

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR DE LARECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Abderrahmane-Mira Bejaia

Faculté science exacte

Département Physique

Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de

Master en physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Par

*Oulkhiari Ilham*

*Thème*

*Etude de l'effet des agents organiques sur les propriétés structurales et de photoluminescence des nano-poudres  $Y_2O_3$  synthétisées par la voie Sol-Gel dopées aux ions du  $Sm^{3+}$*

Soutenue le :

Devant le jury :

Ouhenia Salim	Professeur	(UAMB)	Président
Souici Abdelhafid	Professeur	(UAMB)	Examineur
Lamiri Lyes	MCB	(UAMB)	Encadreur
Kahouadji Badis	MCB	(UAMB)	Co-Encadreur

Année universitaire : 2020 / 2021

## Remerciements

*Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de quelque manière que ce soit ou, pour l'enrichissement scientifique et personnel que représente ce mémoire.*

*Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude aux encadreurs de ce mémoire monsieur LAMIRI LYES et monsieur KAHOUADJI BADIS, pour l'aide qu'ils ont fournis et les connaissances qu'ils ont su me transmettre. Je les remercie également pour leurs disponibilités et surtout leurs judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.*

*Mes remerciements vont également aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. J'exprime toute ma reconnaissance à monsieur OUHENIA SALIM de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. J'ajoute un remerciement plus personnel destiné à monsieur OUHENIA pour ses précieux conseils, son soutien, pour son encouragement durant ces deux années de ma formation. Je voudrais également remercier monsieur SOUICI ABD ELHAFID pour avoir participé au jury en tant qu'examineur.*

*Je veux remercier de tout mon cœur mes proches. Un grand merci à ma chère mère et à mon cher père, merci à Zouher et merci à Nihad, pour la confiance qu'ils m'ont accordé, pour avoir toujours cru en moi, pour leur amour, leurs conseils ainsi que leur soutien inconditionnel.*

*Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel tout au long de ma démarche. Un grand merci à ma chère Katia pour son soutien inestimable.*

## Liste des figures

### Chapitre I : Généralités et étude bibliographique

<b>Figure I.1.</b> Principe de la photoluminescence .....	5
<b>Figure I.2.</b> Diodes fluorescentes.....	6
<b>Figure I.3.</b> Lumière émise à la suite d'une réaction chimique .....	7
<b>Figure I.4.</b> Méduses rouge et planctons bioluminescentes.....	7
<b>Figure I.5.</b> Présentation des éléments des terres rares sur le tableau périodique (en vert) .....	9
<b>Figure I.6.</b> Les éléments de terres rares légères et lourds .....	10
<b>Figure I.7.</b> Levée de dégénérescence successive des niveaux d' $\text{Er}^{3+}$ .....	11
<b>Figure I.8.</b> Diagramme de Dieke ; les niveaux d'énergie .....	13
<b>Figure I.9.</b> Diagramme énergétique de l'ion $\text{Sm}^{3+}$ dans la matrice $\text{Y}_2\text{O}_3$ .....	14
<b>Figure I.10.</b> Environnement des cations dans la structure de type fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) et dans la Structure Cubique-C ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) .....	15
<b>Figure I.11.</b> Représentation de la maille élémentaire de l'oxyde d'yttrium dans la structure Cubique-C .....	16
<b>Figure I.12.</b> Distances Y-O (en angströms) dans la structure cubique-C de l'oxyde d'yttrium .....	16

### Chapitre II : Différentes méthodes de synthèse des nano-poudres $\text{Y}_2\text{O}_3$ et techniques de caractérisation

<b>Figure II.1.</b> Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel .....	26
<b>Figure II.2.</b> Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel.....	28
<b>Figure II.3.</b> Photographie des matériels utilisés dans la synthèse par voie sol-gel.....	34
<b>Figure II.4.</b> Schéma de préparation des poudres d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; $\text{Sm}^{3+}$ .....	35
<b>Figure II.5.</b> Protocole de synthèse des nano-poudres d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ dopée aux ions $\text{Sm}^{3+}$ .....	36

<b>Figure II.6.</b> Diffractomètre de rayons X de type « Rigaku Mini-flex ».....	39
<b>Figure II.7.</b> Spectrophotomètre FTIR.....	40
<b>Figure II.8.</b> Spectromètre de luminescence SHIMADZU RF 6000.....	42
<b>Figure II.9.</b> Poudres $Y_2O_3$ ; $Sm^{3+}$ dans les portes d'échantillons d'un spectromètre de Photoluminescence .....	42
<b>Figure II.10.</b> L'interface de logiciel Labsolutions RF spectromètre de luminescence SHIMADZU RF 6000.....	43

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

<b>Figure III.1.a.</b> Diffractogrammes X de la poudre $Y_2O_3$ dopée 1 % $Sm^{3+}$ à différentes volumes d'EG et PEG calciné à 800°C pendant 5h .....	50
<b>Figure III.1.b.</b> Pics de diffraction des rayons X correspond aux plans (222) .....	51
<b>Figure III.1.c.</b> Paramètre de maille et taille des cristallites en fonction de volume d'éthylène glycol.....	53
<b>Figure III.1.d.</b> Paramètre de maille et taille des cristallites en fonction de volume de polyéthylène glycol .....	53
<b>Figure III.2.a (1, 2, 3) :</b> Forme des cristallites des échantillons préparées par éthylène glycol obtenue par Logiciel MAUD.....	54
<b>Figure III.2.b (1, 2, 3) :</b> Forme des cristallites des échantillons préparées par polyéthylène glycol obtenue par Logiciel MAUD.....	54
<b>Figure III.3.a :</b> Spectre FTIR des xérogels $Y_2O_3 :Sm^{3+}$ préparés sans agent complexant .....	55
<b>Figure III.3.b :</b> Spectre FTIR des xérogels $Y_2O_3 :Sm^{3+}$ préparés par polyéthylène glycol.....	56
<b>Figure III.3.c :</b> Spectre FTIR des xérogels $Y_2O_3 :Sm^{3+}$ préparés par éthylène glycol .....	56
<b>Figure III.4.a :</b> Spectre FTIR des poudres $Y_2O_3 :Sm^{3+}$ préparées par polyéthylène glycol calcinées à 800°C pendant 5h.....	58
<b>Figure III.4.b :</b> Spectre FTIR des poudres $Y_2O_3 :Sm^{3+}$ préparées par éthylène glycol calcinées à 800°C pendant 5heurs .....	58
<b>Figure.III.5.a :</b> Spectres d'émission ( $\lambda_{ex}=223nm$ ) des poudres $Y_2O_3$ ; 1% $Sm^{3+}$ avec	

déférentes quantité de volume d'éthylène glycol calcinées à 800°C.....	60
<b>Figure.III.5.b</b> : Spectres d'émission ( $\lambda_{ex}=223nm$ ) des poudres $Y_2O_3$ ; 1% $Sm^{3+}$ Avec déférentes quantité de volume polyéthylène glycol Calcinées 800°C.....	61
<b>Figure.III.5.c</b> : Spectres d'émission ( $\lambda_{ex}=223nm$ ) des poudres $Y_2O_3$ ; 1% $Sm^{3+}$ avec déférentes quantité de volume polyéthylène glycol et éthylène glycol calcinées à 800°C.....	61
<b>Figure.III.5.d</b> : Schéma explicatif des différentes transitions de photoluminescence observées.....	62
<b>Figure.III.6.a</b> : L'intensité intégrale de la fluorescence en fonction de volume des agents complexant (EG, PEG).....	63
<b>Figure III.6.b.</b> Variation d'intensité relative en fonction de volume des agents complexant (EG, PEG).....	63
<b>Figure. III.7.a.</b> Spectres d'émission ( $\lambda_{ex}=223nm$ ) des poudres $Y_2O_3$ ; 1% $Sm^{3+}$ avec déférentes quantité de volume EG et PEG calcine à 800°C.....	65
<b>Figure. III.7.b.</b> Shift des spectres d'émission des poudres $Y_2O_3$ préparées sans et avec agents complexant.....	66

## Liste des tableaux

### Chapitre I : Généralités et étude bibliographique

<b>Tableau I.1.</b> Configuration électronique des lanthanides et leurs ions trivalents.....	12
<b>Tableau I.2.</b> Données cristallographique de la structure sesquioxyde de type-C d' $Y_2O_3$ .....	15
<b>Tableau I.3.</b> Distance Y-O et Y-Y dans $Y_2O_3$ .....	17
<b>Tableau I.4.</b> Propriétés structurales, physiques, et optiques de la matrice $Y_2O_3$ .....	18
<b>Tableau I.5.</b> Applications potentielles des $Y_2O_3$ dopés aux ions terres rares.....	18

### Chapitre II : Différentes méthodes de synthèse des nano-poudres $Y_2O_3$ et techniques de caractérisation

<b>Tableau II.1.</b> Caractéristiques physiques et chimiques de l'éthylène glycol et Polyéthylène Glycol.....	33
<b>Tableau II.2.</b> Différents précurseurs utilisés dans la préparation des solutions.....	33

### Chapitre III : Résultats et discussion

<b>Tableau III.1 :</b> Evolution des paramètres structuraux en fonction de volume des agents chélateurs (polyéthylène glycol et éthylène glycol).....	51
<b>Tableau III.2.</b> Intensités des bandes relatives des résidus organiques sur les spectres Infrarouge d' $Y_2O_3$ ; 1% $Sm^{3+}$ .....	59

## Table des matières

Introduction générale .....	1
Références bibliographiques .....	3

### Chapitre I : Généralités et étude bibliographique

I.1. Introduction .....	5
I.2. La luminescence.....	5
I.2.1. Définition.....	5
I.2.2. Différents types de la luminescence .....	6
I.3. Matériaux luminescents.....	7
I.4. Terres rares .....	8
I.4.1. Définition.....	8
I.4.2. Spécificités des terres rares.....	9
I.4.3. Configuration électronique .....	10
I.5. Diagramme énergétique des ions terres rares .....	13
I.5.1. Diagramme énergétique de l'ion de $\text{Sm}^{3+}$ .....	13
I.6. Oxyde d'yttrium.....	14
I.6.1. Propriétés structurales et optiques de la matrice $\text{Y}_2\text{O}_3$ .....	14
I.6.2. Applications de l'oxyde d'yttrium $\text{Y}_2\text{O}_3$ dopés aux ions terres rares .....	18
Références bibliographiques .....	19

### Chapitre II : Différentes méthodes de synthèse des nano-poudres $\text{Y}_2\text{O}_3$ et techniques de caractérisation

II.1. Introduction.....	23
II.2. Différentes méthodes d'élaboration d'oxyde d'yttrium.....	23
II.2.1. La méthode solide .....	23
II.2.2. La méthode de Co-précipitation.....	23
II.2.3. La méthode de combustion .....	24
II.2.4. La méthode Sol-Gel.....	24
II.2.4.1. Description de la méthode Sol-Gel.....	25
II.2.4.2. Principe de la méthode Sol-Gel.....	25
II.2.4.3. Mécanisme réactionnels.....	27
II.2.4.4. La transition sol-gel .....	28
II.2.4.5. Gélification et structure du gel .....	29

II.2.4.6. Séchage du gel .....	29
II.2.4.7. Paramètre influent sur la cinétique des réactions .....	30
II.2.4.8. Les avantages de la méthode sol-gel .....	31
II.2.4.9. Les limites du procédé sol-gel .....	31
II.3. Le rôle des agents chélateurs.....	32
II.3.1. Ethylène glycol.....	32
II.3.2. Poly éthylène glycol .....	32
II.4. Protocole de synthèse par voie sol gel.....	33
II.4.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions.....	33
II.4.2. Description des matériels utilisés dans la synthèse.....	34
II.5. Préparation des solutions .....	34
II.5.1. Séchage totale du gel .....	34
II.6 Techniques de caractérisation .....	37
II.6.1. Diffraction des rayons X(DRX) .....	37
II.6.2. Principe de la loi de Bragg.....	37
II.6.3. Dispositif expérimental .....	37
II.6.4. Taille moyenne des cristallites .....	38
II.7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	39
II.7.1. Principe .....	39
II.8. Spectroscopie de luminescence.....	41
II.8.1. Définition et principe.....	41
II.8.2. Description du spectromètre.....	43
II.8.3. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence.....	44
Références bibliographiques.....	45

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

III.1. Introduction.....	49
III.2. Propriétés structurales des poudres à différents volumes des agents Organiques .....	49
III.2.1. Etude structurale par diffractions des rayons X.....	49
III.2.2. Forme des cristallites en fonction des agents organiques.....	54
III.3. Analyse par spectroscopie infrarouge .....	55
III.3.1. Poudres non calcinées (xérogel) .....	55
III.3.2. Spectres Infrarouge après calcination à 800°C.....	57

<b>III.4.</b> Etude de la photoluminescence des nano-poudre d' $Y_2O_3$ dopé $Sm^{3+}$ en fonction de différents agents chélateurs.....	60
<b>III.5.</b> Analyse de la bande de transfert de charge en fonction des agents complexant.....	64
Références bibliographiques .....	67
Conclusion et perspectives.....	69

# Introduction générale

---

## Introduction générale

Au cours des dernières décennies, les matériaux phosphoriques sont devenus très importants, en raison de leur large application dans divers dispositifs optoélectroniques [1- 2]. En particulier, il y a un intérêt considérable pour les études des nanocristallins, oxydés et non oxydés dopé aux ions de terres rares (RE), en terme d'applications en affichage appareils, imagerie biomédicale multicolore, scintillateurs,...etc. [2- 5]. Parmi eux, les sesquioxides des lanthanides représentent des matrices d'hôtes bien reconnues, en raison de la bonne stabilité chimique, conductivité thermique ainsi qu'un rendement lumineux élevé [6]. Pour ces raisons, notre choix est basé sur l'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ), en raison de ces propriétés intéressantes telle que : la stabilité physique jusqu'à  $2325^\circ C$  (le point de fusion est de  $2450^\circ C$ ) [2, 7], conductivité élevée, haute indice de réfraction ( $n=1.9$ ) [2,7 ,8], qui sont bien adaptées aux applications des guides d'ondes. Les matrices choisies sont aussi de bons oxydes à grande gap (5,45 eV) [2, 8, 9]. Ces propriétés intéressantes conduisent à choisir ce matériau pour être comme une matrice réfractaire pour les ions des terres rares. Dans ce mémoire, l'oxyde d'yttrium est dopé avec des ions de samariums  $Sm^{3+}$ . On note aussi que plusieurs études ont été consacrées à la synthèse et à la caractérisation d' $Y_2O_3$  dopé aux ions de samarium à l'échelle nanométrique avec différentes formes ; nano-poudres et couches minces pour des applications liées aux applications potentielles dans le stockage optique haute densité, l'éclairage à semi- conducteurs, et les écrans couleur ainsi les communications sous- marines [10,11]. Le niveau d'énergie de l'ion de  $Sm^{3+}$  est largement utilisé comme activateur d'émission orange-rouge en raison de ces transitions  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$ ), est considéré comme la source d'éclairage et d'affichage la plus appropriée [12– 15]. Les ions incorporés dans ces matrices possèdent une excellente luminescence en raison de ses transitions proéminentes.

Les poudres d' $Y_2O_3 :Sm^{3+}$  ont été élaborées à l'aide d'un protocole expérimental basé par la voie sol gel. Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à étudier l'effet des agents chélateurs telle que éthylène glycol et polyéthylène glycol sur les propriétés structurales et la photoluminescence des nano-poudres  $Y_2O_3$  (Oxyde d'Yttrium) dopées aux ions du Samarium ( $Sm^{3+}$ ) synthétisées par voie sol gel.

## Introduction générale

---

Ce mémoire de master est composé de trois chapitres et arrangée comme suite :

Dans un premier temps, on s'attachera à rappeler les propriétés structurales et de la luminescence des sesquioxydes dopés par les ions des terres rares.

Le second chapitre est dédié à la présentation des différentes méthodes, en mettant l'accent sur le sol gel ou on donne un bref rappel sur la chimie des procédés sol gel, le protocole d'élaboration des nano-poudres  $Y_2O_3$  dopées par des ions samarium, dans ce chapitre on s'intéresse aussi à la présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées, la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la photoluminescence (PL).

Le dernier chapitre sera consacré à la synthèse des résultats obtenus lors de l'étude des poudres d' $Y_2O_3$  dopées par des ions de samarium élaborées par la voie sol gel. Enfin nous terminerons notre manuscrit par une conclusion en rappelant les principaux résultats ainsi que les perspectives à développer dans un futur proche.

## *Références bibliographiques*

- [1] R.Krsmanovic, Z. Antic, M.G. Nikolic, M. Mitric, M.D. Dramicanin, Preparation of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nanopowders via polymer complex solution method and luminescence properties of the sintered ceramics, *Ceram*, 37(2011) 525 .
- [2] S. Čulubrk, V. Lojpur, V. Đordjević, M. D. Dramićanin, Annealing and Doping Concentration Effects on  $Y_2O_3: Sm^{3+}$  Nanopowder Obtained by Self-Propagation Room Temperature Reaction, *Science of Sintering*, 45(2013)323-329.
- [3] E. Zych, M. Wawrzyniak, A. Kossek, J. Trojan-Piegza, L. Kepinski New synthesis procedure for nanoparticulate  $Lu_2O_3:Eu$  and spectroscopy of the product, *J. Alloy.Comp*, 451(2008) 591.
- [4] A.Garcia-Murillo, C. Le Luyer, C. Dujardin, T. Martin, C. Garapon, C. Pedrini, J. Mugnier, Elaboration and scintillation properties of  $Eu^{3+}$ -doped  $Gd_2O_3$  and  $Lu_2O_3$  sol-gel films, *Nucl. Ins. Methods A*, 486 (2002) 181-185.
- [5] H. Guo, X. Yang, T. Xiao, W. Zhang, L. Lou, Structure and optical properties of sol-gel derived  $Gd_2O_3$  waveguide films, 230 (2004) 215.
- [6] Radenka Krsmanović, Željka Antić, Barbora Bártová, Miroslav D. Dramićanin, Characterization of rare-earth doped  $Lu_2O_3$  nanopowders prepared with polymer complex solution synthesis, *J. Alloy.Comp*., 505 (2010) 224.
- [7] B. H O'Connor, T. M Valentine, A neutron diffraction study of the crystal structure of the C-form of yttrium sesquioxide, *Acta crystallographica*, B 25 (1969) 2140-2144.
- [8] K. Goyot, R. Monorge, L. D. Merkle, A. Pinto, B. McIntosh, H. Verdun, Luminescence properties of  $Y_2O_3$  single crystals doped with  $Pr^{3+}$  or  $Tm^{3+}$  and codoped with  $Yb^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  or  $Ho^{3+}$  ions, *Opt.Mater*, 5(1996)127-136.
- [9] RJ Gaboriaud, F Pailloux, J Perriere , Pulsed laser deposition of  $Y_2O_3$  thin films on MgO, *J. Applied surface science*, 186(2002) 477-482.
- [10] N. Deopa, A. S. Rao, A. Choudhary, S. Saini, A. Navhal, M. Jayasimhadri, D. Haranath, G. Vijaya Prakash, Photoluminescence investigations on  $Sm^{3+}$  ions doped borate glasses for tricolor w-LEDs and lasers, *Mater. Res. Bull.* 100 (2018) 206–212.
- [11] N. Deopa, A.S. Rao, Spectroscopic studies of  $Sm^{3+}$  ions activated lithium lead alumino borate glasses for visible luminescent device applications, *Opt. Mater.* 72 (2017) 31–39.
- [12] J.S. Liao, L.B. Liu, H.Y. You, H.P. Huang, W.X. You, Hydrothermal preparation and luminescence property of  $MWO_4:Sm^{3+}$  (M = Ca, Sr, Ba) red phosphors, *J. Optik* 123(2012) 901–905.

## Introduction générale

---

- [13] Y.L. Huang, W.F. Kai, Y.G. Cao, K.W. Jang, H.S. Lee, I.G. Kim, E.J. Cho, Spectroscopic and structural studies of  $\text{Sm}^{2+}$  doped orthophosphate  $\text{KSrPO}_4$  crystal, *J. Appl Phys*, 103 (2008) 053501.
- [14] Q.Wang, Z. Ci, G. Zhu, S. Xin, W. Zeng, M. Que, Y. Wang, Multicolor bright  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Sm}$ ) activated tungstate phosphor for multifunctional applications *Opt. Mater. Express*, 4(2014) 142–154.
- [15] Z. Liu, M. A. Stevens-Kalceff, H. Riesen Effects of Postannealing on the Photoluminescence Properties of Coprecipitated Nanocrystalline  $\text{BaFCl}:\text{Sm}^{3+}$ , *J. Phys. Chem. A*, 117(2013),1930–1934.

# CHAPTER I

---

*Généralités et étude bibliographique*

---

**Chapitre I : Généralités et étude bibliographique**

**Sommaire**

I.1. Introduction

I.2. La luminescence

I.2.1. Définition

I.2.2. Différents types de luminescence

I.3. Matériaux luminescents

I.4. Terres rares

I.4.1. Définition

I.4.2. Spécificités des terres rares

I.4.3. Configuration électronique

I.5. Diagramme énergétique des ions terres rares

I.5.1. Diagramme énergétique de l'ion de  $\text{Sm}^{3+}$

I.6. Oxyde d'yttrium  $\text{Y}_2\text{O}_3$

I.6.1. Propriétés structurales et optiques de la matrice  $\text{Y}_2\text{O}_3$

I.6.2. Applications de l'oxyde d'yttrium dopés aux ions terres rares

Références bibliographiques

## I.1. Introduction

De nos jours, les matériaux luminescents dopés aux ions lanthanides jouent un rôle important dans la vie quotidienne en raison de leurs structures chimiques uniques et leurs propriétés physicochimiques. Ils sont caractérisés par une efficacité élevée de conversion de l'énergie, une pureté des couleurs spectrales, une forte émission, une stabilité thermique et une conductivité élevée [1-6].

Dans ce chapitre, nous présenterons les matériaux luminescents et les terres rares, les différentes propriétés d'oxyde d'yttrium et ses applications dopées aux ions terres rares.

## I.2. La luminescence

### I.2.1. Définition

Le terme luminescence est introduit en 1888 par le physicien Allemand Eilhard Wiedemann. À partir du mot latin "lumen", signifiant lumière. La luminescence correspond à l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge. On distingue plusieurs catégories de luminescence selon la nature d'excitation utilisée ; la photoluminescence, la bioluminescence et la chimiluminescence [7-9].

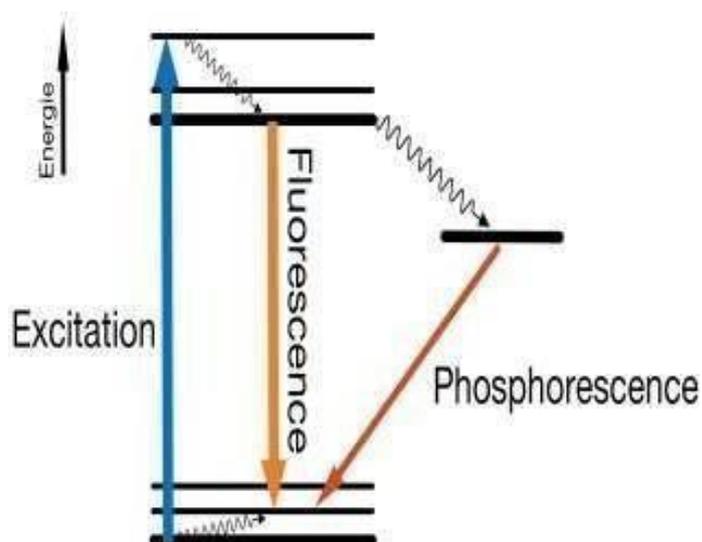


Figure I.1. Principe de la photoluminescence [9]

### I.2.2. Différents types de la luminescence

Il existe de nombreux types de luminescence qui sont classés selon le mode de l'excitation qui introduit de la lumière [7-8] :

#### A. Photoluminescence

Emission de la lumière sous l'excitation par des photons (ultraviolet et visible) [7-8].

#### B. Cathodoluminescence

Emission de lumière par bombardement électronique.

Le faisceau d'électron est appelé rayon cathodique avant la découverte de l'électron, d'où vient le terme cathodoluminescence [7-8].

#### C. Electroluminescence

L'émission de la lumière par l'excitation d'une substance fluorescente avec un champ électrique par exemple LED [7-8].



**Figure I.2.** Diodes fluorescentes [12].

#### D. Chimiluminescence

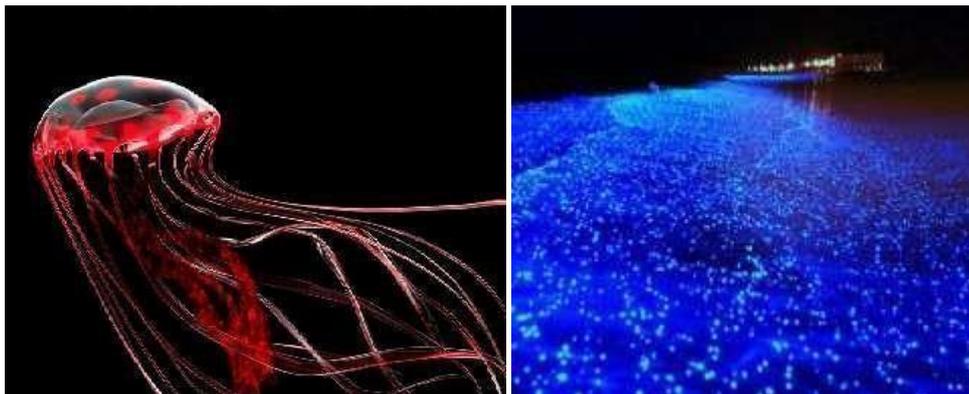
La lumière produite accompagne certaines réactions chimiques. La couleur bleue de la flamme de la cuisinière à gaz est due au phénomène de chimiluminescence [7-8].



**Figure I.3.** Lumière émise à la suite d'une réaction chimique [13].

### **E. Bioluminescence**

La production et l'émission de lumière froide par certains êtres vivants.



**Figure I.4.** Méduses rouge et planctons bioluminescents [12].

### **I.3. Matériaux luminescents**

Les matériaux luminescents "les luminophores" sont des matériaux solides qui transforment une énergie d'une radiation électromagnétique [10]. Ils sont formés par un réseau hôte, généralement dopés avec des impuretés (un centre luminescent) ; l'absorption de l'énergie d'excitation se produit soit à travers le réseau hôte, soit à travers les ions dopants injectés dans la matrice hôte "ions activateur". Lorsque ces ions activateurs montrent une faible absorption, un second type d'impureté peut être ajouté « sensibilisateur » qui absorbe l'énergie puis transfère cette dernière aux ions activateurs. Ce qui implique le transport de l'énergie à travers les matériaux luminescents. Ces derniers ont la particularité d'émettre un rayonnement dans les

domaines UV, visible et IR [8-11].

Les matériaux luminescents sont classés en deux types [8] :

- **Matériaux luminescents intrinsèques**

Dans ce type des matériaux le centre de luminescence est créé par la structure (réseau hôte) ou un défaut intrinsèque de l'hôte.

- **Matériaux luminescents extrinsèques**

Dans ce cas, le centre de luminescence est une impureté (ions dopants) introduite dans le réseau hôte.

Les matériaux luminescents peuvent également être divisés en deux catégories en fonction de leurs propriétés :

- **Matériaux luminescents organiques**

Ces matériaux sont fabriqués à partir de polymères liquides ou solides. Ils peuvent prendre différents formes : cristaux organiques, liquides organiques, plastiques.

- **Matériaux luminescents inorganiques**

Sont le plus souvent des cristaux semi-conducteur ou isolants, se présentent sous forme monocristalline ou poly-cristalline. Ils se trouvent sous forme des poudres, monocristaux ou de films.

## **I.4. Terres rares**

### **I.4.1. Définition**

Selon la définition générale donnée par l'IUPAC (l'union internationale de la chimie pure et appliquée), les terres rares sont une famille de dix-sept éléments du tableau périodique, parmi lequel on trouve le groupe de quinze lanthanides (lanthanum, cérium, praseodymium, neodymium, prométhium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium et lutétium), plus le scandium et l'yttrium, tous deux ajoutés à la famille à cause de leurs propriétés similaires. Elles ont un aspect métallique et sont réputées pour être malléables, ductiles et assez tendres [14].

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté. Les terres rares sont mises en évidence en vert. Elles comprennent :

- Scandium (Sc, Z=21)
- Yttrium (Y, Z=39)
- Lanthanoïdes (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)
- Actinoïdes (Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr)

**Figure I.5.** Présentation des éléments des terres rares sur le tableau périodique (en vert) [14].

### I.4.2. Spécificités des terres rares

Les terres rares usurpent en quelque sorte leur nom puisqu'elles se trouvent en quantité relativement abondante sur la surface de la terre. On estime que l'écorce terrestre renferme autant de terres rares que d'étain ou de plomb. Ce terme, "terres rares", a été inventé en 1794 par Johann Gadolin après avoir été formellement découvertes en 1787 dans la décharge publique d'Ytterby, en Suède, par Carl Axel Arrhenius, qui fut l'étudiant du chimiste suédois Berzelius. Gadolin les décrivit comme 'terres' parce que les oxydes de terres rares ont une apparence terreuse, et comme 'rares' car elles venaient d'être découvertes et que les chercheurs pensaient alors qu'elles n'étaient présentes qu'en petites quantités dans la croûte terrestre [14]. En revanche on peut dire que ce qui les rend « rares », c'est qu'il n'est pas facile de les détruire [14].

✚ La première embuche à leur exploitation est leur faible concentration dans le gisement. Dispersées dans les couches géologiques, présentes en faibles quantités, elles n'accumulaient généralement pas des quantités suffisantes pour rendre le gisement utilisable à des fins commerciales.

✚ La deuxième embuche tient du fait que certains des éléments des terres rares sont plus courants que d'autres. En effet, les terres rares peuvent être réparties en deux catégories selon leurs poids atomique : les terres rares légères (TRLE) et les terres rares lourdes (TRLO). Chaque élément a ses propres propriétés ce qui nécessite des étapes d'extraction personnalisées. Notons que les TRLO plus rares que les TRLE.

✚ Les seuls éléments à être rares à proprement parler sont l'euporium, le thulium et le lutétium.

**Figure I.6.** Les éléments de terres rares légères et lourds [14]

Numéro atomique	Nom	Symbole	TRLE/TRLO
57	Lanthane	La	TRLE
58	Cérium	Ce	TRLE
59	Praséodyme	Pr	TRLE
60	Néodyme	Nd	TRLE
61	Prométhium	Pm	TRLE
62	Samarium	Sm	TRLE
63	Euporium	Eu	TRLE
64	Gadolinium	Gd	TRLO
65	Terbium	Tb	TRLO
66	Dysprosium	Dy	TRLO
67	Holmium	Ho	TRLO
68	Erbium	Er	TRLO
69	Thulium	Th	TRLO
70	Ytterbium	Yb	TRLO
71	Lutécium	Lu	TRLO
21	Scandium	Sc	/
39	yttrium	Y	/

✚ La troisième embuche est leur ressemblance. Leurs propriétés sont proches les uns des autres ce qui rend le processus de séparation compliqué et coûteux.

### I.4.3. Configuration électronique

La configuration électronique des terre rares est généralement  $[Xe] 4f^n 6s^2$  avec quelques cas  $[Xe] 4f^n 5d^1 6s^2$  pour  $1 < n < 14$ . Leurs propriétés optiques particulières (absorption, émission...) viennent du fait que la couche 4f, qui est une couche interne, est incomplète tandis que les couches externes 5s, 5p, 6s (et 5d sur certaines terres rares) sont complètement remplis. Nous rencontrons généralement les terres rares sous forme d'ions triplement ionisés lorsqu'elles sont dans une matrice, comme par exemple le silicium ou la silice. Par exemple, la configuration non ionisée de l'erbium (Er) est  $[Kr] 4d^{10} 4f^{12} 5s^2 5p^6 6s^2$  et celle du néodyme (Nd)  $[Kr] 4d^{10} 4f^4 5s^2 5p^6 6s^2$ . Dans une matrice, ces deux terres rares perdent trois électrons et deviennent des ions erbium  $Er^{3+}$  et néodyme  $Nd^{3+}$  ayant respectivement pour configuration électronique  $[Kr] 4d^{10} 4f^9 5s^2 5p^6$  et  $[Kr] 4d^{10} 4f^3 5s^2 5p^6$ . Pour désigner les niveaux électroniques des ions de terres rares on utilise généralement  $^{2S+1}L_J$  tels que : L est le moment angulaire orbital total,



**Tableau I.1.** Configuration électronique des lanthanides et leurs ions trivalents [8].

Élément Ln	Symbole	Z	Configuration électronique	Ln <sup>3+</sup>	r <sub>i</sub> pour n=6 Å	r <sub>i</sub> pour n=9 Å
Scandium	Sc	21	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]	0.73	-
Yttrium	Y	39	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr]	0.892	-
Lanthane	La	57	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]	1.061	1.22
Cérium	Ce	58	[Xe] 4f <sup>2</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>	1.034	1.20
Praséodyme	Pr	59	[Xe] 4f <sup>3</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	1.013	1.18
Néodyme	Nd	60	[Xe] 4f <sup>4</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>	0.995	1.16
Prométhium	Pm	61	[Xe] 4f <sup>5</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	0.979	1.14
Samarium	Sm	62	[Xe] 4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	0.964	1.13
Europium	Eu	63	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	0.95	1.12
Gadolinium	Gd	64	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>	0.938	1.11
Terbium	Tb	65	[Xe] 4f <sup>8</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	0.923	1.04
Dysprosium	Dy	66	[Xe] 4f <sup>9</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	0.903	1.03
Holmium	Ho	67	[Xe] 4f <sup>10</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	0.894	1.02
Erbium	Er	68	[Xe] 4f <sup>11</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>	0.881	1.00
Thulium	Th	69	[Xe] 4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	0.869	0.99
Ytterbium	Yb	70	[Xe] 4f <sup>13</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	0.858	0.99
Lutécium	Lu	71	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	0.848	0.98
[Xe] : 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>						

r<sub>i</sub> : Rayon ionique.

### I.5. Diagramme énergétique des ions terres rares

Un grand nombre de niveaux d'énergie de la configuration  $4f^n$  pour les ions de terres rares trivalents dans la matrice  $\text{LaCl}_3$  ont été déterminé par Dieke et ses collaborateurs. Le diagramme de Dieke peuvent être utilisé comme un outil ou un schéma de base pour l'étude et l'analyse de la spectroscopie des ions de terre rare.

Ce diagramme est représenté sur la Figure I.8.

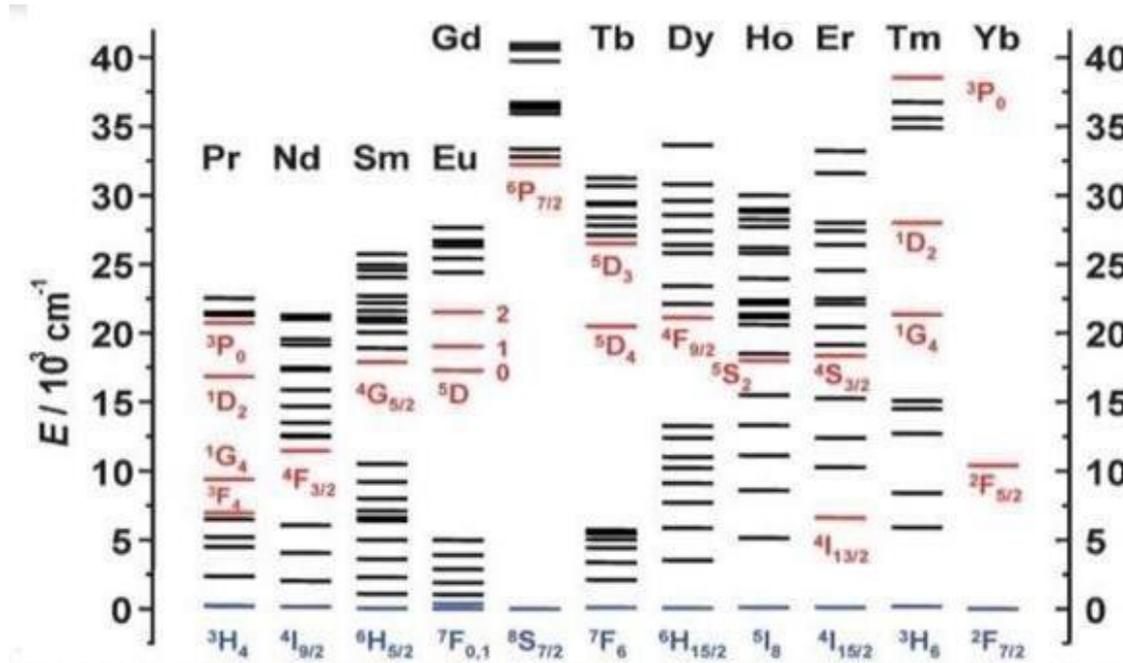


Figure I.8. Diagramme de Dieke ; les niveaux d'énergie [17].

#### I.5.1. Diagramme énergétique de l'ion de $\text{Sm}^{3+}$

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons proposé l'étude des nano-poudres d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopées aux ions du  $\text{Sm}^{3+}$ . En effet, il est nécessaire de donner les différents niveaux d'énergie de ces ions actifs.

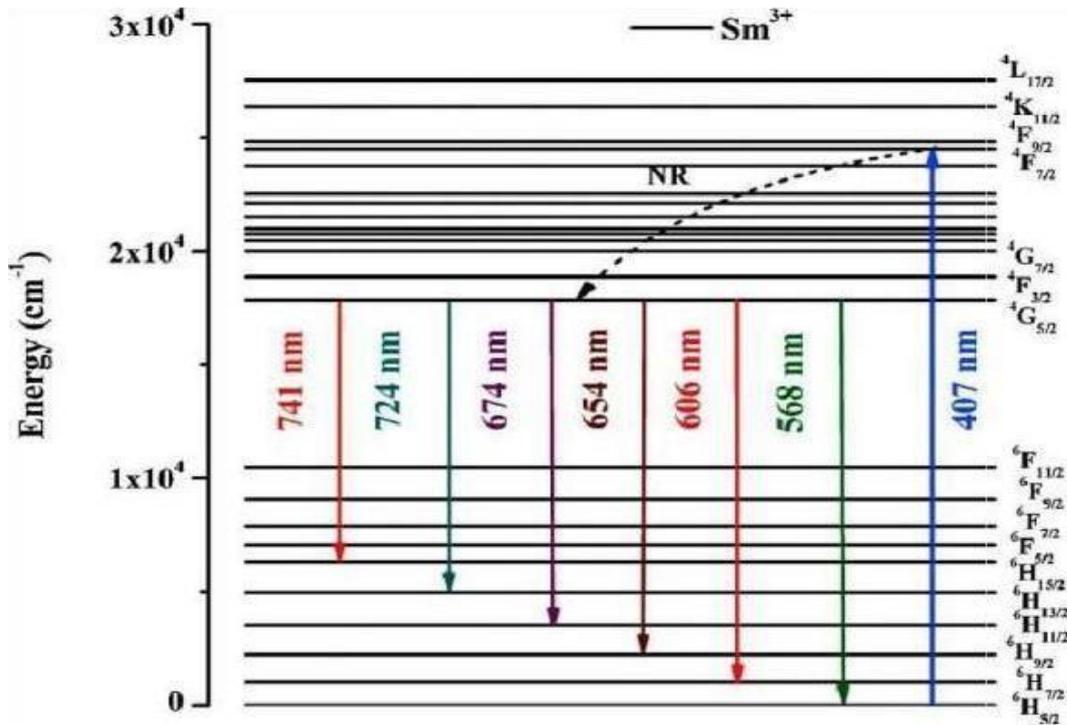
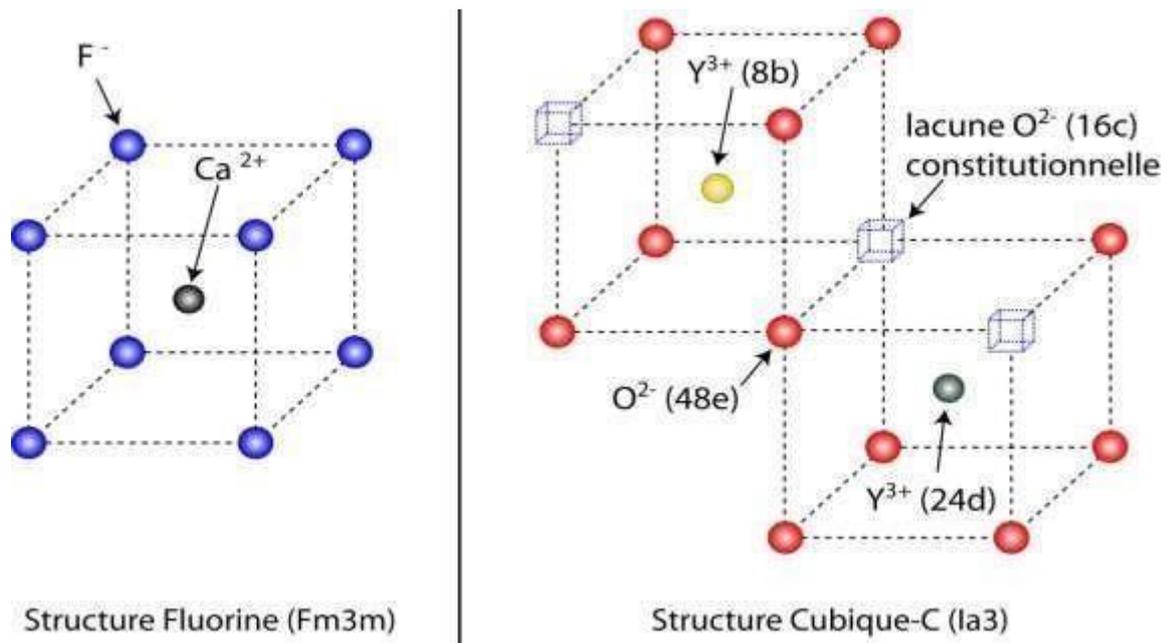


Figure I.9. Diagramme énergétique de l'ion  $\text{Sm}^{3+}$  dans la matrice  $\text{Y}_2\text{O}_3$

## I.6. Oxyde d'yttrium $\text{Y}_2\text{O}_3$

### I.6.1. Propriétés structurales et optiques de la matrice $\text{Y}_2\text{O}_3$

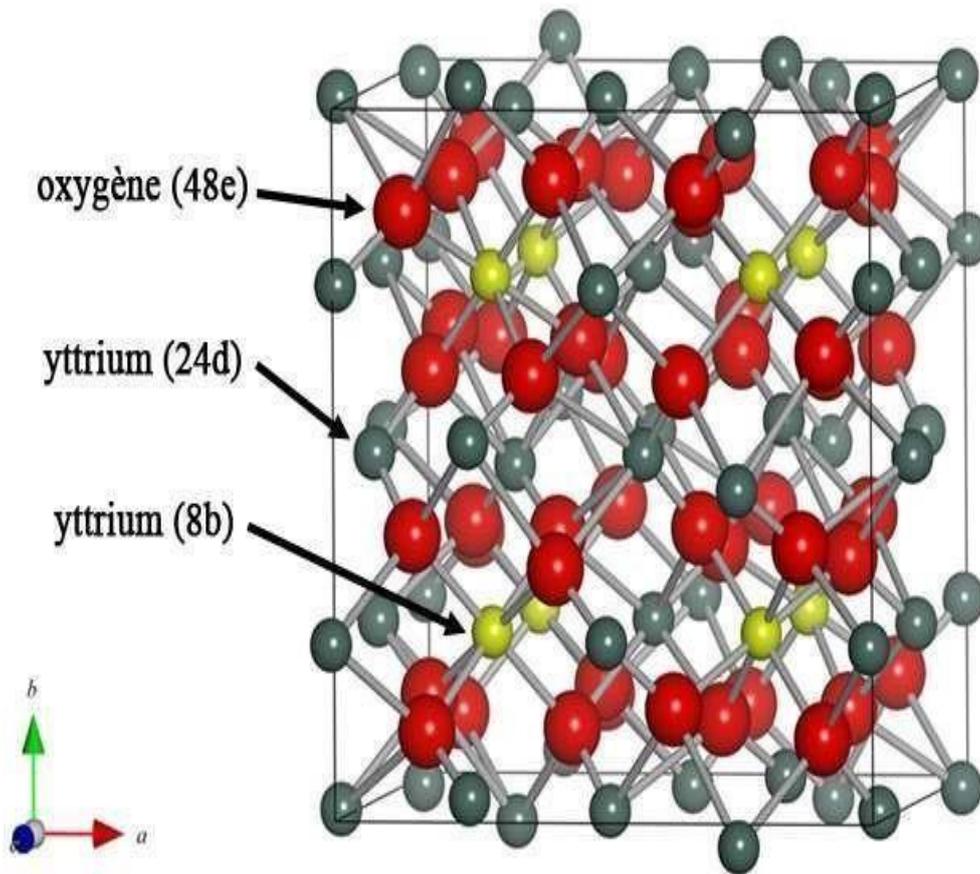
La structure d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  est apparentée à celle de la fluorine. Le sous réseau cationique est cubique à faces centrées. Les ions  $\text{O}^{2-}$  s'organisent selon un sous réseau anionique lacunaire cubique dans lequel les lacunes sont disposées suivant la diagonale d'une face d'un cube et suivant la grande diagonale du cube adjacents [10]. Dans les conditions normales de température et de pression, l' $\text{Y}_2\text{O}_3$  appartient au groupe d'espace  $Ia_3$ . Sa densité égale à  $5.03 \text{ g/cm}^3$ . Sa maille élémentaire (présentées sur la figure .I.11) de paramètre  $a=10.604 \text{ \AA}$  à  $27^\circ\text{C}$ , est constituée de 80 atomes (16 molécules  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) [16].



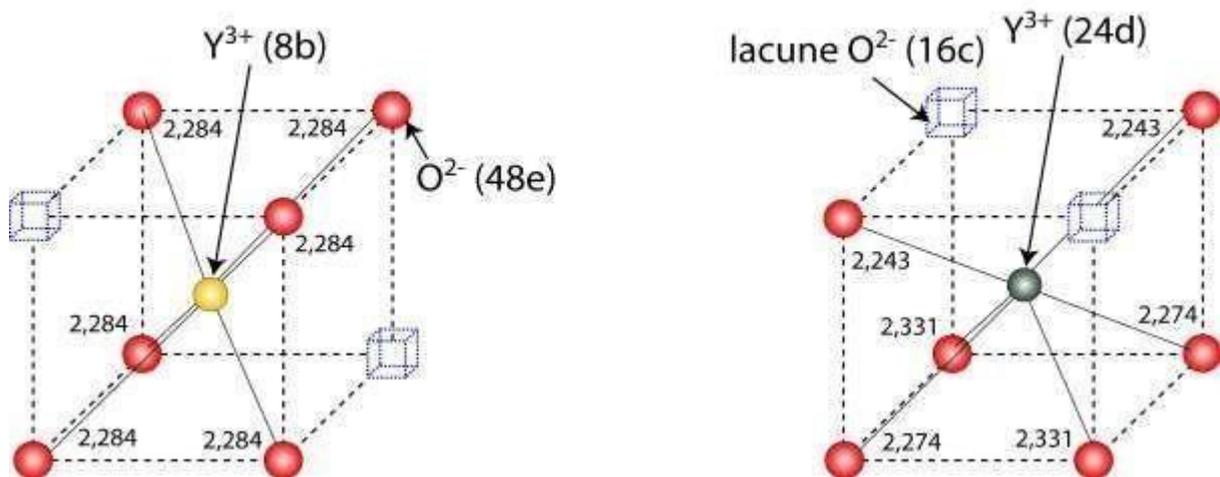
**Figure I.10.** Environnement des cations dans la structure de type fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) et dans la Structure cubique-C ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) [16].

**Tableau I.2** Données cristallographique de la structure sesquioxyde de type-C de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [10].

Groupe D'espace	Atome	symétrie	wyckoff	x	y	z	U
Ia3 Paramètre De maille	Y (site 1)	$C_{3i}$	8b	-	-	-	-
	Y (site 2)	$C_2$	24d	-	-	-	-0.0327
	O	-	48 <sup>e</sup>	0.3910	0.152	0.380	-



**Figure I.11.** Représentation de la maille élémentaire de l'oxyde d'yttrium dans la Structure cubique-C [16].



**Figure I.12.** Distances Y-O (en angströms) dans la structure cubique-C de l'oxyde d'yttrium [16].

**Tableau I.3.** Distance Y-O et Y-Y dans  $Y_2O_3$  [10].

Type d'atome	Nombre d'atomes plus proches voisins	Distances (Å)
Y(C <sub>3i</sub> )-O	2	22.343
	2	22.268
	2	2.337
Y(C <sub>2</sub> )	6	2.288
Y(C <sub>3i</sub> )- Y(C <sub>2</sub> )	6	3.529
	6	4.001
Y(C <sub>3i</sub> )- Y(C <sub>3i</sub> )	6	5.301
Y(C <sub>2</sub> )- Y(C <sub>2</sub> )	4	3.529
	4	4.016

Dans la structure cubique-C, les ions yttrium forment un réseau cubique à faces centrées (cfc), chacun d'entre eux se trouve au centre d'un cube légèrement distordu ou seulement 6 ou 8 sommets sont occupés par les ions oxygène. Deux sites octaédriques différents pour l'yttrium se répartissent alors sur les positions (8b) et (24d) selon leur environnement en oxygène, avec des distances yttrium-oxygène caractéristiques déterminées par [16] :

- Y (8b) en site S<sub>6</sub> (symétrie de groupe C<sub>3i</sub>) : les lacunes anioniques sont situées aux extrémités de la diagonale du cube distordu.
- Y (24d) en site C<sub>2</sub> (symétrie de groupe C<sub>2</sub>) : les lacunes anioniques sont situées aux extrémités de la diagonale d'une face du cube distordu.

L'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$  a suscité de nombreux intérêts dans la société scientifique en raison de leur structure, de leurs propriétés physiques et optiques [8] :

- Excellente stabilité chimique et physique,
- Optiquement transparent sur une large gamme de longueurs d'onde,
- Bonne résistance mécanique,
- Constante diélectrique élevé
- Indice de réfraction élevé.

Le tableau ci-dessous présente un récapitulatif des propriétés structurale, physiques, et optiques de la matrice  $Y_2O_3$  :

**Tableau I.4.** Propriétés structurales, physiques, et optiques de la matrice  $Y_2O_3$  [8].

Paramètre	Valeur	Réf
Structure	Cubique centrée	[10]
Unité de formule par maille élémentaire	16 soit 80 atomes 32 yttriums et 48 oxygènes	[10]
Paramètre de maille	$a=10.604 \text{ \AA}$	[10]
Sites cristallographiques	$C_2$ (75%) asymétriques $C_{3i}$ (symétriques)	[18]
Indice de réfraction	1.9	[10]
Domaine de transparence	290nm-0.8 $\mu$ m	[19]
Température de fusion	2440°C	[20]
Température de changement de phase	2640°C	[21]
Coefficient de dilatation thermique	$7.10 \cdot 10^{-6} \text{ k}^{-1}$	[22]
Gap	5.8 eV	[23,24]
Energie de phonon	430-500 $\text{cm}^{-1}$	[25]
Constante diélectrique	$k \sim 18$	[23]

### I.6.2. Applications de l'oxyde d'yttrium $Y_2O_3$ dopés aux ions terres rares

Les propriétés chimiques et physiques de l'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$  en font un matériau d'intérêt technologique. Dans ces dernières années, l' $Y_2O_3$  dopé aux ions terres rares a reçu un intérêt particulier pour les applications liées à l'affichage, les lasers, les scintillateurs, et les capteurs. Nous le donnons dans le tableau ici- bas quelques applications des matrices  $Y_2O_3$  dopées aux ions de terres rares.

**Tableau I.5** Applications potentielles des  $Y_2O_3$  dopés aux ions terres rares [8].

Matrice $Y_2O_3$	Application
$Y_2O_3 :Er^{3+}/Eu^{3+}/Yb^{3+}$	Affichage (LED, Ecran) et capteur
$Y_2O_3 :Sm^{3+}/Tb^{3+}$	Lumière blanche
$Y_2O_3 :Sm^{3+}$	Down conversion
$Y_2O_3 :Eu^{3+}/Gd^{3+}$	Détecteurs

*Références bibliographiques*

- [1] X.F. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J.F. Wang, C.M. Lieber, Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices, *Nature* 409, (2001) 66–69.
- [2] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, P. Yang, Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches, *Adv. Mater.* 14 (2002) 158–160.
- [3] X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z.L. Wang, Single-Crystal Nanorings Formed by Epitaxial Self-Coiling of Polar Nanobelts, *Science* 303 (2004) 1348–1351.
- [4] M.Y. Guan, J.H. Sun, F.F. Tao, Z. Xu, A Host Crystal for the Rare-Earth Ion Dopants: Synthesis of Pure and Ln-Doped Urchinlike BiPO<sub>4</sub> Structure and Its Photoluminescence, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 2694–2697.
- [5] M. Schäfer-Korting, *Drug Delivery*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2010.
- [6] T. Gavrilović, K. Laganovska, A. Zolotarjovs, K. Smits, D.J. Jovanović, M.D. Dramićanin, High resolution luminescence spectroscopy and thermoluminescence of different size LaPO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles, *Optical Materials* 82(2018) 39-46.
- [7] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *A general introduction to luminescent materials*, Luminescent materials. Springer, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [8] M. A. Bouaïfel, A. Moussaoui, mémoire de fin de cycle master en génie des matériaux, Etude des propriétés structurales et de photoluminescence des nanopoudres Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopées aux ions du Sm<sup>3+</sup>, Université de Bejaia, 2020.
- [9] Théo.Chevallier, Thèse, photoluminescence et couplage plasmonique des nanocristaux d'AgInS<sub>2</sub>-ZnS, 16/10/2015.
- [10] Lamiri Lyes, Thèse, synthèse et caractérisation des poudres ultrafines de sesquioxides d'yttrium dopés par des ions d'euporium trivalent (Eu<sup>3+</sup>) élaborées par voie sol-gel.
- [11] MANSUY. C Mémoire de doctorat, Elaboration par voie sol-gel et caractérisations de matériaux scintillateurs inorganiques, Université Blaise Pascal, 2004.
- [12] Valeur Bernard, *Lumière et luminescence. Ces phénomènes lumineux qui nous entourent*, Belin (2005, 2<sup>ème</sup> édition 2017).
- [13] Helmenstine, Anne Marie, Ph.D. "What Is Chemiluminescence?" ThoughtCo, Oct. 29, 2020, [thoughtco.com/chemiluminescence-definition-4142622](https://www.thoughtco.com/chemiluminescence-definition-4142622).
- [14] Cornélis Coline, mémoire master, la stratégisation des terres rares par l'union européenne, 2016.

- [15] Fafin Alexandre, thèse doctorat, Modélisation numérique de l'interaction onde-matière dans des matériaux nanostructurés à base de terres rares ou de nanoparticules métalliques pour la photonique ou la plasmonique, 05/12/2014.
- [16] Bertrand Lacroix, Thèse, Influence des défauts cristallins sur les changements de phase induits par faisceaux d'ions dans les films minces d'oxyde d'yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 07/12/2009.
- [17] Anne-marie Jurdyc, luminescence des ions de terre rare. Institut lumière matière, université Lyon 1 CNRS.
- [18] B. H. O'Connor et T. M. Valentine. A neutron diffraction study of the crystal structure of the C-form of yttrium sesquioxide, *Acta Crystallographica*, B25:2140, 1969.
- [19] Up conversion emission in Sm<sup>3+</sup> doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphor Santosh Kumar and Anup Kumar Kumar Department of Applied Sciences, Accurate Institute of Technology, Greater Noida, and India.
- [20] GABORIAUD R-J, Sous-structure de dislocations dans l'oxyde d'yttrium monocristallin, *Bulletin de Minéralogie, Mécanismes de déformation des minéraux et des roches*, 2019.
- [21] RACHED. S, Effet de l'humidité du gaz vecteur et de l'assistance UV dans le procédé aérosol CVD pour l'élaboration de couches minces fluorescentes dopées terre rare. Mémoire de doctorat, UNIVERSITÉ DE GRENOBLE.
- [22] Wilfried. B, Propriétés de luminescence des ions de terres rares dopés dans des nanoparticules diélectriques incorporées dans une matrice vitreuse. *Matériaux et Techniques*, EDP Sciences, 2015.
- [23] J.R.Jayaramaiah, K.R.Nagabhushana, B.N.Lakshminarasappa, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Effect of lithium incorporation on luminescence properties of nanostructured Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sm<sup>3+</sup> thin films, 123(2017) 229-236
- [24] S. Čulubrk, V. Lojpur, V. Đordjević, M. D. Dramićanin, Annealing and Doping Concentration Effects on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Sm<sup>3+</sup> Nanopowder Obtained by Self-Propagation Room Temperature Reaction, *Science of Sintering*, 45 (2013) 323-329.
- [25] R.S. Yadav, R.V.Yadav, A. Bahadur, T. P. Yadav, S. B. Rai, Role of Li<sup>+</sup> on white light Emission from Sm<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> co-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-phosphor, *Mater. Res. Express*, 3 (2016) 036201.

# CHAPITER II

---

*Différentes méthodes de synthèse des  
nano-poudres  $Y_2O_3$  et techniques de  
caractérisation*

---

## **Chapitre II : Différentes méthodes de synthèse des nano-poudres Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et techniques de caractérisation**

### **Sommaire**

II.1. Introduction

II.2. Différentes méthodes d'élaboration d'oxydes d'yttrium

II.2.1. La méthode solide

II.2.2. La méthode de combustion

II.2.3. La méthodes de Co-précipitation

II.2.4. La méthode Sol-Gel

II.2.4.1. Description de la méthode Sol-Gel

II.2.4.2. Principe de la méthode Sol-Gel

II.2.4.3. Mécanisme réactionnels

II.2.4.4. La transition Sol-Gel

II.2.4.5. Gélification et structure du gel

II.2.4.6. Séchage du gel

II.2.4.7. Paramètre influents sur la cinétique des réactions

II.2.4.8. Les avantages du procédé Sol-Gel

II.2.4.9. Les limites du procédé Sol-Gel

II.3. Le rôle des agents chélateurs

II.3.1. Ethylène glycol

II.3.2. Polyéthylène glycol

## Chapitre II

### II.4. Protocole de synthèse par la voie sol-gel

#### II.4.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions

#### II.4.2. Description du matériel utilisé dans la synthèse

### II.5. Préparation des solutions

#### II.5.1. Séchage totale du gel

### II.6. Techniques de caractérisation

#### II.6.1. Diffraction des rayons X(DRX)

#### II.6.2. Principe de la loi de Bragg

#### II.6.3. Dispositif expérimental

#### II.6.4. Taille moyenne des cristallites

### II.7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

#### II.7.1. Principe

### II.8. Spectroscopie de luminescence

#### II.8.1. Définition et principe

#### II.8.2. Description du spectromètre

#### II.8.3. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence

### Références bibliographiques

## II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux méthodes de synthèse des nano poudres d'oxydes d'yttrium dopées par des ions de samarium et les techniques de caractérisation. En premier lieu, nous allons présenter les méthodes de synthèse les plus couramment utilisées pour obtenir le matériau retenu pour notre étude. Ensuite, nous présenterons le protocole expérimental utilisé pour la synthèse des nano poudres Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Enfin, la dernière partie sera consacrée à la description des différentes techniques de caractérisation utilisées.

## II.2. Différentes méthodes d'élaboration d'oxyde d'yttrium

Il est bien connu que les performances des matériaux sont liées aux procédures de leur synthèse [1-2]. Les méthodes de synthèse ont joué un rôle significatif dans la détermination des propriétés structurales et de luminescence des matériaux [3]. Plusieurs voies de synthèse sont exploitées pour la préparation de l'oxyde d'yttrium dopé aux ions des terres rares [4-5-6]. Deux grands types de réaction sont en général utilisés : la réaction en phase solide (voie sèche) et la chimie douce (voie humide) [7].

### II.2.1. La méthode solide

La méthode solide ou la réaction à l'état solide est la voie la plus simple et la plus répandue pour la préparation des solides, consistant un chauffage des solides non volatils qui réagissent entre eux pour former le produit désiré. Cette méthode est utilisée largement à l'échelle industrielle et en laboratoire et peut être utilisée pour la synthèse des matériaux comme les oxydes des métaux mixtes [8]. Ce mode de synthèse présente les avantages d'être rapide et économique mais il présente également certains inconvénients :

- Pour l'obtention de la phase pure, le précurseur à base de bore est souvent mis en excès car il se volatilise facilement à haute température.
- Les températures de calcination sont très élevées (>1300°C).
- La granulométrie des poudres synthétisées n'est pas homogène.

### II.2.2. La méthode de Co-précipitation

Cette méthode consiste à préparer une solution de différents précurseurs, qui sont généralement des nitrates, puis à provoquer leur insolubilisations par l'ajout d'une base forte

## Chapitre II

de type ammoniacale (ou dérivés) ou soude ou bien grâce à un composé de type urée qui conduisent à la formation d'hydroxydes ou de carbonates. Le précipité peut également être formé en ajoutant goutte à goutte la solution de précurseur à la solution de précipitant. Cette précipitation inversée permet d'obtenir une plus grande homogénéité des cations impliqués dans la synthèse au sein de la matrice finale. Après l'étape de précipitation, le précipité est séparé du solvant par filtration ou par centrifugation. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol, séché puis décomposé thermiquement en oxydes. Par rapport à la voie solide, ce mode de préparation permet d'effectuer des synthèses à des températures inférieures et d'avoir une meilleure homogénéité et pureté des produits finaux. Cependant, le contrôle des intermédiaires de réaction est difficile, rendant impossible le contrôle des propriétés des matériaux [3].

**II.2.3. La méthode de combustion**

Dans cette voie de synthèse, les précurseurs utilisés sont généralement des nitrates, précurseurs relativement répandus et bon marché. Elle est basée sur une réaction d'oxydo/réduction entre ces nitrates et un carburant organique tels que l'urée, la glycine, ou un carbohydrazide. Cette réaction exothermique, très vigoureuse, entraîne une germination explosive qui consomme la plus grande partie des réactifs et conduit alors à des poudres ultrafines. C'est pourquoi elle est souvent utilisée pour élaborer des nanoparticules, notamment dans le cadre d'élaboration des matériaux luminescents. La taille de ces particules dépend de la température de la flamme qui engendre la réaction et du rapport nitrate/carburant organique. Cette voie de synthèse a été utilisée pour élaborer des nano poudres de YAG dopées par les ions Eu<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> ou encore Tb<sup>3+</sup> dont les propriétés de luminescence ont été étudiées [3].

**II.2.4. La méthode Sol-Gel**

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen qui constate dès 1846 la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide [8]. Bien que connu depuis plus de 150 ans, ce procédé sol-gel n'a rencontré un véritable essor que depuis les années 1970, à partir desquelles la firme allemande Schott a mis en place un procédé industriel basé sur la chimie du sol-gel [9]. Les applications que couvrent les matériaux élaborés par ce procédé sont désormais multiples car il offre de nombreux atouts pour produire de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes

conventionnelles [10-11].

#### II.2.4.1. Description de la méthode Sol-Gel

L'appellation Sol-Gel est contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est à l'état liquide : il est composé d'un mélange d'oligomères colloïdales et de petites macromolécules et de monomères partiellement hydrolysée qui varient en fonction du degré de polymérisation. Cette dispersion stable des particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol ». La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation.

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals [11].

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont [12] :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue à partir de sels métalliques (chlorure, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler. C'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

#### II.2.4.2. Principe de la méthode Sol-Gel

Le principe de base du procédé Sol-Gel est : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en solide par un ensemble de réaction chimique (réactions d'hydrolyse - condensation) de type polymérisation à température proche de l'ambiante [13]. A cette étape, il est nécessaire de définir les principaux termes utilisés lors de l'étude de la chimie sol-gel [14].

- **Un sol** est une dispersion stable de particules colloïdales (1 à 1000 nm) au sein d'un liquide. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment

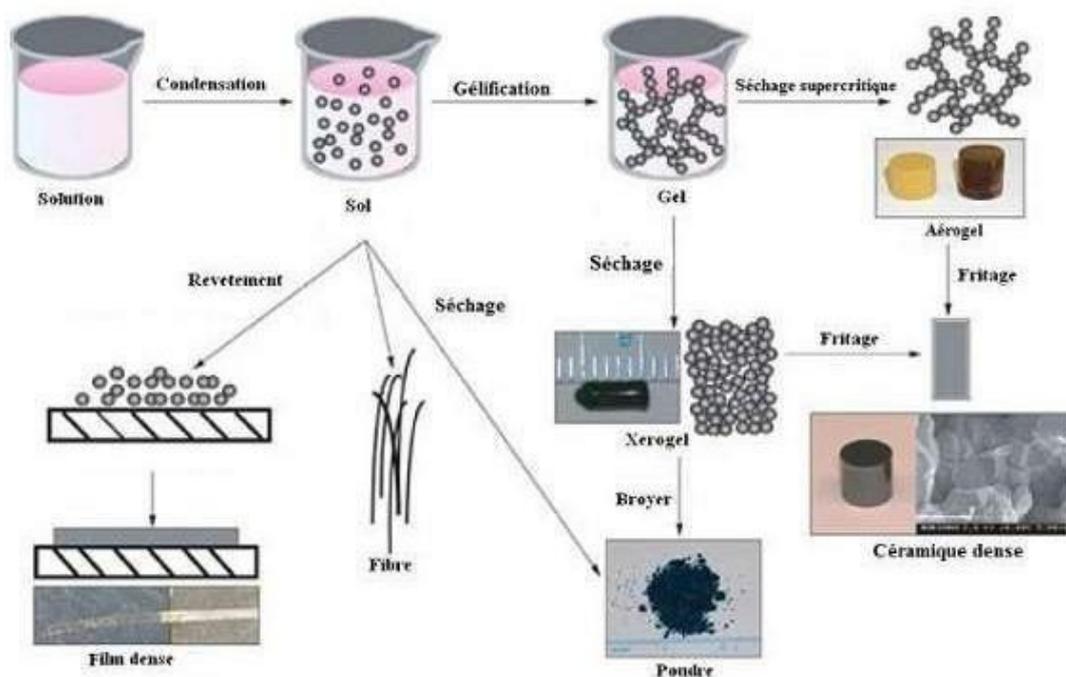
Chapitre II

petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation

- **Un gel** est un réseau solide tridimensionnel interconnecté, expansé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit « colloïdal ». Si la trame est constituée d'unités chimiques macromoléculaires, le gel est alors qualifié de « polymérique ».

La transition du sol vers le gel peut donc s'effectuer soit en déstabilisant une solution colloïdale ou en retirant le solvant (apparition du phénomène d'agrégation), soit en initiant une réaction de polymérisation au sein de cette solution [15,16]. Le passage par ces états intermédiaires sol et gel permet de mettre en forme le matériau final selon l'application à laquelle on le destine : poudre, fibres, films minces ou encore matériaux massifs.

Les différentes étapes conduisant à l'obtention du matériau final sont schématisées à la figure II.1.



**Figure II.1.** Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel [30]

### II.2.4.3. Mécanisme réactionnels

Les réactions impliquées dans le processus de polymérisation sol-gel sont essentiellement de deux types : hydrolyse et condensation.

#### • L'hydrolyse

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements

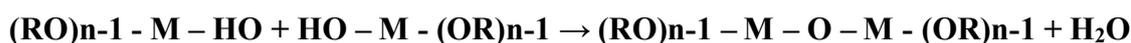
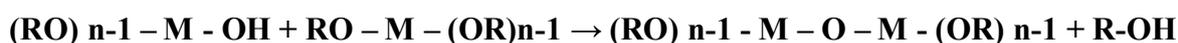
—OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles —OH



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand —OH à un ligand —OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool. Au cours de cette étape, ont créé la fonctionnalité du précurseur vis de la polycondensation.

#### • La condensation :

Les groupements —OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entrainer la création des ponts M-O-M :



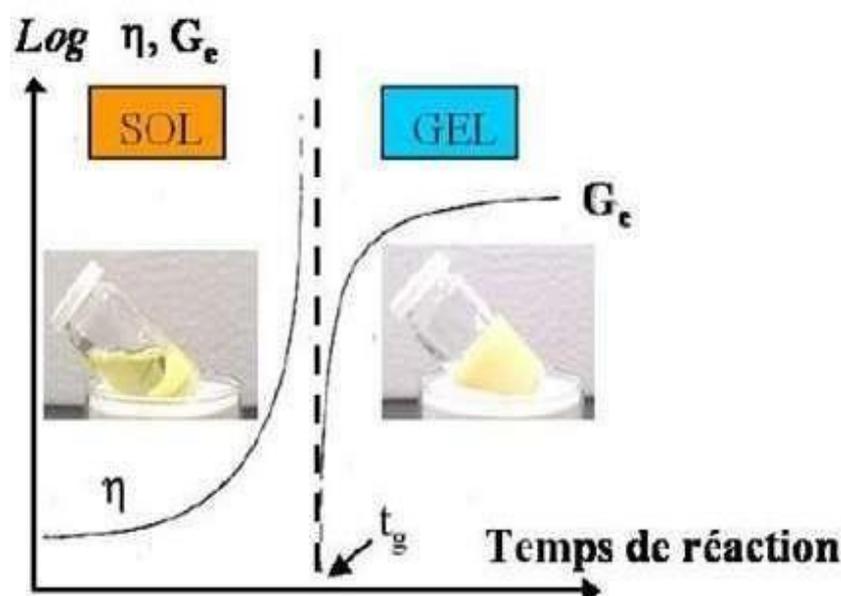
Où : M est un cation métallique

R un groupe organique alkyl

Les réactions sont généralement effectuées en présence d'un catalyseur (acide ou basique) combiné aux conditions chimiques (PH, concentration, température de recuit ...etc.) permettent de contrôler les réactions de formation du réseau inorganique. Le milieu réactionnel étant une solution, l'homogénéité du futur produit est assurée au niveau moléculaire dès les premières étapes de la synthèse. Suite à la condensation, la solution évolue vers la formation d'un système de plus grande complexité moléculaire emprisonnant le solvant « un gel polymérique ».

**II.2.4.4. La transition sol-gel**

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé "fraction gel" continue à grossir en incorporant des groupes polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par l'augmentation de la viscosité de la solution. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leur élimination se fait par évaporation. Comme toute réaction chimique, la transition sol-gel est sensible à son environnement, la température, l'humidité, de même que la réactivité des parois du contenant réactionnel, qui peuvent en effet modifier la vitesse des réactions [11] [19].



**Figure II.2.** Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du Gel [31].

## Chapitre II

Le point  $t_g$  correspond au temps au bout duquel la transition sol gel est atteinte. La figure traduit le comportement mécanique de la solution car elle présente l'évolution de la viscosité du sol et celle de son module de G (constante élastique) en fonction du temps. Une fois que le gel est complètement formé, la viscosité devient infinie et la constante G tend vers sa valeur minimale [20].

### II.2.4.5. Gélification et structure du gel

Les réactions précédentes conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M (ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente au cours du temps.

Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. La phase « gel » dans le procédé sol-gel est défini et caractérisé par un « squelette » solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel [11].

Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante. Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactif [11,12].

### II.2.4.6. Séchage du gel

Le séchage est un traitement thermique à basse température pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et poursuivre les condensations entre groupes M- OH présents dans le gel.

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage. Cette phase de séchage est cruciale permettant l'obtention du matériau sol-gel par l'élimination du solvant résiduel constitué principalement d'alcool et d'eau. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Le séchage peut entraîner un rétrécissement de volume dû aux forces capillaires.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

- **Xérogel** : séchage classique (conventionnel) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10 % [21].
- **Aérogel** : pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, le départ du solvant est réalisé par

## Chapitre II

évacuation hypercritique avec des températures et des pressions élevées conduisant à un matériau de très faible densité (une très grande porosité pouvant atteindre 90%) de plus la structure du réseau du gel est conservée. Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels [22].

### II.2.4.7. Paramètre influent sur la cinétique des réactions

L'ensemble des paramètres influençant le déroulement des réactions précédemment détaillées, et donc les caractéristiques du matériau final, sont les suivants [17,7] :

- **Le taux d'hydrolyse**  $h = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{M}-(\text{OR})_n]$  :

**$h < 1$**  : condensation régie par la formation de ponts par alcoxylation : matériaux sous forme de chaînes

**$1 < h < n$**  : formation de gels polymérique : matériaux sous forme de fibres ou revêtements.

**$h > n$**  : formation de polymères très réticulés, de gels colloïdaux voire de précipités si un grand excès d'eau est ajouté à l'alcoxyde : matériaux sous formes de gels massifs ou poudres.

- **Le solvant et la dilution**

Les solvants permettent d'obtenir une solution homogène. Les solvants les plus utilisés sont les alcools. Les solvants n'affectent pas uniquement la viscosité et les forces de tension superficielle, mais aussi les propriétés de l'oxyde, telle que la densité de gel et par conséquent sa porosité et la taille des pores du matériau.

Une dilution est trop importante conduit à des cinétique de réaction beaucoup plus lentes et faisant intervenir le phénomène de diffusion des molécules dans le solvant.

- **Le nombre de groupement alkoxo**

Quand  $n$  augmente, la vitesse d'hydrolyse diminue.

- **La nature du métal et la polarité de la liaison M-O-M**

La réactivité de l'alcoxyde sera d'autant plus importante que la liaison M-O sera ionique.

- **La nature de R**

La vitesse d'hydrolyse augment avec la longueur et la ramification des chaînes alkyles R [5].

- **Le PH**

- ♦ En milieu acide, on catalyse des réactions d'hydrolyse ce qui conduit à des matériaux à chaîne linéaires.
- ♦ En milieu basique, on favorise les réactions de condensation, ce qui conduit à des matériaux d'avantage ramifiés.

Il influence le potentiel des particules, ce qui modifie les interactions électrostatiques entre ces dernières et règle la floculation ou gélification du matériau.

▪ **La température**

Une élévation de la température accroît les cinétiques de réactions.

**II.2.4.8. Les avantages de la méthode sol-gel**

Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont [11], [23], [24], [25] :

- L'élaboration du matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire les coûts de fabrication.
- De nombreux paramètres de synthèse peuvent être utilisés pour contrôler la structure et la composition, par exemple des matériaux très poreux peuvent être obtenus (90% de porosité).
- Le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres de plusieurs variétés qui peuvent ainsi s'adapter aux domaines d'applications envisagés.
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couche minces, poudres fines, fibre, et matériaux massifs.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.

**II.2.4.9. Les limites du procédé sol-gel**

L'énumération des avantages du procédé sol-gel conduit également à lister ses inconvénients :

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- Manipulation d'une quantité importante de solvant [11].
- Difficulté de reproduire le mode opératoire tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiante, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs.

### II.3. Le rôle des agents chélateurs

#### II.3.1. Ethylène glycol

L'éthylène glycol (EG) est un composé organique important et un intermédiaire chimique utilisé dans un grand nombre de procédés. En effet, en raison de ses propriétés uniques et de ses applications, une variété de systèmes chimiques (par exemple catalytique et non catalytique) ont été explorés pour la synthèse d'EG. L'éthylène glycol assure le rôle de solvant, de milieu de croissance, de transformateur de surface et de milieu de conservation des nanoparticules. Dans le cas d'élaboration des particules métalliques, il garantit le rôle d'agent chélateur [18].

#### II.3.2. Poly éthylène glycol

A des poids moléculaires inférieurs à 1000, les PEGS sont des liquides visqueux et incolores. Les PEGS de poids moléculaires plus élevés sont des solides blancs cireux. Le point de la fusion est proportionnel au poids moléculaire. Etant donné que les PEGS sont généralement préparés par un processus d'initiation anionique avec peu d'étapes de transfert de chaîne et de terminaisons, les distributions de poids moléculaires sont généralement observées comme étant étroite [26].

Les PEGS possèdent une variété de propriétés :

- Soluble dans l'eau, le toluène, le chlorure de méthylène, de nombreux solvants organiques.
- Très mobiles ; grand volume d'exclusion dans l'eau.
- Solubilité et partitionnement contrôlés par la fabrication de dérivés.
- Forme des systèmes à deux phases avec des solutions aqueuses d'autres polymères.
- Peut être utilisé pour précipiter les acides nucléiques.
- Forme des complexes avec des cations métalliques.

**Tableau II.1.** Caractéristiques physiques et chimiques de l'éthylène glycol et polyéthylène glycol [18,26].

Nom	Formule	Masse Molaire	Apparence	Densité	Point de fusion	Point D'ébullition	Solubilité	Viscosité
<b>Ethylène Glycol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	67.07 g/mol	Liquide claire, incolore.	1.132 g/cm <sup>3</sup>	12.9°C	197.3°C	Soluble dans les solvants Organique	1.61.10 <sup>-2</sup> (N.s/m <sup>2</sup> )
<b>Poly éthylène glycol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	44.05 g/mol	Liquide visqueux, Incolore.	1.126 g/cm <sup>3</sup> PEG-600	20-25°C PEG-600	250°C	Soluble dans l'eau, Plusieurs solvants organiques	9.9-11.1 (N.s/m <sup>2</sup> ) (PEG-600)

#### II.4. Protocole de synthèse par voie sol gel

Dans ce travail, nous avons élaboré des poudres d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopées par des ions de samarium Sm<sup>3+</sup> par un protocole de synthèse basé sur le procédé sol-gel.

##### II.4.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions

Afin de préparer les solutions de départ, plusieurs composées chimiques sont utilisées. Le tableau II.2 regroupe les principales caractéristiques des produits utilisés dans la synthèse.

**Tableau II.2.** Différents précurseurs utilisés dans la préparation des solutions

Produit	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
<b>L'oxyde d'yttrium</b>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	225.81	99.999
<b>L'oxyde de samarium</b>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	348.72	99.99
<b>Acide nitrique</b>	HNO <sub>3</sub>	17	100
<b>Ethylène glycol</b>	OHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	62	100
<b>Poly éthylène glycol</b>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	44.05	100

#### II.4.2. Description des matériels utilisés dans la synthèse

Un des aspects intéressants et pratiques du procédé sol-gel tient au fait qu'il ne nécessite pas d'équipements lourds. Pour la production de ces solutions à l'échelle du laboratoire, nous avons besoin seulement des béchers, des agitateurs magnétiques et des plaques chauffantes permettant l'agitation et un four pour les traitements thermiques.



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

#### II.5. Préparation des solutions

Dans une première étape, des proportions stœchiométriques des précurseurs appropriés sous forme des oxydes Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont dissoutes dans 50 ml d'eau di-ionisée et pré-mélangée avec 3 ml d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) est agitée pendant 5h pour dissocier les précurseurs et former une solution transparente. Après on a lancé deux séries. Nous avons ajouté 10 ml, 20 ml, 30 ml, de l'éthylène glycol et de poly éthylène glycol. Ensuite, les mélanges ont été agités pendant 4h à fin d'obtenir des solutions homogènes.

##### II.5.1. Séchage totale du gel

Après la dissolution totale de l'oxyde d'yttrium et l'oxyde de samarium, les solutions résultantes ont été pré-séchées à 150°C à l'air libre sur une plaque chauffante jusqu'à l'obtention d'un gel transparent. Nous continuons le processus de séchage (évaporation

totale du solvant) du gel à  $150^\circ C$  et le gel est transformé en une matière noire.

Cette dernière est broyée manuellement en utilisant un mortier puis chauffée dans un creuset à la température  $800^\circ C$  pendant 5h pour cristalliser les poudres élaborées.

Les figures II.4 et II.5 présentent le protocole de synthèse des poudres d'oxyde d'yttrium dopées par des ions de samarium et des photographies des étapes d'élaboration (préparation des solutions, obtention de gel et séchage totale de gel) d'une poudre d'oxyde d'yttrium dopée avec des agents chélateurs.

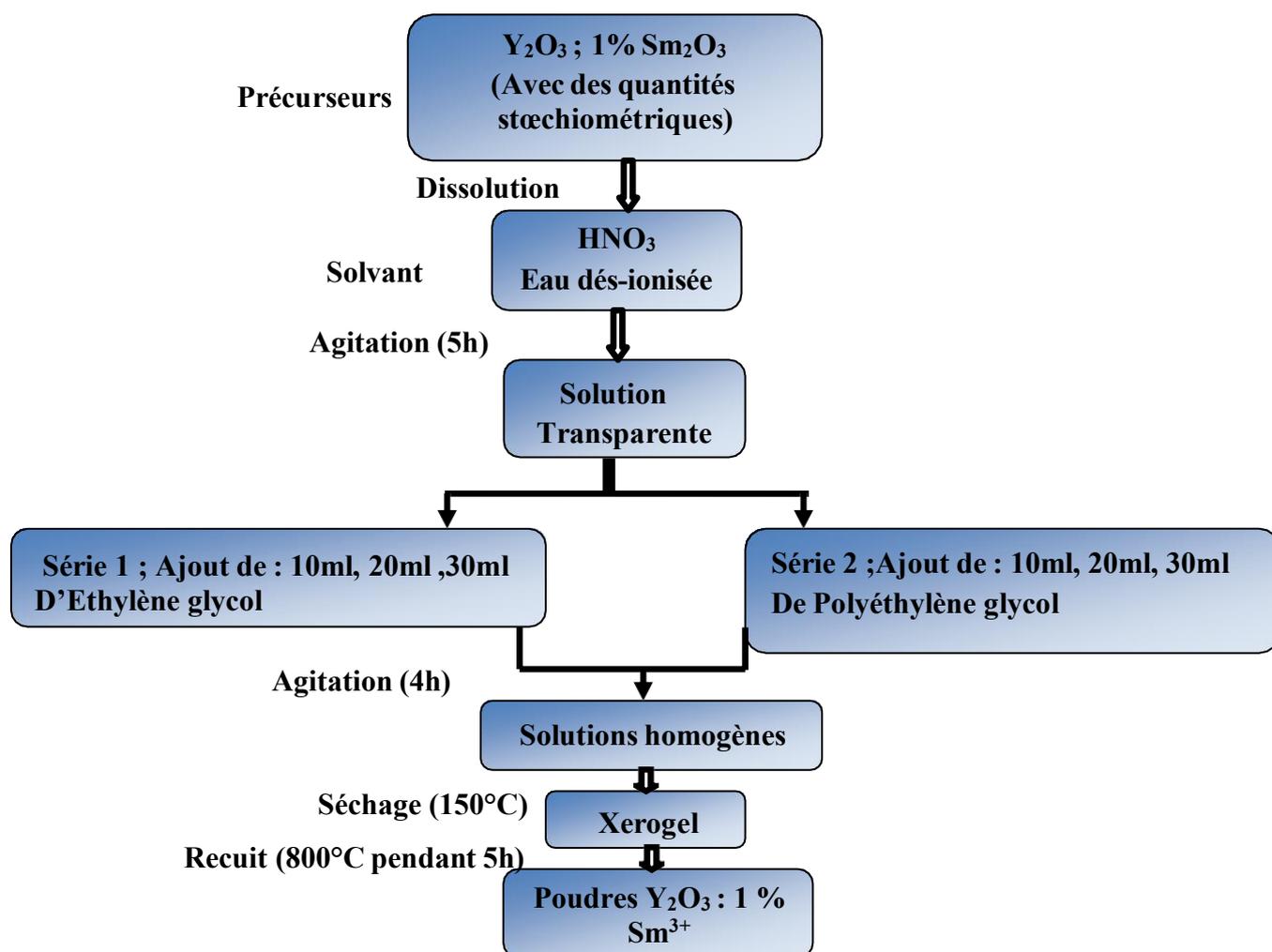


Figure II.4. Schéma de préparation des poudres d' $Y_2O_3 : Sm^{3+}$

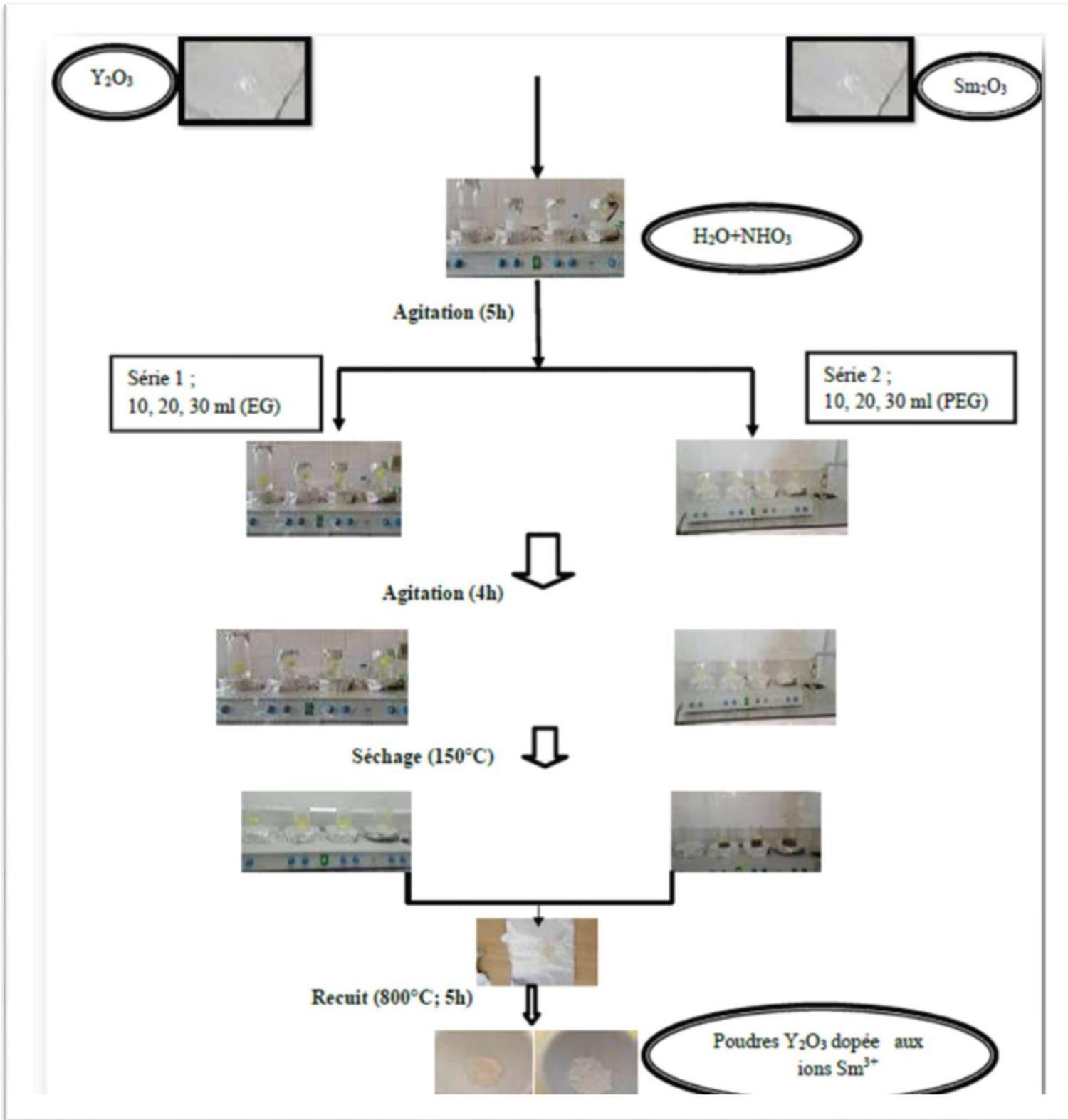


Figure II.5. Protocole de synthèse des nano-poudres d' $Y_2O_3$  dopée aux ions  $Sm^{3+}$

## II.6. Techniques de caractérisation

Cette partie est consacrée à la description des différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés des poudres élaborées.

### II.6.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle permet la détermination des structures élaborées et d'identifier les phases cristallisées présentes en comparaison avec des bases de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction standards). Elle permet également d'estimer les tailles des cristallites, et les contraintes présentes dans l'échantillon à analyser [18].

### II.6.2. Principe de la loi de Bragg

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente qui se produit lorsqu'un faisceau de rayon X incident, interagit avec le nuage électronique de l'échantillon à analyser. Il peut y avoir un phénomène de diffraction si l'échantillon présente une structure ordonnée et lorsque les ondes associées aux rayons X sont en phase, ce qui arrive lorsque la condition de Bragg est satisfaite [18] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Où :  $d_{hkl}$  : Représente la distance inter-réticulaire du réseau cristallin

$\lambda$  la : longueur d'onde du faisceau incident,  $n$  est un entier qui représente l'ordre de la réflexion

$\theta$  : L'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon

### II.6.3. Dispositif expérimental

Dans ce travail, l'instrument utilisé est un diffractomètre de rayon X de marque Rigaku Mini flex-II, en configuration  $\theta$ - $\theta$  de Bragg-Brentano, avec ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) pour la raie  $k_{\alpha}$  du cuivre. Dans la configuration dite «  $\theta$ - $\theta$  », l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayon X bougent symétriquement. Si  $2\theta$  est la déviation du faisceau, l'angle

entre l'horizontale et le tube vaut alors  $\theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur. Un balayage des angles est donc effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plan (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction [18].

#### II.6.4. Taille moyenne des cristallites

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la détermination de la taille moyenne des cristallites en tenant compte ou non des effets de contrainte. Parmi les méthodes les plus utilisées ; la méthode de Deby-Scherrer, Williamson-Hall, Warren-Averbache, Rietveld [18]. Dans cette étude nous avons utilisé la méthode de Rietveld. Cette méthode a été proposée par Rietveld (1967-1969). C'est la procédure la plus efficace d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres si la structure cristalline de l'échantillon est connue approximativement. La méthode fut initialement développée pour les diagrammes de neutrons obtenus en rayonnement monochromatique puis étendue aux diagrammes de rayons X. Elle a été ensuite modifiée pour permettre l'analyse des diagrammes des neutrons en temps de vol et des rayons X en dispersion d'énergie.

L'algorithme de Rietveld utilise toutes les réflexions. Il repose sur un ajustement du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables [32] :

- Les caractéristiques instrumentales (la courbe de résolution du diffractomètre et le profil de raies instrumental).
- Les paramètres structuraux (paramètre de maille, positions atomiques).
- Les paramètres microstructuraux (tailles et microdéformation des cristallites).

Plus précisément, le code d'affinement minimise la fonction suivante, appelée résidu :

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ic})^2$$

Où :  $w_i = 1/\sigma_i^2$  désigne le poids associé à l'intensité  $y_i$

$y_i$  est l'intensité mesurée au  $i^{\text{ème}}$  pas

$y_{ic}$  est l'intensité calculée au  $i^{\text{ème}}$  pas



**Figure II.6.** Diffractomètre de rayons X de type« Rigaku Mini-flex »  
(Laboratoire physico-chimique et catalyse)

## II.7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie IR constitue un moyen performant et rapide pour tirer plus de détails sur la structure de nos échantillons, particulièrement sur la présence des espèces chimiques dans le volume des poudres d'oxyde d'yttrium dopées ou pure.

### II.7.1. Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR ; Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements chimiques présents dans le matériau. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption ; cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge. Les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe et les intensités d'absorption sont mesurées.

Le schéma du dispositif expérimental d'étude en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR de marque PerkinEmer est présenté sur la figure II.8. La région infrarouge est divisée en trois parties : le proche IR (15600-4000 cm<sup>-1</sup>), le moyen IR (4000-400cm<sup>-1</sup>) et l'IR lointain (400-40 cm<sup>-1</sup>) [27], [18]. Chacune dispose de sources, système de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques.



**Figure II.7.** Spectrophotomètre FTIR (*Laboratoire physico-chimique etcatalyse*)

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise sera enregistrée. L'ensemble des bandes observées dans un spectre infrarouge, permet l'identification des liaisons qui constituent le matériau analysé [28].

Le domaine infrarouge entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 400 cm<sup>-1</sup> (2.5-25 μm) [28] sera particulièrement exploité dans ce travail, car c'est dans cette région qu'ont lieu les vibrations fondamentales des molécules étudiées. La spectroscopie du moyen infrarouge (MIR) est une spectroscopie d'absorption. Les liaisons chimiques absorbent le rayonnement du MIR à des longueurs d'onde spécifiques dépendant de leur nature et de leur conformation. L'analyse spectrale du faisceau transmis permet d'observer les bandes d'absorption correspondant à une vibration ou à une combinaison de vibration pour une longueur d'onde donnée. Chaque

type de groupement vibre dans des domaines de longueur d'onde bien définis, selon le mode vibration. On distingue deux principaux modes de vibration dans une molécule qui peuvent donner lieu à l'absorption [18] :

- ✓ Mode d'élongation (stretching).
- ✓ Mode de déformation (bending). Compte l'intervalle optique d'étude (en cm<sup>-1</sup>).

## II.8. Spectroscopie de luminescence

La dernière technique utilisée pour l'étude de nos échantillons est la spectroscopie de luminescence. Elle consiste principalement à mesurer les spectres d'excitation et d'émission de luminescence. Ces mesures ont été faites à l'aide du spectromètre de luminescence SHIMADZU RF 6000, piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé Labsolutions.

### II.8.1. Définition et principe

Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases : l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaire, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse : la fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation ( $\tau$  de l'ordre 10<sup>-8</sup> s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long ( $\tau$  peuvent aller de la fraction de la fraction de seconde à plusieurs jours) [18, 29].



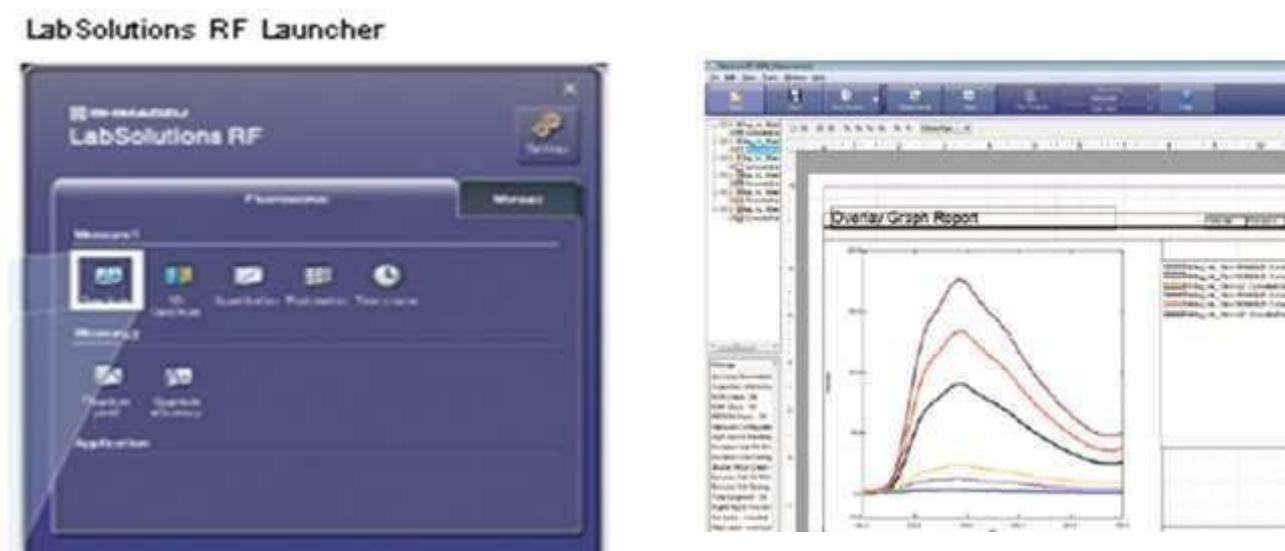
**Figure II.8.** Spectromètre de luminescence SHIMADZU RF 6000.



**Figure II.9.** Poudres  $Y_2O_3 :Sm^{3+}$  dans les portes d'échantillons d'un spectromètre de photoluminescence.

### II.8.2. Description du spectromètre

Les spectres d'émission et d'excitation de nos échantillons ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de luminescence SHIMADZU RF6000. Cet appareil est une installation spectroscopique entièrement automatisée se composant de deux parties interdépendantes : l'unité optiques et l'unité de contrôle des mesures de traitements des donnés. La source lumineuse est une lampe à Xénon d'une durée de vie de 2000h. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle au moyen d'une lame semi transparente (beam splitter). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur. L'intensité du faisceau excitateur, nécessaire à la détermination du rendement quantique, est mesurée à l'aide de la photodiode de référence. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal digital. Des circuits électroniques spécifiques assurent la connexion entre la partie optique de l'appareil et le micro-ordinateur. Les différentes mesures sont dirigées de puis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé Labsolutions [18].



**Figure II.10.** L'interface de logiciel Labsolutions RF spectromètre de luminescence SHIMADZU RF 6000

### II.8.3. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence

Un spectre d'émission est la variation de l'intensité de l'émission (contenue dans un intervalle unitaire de longueur d'onde) en fonction de la longueur d'onde de cette émission. Lors de la mesure de ce spectre, la longueur d'onde du rayonnement excitateur doit être fixe. Pour mesurer le spectre d'émission, on commence par fixer la longueur d'onde excitatrice désirée à l'aide du monochromateur d'excitation et on effectue un balayage dans le domaine spectral qui nous intéresse au moyen du monochromateur d'émission. On mesure le spectre d'excitation en fixant la longueur d'onde d'émission et en effectuant un balayage à l'aide du monochromateur d'excitation. L'appareil utilisé permet de couvrir un domaine spectral large s'étendant de 200 nm à 900 nm. Le logiciel de fonctionnement de l'appareil permet de régler de nombreux paramètres intervenant lors des mesures entre autres la vitesse de balayage, les largeurs des fentes des monochromateurs (2.5, 5, 10 nm) et la tension du photomultiplicateur. Ce spectromètre est doté d'un accessoire qui nous a permis de mesurer les spectres de luminescence d'échantillons de forme diverses (poudres, monocristallin, couche minces) [18].

*Références bibliographiques*

- [1] Nie ZG, Zhang Jh, Zhang X, Lu SZ, Ren XG, Zhang GB, et al. « photon cascade luminescence in CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Pr,Cr », *J.Solide State Chem* 2007 ; 180 :2933-41.
- [2] Weihua Di, Xiaojun Wang, Baojiu Chen, Shaozhe Lu, Structure-induced change of luminescent properties in the hydrated and dehydrated YPO<sub>4</sub>:Tb, *Materials Letters* 59 (2005) 2310 – 2313.
- [3] BOUKERIK A, Thèse de doctorat, Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenats (Y, Lu) 3Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> activés aux ions cérium, Université de Jijel.
- [4] C.A. Kodaira, R. Stefani, A.S. Maia, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, Optical investigation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sm<sup>3+</sup> nanophosphor prepared by combustion and Pechini methods, *Journal of Luminescence*, 127 (2007) 616-622
- [5] R.S.Yadav, S.B. Rai, Effect of annealing and excitation wavelength on the downconversion photoluminescence of Sm<sup>3+</sup> doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-crystalline phosphor, *Optics and Laser Technology* 111 (2019) 169–175.
- [6] THULASINGAM S, SRINIVASAN G R, NAGAMUTHU R K Ch, RAMASAMY J, Synthesis, Optical and Electrochemical Properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Prepared by Co-Precipitation Method, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 4353–4357
- [7] M. A. Bouaifel, A. Moussaoui, mémoire de fin de cycle master en génie des matériaux, Etude des propriétés structurales et de photoluminescence des nanopoudres Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopées aux ions du Sm<sup>3+</sup>, Université de Bejaia, 2020.
- [8] M. Beelen, *Ann. Chim. Phys.* 16, pp.129-166 (1846) « Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers »
- [9] H. Schmidt, « Considerations about the sol- gel process : from the classical sol-gel route to the advanced chemical nanotechnologies » *J. Sol-Gel Sci. Techn*, 40 (2006) 115-130
- [10] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOL-GEL PROCESSING*, Academic Press, Inc., San Diego, CA 908 pages, hard cover, 1990
- [11] S.Benzaioua, mémoire master, Caractérisation des couches minces de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopée Ce, élaborée par la méthode Sol-Gel «spin-coating», Université de Jijel.
- [12] K. Mouhli, K. Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et ZnO : Al par le procédé sol-gel, mémoire DEA université de Bejaia (2010).

- [13] P. Jenouvrier, Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol-gel et intégration dans des dispositifs actifs, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble (2003).
- [14] G. Bertrand-Chadeyron, M. El-Ghozzi, D. Boyer, R. Mahiou, Orthoborates processed by soft routes: correlation luminescence structure, *Journal of Alloys and Compounds*, 317–318 (2001), 183-185..
- [15] O. Poncelet, Thèse de Doctorat, Université de Nice, soutenue publiquement le 10 septembre 1988.
- [16] L.L. Hench & J.K. West, The sol-gel Process, *Chem. Rev.* 90, pp.33-72 (1990).
- [17] POTDEVIN-CAUMOND A, Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructures applicables dans une nouvelle génération de lampes propres, Thèse de doctorat, Université BLAISE PASCAL - CLERMONT FERRAND II, Ecole de doctorale des sciences fondamentales, 5 juin 2007.
- [18] LAMIRI .L, Mémoire de doctorat, Synthèse et caractérisation des poudres ultrafines de sesquioxides d'yttrium dopés par des ions d'eupropriums trivalents (Eu<sup>3+</sup>) élaborées par voie sol-gel, Université de Bejaia.
- [19] S. Rabaste, Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe, thèse de doctorat, université Claude Bernard–Lyon 1 (2003).
- [20] M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [21] G. Westin, *Chemical Communications*, Stockholm University 4 (1994).
- [22] H. Tayaa, thèse de l'université de Toulouse (1992).
- [23] S. Benramache , Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, Thèse doctorat, Université de Biskra, Algérie (2012).
- [24] N. Tchenar, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes MxOy-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Cr, Cu, V) et de 5% RuO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Application à l'oxydation du cyclohexane, Thèse doctorat, Université de Tlemcen, Algérie (2013).
- [25] GABIS M, KISSOUS H, Elaboration et caractérisation des aérogels monolithiques de ZnO : Al/SiO<sub>2</sub> par voie sol-gel, Mémoire master, Université de Bejaia, 16/06/2014.
- [26] Harris, J. Milton, ed. *Poly (ethylene glycol) chemistry: biotechnical and biomedical applications*. Springer Science & Business Media, 1992.
- [27] Garcia Murillo, Élaboration, propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de

films sol-gel scintillants de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopés Eu<sup>3+</sup>, thèse doctorat, université Claude Bernard Lyon 1 (2002).

[28] M.Villanueva-Ibanez, HfO<sub>2</sub> et SrHfO<sub>3</sub> dopés terres rares réalisés par procédé sol-gel : analyses structurales, propriétés optiques et potentialités en scintillation, thèse doctorat, université Claude Bernard Lyon 1 (2005).

[29] L.Guerbous, Etude des propriétés spectroscopiques de quelques composés en vue d'applications dans le domaine des matériaux scintillateurs et des lasers accordables dans l'ultra-violet, thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif (2007).

[30] Driss LAHCENE, thèse doctorat, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes type MXOY-TiO<sub>2</sub> (M = V, Zr et Si) par voie Sol-Gel. Application à l'époxydation du cyclohexène, 7 août 2006.

[31] A. Ponton et G. Ovarlez , Systèmes évolutifs, 25 juin 2010.

[32] S.Ouhenia, Simulation des diagrammes de diffraction par la méthode Combinée application aux systèmes CaCO<sub>3</sub>, thèse doctorat université Abderrahmane Mira- Bejaia (2008)

# CHAPTER III

---

*Résultats et discussion*

---

## Chapitre III : Résultats et discussion

### Sommaire

III.1. Introduction

III.2. Propriétés structurales des poudres à différents volumes des agents Organiques

III.2.1. Etude structurale par diffractions des rayons X

III.2.2. Forme des cristallites en fonction des agents organiques

III.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

III.3.1. Les poudres non calcinées (xérogel)

✓ Les échantillons préparés sans agent organique

✓ Les échantillons préparés par EG et PEG

III.3.2. Les spectres Infrarouges après calcination à 800°C

III.4. Etude de la photoluminescence des nano-poudres d' $Y_2O_3$  dopé  $Sm^{3+}$  en fonction de différents agents chélateurs

III.5. Analyse de la bande de transfert de charge en fonction des agents complexant

Références bibliographiques

Conclusion et perspective

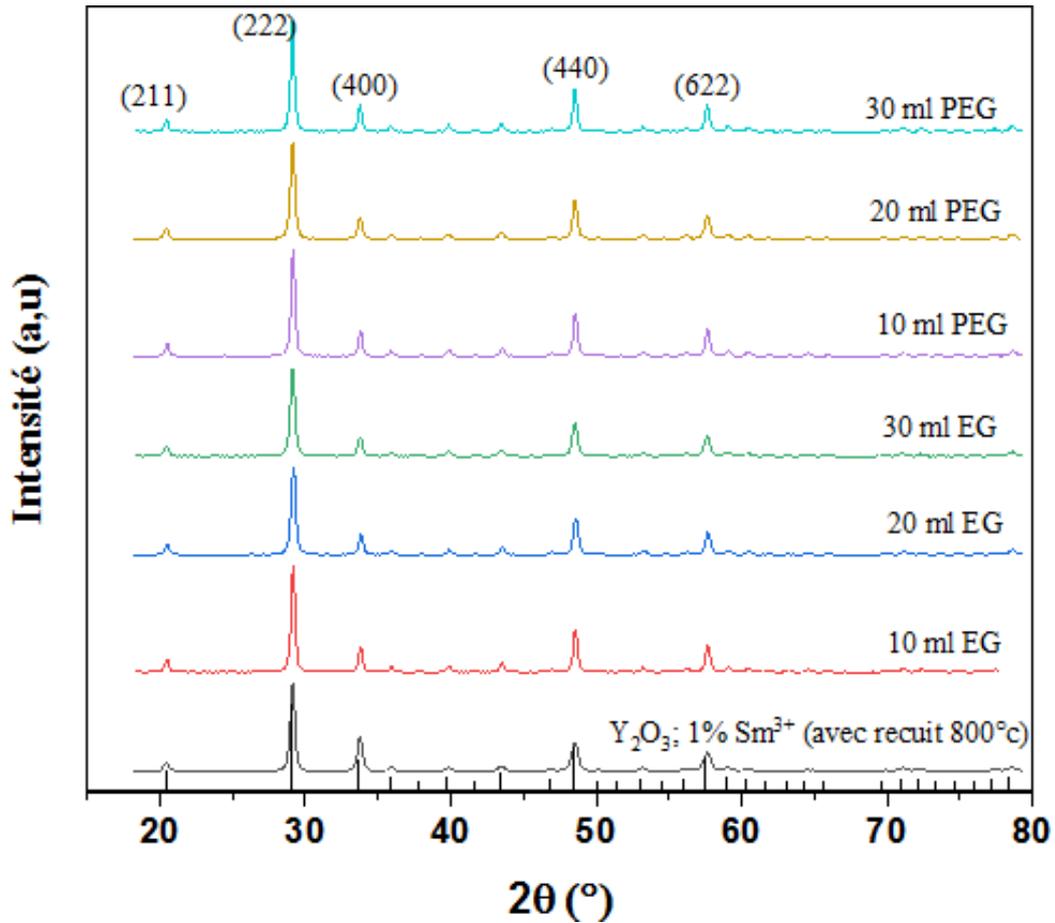
### III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre étude portant sur l'élaboration et la caractérisation des poudres luminophores d' $Y_2O_3 : Sm^{3+}$  élaborées à l'aide d'un protocole expérimental basé sur le procédé sol-gel. Dans ce travail nous avons étudié l'effet des agents chélateurs tels que l'éthylène glycol (EG) et polyéthylène glycol (PEG) sur les propriétés structurales et optiques de la matrice  $Y_2O_3$  dopée aux ions de Samarium trivalent à savoir : l'évolution structurale des cristallites en fonction de volume des agents chélateurs dans les matrices, l'étude vibrationnel par FTIR afin de dévoiler la présence des différents espèces chimiques. Les propriétés de photoluminescence de ces poudres ont été étudiées en enregistrant leurs spectres d'excitation et d'émission sous excitation UV.

### III.2. Propretés structurales des poudres à différentes volumes des agents Organiques

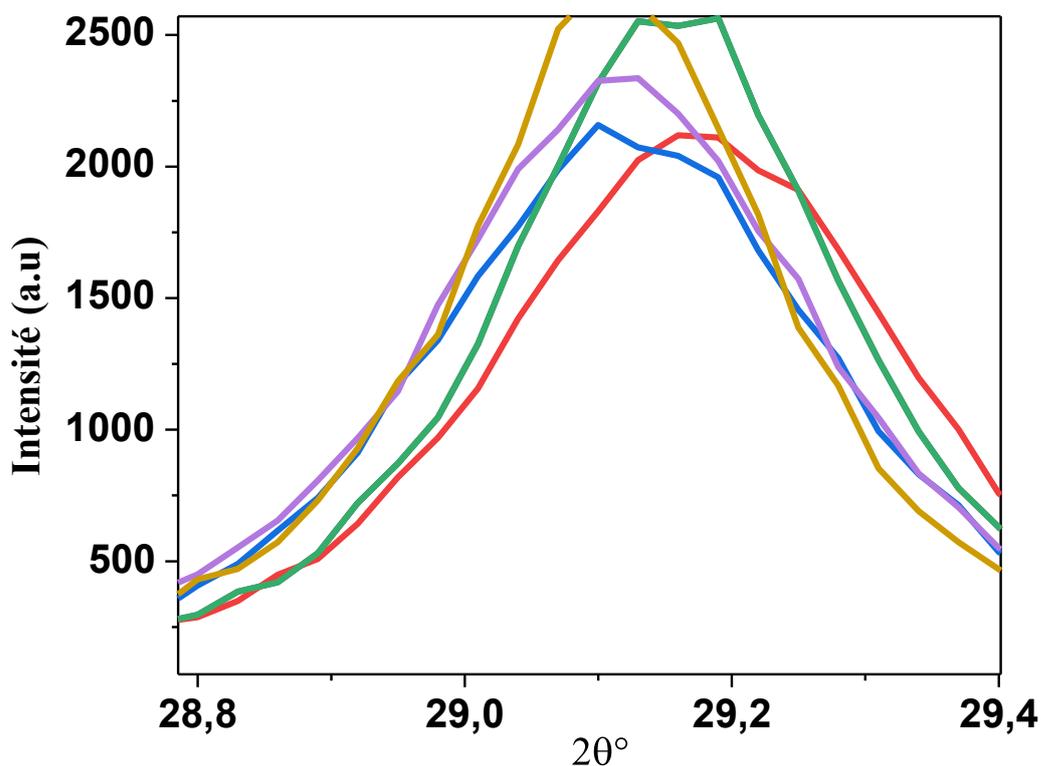
#### III.2.1. Etude structurale par diffractions des rayons X

Cette analyse permet de mettre en évidence la cristallinité de nos matériaux. La figure III.1.a présente les spectres de diffraction des rayons X (XRD) des poudres  $Y_2O_3 : Sm^{3+}$  obtenues par le procédé sol gel à différents volumes d'EG et PEG après une calcination du xérogel à  $800^\circ C$  pendant 5 heures .La première information importante à la lecture de ce spectre est le fait qu'une seule phase est présente. La symétrie du système est cubique appartenant au groupe d'espace  $Ia_3$ . Les raies présentes sur le spectre correspondent aux raies (211), (222), (400), (440) et (622). Ces résultats correspondent à ceux proposés par Ferreira et al (COD n°1513300) [1]. Le pic positionné à  $2\theta=29^\circ$  est le pic le plus intense qui correspond à la diffraction par les plans (222) [2, 3].



**Figure III.1.a.** Diffractogrammes x de la poudre  $Y_2O_3$  dopée 1 %  $Sm^{3+}$  à différents volumes d'EG et de PEG calcinée à  $800^\circ C$  pendant 5h.

D'une part, tous les pics de diffractions deviennent intenses à  $800^\circ C$ , ce qui indique une meilleure cristallinité. Les positions des pics XRD des nano-poudres  $Y_2O_3 : Sm^{3+}$  (1%. at) sont légèrement décalés vers des angles de Bragg inférieurs comme le montre la Fig.III.1.b. Cela peut être expliqué par l'effet de l'agent sur l'incorporation des ions dopants dans la matrice  $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ . Le fait que le rayon ionique de  $Sm^{3+}$  ( $0,96 \text{ \AA}$ ) est légèrement supérieur à celui d' $Y^{3+}$  ( $0,90$ ) [4].



**Figure III.1.b.** Pics de diffraction des rayons x correspondent aux plans (222)

L'estimation de la taille moyenne des cristallites et les paramètres cristallographiques en fonctions de volume des agents organiques sont déterminés à partir de la méthode Rietveld à l'aide de logiciel MAUD[5]. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1.** Evolution des paramètres structuraux en fonction de volume des agents chélateurs (polyéthylène glycol et éthylène glycol).

Poudre	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sm <sup>3+</sup> (sans agent)	EG (10 ml)	EG (20 ml)	EG (30ml)
D(nm)	35,7 (6)	26,7 (2)	48,1 (3)	31,4(0)
a(A)	10.6097 (8)	10.6106 (6)	10.608 (3)	10.609 (5)
Sig	1.3657415	0.96255	0.9748617	0.9451303
Rwp(%)	17.928019	13.047935	12.587769	12.228405
Rexp(%)	13.126947	13.555592	12.912364	12.938327

Poudre	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sm <sup>3+</sup>	PEG (10ml)	PEG (20ml)	PEG (30ml)
D(nm)	35,7 (6)	38,6 (4)	33, 3 (2)	40,5 (1)
a(A)	10.6097 (8)	10.6065 (4)	10.6063 (4)	10.6058 (4)
Sig	1.3657415	1.1280589	0.94211805	0.9618485
Rwp(%)	17.928019	14.460124	11.810982	12.223392
Rexp(%)	13.126947	12.818589	12.536626	12.70823

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

D'après le tableau, nous constatons que la plus grande taille moyenne des cristallites est de l'ordre 38,6 et 48,1nm sont observée pour les échantillons préparées avec une quantité de 10ml 30ml PEG et 20 ml EG (voir le tableau. III.1), tandis que celle préparées à 10 ml (EG) et 20 ml (PEG) possèdent une taille de cristallite plus petite. Cela peut s'expliquer par la présence élevée de phénomène de passivation à la surface. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par Chakraborty et al [6].

De plus, les paramètres de maille rapportée dans le tableau III.1 sont plus grands que ceux théoriques donnés dans la fiche (COD n°1513300) [1] pour la matrice Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a=10,604 Å). Cette différence peut être expliquée par le désordre du réseau cristallin causé par le rayon ionique de Sm<sup>3+</sup> sur l'effet de l'agent organique dans la matrice Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La figure III.1. (c.d) présente l'évolution de la granulométrie des cristallites et des paramètres de maille en fonction du volume des agents organiques. Cette évolution indique que l'incorporation des ions de samarium sous l'effet des agents chélateurs est quantitative et conduit à la formation d'une seule phase Y<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>. Les tailles des cristallites sont perturbées par l'effet des agents. La taille maximale est obtenue à partir de solution préparées à 20 ml (EG) et 10 ml ainsi 30 ml (PEG). Chakraborty et al [6] ont observé le même phénomène sur les échantillons de ZnO.

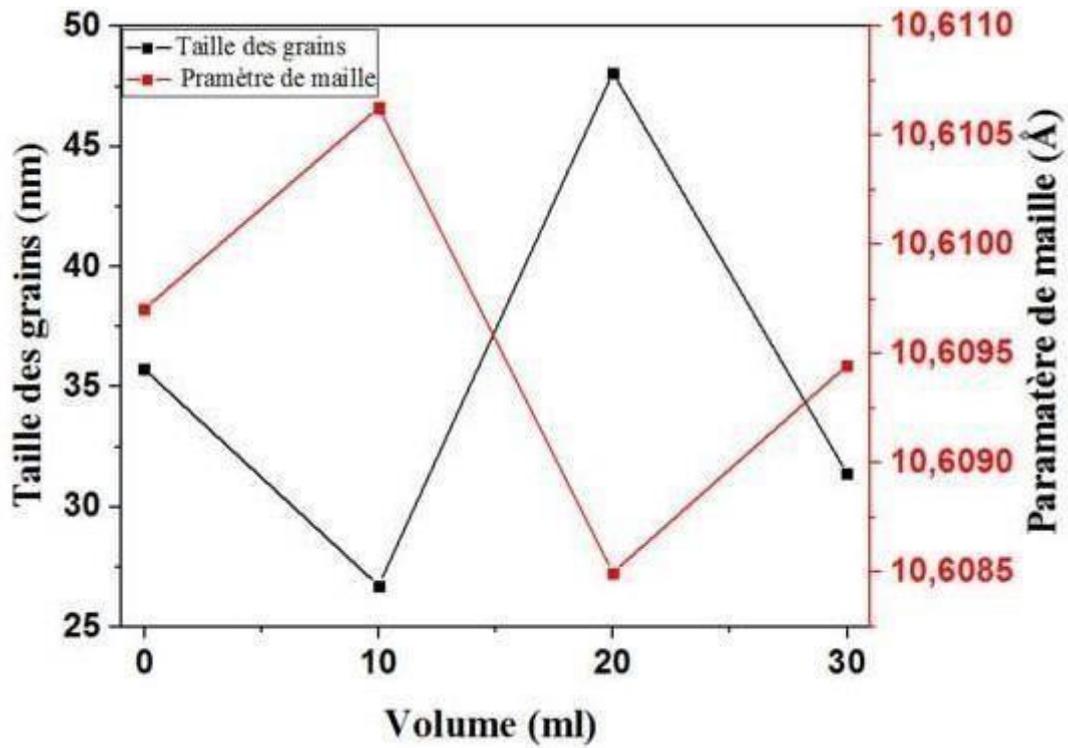


Figure III.1.c. Paramètres de maille et taille des cristallites en fonction de volume d'éthylène glycol.

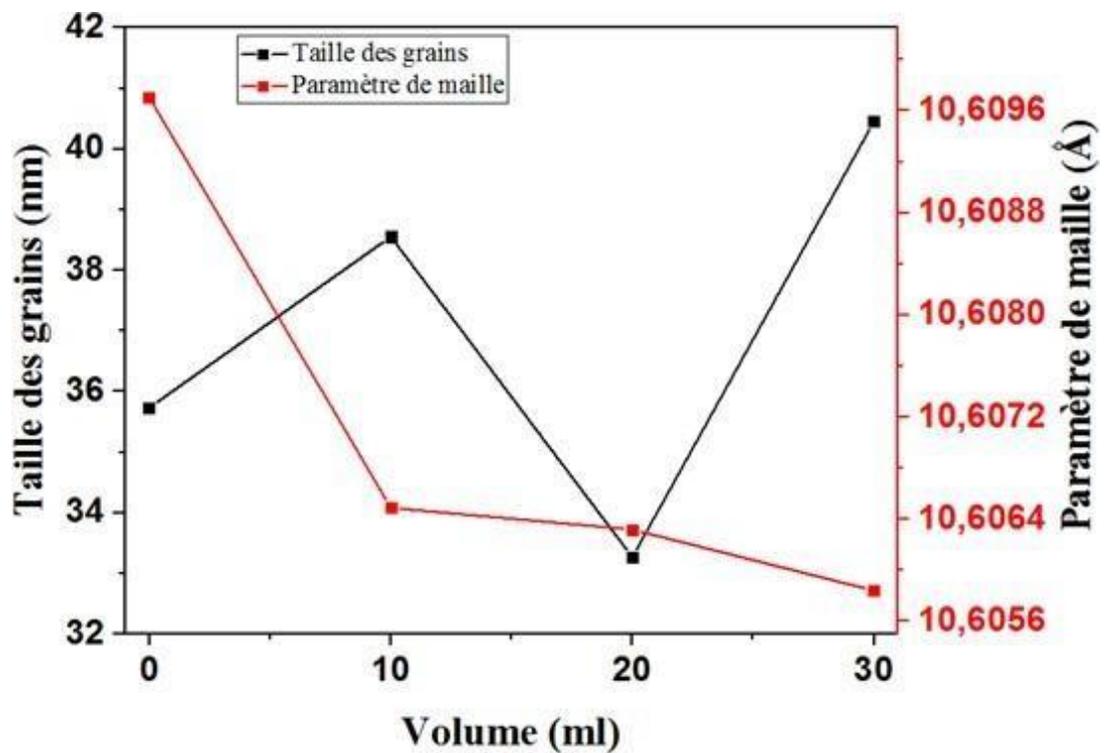


Figure III.1.d. Paramètres de maille et taille des cristallites en fonction de volume de polyéthylène glycol.

### III.2.2. Forme des cristallites en fonction des agents organiques

Les particules de phosphore luminescentes devraient avoir une forme sphérique pour que leur rendement quantique de luminescence soit élevé pour les applications d'affichages [7].

Nous allons exposer dans la figure III.2. (a,b) les images des nano-cristallites des poudres  $Y_2O_3:Sm^{3+}$  (1%. at) préparées par le procédé sol gel avec différents volumes d'EG et PEG obtenus à l'aide du logiciel MAUD. Les figures III.2.(a<sub>1,2,3</sub>,b<sub>1,2,3</sub>) présentent les formes des poudres  $Y_2O_3:Sm^{3+}$  à différentes quantités de l'éthylène glycol et polyéthylène glycol calciné à 800°C pendant 5 heures. On observe clairement dans ces images que la forme des cristallites est parfaitement sphérique pour les poudres préparées à 10ml et 20ml d'éthylène glycol et 10 ml de polyéthylène glycol, tandis que les autres poudres présentent une forme distordue.

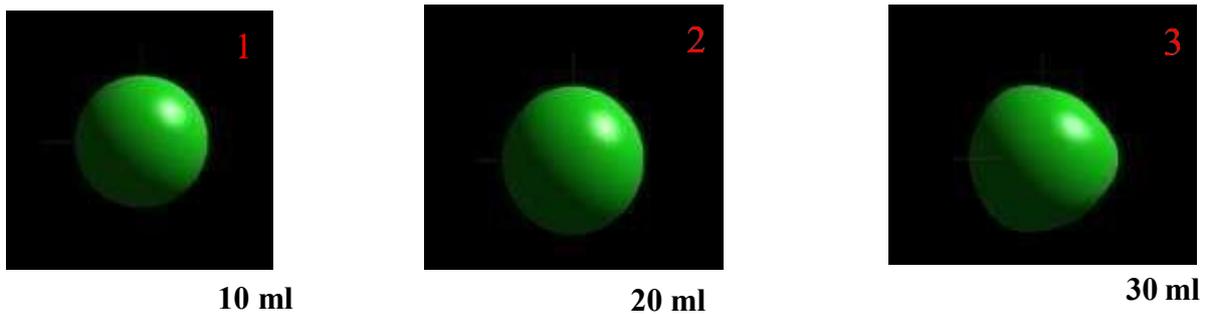


Figure III.2.a (1, 2, 3) Forme de cristallites des échantillons préparées par éthylène glycol obtenue par logiciel MAUD

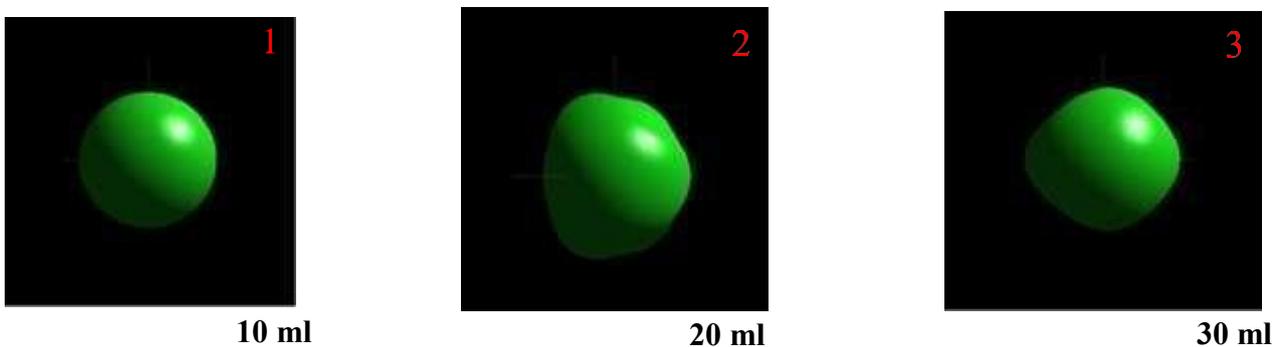


Figure III.2.b (1, 2, 3) Forme de cristallites des échantillons préparées par poly éthylène glycol obtenue par logiciel MAUD

### III.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

#### III.3.1. Poudre non calcinée (xérogel)

Dans un premier temps, l'analyse FTIR a été effectuée sur un xérogel (gel sec) non calciné, le résultat est présenté sur la figure III.3 (a,b,c). Sur le spectre correspondant au xérogel, nous observons les bandes caractéristiques des résidus organiques qui peuvent être divisées en trois régions pour les échantillons préparés par PEG et quatre régions pour les échantillons préparés par EG et sans agent.

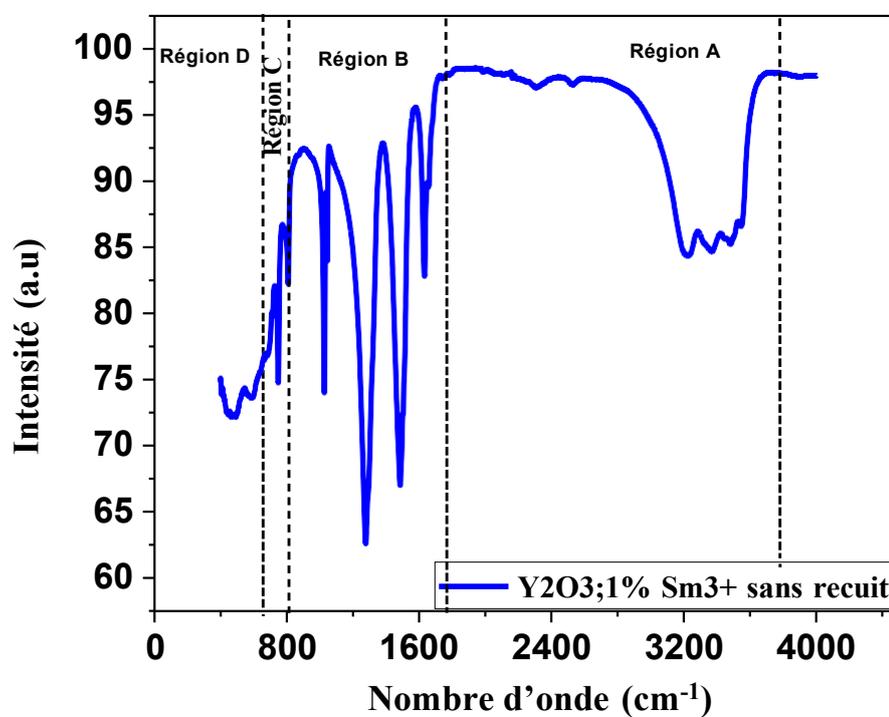


Figure III.3.a. Spectre FTIR des xérogels  $Y_2O_3 :Sm^{3+}$  préparé sans agent complexant

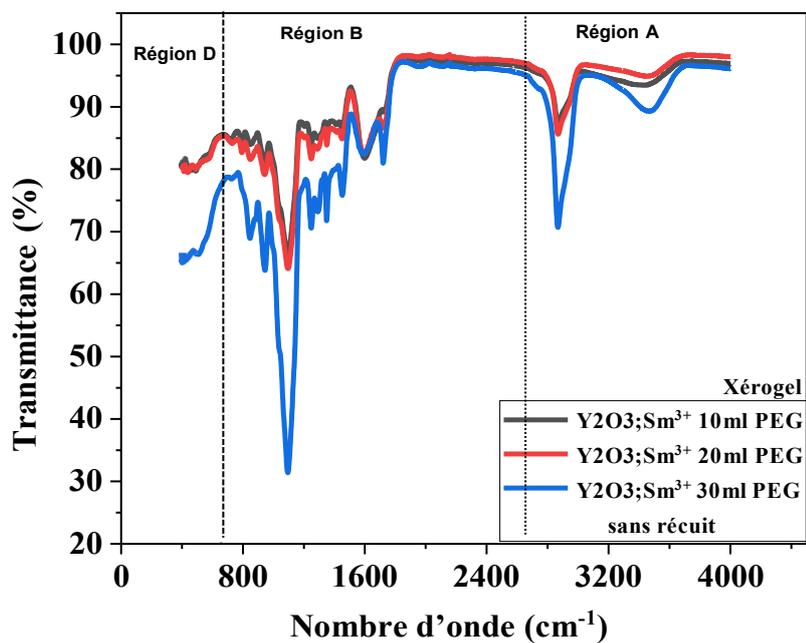


Figure III.3.b. Spectre FTIR des xérogels  $Y_2O_3 :Sm^{3+}$  préparés par polyéthylène glycol

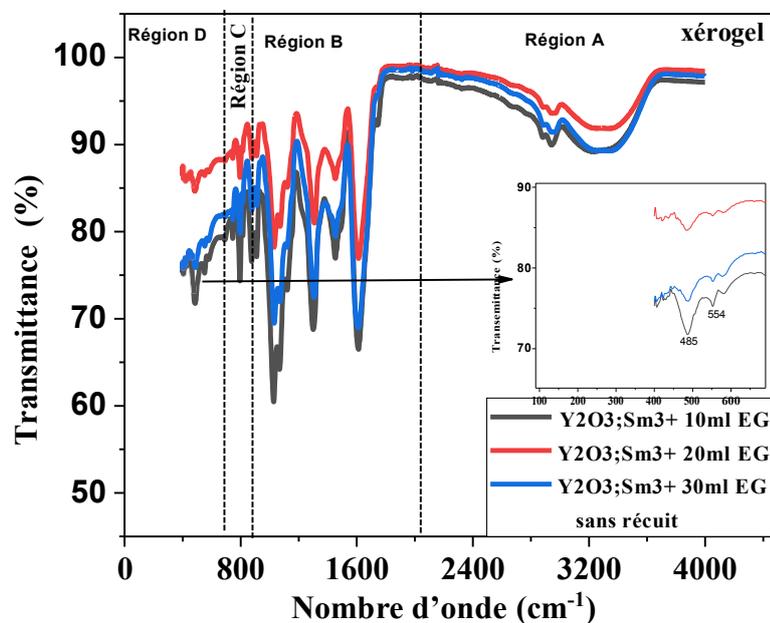


Figure III.3.c. Spectre FTIR des xérogels  $Y_2O_3 :Sm^{3+}$  préparés par éthylène glycol.

✓ **Echantillons préparés sans agent organique :**

Région A : au-dessous  $2000\text{cm}^{-1}$ , nous avons observé uniquement les bandes proche de  $3000\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de valence et de déformation de la liaison O-H [8-10].

Région B : Les autours de  $800\text{cm}^{-1}$  et  $200\text{cm}^{-1}$  ont été attribuées à des espèces carbonate (C-O) Formées par la coordination des molécules  $\text{CO}_2$  probablement née lors du procédé d'élaboration [11, 12].

Les bandes caractéristiques de l'oxyde d'yttrium Y-O sont assez bien définies sur les spectres situés autour de  $469$  et  $525\text{cm}^{-1}$  avant le recuit. Ce matériau présent deux bandes qui se situent autour de  $557$  et  $457$  et qui sont également observées par C.A.Koadria [12] et Y.Replin [13]. Ces bandes sont en bon accord avec le spectre de l'oxyde d'yttrium préparé par Pechini et Combustion [12, 13]. Ces bandes ne sont pas clairement identifiées dans la littérature. Cependant, on peut supposer qu'elles sont associées aux vibrations de valence du groupe Y-O [12, 13].

✓ **Echantillons préparés par EG et PEG :**

Les bandes caractéristiques aux composés organiques et aux vibrations des liaisons M-O observées dans les spectres FTIR pour les poudres préparés avec l'agent EG et PTG sont très similaires à celles déjà observées dans les poudres préparées sans agent. La seule différence qu'on a remarqué dans ce spectre est la présence d'une bande située autour de  $795$  et  $752\text{cm}^{-1}$  [14] qui est attribuée à la bande O-H. Cette bande n'est pas observée dans les poudres préparées par PEG.

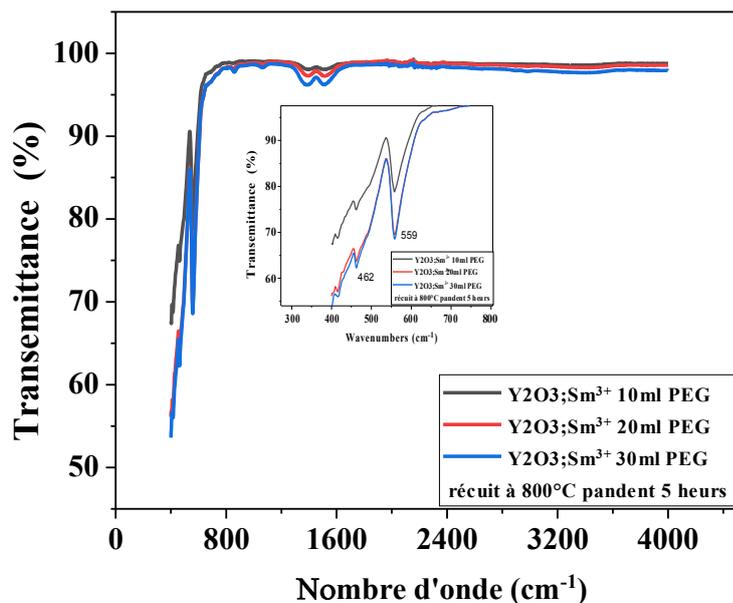
### III.3.2. Spectres Infrarouge après calcination à $800^\circ\text{C}$

Les spectres infrarouges enregistrés pour les échantillons du  $\text{Y}_2\text{O}_3 : 1\% \text{Sm}^{3+}$  préparées à différents volumes d'agent complexant après un traitement thermique à  $800^\circ\text{C}$  pendant 5 heures sont illustrées sur la figure III.4 (a,b) .

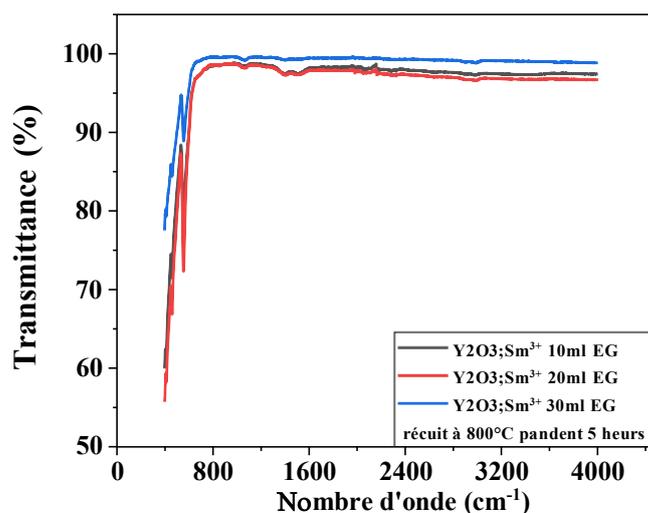
Toutes les intensités des bandes relatives aux résidus organiques en présences des agents complexant disparaissant complètement lors d'un traitement thermique à  $800^\circ\text{C}$ . Toutefois, on remarque des bandes qui sont très faible à celles obtenues précédemment et qui sont attribuées aux liaisons C-O et OH ce qui s'expliquerait uniquement par la présence de groupements carbonates piégés au sein de la matrice  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$ .

D'autre part, les bandes caractéristiques aux liaisons Y-O augmente avec la température, ce qui et s'explique par l'amélioration de la cristallinité des poudres. Ces résultats sont en accord avec l'analyse DRX présentés aux paragraphes précédents.

Le tableau III.2 présente ci-dessous les attributions des bandes caractéristiques de la matrice  $Y_2O_3 :Sm^{3+}$  en présence des agents complexant.



**Figure III.4.a.** Spectre FTIR des poudres  $Y_2O_3 :Sm^{3+}$  préparées par Polyéthylène glycol calciné à 800°C pendant 5 heures



**Figure III.4.b.** Spectre FTIR des poudres  $Y_2O_3 :Sm^{3+}$  préparées par éthylène glycol calciné à 800°C pendant 5heurs

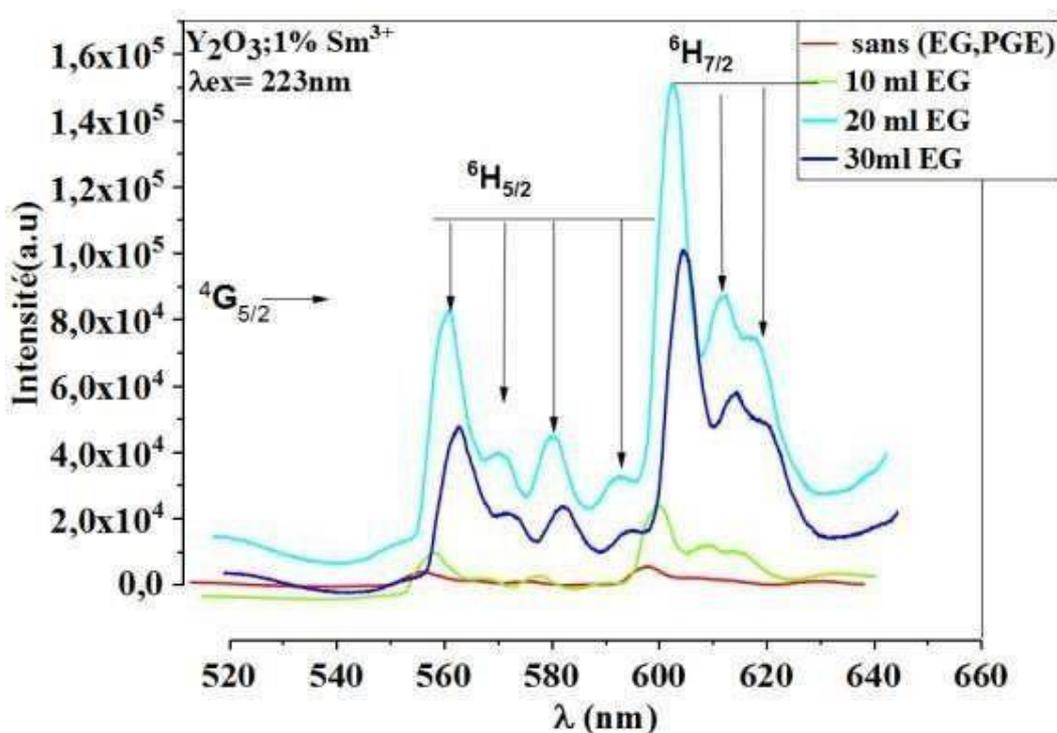
**Tableau III.2.** Intensités des bandes relatives des résidus organiques sur les spectres infrarouge des poudres d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 1% Sm<sup>3+</sup>

Bandes observée dans nos échantillons Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Sm <sup>3+</sup> ( 1%.at)							
Agent chélateur	Littérateur	Attribution	Intensité	Position	Position	Référence de comparaison	
Sans agents chélateur	Avant recuit	Y-O	Très faible	485-560	462 554 562	[8-12, 14-16]	
		C-O	Très faible	1486	1385and 1518		
		O-H	Très faible	1636	1650		
		O-H	Moyen	3218- 3523	3000-3600 2700-3800		
		O-H	Très faible	756	750-770		
	Après recuit	Y-O	Très faible	557	572 562		
		C-O	Très faible	1508 1388	1385 1518		
	Avec agent chélateur	Avant recuit	Y-O	Très faible	557		572 562
			O-H	Très faible	756		750-770
			C-O	Très faible	1451		1385 and 1518
O-H			Très faible	1614	1650		
O-H			Moyen	3176-	3000-3600		

				3381	2700-3800	
Après recuit	Y-O	Très faible	557	572	562	
	C-O	Très faible	1395	1385 and 1508	1518	

#### III.4. Etude de photoluminescence des nano-poudre d' $Y_2O_3$ dopées aux ions $Sm^{3+}$ en fonction des agents complexant

La synthèse de la matrice d'oxyde d'yttrium dopée par des ions des terres rares tel que samarium sous forme de poudre permettra d'étudier le comportement des ions de samarium sous l'effet des agents chélateur sur les propriétés de la photoluminescence. L'étude de ces poudres consiste en l'enregistrement des spectres d'excitation et d'émission mesurés à différents volumes d'agents complexant. La figure III.5 (a,b,c) présente les spectres de photoluminescence des nano poudres  $Y_2O_3: Sm^{3+}$  (1%. at) après une calcination à 800 °C pendant 5h en fonction du volume d'éthylèneglycol et de polyéthylène glycol sous l'excitation à 223 nm enregistrés dans la gamme 500 nm -650 nm.



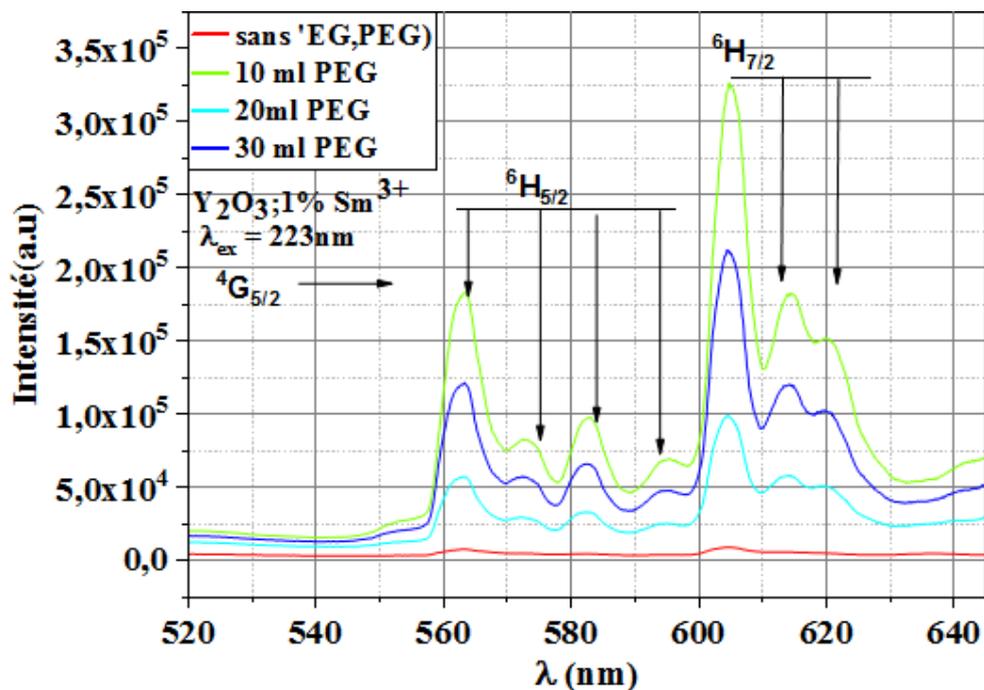


Figure III 5.b. Spectres d'émission ( $\lambda_{ex}=223\text{nm}$ ) des poudres  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ; 1% $\text{Sm}^{3+}$  avec différentes quantités de volume de polyéthylène glycol calcinées à  $800^\circ\text{C}$

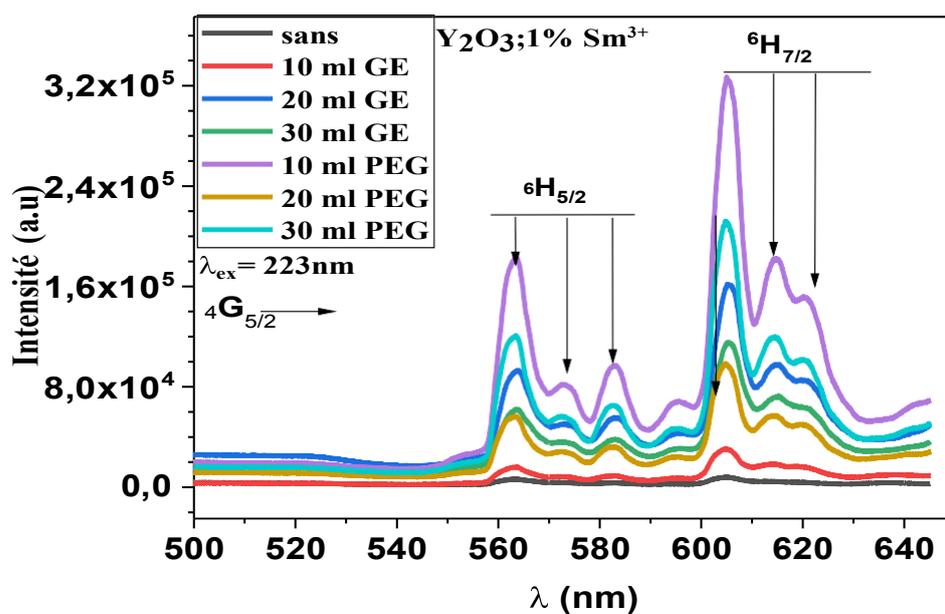
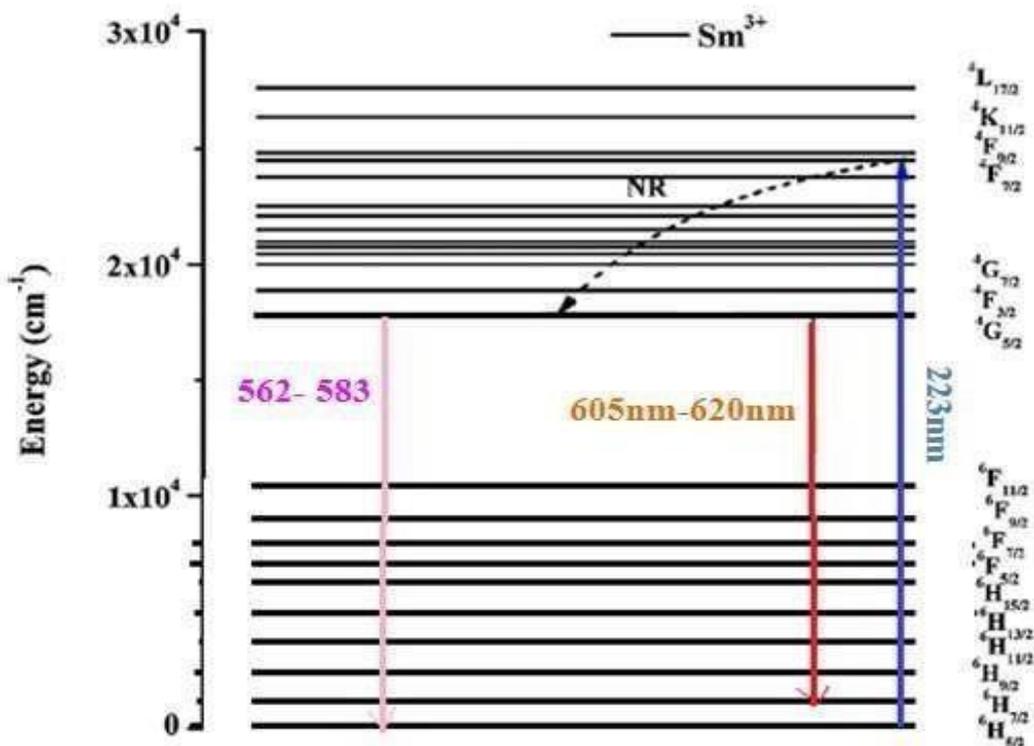


Figure III 5.c. Spectres d'émission ( $\lambda_{ex}=223\text{nm}$ ) des poudres  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ; 1% $\text{Sm}^{3+}$  préparées avec différentes quantités de volumes d'éthylène et de polyéthylène glycol calcinées  $800^\circ\text{C}$ .

Toutes les bandes observées dans ces spectres sont typiquement des émissions de l'ion de Samarium correspondant aux transitions intra-configurations  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_j$  ( $j=5/2, 7/2$ ) centré à 562, 572, 583, 605, 614, 620 nm [12, 17-21]. Le pic le plus intense est situé à 605 nm. C'est ce pic qui confère aux matériaux une luminescence orange caractéristique de la transition dipolaire électrique forcée ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ ) hypersensible du site C<sub>2</sub> [22]. Tandis que la transition magnétique correspondent aux transition  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$  de l'ion  $Sm^{3+}$  en symétrie S<sub>6</sub>. Pour mieux comprendre le processus d'excitation et d'émission impliqués dans ces poudres, les transitions de l'ion  $Sm^{3+}$  sont schématisées sur le diagramme suivant (voire la fig.III.5d)



**Figure III 5.d.** Schéma explicatif des différentes transitions de photoluminescence observées.

L'influence des agents complexant sur les intensités de luminescence de nos échantillons est présentée sur la figure III.6.a Ci-dessous en utilisant le calcul des aires (par intégration), on constate que les échantillons préparés avec une quantité 20 ml (EG) donnent une très forte intensité d'intégration par rapport aux autres poudres. Cela peut être expliqué par la taille qui est plus grande que celle obtenu par le polyéthylène glycol a 10 ml. De plus, il est bien connu que lorsque la taille des cristallites est réduite le rapport surface/volume augmente, dans ce cas les défauts structuraux seront en surface ce qui affecte les propriétés de

photoluminescence du matériau. Tandis que lorsqu'on utilise la comparaison avec des intensités relative, on remarque que l'échantillon préparé avec 20 ml EG émette un faible Intensité comparant à celle obtenue par 10 ml EG (voir la fig.6.b). Cela peut être expliqué par les changements de l'environnement de l'ion de samarium dans la matrice  $Y_2O_3$  sous l'effet des agents organiques.

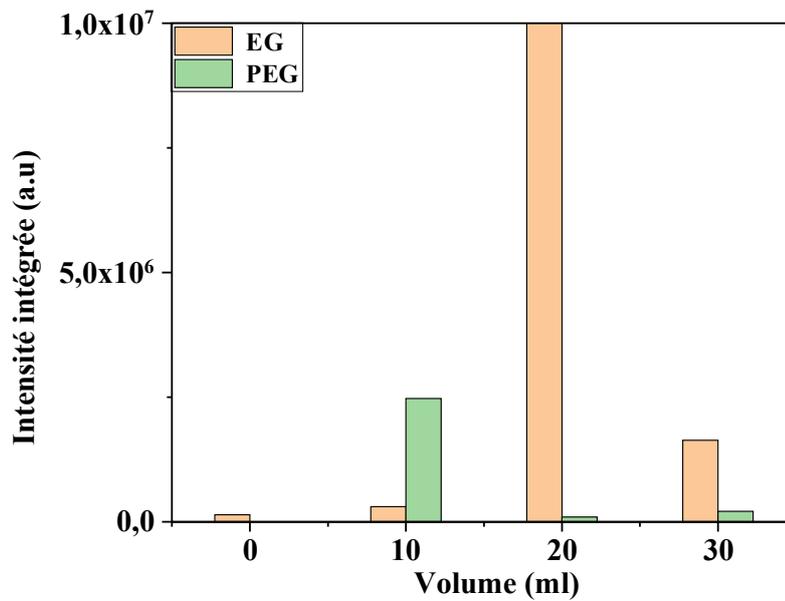


Figure III.6.a. L'intensité intégrée en fonction de volume des agents complexant EG et PEG

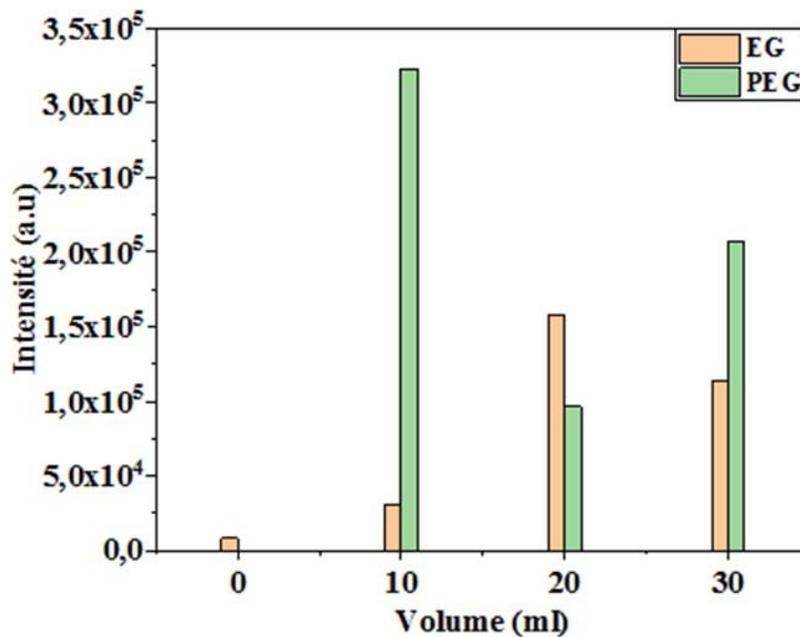


Figure III.6.b. Variation de l'intensité relative en fonction de volume des agents Complexant EG et PEG

### III.5. Analyse de la bande de transfert de charge en fonction des agents complexant

Les spectres d'excitation ont également été mesurés pour étudier les propriétés optiques des poudres  $Y_2O_3 : Sm^{3+}$  comme le montre la figure III.7.a.

Les spectres d'excitation de nos échantillons ont été enregistrés à des températures ambiantes avec une longueur d'onde d'émission  $\lambda_{em}=600nm$ . Deux bandes d'absorption ont été observées et situées dans différentes régions. La première bande large et forte située dans la région UV (200- 250nm) est attribuée à la bande de transfert de charge  $O^{2-} \rightarrow Sm^{3+}$  (CTB) qui correspond aux transitions électroniques de l'orbitale 2p de l'ion  $O^{2-}$  (la bande valence) vers les électrons du niveau orbitale 4f de l'ion  $Sm^{3+}$ . La deuxième bande contient plusieurs pics d'excitation centrés sur 347, 377, 407.422, 443, 454.462.477 et 491 nm (Fig.7.a) et sont attribuées aux transitions f- f du multiplet  ${}^6H_{7/2}$  de l'état fondamental vers les états excités  ${}^4H_{7/2}, {}^4K_{11/2}, {}^4F_{7/2}, ({}^6P, {}^4P)_{5/2}, {}^4G_{9/2}, {}^4I_{13/2}, {}^4I_{9/2}, {}^4G_{7/2}$ . Tous ces pics sont observés par d'autres auteurs [17, 23, 24]. D'autre part, on observe sur figure 5.b. (1,2) un décalage de la bande de transfert de charge vers les régions des courtes longueurs d'onde (décalage vers le rouge), ce qui signifie un changement de la distance Sm-O.

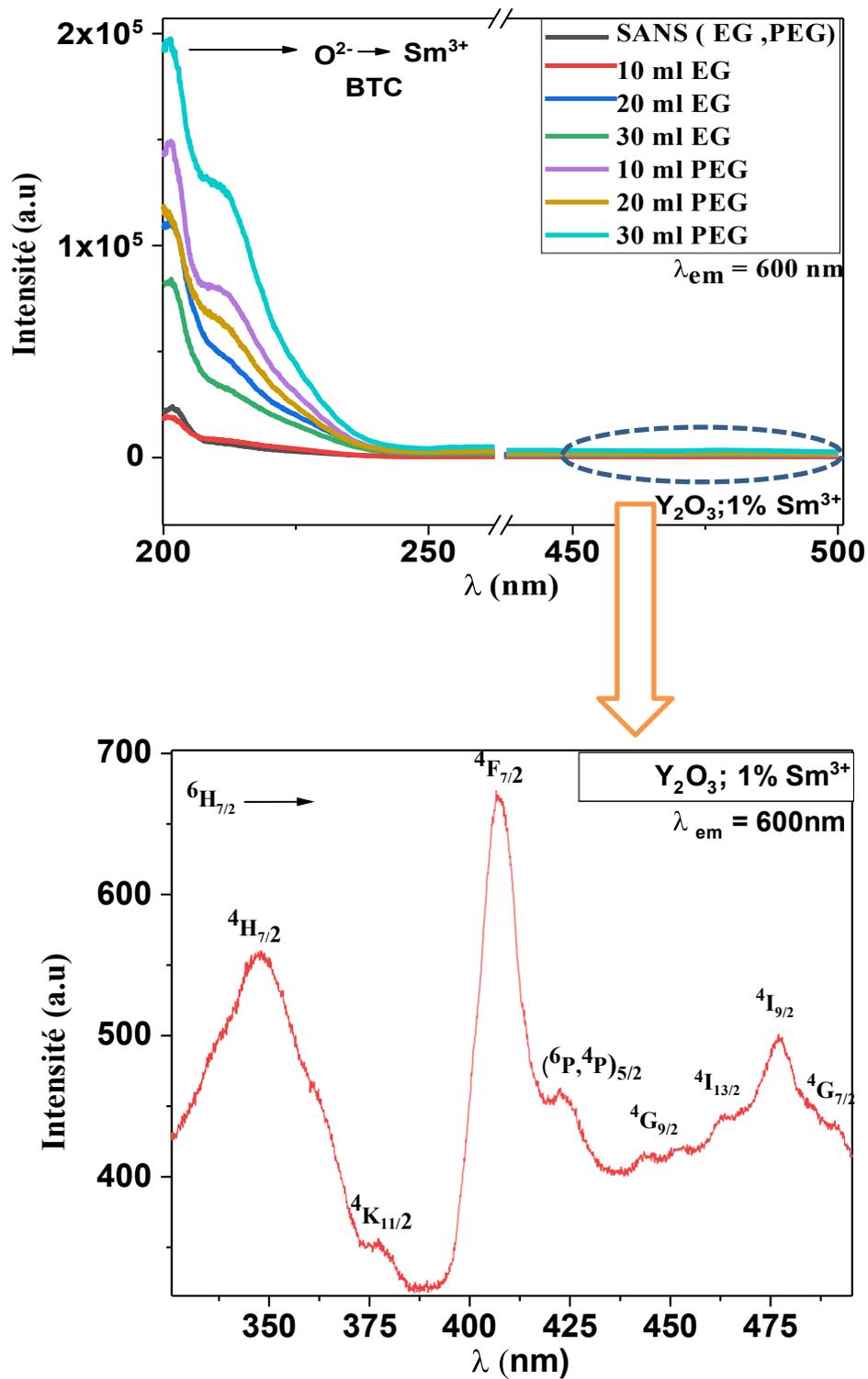
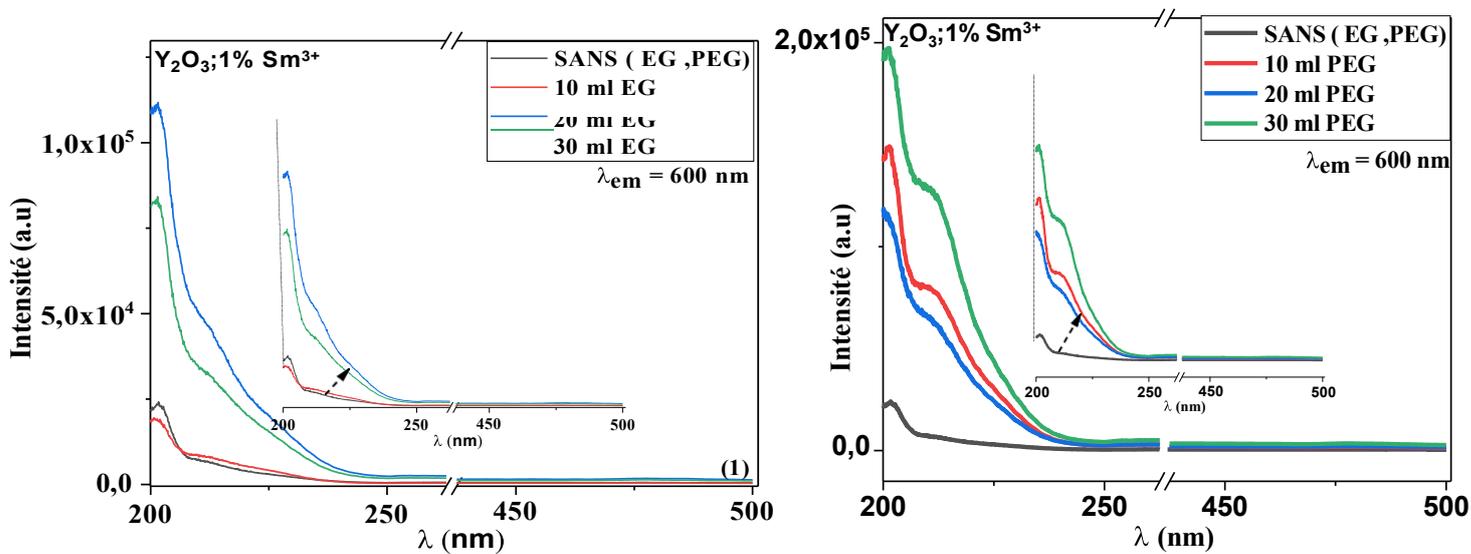


Figure III 7.a. Spectres d'émission des poudres  $Y_2O_3 : Sm^{3+}$  (1%. at) préparées avec différentes volumes d'éthylène et de polyéthylène glycol calcinées  $800^\circ C$ .



**Figure III 7.b.** Shift des spectres d'émission des poudres  $Y_2O_3 : Sm^{3+}$  (1%. at) préparées avec différents volumes d'éthylène et de polyéthylène glycol calcinées  $800^\circ C$ .

*Références bibliographiques*

- [1] Ferreira, F.F., et al., X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> double perovskite. 2006. **13**(1): p. 46-53.
- [2] Castro, Y., et al., Preparation, structural and optical characterization of rare earth doped mesoporous Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by EISA method. 2007. **103**(1-3): p. 273-279.
- [3] Zhu, Q., et al., Morphology-dependent crystallization and luminescence behavior of (Y, Eu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> red phosphors. 2009. **57**(20): p. 5975-5985.
- [4] Shi, Z., et al., Samarium and yttrium codoped BaCeO<sub>3</sub> proton conductor with improved sinterability and higher electrical conductivity. 2014. **6**(7): p. 5175-5182.
- [5] Lutterotti, L. and M.J.I.C.N. Bortolotti, Object oriented programming and fast computation techniques in Maud, a program for powder diffraction analysis written in java. 2003. **1**: p. 43-50.
- [6] Chakraborty, S. and P.J.O.C. Kumbhakar, Effect of polyethylene glycol on the particlesize and photoluminescence emissions characteristics of chemically synthesized ZnO nanoparticles. 2014. **318**: p. 61-66.
- [7] Devaraju, M., S. Yin, and T.J.J.o.c.g. Sato, Solvothermal synthesis, controlled morphology and optical properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanocrystals. 2009. **311**(3): p. 580- 584.
- [8] Zych, E., et al., Size effects in the low temperature spectroscopy of Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders. 2008. **31**(2): p. 241-246.
- [9] Guo, H., et al., Structure and optical properties of rare earth doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waveguide films derived by sol-gel process. 2004. **458**(1-2): p. 274-280.
- [10] Yan, T., et al., Reflux synthesis, formation mechanism, and photoluminescence performance of monodisperse Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanospheres. 2009. **117**(1): p. 234-243.
- [11] Davolos, M.R., et al., Solvothermal method to obtain europium-doped yttrium oxide. 2003. **171**(1-2): p. 268-272.
- [12] Kodaira, C., et al., Optical investigation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Sm<sup>3+</sup> nanophosphor prepared by combustion and Pechini methods. 2007. **127**(2): p. 616-622.
- [13] Repelin, Y., et al., Vibrational spectroscopy of the C-form of yttrium sesquioxide. 1995. **118**(1): p. 163-169.

- [14] Xu, Z., et al., Facile Synthesis and Luminescence Properties of  $Y_2O_3: Ln^{3+}$  ( $Ln^{3+}=Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}/Er^{3+}, Yb^{3+}/Tm^{3+}, Yb^{3+}/Ho^{3+}$ ) Microspheres. 2014. **14**(8): p. 5781-5789.
- [15] Hassanzadeh-Tabrizi, S., et al., Synthesis of an alumina–YAG nanopowder via sol–gel method. 2008. **456**(1-2): p. 282-285.
- [16] Boyer, D., G. Bertrand-Chadeyron, and R.J.O.M. Mahiou, Structural and optical characterizations of YAG:  $Eu^{3+}$  elaborated by the sol–gel process. 2004. **26**(2): p. 101-105.
- [17] Yadav, R., S.J.O. Rai, and L. Technology, Effect of annealing and excitation wavelength on the downconversion photoluminescence of  $Sm^{3+}$  doped  $Y_2O_3$  nano-crystalline phosphor. 2019. **111**: p. 169-175.
- [18] Martel, J., et al., Crystal-field study of  $Sm^{3+}$  ions in  $Sm_2O_3$ ,  $Sm^{3+}: Gd_2O_3$  and  $Sm^{3+}: Y_2O_3$ . 2000. **61**(9): p. 1455-1463.
- [19] Vetrone, F., et al., A spectroscopic investigation of trivalent lanthanide doped  $Y_2O_3$  nanocrystals. 2003. **15**(1): p. 75.
- [20] Verma, T. and S.J.J.o.M.S.M.i.E. Agrawal, Photoluminescence characteristics of  $Sm^{3+}$  and  $Eu^{3+}$  doped yttrium oxide phosphors. 2018. **29**(15): p. 13397-13406.
- [21] Čulubrk, S., et al., Annealing and doping concentration effects on  $Y_2O_3: Sm^{3+}$  nanopowder obtained by self-propagation room temperature reaction. 2013. **45**(3): p. 323-329.
- [22] Yu, R., et al., Photoluminescence characteristics of  $Sm^{3+}$  doped  $Ba_3La(PO_4)_3$  as new orange-red emitting phosphors. 2014. **145**: p. 717-722.
- [23] Venkatachalaiah, K., et al. Ultrasound assisted sonochemical synthesis of samarium doped  $Y_2O_3$  nanostructures for display applications. in AIP Conference Proceedings. 2018. AIP Publishing LLC.
- [24] Yadav, R., et al., Role of  $Li^+$  on white light emission from  $Sm^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  co-doped  $Y_2O_3$  nano-phosphor. 2016. **3**(3): p. 036201.

## Conclusion

Ce travail de mémoire a permis de s'intéresser de façon plus approfondie sur les effets des agents organiques tel que : éthylène glycol et polyéthylène glycol sur les propriétés structurales et optiques des nano-poudres  $Y_2O_3$  dopé par des ions de samarium trivalent synthétisé par la voie sol gel. Le paramètre fondamental que nous contrôlons pour optimiser les propriétés des nanomatériaux c'est la quantité des volumes des agents complexant (PEG et EG) sur le comportement structural (phase formé, taille des cristallites, paramètre de maille,...) et optique (émissions sous excitation UV, décalage de la bande de transfert vers les courtes longueurs d'onde,...) de ces poudres luminophores.

Les matrices étudiées au cours de ce travail de mémoire ont été principalement élaborées par un protocole de synthèse basé sur le procédé sol-gel. Ce dernier a permis la préparation avec succès des poudres luminophores  $Y_2O_3 :Sm^{3+}$  sous l'effet des agents organiques. Les caractéristiques structurales de ces poudres luminophores ont été étudiées en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (FTIR). Ainsi, la spectroscopie de luminescence stationnaire a été employée pour étudier les propriétés optiques de ces poudres luminophores. L'analyse par DRX de la matrice  $Y_2O_3$  dopées en ions  $Sm^{3+}$  à différentes volumes des agents chélateurs après un traitement thermique à  $800^\circ C$  montre que tous les poudres  $Y_2O_3 :Sm^{3+}$  se cristallisent dans la structure cubique pure de groupe d'espace  $Ia_3$  et aucune phase intermédiaire (ou parasite) n'a été détectée. L'orientation préférentielle est suivant le plan (222). Les positions des pics XRD des nano-poudres  $Y_2O_3 :Sm^{3+}$  (1% at) sont légèrement décalés vers des angles de Bragg inférieurs sous l'effet des agents organiques. Les différences de paramètres de maille ont été expliquées par les effets des agents organiques sur l'incorporation des ions dopants dans la matrice  $Y_2O_3 :Sm^{3+}$ . Cette analyse nous a permis aussi de noter que les tailles moyennes des cristallites sous l'effet des agents lors de l'incorporation de l'ion de samarium est de l'ordre 38,6 et 48,1 nm pour les échantillons préparés avec 10 ml, 30 ml PEG et 20 ml EG. Les formes des poudres  $Y_2O_3 :Sm^{3+}$  obtenus par logiciel MAUD présentent des formes parfaitement sphériques pour les échantillons préparés à 10 ml et 20 ml d'éthylène glycol et 10 ml de polyéthylène glycol. L'analyse par infrarouge montre l'élimination des résidus organiques lors d'un traitement thermique à  $800^\circ C$ , tous les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons Y-O au sein de la matrice  $Y_2O_3$  apparaissent sous l'effet des agents chélateurs et augmentent avec la température, ce qui est en accord avec l'étude de la diffraction de rayons X.

Une attention particulière a été accordée aux propriétés de luminescence du luminophore  $\text{Y}_2\text{O}_3; \text{Sm}^{3+}$ . Toutes les poudres étudiées présentent une large bande d'émission orange dans la gamme 500 nm -650 nm avec une intensité maximale de 530 nm, caractéristique de la transition  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  de l'ion  $\text{Sm}^{3+}$ . De plus, l'échantillon préparé avec une quantité 20 ml (EG) et 10ml PEG présentent une très forte intensité lumineuse.

Les différentes quantités des volumes des agents chélateurs accompagnée par un décalage de la bande de transfert de charge vers les régions des courtes longueurs d'onde (décalage vers le rouge).

## **Perspectives**

Les résultats acquis dans ce travail soulignent la nécessité de rechercher les conditions les plus optimales pour augmenter le rendement quantique de la luminescence, parmi ces conditions :

- Effets de la concentration des ions de samarium dans la matrice  $\text{Y}_2\text{O}_3$
- Effets de PH
- Effets de la température
- Il serait intéressant de poursuivre les études en réalisant le Co-dopage avec deux ou voire trois types d'ions de terres rares.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons élaboré et caractérisé des nano-poudres d'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$  dopés aux ions du samarium  $Sm^{3+}$  avec différents volumes des agents organiques (EG, PEG) synthétisées par la méthode sol-gel. Ces nano-poudres ont été caractérisées par différentes techniques : diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge (FTIR), la photoluminescence (PL). L'influence des agents organiques sur la microstructure et la photoluminescence a été étudiée et discutée.

L'analyse par DRX indique que tous les nano-poudres se cristallisent dans la structure cubique pure. Elle montre aussi, un décalage des pics et une différence des paramètres de mailles dues aux effets des agents organiques.

L'analyse par FTIR montre l'élimination des résidus organique lors de traitement thermique.

La photoluminescence des nano-poudres d' $Y_2O_3$  dopées aux ions de  $Sm^{3+}$  montre l'apparition d'une large bande d'émission orange, dans la gamme 500 nm – 650 nm caractéristique de la transition  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  de  $Sm^{3+}$ .

**Mots clés :  $Y_2O_3$ ,  $Sm^{3+}$ , agent organique, sol-gel, photoluminescence.**

## Abstract

In this work, we developed and characterized yttrium oxide  $Y_2O_3$  nano-powders doped with samarium  $Sm^{3+}$  ions with different volumes of organic agents (EG, PEG) synthesized by the sol-gel method. These nano-powders have been characterized by different techniques:

X-ray diffraction (XRD), Infrared (FTIR), Photoluminescence (PL). The influence of organic agents on microstructure and photoluminescence has been studied and discussed.

XRD analysis indicates that all nano-powders crystallize in the pure cubic structure. It also shows a shift in the peaks and a difference in the mesh Parameters due to the effects of organic agents.

Analysis by FTIR shows the elimination of organic residues during heat treatment.

The photoluminescence of  $Y_2O_3$  nano-powders doped with  $Sm^{3+}$  ions shows the appearance of a wide orange emission band, in the 500 nm – 650 nm range characteristic of the  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  transition of  $Sm^{3+}$ .

**Keywords:  $Y_2O_3$ ,  $Sm^{3+}$ , organic agent, sol-gel, photoluminescence.**