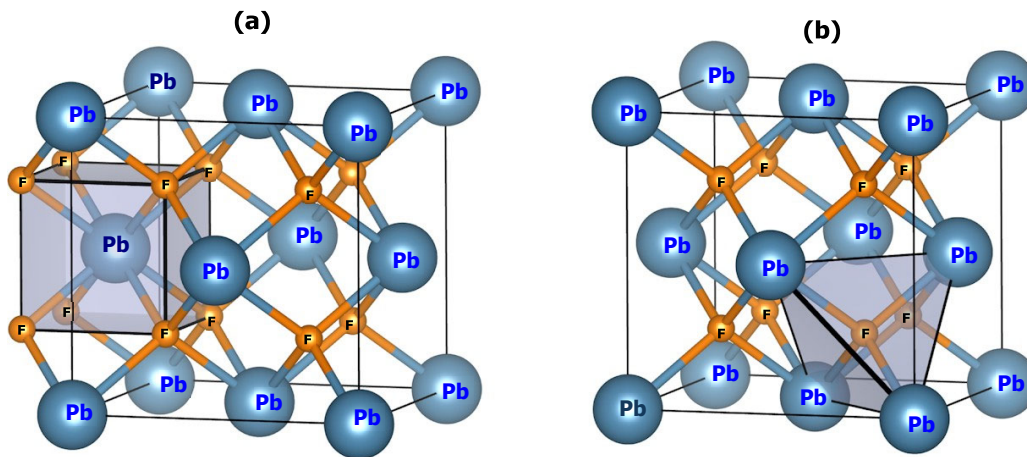


Figure II-3: Structure fluorine de β - PbF_2 et ses polyèdres de coordination de chaque ion: (a) Polyèdre de coordination de Pb^{2+} , Cube. (b) Polyèdre de coordination de F^- , Tetraèdre.

II. 2 Caractère multi-sites des cristaux PbF_2 dopé terres rares

Lorsqu'on dope la matrice cristalline PbF_2 par un ion de terre rare donné, à titre d'exemple l'ion Eu^{3+} faisant l'objet de notre présente étude, celui-ci peut occuper plus d'un site dans cette matrice, d'où l'appellation de multi-sites. Il est évident que l'ion Eu^{3+} vient en substitution de l'ion Pb^{2+} . La neutralité électrique de la matrice est assurée par un ion F^- se plaçant en position interstitielle près de l'ion de terre rare. Ceci implique que l'environnement de l'ion Eu^{3+} soit différent d'un site à l'autre. Dans cette matrice, il y a création de plusieurs sites de symétries différentes. Dans la littérature, on cite principalement les sites C_{4v} , C_{3v} , C_s et O_h .

L'ion F^- interstitiel peut se trouver soit en plus proche voisin de l'impureté trivalente, soit en deuxième plus proche voisin, soit à plus grande distance. Dans le cas où le F^- est localisé en premier plus proche voisin, en position $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, soit à distance $\frac{a}{2}$ de l'ion lanthanide, la symétrie ponctuelle pour l'ion lanthanide est C_{4v} . Autour de ce dernier, il y a six positions équivalentes, soit trois directions pour les dipôles ainsi constitués (Figure II-4a). Lorsque l'anion F^- interstitiel est localisé en deuxième plus proche voisin, en position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, soit à une distance $\frac{a\sqrt{3}}{2}$ de l'ion lanthanide, la symétrie ponctuelle pour l'ion lanthanide est C_{3v} (trigonale) avec huit positions équivalentes en quatre orientations de dipôle (Figure II-4b). Si l'anion F^- interstitiel se trouve en troisième plus proche voisin, en position $(1, \frac{1}{2}, 0)$, soit à une

distance $\frac{a\sqrt{5}}{2}$ de l'ion trivalent, la symétrie est C_s , avec 24 positions équivalentes et donc 12 orientations dipolaires.

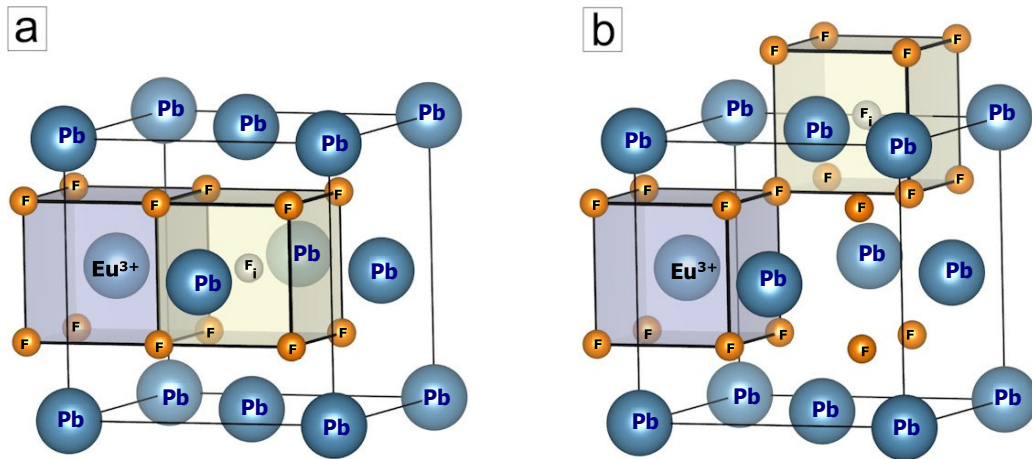


Figure II-4: (a) Compensation en plus proche voisin, Symétrie tétragonale C_{4v} . (b) Compensation en deuxième plus proche voisin, Symétrie trigonale C_{3v} .

Dans le cas où l'ion F^- est encore plus éloigné de l'ion lanthanide, on peut supposer que le site de l'ion trivalent n'est plus perturbé par le F^- interstitiel. Dans ce cas, la symétrie du site étudié est O_h , comme pour un site cubique parfait.

II. 3 Propriétés optiques de la matrice PbF_2

a) Domaine de transparence

L'un des principaux intérêts de fluorure de plomb réside dans ses propriétés optiques, puisqu'il présente une grande fenêtre de transparence dans l'infrarouge résultant de sa faible fréquence de phonons ($\hbar\omega_{max} = 337cm^{-1}$) [4] [5].

La limite de transmission d'un matériau à courte longueur d'onde résulte de l'absorption électronique dite absorption fondamentale du réseau. Cette absorption intervient lorsque l'énergie du photon incident est suffisante pour faire passer un électron de valence vers la bande de conduction. L'origine de l'absorption dans l'infrarouge est différente. En effet, la limite de transparence infrarouge, appelée aussi absorption multiphonon, est due aux vibrations de réseau

du cristal. Il apparaît alors que des cristaux présentant de faibles énergies de phonon auront une transparence étendue dans l'infrarouge.

La fenêtre de transparence de PbF_2 , déterminée par Jones, pour un échantillon de 1cm d'épaisseur, allant du proche UV(280nm) au moyen infrarouge (11.6 μm) [6]. Ce qui offre une grande liberté sur la longueur d'onde de travail en effet laser ou de conversion de fréquence (upconversion ou downconversion). Un plus large domaine de transparence est rapporté par G. Ren [7]. Ce domaine s'étend de 240nm jusqu'à 16.7 μm . La Figure II-5 illustre le spectre de transmission d'un cristal de PbF_2 de 10mm d'épaisseur [8].

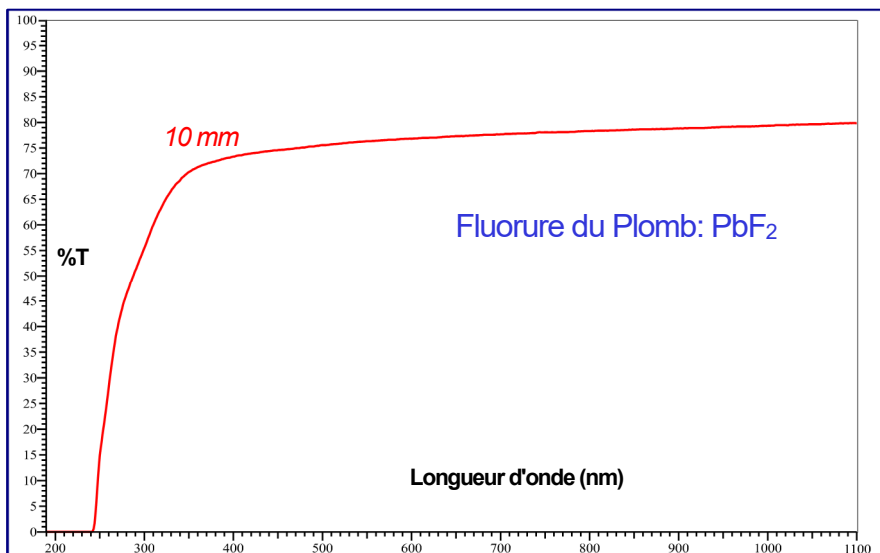
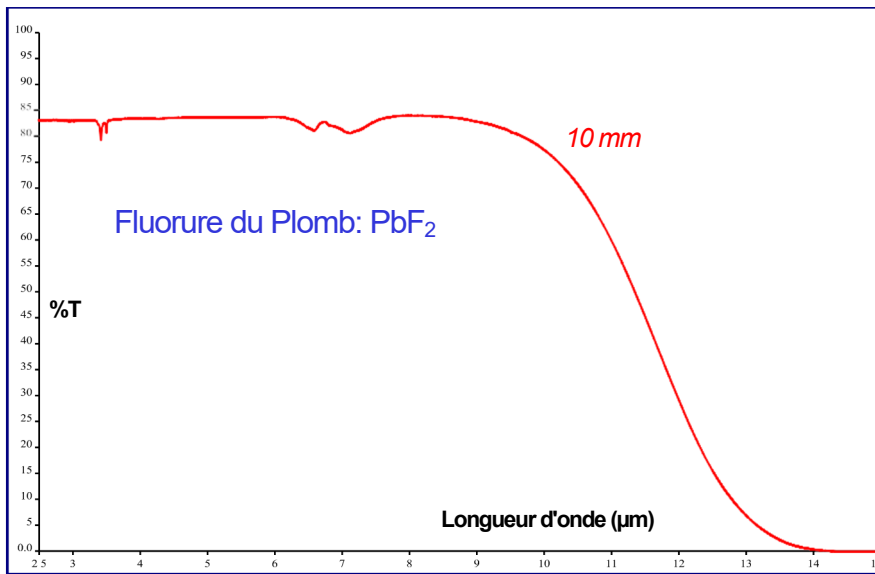


Figure II-5: Spectre de transmission d'un cristal de PbF_2 de 10 mm d'épaisseur

b) Indice de réfraction :

Un milieu est caractérisé par son indice de réfraction $n = \frac{c}{v}$ qui correspond au rapport entre la célérité de lumière dans le vide et sa vitesse dans le milieu considéré. La vitesse de la lumière dans le vide ne dépend pas de sa longueur d'onde. Mais dans certain milieu, elle peut en dépendre ; c'est le phénomène de dispersion. L'indice de réfraction du fluorure de plomb est mesuré par Malitson et Dodge [9] et par Jones [6] à température ambiante. Dodge [10] a obtenu les paramètres de l'équation de dispersion de Sellmeier, en utilisant les données de Malitson et Dodge. Le domaine spectral d'ajustement est de 0,3 à 11,9 μm . La figure II-6, représente la courbe de dispersion d'indice de réfraction de la matrice PbF_2 [10] [11] [12] selon la loi de Sellmeier donnée par :

$$n^2 = 1 + \sum_i \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (\text{Eq. II-1})$$

avec

$$A_1 = 0.66959342 \quad A_2 = 1.3086319 \quad A_3 = 0.01670641 \quad A_4 = 2007.8865$$

$$\lambda_1 = 0.00034911 \quad \lambda_2 = 0.17144455 \quad \lambda_3 = 0.28125513 \quad \lambda_4 = 796.67469$$

et la longueur d'onde doit être exprimé en micromètre (μm).

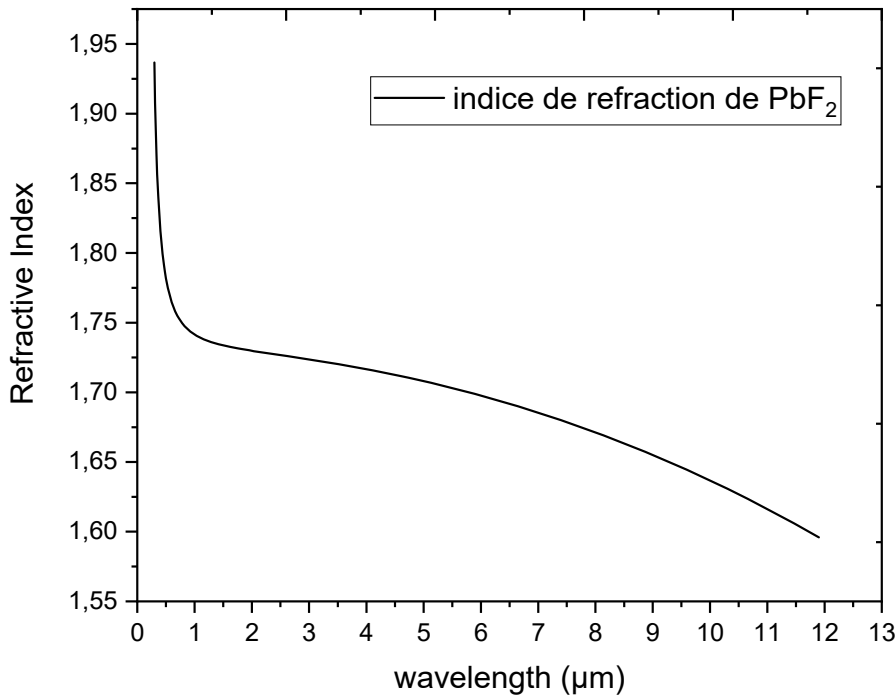


Figure II-6 : Courbe de dispersion d'indice de réfraction de la matrice PbF_2

La variation de l'indice de réfraction d'un milieu transparent dans la lumière visible suit une loi dite de Cauchy

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{a}{\lambda^2} + \frac{b}{\lambda^4} \quad (\text{Eq. II-2})$$

Où les coefficients de Cauchy n_0 , a et b ajustés sur les données expérimentales par Destro et Damião [13] pour PbF_2 dans le visible sont donnés par :

$$n_0 = 1.7 \quad a = 1.9 \times 10^4 \quad b = -4.0 \times 10^8$$

Plusieurs chercheurs utilisent la loi de Cauchy dans sa forme simplifiée

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{a}{\lambda^2} \quad (\text{Eq. II-3})$$

lorsque le paramètre b devient négligeable.

II. 4 Propriétés thermique de la matrice PbF_2

Les propriétés thermiques des matériaux peuvent être des critères déterminants pour les applications d'optique dans des systèmes laser de haute énergie. De faibles chaleurs spécifiques et conductivités thermiques ou de forts coefficients de dilatation thermique créent, lors de l'absorption du faisceau laser, des gradients thermiques au sein du cristal. Ceci peut entraîner une variation des indices de réfraction et un déphasage avec le faisceau laser incident, ou une fracturation de l'échantillon. Ce qui constitue des inconvénients pour l'utilisation de tels matériaux comme milieux lasers. On doit avoir des matériaux ayant une conductivité thermique assez élevée. En termes de température de fusion, celle du PbF_2 est relativement basse. La littérature donne une valeur de $822 \pm 2^\circ\text{C}$ [6]. Alors que la conductivité thermique traduisant la capacité du matériau à dissiper la chaleur lors de l'effet laser reste relativement faible. En effet, Popov et al. [14] ont étudié la conductivité thermique du fluorure de plomb dans la gamme de température 50-300K. Ils ont trouvé que PbF_2 a un coefficient de conductivité thermique k égal à $1,40 \pm 0,07 \text{ W. m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à la même température 300K. Aussi, le coefficient de dilatation thermique α dans la plage de température 10-310K, égal à $(28,5 \pm 0,3)10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à 300 K.

La figure II- 7 illustre la variation de ces deux paramètres en fonction de la température [14].

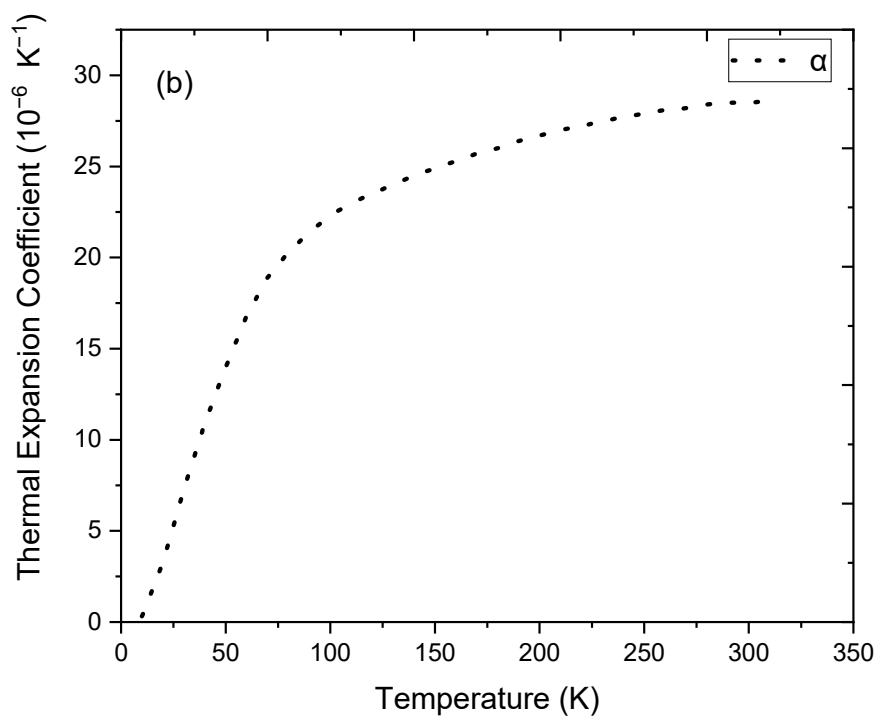
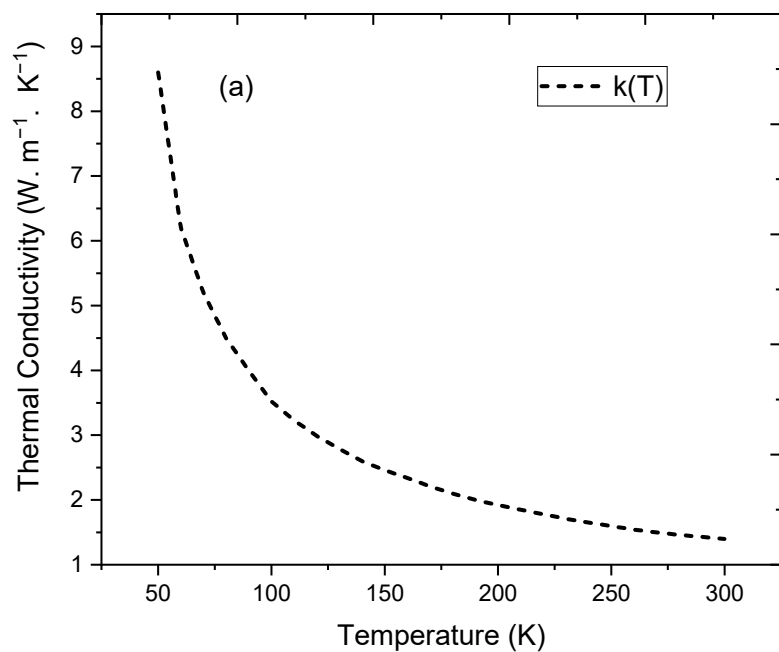


Figure II- 7 : Variation de la conductivité thermique k (a) et variation du coefficient de dilatation thermique α (b)

Par ailleurs, le fluorure de plomb possède une conductivité ionique en ions F^- la plus élevée parmi celles des fluorures métalliques de type MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$) ayant la même structure cristalline cubique de type fluorine. Sa valeur vaut $\sim 10^{-6} \Omega^{-1}cm^{-1}$ à température ambiante [15]. Donc, il existe une corrélation négative entre les conductivités ionique et thermique, c'est-à-dire lorsque les substances ont une haute conductivité ionique possèdent au même temps une faible conductivité thermique et vice versa. En ce qui concerne les matrices à structure fluorine MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$) dopées, la conductivité ionique la plus élevée a été trouvée pour PbF_2 : 7 mol% ScF_3 à 500 K, tel que $\sigma_{500} = 0,13 \text{ S / cm}$) [16,17].

II. 5 Caractérisation thermique par analyse thermique différentielle (ATD) ou par analyse thermogravimétrique (TG)

Le principe de l'analyse thermique différentielle repose sur la mesure simultanée des variations de température de deux systèmes, l'échantillon et la référence (alumine calcinée qui ne subit aucune modification structurale ou thermique sur une très large gamme de température) soumis à un même flux thermique. La moindre transformation ayant lieu au sein de l'échantillon (cristallisation, transition de phase, changement d'état) se traduit par l'apparition sur le diagramme $\Delta T = f(T)$ de pics dont l'aire est proportionnelle à l'énergie mise en jeu, le sens des pics indiquant le caractère endothermique ou exothermique de la réaction. Par contre l'analyse thermogravimétrique fournit la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température appliquée à l'échantillon ($\Delta m = f(T)$).

L'analyse thermique différentielle (ATD) nous a permis de déterminer pour nos échantillons la température de transition de phase nécessaire pour nos traitements thermiques afin de transformer la phase α - PbF_2 synthétiser à la phase β - PbF_2 voulue.

Les thermogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un analyseur symétrique SETARAM (TAG24), autorisant la mesure simultanée de l'ATD et de la TG. L'échantillon de référence utilisé est de l'alumine calcinée qui ne subit pas de transformation dans la gamme de température étudiée (30 – 850 °C). On utilise 60 mg de poudre finement broyée de l'échantillon à analyser dans un creuset en alumine placé juste au voisinage du creuset contenant le produit de référence. Les deux creusets sont chauffés sous flux d'argon avec une vitesse de 10 °C/min de l'ambiante à 850 °C.

Nous avons réalisé des expériences d'ATD sur une poudre synthétisée de α -PbF₂, finement broyée ; afin de déterminer la température de formation de β -PbF₂ par transformation de phase. Ces expériences ont également permis de vérifier que les résultats obtenus étaient accordables à ceux observés dans la littérature.

II. 6 Diffraction des Rayon X sur poudre

a) Principe

Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur un échantillon avec un angle incident θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distance inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (n \text{ entier}) \quad (\text{Eq. II-4})$$

Avec :

- λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé,
- d_{hkl} la distance inter-réticulaire entre deux plans successifs d'une famille de plans (hkl),
- 2θ l'angle de diffraction (angle de Bragg),
- n l'ordre de plan de réflexion (nombre entier).

La [figure II-8](#) illustre le Principe de la diffraction des rayons X par des plans réticulaires.

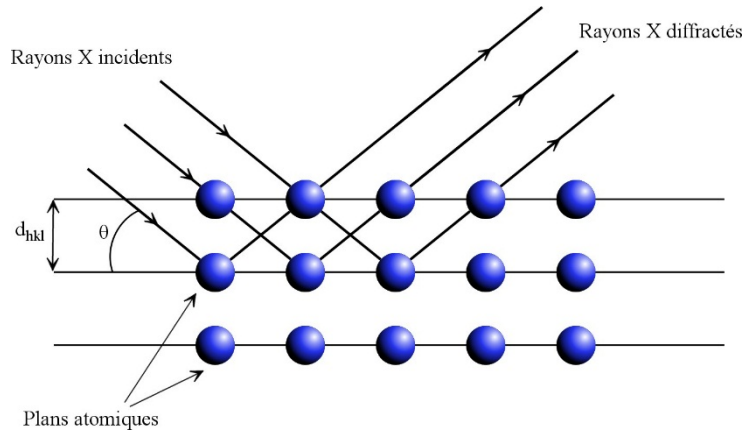


Figure II- 8: Principe de la diffraction des rayons X par des plans réticulaires

La diffraction RX permet de déterminer la nature de la phase des cristallites obtenues, la taille des domaines cristallins et de mettre en évidence la présence éventuelle de distorsions structurales au sein du nanocristal.

b) Identification de structure :

Soit le diffractogramme expérimentale de DRX obtenu sur poudre. La position et l'intensité des pics de Bragg permettent d'identifier la phase par comparaison avec une bibliothèque de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards data base). A titre d'exemple, β -PbF₂ correspond la fiche (JCPDS card N°.06-0251), par contre la fiche (JCPDS card N°.41-1086) est pour α -PbF₂.

c) Détermination du paramètre de maille :

Les plans inter-réticulaires d'indices (hkl) diffractent les rayons X si la loi de Bragg est vérifiée, c'est-à-dire l'équation (II-4) soit vérifiée:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Eq. II-4})$$

Où d_{hkl} est la distance entre les plans atomiques.

- Dans le système cristallin cubique, l'expression des distances entre les plans atomiques s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (\text{Eq. II-5})$$

où a est le paramètre de maille.

Ainsi, le paramètre de maille a de la phase étudiée peut être déduit de la position de chaque pic de Bragg.

- Dans le système cristallin orthorhombique, l'expression des distances entre les plans atomiques est donnée par :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Eq. II-6})$$

où a , b et c sont les paramètres de maille.

Donc on peut calculer les paramètres de maille pour le système cristallin orthorhombique en connaissant la position de trois pics de Bragg.

d) Détermination de la taille des particules

La largeur des pics de diffraction nous informe sur la taille moyenne des particules cristallisées L grâce à la formule de Scherrer :

$$L = \frac{K\lambda}{H \cos\theta} \quad (\text{Eq. II-7})$$

où H est la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg, θ est le demi-angle de diffraction, λ est la longueur d'onde des rayons X utilisé, K est un facteur numérique dépendant de plusieurs facteurs. Langford et al. [18] montrent que K varie assez peu autour de 0,9. C'est pourquoi la valeur $K = 0,9$ est largement utilisée [19].

Les pics de diffraction sont modélisés par des fonctions laurentiennes ou Gaussiennes ou entre les deux. La largeur à mi-hauteur et la position exacte en 2θ de chaque pic sont alors obtenues. La taille des cristallites peut être évaluée par chaque pic de diffraction. La taille moyenne des cristallites L est alors déterminée en moyennant les résultats obtenus d'après plusieurs pics de Bragg observés entre 10° et 80° . Le logiciel FullProf permet également à partir du diffractogramme complet de remonter à la taille des particules.

L'appareil utilisé pour réaliser les diffractogrammes est un diffractomètre PANalytical Xpert Pro en géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ , équipé d'une cathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,540562$ Å) couplée à un détecteur PIXcel et piloté par le programme Xpert Data Collector. Chaque échantillon finement broyé est réparti sur une lame de verre montée sur une plaque métallique. Les conditions d'enregistrement des diffractogrammes sont les suivantes :

Domaine de mesure en 2θ allant de 10° à 80° par pas de $0,026^\circ$ avec une durée totale d'acquisition de 15min.

Les diffractogrammes obtenus ont été traités à l'aide des logiciels High Score et Fullprof.

II. 7 Techniques expérimentales utilisées en spectroscopie optique

a) Spectre de la réflectance diffuse

Les spectres de réflectance fournissent des informations similaires et complémentaires aux mesures d'absorption.

Les spectres de réflectance peuvent être enregistrés sous deux modes différents [20]: **(i) réflectance directe** ou **(ii) réflectance diffuse**. Les mesures directes de réflectance sont effectuées avec des échantillons bien polis à incidence normale. La réflectance diffuse est généralement utilisée pour les échantillons non polis ou en poudre. La [figure II-9](#) montre les dispositifs expérimentaux pour mesurer les deux types de spectres.

(i) Pour les mesures de réflectance directe ([Figure II-9a](#)), la lumière monochromatique, produite par une lampe et un monochromateur, passe à travers une lame semi-transparente (le diviseur de faisceau de la [figure II-9a](#)). Cette lame dévie la lumière réfléchie dans l'échantillon vers un détecteur.

(ii) Pour les mesures de réflectance diffuse, une sphère intégrante (une sphère avec une surface interne entièrement réfléchissante) est utilisée ([Figure II-9b](#)). Une telle sphère a un trou d'épingle à travers lequel la lumière entre et est transmise vers l'échantillon. La lumière réfléchie diffuse atteint le détecteur après avoir subi de multiples réflexions dans la surface interne de la sphère. Les sphères intégrantes peuvent être incorporées comme instrumentation supplémentaire (accessoire) dans des spectrophotomètres conventionnels.

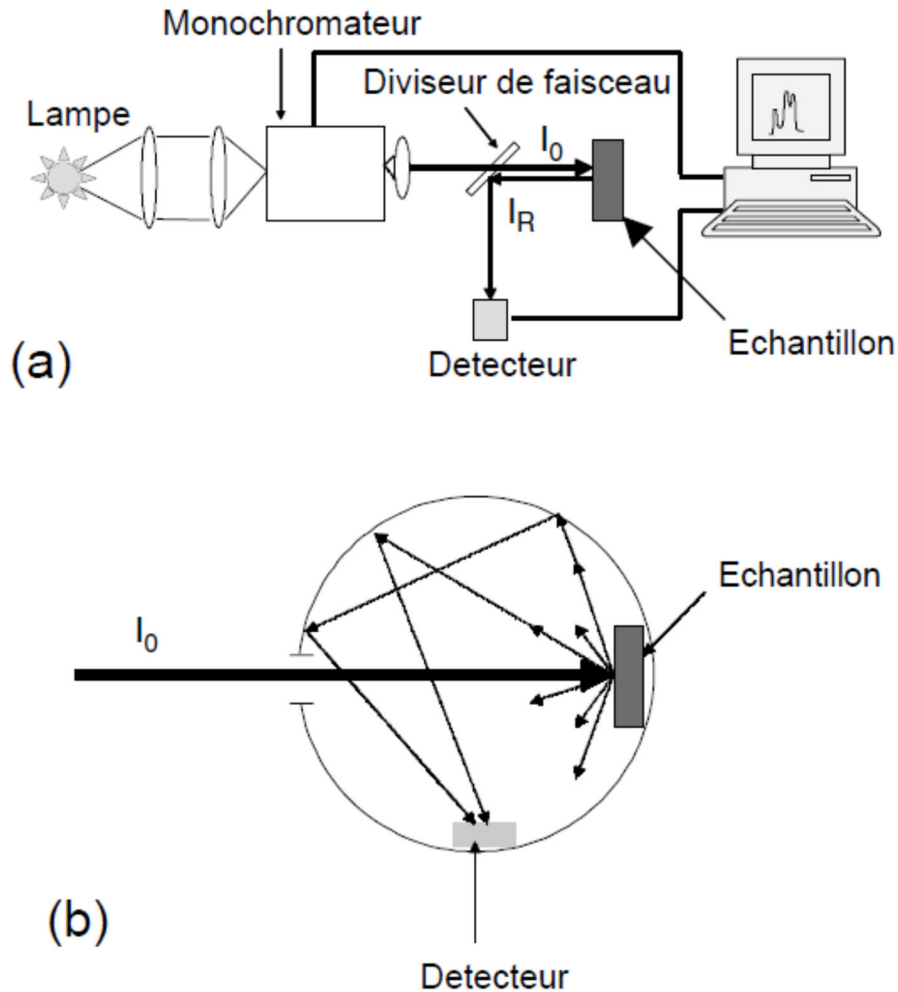


Figure II- 9 : Dispositif expérimental utilisé pour mesurer les spectres de réflectance directe (a) et Dessin schématique d'une sphère intégrante pour mesurer les spectres de réflectance diffuse (b)

Les spectres de la réflectance diffuse ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis-NIR CARY 6000i (Varian) à double faisceau travaillant dans la gamme spectrale 175-1800nm, avec une résolution maximale de 0.1 nm dans le domaine UV-Visible et 0.4 nm dans l'infrarouge. Ce spectrophotomètre est équipé d'un accessoire de réflectance diffuse (une sphère intégrante), dont nous nous sommes servis pour étudier les transition inter-band pour la matrice d'accueil PbF_2 ou les transitions intra-configurationnelles 4f des terres rares Gd^{3+} et Eu^{3+} en utilisant le sulfate de barium BaSO_4 comme référence dans les mesures.

Les échantillons en poudre sont finement broyés puis placés dans un porte échantillon dans le chemin du faisceau incident diffusant la lumière. La sphère intégrante recueille les rayons réfléchis et les renvoie sur le détecteur. Ainsi, on enregistre le spectre de réflectance diffuse.

b) Spectre de fluorescence et dynamique de fluorescence

Nous avons principalement utilisé un spectromètre de fluorescence CARY ECLIPSE entièrement piloté et alimenté par son PC externe (Figure II-10). Il permet d'enregistrer des spectres d'émission, d'excitation et de déclin de la fluorescence dans la gamme spectrale 200 à 900 nm. Il dispose d'une bande passante variable en émission et excitation. Sa source d'excitation est une lampe au Xénon à champ pulsé. Il utilise deux monochromateurs : Le premier permet de filtrer la longueur d'onde d'excitation et le deuxième analyse le spectre émis.

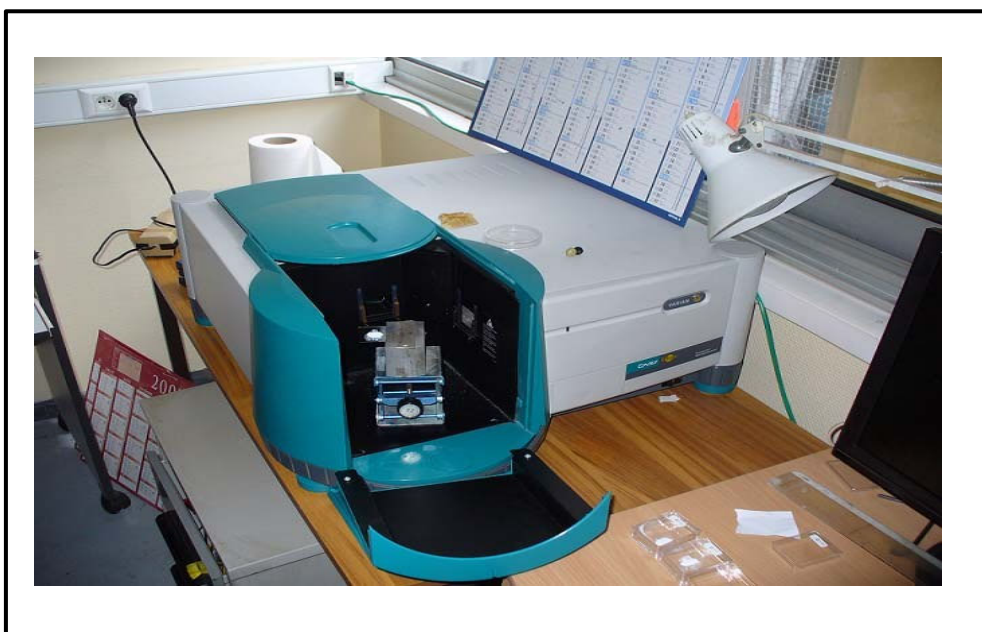


Figure II-10 : Photo du spectromètre de fluorescence CARY ECLIPSE

La détection se fait au moyen d'un photomultiplicateur haute performance. Ce spectromètre a une précision en longueur d'onde dans le visible de 0.5 nm à 542 nm. La position du porte échantillon est ajustable en X, Y, Z. L'appareil dispose d'un logiciel propre permettant de visualiser le spectre enregistré avec le PC de pilotage. Les fichiers enregistrés sont aussi transformés en extension Excel puis traités par le tableur scientifique Origin.

Nous avons aussi enregistré nos spectres d'émission des échantillons dopés Eu^{3+} sur un montage d'excitation utilisant un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO), fonctionnant avec

un cristal non linéaire de type βBBO_4 (BBO), excité par un laser YAG : Nd^{3+} triplé en fréquence délivrant la raie à 355 nm (Figure II-11). Le montage permet une excitation accordable dans le domaine 420 – 2500 nm. La fluorescence est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur de type Jobin Yvon HR 250 équipé d'un réseau de diffraction à 300 traits/mm blasé à 750 nm. La fluorescence est analysée par une caméra ICCD (Roper Instrument) et collectée, pour le cas spécifique des ions Eu^{3+} , entre $\lambda_1 = 400$ nm et $\lambda_2 = 800$ nm. On impose un délai entre l'impulsion du laser d'excitation et l'enregistrement de la fluorescence. Ce délai est incrémenté d'un spectre à l'autre. Cela permet d'enregistrer une série de spectres de fluorescence résolus dans le temps.

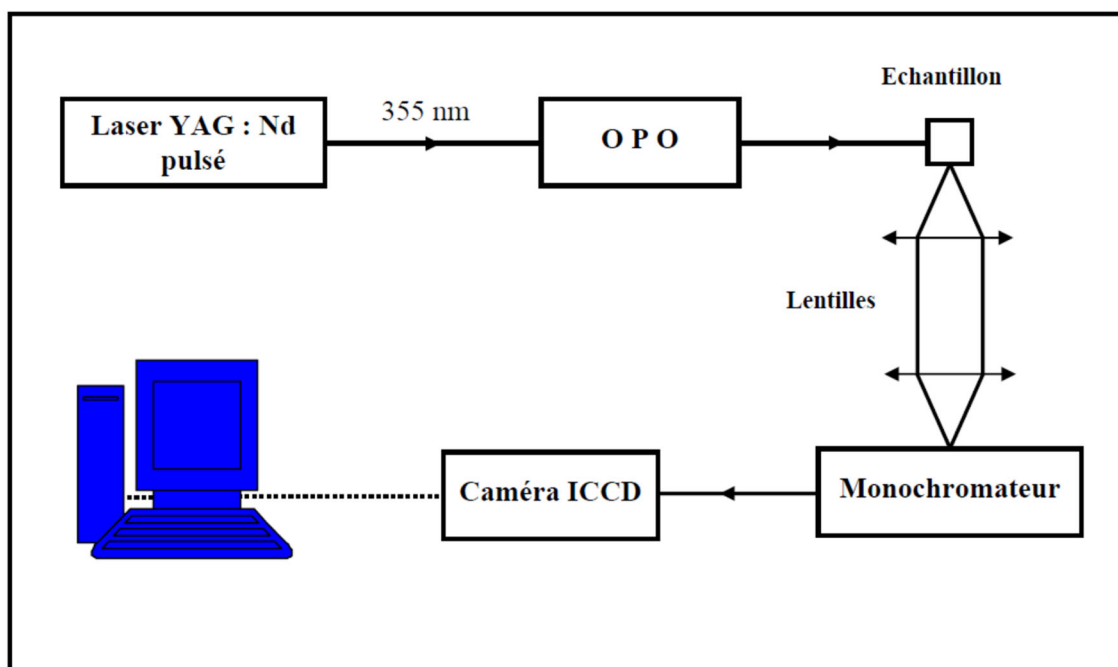


Figure II-11 : Dispositif expérimental d'acquisition des spectres de fluorescence par excitation avec un OPO

Références bibliographiques

- [1] P. Boldrini and B. O. Loopstra, *Neutron diffraction investigation of orthorhombic lead (II) fluoride*, Acta Crystallogr. 22, 744 (1967).
- [2] Camelia V. Stan, Rajkrishna Dutta, Claire E. White, Vitali Prakapenka, and Thomas S. Duffy, *High-pressure polymorphism of PbF₂ to 75 GPa*, PHYSICAL REVIEW B 94, 024104 (2016)
- [3] A. Dib, S. Aléonard, M.T. Roux, *Synthèse et caractéristiques cristallographiques des phases solides de type fluorine des systèmes PbF₂-LnF₃*, J. Solid State Chem. 52 (1984) 292–301
- [4] J. D. AXE, J. W. GAGLIANELLO, AND J. E. SCARDEFIELD, *Infrared Dielectric Properties of Cadmium Fluoride and Lead Fluoride*, Phys. Rev. 139, A1211 (1965)
- [5] Yu.V. Orlovskii, T.T. Basiev, K.K. Pukhov, I.N. Vorobiev, A.G. Papashvili, F. Pelle, V.V. Osiko, *Multiphonon relaxation of mid-IR transitions of rare-earth ions in the crystals with fluorite structure*, Journal of Luminescence 94–95 (2001) 791–795
- [6] D. A. Jones, *Growth of Lead Fluoride Crystals from the Melt*, 1955 Proc. Phys. Soc. B 68 165
- [7] G. Ren, D. Shen, S. Wang, Z. Yin, *Structural defects and characteristics of lead fluoride (PbF₂) crystals grown by non-vacuum Bridgman method*, J. Cryst. Growth 243 (2002) 539–545.
- [8] <https://www.crystran.co.uk/optical-materials/lead-fluoride-pbf2>
- [9] I. H. Malitson and M. J. Dodge. *Refraction and dispersion of lead fluoride*, J. Opt. Soc. Am. 59, 500A (1969)
- [10] M. J. Dodge, in "CRC Handbook of Laser Science and Technology" (M. J. Weber, ed.), Vol 4, Optical Materials, Part 2: Properties, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1986.
- [11] <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=PbF2&page=Malitson>
- [12] M. A. F. Destro and A. J. Damião, *Lead Fluoride (PbF₂)*, Handbook of Optical Constants of Solids (1997) 761–776.
- [13] M. A. E Destro and A. J. Damião, Technical Report, Instituto de Estudos Avançados-CTA, IEAv/RP-002/95, February 1995.
- [14] P. A. Popov, A. A. Sidorov, E. A. Kul'chenkov, A. M. Anishchenko, I. Ch. Avetissov, N. I. Sorokin, P. P. Fedorov, *Thermal conductivity and expansion of PbF₂ single crystals*, Ionics (2017)23 :233
- [15] A. V. Petrov, M. S. Salamatov, A. K. Ivanov-Schitz, and I. V. Murin, *Nanoscale Effects in PbF₂-CdF₂ Solid Solutions*, Crystallography Reports, 2019, Vol. 64, No. 6, pp. 932–936.

- [16] Trnovcova V, Fedorov P P, Buchinskaya I I, Smatko V, Hanic F. *Fast ionic conductivity of $PbF_2:MF_2$ (M=Mg, Ba, Cd) and $PbF_2: ScF_3$ single crystals and composites*. *Solid State Ionics*, 1999, **119**: 181.
- [17] Trnovcova V, Fedorov P P, Ozvoldova M, Buchinskaya I I, Zhurova E A. *Structural features of fluoride-ion transport in $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ single crystals*. *J. Optoelect. Adv. Mater.*, 2003, **5**: 627
- [18] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size*, *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, *11*, 102-113.
- [19] D.-M. Smilgies, *Scherrer Grain-Size Analysis Adapted to Grazing-Incidence Scattering with Area Detectors*, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 1030-1034.
- [20] J. García Solé, L.E. Bausá and D. Jaque, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons Ltd, 2005, PP15.

CHAPITRE III

*Synthèse des nanoparticules de PbF_2
pures et dopées et caractérisation
structurale*

III. 1 Etude bibliographique sur les principales méthodes de synthèse des nanoparticules fluorescentes

Les nanoparticules (NP) sont des structures composées de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Du fait de leur petite taille (1 à 100 nanomètres), les propriétés physiques et chimiques de ces nano-objets sont différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle macroscopique.

Les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux approches différentes : la première est dite approche ascendante (*bottom-up approach*) et la deuxième est dite approche descendante (*top-down approach*).

La synthèse de nanofluorures tel que PbF_2 , GdF_3 , et NaGdF_4 a fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs années. Les principales techniques de synthèses développées pour ces composés sont rappelées ci-dessous. L'accent sera mis sur la synthèse par co-précipitation, méthode retenue pour ces travaux de thèse.

III. 1. 1. Synthèse par broyage mécanique

La mécanosynthèse est une méthode de synthèse TOP-DOWN (Approche descendante), pouvant être réalisée avec ou sans réaction chimique à l'état solide, qui a lieu par broyage à haute énergie. Le broyeur planétaire, par exemple, peut être donc considéré comme un réacteur chimique dans lequel un large panel de réactions peuvent être initiées mécaniquement.

En 2002, J. Lu et col. ont réussi à préparer des particules nanométriques de fluorures de terres rares de composés $\text{Na}(\text{RE})\text{F}_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$), à l'aide d'un broyeur planétaire à partir d'un mélange de poudre de NaF et $(\text{RE})\text{F}_3$ [1]. Après, en 2006, des nanoparticules de CaF_2 ont été obtenues à partir du broyage de poudres de CaCO_3 et NH_4F par G. Scholz et col. [2]. Des nanoparticules de CaF_2 dopées par Yb^{3+} ont été obtenues par broyage des poudres commerciales de CaF_2 et YbF_3 en utilisant un broyeur planétaire [3].

Récemment, plusieurs matrices fluorées pures et dopées par des ions de terres rares ont été synthétisé par mecano-chimie (PbF_2 notamment), avec différents précurseurs en utilisant un broyeur planétaire [4-6]. Très récemment, Buchinskaya et Ivanovskaya ont synthétisé des nanocristallites mixtes d'une phase cubique de $\text{PbF}_2\text{-CdF}_2$ par ce procédé de synthèse [7].

III. 1. 2. Synthèse par chimie douce

La synthèse par "chimie douce" désigne les méthodes de synthèse des composés inorganiques à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de

synthèse. La synthèse par chimie douce semble être la meilleure option pour obtenir des poudres nanocristallines des fluorures.

a) Synthèse hydrothermale/solvothermale

La synthèse hydrothermale fait appel aux propriétés physiques et chimiques particulières de l'eau dans son domaine supercritique qui facilitent l'interaction des précurseurs pendant la synthèse. En utilisant ce principe, des poudres fines de nanoparticules fluorescentes ont pu être élaborées. Dans ce procédé, les solutions aqueuses des réactifs sont mélangées et placées dans une autoclave pour effectuer la réaction dans des conditions de température et de pression élevées. Si les solvants non aqueux sont utilisés comme milieu réactionnel, on parle de la méthode solvothermale.

Une série de nanoparticules de $\text{PbF}_2: \text{Dy}^{3+}(x\%)$ avec $[x= 0, 0,5, 1, 2, 5 \text{ et } 8]$, recouvertes de poly acide acrylique (PAA) ont été préparées en utilisant du nitrate de plomb et du fluorure de sodium comme précurseurs dans un mélange d'éthylène glycol et d'éthanol avec du PAA comme tensioactif. L'autoclave a été hermétiquement fermé puis chauffé à $200\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h avant d'être refroidie naturellement à température ambiante [8]. Par cette voie de synthèse, Fang Yang et ses collaborateurs ont obtenu des particules de PbF_2 monodopées par l'ion Er^{3+} et codopées par la paire d'ions $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, à partir d'un mélange de nitrates des terres rares $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ obtenu par la dissociation des oxydes correspondants Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$) dans l'acide nitrique et l'acétate de plomb $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ comme précurseurs métalliques et le bifluorure d'ammonium NH_4HF_2 comme source de fluor dans un autoclave en Téflon chauffé à 200°C et maintenu à cette température pendant un temps choisi (8h pour $\text{PbF}_2: \text{Er}^{3+}$ et 24h pour $\text{PbF}_2: \text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$) [9, 10].

La synthèse des fluorures binaires et ternaires, notamment les fluorures de terres rares, par la méthode hydrothermale a été utilisée par plusieurs groupes de recherche [11-18].

b) Synthèse par micelles inverses ou microémulsions w/o:

Les micelles inverses sont des gouttelettes, thermodynamiquement stables, formées d'un cœur aqueux entouré d'une monocouche de tensioactif (Figure III-1a)¹, appelé également surfactant, sont dispersées dans une phase organique. On parle alors de microémulsion de type w/o (water in oil or eau dans l'huile) Figure III-1b.

¹ Les tensioactifs ou surfactants sont des molécules amphiphiles, constituées à la fois d'une partie hydrophile, appelée 'tête' et d'une partie hydrophobe appelée 'queue'.

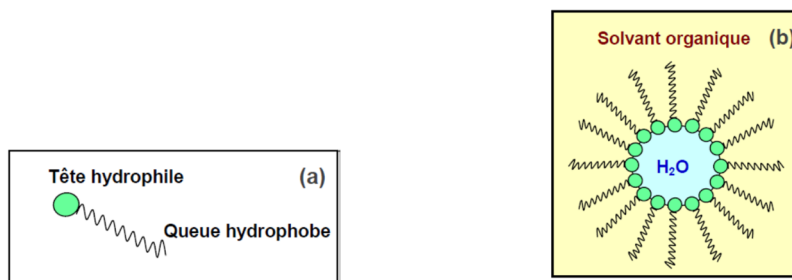


Figure III-1 : Représentation schématiques d'une molécule de surfactant avec sa tête hydrophile et sa queue hydrophobe (a) et d'une micelle inverse(b)

La taille d'une micelle inverse est contrôlée linéairement par le rapport ω_0 des concentrations molaires [eau] / [tensioactif]. Les micelles inverses sont soumises à un mouvement brownien même à température ambiante. Cela provoque de collisions et lors de ces collisions, les gouttelettes se combinent pour former un dimère avec un échange de leurs teneurs en eau. Les dimères se dissocient pour former à nouveau des micelles inverses. Ces deux propriétés (contrôle de la taille des gouttelettes et processus d'échange) rendent possible l'utilisation de micelles inverses comme nanoréacteurs chimiques pour la synthèse de nanoparticules.

Dans une procédure typique, des nanoparticules de fluorures seront obtenues en mélangeant deux microémulsions w/o identiques contenant les réactifs désirés dissous dans la phase aqueuse à l'intérieur des gouttelettes, l'une avec les ions métalliques d'intérêt et l'autre avec l'agent fluorant (source de fluor).

Des nanoparticules de CaF_2 pures et dopées à l'Yb ou à l'Er, ont été synthétisées par un système micellaire inverse constitué du mélange Igepal/cyclohexane/eau par Bensalah et col. [19]. En utilisant cette approche, Karbowski et col. ont synthétisé des nanoparticules de $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ à l'aide du système de micelles inverses composé de CTAB (Le bromure de cetyltriméthylammonium), n-butanol, n-octane et une solution aqueuse de GdF_3 et NaF [20].

Bien que la méthode de micelle inverse soit utile pour synthétiser des nanoparticules monodispersées de différentes morphologies, le grand volume de solvant organique dont elle a besoin, son faible rendement par rapport aux méthodes de coprécipitation ou de décomposition thermique et la difficulté d'une exploitation à l'échelle industrielle sont ses principaux inconvénients.

c) Synthèse par coprécipitation:

Il s'agit de la voie de synthèse la plus couramment utilisée pour la synthèse de nanoparticules inorganiques, en particulier de nanoparticules de fluorures. La précipitation est généralement provoquée par une réaction chimique dans laquelle deux réactifs ou plus réagissent pour former un produit qui a *une solubilité limitée dans le solvant*.

La méthode de co-précipitation en milieu aqueux est l'une des techniques de chimie douce la plus prometteuse en raison de ses avantages, car elle utilise des conditions douces, des protocoles simples et des équipements moins coûteux. De plus, L'utilisation d'eau comme milieu d'échange à la place des autres solvants est un atout pour la protection de l'environnement.

Cette méthode de synthèse consiste la mise en contact d'une solution aqueuse contenant les précurseurs métalliques avec une autre solution de précurseur de fluor afin qu'ils réagissent entre eux, pour former le produit final. Les principaux phénomènes associés à la synthèse de poudres par coprécipitation sont la germination, la croissance et l'agrégation. Pour préparer des nanoparticules monodispersées, les étapes de nucléation et de croissance doit être sous contrôle précis. En règle générale, la nucléation rapide et une croissance relativement lente par la suite conduira à la formation des nanoparticules monodispersées.

En utilisant cette approche, des nanofluorures binaires et ternaires ont été synthétiser par plusieurs chercheurs, tels que $\text{CaF}_2 : \text{Yb}^{3+}$ [21], $\text{GdF}_3 : \text{Eu}^{3+}$ [22], $\text{GdF}_3 : \text{Ce}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) [23], $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}$ [24], $\text{KY}_3\text{F}_{10} : \text{Gd}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ [25], $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}$ et $\text{NaGdF}_4 : \text{Pr}^{3+}$ [26].

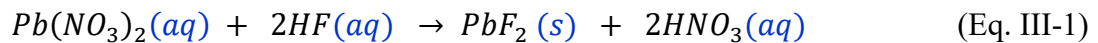
III. 2 Synthèse de particules de PbF_2 pures et dopées

La plupart des fluorures métalliques sont peu solubles dans l'eau (la solubilité du PbF_2 dans l'eau est de 0,67g/litre à 25°C) [27]. Leur synthèse par réaction d'échange ionique puis précipitation du produit est donc relativement aisée. La réaction de coprécipitation a lieu en solution aqueuse à volume libre et à température ambiante

a) Synthèse de particules de PbF_2 pures

Nous avons choisi la méthode de co-précipitation précédemment citée afin de synthétiser des particules fluorescentes de PbF_2 dopées par des ions Eu^{3+} ou Gd^{3+} , dans un premier lieu, puis codopées avec la paire d'ions $\text{Eu}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$, en second lieu.

Tout d'abord, nous préparons une solution aqueuse de nitrate de plomb de formule chimique $Pb(NO_3)_2$ achetée à la Société Merck avec une pureté de 99.5%. Cette solution dite de précurseurs cationiques a été minutieusement préparée à température ambiante sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Ensuite, cette solution est mélangée par un procédé manuel de gouttes à gouttes à une deuxième solution dite solution de précurseurs anioniques (source de fluor) d'acide fluorhydrique (HF) à 48% sous agitation magnétique. Le mélange ainsi obtenu est encore agité pendant une heure et demi toujours à température ambiante. La [figure III-2](#) représente le montage expérimental utilisé pour la synthèse de nanoparticules de PbF_2 pures ou dopées. Cette solution est ensuite centrifugée à 13000 tours/min à 4°C à l'aide d'une centrifugeuse MR23i de la marque Jouan ([Figure III-3](#)) pendant 20 min. Ceci entraîne la sédimentation des particules de PbF_2 et permet de séparer le surnageant. Le précipité obtenu est lavé à l'eau plusieurs fois puis lavé à l'éthanol. Le dernier lavage à l'éthanol permettra de limiter l'agglomération de poudre et de faciliter le séchage. Une étape de séchage à 80°C pendant toute la nuit finalise ce processus de préparation. Cette préparation a été effectuée selon l'équation chimique suivante :



La réaction de précipitation précédente est une réaction de double substitution, c'est-à-dire une réaction au cours de laquelle il y a un échange d'atomes ou de groupes d'atomes entre deux composés. Ici, les composés s'échangent les ions NO_3^- et F^- .

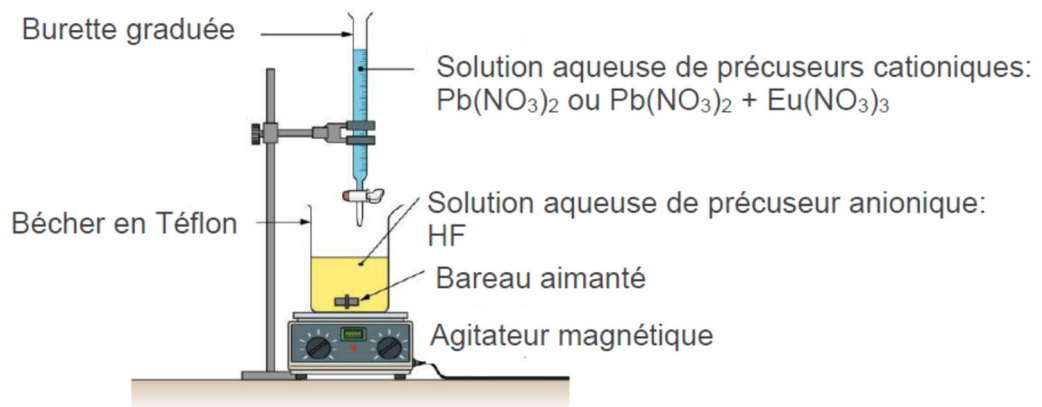


Figure III-2 : Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse par précipitation/copécipitation des particules de PbF_2 et $PbF_2: Eu^{3+}$



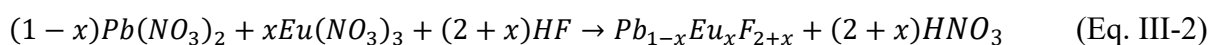
Figure III-3 : Photographie d'une Centrifugeuse de marque Jouan MR23i : La photo de droite exhibe l'écran de la centrifugeuse par l'intermédiaire duquel on arrête les paramètres de la centrifugation (vitesse, température et durée principalement)

La poudre obtenue est de type α -PbF₂. Il est alors nécessaire de procéder à un traitement thermique pour la transformer en poudre de type β -PbF₂. A cet effet, on fait subir à cette poudre un recuit à 400°C pendant 4h dans un four tubulaire programmable de marque PYROX sous atmosphère d'argon contrôlée.

Il y a lieu de noter que la température de recuit choisie est légèrement supérieure à la température de transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ (365°C) [28], pour assurer la transformation totale des particules α -PbF₂ en particules β -PbF₂. Cette température est ainsi suffisamment élevée pour éliminer la plupart des groupements fonctionnels, en particulier les groupements hydroxyles OH⁻ et les traces de nitrates NO₃⁻ adsorbés en surface des particules et non éliminés lors des différents lavages et suffisamment basse pour éviter tous phénomènes d'agglomération et de coalescence des particules [21].

b) Synthèse de particules de PbF₂ monodopées par des ions Eu³⁺

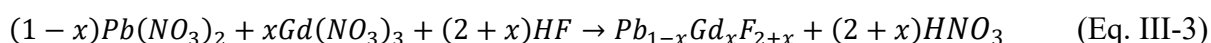
Jusqu'ici le protocole précédemment détaillé a concerné que la synthèse de particules PbF₂ pures. Dans le cas du dopage à l'euporium, la solution de précurseurs cationiques est préparée en dissolvant dès le départ à la fois le nitrate de plomb Pb(NO₃)₂ et le nitrate d'euporium hexahydraté Eu(NO₃)₃.6H₂O. La réaction chimique qui gère cette préparation est de type:



Un dopage progressif a été effectué avec les ions Eu^{3+} avec des concentrations allant de 1 à 15% (c'est-à-dire $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10$ et 0.15), soit 7 échantillons dopés en plus de la phase pure.

c) Synthèse de particules de PbF_2 mono dopées par des ions Gd^{3+}

Dans le cas du dopage avec des ions Gd^{3+} , nous nous sommes limités à une seule concentration de 10%. Nous avons suivi le même protocole de synthèse que celui du dopage en ions Eu^{3+} en se référant à la réaction chimique suivante:

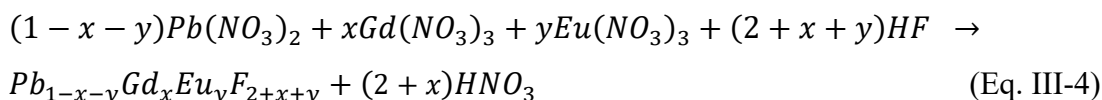


Avec x limité à 10%.

d) Synthèse de particules de PbF_2 codopées par la paire d'ions Eu^{3+} - Gd^{3+}

Pour la synthèse des particules codopées $\text{PbF}_2 : \text{Gd}^{3+} + \text{Eu}^{3+}$, la solution de précurseurs cationiques est préparée en dissolvant à la fois le nitrate du plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et les nitrates des terres rares hexahydratés $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 10 ml d'eau distillée.

La réaction chimique a eu lieu selon l'équation bilan suivante :



Avec $x = 10\%$ et $y = 5\%$.

III. 3 Caractérisation par diffraction des rayons X des particules de PbF_2 pure et dopé europium

a) Particules de PbF_2 pures

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre de PbF_2 a été réalisée sur un diffractomètre PANAnalytical X'pert Pro Powder en utilisant le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,540562\text{\AA}$). La gamme de balayage en angle 2θ s'étend sur la plage $10-80^\circ$ avec un pas de $0,026^\circ$ et durée totale d'acquisition de 15 min. Le programme FullProf a été utilisé pour estimer les paramètres structuraux à l'aide de la méthode de raffinement de Rietveld.

Le diffractogramme DRX de la poudre pure PbF_2 est représenté sur la [figure III-4](#). Il est typiquement identique à celui de la phase α - PbF_2 ayant une structure orthorhombique [29].

Nous avons déterminé les paramètres de la maille orthorhombique correspondante, par ajustement avec le logiciel FullProf. Les valeurs trouvées sont: $a = 6,44375 \pm 0,00007 \text{ \AA}$, $b = 3,90071 \pm 0,00006 \text{ \AA}$ et $c = 7,65217 \pm 0,00009 \text{ \AA}$. Elles sont en bonne conformité avec celles de la littérature [30-32].

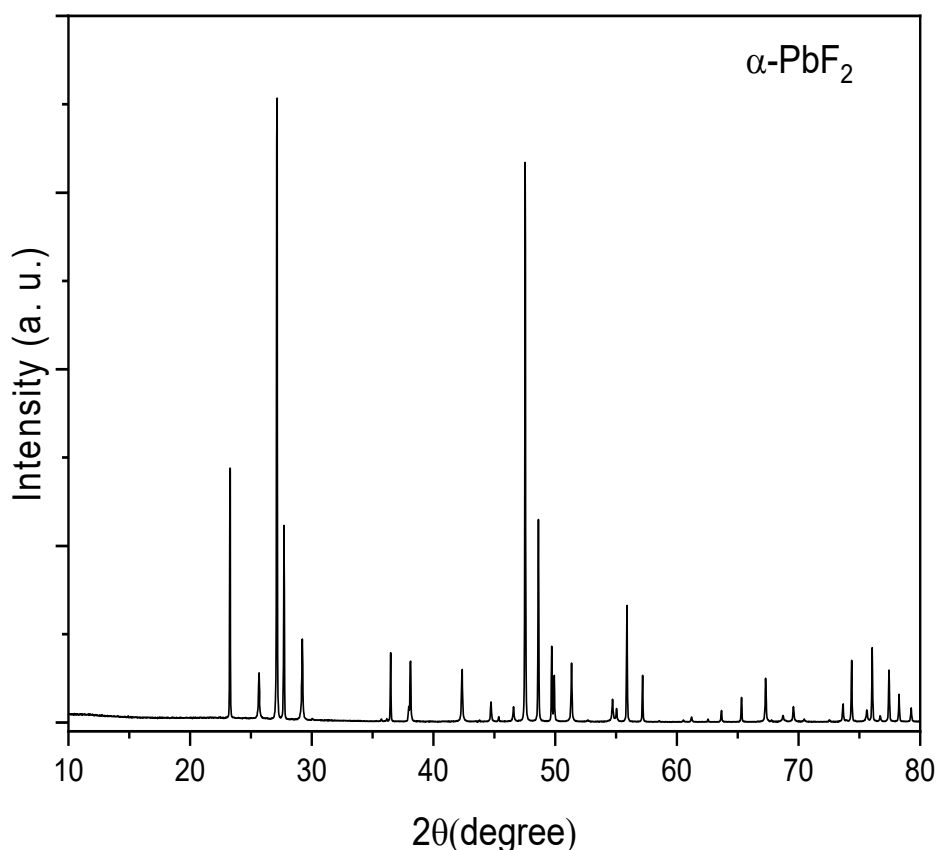


Figure III- 4: Diagramme de diffraction X de la phase PbF_2 pure obtenue brute sans recuit

Il y a lieu de constater que seule la phase orthorhombique $\alpha\text{-PbF}_2$ a été synthétisée, aucun pic de la phase cubique $\beta\text{-PbF}_2$ n'étant présent sur le diffractogramme enregistré. Aussi, il n'y a aucun pic supplémentaire à ceux de la phase $\alpha\text{-PbF}_2$ signifiant que la phase est obtenue est hautement pure.

Lorsqu'on fait subir à l'échantillon brut (phase $\alpha\text{-PbF}_2$) un recuit à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4h sous atmosphère contrôlée d'argon, nous obtenons le diagramme DRX de la phase cubique $\beta\text{-PbF}_2$ (Figure III-5).

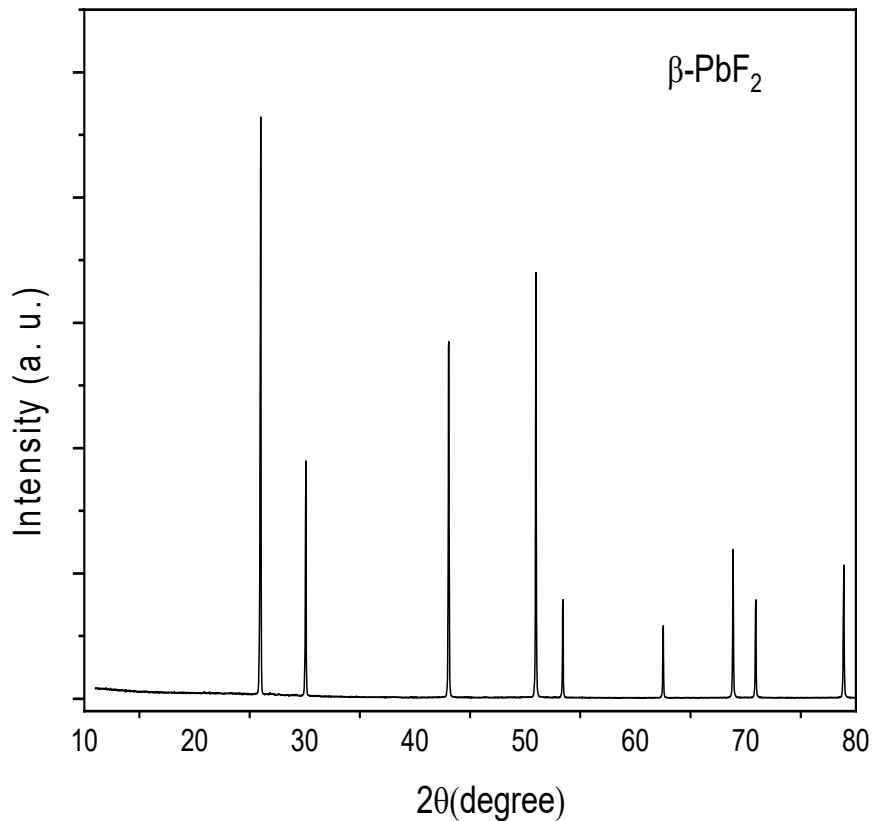


Figure III- 5: Diffractogramme DRX de la poudre pure PbF₂ recuite donnant la phase β-PbF₂

Le paramètre de maille résultant est $a = 5,94255 \pm 0,00002 \text{ \AA}$. Il est en bon accord avec ceux donnés par la littérature [33-35].

b) Particules de PbF₂ brutes dopées à différentes concentrations d'euporium

L'évolution des diffractogrammes DRX des différentes phases $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ synthétisées est montrée sur la figure III-6. Il y a lieu de constater qu'il y a une disparition progressive de la phase orthorhombique en faveur de la phase cubique.

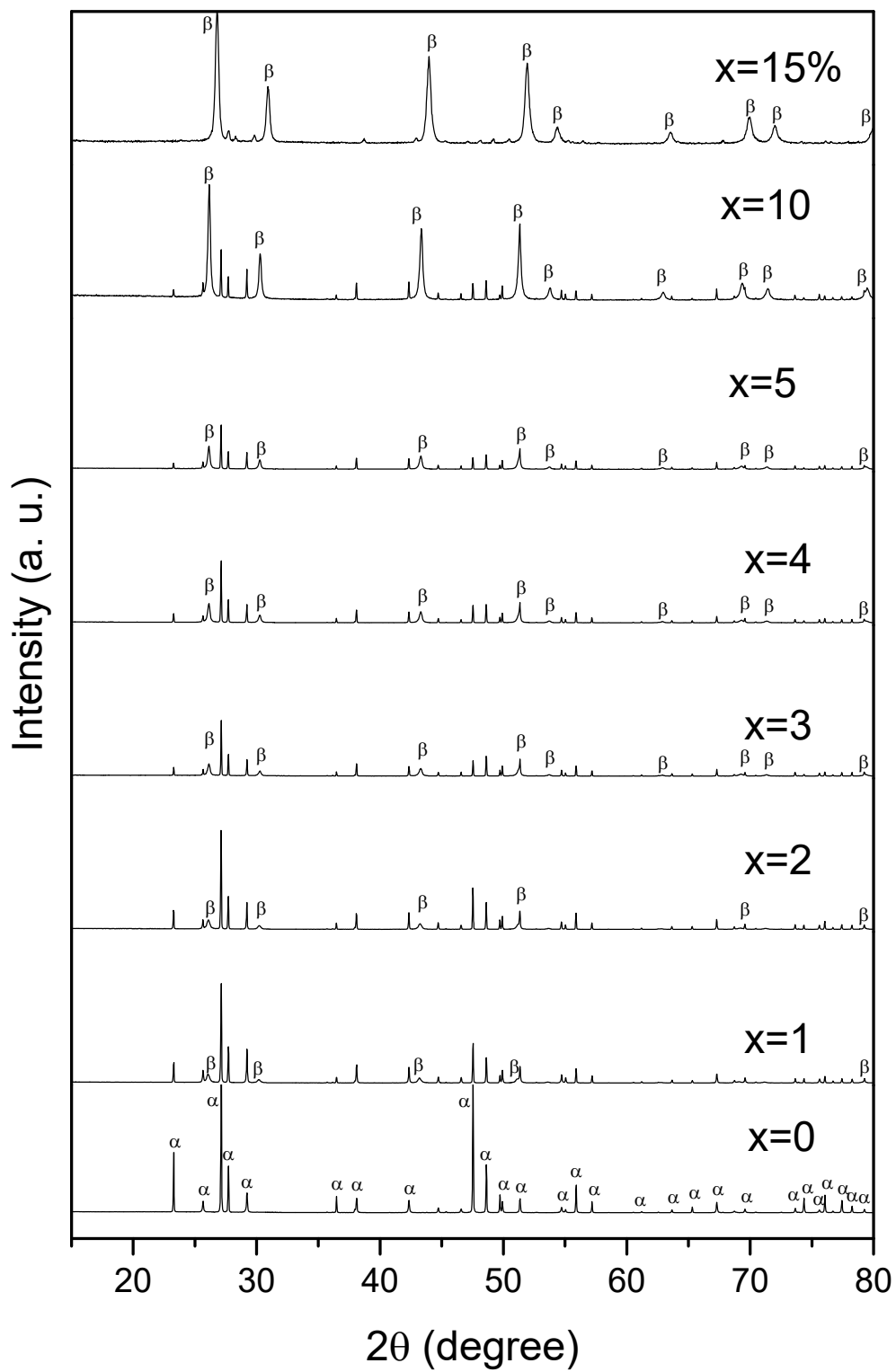


Figure III-6 : Evolution du diffractogramme DRX des échantillons bruts dopés à différentes concentrations d' Eu^{3+}

A la concentration Eu^{3+} de 15%, la phase $\beta\text{-PbF}_2$ est nettement prédominante. En outre, les pics de la phase $\beta\text{-PbF}_2$ deviennent plus larges et plus intenses lorsque la teneur en Eu^{3+} augmente ce qui signifie que les tailles de particules sont plus petites. Cela pourrait être lié à l'effet nucléant de l'Europium Eu^{3+} pour produire la phase $\beta\text{-PbF}_2$. Un comportement similaire a été observé dans le cas de nanoparticules PbF_2 dopées aux ions Er^{3+} [9] et Yb^{3+} [10]. La modification de la taille des particules induite par le dopage Eu^{3+} provient de la redistribution de charge de surface du noyau cristallin induite par le transfert de charge électronique entre les ions Eu^{3+} et les cations cristallins Pb^{2+} révélés par X. Wang et ses collègues pour les cristaux de BaF_2 et SrF_2 dopés par des ions trivalents (Bi^{3+} , Al^{3+} , Gd^{3+} et Yb^{3+}) [36].

c) Recuit des particules de PbF_2 monodopées par des ions Eu^{3+}

Bien évidemment, si le recuit a lieu à 400°C sur les différentes phases $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$, il ne reste que la phase cubique $\beta\text{-PbF}_2$ (figure III-7). Nous avons calculé le paramètre de maille de chacune des phases synthétisées et recuites (Tableau III-1). L'évolution de ce paramètre avec la concentration des ions Eu^{3+} est illustrée sur la figure III-8. On constate qu'il y a une diminution linéaire en accord avec la loi de Végard selon l'équation de modèle suivante:

$$a = 5.94167 - 0.252 x \quad (\text{Eq.III-5})$$

En effet, le rayon ionique de l'ion Eu^{3+} est nettement inférieur à celui de l'ion Pb^{2+} ; 1.21 \AA contre 1.45 \AA [37, 38].

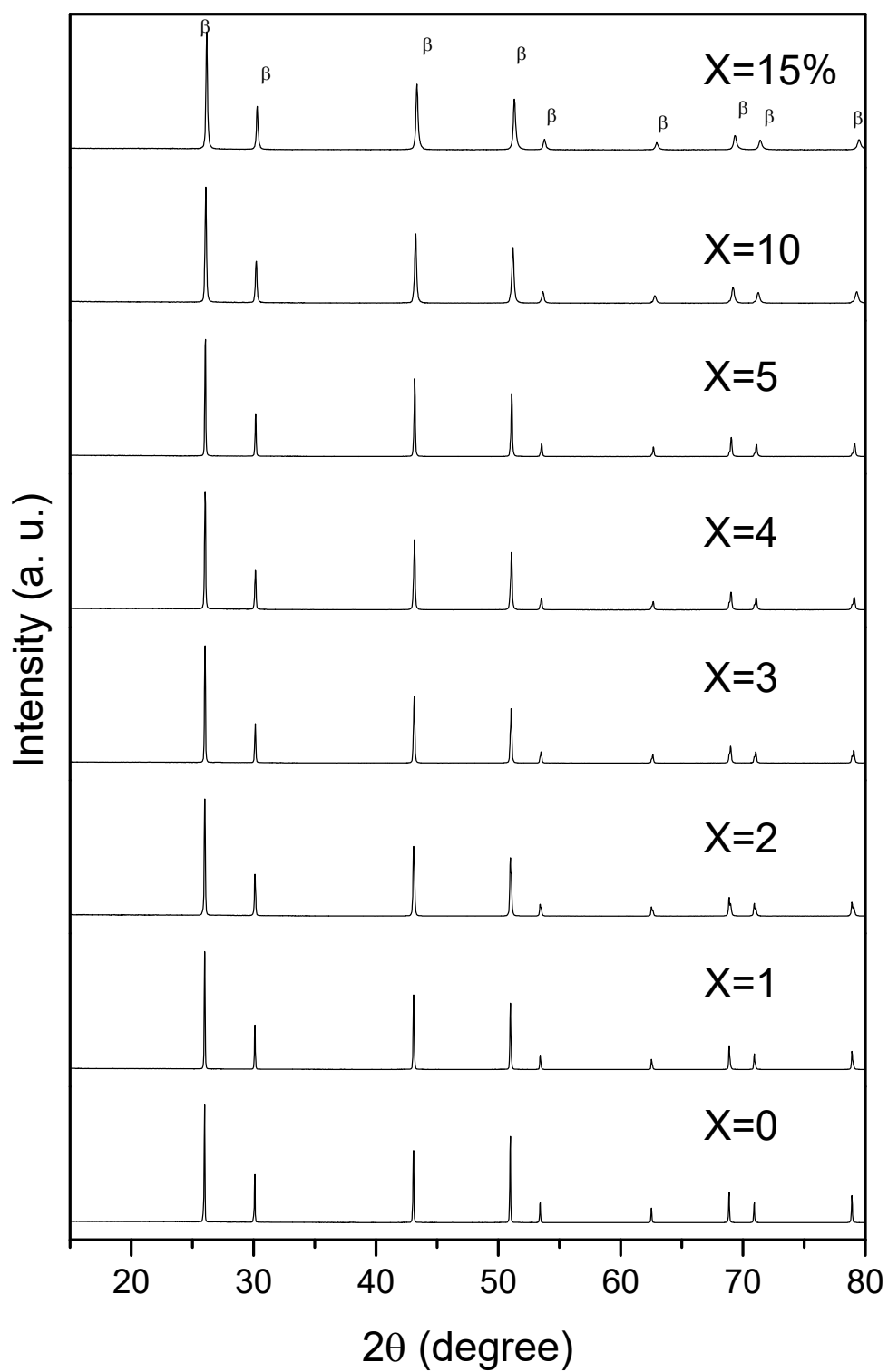


Figure III-7: Diffractogramme DRX des échantillons $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ recuits à différentes concentration d'ions Eu^{3+} ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.10$ et 0.15)

Table III-1: Evolution du paramètre de maille et du volume de la maille du système $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ ($x = 0 - 15\%$)

Concentration (mol%)	a(Å)	V(Å ³)
0	5.94255 ± 0.00002	209.855± 0.001
1	5.94049 ± 0.00011	209.636± 0.007
2	5.93789 ± 0.00021	209.362± 0.013
3	5.93268 ± 0.00013	208.810± 0.008
4	5.93018 ± 0.00012	208.547± 0.007
5	5.92789 ± 0.00010	208.305± 0.006
10	5.91554 ± 0.00013	207.007± 0.008
15	5.90536 ± 0.00014	205.939± 0.009

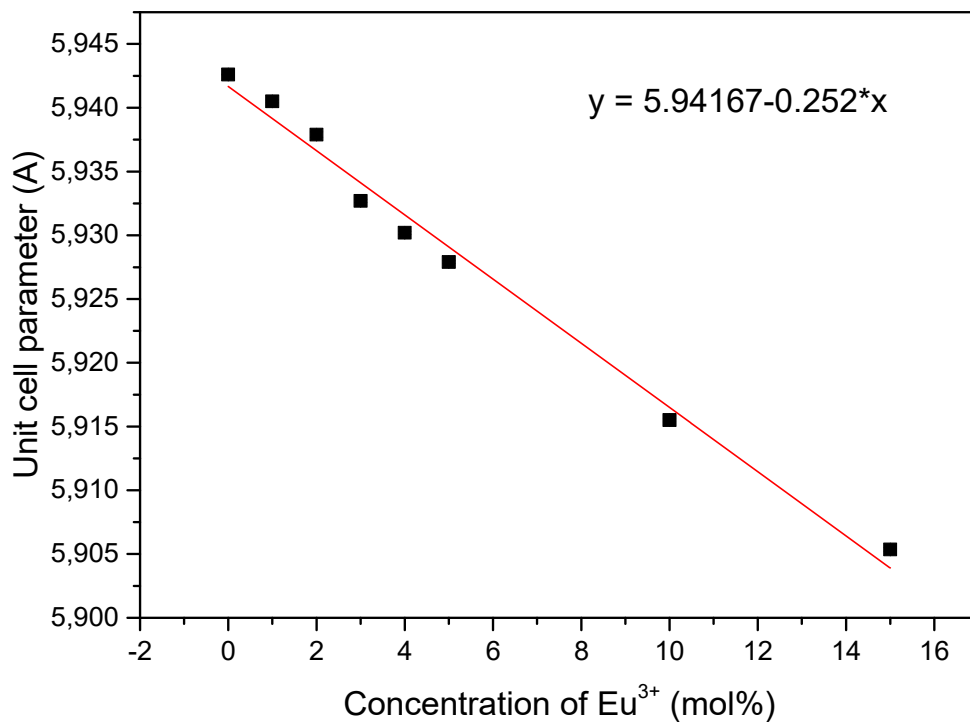


Figure III-8: Evolution du paramètre de maille des phases β - $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ avec la concentration en ions Eu^{3+}

Aussi, il y a lieu de noter que cette diminution linéaire du paramètre de maille a déjà été observée dans le cas de β - PbF_2 dopé avec Yb^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} et Eu^{3+} dont le composé primaire de dopage est un fluorure de terre rare [35, 39, 40] et dans le cas de vitrocéramiques oxyfluorées transparentes contenant des cristallites nanométriques de β - PbF_2 dopés par les ions Gd^{3+} , Eu^{3+} ou Er^{3+} [41, 42]. Cependant, dans le cas de CaF_2 dopé avec YbF_3 , le paramètre de

maille augmente avec l'augmentation de la concentration de YbF_3 [43, 44]. La même tendance a été observée dans les couches minces CaF_2 dopées Eu^{3+} [45]. Ce comportement a été largement discuté dans la littérature [39, 44, 46].

Deux facteurs opposés gouvernent la valeur du paramètre de maille :

- ♣ **Le rayon ionique du cation dopant.** Comme l'ion Eu^{3+} a un rayon ionique plus faible que celui du plomb Pb^{2+} (1.21 Å contre 1.45 Å), le paramètre de maille devrait diminuer quand le taux de substitution augmente.
- ♣ **L'excès de fluor.** Pour conserver la neutralité électronique du système, la maille contient un excès d'ions F^- situés en position interstitielle. Ceci tend à augmenter le volume de cette maille à cause de la répulsion entre les ions F^- .

Dans le cas de la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$, la réduction du paramètre de maille implique que la différence de rayons cationiques domine l'expansion causée par la répulsion électrostatique due aux fluors interstitiels.

III. 4 Caractérisation par diffraction des rayons X des particules de PbF_2 dopée gadolinium

Nous avons effectué une DRX sur la poudre brute de PbF_2 monodopée avec des ions Gd^{3+} avec une concentration de 10%. Le diffractogramme obtenu est représenté sur la [figure III-9a](#). Il y a lieu de constater que la phase $\beta\text{-PbF}_2$ est dominante comme ce fut le cas du dopage avec les ions Eu^{3+} à la même concentration. Cependant, lorsqu'on fait subir à cet échantillon un recuit à 400°C pendant 4h, le diffractogramme correspondant ne montre que les pics de la phase $\beta\text{-PbF}_2$ ([Figure III-9b](#)). Le paramètre de maille de cette phase a été calculé et vaut 5.9146 Å. Lorsqu'on compare ce paramètre à celui de phase $\beta\text{-PbF}_2$ monodopée Eu^{3+} à la même concentration, nous constatons qu'il est légèrement inférieur (à la quatrième décimale près). Ceci est très plausible car le rayon ionique de l'ion Gd^{3+} est légèrement inférieur à celui de l'ion Eu^{3+} ($r_{\text{Gd}^{3+}} = 1.20 \text{ \AA}$, $r_{\text{Eu}^{3+}} = 1.21 \text{ \AA}$) [37].

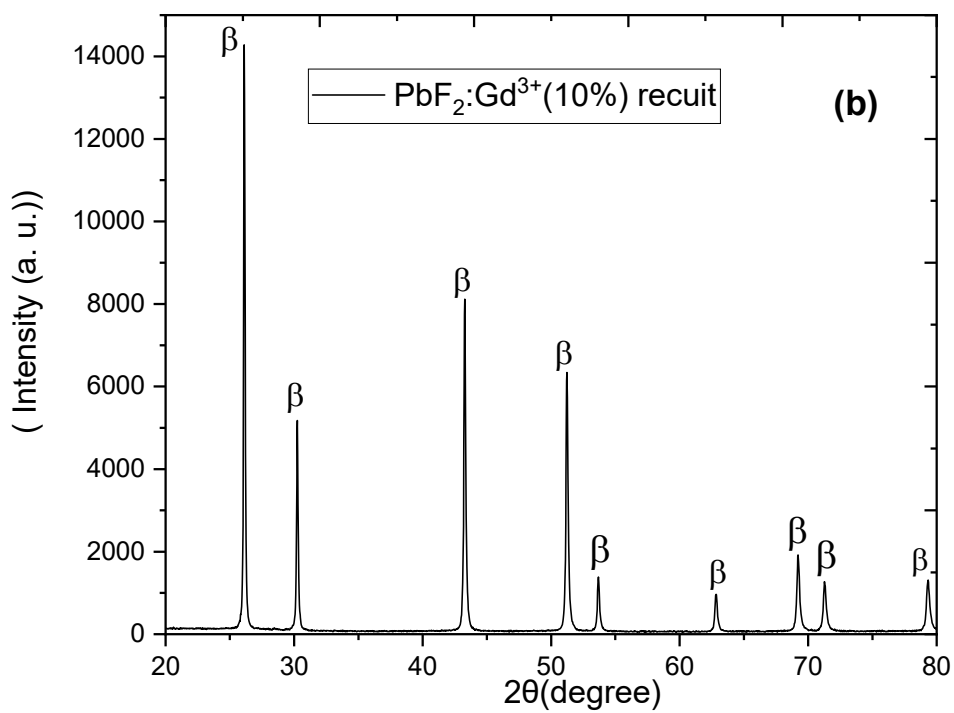
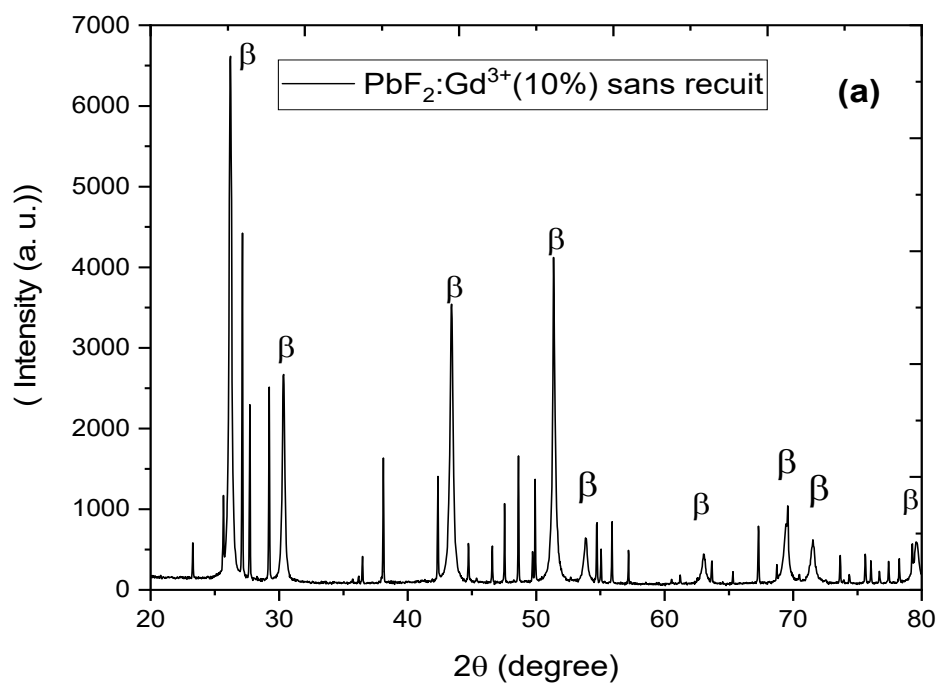


Figure III-9: Diffractogrammes DRX de l'échantillon $\text{Pb}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{F}_{2,1}$ (a) brut (b) recuit

III. 5 Caractérisation par diffraction des rayons X des particules de PbF₂ codopées Europium-Gadolinium

Dans le cas du codopage avec la paire d'ions Gd³⁺(10%)-Eu³⁺(5%), la dominance de la phase β-PbF₂ est bien nette pour l'échantillon brut (Figure III-10a). Bien sûr, le recuit à 400°C fait disparaître totalement les traces de la phase α-PbF₂ où il y a que les pics de la phase β-PbF₂ (Figure III-10b). Le paramètre de maille correspondant est de 5.9037 Å, soit une valeur légèrement inférieure à celle de l'échantillon monodopé Eu³⁺ à la concentration de 15%. Ces résultats inhérents à la structure traduisent l'exactitude des paramètres trouvés en rapport avec les concentrations.

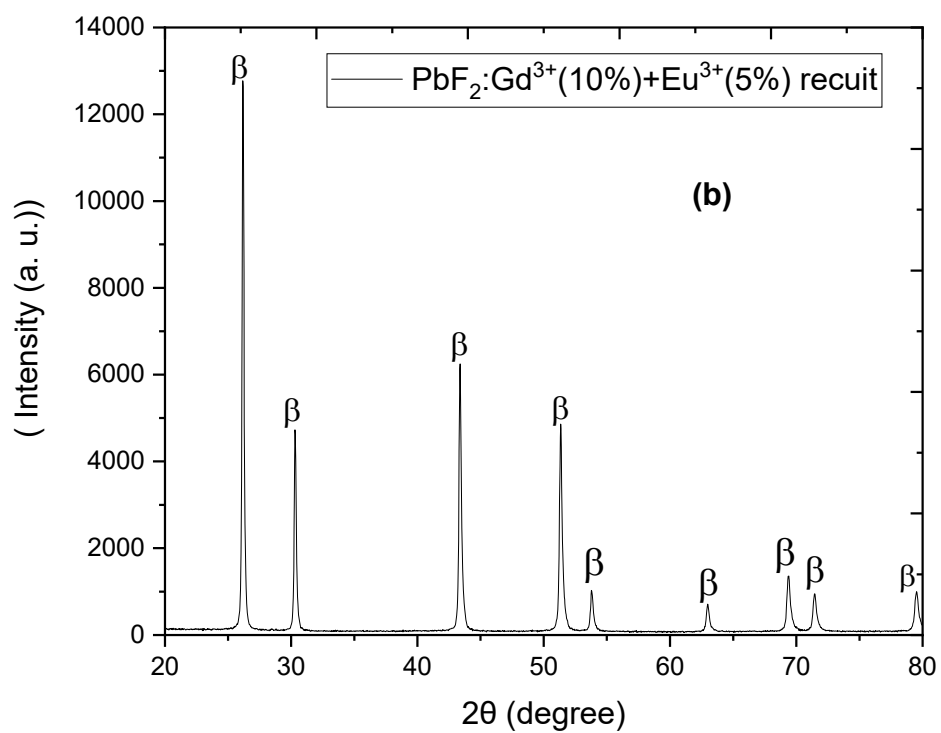
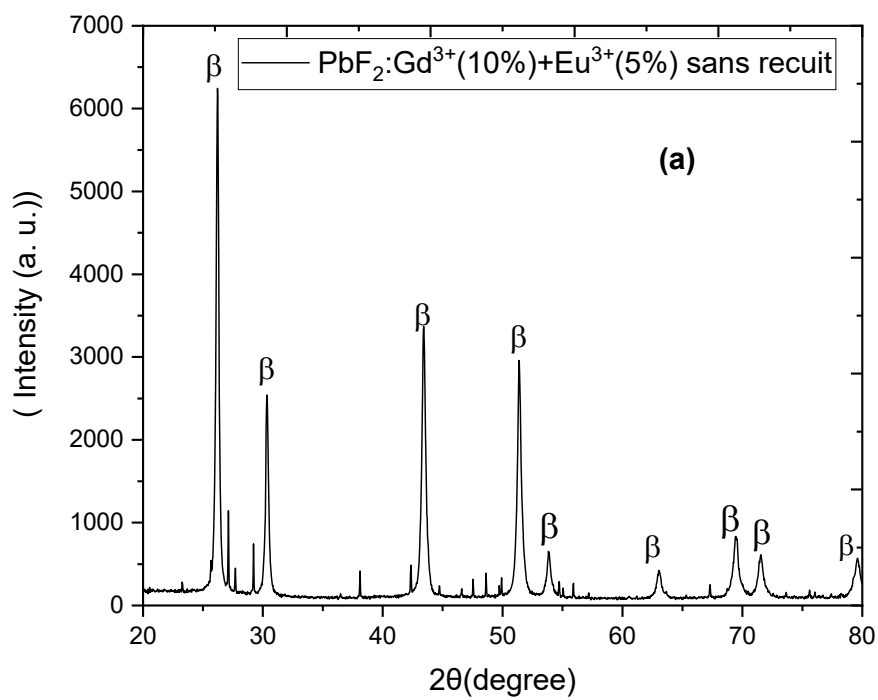


Figure III-10: Diffractogrammes DRX de l'échantillon $Pb_{0,85}Gd_{0,1}Eu_{0,05}F_{2,15}$ (a) brut (b) recuit

III. 6 Caractérisation thermodynamique par analyse thermique différentielle (ATD) de la phase pure PbF_2

Afin de déterminer la température de transition de la phase α à la phase β du composé PbF_2 , nous avons effectué une analyse thermique différentielle (ATD) sur la phase pure brute de PbF_2 synthétisée. Les courbes ATD ont été obtenues à l'aide d'un analyseur double symétrique TAG24 de marque Setaram. Environ 60 mg d'une poudre fine de PbF_2 ont été placés dans un creuset d'alumine et comparés à un échantillon de référence d'alumine calciné, qui ne subit pas de transformation dans la gamme de température étudiée (20 - 850 °C). La vitesse de chauffe est 10°C/min. Sur la courbe ATD (Figure III-11a) de la phase orthorhombique $\alpha\text{-PbF}_2$, il y a deux pics endothermiques : l'un à 357 °C et l'autre à 685 °C. Le premier correspond à la température de transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$ et le second à la température de fusion de la phase $\beta\text{-PbF}_2$. De tels pics endothermiques (365 °C, 685 °C) ont été également observés par G. Ren et al [28] pour la même matrice. Lorsque l'échantillon est recuit à 400 °C, le premier pic disparaît complètement (figure III-11b), indiquant que la phase $\alpha\text{-PbF}_2$ est totalement transformée en $\beta\text{-PbF}_2$ au cours du processus de recuit, ce qui confirme les résultats obtenus par DRX (figure III-7).

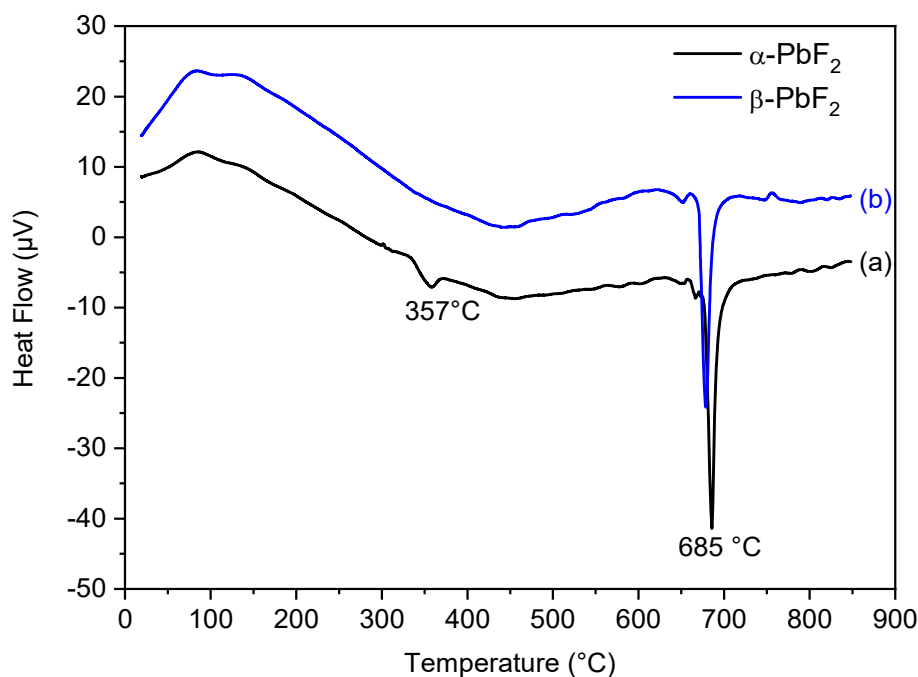


Figure III-11: Courbes d'ATD des échantillons PbF_2 purs (a) phase $\alpha\text{-PbF}_2$, (b) phase $\beta\text{-PbF}_2$

Références bibliographiques

- [1] J. Lu, Q. Zhang, F. Saito, *Mechanochemical Synthesis of Nano-sized Complex Fluorides from Pair of Different Constituent Fluoride Compounds*, Chem; Lett. 31 (2002) 1176-1777.
- [2] G. Scholz, I. Dörfel, D. Heidemann, M. Feist, R. Stösser, *Nanocrystalline CaF₂ particles obtained by high-energy ball milling*. Journal of Solid State Chemistry 2006, 179 (4), 1119-1128.
- [3] P. Aubry. *Élaboration de céramiques transparentes fluorées activées à l'ytterbium pour application laser*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI - ENSCP, Février 2009.
- [4] M. Heise, G. Scholz, E. Kemnitz, *Mechanochemical synthesis of PbF₂ by high energy ball milling*, Solid State Sci. 72 (2017) 41-46.
- [5] M. Heise, G. Scholz, A. Düvel, P. Heitjans, E. Kemnitz, *Mechanochemical synthesis, structure and properties of lead containing alkaline earth metal fluoride solid solutions M_xPb_{1-x}F₂ (M = Ca, Sr, Ba)*, Solid State Sci. 77 (2018) 45-53.
- [6] M. Heise, G. Scholz, T. Krahl, E. Kemnitz, *Luminescent properties of Eu³⁺ doped CaF₂, SrF₂, BaF₂ and PbF₂ powders prepared by high-energy ball milling*, Solid State Sciences 91 (2019) 113-118.
- [7] I. I. Buchinskaya, and N. A. Ivanovskaya, *Mechanosynthesis of Fluorite Solid Solution in the PbF₂-CdF₂ System*, Crystallography Reports, 2020, Vol. 65, No. 6, pp. 1013-1018.
- [8] S. Sarkar, C. Hazra, M. Chatti, V. Sudarsan and V. Mahaling , *Enhanced quantum efficiency for Dy³⁺ Emissions in water dispersible PbF₂ nanocrystals*, RSC Advances, 2012, 2, 8269-8272.
- [9] F. Yang, C. Wu, X. Hao, Y. Chen, J. Lu, S. Yang, *Luminescence of hydrothermally fabricated PbF₂:Er³⁺ particles and their application in bifacial silicon solar cells*, Optica Applicata, Vol. XLIV, No. 3, 2014
- [10] F. Yang, C. Liu, D. Wei, Y. Chen, Ji. Lu, S. Yang, *Up-conversion luminescence in Yb³⁺-Er³⁺ co-doped PbF₂ nanoparticles synthesized using the hydrothermal method*, Journal of Luminescence 146 (2014) 435-439.
- [11] F. You, Y. Wang, J. Lin, Y. Tao, *Hydrothermal synthesis and luminescence properties of NaGdF₄:Eu³⁺*, Journal of Alloys and Compounds 343 (2002) 151-155.
- [12] X. Fan, D. Pi, F. Wang, J. Qiu, and M. Wang, *Hydrothermal Synthesis and Luminescence Behavior of Lanthanide-Doped GdF₃ Nanoparticles*, IEEE Transactions on Nanotechnology, Vol. 5, No. 2, March 2006

- [13] F. Zhang and D. Zhao, *Synthesis of Uniform Rare Earth Fluoride (NaMF₄) Nanotubes by In Situ Ion Exchange from Their Hydroxide [M(OH)₃] Parents*, ACS Nano, Vol. 3 No. 1 (2009) 159-164.
- [14] C. Y. Cao, H. K. Wang, J. Y. Chung, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, K. H. Kim, *Hydrothermal synthesis and optical properties of Eu³⁺ doped NaREF₄ (RE = Y, Gd), LnF₃ (Ln = Y, La), and YF₃·1.5NH₃ micro/nanocrystals*, Mater. Res. Bull. 46 (2011) 1553-1559.
- [15] C. Y. Cao, S. Guo, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, *Eu³⁺ concentration dependent optical properties and energy transfer from host Gd³⁺ to Eu³⁺ in GdF₃ nanocrystals*, Solid State Sciences 19 (2013) 99-103.
- [16] T. Grzyb, M. Runowski, A. Szczeszak, S. Lis, *Structural, morphological and spectroscopic properties of Eu³⁺-doped rare earth fluorides synthesized by the hydrothermal method*, J. Solid State Chem. 200 (2013) 76-83.
- [17] Q. Zhao, B. Shao, W. Lü, W. Lv, M. Jiao, L. Zhao and H. You, *β-NaGdF₄ nanotubes: one-pot synthesis and luminescence properties*, Dalton Trans., 2015, **44**, 3745-3752.
- [18] Liuyang Yu , Feng Hong , Yali Wang , Haiping Xu , Guixia Liu, Xiangting Dong, Jinxian Wang , Wensheng Yu , *NaGdF₄:Ln³⁺ (Ln=Dy, Sm) Phosphors: Luminescence, energy transfer, tunable color and magnetic properties*, Journal of Luminescence 222 (2020) 117155
- [19] A. Bensalah, M. Mortier, G. Patriarche, P. Gredin, and D. Vivien, *Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth-doped CaF₂ nanoparticles*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 179, no. 8, pp. 2636-2644, 2006.
- [20] M. Karbowski, A. Mech, A. Bednarkiewicz, W. Stręk, L. Kępiński, *Comparison of different NaGdF₄: Eu³⁺ synthesis routes and their influence on its structural and luminescent properties*, J. Phys. Chem. Solids 66 (2005) 1008-1019.
- [21] P. Aubry, A. Bensalah, P. Gredin, G. Patriarche, D. Vivien, M. Mortier, *Synthesis and optical characterizations of Yb-doped CaF₂ ceramics*, Optical Materials 31 (2009) 750-753
- [22] X. Zhang, T. Hayakawa, M. Nogami, Y. Ishikawa, *Variation in Eu³⁺ luminescence properties of GdF₃: Eu³⁺ nanophosphors depending on matrix GdF₃ polytype*, J. Alloy. Compd. 509 (2011) 2076.
- [23] T. Grzyb, M. Runowski, S. Lis, *Facile synthesis, structural and spectroscopic properties of GdF₃: Ce³⁺, Ln³⁺ (Ln³⁺=Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺) nanocrystals with bright multicolor luminescence*, Journal of Luminescence, 154 (2014) 479-486
- [24] A. Mech, M. Karbowski, L. Kępiński, A. Bednarkiewicz, W. Stręk, *Structural and luminescent properties of nano-sized NaGdF₄: Eu³⁺ synthesised by wet-chemistry route*, Journal of Alloys and Compounds, 380 (2004) 315-320
- [25] S. Goderski, M. Runowski, S. Lis, *Synthesis of luminescent KY₃F₁₀ nanopowder multi-doped with lanthanide ions by a co-precipitation method*, J Rare Earths. 2016;34:808

- [26] Y. Cheroura, Z. Smara, A. Potdevin, D. Boyer, A. Chafa, O. Ziane, R. Mahiou, *Judd-Ofelt and quantum cutting analysis of Eu^{3+} or Pr^{3+} doped $\beta\text{-NaGdF}_4$ nanorods obtained by rapid coprecipitation method*, Materials Research Bulletin 125 (2020) 110809
- [27] W. M. Haynes, David R. Lide, Thomas J. Bruno, *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Year: 2016, 97th edition 2016-2017.
- [28] G. Ren, D. Shen, S. Wang, Z. Yin, *Structural defects and characteristics of lead fluoride (PbF_2) crystals grown by non-vacuum Bridgman method*, Journal of Crystal Growth 243 (2002) 539–545.
- [29] Fiche JCPDS-ICDD: 00-006-0288
- [30] C.V. Stan, R. Dutta, C.E. White, V. Prakapenka, T.S. Duffy, *High-pressure polymorphism of PbF_2 to 75 GPa*, Phys. Rev. B 94 (2016) 024104.
- [31] X. Lian, K. Basar, H. Honda, S. Siagian, K. Ohara, T. Sakuma, H. Takahashi, N. Igawa, Y. Ishii, *Effect of Pb–Pb correlation in diffuse scattering of powder PbF_2* , Solid State Ionics 179 (2008) 776–779.
- [32] A.B. Kulakov, A.A. Zhokhov, G.A. Emel'chenko, N.V. Klassen, *Growth of $\alpha\text{-PbF}_2$ single crystals from aqueous solutions of inorganic acids*, J. Cryst. Growth 151 (1995) 107–113.
- [33] J. Yin, Y. Hang, X. He, L. Zhang, C. Zhao, P. Hu, J. Gong, *Crystal growth and spectroscopic characterization of Yb-doped and Yb, Na-codoped PbF_2 laser crystals*, J. Alloy. Comp. 509 (2011) 6567–6570.
- [34] I.I. Buchinskaya, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev, *PbF_2 -based single crystals and phase diagrams of $\text{PbF}_2\text{-MF}_2$ systems ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Cd}$)*, Proc. SPIE, Solid State Crystals: Growth and Characterization 3178 (1997) 59–63.
- [35] A. Dib, S. Aléonard, M.T. Roux, *Synthèse et caractéristiques cristallographiques des phases solides de type fluorine des systèmes $\text{PbF}_2\text{-LnF}_3$* , J. Solid State Chem. 52 (1984) 292–301.
- [36] X. Wang, Y. Bu, Y. Xiao, C. Kan, D. Lu, X. Yan, *Size and shape modifications, phase transition, and enhanced luminescence of fluoride nanocrystals induced by doping*, Journal of Materials Chemistry C, 1(2013) 3158-3166
- [37] Y. Q. Jia, *Crystal Radii and Effective Ionic Radii of the Rare Earth Ions*, Journal Of Solid State Chemistry **95**, 184-187 (1991)
- [38] P. P. Fedorov, B. P. Sobolev, *Concentration dependence of parameters of phase $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ unit cells with fluorite structure*, Soviet physics. Crystallography, 1992, Vol. 37, N°5, PP. 651-656
- [39] A. K. Tyagi, S. J. Patwe, S. N. Achary, M. B. Mallia, *Phase relation studies in $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{2+x}$ systems ($0.0 \leq x \leq 1.0$; $M = \text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ and Er^{3+})*, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 1746–1757

- [40] G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche and D. Vivien, *Er³⁺-Doped PbF₂ Comparison between Nanocrystals in Glass-Ceramics and Bulk Single Crystals*, Journal of Solid State Chemistry, 179(2006) 1995- 2003.
- [41] C. Bensalem, M. Mortier, D. Vivien, P. Gredin, G. Patriarche, M. Diaf, *Thermal and Structural Characterization of Transparent Rare-Earth Doped Lead Fluoride Glass Ceramics*, New Journal of Glass and Ceramics, 2(2012) 65-74
- [42] G. Dantelle, PhD Thesis, *Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides "Matériaux nano-composites luminescents à 1.5µm"*, Pierre et Marie Curie University, Paris, 2006.
- [43] M. Ito, PhD Thesis, *Yb³⁺-Doped Fluoride Single Crystals (CaF₂, KY₃F₁₀, LiYF₄) Grown by "Laser Heated Pedestal Growth (LHPG)" Technique. Spectroscopic Characterization, Concentration Quenching Analysis and Laser Application*, Claude Bernard University, Lion 1, 2004, P 57-58
- [44] B. P. Sobolev and P. P. Fedorov, *Phase diagrams of the CaF₂-(Y, Ln)F₃ systems I. Experimental*, Journal of the Less-Common Metals, 60 (1978) 33 – 46
- [45] J. Sun, H. wang, Y. Zhang, Y. Zheng, Z. Xu, R. Liu, *Structure and luminescent properties of electrodeposited Eu³⁺-doped CaF₂ thin films*, Thin Solid Films 562 (2014) 478–484
- [46] G. Dantelle, M. Mortier, and D. Vivien, *Nucleation efficiency of erbium and ytterbium fluorides in transparent oxyfluoride glass-ceramics*, Journal of Materials Research 20(2005) 472-481

CHAPITRE IV

*Propriétés spectroscopiques des
nanoparticules de PbF_2 dopées
par des ions de terres rares*

IV. 1 Mesure de réflectance diffuse UV-Visible : Détermination de la bande interdite

a) Nanoparticules de PbF_2 monodopées Eu^{3+}

Les spectres de réflectance diffuse UV-Vis des échantillons monodopés ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Varian Cary 6000i équipé d'une sphère intégrante. Le sulfate de baryum BaSO_4 a été utilisé comme référence standard dans les mesures.

Nous avons réalisé des spectres de réflectance diffuse UV-Vis-NIR, dans la plage de 200 à 1000 nm sur des particules $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$. Ces spectres, enregistrés à température ambiante, sont représentés sur la [figure IV-1](#). Il y a lieu de constater que les pics d'absorption, dans le domaine de longueurs d'ondes 300-600 nm, sont affectés aux transitions à partir du niveau fondamental $^7\text{F}_0$ et du niveau $^7\text{F}_1$ (partiellement peuplé à température ambiante) aux différents niveaux excités des ions Eu^{3+} . Dans le domaine compris entre 200 nm et 300 nm, des bandes ont été observées pour les particules pures et dopées. Ceci est peut-être dû à l'absorption de la matrice.

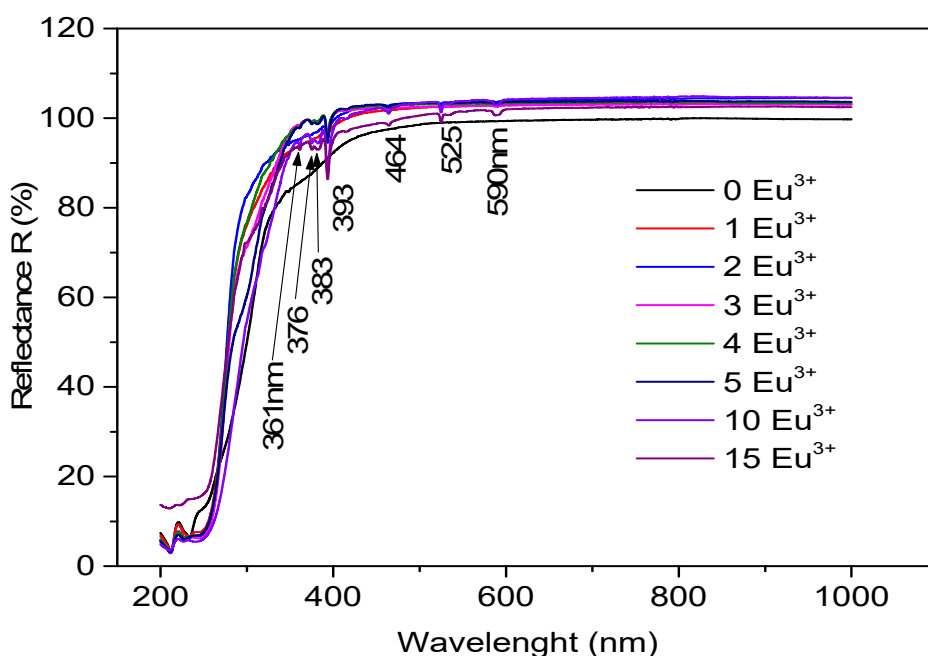


Figure IV-1: Spectres de réflectance diffuse UV-Vis-NIR des particules $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5, 10$ et 15%)

Dans la partie qui correspond à l'absorption des niveaux des ions Eu^{3+} , nous avons pointé les différents pics d'absorption (Figure IV-2). Les transitions d'absorption de l'euporium inséré dans les particules de PbF_2 sont les suivantes : ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (361nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3, {}^5\text{G}_6$ (376nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7, {}^5\text{G}_2$ (383nm), ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (394nm), ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (415nm), ${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (464nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (525nm) et ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ (590nm) en conformité avec aux données de la littérature. [1] [2]

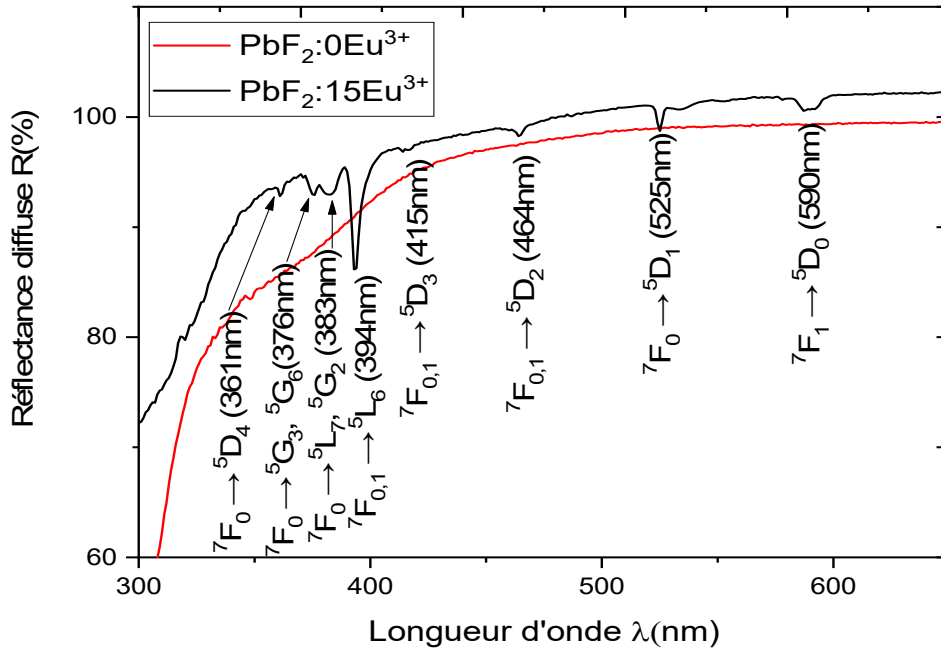


Figure IV-2: Spectres de réflectance diffuse des particules $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$ ($x=0$ et 15%) dans le domaine spectral d'absorption 300 – 600 nm montrant les pics d'absorption liés aux transitions de l'euporium

La bande interdite d'énergie est calculée à partir de la transformation de mesures de réflectance diffuse en spectre équivalent d'absorption en utilisant la fonction de Kubelka-Munk [3] définie par l'équation:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad (\text{Eq. IV-1})$$

Où R, K et S sont la réflectance, le coefficient d'absorption et le coefficient de diffusion, respectivement.

La relation donnant le coefficient d'absorption linéaire α d'un matériau donné en fonction de l'énergie des photons incidents $h\nu$ est donnée par la relation de Tauc [4]:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Eq. IV-2})$$

Où E_g est l'énergie de la bande interdite du matériau, C est une constante de proportionnalité et n est égal à 0,5 pour la transition directe permise et égal à 2 pour la transition permise indirecte, respectivement. Lorsque le matériau disperse de manière parfaitement diffuse, le coefficient d'absorption devient $K = 2\alpha$.

En considérant le coefficient de diffusion S comme constante par rapport à la longueur d'onde, l'expression de T_{auc} peut être écrite comme suit:

$$F(R)h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Eq. IV-3})$$

En traçant les graphes de $[F(R)h\nu]^2$ et $[F(R)h\nu]^{\frac{1}{2}}$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ (Figure IV-3 a et b respectivement), on peut trouver l'énergie de la bande interdite pour les transitions directes (E_{gd}) et indirectes (E_{gind}) permises, respectivement. Ceci en extrapolant la région quasi-linéaire de ces courbes par une droite coupant l'axe des abscisses $h\nu$. Le point d'interception donne l'énergie de bande interdite correspondante. Ces extrapolations sont aussi représentées sur les figures IV- 3 a et b. Les différentes valeurs obtenues pour les différentes compositions sont reportées dans le tableau IV-1 incluant aussi les valeurs des gaps directs et indirects. Aussi, nous avons décrit la variation de l'ensemble des valeurs trouvées en fonction de la composition en ions dopant. Une telle variation est représentée sur la figure IV- 4. Nous devons constater aussi pour les valeurs des gaps directs qu'indirects qu'il y a une légère diminution lorsque la valeur de la composition augmente à tel point qu'on la considère comme quasi-constante jusqu'à la composition de 5% en ions Eu^{3+} tout en remarquant que les valeurs des gaps directes sont supérieures à celles des gaps indirects de deux à trois dixièmes (gaps variant entre 5.50 et 5.75 eV). Au-delà de la composition à 5%, il y a une chute assez importante des valeurs des gaps. Il est utile de remarquer que la valeur E_g obtenue pour le PbF_2 pur est en bon accord avec celle citée dans la littérature [5,6].

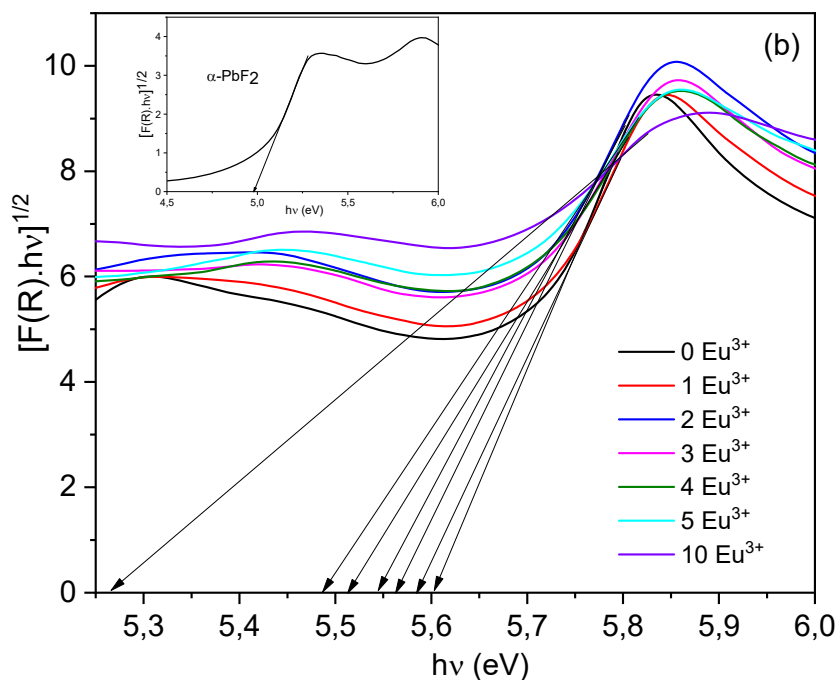
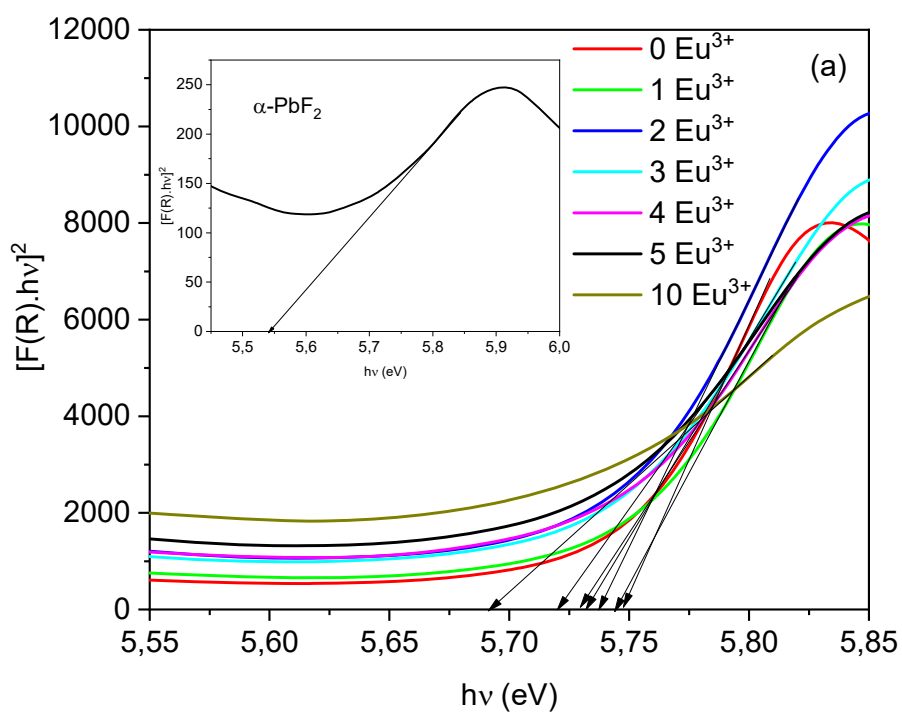


Figure IV- 3: Détermination des gaps de bandes directes et indirectes des particules $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5$ et 10%): Graphe de $[F(R)hv]^2$ (a) et de $[F(R)hv]^{\frac{1}{2}}$ (b) en fonction de l'énergie de photons ($h\nu$)

Table IV-1: Valeurs des gaps de bandes directes (E_{gd}) et indirectes (E_{gind}) avec leurs incertitudes (ΔE_g) pour différentes concentrations en ions Eu^{3+} dopants les particules de PbF_2

Echantillons	Calcul des valeurs des gaps de bandes directes		Calcul des valeurs des gaps de bandes indirectes	
	$E_{gd}(eV)$	$\Delta E_{gd}(eV)$	$E_{gind}(eV)$	$\Delta E_{gind}(eV)$
α - PbF_2	5,52451	0,04094	4,97560	0,05465
β - PbF_2	5,74374	0,02493	5,60260	0,05513
β - PbF_2 :1% Eu^{3+}	5,74053	0,04445	5,58573	0,05447
β - PbF_2 :2% Eu^{3+}	5,73416	0,03515	5,55882	0,05452
β - PbF_2 :3% Eu^{3+}	5,72947	0,03535	5,53283	0,05438
β - PbF_2 :4% Eu^{3+}	5,72798	0,03359	5,52873	0,05444
β - PbF_2 :5% Eu^{3+}	5,71859	0,02711	5,48882	0,05409
β - PbF_2 :10% Eu^{3+}	5,68365	0,03011	5,29503	0,05181
β - PbF_2 :15% Eu^{3+}	4,99175	0,02092	4,31669	0,04208

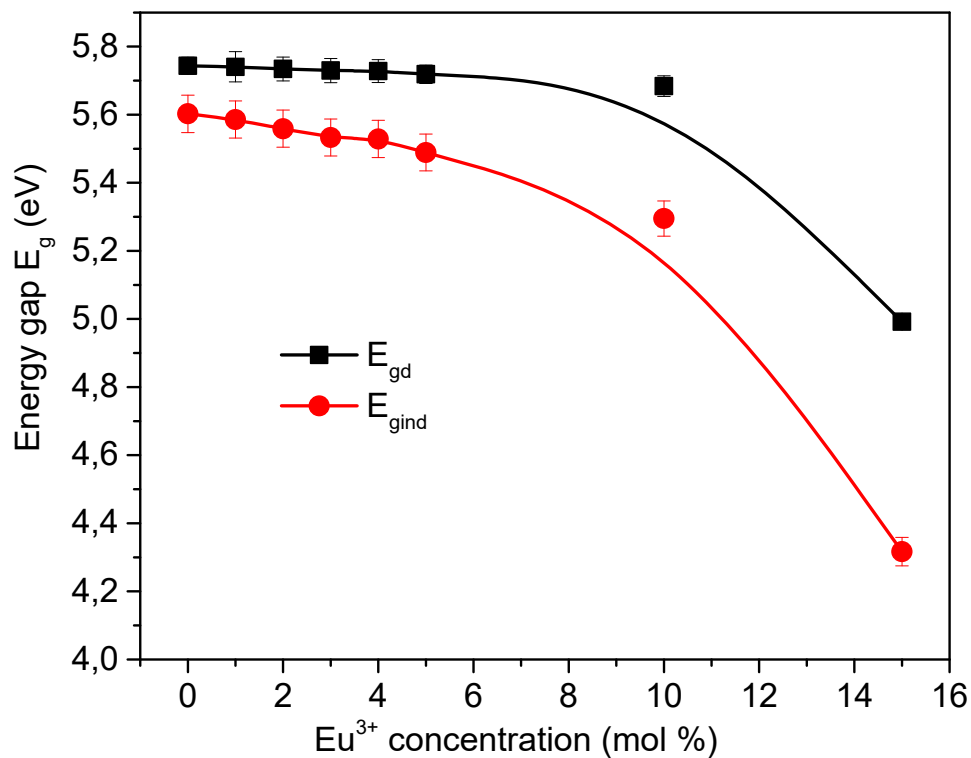


Figure IV- 4: Evolution des gaps de bandes directes(E_{gd}) et indirectes(E_{gind}) des particules $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ ($x=0, 1, 2, 3, 4, 5, 10$ et 15%).

b) Nanoparticules de PbF₂ codopées par la paire d'ions Eu³⁺-Gd³⁺

Comme dans le cas précédent des échantillons monodopés Eu³⁺, nous nous sommes intéressés aux spectres de réflectance diffuse dans la plage UV-Vis-NIR sur des particules PbF₂ codopées par la paire d'ions Eu³⁺-Gd³⁺. Nous avons choisi les concentrations respectives en ions Eu³⁺ et Gd³⁺ à savoir 5% et 10%. Le spectre correspondant de réflectance diffuse, enregistré à température ambiante, est représenté sur la [figure IV-5a](#). Les pics d'absorption observés sont inhérents uniquement au dopage en ions Eu³⁺. Ceux du Gd³⁺, se trouvant dans l'UV, sont masqués par l'absorption de la matrice dans cette plage. De même pour la série d'échantillons monodopés Eu³⁺, nous avons mesuré le gap énergétique direct de l'échantillon codopé en exploitant le spectre de la [figure IV-5b](#). La valeur du gap direct trouvée est de 5.68 eV, soit plus grande que de l'échantillon monodopé Eu³⁺ avec une concentration de 15%.

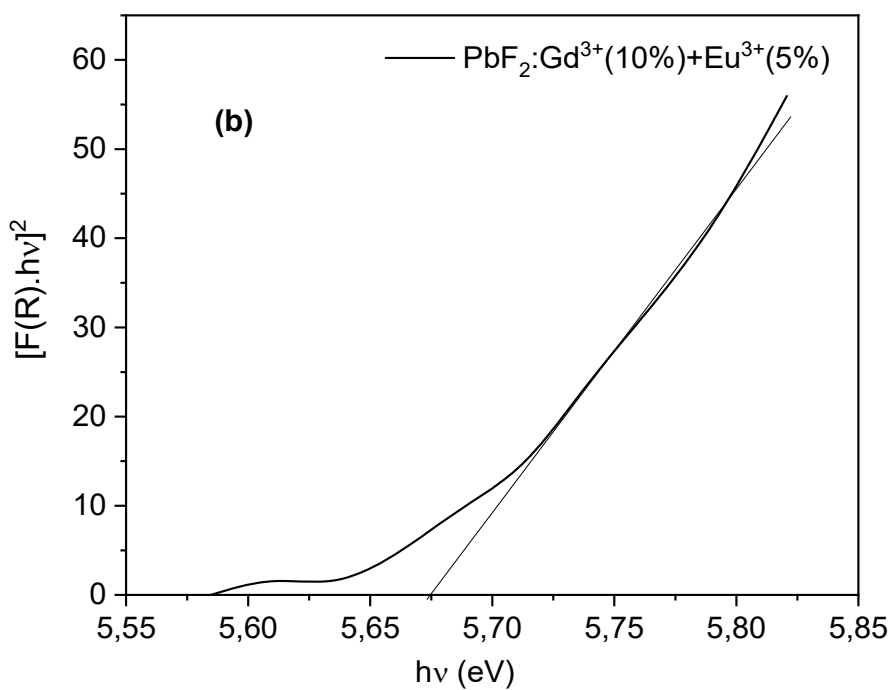
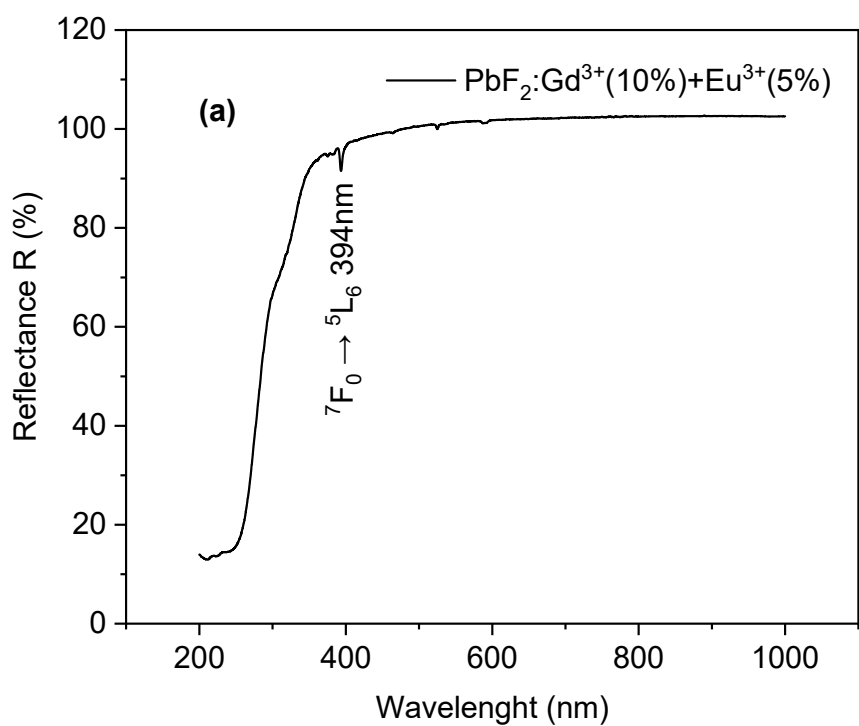


Figure IV-5 : Spectre de la réflectance diffuse (a) et le gap énergétique direct (b) de particules PbF₂ : Gd³⁺(10%)+Eu³⁺(5%)

c) Nanoparticules de PbF_2 monodopées Gd^{3+}

Le spectre de réflectance diffuse de l'échantillon monodopé uniquement en ions Gd^{3+} (10%) ne présente aucun pic comparé à celui dopé Eu^{3+} de même concentration (Figure IV- 6a). La mesure du gap direct pour cet échantillon monodopé Gd^{3+} toujours déterminée en exploitant le spectre de la figure IV- 6a qui donne comme valeur du gap direct la valeur 5.69 eV quasiment identique à celle de l'échantillon dopé Eu^{3+} avec la même concentration.

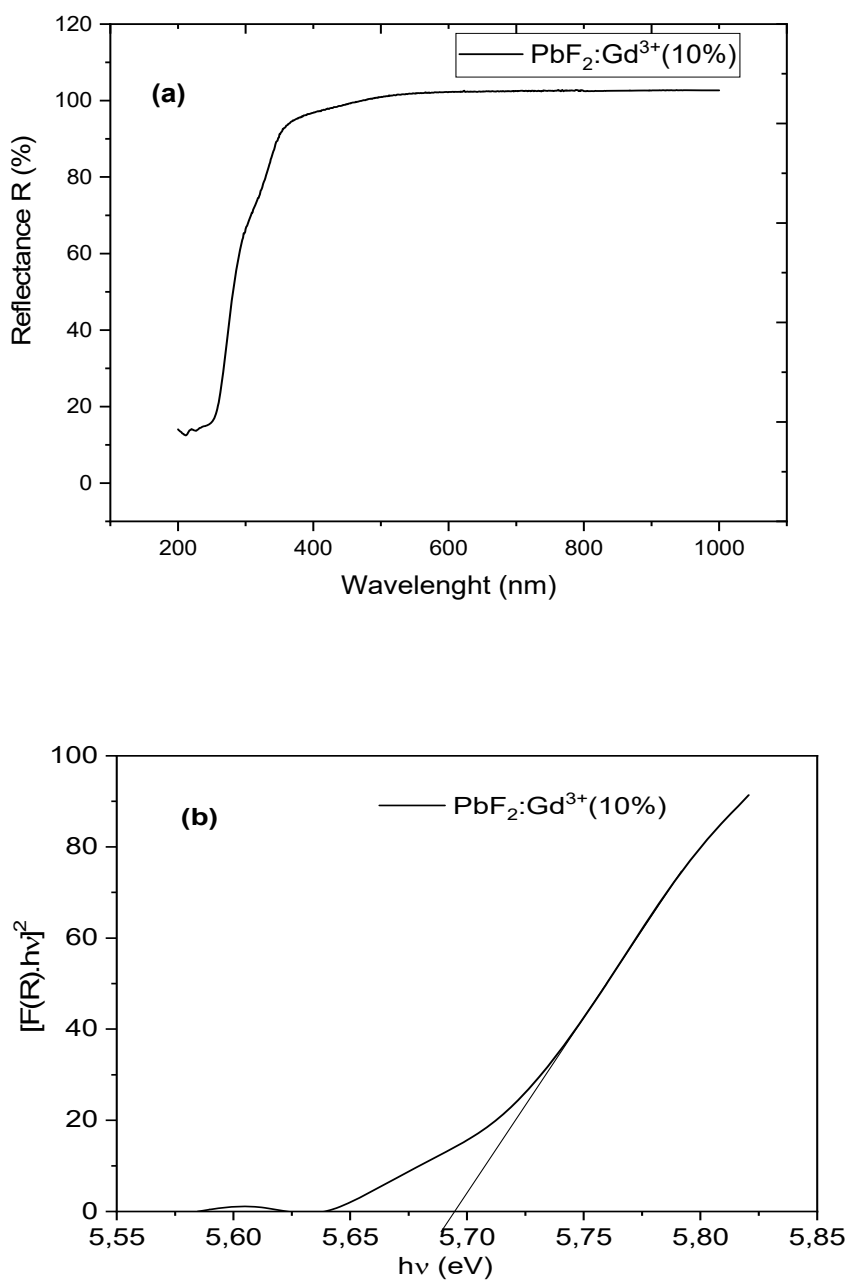


Figure IV-6 : Spectre de la réflectance diffuse (a) et le gap énergétique direct (b) de particules $\text{PbF}_2 : \text{Gd}^{3+}$ (10%)

IV. 2 Propriétés d'excitation et d'émission

a) Cas de la matrice PbF_2 monodopée aux ions Eu^{3+}

Le spectre d'excitation des particules $\text{PbF}_2: \text{Eu}^{3+}$ (5 mol%) et $\text{PbF}_2: \text{Eu}^{3+}$ (15 mol%), obtenu en fixant la longueur d'onde d'émission à 593nm due à la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ des ions Eu^{3+} est représenté sur la [figure IV-7](#). Chaque spectre est composé de pics bien résolus caractéristiques des ions Eu^{3+} et attribué aux transitions du niveau fondamental ${}^7\text{F}_0$ aux différents niveaux excités si l'on suppose que le niveau juste au-dessus est faiblement peuplé car situé à presque 380 cm^{-1} [2]. Un tel spectre est marqué par la présence d'une raie forte à 394 nm associée à la transition ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$.

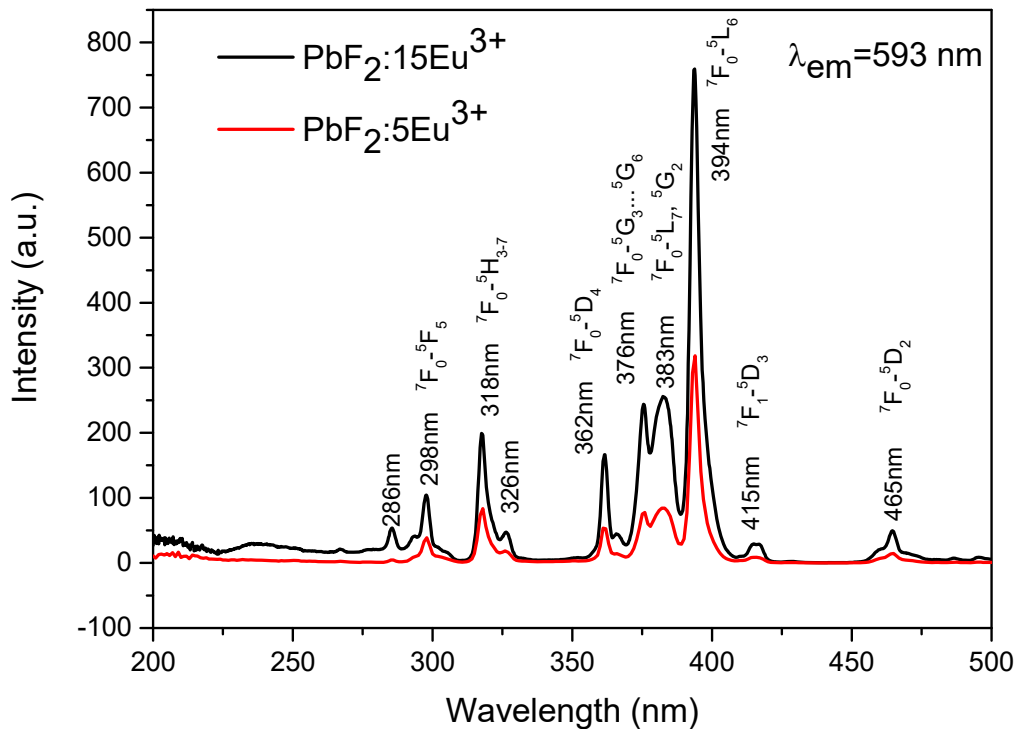


Figure IV- 7: Spectres d'excitation de l'émission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (593nm) des particules $\text{PbF}_2: \text{Eu}^{3+}$ (5%) et des particules $\text{PbF}_2: \text{Eu}^{3+}$ (15%)

Nous avons utilisé le montage local décrit au § II.7 pour enregistrer les spectres d'émission. La [figure IV-8](#) montre les spectres d'émission de PbF_2 dopé avec Eu^{3+} avec quatre concentrations différentes: $\text{PbF}_2: \text{Eu}^{3+}$ (1, 5, 10 et 15 moles%). Pour ces concentrations en ions Eu^{3+} , les spectres enregistrés à grandes longueurs d'onde associées aux transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$

des ions Eu^{3+} ont notamment la même forme, mais l'intensité d'émission augmente progressivement pour atteindre un maximum pour l'échantillon à 10% puis décroître à des concentrations plus élevées.

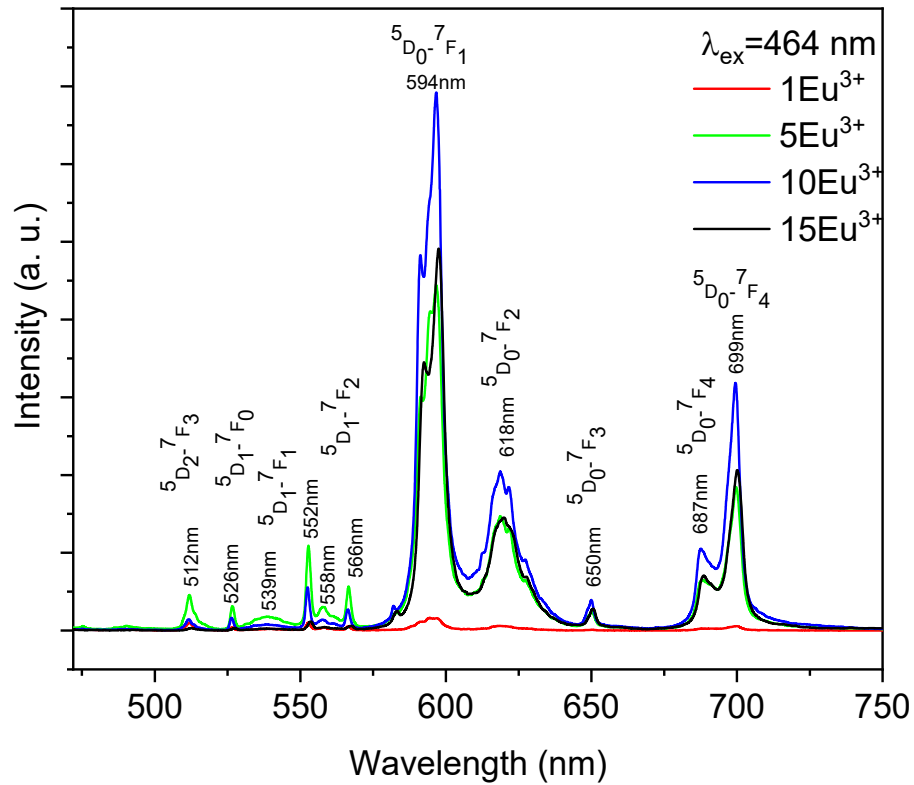


Figure IV- 8: Spectre d'émission de $\text{PbF}_2: \text{Eu}^{3+}$ (1, 5, 10 et 15 mol%) sous excitation à 464 nm

De plus, comme la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ est de type dipolaire magnétique autorisée par parité ($\Delta J = 1$), elle est indépendante de l'environnement local des ions des terres rares. Cependant, la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ est une transition dipolaire électrique ($\Delta J = 2$) sensible à l'environnement local autour de Eu^{3+} et son intensité dépend de la symétrie du champ cristallin autour de l'ion europium qui en fait une bonne sonde structurale. Le rapport de ces deux intensités d'émission, appelé rapport asymétrique, exprimé par $R_{\text{Asy}} = \frac{I_{\text{ED}}}{I_{\text{MD}}}$, donne une mesure du degré de distorsion de la symétrie d'inversion de l'environnement local autour de l'ion Eu^{3+} dans la matrice hôte. Dans le cas des particules $\beta\text{-PbF}_2: \text{Eu}^{3+}$, la faible valeur de ce rapport (figure IV- 9) indique que les ions Eu^{3+} occupent des sites avec un faible écart par rapport à la symétrie d'inversion.

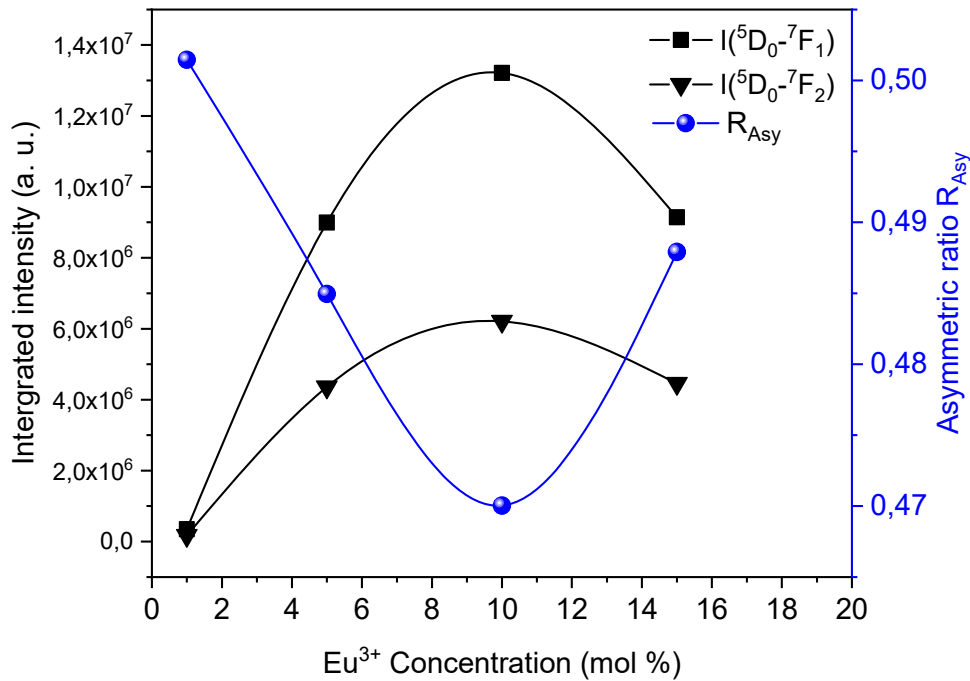


Figure IV- 9: Intensités intégrées des émissions liées aux transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ainsi que le rapport d'asymétrie $R_{Asy} = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ en fonction de la concentration en ions Eu^{3+}

Ce phénomène connu sous le nom d'extinction de la photoluminescence peut être attribué au transfert non radiatif entre les ions Eu^{3+} voisins [7]. Un tel transfert d'énergie peut généralement se produire grâce à l'un des mécanismes suivants: une interaction d'échange, une réabsorption de rayonnement ou une interaction multipolaire-multipolaire [8, 9]. Le type de mécanisme d'interaction peut être identifié en calculant la distance critique (R_c) entre les ions donneurs et accepteurs des terres rares². Ceci peut être calculé en utilisant la formule de Blasse [10] exprimée comme suit:

$$R_c = 2 \left[\frac{3V}{4\pi C_0 N} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Eq. IV-4})$$

Où V est le volume de la maille, C_0 la concentration critique du dopant et N est le nombre de Pb^{2+} dans la maille (Dans notre cas : $V=209.855 \text{ \AA}^3$, $C_0 = 10\% \text{ mol}$ et $N=4$). Certains auteurs ont utilisé cette formule dans le cas des matériaux fluorés [11-16]. Pour notre échantillon, la valeur obtenue de R_c est de $9,992 \text{ \AA}$ indiquant que l'interaction d'échange ne peut pas avoir

² R_c est la distance critique pour laquelle la probabilité de transfert vers l'accepteur est égale à la probabilité d'émission du donneur.

lieu car cette dernière est une interaction à courte portée qui nécessite le recouvrement des nuages d'électrons des ions donneurs et accepteurs ($R \leq 5\text{\AA}$) [17,18]. Donc, le type d'interaction est une interaction multipolaire.

D'autre part, pour mieux comprendre l'effet de concentration dans le domaine de longueurs d'onde courtes associées aux transitions ${}^5D_{1,2} \rightarrow {}^7F_J$ de l'Europium, les quatre spectres obtenus ont été normalisés sur le pic le plus intense ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. On peut remarquer, comme le montre la figure IV- 10, que les raies d'émission des échantillons moins concentrés (Eu^{3+} : 1 mol%) sont significativement plus intenses que celles des échantillons plus concentrés (Eu^{3+} : 5, 10 et 15% mol.). En effet, comme largement mentionné dans la littérature [19-22], les émissions bleu-vert émanent de 5D_2 et 5D_1 sont diminués avec l'augmentation de la concentration en ions Eu^{3+} due à un phénomène de relaxation croisée entre deux ions Eu^{3+} voisins, tels que ${}^5D_2 + {}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1 + {}^7F_4$ et ${}^5D_1 + {}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0 + {}^7F_3$. Ce comportement d'extinction de l'émission 5D_1 et 5D_2 peut être décrit par la relation entre le rapport des transitions ${}^5D_{1,2} \rightarrow {}^7F_J$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et les concentrations de dopage des ions Eu^{3+} comme le montre la figure IV- 11.

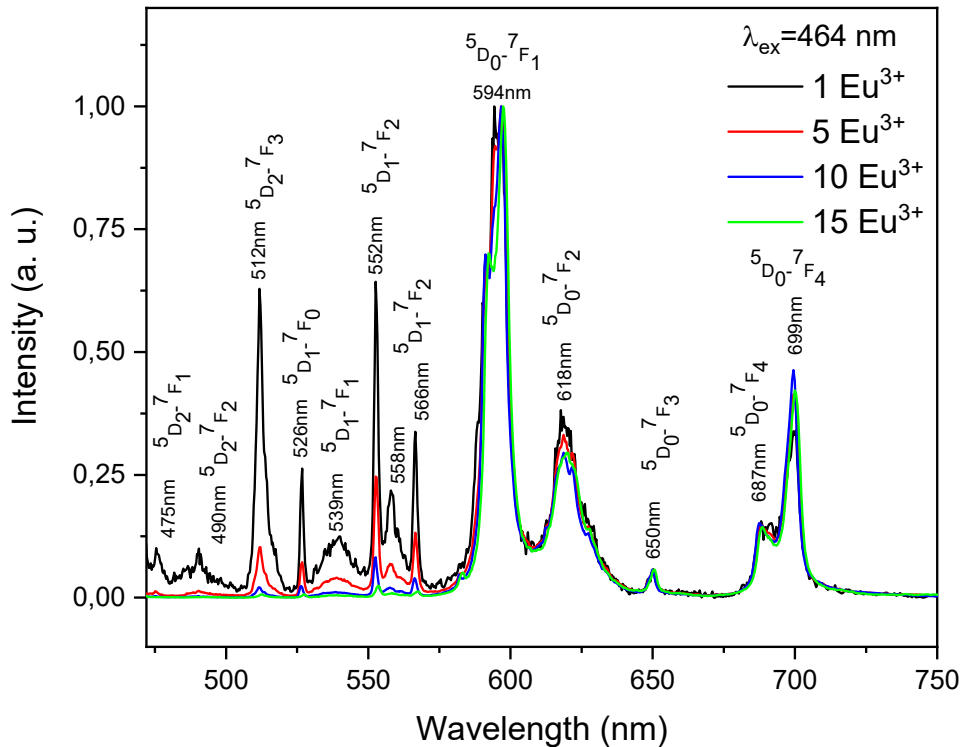


Figure IV- 10: Spectres d'émission normalisés sur l'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ des particules PbF_2 : Eu^{3+} (1, 5, 10 et 15 mol%), sous excitation 464nm.

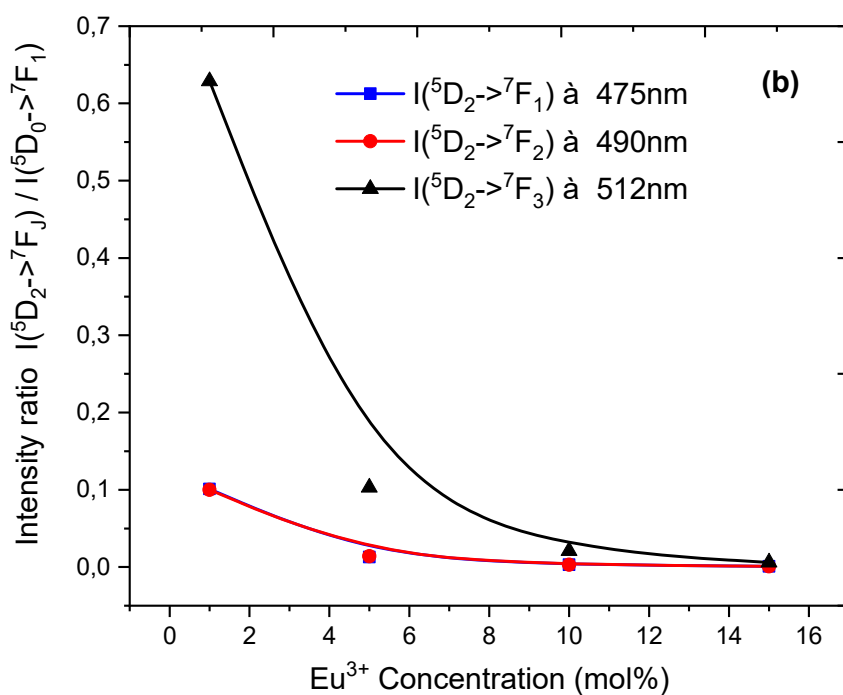
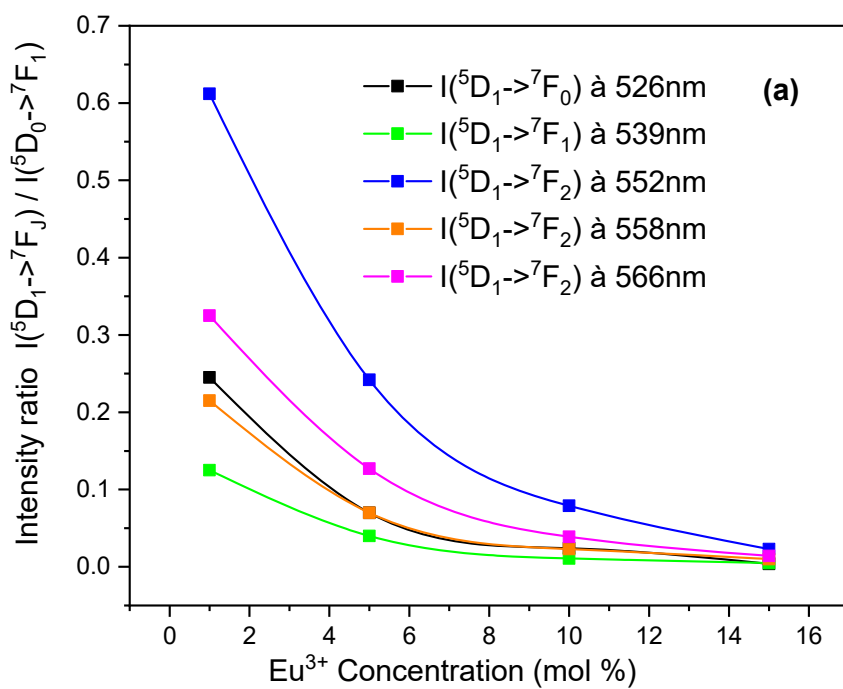


Figure IV- 11: Rapports d'intensités des transitions : (a) ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0, 1, 2$) sur ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et (b) ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=1, 2, 3$) sur ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

b) Cas de la matrice PbF₂ codopée aux ions Eu³⁺/Gd³⁺

Nous avons enregistré un spectre d'excitation de l'émission orange à 593 nm sur des nanopoudres de PbF₂ codopée par la paire d'ions Eu³⁺/Gd³⁺ aux concentrations 5/10% respectivement. Le spectre enregistré est présenté sur la [figure IV-12](#). Il est comparé au même spectre que celui des nanopoudres monodopées Eu³⁺ (15%). Il présente la même allure sauf l'apparition de trois pics UV de faibles intensités positionnées aux longueurs d'ondes 273, 305 et 311 nm. Nous avons pu indexer ces raies qui s'avère appartenir aux multiplets des ions Gd³⁺, en l'occurrence les multiplets thermalisés ⁶I_J et ⁶P_J [23]. Ceci justifie en première approche l'insertion des ions Gd³⁺ dans les nanopoudres de PbF₂. En second lieu, il y va de soi qu'il y a un net transfert d'énergie Gd³⁺ → Eu³⁺ puisqu'on arrive à exciter la fluorescence orange des ions Eu³⁺ suite à l'absorption de multiplets du Gd³⁺.

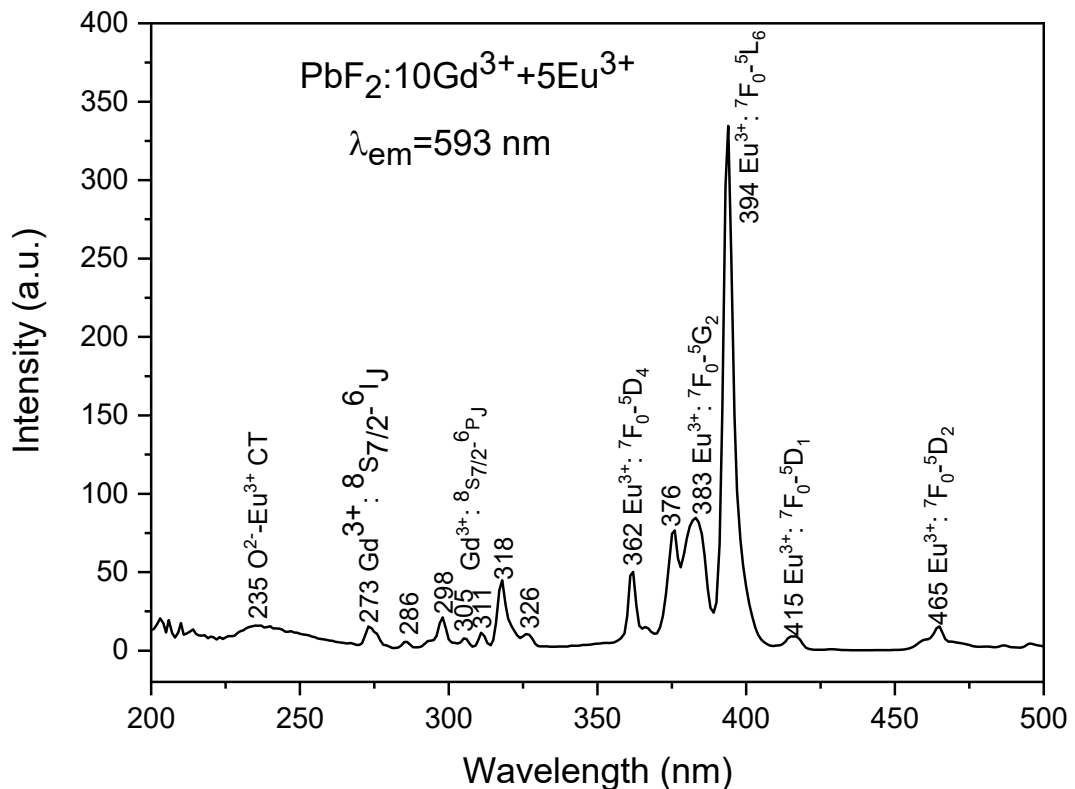


Figure IV-12: Spectres d'excitation de l'émission ⁵D₀ → ⁷F₁ (593nm) des particules codopées PbF₂: Gd³⁺ (10%)/Eu³⁺ (5%)

Faisant suite à cela, nous avons enregistré le spectre d'émission des nanopoudres codopées Eu^{3+} (5%)/ Gd^{3+} (10%) (Figure IV-13). Nous l'avons comparé à celui des nanopoudres monodopées Eu^{3+} (15%) sur la même figure. Il y a lieu de constater que dans la partie de grandes longueurs d'ondes, c'est-à-dire s'étalant sur la plage 570-750 nm, il y a une quasi-similarité entre les spectres ; alors que dans la partie courtes longueurs d'ondes (500-570 nm) la présence d'ions Gd^{3+} fait apparaître les raies d'émission affaiblies par la haute concentration en ions Eu^{3+} (Encart de la figure IV-13). En effet, certains auteurs font corrélérer cette apparition à l'absence de phénomène de transfert d'énergie par relaxation croisée entre ions Eu^{3+} en présence des ions Gd^{3+} alors que ce phénomène est bien présent lorsqu'il y a que des ions Eu^{3+} comme nous l'avons discuté précédemment en relatant les références [19-22].

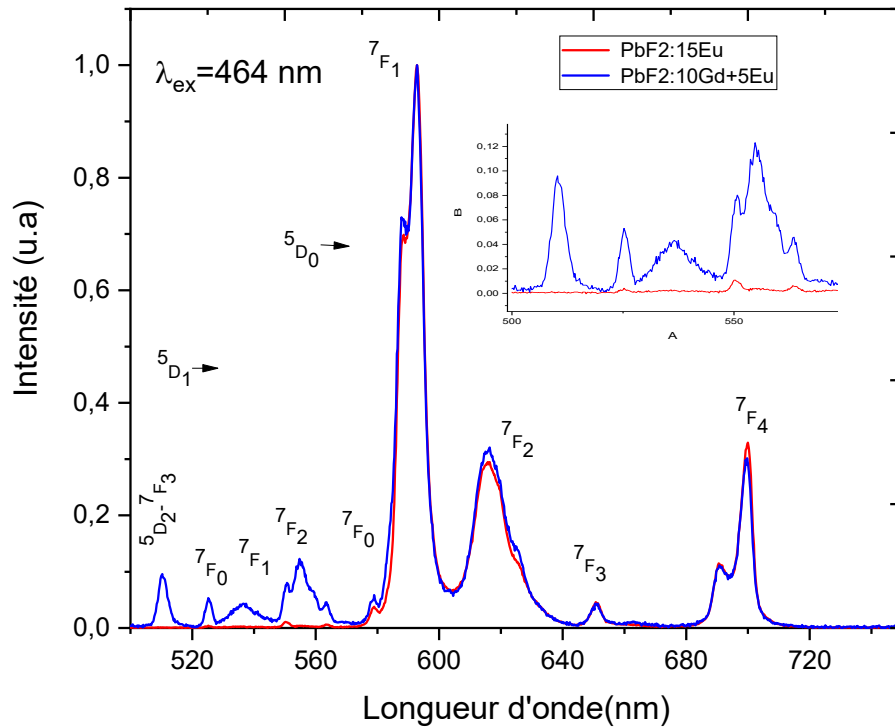


Figure IV- 13: Spectre d'émission de $\text{PbF}_2: \text{Eu}^{3+}$ (5mol%)/ Gd^{3+} (10mol%) comparé à ce de $\text{PbF}_2: \text{Eu}^{3+}$ (15mol%) sous excitation à 464 nm

Par ailleurs, les variations de l'intensité intégrée de chacun des pics associés aux deux transitions particulières, l'une de type purement dipolaire magnétique (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) et l'autre de type dipolaire électrique (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), en fonction de la longueur d'onde d'excitation aussi bien des sites Eu^{3+} ou Gd^{3+} sont portées sur la figure IV-14. Il est bien clair que l'asymétrie entre les

deux intensité d'émission sous excitation à 394 nm des ions Eu^{3+} est bien prononcée alors qu'elle presque constante pour le reste des longueurs d'excitation y compris l'excitation via les niveaux du Gd^{3+} .

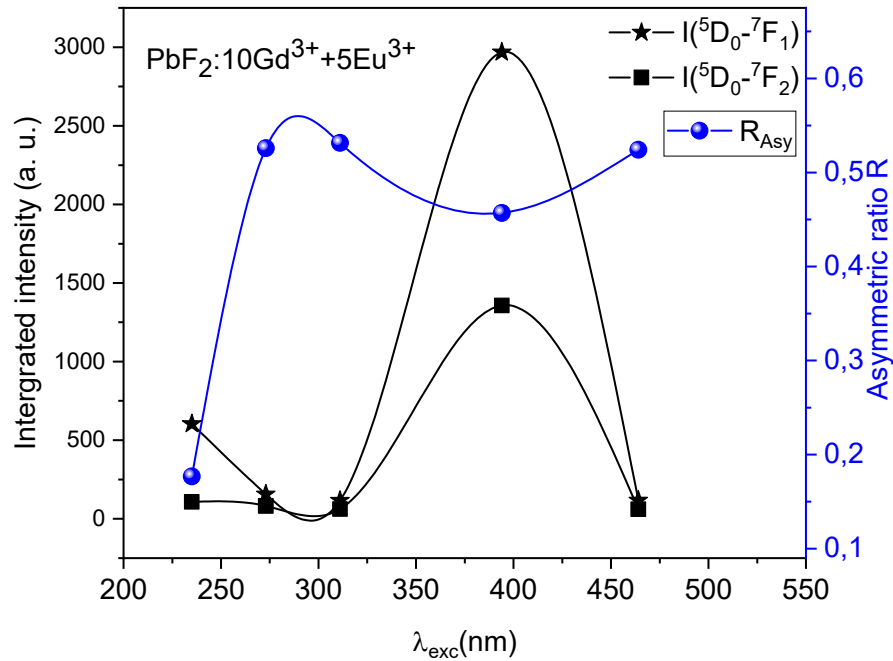


Figure IV-14 : Evolution de l'intensité intégrée des transitions dipolaire magnétique ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) et dipolaire électrique ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) ainsi que le rapport d'asymétrie R_{Asy} en fonction de la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{exc}=235, 273, 311, 394$ et 464nm)

IV. 3 Dynamique de la fluorescence des nanopoudres monodopées et codopées

Nous avons enregistré à température ambiante les spectres de déclin de la fluorescence des principaux niveaux émetteurs 5D_0 , 5D_1 et 5D_2 des échantillons poudres monodopées Eu^{3+} à plusieurs concentrations (1, 5, 10 et 15%) et codopée (Eu^{3+} 5%, Gd^{3+} 10%). Pour chaque niveau, les mesures ont été faites sur les différentes transitions $^5D_{0,1,2} \rightarrow ^7F_J$ où $J=1, 2$, soit 20 courbes de déclin. Nous représentons sur la [figure IV-15](#) les courbes de déclin tracées en échelle semi-logarithmiques du niveau 5D_0 associées aux deux transitions, orange de type dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et rouge de type dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Il est bien clair que pour la faible concentration de 1%, le déclin est monoexponentiel, ayant une valeur de 5.1 ms, mais au fur et à mesure que la concentration augmente la courbe de déclin se penche vers le déclin double exponentiel traduisant l'établissement d'un transfert d'énergie

entre ions Eu^{3+} . Cet écart au comportement monoexponentiel est de plus en plus affirmé lorsqu'on passe aux deux niveaux supérieurs à ${}^5\text{D}_0$, en l'occurrence, les niveaux ${}^5\text{D}_1$ et ${}^5\text{D}_2$ tel que le montre les figures IV-16 et IV-17.

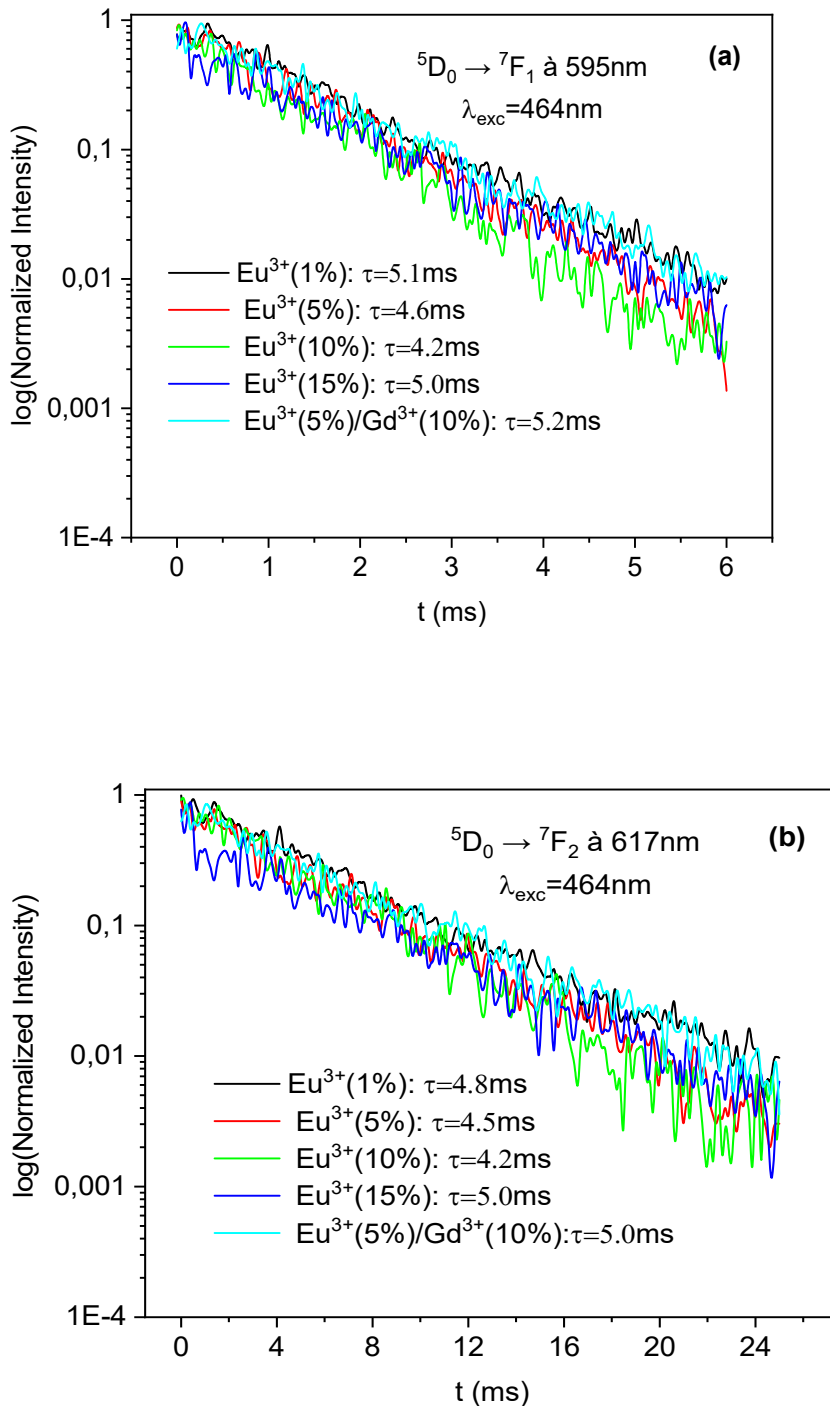


Figure IV-15 : Déclins de la fluorescence du niveau ${}^5\text{D}_0$ à 595nm (a) et à 617nm (b) à différentes concentrations de terres rares

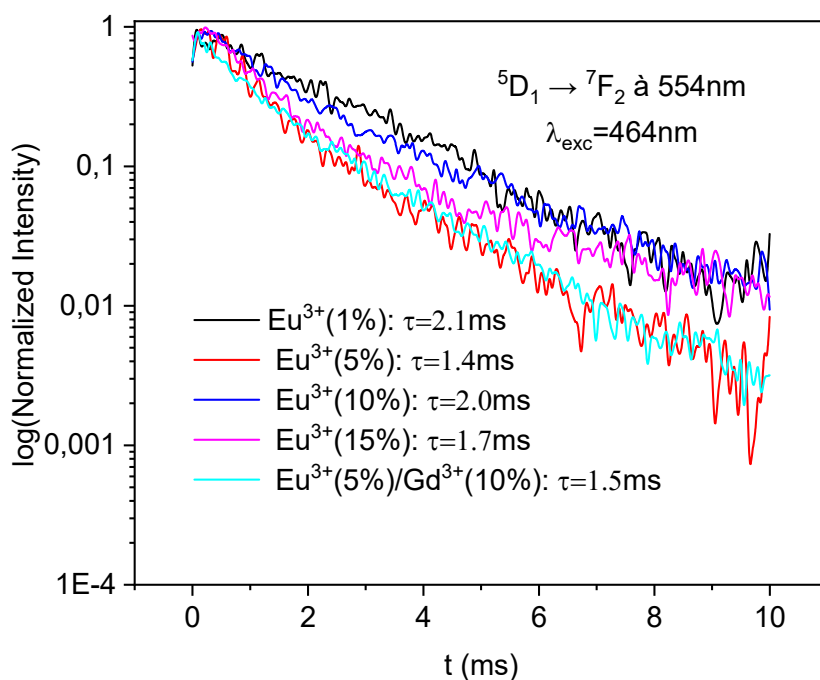


Figure -16: Déclins de la fluorescence du niveau 5D_1 à 554nm à différentes concentrations de terres rares

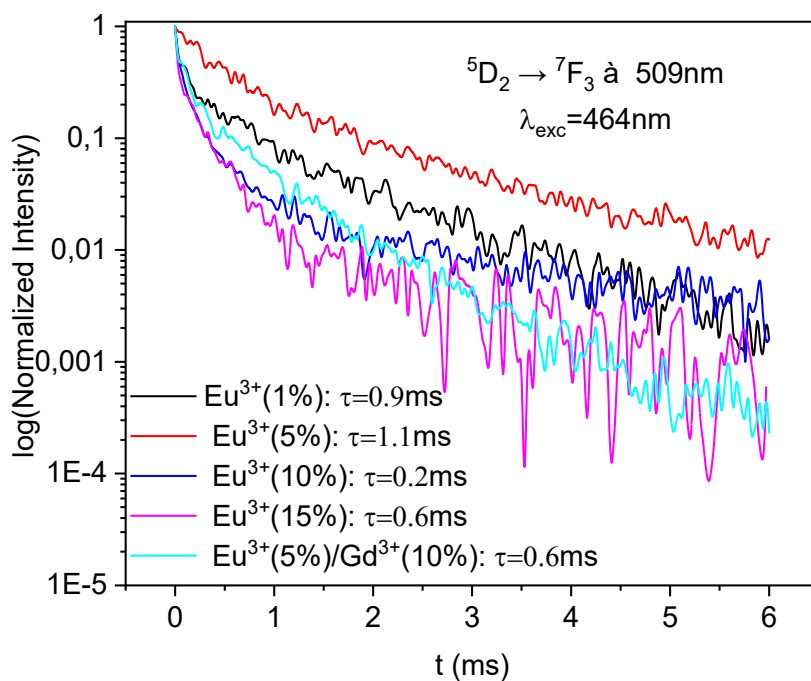


Figure IV-17 : Déclins de la fluorescence du niveau 5D_2 à 509nm à différentes concentrations de terres rares

Références bibliographiques

- [1] M. Dejneka, E. Snitzer, R.E. Riman, *Blue, green and red fluorescence and energy transfer of Eu^{3+} in fluoride glasses*, Journal of Luminescence 65 (1995)227-245
- [2] A. Pierrard, P. Gredin, N. Dupont, A. de Kozak, B. Viana, P. Aschehoug and D. Vivien, *Luminescence study of Eu^{3+} : KGd_2F_7* , Solid State Sciences, t. 1, 1999,p. 149-162
- [3] A. E. Morales, E. S. Mora, and U. Pal, *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*, Revista Mexicana de Fisica S 53 (5) (2007)18-22
- [4] J. Tauc, A. Menth, *States in the gap*, J. Non-crystalline Solids 8(1972)569-585.
- [5] Paul R. Findley, Zenglie Wu, and W. C. Walker, *Temperature dependence of the electronic band gap and exciton states of superionic PbF_2* , Physical Review B 28, no. 8 (1983) 4761.
- [6] I. V. Murin, A. V. Petrov, I. I. Tupitsyn and R. A. Évarestov, *Electronic structure of lead (II) fluoride and lead (II) chloride crystals*, Phys. Solid State 40, 211-212 (1998).
- [7] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin,1994.Chapter 4 -5.
- [8] D. L. Dexter and James H. Schulman, *Theory of Concentration Quenching in Inorganic Phosphors*, J. Chem. Phys. 22(1954)1063-1070
- [9] D. L. Dexter, *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*, J. Chem. Phys. 21 (1953)836-850
- [10] G. Blasse, *Energy transfer in oxidic phosphors*, Phys Lett 28A (1968) 444-445.
- [11] C. Cao and A. Xie, *Synthesis, optical properties, and energy transfer of Ce^{3+} , Tb^{3+} doped KLu_2F_7* , Journal of rare earths, Vol. 35, No. 1, Jan. 2017, P. 58
- [12] D. Li, Q. Ma, Y. Song, X. Xi, X. Dong, W. Yu, J. Wang, G. Liu, *A novel strategy to achieve $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanofibers with color-tailorable luminescence and paramagnetic performance*, J Am Ceram Soc. 2016; 00:1–11.
- [13] L. Liu, R. Li, Y. Deng, L. Li, S. Lan, W. Zi, S. Gan, *Solvothermal synthesis and luminescent properties of highly uniform $\text{LuF}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$) nanocrystals from ionic liquids*, Applied Surface Science 307 (2014) 393-400
- [14] D.K. Xu, S. H. Yang, Y. L. Zhang, *Down-converted luminescence and energy transfer of $\alpha\text{-KGd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_4$ nanophosphors with selective excitation*, Journal of Luminescence 143(2013)298–303

- [15] D. Yang, G. Li, X. Kang, Z. Cheng, P. Ma, C. Peng, H. Lian, C. Li and J. Lin, *Room temperature synthesis of hydrophilic Ln³⁺-doped KGdF₄ (Ln = Ce, Eu, Tb, Dy) nanoparticles with controllable size: energy transfer, size-dependent and color-tunable luminescence properties*, *Nanoscale*, 2012, 4, 3450-3459
- [16] C. Cao, H. K. Yang, J. W. Chung, B. K. Moon, B.C. Choi, J. H. Jeong and K. H. Kim, *Hydrothermal synthesis and enhanced photoluminescence of Tb³⁺ in Ce³⁺/Tb³⁺ doped KGdF₄ nanocrystals*, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 10342-10347
- [17] M. Buijs, G. Blasse, *One- and three-dimensional energy migration in dimorphic EuP₃O₉*, *J. Lumin.* 39 (1988) 323.
- [18] J.P.M. van Vilet, D. van des Voot, G. Blasse, *Luminescence and energy migration in Eu³⁺-containing scheelites with different anions*, *J. Lumin.* 42 (1989) 305.
- [19] X.P. Li, B.J. Chen, R.S. Shen, H.Y. Zhong, L.H. Cheng, J.S. Sun, J.S. Zhang, H. Zhong, Y. Tian, and G.T. Du, *Fluorescence quenching of ⁵D_J (J = 1, 2 and 3) levels and Judd–Ofelt analysis of Eu³⁺ in NaGdTiO₄ phosphors*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** (2011) 335403 (6pp)
- [20] S. B. Wang, Q. Li, L. Z. Pei, Q. F. Zhang, *Branch-shaped NaGdF₄:Eu³⁺ nanocrystals: Selective synthesis, and photoluminescence properties*, *materials characterization* 61(2 0 1 0) 8 2 4 – 8 3 0
- [21] D. Pi, F. Wang, X. Fan, M. Wang, Y. Zhang, *Luminescence behavior of Eu³⁺ doped LaF₃ nanoparticles*, *Spectrochimica Acta Part A* 61(2005)2455-2459
- [22] S. Tanabe, K. Hirao, and N. Soga, *Local Structure of Rare-Earth Ions in Fluorophosphate Glasses by Phonon Sideband and Mössbauer Spectroscopy*, *J. Non-Cryst. Solids*, **142**(1992)148-54.
- [23] Tomasz Grzyb, Marcin Runowski, Agata Szczeszak and Stefan Lis, *Structural, morphological and spectroscopic properties of Eu³⁺-doped rare earth fluorides synthesized by the hydrothermal method*, *Journal of Solid State Chemistry* 200 (2013) 76-83

Conclusion générale

Conclusion générale

La présente thèse a pour objectif principal l'étude des propriétés optiques des ions luminescents Eu^{3+} dopants les particules fluorures. Les matrices hôtes fluorures sont connues pour avoir des énergies basses de phonons assez faibles ce qui limite les transitions électroniques non radiatives. Les ions Eu^{3+} sont présents dans les matrices en tant qu'ions activateurs. Ces ions présentent la particularité de fournir un bon nombre d'émissions (infrarouges et visibles) une fois excités car ayant de grandes sections efficaces d'absorption par rapport aux autres ions de terres rares. La matrice étudiée (PbF_2) est connue pour avoir des énergies de phonons relativement basses, autour de 337cm^{-1} , ce qui lui confère aussi la possibilité d'avoir un maximum de transitions radiatives.

Dans la partie synthèse des particules, nous avons synthétisé de micro poudre de fluorure de plomb dopée à l'euporium ($\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$) par la méthode de co-précipitation.

Les ions Euporium agissent comme des germes pour la nucléation hétérogène de la phase β - PbF_2 au détriment de la phase α - PbF_2 qui a été prouvée par les diffractogramme DRX. La courbe ATD indique que la température de transition de phase de α - PbF_2 à β - PbF_2 est de 357°C . Nous avons déterminé que l'échantillon de PbF_2 non dopé tel que préparé est une phase orthorhombique et celui de PbF_2 dopé à Eu^{3+} est un mélange de phases orthorhombique et cubique. Après recuit à 400°C , la structure de l'échantillon est transformée à partir d'une phase alpha pure ou de phases mixtes en une phase bêta pure. Ainsi, nous avons trouvé que l'évolution du paramètre de maille avec la concentration de Eu^{3+} suivait la loi de Vegard modélisée par l'équation: $a = 5.94167 - 0.252x$. Nous avons également déterminé les bandes interdites d'énergie optique pour les solutions solides $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{F}_{2+x}$. En terme de gap énergétique pour ces phases, il varie de 5,743 (pour la phase pure β - PbF_2) jusqu'à 4,992 eV (pour la phase pure β - PbF_2 dopée 15 % molaire) dans le cas du gap direct.

Le protocole expérimental mis en œuvre dans cette étude spectroscopique est tout d'abord l'enregistrement de spectres d'excitation à température ambiante. Par excitation des ions Eu^{3+} avec un laser Saphir-Titane, nous avons pu enregistrer les spectres d'émission émanant des niveaux $^5\text{D}_J$ où $J=0, 1, 2$. L'enregistrement des spectres d'excitation de la fluorescence rouge, verte et bleu nous a permis d'explorer la structure Stark du niveau rouge.

De plus, les propriétés d'excitation et d'émission ont été étudiées. Les émissions bleu-vert des niveaux $^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_2$ des ions Eu^{3+} s'affaiblissent avec l'augmentation des concentrations Eu^{3+} due à un phénomène de relaxation croisée se produisant entre deux ions Eu^{3+} voisins. En

revanche, les émissions rouges-orangées émanant du niveau 5D_0 augmentent graduellement jusqu'à 10% en ions Eu^{3+} et diminuent à des concentrations plus élevées. Un tel phénomène d'extinction de la photoluminescence peut être attribué au transfert non radiatif entre les ions Eu^{3+} voisins dû à certains mécanismes qui peuvent être identifiés en utilisant la distance dite critique (R_c) entre les ions Eu^{3+} . La valeur trouvée ($R_c \approx 10\text{\AA}$) indique que le mécanisme d'interaction dominant pour l'extinction de la concentration peut être l'interaction multipôle-multipôle. Le fait qu'il y a une extinction de la fluorescence ou quenching de l'émission visible est certainement dû au rapprochement des ions activateurs d'où l'établissement d'un transfert d'énergie efficace entre ions activateurs.

Concernant la dynamique de fluorescence des trois principaux niveaux émetteurs, en l'occurrence, 5D_0 , 5D_1 et 5D_2 , il y a lieu de noter qu'elle est mono-exponentielle pour le niveau 5D_0 alors qu'elle est double-exponentielle pour les niveaux 5D_1 et 5D_2 traduisant le fait que ces niveaux sont peuplés via un transfert d'énergie.

Par ailleurs, concernant l'échantillon codopé Eu^{3+} et Gd^{3+} , le spectre d'excitation fait apparaître des raies d'absorption aux courtes longueurs d'onde supplémentaires à celles de l' Eu^{3+} . Ceci traduit un transfert d'énergie efficace des ions Gd^{3+} vers les ions Eu^{3+} .

Enfin, comme perspectives à ce travail, la même investigation pourrait être étendue à des matrices fluorures telles que GdF_3 et $NaGdF_4$ à doper avec des ions Eu^{3+} .