

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA-BEJAIA

Faculté des sciences exactes

Département physique



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Filière : physique

Option : physique des matériaux

Thème

*Synthèse et caractérisation des scintillateurs à base des films
nanocomposites $YPO_4 : Pr^{3+}$ / Polymère*

Présenté par : **Mr ZEBICHA Ahmed**

Mémoire Soutenu le 27/09 /2022 devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Université	
Mr SOUICI Abdelhafid	Professeur	Univ.de Bejaïa	Président
Mr LAMIRI Lyes	MCB	Univ.de Bejaïa	Examineur
Mr KAHOUADJI Badis	MCA	Univ.de Bejaïa	Encadreur

Année universitaire : **2021/2022**

Remerciements

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

Vifs remerciements à :

Dr KAHOUADJI badis

Pour son encadrement scientifique et sa disponibilité.

J'exprime toute ma reconnaissance aux membres du jury :

*Monsieur le **professeur SOUICI Abdelhafid***

*Monsieur le **Dr LAMIRI Lyes***

Qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Je tiens à remercier tout le personnel de département de physique qui m'a permis de passer les années de mes études dans un cadre le plus agréable possible.

*Je remercie aussi **Mr MEBARKI lamine** pour son soutien moral et scientifique.*

Table des matières

Listes des figures

Listes des tableaux

Introduction générale -----	1
Références bibliographiques -----	3

Chapitre 1

Généralités sur les nanomatériaux luminescents

I.1 Introduction -----	4
I.2 Matériaux cristallin -----	4
I.2.1 Définition-----	4
I.2.2 Réseau cristallin-----	4
I.2.3 Grains et joints de grains -----	5
I.3 Nanomatériaux-----	5
I.3.1 Définition-----	5
I.3.2 Différentes familles de nanomatériaux-----	6
I.3.2.1 Les nano-objets-----	6
I.3.2.2 Matériaux nanostructurés-----	7
I.4 Matériaux nanocomposites-----	7
I.4.1 Définition-----	7
I.4.2 Les constituants d'un nanocomposite polymère -----	8
I.4.2.1 La matrice -----	8
I.4.2.2 Le renfort-----	8
I.5 Luminescence -----	9

I.5.1 Définition-----	9
I.5.2 Matériaux luminescents-----	10
I.5.2.1 Définition-----	10
I.5.2.2 Types des matériaux luminescents-----	11
I.6 Terres rares-----	12
I.6.1 Présentation-----	12
I.6.2 Specificités des terres rares-----	13
I.6.3 Ion actif Pr ³⁺ -----	14
I.7 Orthophosphates d'yttrium YPO ₄ -----	16
I.8 Applications potentielles des orthophosphates de terres rares LnPO ₄ -----	17
Références bibliographiques -----	19

Chapitre II

Synthèse des films nanocomposites YPO₄ : Pr³⁺/Polymère et techniques de caractérisation

II.1 Introduction -----	21
II.2 Différentes méthodes de synthèse des nanopoudres YPO ₄ : Pr ³⁺ -----	21
II.2.1 La réaction à l'état solide -----	21
II.2.2 La chimie douce -----	21
II.2.2.1 Méthode sol-gel -----	21
II.2.2.2 Protocole de synthèse des nanopoudres YPO ₄ : Pr ³⁺ -----	23
II.3 Méthodes d'élaboration des matériaux nanocomposites nanoparticule/polymère ----	24
II.3.1 polymérisation in-situ -----	25
II.3.2 Voie directe-----	25

II.4 Synthèse des films nanocomposites YPO ₄ : Pr ³⁺ /polystyrène -----	27
II.5 Techniques de caractérisation -----	29
II.5.1 Diffraction des Rayons X (DRX)-----	29
II.5.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)-----	30
II.5.3 Spectroscopie de photoluminescence -----	31
Références bibliographiques -----	33

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction -----	35
III.2 Caractérisation des nanopoudres YPO ₄ : Pr ³⁺ -----	35
III.2.1 Caractérisation structurale- -----	35
III.2.1.1 Analyse DRX -----	35
III.2.1.2 Analyse FTIR -----	36
III.2.2 Spectroscopie de photoluminescence -----	36
III.2.2.1 Spectres d'excitation -----	37
III.2.2.2 Spectres d'émission -----	39
III.3 Caractérisation des films nanocomposites YPO ₄ : Pr ³⁺ /PS -----	40
III.3.1 Caractérisation structurale -----	40
III.3.1.1 Analyse DRX -----	40
III.3.1.2 Analyse FTIR -----	41
III.3.2 Spectroscopie de photoluminescence -----	43
Références bibliographiques -----	47
Conclusion générale -----	49
Abstract	

Liste des figures

Chapitre I

Généralités sur les nanomatériaux luminescents

Figure I.1 Illustration d'un motif et d'un réseau cristallin -----	4
Figure I.2 Structure polycristalline (assemblage de grains cristallins) -----	5
Figure I.3 L'échelle des dimensions du visible à l'invisible -----	6
Figure I.4 Classification des nanomatériaux -----	7
Figure I.5 Constituants d'un matériau composite -----	9
Figure I.6 Mécanisme de la luminescence -----	9
Figure I.7 Films composites scintillateurs (LSO : Ce ³⁺ /PS 20 wt %) sous excitation UV---	11
Figure I.8 Principe d'utilisation d'un matériau scintillateur -----	11
Figure I.9 Classification des matériaux luminescents -----	12
Figure I.10 Les terres rares dans le tableau périodique -----	13
Figure I.11 Diagramme énergétique de l'ion Pr ³⁺ dans la matrice YPO ₄ -----	15
Figure I.12 (a) : Structure cristalline de YPO ₄ (tétraogonal), (b) : Les représentations polyédriques de PO ₄ (tétraèdre) et YO ₈ (dodécaèdre) -----	16

Chapitre II

Synthèse des films nanocomposites YPO₄ : Pr³⁺/Polymère et techniques de caractérisation

Figure II.1 Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel-----	23
Figure II.2 Différentes étapes de synthèse des poudres YPO ₄ : Pr ³⁺ par le procédé sol-gel --	24
Figure II.3 Schématisation de la polymérisation in-situ d'un nanocomposite lamellaire----	25
Figure II.4 Synthèse des films nanocomposites SiO ₂ /PMMA par la voie mélange directe en solution-----	25
Figure II.5 Schéma présentant les principales voies d'obtention de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques (NPs) et de polymère (L-M-L, précurseur métallique) -----	26
Figure II.6 Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites -----	27
Figure II.7 (a) Différentes étapes de synthèse des films nanocomposites YPO ₄ : Pr ³⁺ /Ps, (b) Films nanocomposites YPO ₄ : Pr ³⁺ /Ps -----	28

Figure II.8 Diffractomètre de rayons X de type <i>Rigaku Mini Flex-II diffractometer</i> -----	30
Figure II.9 Spectromètre infrarouge de type <i>Prekin Elme two</i> -----	31
Figure II.10 Spectres de photoluminescence de la matrice $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (a) Spectre d'excitation, (b) Spectre d'émission -----	31
Figure II.11 Spectromètre de photoluminescence Shimadzu RF-6000 -----	32

Chapitre III

Résultats et discussion

Figure III.1 Diffractogrammes des rayons X des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (x % . at), (a) $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0.1 % . at), (b) $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (2 % . at) -----	35
Figure III.2 Spectres FTIR des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (x% . at) recuite à 900°C -----	37
Figure III.3 Spectres d'excitation des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ dans le domaine UV -----	38
Figure III.4 Spectres d'excitation des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ dans le domaine Vis -----	38
Figure III.5 Spectres d'émission des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ sous excitation UV à 223 nm -----	39
Figure III.6 Spectres d'émission des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ sous excitation Vis à 459 nm - -----	40
Figure III.7 Diffractogrammes des rayons X d'un film polystyrène -----	41
Figure III.8 Diffractogrammes des rayons X des films nanocomposites $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{PS}$ -----	41
Figure III.9 Spectres FTIR des films, (a) PS, (b) films nanocomposites $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{PS}$ -----	42
Figure III.10 Spectre d'excitation du film PS-----	43
Figure III.11 Spectre d'émission du film PS-----	44
Figure III.12 Mécanisme de la photoluminescence au niveau du film PS-----	45
Figure III.13 Spectre d'émission des films nanocomposites $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{PS}$ -----	46

Liste des tableaux

Chapitre I

Généralités sur les nanomatériaux luminescents

Tableau.I.1 Différent types de la luminescence -----	10
Tableau I.2 Structure électronique des ions terres rares trivalents -----	14
Tableau I.3 Termes et multiples spectroscopiques de l'ion Pr^{3+} -----	15
Tableau I.4 Paramètres physiques, optiques, et cristallographiques des matrices YPO_4 ----	17
Tableau I.5 Applications potentielles des LnPO_4 dopés aux ions terres rares -----	18

Chapitre III

Résultats et discussion

Tableau.III.1 Paramètres cristallographiques des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (x % .at) -----	36
Tableau III.2 Propriétés optiques et physiques principales du PS, PPO, et POPOP -----	44

Introduction générale

Les utilisations des rayonnements et des sources radioactives augmentent de jour en jour dans les domaines de la médecine, de l'énergie nucléaire, de la physique des hautes énergies et de la recherche sur les rayonnements [1,2]. Les détecteurs de rayonnement sont devenus incontournables là où des sources de rayonnement sont utilisées. La demande croissante pour la technologie de détection des rayonnements a conduit à accélérer la découverte et le développement de nouveaux matériaux pour la détection des rayonnements. Parmi les détecteurs de rayonnement, les scintillateurs en plastique ont été largement utilisés dans les divers types de moniteurs de rayonnement car ils sont fiables, économiques et peuvent être fabriqués dans différentes formes et grandes tailles [1,3]. Les nanocomposites inorganiques-polymères, qui présentent un ensemble de propriétés à la fois des nanoparticules inorganiques et des polymères, sont d'excellents candidats pour les applications de protection contre les UV [4], ainsi que la fabrication des détecteurs à scintillation.

La faible densité et le numéro atomique effectif de la molécule de scintillateur plastique composée de C, H, O et N entraînent une faible probabilité d'interaction et, par conséquent, une faible efficacité de détection des photons à haute énergie limite son utilité. Des études ont été menées pour améliorer les propriétés spectrométriques du polystyrène (PS) en le chargeant avec des matériaux à Z élevé [5-6]. Le chargement du polymère avec des nanoparticules de grande charge effective Z_{eff} est une approche connue pour améliorer les paramètres de scintillation des scintillateurs polymères [7-8].

Des scintillateurs à base des films polymères ont été développés en utilisant des composites polystyrènes avec une combinaison de nanoparticules $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ et de molécules fluorescentes, PPO et POPOP [9]. Des films scintillateurs composites à base de PVA ont été créés avec des nanoparticules $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ et ont montré des émissions de scintillation majeures à partir des nanoparticules inorganiques [10].

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à la synthèse et la caractérisation des scintillateurs à base des films nanocomposites $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}/ \text{Polystyrène}$. L'objectif principal de ce travail repose sur deux buts :

- L'incorporation des nanoparticules luminescentes d' $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ dans une matrice polymère (film polymère).
- Etude du mécanisme de la photoluminescence dans un nanocomposite $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}/ \text{Polystyrène}$.

Introduction générale

Dans le cadre de cette étude diverses techniques de caractérisation structurales et de photoluminescence ont été utilisées : DRX, FTIR, Spectroscopie de photoluminescence PL. La présentation de ce travail est organisée en trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique générale sur les nanomatériaux luminescents et les terres rares. Une partie de ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux luminescents à la base des orthophosphates des lanthanides LnPO_4 .

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des différentes méthodes de synthèses des nanocomposites Nanoparticule/ Polymère, en mettant l'accent sur la méthode de mélange directe en solution où nous avons donné le protocole d'élaboration des films nanocomposites $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ / Polystyrène.

Le dernier chapitre est consacré à la présentation et l'analyse de l'ensemble des résultats obtenus après la synthèse et la caractérisation des films nanocomposites $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ / Polystyrène.

En conclusion de ce travail nous ferons un bilan de nos résultats les plus marquants sur l'étude des films nanocomposites $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ / Polystyrène et nous dégagerons les perspectives à développer dans un futur proche.

Références bibliographiques

- [1] Hamroun M, Bachari K, Guerbous L, Berrayah A, Mechernene L. (2019). Propriétés structurales et optiques des films composites scintillateur-polymère LSO. *Optik*, 187, 111-116.
- [2] Demkiv T, Halyatkin O, Vistovskyy V, Gektin A, Voloshinovskii A. (2016). Luminescence excitée par rayons X d'un scintillateur à base de polystyrène chargé de nanoparticules LaPO₄-Pr. *Journal de physique appliquée*, 120 (14), 144301.
- [3] Rajakrishna K, Dhanasekaran A, Yuvaraj N, Ajoy K, Venkatraman B, Jose M. (2021). Improvement in Plastic Scintillator with Loading of BaFBr: Eu²⁺ Radioluminescence Phosphor. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 68(6), 1286-1295.
- [4] Tu Y, Zhou L, Jin Y, Gao C, Ye Z, Yang Y et Wang Q. (2010). Films minces transparents et flexibles de nanocomposite ZnO-polystyrène pour les applications de protection contre les UV. *Journal de chimie des matériaux*, 20 (8), 1594-1599.
- [5] Hajagos T, Liu C, Cherepy N et Pei Q. (2018). Scintillateurs plastiques sensibilisés à Z élevé : une revue. *Matériaux avancés*, 30 (27), 1706956.
- [6] Koshimizu M. (2020). Scintillateurs composites à base de polymères et de nanoparticules inorganiques. *Lettres sur les matériaux fonctionnels*, 13 (06), 2030003.
- [7] Rupert B, Cherepy N, Sturm B, Sanner R, Payne S. (2012). Bismuth-loaded plastic scintillators for gamma-ray spectroscopy. *EPL (Europhysics Letters)*, 97(2), 22002.
- [8] Feng P, Mengesha W, Anstey M et Cordaro J. (2016). Extinction dépendante de la distance et spectroscopie gamma dans des scintillateurs en polystyrène chargés en étain. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 63 (1), 407-415.
- [9] Oliveira J, Martins P, Correia V, Rocha J, et Lanceros-Mendez S. (2015). Gd₂O₃ : composites Eu³⁺/PPO/POPOP/PS pour détecteurs de rayonnement à imagerie numérique. *Applied Physics A*, 121 (2), 581-587.
- [10] Gupta K, Zuniga J, Abdou M, Ghosh P et Mao Y. (2020). Propriétés optiques de nanoparticules Y₂Hf₂O₇ non dopées, dopées Eu³⁺ et co-dopées Li⁺ et de films polymères nanocomposites. *Frontières de la chimie inorganique*, 7 (2), 505-518.

Chapitre I

*Généralités sur les nanomatériaux
luminescents*

I.1 Introduction

Les nanomatériaux luminescents à base des orthophosphates de lanthanides LnPO_4 dopés aux ions des terres rares jouent un rôle important dans la vie quotidienne en raison de leurs propriétés physicochimiques. Ces matériaux luminescents ont la particularité d'émettre un rayonnement (dans le domaine UV-Vis-IR) lorsqu'ils sont soumis à une excitation.

Dans ce chapitre, nous présenterons de façon générale les matériaux luminescents en nous attachant plus particulièrement aux matériaux scintillateurs. Les différentes applications seront présentées et le matériau retenu dans le cadre de notre étude sera décrit notamment d'un point de vue structural.

I.2 Matériaux cristallin

I.2.1 Définition

Le cristal est un empilement infini et régulier de motifs identiques. Un motif pouvant être un atome, plusieurs ou bien une molécule.

I.2.2 Réseau cristallin

Un réseau est un ensemble de points ou " nœuds ", en 3 dimensions lorsque l'on se translate dans l'espace selon certains vecteurs : on retrouve exactement le même environnement, Figure I.1.

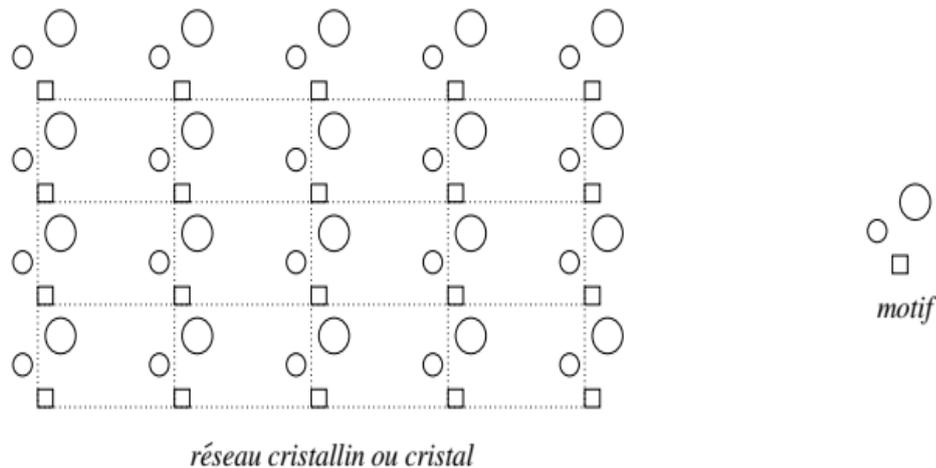


Figure I.1 Illustration d'un motif et d'un réseau cristallin [1].

I.2.3 Grains et joints de grains

Les matériaux cristallins existent sous forme monocristalline ou polycristalline. Le degré de perfection des matériaux monocristalline résulte en général de l'utilisation de technique de cristallisation très sophistiquées. Pourtant l'existence d'une structure monocristalline ne constitue pas nécessairement un avantage pour de nombreuses applications. Les matériaux métalliques couramment utilisés ont une structure polycristalline qui est formée d'une multitude de microcristaux (grains), reliés entre eux par des zones moins ordonnées (joints de grains), chaque grain d'un matériau étant un monocristal, Figure I.2.

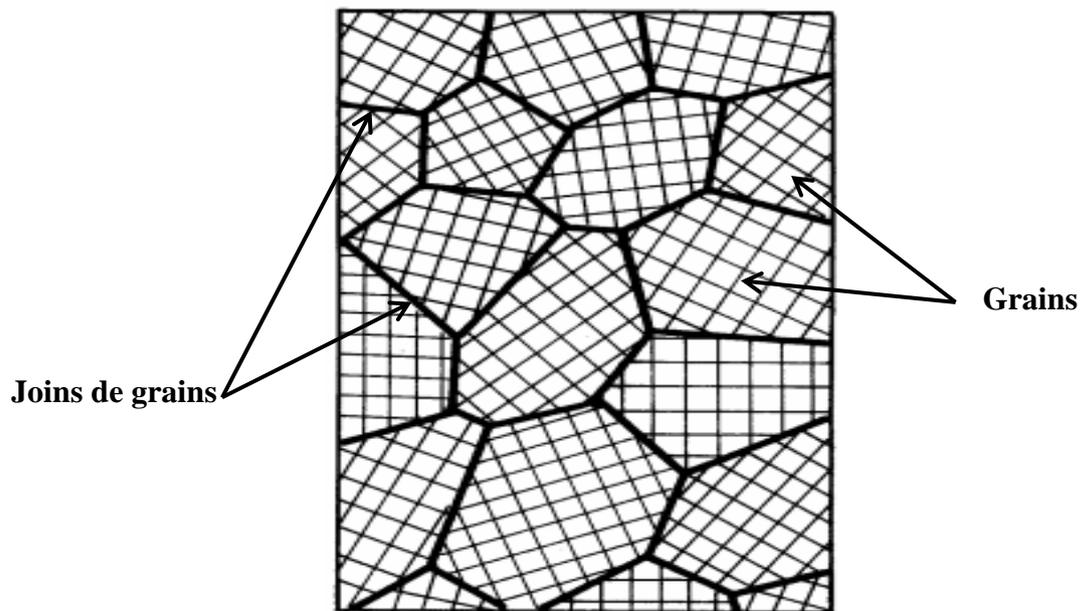


Figure I.2 Structure polycristalline (assemblage de grains cristallins) [2].

I.3 Nanomatériaux

I.3.1 Définition

Le préfixe nano vient du grecque « Nanos » qui signifie très petit, considéré comme une sous unité de mètre dès 1956 et correspond à un milliardième de mètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) [3].

Les nanomatériaux sont définis comme étant constitués d'ensembles de nanoparticules qui possèdent des propriétés spécifiques grâce à une très forte proportion d'atomes libres situés à leurs limites de grains, ainsi que leur taille et leur structure moins de 100 nanomètres. La taille des grains dans la gamme des nanomatériaux ne peut être observée qu'en utilisant la microscopie atomique, la microscopie électronique à transmission ou la diffraction des rayons X [4].

Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique [5,6].

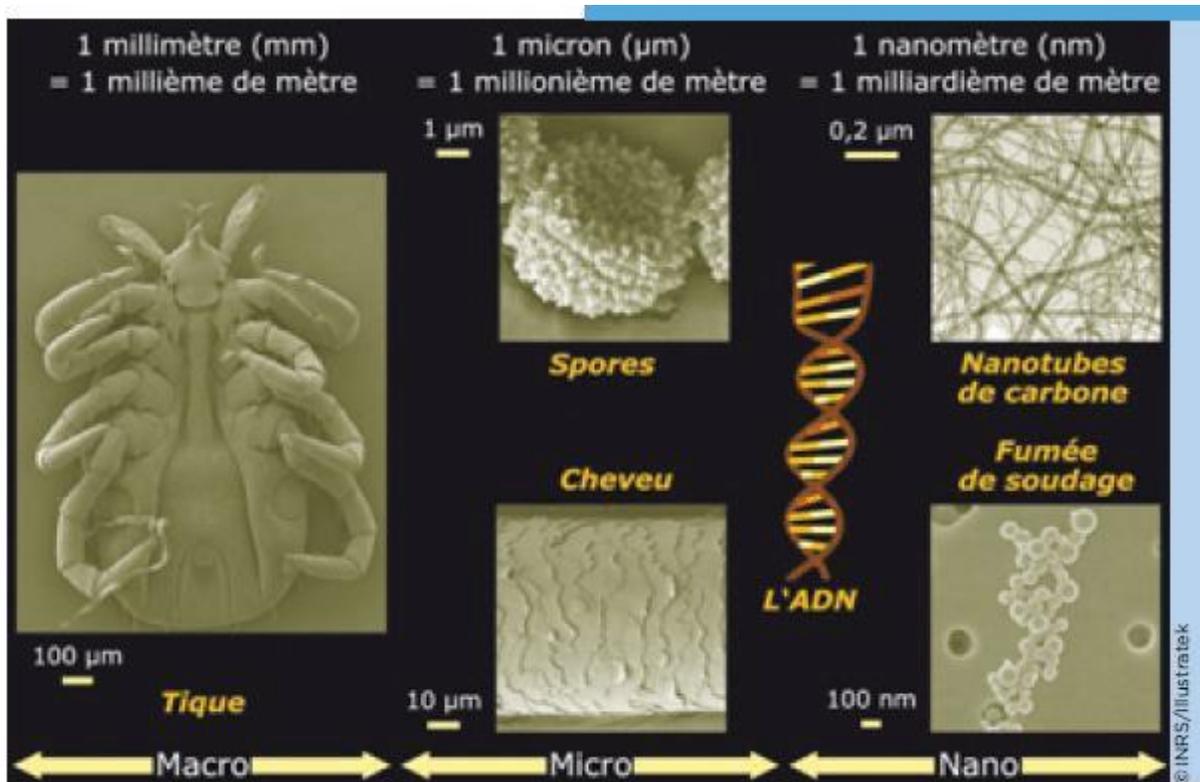


Figure I.3 L'échelle des dimensions du visible à l'invisible [7].

I.3.2 Différentes familles de nanomatériaux

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux :

I.3.2.1 Les nano-objets

Ce sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions se situent à l'échelle nanométrique, approximativement entre 1 et 100 nm. On distingue trois types des nano-objets :

- Les nanoparticules (3D).
- Nanofibres (2D).
- Nano-feuillets (1D).

Les nano-objets peuvent être utilisés sous formes de poudre, de suspension liquide ou de gel [8,9].

I.3.2.2 Matériaux nanostructurés

Un matériau nanostructurés est un matériau qui a une **structure interne** ou de **surface** à l'échelle nanométrique. Dans ce cas les nano-objets sont des éléments constitutifs du matériau nanostructuré.

D'une manière générale, les matériaux structurés sont classés on trois classes :

- Les agrégats/agglomérats de nano-objets.
- Les matériaux nanoporeux.
- Les nanocomposites.

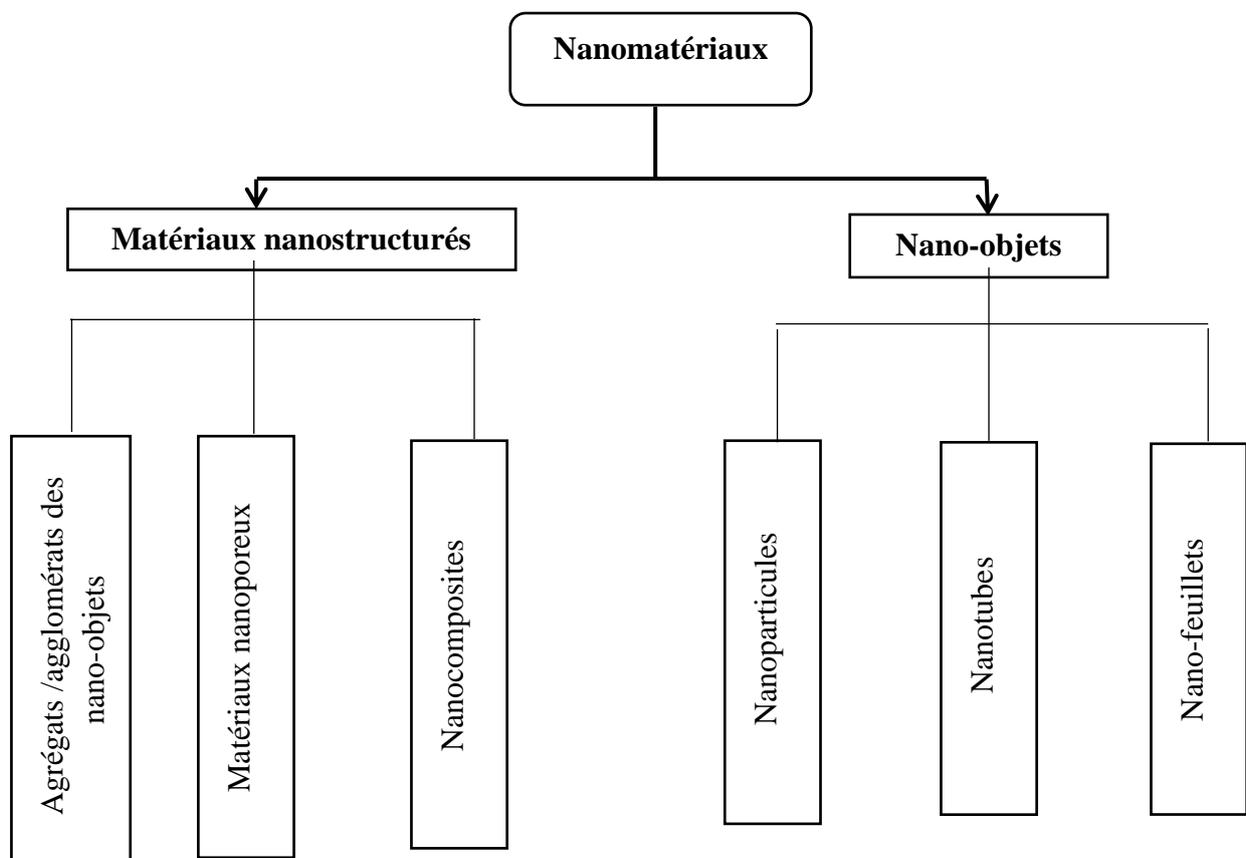


Figure I.4 Classification des nanomatériaux.

I.4 Matériaux nanocomposites

I.4.1 Définition

Un composite est un matériau constitué de plusieurs composants (organiques et inorganiques) qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Plus particulièrement, on appelle micro/nanocomposite un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des

dimensions au moins est micro ou nanométrique. A l'échelle nanométrique, les matériaux lamellaires possèdent un grand rapport surface spécifique/volume, présentant de nouvelles propriétés chimiques et physiques différentes et inhabituelles par rapport à leurs homologues micrométriques [10]. On peut distinguer trois catégories différentes pour ces matériaux selon leur matrice :

- Nanocomposite à matrice céramique.
- Nanocomposite à matrice métallique.
- Nanocomposite à matrice polymère.

Les nano-objets incorporés dans une matrice hôte apportent une nouvelle fonctionnalité ou améliorent leurs propriétés mécaniques, magnétiques, thermiques, et optiques.

Dans le cadre de notre étude on s'intéresse juste aux nanocomposites à matrice polymère ; il est nécessaire de donner un peu de détail concernant ce type de nanocomposites.

I.4.2 Les constituants d'un nanocomposite polymère

I.4.2.1 La matrice

Contrairement aux composites traditionnels, les micro/nanocomposites peuvent être élaborés à partir d'un très grand nombre de matrices polymères :

- **Les thermoplastiques** (PP, PS, PA, PVC, PC, PMMA...).
- **Les thermodurcissables** (époxy, polyester insaturé...).
- **Les élastomères** (Polychloroprène (CR), Polybutadiène (BR)...)

L'ensemble des combinaisons matrice-charge définit par conséquent un champ potentiel de développement extrêmement large.

I.4.2.2 Le renfort

Il convient tout d'abord de différencier deux grands types de renforts : les charges et les fibres. Les charges sont utilisées pour modifier une ou plusieurs propriétés de la matière à laquelle on les ajoute (conductivité électrique, perméabilité au gaz...) alors que les renforts sous forme de fibres contribuent le plus souvent à n'améliorer que la résistance mécanique et la rigidité [10]. Parmi, les renforts utilisables dans les composites, on trouve principalement [11] :

- Les particules de silice colloïdale, sphériques, qui peuvent présenter un diamètre d'une dizaine de nanomètres (fumées de silice).

- Les feuillets de montmorillonite (argile) dont l'épaisseur est d'environ 1 nm.
- Les microfibrilles de cellulose, dont le diamètre est lui aussi d'une dizaine de nanomètres et la longueur moyenne d'environ 1 μm .
- Ainsi que d'autres formes minérales comme les feuilles de graphite exfolié, les nanotubes de carbone, les charges d'alumine, des additifs pour huiles (Téflon...), des micas exfoliés...
- Des charges avec des métaux de transitions (Fe, Cu, Co...), de taille micrométrique ou nanométrique.

La figure I.5 montre d'une manière générale la structure d'un matériau composite.

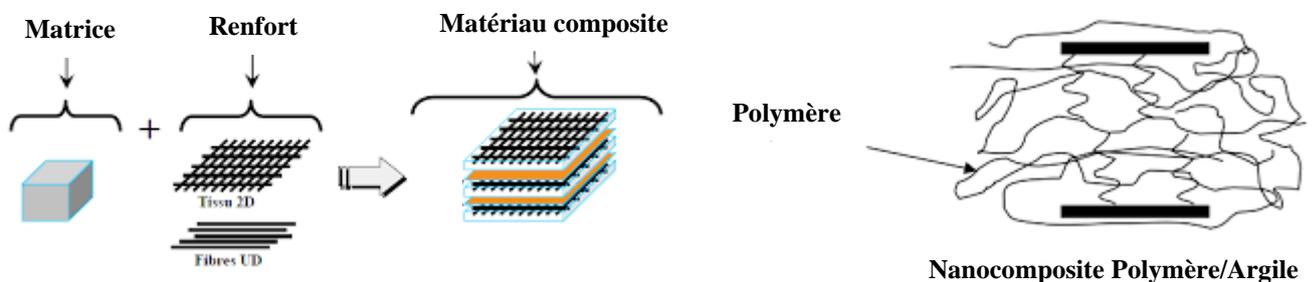


Figure I.5 Constituants d'un matériau composite[11].

I.5 Luminescence

I.5.1 Définition

Le terme luminescence est introduit en 1988 par le physicien Allemand *Eilhard Wiedemann* à partir du mot latin "lumen", signifiant lumière [12]. La luminescence est définie comme étant l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge sous excitation externe [13]. La figure I.6 illustre le mécanisme de la luminescence.

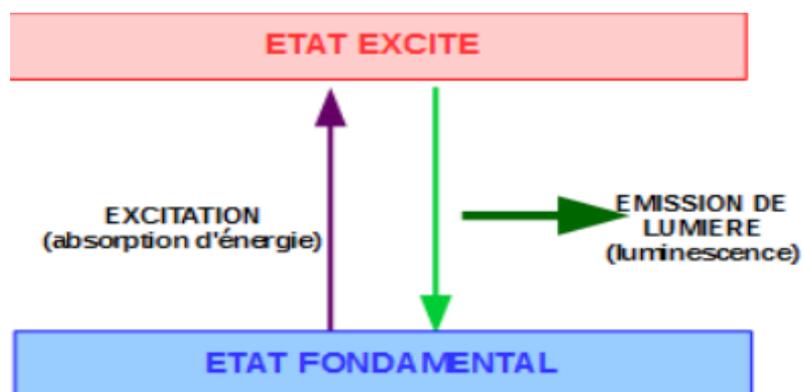


Figure I.6 Mécanisme de la luminescence [14].

Suivant la nature de l'excitation responsable de l'émission lumineuse, on distingue plusieurs types de la luminescence (tableau I.1).

Tableau I.1 Différent types de la luminescence [14].

Mode d'excitation	Type de luminescence
Lumière	Photoluminescence
Réaction chimique	Chimiluminescence
Réaction biochimique	Bioluminescence
Rayons X, Rayonnement α , β , γ	Radioluminescence
Électrons accélérés	Cathodoluminescence
Champ électrique	Électroluminescence
Élévation de température	Thermoluminescence
Ultrasons	Sonoluminescence
Frottement, rupture, déformation	Triboluminescence

I.5.2 Matériaux luminescents

I.5.2.1 Définition

Les matériaux luminescents, également appelés luminophores, sont des matériaux inorganiques essentiellement solides constitué par un réseau hôte, habituellement dopée avec des impuretés (un centre émetteur) ; l'absorption de l'énergie de l'excitation a lieu soit par le réseau hôte ou intentionnellement par les ions dopants. Dans la plupart des cas, l'émission a lieu par les ions dopants introduire dans la matrice hôte dans ce cas sont appelés "ions activateurs" [15,16].

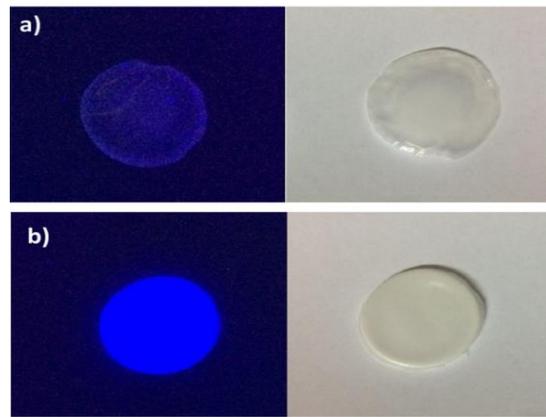


Figure I.7 Films composites scintillateurs (LSO : Ce³⁺/PS 20 wt %) sous excitation UV [17].

Les luminophores qui sont capable de convertir les rayonnements et particules hautement énergétiques en les convertissant en lumières ultra-violette, visible ou infra-rouge détectable par un photodétecteur (photomultiplicateur, photodiode ou caméra CCD), sont appelés les scintillateurs [18].

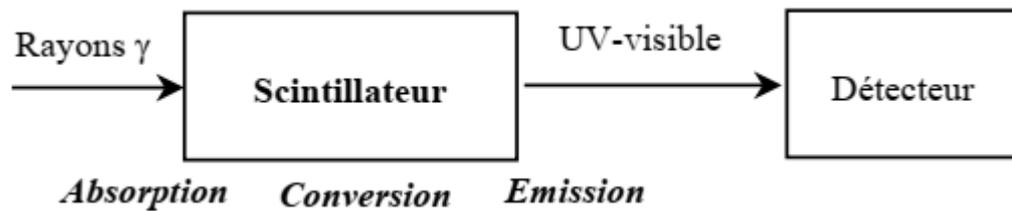


Figure I.8 Principe d'utilisation d'un matériau scintillateur [18].

I.5.2.2 Types des matériaux luminescents

Les matériaux luminescents sont généralement classés selon deux critères [16] :

- Selon le mécanisme de la luminescence (la scintillation).
- Selon la nature de la matrice.

L'organigramme de la figure I.9 regroupe les différentes classes des matériaux luminescents.

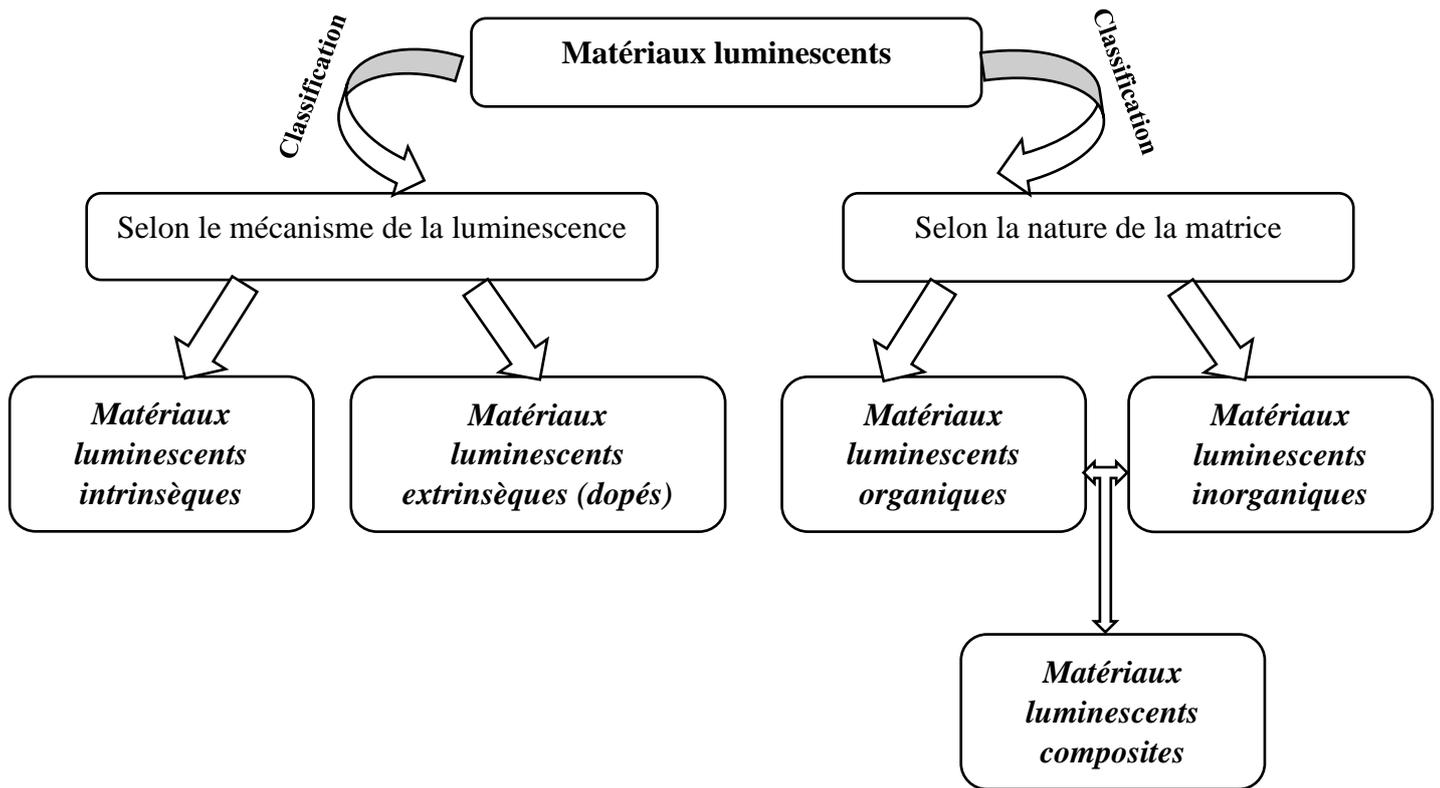
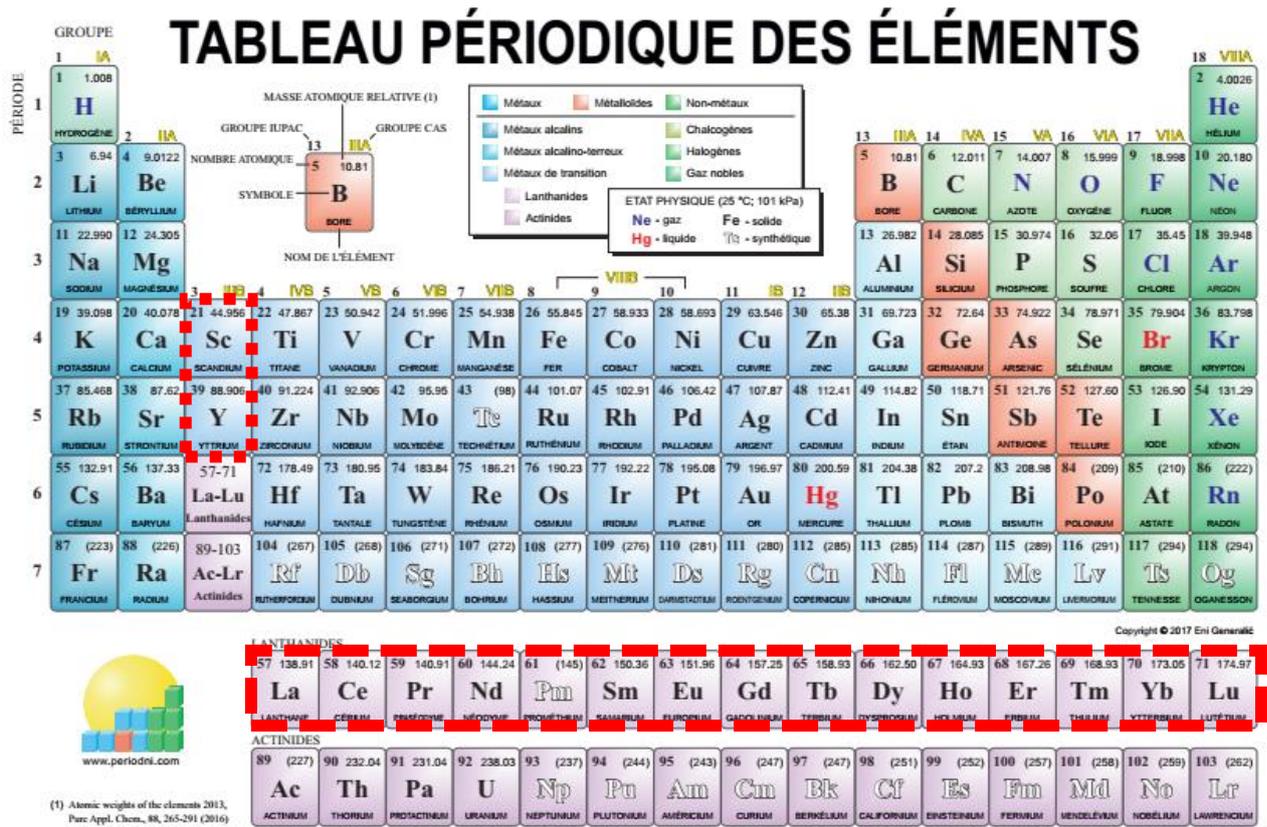


Figure I.9 Classification des matériaux luminescents.

I.6 Terres rares

I.6.1 Présentation

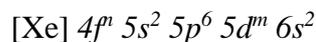
Les éléments de terres rares (TR) regroupent les 17 éléments chimiques (métalliques) présents dans le tableau périodique, figure I.10. Ce groupe est formé des 15 lanthanides allant dans la classification périodique de Lanthane (Z=57) au Lutécium (Z=71), auxquels les chimistes ont ajouté deux éléments Yttrium (Y, Z=39) et Scandium (Sc, Z=21) à cause de leurs propriétés chimiques très voisines ainsi que leur présence fréquente dans les mêmes minéraux [19,20].



I.6.2 Spécificités des terres rares

Le groupe des éléments terres rares présente une particularité contrairement aux autres atomes concernant leurs configurations électroniques, les lanthanides se caractérisent par le remplissage progressif de la couche interne 4f après celui des couches externes 5s, 5p, 6s, tableau I.2.

La configuration électronique des atomes terres rares réduite à la présentation suivante :



Avec:

[Xe] : Configuration électronique du Xénon (Xe, Z=54)

$n=1, 2, 3, \dots, 14$ et $m=0$ ou 1

La configuration fondamentale des ions lanthanides à l'état trivalent (Ln^{3+}), état le plus courant, est :



n varie de 1 pour le cérium à 14 pour le lutécium

Tableau I.2 Structure électronique des ions terres rares trivalents [22].

Elément	Symbole	Numéro atomique (Z)	Configuration Ln^{3+}	Niveau fondamental Ln^{3+}
Lanthane	La	57	[Xe]	$^1\text{S}_0$
Cérium	Ce	58	[Xe]4f ¹	$^2\text{F}_{5/2}$
Praséodyme	Pr	59	[Xe]4f ²	$^3\text{H}_4$
Néodyme	Nd	60	[Xe]4f ³	$^4\text{I}_{9/2}$
Prométhium	Pm	61	[Xe]4f ⁴	$^5\text{I}_4$
Samarium	Sm	62	[Xe]4f ⁵	$^6\text{H}_{5/2}$
Europium	Eu	63	[Xe]4f ⁶	$^7\text{F}_0$
Gadolinium	Gd	64	[Xe]4f ⁷	$^8\text{S}_{7/2}$
Terbium	Tb	65	[Xe]4f ⁸	$^7\text{F}_6$
Dysprosium	Dy	66	[Xe]4f ⁹	$^6\text{H}_{15/2}$
Holmium	Ho	67	[Xe]4f ¹⁰	$^5\text{I}_8$
Erbium	Er	68	[Xe]4f ¹¹	$^4\text{I}_{15/2}$
Thulium	Tm	69	[Xe]4f ¹²	$^3\text{H}_6$
Ytterbium	Yb	70	[Xe]4f ¹³	$^2\text{F}_{7/2}$
Lutécium	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴	$^1\text{S}_0$

I.6.3 Ion actif Pr^{3+}

Les ions des terres rares sont des ions optiquement actifs, ils sont caractérisés par deux types de transitions électroniques :

- Transitions intraconfigurationnelles : $4f^n \rightarrow 4f^n$.
- Transitions interconfigurationnelles : $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}d$.

Le travail présenté dans ce mémoire, est consacré à l'étude des propriétés de photoluminescence d'un matériau luminescent composite à base des nanopoudres d' YPO_4 dopées aux ions du Pr^{3+} . En effet, il est nécessaire de donner les différents niveaux d'énergie de ces ions actifs. Les niveaux d'énergie des ions terres rares (TR^{3+}) ont été reportés de façon générale dans le diagramme bien connu de Dieke [23].

L'ion de Pr^{3+} possède 13 multiples spectroscopiques $^{2S+1}L_j$ qui sont regroupés dans le tableau I.3.

Tableau I.3 Termes et multiples spectroscopiques de l'ion Pr^{3+} [16].

L	0	1			2	3			4	5			6
S	0	1			0	1			0	1			0
^{2S+1}L	1S	3P			1D	3F			1G	3H			1I
$^{2S+1}L_j$	1S_0	3P_0	3P_1	3P_2	1D_2	3F_2	3F_3	3F_4	1G_4	3H_4	3H_5	3H_6	1I_6
$g(^{2S+1}L_j)$	1	1	3	5	5	5	7	9	9	9	11	13	13

Les électrons optiquement actifs appartenant à la couche interne 4f ont la propriété d'être blindés par les électrons des couches externes 5s et 5p.

La figure I.11 représente les niveaux d'énergie de la configuration $4f^n$ de l'ion Pr^{3+} .

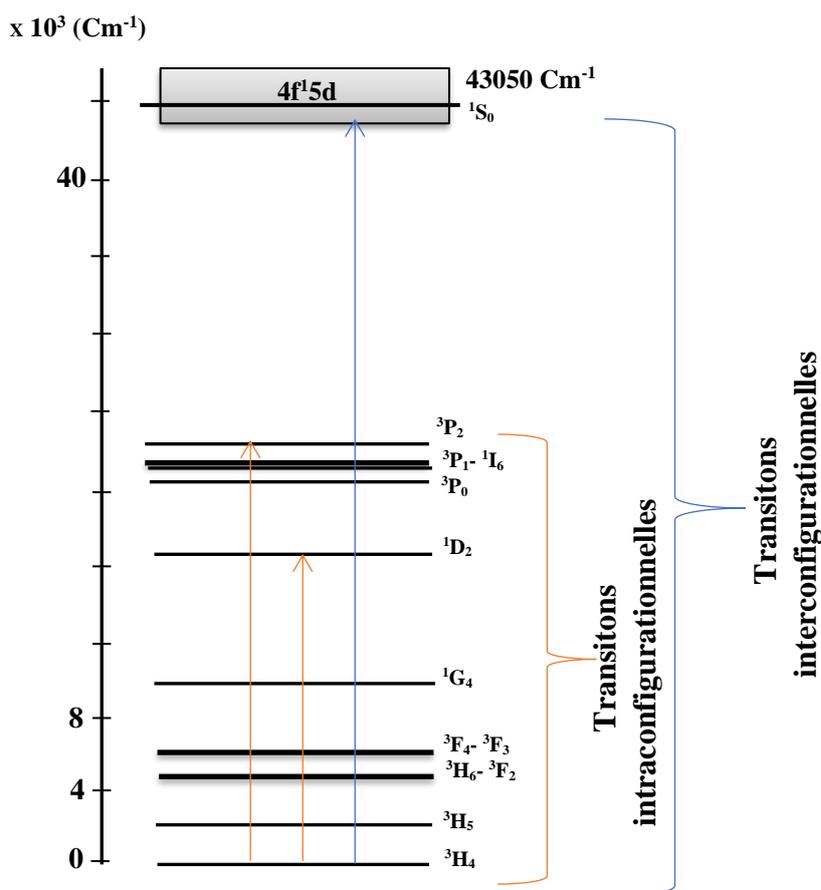


Figure I.11 Diagramme énergétique de l'ion Pr^{3+} dans la matrice YPO_4 [25].

Par conséquent, l'influence du champ cristallin de l'ion ligand est fortement réduite, et le niveau d'énergie de l'ion terre rare est proche de celui correspondant à l'ion libre.

Par contre, la première configuration d'excitation correspond à la Couches 4f à 5d. Cet électron n'est plus blindé car la couche à laquelle il appartient est la couche externe et le recouvrement avec la fonction d'onde de l'ion ligand est très important, donc cet électron est très fortement influencé par le champ cristallin [24].

I.7 Orthophosphates d'yttrium YPO₄

Les orthophosphates de terres rares (ou de lanthanides), $LnPO_4$, vont donc être divisés en deux groupes sur la base de leur structure cristalline [16] :

- Les orthophosphates formés à partir des éléments de la première moitié de la série des lanthanides ($Ln = La$ à Gd) ont une structure analogue à la minérale monazite.
- Les orthophosphates formés moitié de la série ($Ln = Tb$ à Lu) vont cristalliser dans une structure analogue à celle du xénotime.

Les orthophosphates d'yttrium possèdent une structure xénotime.

Les composés de type xénotime, cristallisent dans le système tétragonal avec le groupe d'espace I_{41}/amd (D_{4h}^{19} n°141) [26]. Ils contiennent 4 motifs par maille dont la représentation est donnée en figure II.18. Le lanthanide est coordonné à 8 atomes d'oxygène. Le polyèdre résultant, LnO_8 , peut être décrit comme deux tétraèdres orthogonaux interpénétrés formant un dodécaèdre déformé [27]. La figure II.12 représente la structure Monazite de la matrice YPO₄.

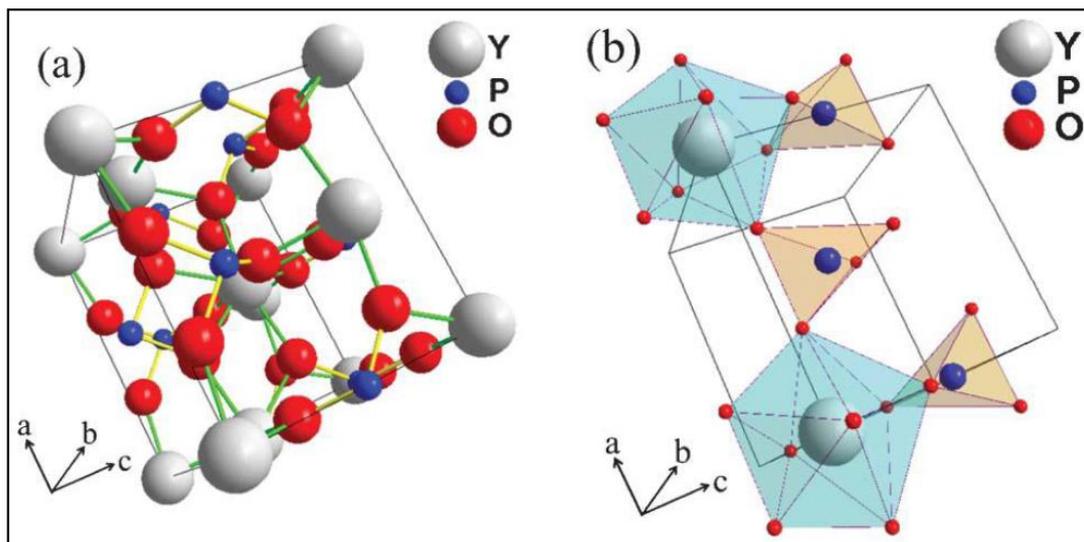


Figure I.12. (a) : Structure cristalline de YPO₄ (tétragonal), (b) : Les représentations polyédriques de PO₄ (tétraèdre) et YO₈ (dodécaèdre) [16].

Les paramètres physiques, optiques, et structuraux de la matrice YPO₄ sont résumés dans le tableau I.4 [16].

Tableau I.4 Paramètres physiques, optiques, et cristallographiques des matrices YPO₄ [16].

	YPO₄
Structure	Tétragonal
Groupe d'espace (Schönflies-Fedorov) (Hermann-Mauguin)	D_{4h}^{19} I4 ₁ /amd
Symétrie locale	D _{2d}
Paramètres de mailles (Å)	a =b= 6.882 c = 6.018
Densité (g/Cm ³)	4.28
Energie maximale de phonon (cm ⁻¹)	1060
Bande interdite (eV)	8.3,8.6
Propriété optique	uniaxe
Indice de réfraction	1.72
Température de fusion (°C)	1600

I.8 Applications potentielles des orthophosphates de terres rares LnPO₄

Les matériaux LnPO₄ dopés aux ions terres rares (Ln = La, Y, Gd, Lu) sont des matériaux promoteurs pour nombreuses applications technologiques, tels que, les scintillateurs, les phosphores, à cause de leurs bonnes propriétés chimiques et physiques.

Nous avons présenté dans le tableau I.5 quelques applications des matrices orthophosphates de lanthanides dopés aux ions terres rares qui sont l'objectif de notre travail de recherche [16].

Tableau I.5 Applications potentielles des LnPO_4 dopés aux ions terres rares[16].

Matrice LnPO_4	Applications
$\text{YPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ ou Pr^{3+} $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ ou Tb^{3+}	Matériau Scintillateur Affichage (LED, Ecran)
$\text{LuPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ $\text{LuPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$	Matériau scintillateur (PET) Matériau scintillateur
$\text{GdPO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ ou Eu^{3+}	Affichage (PDPs)

Références bibliographiques

- [1] Belkhir A. introduction à la physique du solide. (2019). Université A. Mira de Bejaia.
- [2] Zambelli W. (2002). KURZ Introduction à la science des matériaux. Presses Polytechniques Universitaires Romandes, Lausanne, 3^{éd}.
- [3] Ratner M, Ratner D. (2003). Nanotechnologies: La révolution de demain. CampusPress.
- [4] Lahmani M, Marano F. (2015). Les nanosciences (Tome 4)-Nanotoxicologie et nano éthique: Nanotoxicologie et nano éthique (Vol. 4). Belin.
- [5] Bégin-Colin S, Le-Caër G, Girot T. (2002). Les nanomatériaux : une caractérisation difficile... In Journal de Physique IV (Actes) (Vol. 12, No. 6, pp. 441-454). Sciences informatiques.
- [6] Elouali M, Abbar B, Mascke U. (2013). Structure et propriétés des nano matériaux à base de polymères (Doctoral dissertation).
- [7] Binet S, Dedessus-Le Moustier N, Delemarle A, Devel S, Drais E, Fontaine J, Witschger O. (2015). Les nanomatériaux manufacturés à l'horizon 2030 en France (Doctoral dissertation, INRS).
- [8] Hervé-Bazin B. (2007). Les nanoparticules: Un enjeu majeur pour la santé au travail. L'Editeur:EDP-Sciences.
- [9] Amira H. (2021). Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés nanométriques (Doctoral dissertation, Faculté des Sciences et Technologies).
- [10] Bencharki M. (2021). Nanocom-Elaboration et caractérisation de nano-composites à base de polymères bio-sourcés pour l'isolation électrique (Doctoral dissertation, Reims).
- [11] Blake F. (2001). Les nanocomposites à matrice polymère. Rapport, Agence Rhône-Alpes pour la Maîtrise des Matériaux.
- [12] Valeur B. (2005). Lumière et luminescence: ces phénomènes lumineux qui nous entourent. Belin.
- [13] Blasse G, Grabmaier B. (1994). Transfert d'énergie dans matériaux luminescents (pp. 91-107). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [14] Valeur B. (2021). Chapitre 6: La chimie crée sa couleur... sur la palette du peintre. In *La chimie et l'art* (pp. 129-168). EDP Sciences.
- [15] Fouassier C. (1994). « luminescence », encyclopedia of inorganic chemistry, wiley et sons, new york.

- [16] Kahouadji B. (2017). synthèse par voie sol-gel et étude des propriétés structurales et optiques des scintillateurs à base des ortho-phosphates LnPO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}$, Lu, La et Gd) dopés aux ions des terres rares trivalents. Thèse doctorat. Université de Béjaia.
- [17] Hamroun M, Bachari K, Guerbous L, Berrayah A, Mechernene L. (2019). Propriétés structurales et optiques des films composites scintillateur-polymère LSO. *Optik*, 187, 111-116.
- [18] Pidol L. (2004). Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnement gamma. Monocristaux à base de silicates de lutécium dopés Ce^{3+} (Doctoral dissertation, Chimie ParisTech).
- [19] Lories J, Trombe F, Gaume-Mahn F, et Lablanchetais C. (1959). Eléments des Terres Rares (ou Lanthanides), Scandium, Yttrium, Actinium. *Traité de Chimie Minérale* (Vol. 7, p. 745). Masson Paris.
- [20] TROMBE F. (1959). et alii. Elements des terres rares (ou Lanthanides), scandium, yttrium, actinium. Pascal P *Nouve Ni :traité de chimie minérale*. Paris, Masson, 7, 989-92.
- [21] Hanane L. (2020). Synthèse et caractérisation des verres phosphates dopés Sm^{3+} et codopés $\text{sm}^{3+}/\text{AgNPs}$. (Doctoral dissertation, Université K. Merbah Ouargla).
- [22] Binnemans K. (2009). Matériaux hybrides luminescents à base de lanthanides. *Revue chimique*. 109 (9). 4283-4374.
- [23] Dieke G, Cross-White H. (1968). *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. interscience publishers.
- [24] Laroche M. (2001). Matériaux dopés Ce^{3+} et Pr^{3+} pour laser UV accordable tout-solide: croissance cristalline, spectroscopie dans les états excités, fonctionnement laser (Doctoral dissertation, Université de Caen).
- [25] Naik R, Kranjkar, N, & Narasimham N. (1981). X-ray excited optical luminescence spectrum of Pr-doped YPO_4 . *Solid State Communications*, 38(5), 389–391.
- [26] Hezel A, Ross S. (1967). Données de poudre aux rayons X et dimensions des cellules de certains orthophosphates de terres rares. *Tourillon de chimie inorganique et nucléaire*, 29 (8), 2085-2089.
- [27] Milligan W, Mullica D, Beall G et Boatner L. (1982). Etudes structurales de YPO_4 , ScPO_4 et LuPO_4 . *Inorganica Chimica Acta*, 60, 39-43.

Chapitre II

*Synthèse des films nanocomposites
YPO₄ : Pr³⁺/Polymère et techniques de
caractérisation*

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter le protocole qui a été utilisée pour la synthèse des nanopoudres des orthophosphates d'yttrium dopées aux ions du praséodyme $YPO_4 : Pr^{3+}$ rentrent dans le cadre de notre travaille. Les différents procédés de synthèse des matériaux nanocomposites à base des polymères sont également présentés, ensuite nous détaillerons le protocole expérimental de la synthèse des films nanocomposites $YPO_4 : Pr^{3+}$ /polystyrène. Nous conclurons ce chapitre en détaillant les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des films nanocomposites préparés.

II.2 Différentes méthodes de synthèse des nanopoudres $YPO_4 : Pr^{3+}$

Plusieurs voies de synthèse sont exploitées pour la préparation des orthophosphates de terres rares. Deux grands types de réactions sont en général utilisés [1] :

- La réaction en phase solide (voie sèche).
- La chimie douce (Voie humide).

La synthèse par la voie de la chimie douce est basée sur l'utilisation de plusieurs méthodes tels que : sol-gel [2, 3], précipitation [4, 5, 6], et hydrothermal [7, 8].

II.2.1 La réaction à l'état solide

Les orthophosphates de terres rares $LnPO_4$ peuvent être obtenus par voie sèche en utilisant les oxydes de terres rares Ln_2O_3 et le phosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$ comme réactif de départ [9], Le mélange est soigneusement broyé de manière à constituer une poudre homogène puis chauffé à une température supérieure à $260^\circ C$ pendant plusieurs heures [1].

II.2.2 La chimie douce

La synthèse par la voie de la chimie douce est basée sur l'utilisation de plusieurs méthodes tels que : sol-gel [2, 3], précipitation [4, 5, 6], et hydrothermal [7, 8].

Les nanopoudres $YPO_4 : Pr^{3+}$ rentrent dans le cadre de notre travail ont été synthétisé par un protocole expérimental basé sur la méthode sol gel. En effet, il est nécessaire de donner un peu de détaille sur la méthode sol gel.

II.2.2.1 Méthode sol-gel

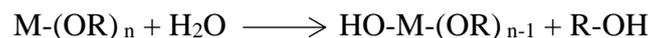
Le procédé sol-gel est un processus de polymérisation analogue à la polymérisation organique

: en partant de précurseurs moléculaires en solution, on aboutit à un réseau d'oxyde via des réactions d'hydrolyse-condensation. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé « sol-gel ». Ces réactions s'effectuent en majorité à température ambiante ou modérée [1].

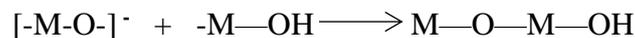
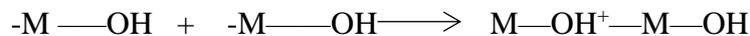
Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alkoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R un groupe alkyl de type $(-C_nH_{2n+1})$ appelé « voie métallo-organique ou polymérique ». Ils doivent être d'une très grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. Il y a aussi « la voie colloïdale ou inorganique » où les précurseurs sont inorganiques (sels métalliques : chlorure, nitrate...) en solution aqueuse, mais elle est peu utilisée car elle est difficile à contrôler [10].

Les phénomènes de condensation, d'hydrolyse et de complexation des atomes en solution aqueuse et organique sont les réactions impliquées dans la formation du solide par voie sol-gel. La méthode sol-gel utilisant les alkoxydes métalliques peut être décrite en deux étapes : la synthèse du « sol » puis la formation du « gel ».

Pour que les alkoxydes puissent se condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements $-OR$ est la première étape du processus réactionnel. Celle-ci est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles $-OH$:



Dès qu'une espèce hydroxylée apparaît en solution, la condensation peut intervenir entraînant la formation des ponts hydroxo ou oxo entre les cations.



Les ponts M-O-M sont les unités de base du polymère organique.

Ainsi un réseau tridimensionnel se forme de proche en proche conduisant à la formation d'un gel.

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 : poudres, fibres, films minces ou encore matériaux

massifs. Les différentes étapes conduisant à l'obtention du matériau final sont schématisées à la figure II.1 [11].

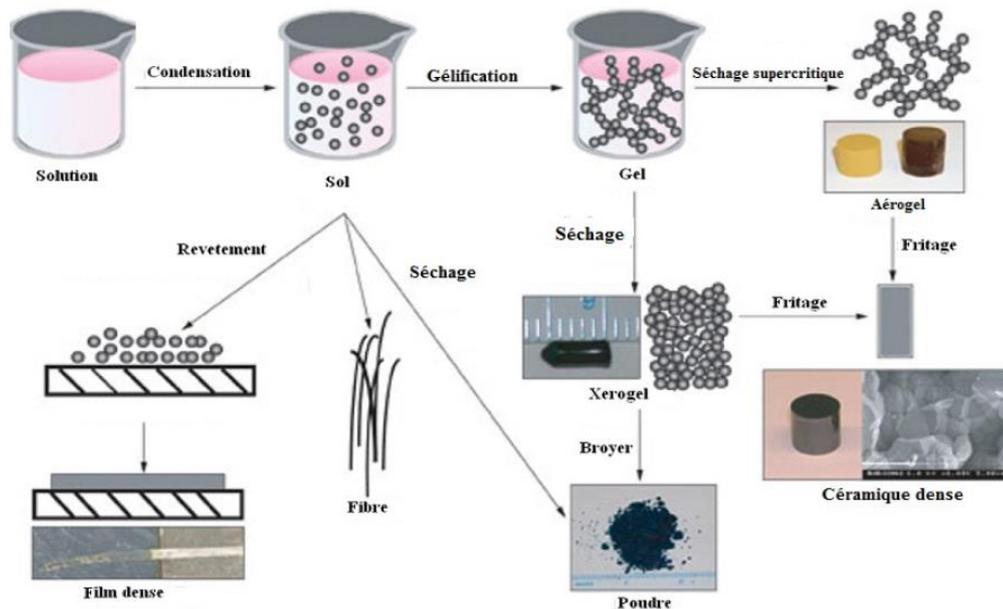


Figure II.1 Schéma représentant les différentes étapes du procédé sol-gel [11].

II.2.2.2 Protocole de synthèse des nanopoudres $YPO_4 : Pr^{3+}$

Les nanopoudres YPO_4 dopées aux ions du Pr^{3+} caractérisées au cours de ce travail ont été synthétisées au niveau du centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) par un protocole expérimental de synthèse basé sur le procédé sol gel.

Nous allons décrire les différentes étapes de la synthèse conduisant à l'obtention de la matrice $YPO_4 : Pr^{3+}$ sous forme de poudres.

Des proportions stœchiométriques des précurseurs appropriés : Y_2O_3 , $(NH_4)_2HPO_4$, Pr_6O_{11} sont dissoutes dans 100 ml d'eau dés-ionisée et préalablement mélangée avec 3 ml d'acide nitrique (HNO_3) est agitée magnétiquement pendant 12h pour dissocier les précurseurs et former une solution transparente et homogène.

Après la dissolution totale des précurseurs, une quantité (1ml) d'Ethylène glycol a été ajoutée à la solution puis agitée pendant 1h, finalement, le pH de la solution est ajusté et maintenu à 2 par l'addition d'hydroxyde d'ammonium ($NH_4.OH$). La solution résultante a été pré-séchée à 120 °C à l'air libre sur une plaque chauffante jusqu'à l'obtention d'un gel transparent. Nous continuons le processus de séchage (évaporation et élimination totale du solvant) du gel à 120 °C jusqu'à l'obtention d'un xérogel marron [1,9]

Ce dernier est broyé manuellement à l'aide d'un mortier et puis chauffée dans un creuset à la température désirée pendant 4 heures pour cristalliser la poudre obtenue. La figure II.2 schématise les différentes étapes du protocole de synthèse de poudres YPO_4 dopées avec différentes concentrations en ions du praséodyme [12].

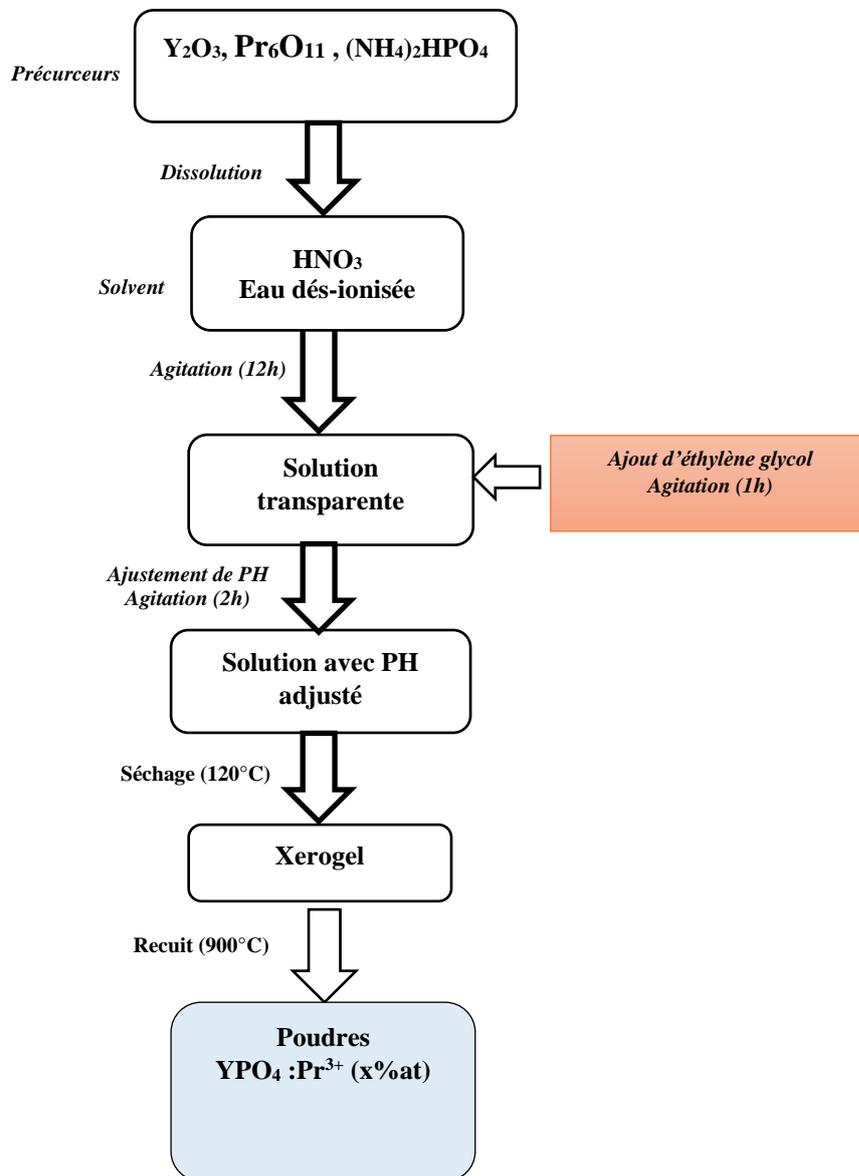


Figure II.2 Différentes étapes de synthèse des poudres $YPO_4 : Pr^{3+}$ par le procédé sol-gel.

II.3 Méthodes d'élaboration des matériaux nanocomposites nanoparticule/polymère

L'état de dispersion des charges dans la matrice constitue l'élément principal à maîtriser lors de l'élaboration des composites à matrice polymère. Afin de disperser des nanoparticules dans un milieu organique, le principal problème à affronter est le risque d'une mauvaise dispersion

de ces nanoparticules au sein de la matrice. Généralement, il existe deux procédés de préparation des nanocomposites Nanoparticules/Polymère :

II.3.1 polymérisation in-situ

Elle consiste à mélanger des monomères et des nanocharges, figure II.3.

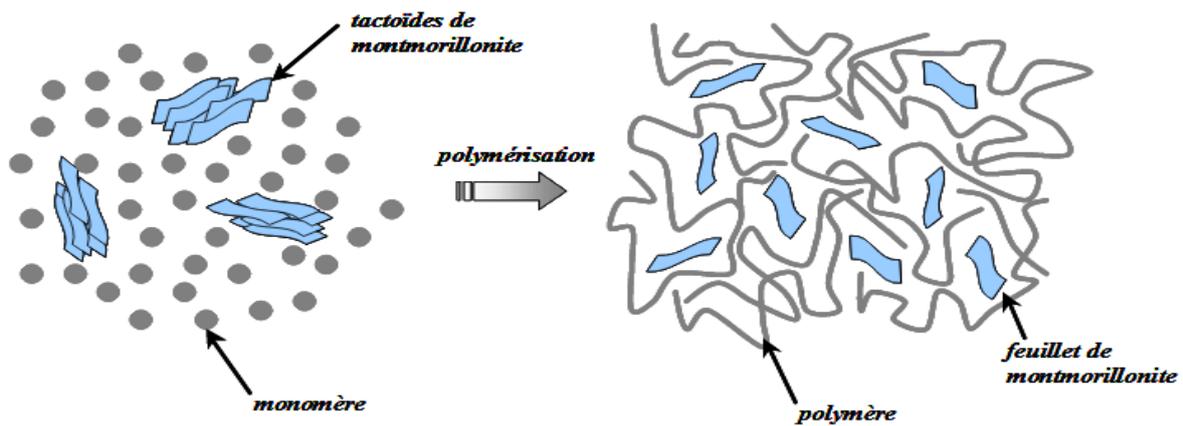


Figure II.3 Schématisation de la polymérisation in-situ d'un nanocomposite lamellaire [13].

II.3.2 Voie directe

Elle consiste à assembler et combiner directement la matrice polymère et les nanocharges. il existe deux modes :

- Mélange directe en solution (en présence de solvant), figure II.4.
- Voie fondue : Cette technique consiste à amener la matrice polymère à l'état fondu.

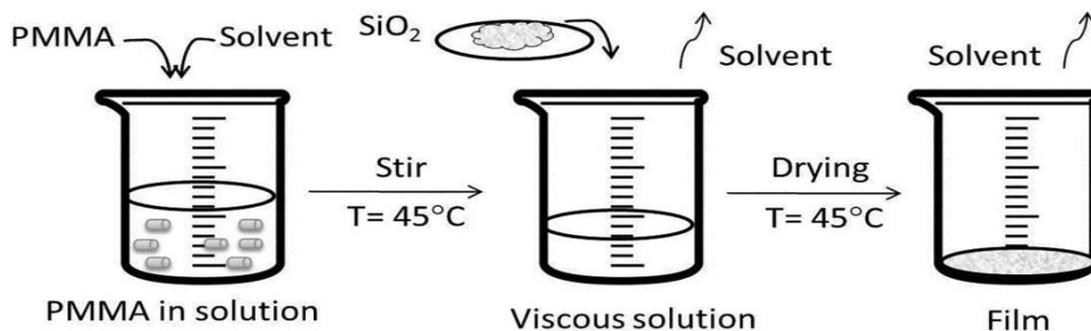


Figure II.4 Synthèse des films nanocomposites SiO_2 /PMMA par la voie mélange directe en solution [14].

La figure II.5 récapitule le principe des différentes méthodes de synthèse des nanocomposites.

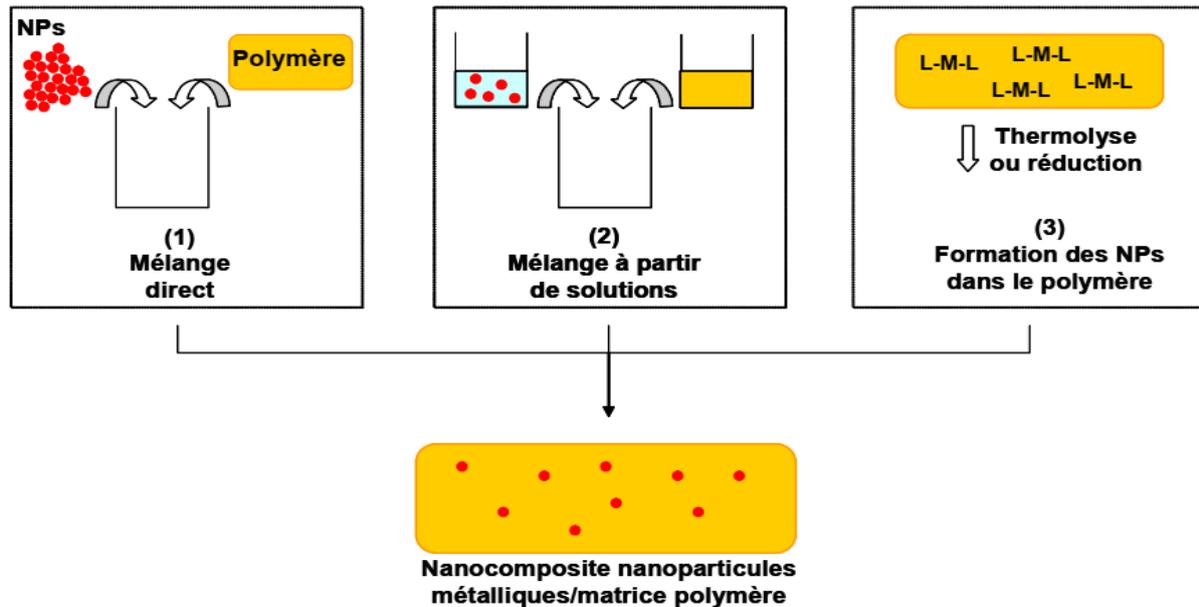


Figure II.5 Schéma présentant les principales voies d'obtention de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques (NPs) et de polymère (L-M-L, précurseur métallique) [15].

Deux caractéristiques essentielles vont influencer sur les propriétés des nanocomposites, à savoir : **la dispersion** et **la distribution** des nanocharges. La dispersion traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon. Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène des nano renforts. Sans une bonne dispersion et distribution (Figure II.6), on perd non seulement l'avantage de l'importante surface de contact due à l'échelle nanométrique, mais on augmente le risque d'agrégats qui jouent le rôle de défauts et limitent les propriétés des matériaux.

Le mélange direct du polymère et des nanoparticules présente de nombreux avantages puisque les techniques de mise en forme des polymères sont bien établies et maîtrisées. De plus, cette méthode rend possible la synthèse de nombreux types de nanocomposites par de simples variations de la nature des particules introduites et du polymère utilisé.

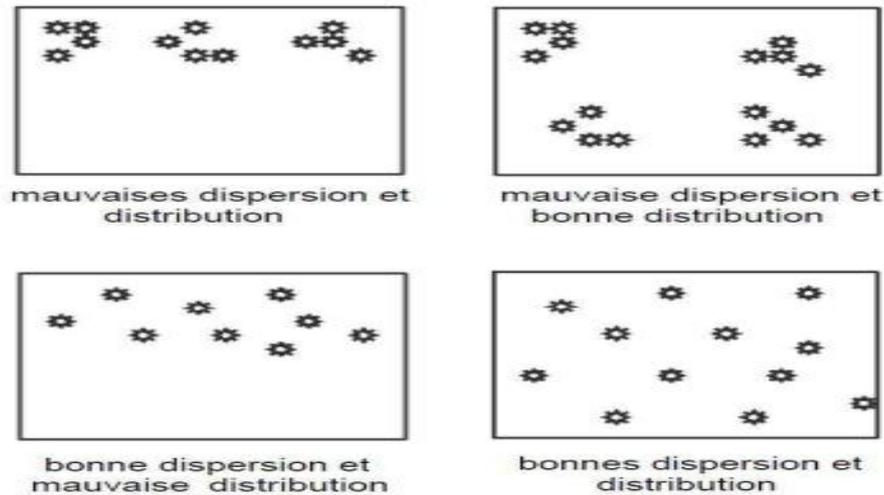


Figure II.6 Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites [16].

Le mélange direct étant simple et rapide, il a été choisi de ne présenter qu'un exemple de cette technique. Cette dernière ne permet pas de s'affranchir de l'agrégation des particules. De plus, elle nécessite la manipulation de particules pulvérulentes de taille nanométrique. Pour éviter cette étape, il est possible de réaliser le mélange d'une solution colloïdale constituée de nanoparticules métalliques et d'une solution de polymère ou de monomère. Ce dernier sera ensuite polymérisé par les méthodes conventionnelles.

II.4 Synthèse des films nanocomposites $YPO_4 : Pr^{3+}$ /polystyrène

Les films nanocomposites $YPO_4 : Pr^{3+}$ (0.1, 2 at.%) /polystyrène ont été synthétisés au niveau de laboratoire de la matière condensée "université A. Mira" par un protocole expérimental de synthèse basé sur la méthode de mélange direct en solution de polymère (polystyrène) et des nanoparticules ($YPO_4 : Pr^{3+}$).

Une quantité de 4 g des cristaux (granulés) du polystyrène (PS) a été dissous dans un bicher contenant 40ml du chloroforme ($CHCl_3$); le mélange (PS/ chloroforme) est agité magnétiquement jusqu'à la dissolution totale du PS et l'obtention d'une solution visqueuse homogène. Ensuite, une quantité de la nanopoudre $YPO_4 : Pr^{3+}$ dont le rapport atomique massique $\frac{m(YPO_4 : Pr^{3+})}{m(PS)} = 5\%$ a été ajouté à la solution obtenue, le mélange est agité pendant 2 h afin de disperser les nanoparticules $YPO_4 : Pr^{3+}$ dans la solution. Finalement, la solution $YPO_4 : Pr^{3+}$ /Ps est versé dans une boîte pétrie et séchée à la température ambiante pendant une journée pour une évaporation complète du solvant, ainsi, un film nanocomposite d'épaisseur 400 um sera formé.

La figure II.7 récapitule les différentes étapes du protocole de synthèse des films nanocomposites $YPO_4 : Pr^{3+}$ /Ps.

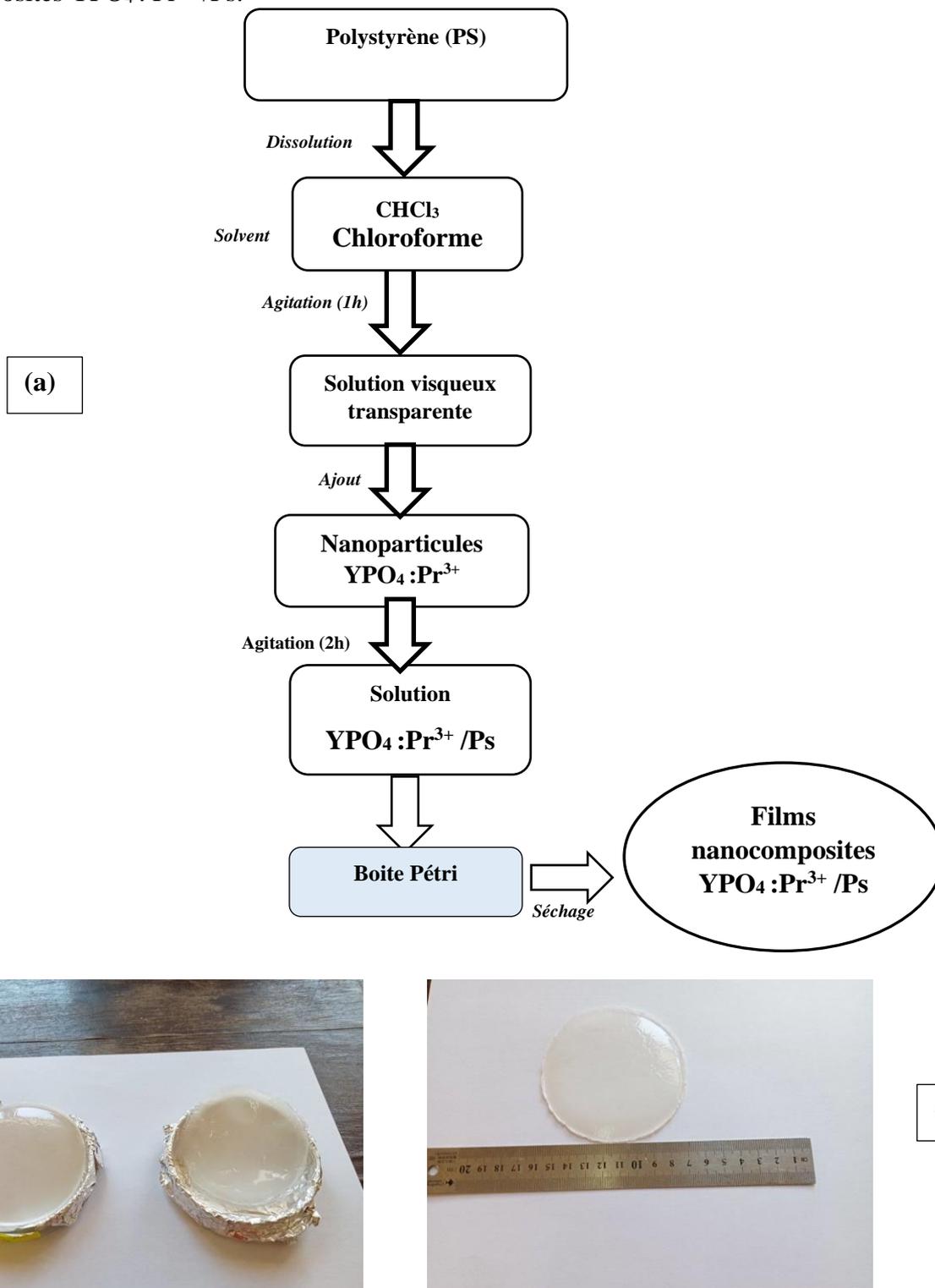


Figure II.7 (a) Différentes étapes de synthèse des films nanocomposites $YPO_4 : Pr^{3+}$ /Ps, (b) Films nanocomposites $YPO_4 : Pr^{3+}$ /Ps.

II.5 Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées pour caractériser les propriétés structurales, optiques, et de photoluminescence des films nanocomposites YPO₄ : Pr³⁺ /PS. Les principes de ces techniques et les instruments associés sont présentés ci-dessous.

II.5.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique non destructive, et la plus utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux.

Dans cette méthode, des rayons X produits par un tube à rayons X sont envoyés, sous un angle θ donné, sur l'échantillon et sont diffractés par les atomes dans des directions dépendant de la longueur d'onde du signal, des dimensions et de l'orientation du réseau cristallin. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux et conduisent à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace (interférences constructives). Le signal collecté par le détecteur mesure l'intensité du signal diffracté pour chaque angle θ . Pour un matériau cristallin, le diffractogramme obtenu présente des pics apparaissant pour des angles de diffraction θ . La position de ces pics renseigne sur l'état de l'arrangement des atomes à l'intérieur du cristal (distance entre plans cristallins) [13]. Les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques sont reliés par la loi de Bragg [12]. Les diffractogrammes X des nanopoudres YPO₄ : Pr³⁺ et les films YPO₄ : Pr³⁺ /PS ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre *Rigaku Mini flex-II diffractomètre* (figure II.8).

Les différents diffractogrammes x obtenus après l'analyse DRX ont été traités à l'aide de logiciel *MAUD software (Material analysis by using diffraction)* afin d'identifier la phase des échantillons préparés et d'extraire les différents paramètres cristallographiques (paramètres de maille, taille des cristallites, microcontraintes) en utilisant l'affinement *Rietveld* [12].

La diffraction des rayons X permet également de remonter à la taille des cristallites en utilisant deux méthodes [17,1] :

- **La méthode de Debby-Scherrer.**
- **La méthode de Williamson-Hall.**



Figure II.8 Diffractomètre de rayons X de type *Rigaku Mini flex-II diffractometer*
(Laboratoire de physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia).

II.5.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infra-rouge (IR), classiquement utilisée comme une méthode d'analyse structurale, permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels chimiques dans les molécules.

Le principe de cette technique s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Sous l'effet d'un rayonnement IR, le matériau absorbe une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit. Cette absorption, qui a lieu lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, se traduit par une vibration ou une rotation forcée de certaines liaisons covalentes présentes dans le matériau [18].

Les spectres FT-IR des échantillons ont été enregistrés entre 400-4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre de type *Prekin Elmer « Spectrum two »* (Figure II.9)



Figure II.9 Spectromètre infrarouge de type *Prekin Elme two*
(Laboratoire de physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia).

II.5.3 Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence représente une méthode spectroscopique d'analyse des phénomènes de photoluminescence dans un matériau luminescent. Cette technique d'analyse est basée sur l'enregistrement de deux types de spectres :

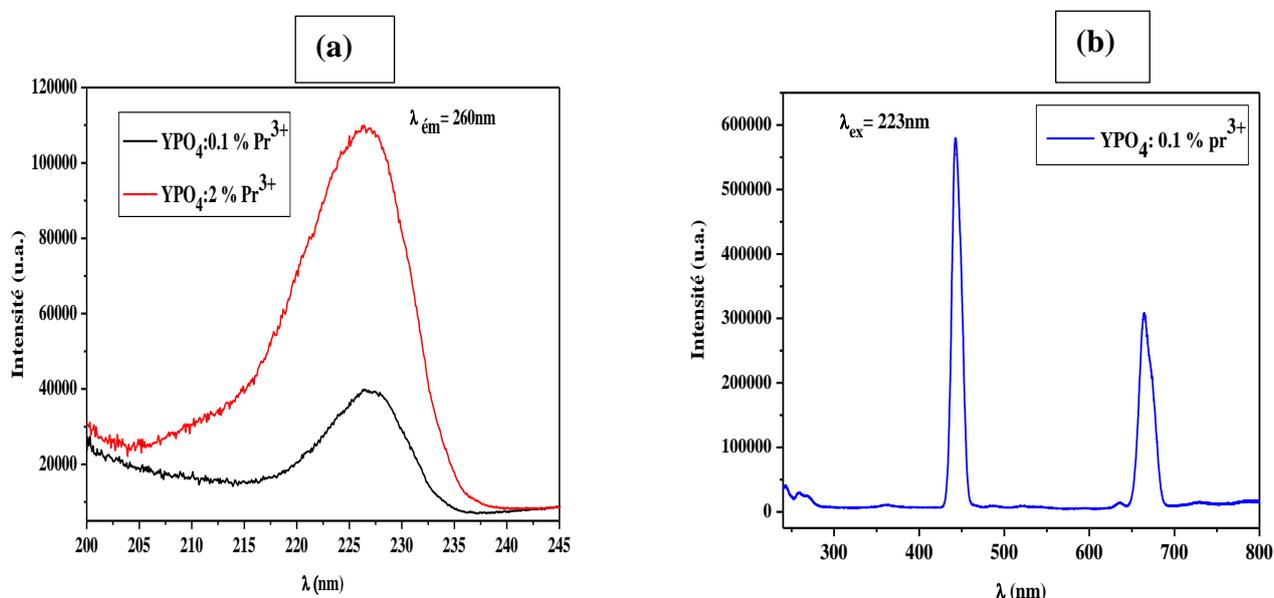


Fig II.10 Spectres de photoluminescence de la matrice $YPO_4:Pr^{3+}$:

(a) Spectre d'excitation, (b) Spectre d'émission.

- Spectre d'excitation : Ce spectre représente le changement d'intensité de luminescence (émission) en fonction de la longueur d'onde sous une longueur d'émission fixe, comme le montre la figure II.10.(a).
- Spectre d'émission : Ce spectre représente le changement d'intensité d'émission en fonction de la longueur d'onde à une longueur d'onde d'excitation fixe, comme le montre la figure II.10.(b).

Les mesures de la photoluminescence ont été obtenus à la température ambiante avec un spectromètre de luminescence Shimadzu RF-6000 (*Laboratoire de physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia*) (figure II.11)

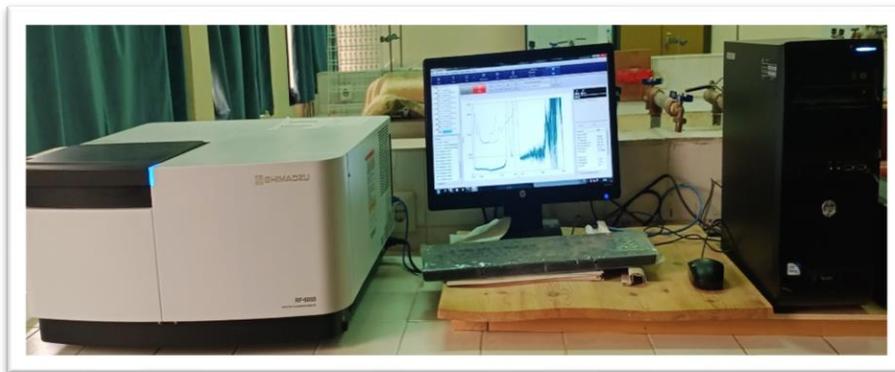


Figure II.11 Spectromètre de photoluminescence Shimadzu RF-6000 (*Laboratoire de physique des matériaux et catalyse, Université de Bejaia*).

Références bibliographiques

- [1] Kahouadji B. (2017). Synthèse par voie sol-gel et étude des propriétés structurales et optiques des scintillateurs à base des ortho-phosphates LnPO_4 ($\text{Ln}=\text{Y}$, Lu, La et Gd) dopés aux ions des terres rares trivalents. Thèse doctorat, Université de Béjaia.
- [2] Rajesh K, Mukundan P, Pillai P, Nair V, Warriar K. (2004). High-surface-area nanocrystalline cerium phosphate through aqueous Sol-Gel route. *Chemistry of materials*, 16 (14), 2700-2705.
- [3] Nedelec J, Mansuy C, Mahiou R. (2003). Phosphores YPO_4 et LuPO_4 dérivés de sol-gel, une étude spectroscopique. *Tourillon de structure moléculaire*, 651, 165-170.
- [4] Weihua D, Chen J, Wang X, Chen B. (2004). Etudes de la transformation de la structure de phase et de l'excitation UV-V de YPO_4 : Tb synthétisée par voie de précipitation en solution. *Lettres de chimie*, 33 (11), 1448-1449.
- [5] Riwozki K, Meyssamy H, Schnablegger H, Kornowski A, Haase M. (2001). Liquid-Phase Synthesis of Colloids and Redispersible Powders of Strongly Luminescing LaPO_4 : Ce, Tb Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(3), 573-576.
- [6] Riwozki K, Meyssamy H, Kornowski A, Haase M. (2000). Liquid-phase synthesis of doped nanoparticles: colloids of luminescing LaPO_4 : Eu and CePO_4 : Tb particles with a narrow particle size distribution. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(13), 2824-2828.
- [7] Fang Y, Xu A, Song R, Zhang H, You L, Yu J, Liu H. (2003). Synthèse systématique et caractérisation de nanofils monocristallins d'orthophosphate de lanthanide. *Journal de l'American Chemical Society*, 125 (51), 16025-16034.
- [8] Meyssamy H, Riwozki K, Kornowski A, Naused S, Haase M. (1999). Synthèse par voie humide de nanomatériaux colloïdaux dopés : particules et fibres de LaPO_4 : Eu, LaPO_4 : Ce et LaPO_4 : Ce, Tb. *Matériaux avancés*, 11 (10), 840-844.
- [9] Kahouadji B, Guerbous L, Boukerika A, Dolić S, Jovanović D, Dramićanin M. (2017). Synthèse sol gel et effet du pH sur les propriétés luminescentes et structurales de YPO_4 : nanophosphores Pr^{3+} . *Matériaux optiques*, 70, 138-143.
- [10] Kissous H, Gabis M, Aksas A. (2014). Elaboration et caractérisation des aérogels monolithiques de ZnO : Al/ SiO_2 par voie sol gel. Doctoral dissertation, Université de Béjaia.
- [11] Collignon F. (2008). cahier techno sol-gel, Centre de ressources technologiques en chimie.

- [12] Kahouadji B, Lamiri L. (2021). Caractérisation structurale et de photoluminescence des nanopoudres YPO_4 synthétisées par la voie sol-gel dopées aux ions Pr^{3+} . Doctoral dissertation, Université Abderrahmane Mira, Béjaia.
- [13] Bencharki M. (2021). Nanocom-Elaboration et caractérisation de nano-composites à base de polymères bio-sourcés pour l'isolation électrique. Doctoral dissertation, Reims.
- [14] Boulerba D, Zoukel A. (2021). Nanocomposites poly (méthacrylate de méthyle)/ SiO_2 : Effets de la force d'interaction moléculaire sur les propriétés thermiques. *Polymères et composites polymères*, 29 (9_suppl), S49-S56.
- [15] Vitoux P. (2008). Elaboration de nanocomposites" nanoparticules métalliques/polymère" en milieux fluides supercritiques. Doctoral dissertation, Bordeaux 1.
- [16] Mekroud A. (2018). Synthèse et caractérisation de nanocomposite type nanoblend: polyéthylène/polystyrène/argile. Doctoral dissertation, Université Farhat Abbas, Setif.
- [17] Lamiri L, Synthèse et caractérisation des poudres ultrafines de sesquioxydes d'yttrium dopés par des ions d'euporium trivalents (Eu^{3+}) élaborées par voie sol-gel. Thèse de doctorat, Université A.Mira Bejaia.
- [18] Boukerika A, Brihi N. (2014). Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques de type grenat $(Y, Lu)_3Al_5O_{12}$ activés aux ions cérium. Doctoral dissertation, Université de Jijel.
- [19] Salmi A. (2008). Synthèse et propriétés de matériaux nanocomposites à renforts graphitique et cellulosique. Doctoral dissertation, Université El Hadj Lakhdar, Batna.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux ainsi qu'aux discussions relatives aux propriétés structurales et la spectroscopie de luminescence des films nanocomposites $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ / Polystyrène (PS) synthétisées par un protocole expérimental basé sur la méthode de mélange directe.

III.2 Caractérisation des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$

III.2.1 Caractérisation structurale

III.2.1.1 Analyse DRX

Les diffractogrammes des rayons X des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (x %. at, x=0.1, 2) synthétisées par un protocole expérimental basé sur la méthode sol-gel calcinées à 900 °C.

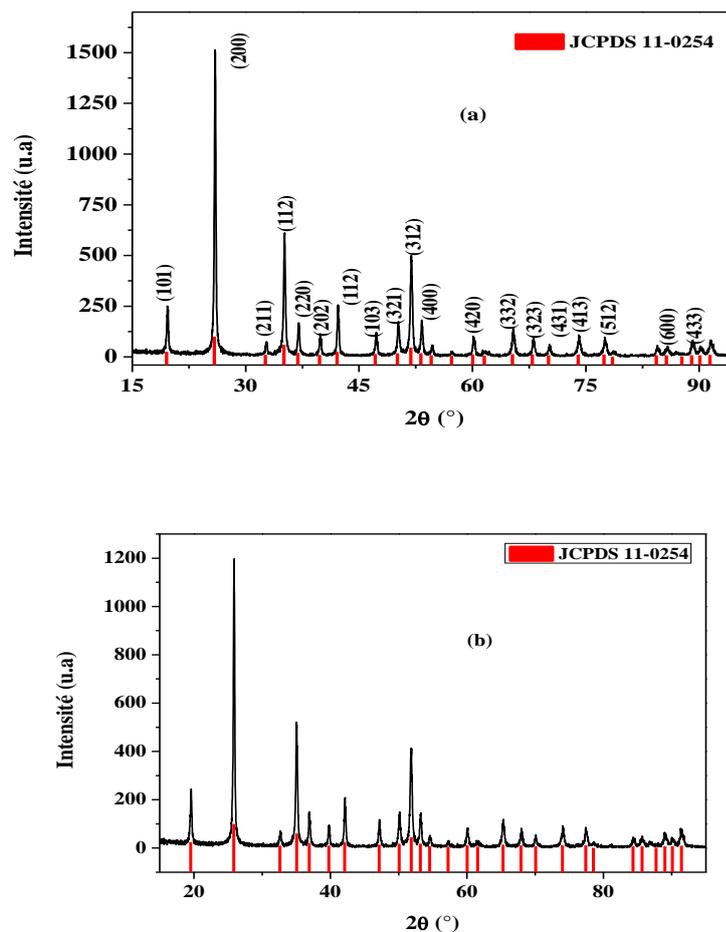


Figure III.1 Diffractogrammes des rayons X des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (x %. at),
(a) $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0.1 % at), (b) $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (2 % at).

pendant 4h. les spectres obtenus sont affinés par le logiciel High Score plus en utilisant la méthode de Rietveld. Les résultats sont illustrés sur la figure I.1. Tous les pics de diffraction observés sont indexés à la phase tétragonale pure de la matrice YPO_4 (structure Xénotime, groupe d'espace I_{41}/amd) selon la fiche JCPDS N° 011-0254.

Le tableau III.1 regroupe les différents paramètres cristallographiques et de la microstructure des nanopoudres $YPO_4 :Pr^{3+}$ (x % .at) obtenus à l'aide de *MAUD software* après l'affinement des diffractogrammes X enregistrés.

Tableau III.1 Paramètres cristallographiques des nanopoudres $YPO_4 :Pr^{3+}$ (x % .at).

x(% .at)	0.1%	2%
D(A°)	378(2)	356(3)
a(A°)	6.8833(3)	6.8880 (3)
c(A°)	6.0174(3)	6.0208(3)
Sig	0.958546	0.96361035
Rwp(%)	14.472087	14.811892
Rexp(%)	15.097959	15.371245

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

Les différents paramètres cristallographes obtenus sont propres à la phase tétragonale de la matrice YPO_4 d'après la fiche JCPDS N° 011-0254

III.2.1.2 Analyse FTIR

Afin d'identifier les différentes espèces chimiques existants dans les nanopoudres $YPO_4 :Pr^{3+}$, nous avons enregistré les spectres d'absorption FT-IR des différentes nanopoudres, figure III.2.

Les spectres FTIR des nanopoudres $YPO_4 :Pr^{3+}$ présentent deux régions d'absorption :

- **Région (a)** : Au-dessus 700 cm^{-1} , elle présente deux bandes d'absorption (à 516 cm^{-1} et à 650 cm^{-1}) qui sont attribuées aux vibrations des liaisons Y-O [1, 2].
- **Région (b)** : Cette région comprise entre 700 et 1200 cm^{-1} , elle présente une bande d'absorption à 1000 cm^{-1} caractéristique aux vibrations du groupe chimique PO_4^{-3} [3,4].

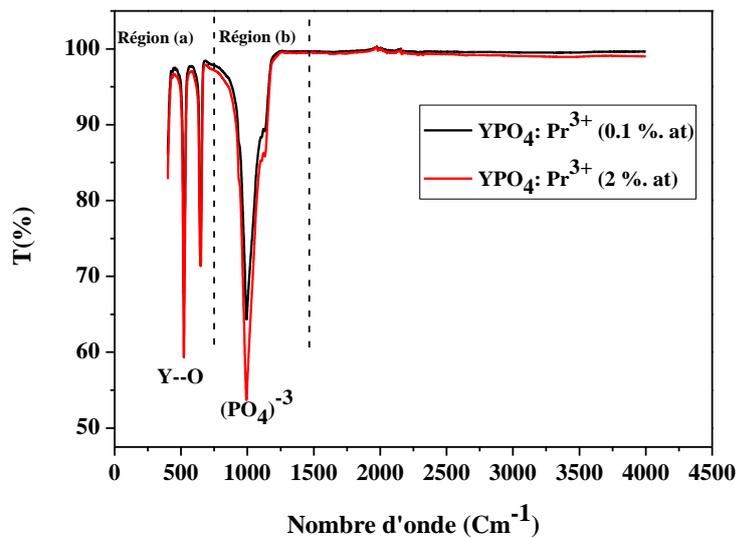


Figure III.2 Spectres FTIR des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (x% . at) recuite à 900°C .

III.2.2 Spectroscopie de photoluminescence

III.2.2.1 Spectres d'excitation

Afin d'explorer les transitions interconfigurationnelles ($4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$) et intraconfigurationnelles ($4f^2 \rightarrow 4f^2$) des ions Pr^{3+} dans les nanopoudres YPO_4 , nous avons enregistré les spectres d'excitation de ces poudres dans le domaine UV – Vis.

Nous avons reporté sur la figure III.3 les spectres d'excitation des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ enregistrés pour la longueur d'onde d'émission à 260nm ($\lambda_{\text{em}} = 260\text{ nm}$).

Les spectres d'excitation obtenus sous $\lambda_{\text{em}} = 260\text{ nm}$ sont composés d'une bande d'absorption large intense dans la région UV centrée à 225 nm attribuée aux transitions interconfigurationnelles de l'état fondamental $4f^2$ ($^3\text{H}_4$) au niveau d'énergie le plus bas de la configuration $4f^2$ ($4f^2$ ($^3\text{H}_4$) \rightarrow $4f^2$) [5, 6].

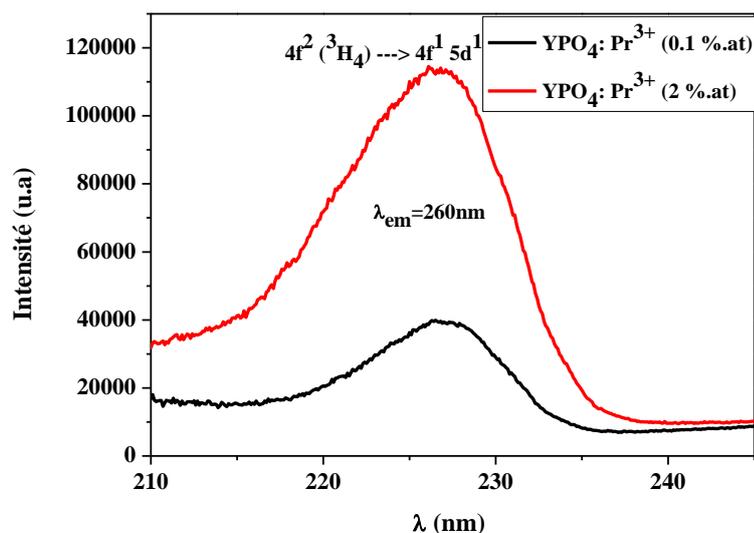


Figure III.3 Spectres d'excitation des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ dans le domaine UV.

Les spectres d'excitation correspondent aux transitions intraconfigurationnelles $4f^2 \rightarrow 4f^2$ des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ enregistrés sous une longueur d'émission à 596nm ($\lambda_{em} = 596 \text{ nm}$) correspondent à la fluorescence $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, sont présentés sur la figure III.4.

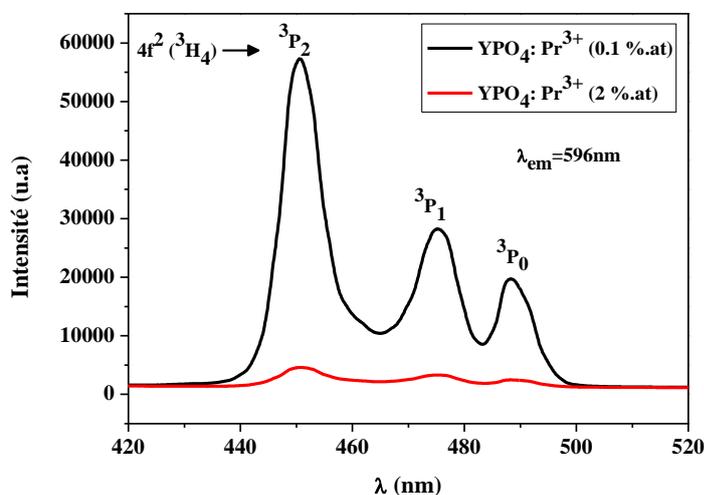


Figure III.4 Spectres d'excitation des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ dans le domaine Visible.

Trois pics d'absorption localisés à : 450nm, 475nm, 490nm ont été observés et qui sont attribués aux transitions intraconfigurationnelles $4f^2 \rightarrow 4f^2$: $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$, $^3H_4 \rightarrow ^3P_1 + ^1I_6$, $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ [7].

Ces résultats montrent que la poudre $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (0.1%. at) présente une bonne absorption dans le domaine visible contrairement à la poudre $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (2%. at) qui présente une meilleure absorption dans le domaine UV.

III.2.2.2 Spectres d'émission

Les spectres d'émission des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ obtenus sous excitation à 223nm ($\lambda_{\text{ex}} = 223 \text{ nm}$) sont reportés sur la figure III.5.

Les spectres d'émission enregistrés présentent des bandes d'émission larges et intense dans le domaine spectral 240-280 nm, qui sont attribuées aux émissions du niveau 4f5d le plus bas aux groupes de niveaux $4f^2$ suivants: ($^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_5$), ($^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$) et ($^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_4$). Une bande d'émission de plus faible intensité est observée aux alentours de 350 et 380 nm, elle correspond aux transitions interconfigurationnelles $4f5d \rightarrow ^3\text{P}_J + \text{I}_6$ de l'ion Pr^{3+} [7, 8].

Les spectres d'émission des nanopoudres ont été enregistrés sous excitation Vis à 459 nm correspond au pic d'absorption plus intense (figure III.4) , qui est attribué à la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$.

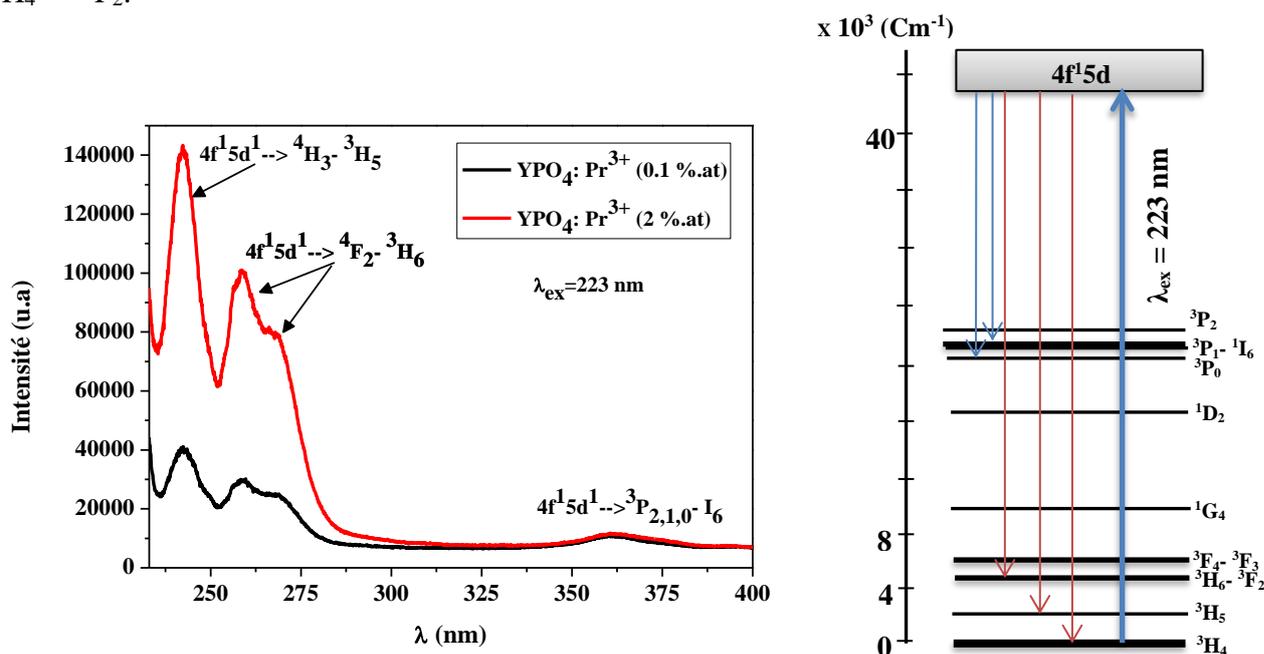


Figure III.5 Spectres d'émission des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ sous excitation UV à 223 nm.

Les spectres d'émission obtenus présentent une bande d'émission situés entre 580nm et 630nm attribuée à la transition $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, et une autre bande d'émission est observée dans la région 640-650nm attribuée à la transition $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$, figure.III.6. L'observation de la transition $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (émission rouge) est due à la relaxation non radiative à partir des niveaux $^3\text{P}_J$ ($J = 0, 1$ et 2) + $^1\text{I}_6$ au niveau $^1\text{D}_2$ [9, 10,11].

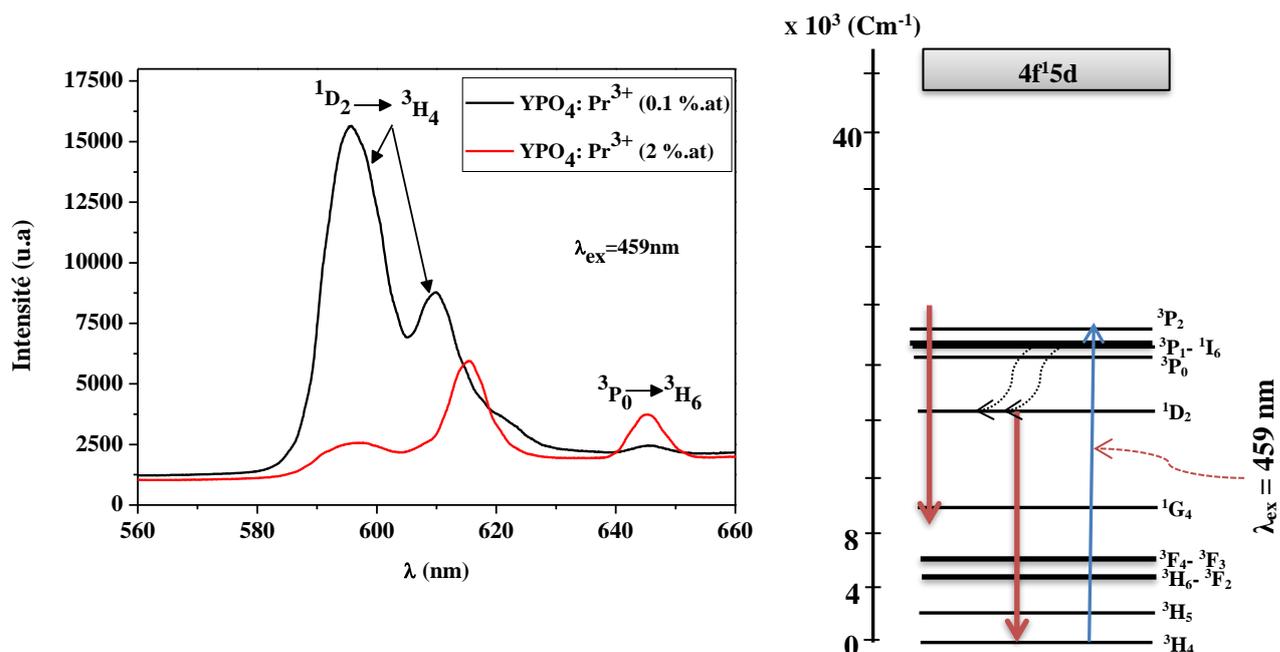


Figure III.6 Spectres d'émission des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ sous excitation Vis à 459 nm.

III.3 Caractérisation des films nanocomposites $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{PS}$

III.3.1 Caractérisation structurale

III.3.1.1 Analyse DRX

La figure III.7 montre le diffractogramme des rayons X d'un film polystyrène d'épaisseur ($\approx 600\mu\text{m}$). Ce diffractogramme X présente une bande large localisée dans la région 2θ ($10^\circ - 30^\circ$) attribuée à la phase amorphe du polystyrène [12,13].

Les diffractogramme des rayons X des films nanocomposites $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{PS}$ avec un rapport massique $w=5\%$ et d'épaisseur ($\approx 600\mu\text{m}$), sont présentés sur la figure III.8. Les diffractogrammes des rayons X des films nanocomposites peuvent être divisés en deux régions : une avant $2\theta=20^\circ$, où on observe une bande large attribuée à la phase amorphe du polystyrène, et une après $2\theta=20^\circ$ qui présente plusieurs pics de diffraction attribués à la phase cristalline pure d' YPO_4 selon la carte selon la fiche JCPDS N° 011-0254.

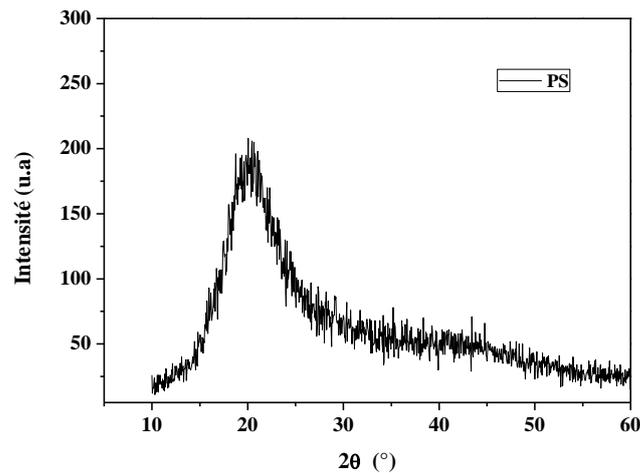


Figure III.7 Diffractogrammes des rayons X d'un film polystyrène.

Une amélioration dans la cristallinité de PS a été observée lors l'insertion des nanoparticules de $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ dans les films de PS, cette amélioration elle est plus prononcée dans le cas du film $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ (2% .at) /PS.

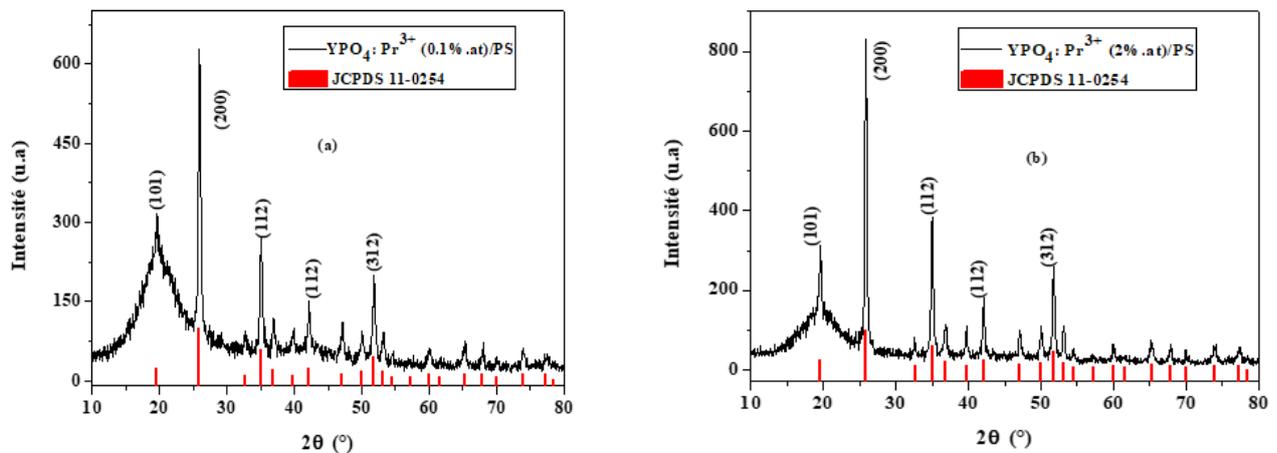


Figure III.8 Diffractogrammes des rayons X des films nanocomposites $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}/\text{PS}$.

III.3.1.2 Analyse FTIR

Afin de confirmer l'incorporation des nanoparticules $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ dans les films de polystyrène nous avons enregistré les spectres FTIR des films.

La figure III.9(a) montre le spectre FTIR du film polystyrène, toutes les bandes d'absorption observées sont caractéristique aux groupes polymériques de PS. Les bandes observées à $545,688$ et 770 Cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons C-H [14]. La région comprise

entre 1400 et 1650 Cm^{-1} présente les bandes d'absorption correspondent aux vibrations des liaisons C=C [12,15]. Les deux dernières bandes d'absorption localisée à 2925 et 3022 Cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des groupes $-\text{CH}_2$ [12,14].

Les spectres FTIR des films nanocomposites $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{PS}$ présentent le même profil que le spectre FTIR du film PS. Néanmoins, des nouvelles bandes d'absorption localisées à 644 et 1003 Cm^{-1} ont été observées sur les spectres FTIR des films $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{PS}$ (figure III.9 (b)), attribuées respectivement aux vibrations de la liaison Y-O et aux groupes $(\text{PO}_4)^{3-}$ [1,4].

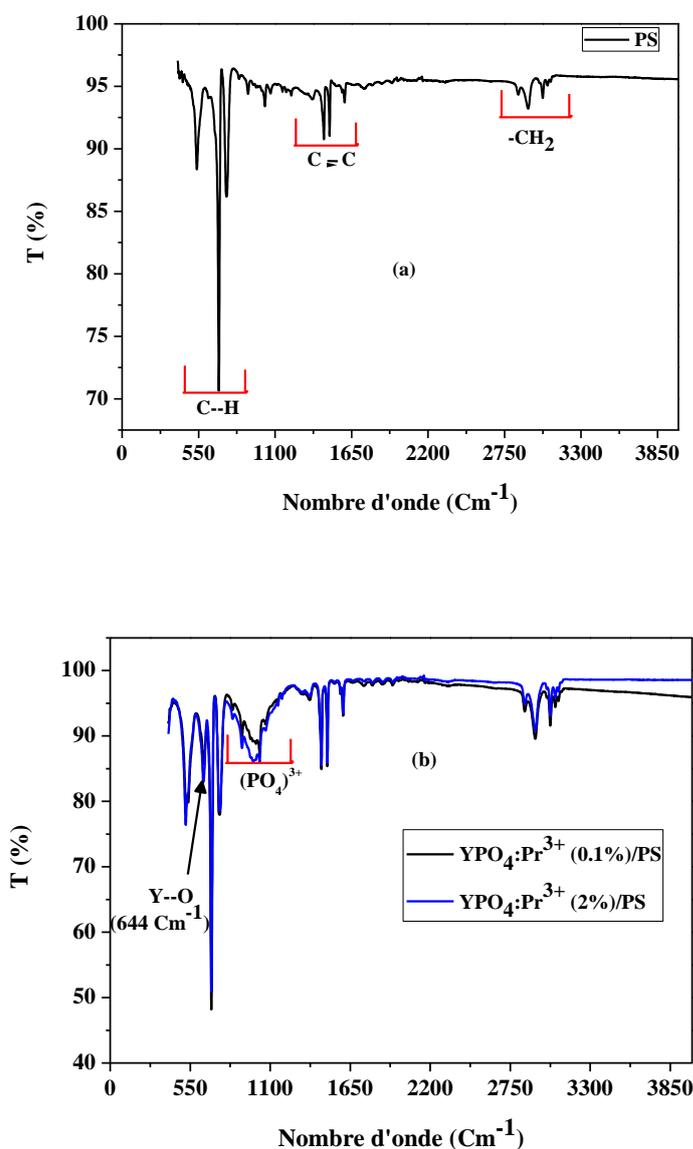


Figure III.9 Spectres FTIR des films, (a) PS, (b) films nanocomposites $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{PS}$.

III.3.2 Spectroscopie de photoluminescence

Le spectre d'excitation du film PS est enregistré sous une longueur d'onde d'émission à 320 nm, figure III.10. Le spectre obtenu présente une bande d'absorption dans la région UVB (280-300nm) centré à 290nm, elle correspond à l'énergie d'absorption fondamentale (HOMO-LUMO ≈ 4.2 eV) de polystyrène [16,17]. Plusieurs auteurs ont observé cette bande d'absorption dans leurs travaux de recherche tels que : T. M. Demkiv et all [16], S.M.V. Novais et all [18]. Les spectres UV-vis du polystyrène publiés dans plusieurs travaux de recherche ont montré que le PS présente une forte absorption dans la région UVB (200-300nm) [19,20].

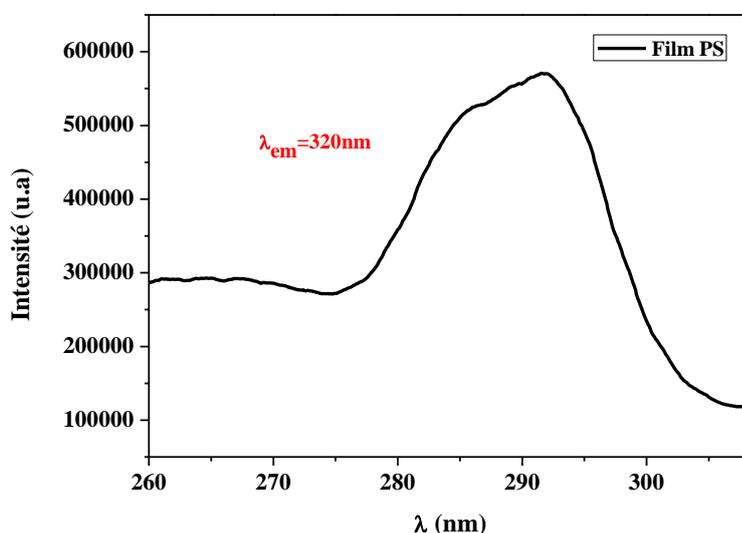


Figure III.10 Spectre d'excitation du film polystyrène.

Le polystyrène présente une forte absorption pour des longueurs d'onde $\lambda_{ex} < 290$ nm [16]. En effet, le spectre d'émission du film PS a été enregistré sous une longueur d'onde d'excitation à 223 nm, figure III.11.

Le spectre d'émission du polystyrène présente une bande d'émission large dans la région UVA (280-400 nm), qui se compose de deux bandes d'émission, la première centrée à 325 nm attribuée au polystyrène, et la seconde bande centrée à 360 nm qui peut être attribuée à la présence des impuretés organiques luminescentes telles que : 2,5 diphenyl oxazole (PPO) and 1,4-bis(5phenyloxazol-2-yl) benzene (POPOP) [16,17,21,22]. L'apparition de la deuxième bande d'émission sur le spectre d'émission du PS indique qu'il y a un transfert d'énergie entre

le polystyrène et les impuretés lumineuses (dopants organiques). Le tableau III.2 regroupe quelques paramètres optiques et physiques du Polystyrène (PS), PPO, et POPOP.

Tableau III.2 Propriétés optiques et physiques principales du PS, PPO, et POPOP [18,22].

Propretés	PS	PPO	POPOP
Excitation (nm)	290	308	366
Emission (nm)	310	385	420
Indice de réfraction	1.67		
Densité (g/Cm ³)	1.04		
Constante diélectrique	2.44		

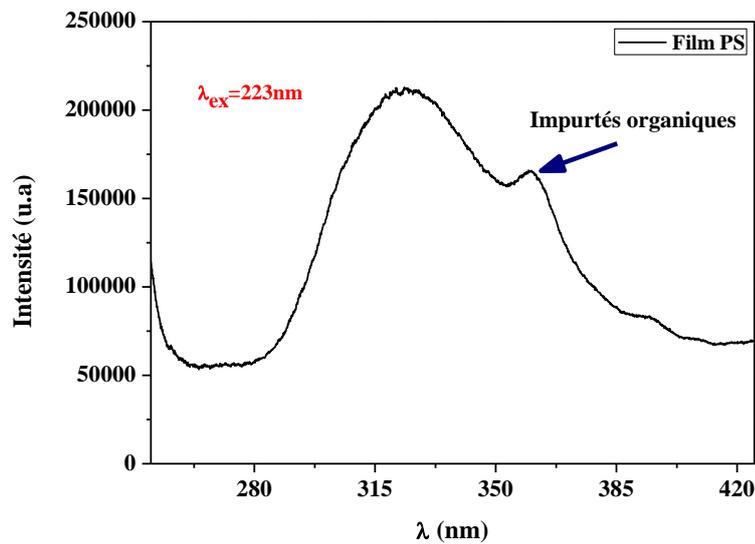


Figure III.11 Spectre d'émission du film polystyrène.

le mécanisme de la luminescence au niveau du film polystyrène est illustré sur La figure III.12.

La figure III.13 montre les spectres d'émission des films nanocomposites YPO₄:Pr³⁺/PS sous excitation à 223nm. Les spectres obtenus présentent la même forme que celui du film PS, néanmoins une diminution dans l'intensité de la luminescence a été observée.

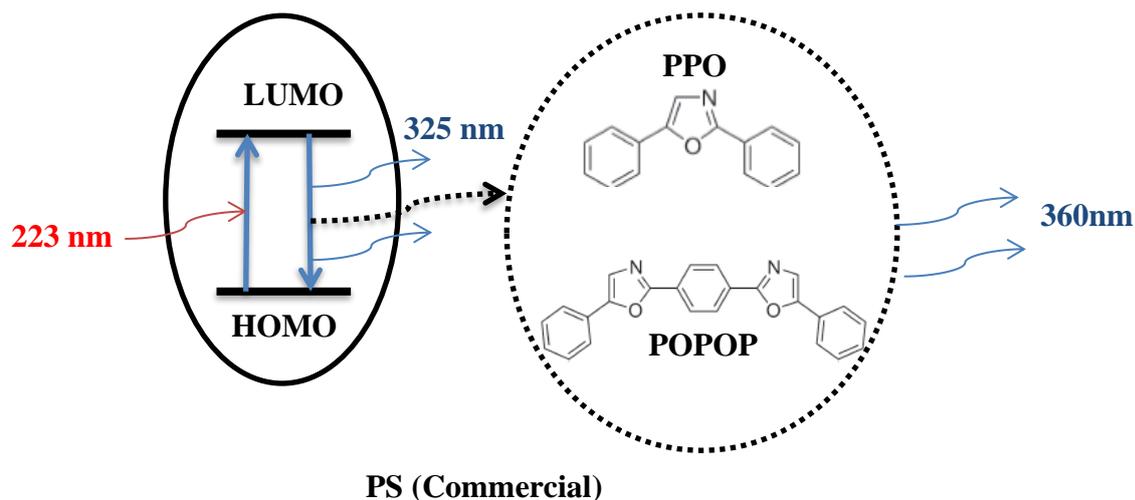


Figure III.12 Mécanisme de la photoluminescence au niveau du film polystyrène.

Cette diminution est plus prononcée dans le cas du film $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{PS}$ avec un taux de dopage important (2%.at), ainsi le phénomène d’extinction de l’intensité est provoqué par les nanoparticules d’ $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$. La diminution de l’intensité de la luminescence lors l’incorporation des nanoparticules d’ $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ est due au transfert d’énergie polystyrène \rightarrow nanoparticules.

Aucune bande d’émission caractéristique des ions Pr^{3+} a été observée, cela est due peut-être à l’émission rapide de polystyrène ($\tau_{\text{PS}} \approx 2\text{-}3\text{ns}$) [16,21] par rapport à l’émission de l’ion Pr^{3+} ($\tau_{\text{Pr}^{3+}} \approx 23\text{-}70\text{ns}$) [23,24], ce qui conduit juste à l’observation de l’émission liée au polystyrène.

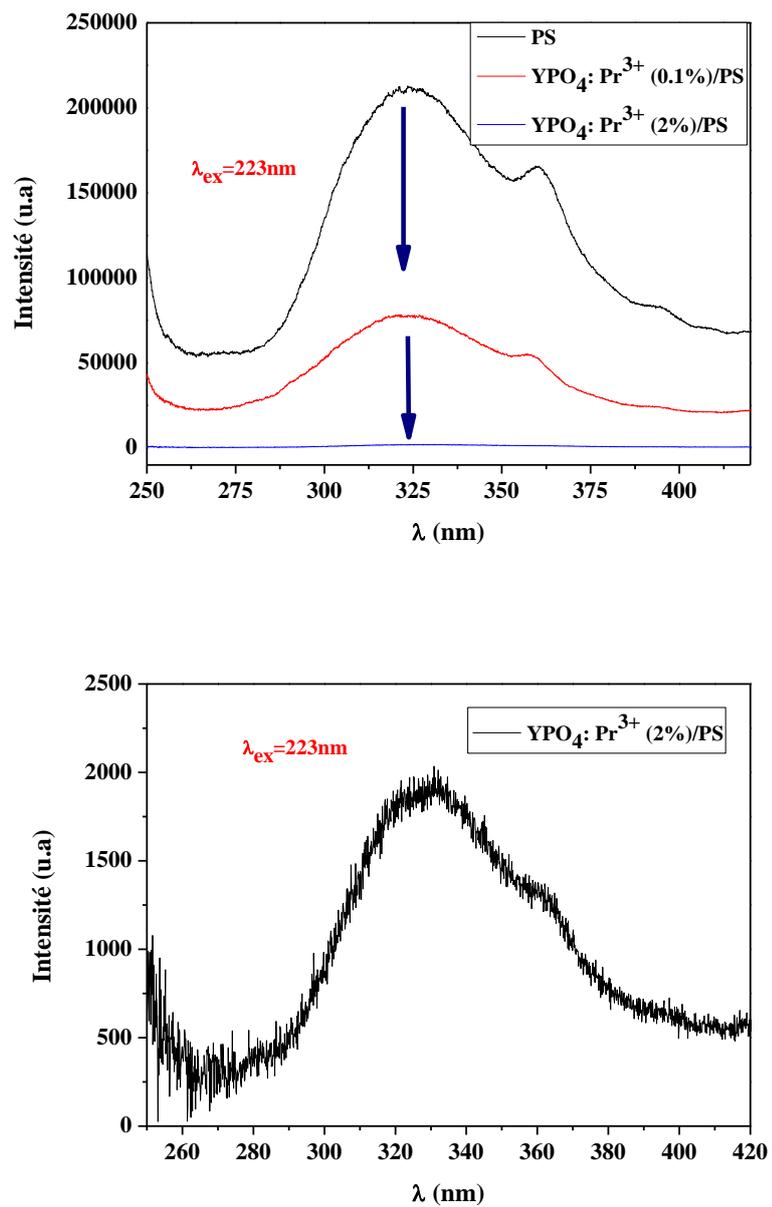


Figure III.13 Spectre d'émission des films nanocomposites $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}/\text{PS}$.

References bibliographiques

- [1] Yadav R, Rai S. (2019). effect of annealing and excitation wavelength on the down conversion photoluminescence of Sm^{3+} doped Y_2O_3 nano-crystalline phosphor optics and laser technology 111, 169-175.
- [2] Kodaira C, Stefani R, Maia A, Felinto M, Brito H. (2007). Optical investigation of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ nanophosphor prepared by combustion and pechini methods. J lumin. 127, 616-622.
- [3] Parchur A, Prasad A, Rai S, Tewari R, Sahu R, Okram G, Ningthoujam R (2012). Observation de bandes intermédiaires dans l'hôte YPO_4 dopé Eu^{3+} : effet ion Li^+ et émetteur de lumière bleu à rose. Avances AIP , 2 (3), 032119.
- [4] Devi H, Singh T. (2016). Comparaison de l'effet de l'EDTA et du citrate sur la propriété de luminescence des nanoparticules YPO_4 dopées Eu^{3+} . Perspectives en sciences , 8 , 267-269.
- [5] You F, Huang S, Meng C, Wang D, Xu J, Huang Y, Zhang G. (2007). Configuration 4f5d et émission en cascade de photons de Pr^{3+} dans les solides. Journal de luminescence , 122 , 58-61.
- [6] Jüstel T, Huppertz P, Mayr W, Wiechert D. (2004). Temperature-dependent spectra of $\text{YPO}_4:\text{Me}$ (Me= Ce, Pr, Nd, Bi). Journal of luminescence, 106(3-4), 225-233.
- [7] Kahouadji B, Guerbous L, Boukerika A, Dolić S, Jovanović D, Dramićanin M. (2017). Synthèse sol gel et effet du pH sur les propriétés luminescentes et structurales de YPO_4 : nanophosphores Pr^{3+} . Matériaux optiques , 70 , 138-143.
- [8] Srivastava A. (2016). Aspects de la luminescence Pr^{3+} dans les solides. Journal of Luminescence , 169 , 445-449.
- [9] Chen H, Lian R, Yin M, Lou L, Zhang W, Xia S, Krupa J. (2001). Extinction de la concentration de luminescence de l'état $^1\text{D}_2$ dans $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$. Journal of Physics: Condensed Matter, 13 (5), 1151.
- [10] Chen H, Lian R, Yin M, Lou L, Zhang W. (2001). luminescence concentration quenching of $^1\text{D}_2$ state in $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$. J, phys: condens. matter 13, 1151-1158.
- [11] Kahouadji B, Guerbous L, Jovanović D, Dramićanin D. (2022). Dépendance à la température de l'émission rouge dans YPO_4 : nanopoudres Pr^{3+} . Tourillon de luminescence , 241 , 118499.
- [12] Jassim A, Alwan R, Kadhim Q, Nsaif A. (2016). Préparation et caractérisation de films nanocomposites $\text{ZnO}/\text{polystyrène}$ par irradiation ultrasonore. Nanotechnologie, 6,17-23.

- [13] Tucureanu V, Matei A, Avram A. (2020). L'effet de la matrice polymère sur les propriétés d'émission des luminophores à base de YAG. *Journal des alliages et des composés*, 844, 156136.
- [14] Fang J, Xuan Y, Li Q. (2010). Préparation de sphères de polystyrène de différentes granulométries et assemblage des cristaux colloïdaux de PS. *Sciences Sciences technologiques chinoises*, 53 (11), 3088-3093.
- [15] Jeeju P, Jayalekshmi S. (2011). Sur les propriétés optiques intéressantes des films nanocomposites polystyrène/oxyde de zinc hautement transparents et thermiquement stables. *Journal of Applied Polymer Science*, 120 (3), 1361-1366.
- [16] Demkiv T, Halyatkin O, Vistovskyy V, Gektin A, Voloshinovskii A. (2016). Luminescence excitée par rayons X d'un scintillateur à base de polystyrène chargé de nanoparticules LaPO₄-Pr. *Journal de physique appliquée*, 120 (14), 144301.
- [17] Rajakrishna K, Dhanasekaran A, Yuvaraj N, Ajoy K, Venkatraman B. Jose M (2021). Amélioration du Scintillateur Plastique avec Chargement de BaFBr : Eu²⁺ Phosphore Radio luminescent. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 68 (6), 1286-1295.
- [18] Novais S, Monteiro T, Teixeira V, Gomes M, Valerio M, Macedo Z, Barbosa L. (2018). Synthèse hydrothermale de CdWO₄ pour le développement de films composites scintillateur-polymère. *Journal of Luminescence*, 199, 225-231.
- [19] Tu Y, Zhou L, Jin Y, Gao C, Ye Z, Yang Y, Wang Q. (2010). Transparent and flexible thin films of ZnO-polystyrene nanocomposite for UV-Shielding applications. *Journal of Materials Chemistry*, 20(8), 1594-1599.
- [20] Jeeju P, Sajimol A, Sreevalsa V, Varma S, Jayalekshmi S. (2011). Propriétés optiques dépendant de la taille des films nanocomposites transparents en polystyrène/ZnO enduits par centrifugation. *Polymère international*, 60 (8), 1263-1268.
- [21] Park J, Kim H, Hwang Y, Kim D, Park H. (2014). Scintillation properties of quantum-dot doped styrene based plastic scintillators. *Journal of luminescence*, 146, 157-161.
- [22] Pla-Dalmau A, Bross A, Mellott K. (2001). Low-cost extruded plastic scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 466(3), 482-491.
- [23] Ogiegło J, Zych A, Ivanovskikh K, Jüstel T, Ronda C, Meijerink A. (2012). Luminescence and energy transfer in Lu₃Al₅O₁₂ scintillators co-doped with Ce³⁺ and Tb³⁺. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(33), 8464-8474.

conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce travail était la synthèse et la caractérisation des nanomatériaux luminescents nanocomposites à base des films $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ /Polystyrène par un protocole expérimental basé sur la méthode de mélange directe en solution.

Les nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ utilisées dans la synthèse des films ont été élaborées au niveau de centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) par un protocole de synthèse basé sur la méthode sol-gel.

Dans la première partie de ce travail, nous avons présenté les résultats relatifs à la synthèse et la caractérisation des nanopoudres $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ (x % .at) dopées à différentes concentrations en ions Pr^{3+} (x=0.1, 2 %). L'analyse DRX des deux nanopoudres révèle que les deux échantillons ont cristallisé dans la structure tétragonale pure, de groupe d'espace I_{41}/amd et aucune phase intermédiaire et/ou parasite n'a été observée. Les spectres de photoluminescence des nanopoudres ont été aussi enregistrés dans le domaine UV et Vis, leurs spectres d'émission sous $\lambda_{em} = 260$ nm présentent une bande d'absorption large intense dans la région UV centrée à 225 nm attribuée aux transitions interconfigurationnelles ($4f^2 ({}^3H_4) \rightarrow 4f^1 5d^1$), les spectres d'émission des échantillons d'excitation correspondent aux transitions intraconfigurationnelles $4f^2 \rightarrow 4f^2$ enregistrés sous une longueur d'émission à 596nm ($\lambda_{em} = 596$ nm) correspond à la fluorescence ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$. Les spectres d'émission révèlent que l'échantillon dopé par 0.1 (% .at) donne une meilleure luminescence en termes de l'intensité dans le domaine Vis, tandis que l'échantillon dopé par 2 (% .at) donne une meilleure luminescence dans le domaine UV.

L'analyse DRX du film polystyrène d'épaisseur $d=600\mu\text{m}$ montre une bande large localisée à $2\theta=10-30^\circ$ caractéristique à la phase amorphe de PS. Le spectre d'excitation du film PS présente une bande d'absorption dans la région UVB (280-300nm) centré à 290nm, elle correspond à l'énergie d'absorption fondamentale (HOMO-LUMO ≈ 4.2 eV) de polystyrène. Le spectre d'émission du film PS sous excitation à 223nm montre une bande d'émission large dans la région UVA (280-400nm), qui comporte deux bandes d'émission, la première centrée à 325nm attribuée à l'émission intrinsèque de PS, et la seconde bande centrée à 360nm qui peut être attribuée à la présence des impuretés organiques luminescentes telles que : 2,5 diphenyl oxazole (PPO) et 1,4-bis(5phenyloxazol-2-yl) benzene (POPOP).

L'analyse FTIR des films indique la présence des bandes d'absorption attribuées aux groupes Y-O et $(\text{PO}_4)^{3-}$ ce qui confirme l'incorporation des nanoparticules $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ dans les films de polystyrène.

Conclusion générale

Les diffractogrammes X des films nanocomposites $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ (0.1, 2 % at) /polystyrène révèlent deux régions de diffraction: une avant $2\theta=20^\circ$, attribuée à la phase amorphe du polystyrène, et une autre après $2\theta=20^\circ$ qui présente plusieurs pics de diffraction attribués à la phase cristalline pure d' YPO_4 selon la fiche JCPDS N° 011-0254. Une amélioration dans la cristallinité de PS a été observée lors l'insertion des nanoparticules de $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ dans les films de PS, cette amélioration elle est plus prononcée dans le cas du film $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ (2 % at) /polystyrène.

Les spectres d'émission des films nanocomposites présentent le même profil que celui du film PS, néanmoins une diminution dans l'intensité de la luminescence a été observée. Cette diminution est plus prononcée dans le cas du film $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ (2% at) /PS, ainsi le phénomène d'extinction de l'intensité est provoqué par les nanoparticules d' $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$. La diminution de l'intensité de la luminescence lors l'incorporation des nanoparticules d' $\text{YPO}_4 : \text{Pr}^{3+}$ est due au transfert d'énergie polystyrène \rightarrow nanoparticules. Aucune émission caractéristique aux ions Pr^{3+} a été observée dans les spectres d'émission des films nanocomposites, cela peut être expliquer par l'émission rapide du polystyrène.

Dans le cadre de la présente étude on peut tirer trois résultats très intéressants :

- Incorporation des nanoparticules luminescentes dans une matrices organique (polystyrène).
- Illustration du mécanisme de photoluminescence dans un scintillateur nanocomposite à base de polystyrène.
- Les scintillateurs nanocomposites à base de polystyrène sont des scintillateurs promoteurs pour la fabrication des détecteurs à scintillation.

Cette étude ouvre la voix à plusieurs perspectives, parmi lesquelles nous pouvons citer :

- Refaire le même travail en utilisant les autres matrices organiques (PMMA, PVP...)
afin de comparer le mécanisme de photoluminescence dans les différentes matrices.
- Synthèse des films nanocomposites luminescents NPs/Polymère sous forme des couches minces.

Abstract

YPO₄/Polysterene scintillator nanocomposite films were successfully prepared through the direct mixing in solution method, between luminescent nanoparticles of nanometric size and polysterene granules. First, the structural and photoluminescence characterization of YPO₄ nanoparticles was given in detail. The XRD analysis of the YPO₄: Pr³⁺ (0.1, 2 % at) /PS nanocomposite films reveal two diffraction regions: one before $2\theta=20^\circ$, attributed to the amorphous phase of the polystyrene, and other after $2\theta=20^\circ$ which presents several diffraction peaks attributed to the pure crystalline phase of YPO₄. An improvement in the crystallinity of PS was observed during the insertion of the nanoparticles of YPO₄: Pr³⁺ in the polystyrene films, this improvement is more pronounced in the case of the YPO₄: Pr³⁺ (2% at) /PS film. The emission spectrum of the polystyrene film under excitation at 223nm shows a broad emission band in the UVA region (280-400nm). The emission spectra of the nanocomposite films show the same profile as that of the PS film, however a decrease in the intensity of the luminescence was observed. This decrease is more pronounced in the case of the YPO₄:Pr³⁺ (2% at)/PS film, thus the intensity quenching phenomenon is caused by the YPO₄:Pr³⁺ nanoparticles.

Keywords: YPO₃:Pr³⁺ nanopowder, YPO₄:Pr³⁺ /PS nanocomposite film, photoluminescence, direct solution mixing method.

Resumé

Des films nanocomposites scintillateurs YPO₄/Polystyrène ont été préparés avec succès par la méthode de mélange direct en solution, entre des nanoparticules luminescentes de taille nanométrique et des granulés de polystyrène. Dans un premier temps, la caractérisation structurale et de photoluminescence des nanoparticules d'YPO₄ a été détaillée. L'analyse DRX des films nanocomposites YPO₄ : Pr³⁺ (0.1, 2 % at) /PS révèle deux régions de diffraction : une avant $2\theta = 20^\circ$, attribuée à la phase amorphe du polystyrène, et l'autre après $2\theta = 20^\circ$ qui présente plusieurs pics de diffraction attribués à la phase cristalline pure de YPO₄. Une amélioration de la cristallinité du polystyrène a été observée lors de l'insertion des nanoparticules de YPO₄ : Pr³⁺ dans les films de polystyrène, cette amélioration est plus prononcée dans le cas du film YPO₄ : Pr³⁺ (2% at) /PS. Le spectre d'émission du film PS sous excitation à 223nm montre une large bande d'émission dans la région UVA (280-400nm). Les spectres d'émission des films nanocomposites montrent le même profil que celui du film PS, cependant une diminution de l'intensité de la luminescence a été observée. Cette diminution est plus prononcée dans le cas du film YPO₄:Pr³⁺ (2% at)/PS, ainsi le phénomène d'extinction de l'intensité est causé par les nanoparticules YPO₄:Pr³⁺.

Mots-clés: YPO₃:Pr³⁺ nanopoudres, YPO₄:Pr³⁺ /PS film nanocomposite, photoluminescence, méthode de mélange direct en solution.