

## Mémoire de Master

Présenté par :

- Boukacem Habiba
- Ait Mokhtar Camelia

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie analytique*

### **Thème :**

*Effet de pH sur les propriétés structurales et optiques des poudres ultrafine  $Ln_2 (Ln=Y)O_3$  dopées par les ions  $Sm^{3+}$*

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

| Nom & Prénom    | Département d'affiliation | Qualité   |
|-----------------|---------------------------|-----------|
| Belabbas Imad   | Chimie                    | Président |
| Kahouadji Badis | Technologie               | Examineur |
| Lamiri Lyes     | Biologie                  | Encadrant |

**2021-2022**

---

## ***Remerciements***

*Avant tout, nous tenons à remercier le dieu le tout puissant de nous avoir donné la volonté et le courage nécessaires afin d'aboutir à l'accomplissement de notre travail.*

*Un remerciement adressé à monsieur Lamiri Lyes pour le temps précieux qu'il nous a consacré pour son orientation, encadrement et sa disponibilité durant tout le parcours de notre recherche.*

*Nous remercions aussi les membres de jury qui ont bien voulu nous honorer par leur présence.*

*Enfin, mille mercis à tous ceux qui nous ont aidé de loin ou de près à élaborer ce travail.*

---

## *Dédicace*

*A ma très chère mère*

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

*A la mémoire de mon très cher père et ma chère grand-mère*

*J'aurais souhaité votre présence en ce moment pour partager ma joie. Vous m'avez toujours fait preuve d'amour et d'affection, vous êtes toujours présents dans mon esprit et dans mon cœur. Aussi dans ce moment de joie, vous avez toutes mes pensées.*

*Que vos âmes reposent en paix.*

*A mes chers frères Nazim, Anis et Amir, à mon cousin Lotfi*

*A mes cousines Yasmine, Houda, Lyna, Sabrinel, Karima, Zineb et Meriem.*

*A mes chères tantes Nassima, Nadia et Samia qui m'ont beaucoup aidé et soutenu durant toute cette période.*

*A tous mes ami(e)s, Warda, Lynda, kenza, Habiba et bien sur l'équipe, je vous remercie énormément pour votre soutien.*

*Et tous ceux que j'ai connus au cours de mon cursus.*

*A mon Encadreur*

*A tous les membres du jury*

*Ça ne fait rien*

*Ce sera bientôt fini.*

*Ait Mokhtar Camelia*

---

## *Dédicace*

*Je dédie cet humble travail :  
A mes chers parents qui ont consacré toute leur vie pour me  
Garantir une vie paisible,  
M'entourer de leur amour, leur disponibilité dans tous les moments et  
Leurs précieux conseils qui m'accompagnent là où je vais.  
Que dieu le tout puissant vous accorde une longue vie.*

*A mes chères sœurs: Nadjatte, Lamia, Tania  
A mon cher frère: Habib.*

*Et finalement, à mes ami(e)s Lydia, Lamia, Mélissa, Redha, Baderdine, qui n'ont jamais  
cessé(e) de me soutenir.*

*Boukacem Habiba*

---

## Liste des figures

### *Chapitre I : Généralités et étude bibliographique*

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure I.1.</b> Principe de la photoluminescence.....  | 18 |
| <b>Figure I.2.</b> Exemple des différents types de luminescences.....   | 20 |
| <b>Figure I.3.</b> Echantillon de couleurs obtenues en phosphorescence.....   | 21 |
| <b>Figure I.4.</b> Diodes fluorescentes.....  | 22 |
| <b>Figure I.5.</b> Schéma simplifié du phénomène de thermoluminescence.....   | 23 |
| <b>Figure I.6.</b> Présentation des éléments de terres rares dans le tableau périodique.....  | 24 |
| <b>Figure I.7.</b> Luminophores sous irradiation UV.....  | 27 |
| <b>Figure I.8.</b> Diagramme énergétique de l'ion $Sm^{3+}$ dans la matrice $Y_2O_3$ .....  | 28 |
| <b>Figure I.9.</b> Représentation de la maille élémentaire de l'oxyde d'yttrium dans la structure cubique-C. et les différents sites atomiques dans la structure $Y_2O_3$ ..... | 29 |

### *Chapitre II : Différentes méthodes de synthèse des nano-poudres et technique de caractérisation*

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure II.1.</b> Schéma simplifié du procédé Sol-Gel.....  | 40 |
| <b>Figure II.2.</b> Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du Gel.....       | 42 |
| <b>Figure II.3.</b> Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse..... | 45 |
| <b>Figure II.4.</b> Photographie des matériels utilisés dans la synthèse par voie sol-gel.....              | 48 |
| <b>Figure II.5.</b> Schéma de préparation des poudres d' $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ .....                           | 49 |
| <b>Figure II.6.</b> Protocole de synthèse des nano-poudres d' $Y_2O_3$ dopée aux ions $Sm^{3+}$ .....       | 50 |
| <b>Figure II.7.</b> Diffraction des rayons X par une structure cristalline.....                             | 52 |
| <b>Figure II.8.</b> Diffractomètre de rayons X de type Rigaku Mini-flex ».....                              | 55 |
| <b>Figure II.9.</b> Spectrophotomètre FTIR (Laboratoire physico-chimique et catalyse).....                  | 56 |
| <b>Figure II.10.</b> Spectromètre de luminescence SHIMADZU RF 6000.....                                     | 57 |
| <b>Figure II.11.</b> Portes d'échantillons de spectromètre de Photoluminescence.....                        | 57 |

---

### Chapitre III : Résultats et discussions

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure III.1</b> Diffractogrammes X de la poudre $Y_2O_3$ dopée 1 % $Sm^{3+}$ à différente pH..  | 64 |
| <b>Figure III.1.a.</b> Pics de diffraction des rayons x correspondent au plan (222).....  | 65 |
| <b>Figure III.1.b.</b> Paramètres de maille et taille des cristallites en fonction de pH de la solution.....  | 66 |
| <b>Figure III. 2.</b> Forme de cristallites des échantillons préparées à différentes pH de la solution calcinés à 1000°C pendant 5h.....  | 67 |
| <b>Figure III.3.a.</b> Spectre FTIR des xérogels $Y_2O_3: Sm^{3+}$ préparé calciné à 1000°C pendant 5 h avec différentes pH.....  | 68 |
| <b>Figure III.3.b.</b> Spectre FTIR des poudres $Y_2O_3: Sm^{3+}$ préparées avec différentes pH de la solution calciné à 1000°C pendant 5 heures.....   | 69 |
| <b>Figure III.3.c.</b> Zoom de la liaison Y-O dans le Spectre FTIR des poudres $Y_2O_3 Sm^{3+}$ préparées à différentes pH calciné à 1000°C pendant 5 heures.....   | 71 |
| <b>Figure III.4.a.</b> Spectres d'excitation des nano poudres $Y_2O_3: Sm^{3+}$ (1 % at) recuite à 1000°C pendant 5h préparées à différentes pH de la solution.....   | 73 |
| <b>Figure III.4.b.</b> Shift de la bande de transfert de charge de spectre d'excitation des Nano poudres $Y_2O_3: Sm^{3+}$ (1 % at) recuite à 1000°C pendant 5h préparées à différentes pH des solutions..... | 74 |
| <b>Figure III.4c.</b> Spectres d'émission des nano poudres $Y_2O_3: Sm^{3+}$ (1 % at) recuite à 1000°C pendant 5h préparées à différentes pH de la solution.....  | 75 |
| <b>Figure III 4.d.</b> Schéma explicatif des différentes transitions de l'ion $Sm^{3+}$ dans la matrice $Y_2O_3$ préparées à différentes valeur de pH de la solution sous excitation à 223nm.....             |    |
| <b>Figure III 4.e.</b> Intensité par intégration des aires.....   | 76 |
| <b>Figure III.5.</b> Fonction de chromatique selon CIE en 1964.....   |    |
| <b>Figure III.5.a.</b> Diagramme des coordonnées de couleur CIE(x,y,z) des poudres $Y_2O_3 : Sm^{3+}$ (1 % at) recuite à 1000°C pendant 5h préparées à différentes pH de la solution..                        | 80 |

---

## Liste des tableaux

### *Chapitre I : Généralités et étude bibliographique*

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau I.1.</b> Différents types de luminescence.....  | 18 |
| <b>Tableau I.2.</b> Configuration électronique des lanthanides et leurs ions trivalents.....             | 25 |
| <b>Tableau I.3</b> Données cristallographiques des différents sesquioxydes de type – C de $Y_2O_3$ ..... | 29 |
| <b>Tableau I.4.</b> Applications potentielles des $Y_2O_3$ dopés aux ions terres rare.....               | 30 |

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

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau II.1.</b> Différents précurseurs utilisés dans la préparation des solutions..... | 47 |
|---|----|

### *Chapitre III : Résultats et discussion*

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau III.1.</b> Variation des paramètres structuraux en fonction du pH de la solution Calcinée à 1000°C pendant 5h.....  | 65 |
| <b>Tableau III.2.</b> Regroupe les différentes transitions du $Sm^{3+}$ dans la matrice $Y_2O_3$ pour $\lambda_{em}=606nm$ .....   | 72 |
| <b>Tableau III.3.</b> Combinaison des trois couleurs primaires sur les coordonnées chromatiques.....   | 79 |
| <b>Tableau III.4.</b> Les valeurs des coordonnées de chromaticités des nano poudres $Y_2O_3$ : $Sm^{3+}$ (1 % at) recuite à 1000°C pendant 5h préparées à différentes Ph de la solution..... | 79 |

---

## Table des matières

**Remerciements**

**Dédicaces**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction générale**

Références bibliographique

### *Chapitre I : Généralités et étude bibliographique*

|  |    |
|--|----|
| I.1. Introduction.....   | 17 |
| I.2. La luminescence.....  | 17 |
| I.2.1. Définition.....   | 17 |
| I.2.2. Différents types de la luminescence.....  | 18 |
| I.3. Matériaux luminescents.....   | 20 |
| I.4. Terres rare.....  | 23 |
| I.4.1. Définition.....   | 23 |
| I.4.2 Propriétés optiques des ions de terres rares dans un matériau massif Les propriétés optiques des terres rares..... | 25 |
| I.5. Les phosphates comme luminophores.....  | 26 |
| I.5.1. Choix des dopants $\text{Sm}^{3+}$ .....  | 27 |
| I.5.2. Choix de la matrice de l'oxyde d'yttrium $\text{Y}_2\text{O}_3$ .....   | 28 |
| I.6. Les applications d'oxyde d'yttrium .....  | 29 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....   | 31 |

---

**Chapitre II : Différentes méthodes de synthèse des nano-poudres  $Y_2O_3$  et  
Techniques de caractérisation**

|   |    |
|---|----|
| II.1. Introduction.....   | 37 |
| II.2. Différentes méthodes d'élaboration d'oxyde d'yttrium.....               | 37 |
| II.2.1. La méthode solide.....  | 37 |
| II.2.2. La méthode de Co-précipitation.....                                   | 37 |
| II.2.3. La méthode de combustion.....   | 38 |
| II.2.4. La méthode Sol-Gel.....   | 38 |
| II.2.4.1. Description de la méthode Sol-Gel.....                              | 39 |
| II.2.4.2. Principe de la méthode Sol-Gel.....                                 | 40 |
| II.2.4.3. Mécanisme réactionnels.....   | 41 |
| II.2.4.4. La transition Sol-gel.....  | 42 |
| II.2.4.5. Gélification du gel.....  | 43 |
| II.2.4.6. Séchage du gel.....   | 43 |
| II.2.4.7. Paramètres influents sur la cinétique des réactions.....            | 44 |
| II.2.4.8. Les avantages de la méthode sol-gel.....                            | 45 |
| II.2.4.9. Les limites du procédé sol-gel.....                                 | 46 |
| II.3. Protocole de synthèse par voie sol gel.....                             | 46 |
| II.3.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions..... | 46 |
| II.3.2. Description des matériels utilisés dans la synthèse.....              | 47 |
| II.4. Préparation des solutions.....  | 48 |
| II.4.1. Séchage totale du gel.....  | 48 |
| II.5. Techniques de caractérisation.....                                      | 51 |
| II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX).....                                   | 51 |
| II.5.2. Loi de Bragg.....   | 51 |
| II.5.3. Dispositif expérimental.....  | 52 |
| II.5.4. Taille moyenne des cristallites.....                                  | 52 |
| II.5.5. La méthode de Rietveld.....   | 53 |
| II.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....           | 55 |
| II.6.1. Principe.....   | 55 |
| II.7. Spectroscopie de luminescence.....                                      | 56 |

---

|  |    |
|--|----|
| II.7.1. Définition et Principe.....  | 56 |
| II.7.2. Description du spectromètre.....   | 58 |
| II.7.3.Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence...58 |    |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....   | 60 |

### *Chapitre III : Résultats et discussion*

|   |    |
|---|----|
| III.I. Etude de l'influence du pH de la solution.....                                   | 63 |
| III.1.1. Etude structurale par diffraction des rayons X.....                            | 63 |
| III.1.2. Forme des cristallites en fonction du pH de la solution.....                   | 67 |
| III.2. Etude structurale par FTIR.....  | 68 |
| III.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge des poudres non calcinées (Xéro-gel)..... | 69 |
| III.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge pour les Poudres calciné à 100°C.....     | 70 |
| III.3. Etude des résultats de la photoluminescence.....                                 | 71 |
| III.3.1. Spectre d'excitation.....  | 71 |
| III.3.2. Spectre d'excitation.....  | 74 |
| II.3.3. Colorimétrie.....   | 77 |
| III.3.4. Effet de pH de la solution sur les coordonnées chromatiques.....               | 79 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....  | 81 |
| <b>Conclusion générale.....</b>   |    |

---

## **INTRODUCTION GENERALE**

---

---

En particulier, il existe un intérêt considérable pour les études sur les matériaux oxydes et non oxydes ultrafins et nanocristallins dopés avec des ions de terres rares (RE) en termes de recherche fondamentale et d'application dans les dispositifs d'affichage et les lampes, l'imagerie biomédicale multicolore, les scintillateurs, les hautes puissances, lasers à solide, etc... [1-3]. Notre choix s'est porté vers l'oxyde d'yttrium ( $Y_2O_3$ ) qui joue un rôle important dans les propriétés optiques. Récemment, beaucoup d'attention est consacrée pour la recherche d'application optique de ce matériaux en raison de ces propriétés intéressantes telle que : sa faible énergie vibratoire, la transparence de la bande optique (0,20-8  $\mu m$ ), son grand indice de réfraction ( $> 1,9$ ), sa bande interdite à haute énergie (5,8 eV), son point de fusion élevé (2450 °C) et ses phonons de hautes fréquences qui favorise l'émission du rayonnement et empêche les niveaux d'excitation de relaxation sans rayonnement [4].

Les ions RE tels que  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  sont particulièrement adaptés aux processus de photoluminescence, car ils ont une longue durée de vie à l'état excité et une bonne durabilité chimique. Une combinaison particulièrement bonne pour obtenir des matériaux luminescents efficaces. Traditionnellement, les luminophores à base d'oxydes sont préparés en utilisant une méthode de réaction à l'état solide qui comprend un mélange mécanique d'oxydes précurseurs suivi d'un broyage à billes et d'une calcination [5]. Certaines de ces lacunes peuvent être surmontées en utilisant des voies chimiques douces qui permettent d'obtenir des particules plus petites.

Par exemple, la réduction de la taille des particules permet des modifications des durées de vie des émissions, le contrôle de la distribution spatiale des ions dopants qui se traduit par l'amplification d'une longueur d'onde spécifique et une transmission efficace de l'énergie. Les nanomatériaux peuvent réduire efficacement la diffusion indésirable de la lumière lorsque leur taille est bien inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente. Il a été démontré que la réduction de la taille des grains du précurseur de poudre de départ au niveau nano permet la production de céramiques avec une dureté supérieure [6] et abaisse également la température de frittage par rapport à celles produites à partir de précurseurs conventionnels [7]. L'oxyde d'yttrium est l'un des hôtes les plus explorés pour la préparation de matériaux luminescents à conversion ascendante et descendante.

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 potentielles dans le stockage optique haute densité, l'éclairage à semi- conducteurs et les écrans couleur ainsi que les

---

communications sous-marines [8,9]. Les ions incorporés dans ces matrices possèdent une excellente luminescence en raison de ses transitions proéminentes.

Dans ce travail on a essayé de faire une recherche sur l'effet du pH sur les propriétés structurales et la photoluminescence des nano-poudres  $Y_2O_3$  dopées aux ions du Samarium ( $Sm^{3+}$ ) synthétisées par voie sol-gel. Pour réaliser cette étude, nous avons suivis un plan constituer, en plus d'une introduction générale, de trois chapitre.

En premier lieu dans le chapitre 1 on va faire une revue complète sur les propriétés structurales et de la luminescence des sesquioxydes dopé par les ions des terres rares.

Le second chapitre est dédié à la présentation des différentes méthodes, en mettant l'accent de sol-gel ou on donne un bref rappel sur la chimie de procédés sol gel, le protocole d'élaboration des nano-poudres  $Y_2O_3$  dopé par des ions samarium.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et des discussions pour le composé étudié (des poudres d' $Y_2O_3$  dopée par des ions de samarium) élaborée par la voie sol gel.

Enfin, nous terminerons notre manuscrit par une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus ainsi que les perspectives à développer dans un futur proche.

---

### Références bibliographiques

- [1]. E. Zych, M. Wawrzyniak, A. Kossek, J. Trojan-Piegza, L. Kepinski, J. Alloy. Compd., 451 (2008), p. 591
- [2]. A.Garcia-Murillo, C. Le Luyer, C. Dujardin, T. Martin, C. Garapon, C. Pedrini, J. Mugnier, Nucl. Ins. Methods A, 486 (2002), p. 81
- [3]. H. Guo, X. Yang, T. Xiao, W. Zhang, L. Lou, J. Mugnier, Appl. Surf. Sci., 230 (2004) 215
- [4]. A. Martinez, J. Morales, L.A. Diaz-Tores, P. Salas, E. de la Rosa, J. Oliva, H. Desirena, Mater. Sci. Eng B, 174 (2010) 164
- [5]. X. Hou, S. Zhou, T. Jia, H. Lin, H. Teng, Physica p 406 (2011) 3931
- [6]. Dj. Veljović, G. Vuković, I. Steins, E. Palcevskis, P. S. Uskoković, R. Petrović, Dj. Janačković, Science of Sintering, 45 (2013) 233
- [7]. W. Yan, N. Li, J. Tong, G. Liu, J. Xu, Science of Sintering 45 (2013) 165
- [8]. N. Deopa, A.S. Rao, A. Choudhary, S. Saini, A. Navhal, M. Jayasimhadri, D. Haranath, G. V. Prakash, Mater. Res. Bull. 100 (2018) 206–212.
- [9]. N. Deopa, A.S. Rao, Opt. Mater. 72 (2017) 31–39.

---

---

# **Chapitre I**

## **Généralités et étude bibliographique**

---

---

## Sommaire

|  |       |
|--|-------|
| I.1. Introduction.....   | ..... |
| I.2. La luminescence.....  | ..... |
| I.2.1. Définition.....   | ..... |
| I.2.2. Différents types de la luminescence.....                              | ..... |
| I.3. Matériaux luminescents.....   | ..... |
| I.4. Terres rares.....   | ..... |
| I.4.1. Définition.....   | ..... |
| I.4.2 Propriétés optiques des ions de terres rares dans un matériau massif   |       |
| Les propriétés optiques des terres rares.....                                | ..... |
| I.5. Les phosphates comme luminophores.....                                  | ..... |
| I.5.1. Choix des dopants $\text{Sm}^{3+}$ .....                              | ..... |
| I.5.2. Choix de la matrice de l'oxyde d'yttrium $\text{Y}_2\text{O}_3$ ..... | ..... |
| I.6. Les applications d'oxyde d'yttrium .....                                | ..... |
| Référence 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].

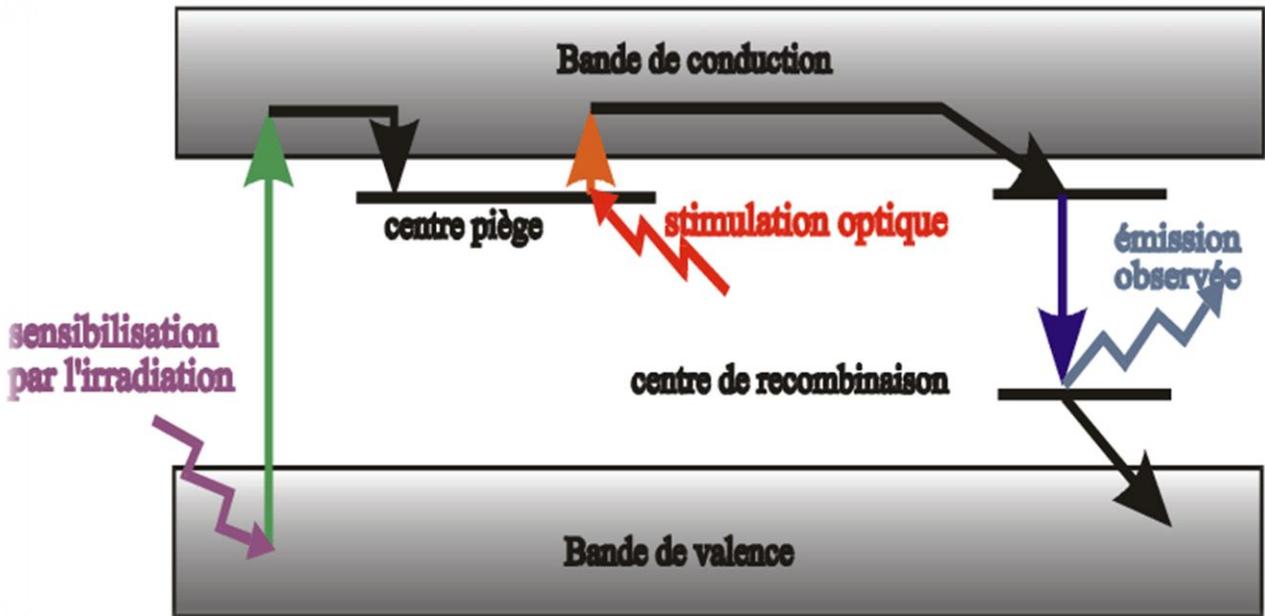
Dans ce chapitre, nous présenterons les matériaux luminescents et les terres rares, ainsi les différentes propriétés d'oxyde d'yttrium et ses applications dopées aux ions terres rares.

## **I.2. La luminescence**

### **I.2.1. Définition**

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge à la suite d'une excitation, cette excitation pouvant être de n'importe quelle nature. L'étude théorique de la luminescence commencera avec la naissance de la physique quantique et progressa avec le développement de la physique des solides. La luminescence s'observe non seulement dans les solides, mais également dans les liquide et les gaz, dans les substances minérales, organique ou biologique [7-8].

Le phénomène de luminescence se décompose toujours en deux phases : l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit, ainsi que l'excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires. [9]



**Figure I.1** Mécanisme de la photoluminescence [10].

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

Il existe de nombreux types de luminescence, chacun en fonction de la nature de l'excitation qui produit la lumière [11]. Le tableau ci-dessous montre les différents types de luminescence. Le mode d'excitation est indiqué par le préfixe adjoint au mot luminescence : photo-, électro-, chimie-, bio-, cathode-, sono-, etc. [12 ,13].

**Tableau.I.1.** Différents types de luminescence [12].

| Type de luminescence | Mode d'excitation                       | Exemples                                   |
|----------------------|---|--|
| Photoluminescence    | Lumière ou UV                           | Colorants fluorescents, azurants, optiques |
| électroluminescence  | Champ électronique                      | LED  |
| Chimiluminescence    | Champ chimique                          | Bâtons lumineux                            |
| Bioluminescence      | Réaction enzymatique                    | Vers luisants, lucioles                    |
| Cathodoluminescence  | Réaction accélérés                      | Tube cathodique                            |
| Radio luminescence   | RX, rayonnement $\alpha, \beta, \gamma$ | écran de radioscope X                      |
| Triboluminescence    | Frottement, déformation                 | Sucre frotté ou broyé                      |
| Sonoluminescence     | Ultrasons                               | Crevettes claquantes                       |
| Thermoluminescence   | Elévation de température                | Datation archéologique d'objets            |

Les images suivantes donnent des exemples banals sur les différents types de luminescence cités précédemment : (de gauche à droite) fluorescence (colorant du type rhodamine sous une lampe UV), phosphorescence (pictogramme de sécurité), électroluminescence (LED), chimiluminescence (luminol).



**Figure.1.2.** Exemple des différents types de luminescence [13].

### **I.3. Matériaux luminescents**

Les matériaux luminescents sont des substances qui ont la capacité d'émettre de la lumière lorsqu'elles sont exposées à certaines formes d'énergie, telles que la lumière visible, des rayonnements ultraviolets ou des rayonnements ionisants. Cette lumière peut être utilisée dans diverses applications telles que les écrans luminescents, la signalisation, la détection, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse : [14]

#### ➤ **phosphorescence**

La phosphorescence correspond à une propriété de certains matériaux qui peuvent emmagasiner de la lumière et la restituer ensuite petit à petit dans l'obscurité. Le terme phosphorescence est une extension de phosphore. Car le phosphore blanc possède la propriété d'émettre de la lumière dans le noir. À la différence près qu'il s'agit alors du résultat d'une réaction chimique. Dans le cas de la phosphorescence, l'émission de lumière résulte d'une perte d'énergie par des électrons qui ont, au préalable, été excités par une énergie lumineuse. Ils retournent alors à leur niveau d'énergie le plus bas. Les lois de la mécanique quantique permettent d'expliquer pourquoi ce retour à l'état fondamental se fait lentement - en plusieurs secondes, minutes voire même heures. La phosphorescence représente une autre forme de photoluminescence que la phosphorescence fluorescence. [14]



**Figure. I.3 :** Echantillon de couleurs obtenues en phosphorescence  
(de gauche à droite,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ,  
 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Mg}^{2+},\text{Ti}^{4+}$ ) [15].

➤ **Fluorescence :**

Dans les matériaux fluorescents, en revanche, l'émission de lumière est si rapidement achevée après l'excitation qu'elle peut être considérée comme instantanée. Cela prend, bien sûr, un peu de temps et il n'y a pas de ligne de démarcation nette entre la phosphorescence et la fluorescence, bien qu'il soit clair que ce dernier phénomène, avec sa courte "rémanence", est celui qui est nécessaire à des fins de radiographie, plutôt que la phosphorescence avec sa longue "rémanence". Pour les matériaux couramment utilisés, la "rémanence" ne dure qu'une fraction de seconde environ, ce qui est suffisamment court même lorsque des expositions en série rapides sont effectuées.



**Figure I.4.** Diodes fluorescentes [13].

## I.4. Terres rares

### I.4.1. Définition

Les éléments de terres rares sont connus sous plusieurs noms : métaux de terres rares, terres rares. Il s'agit d'un groupe de 17 éléments lourds fortement apparentés qui comprennent Sc, Y et le groupe des lanthanides. Dans la Fig. I.6 donne la présentation de ces éléments (encadrer en rouge) dans le système périodique des éléments [17].

**Mendeleev's Periodic Table of Elements**

Table of Common Polyatomic Ions

|              |   |             |   |
|--------------|---|-------------|---|
| acetate      | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> | silicate    | SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>              |
| chlorate     | ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                             | sulfate     | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               |
| hydroxide    | OH <sup>-</sup>   | thiosulfate | S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |
| nitrate      | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                              |             |   |
| permanganate | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                             | arsenate    | AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>              |
|              |   | phosphate   | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>               |
| carbonate    | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                             | ammonium    | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                |
| chromate     | CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                            | hydronium   | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>               |
| dichromate   | Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>              |             |   |

Element categories

- Alkali metals
- Alkaline earth metals
- Transition metals
- Other metals
- Hydrogen
- Semiconductors
- Halogens
- Noble gases
- Other nonmetals

State of matter at 25 °C

|     |        |       |                       |         |
|-----|--------|-------|-----------------------|---------|
| Gas | Liquid | Solid | Artificially prepared | Unknown |
| 1A  | 7A     | 8A    | 10A                   | 11A     |

Selected Oxidation States

Atomic Number

Symbol

Electron Configuration

Atomic Mass

From [www.ck12.org](http://www.ck12.org) © 2011 [davita.com](http://www.davita.com)

Figure I.6. Présentation des éléments de terres rares dans le tableau périodique [17].

La découverte des éléments de terres rares a commencé à la fin du 18ème siècle.

Le premier élément découvert fut l'yttrium, par un chimiste et minéralogiste finlandais Johan Gadolin (Gadolin 1794, 1796; Semaines 1968; Gupta et Krishnamurthy2005). A la fin du 19ème siècle, tous sauf deux des terres rares avaient été découvertes. Le lutétium a été découvert en 1907, et le dernier (prométhium) seulement après la découverte des réactions

nucléaires. Le prométhium a été identifié en 1947 (Marinsky et al. 1947). Les terres rares sont les éléments 21scandium à cause de leurs propriétés chimiques très voisines ainsi que leur présence fréquente dans les mêmes minéraux [18].

#### I.4.2. Propriétés optiques des ions de terres rares :

Les propriétés optiques des ions de TR découlent de leur configuration électronique [19, 20,21]. La configuration électronique des ions de TR est  $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$ , ou  $[\text{Xe}]$  correspond à la configuration électronique du xénon et n le nombre d'électrons de la couche électronique 4f, n variant de 0 (pour le lanthane) à 14 (pour le lutécium). Lorsque les ions sont insérés dans un verre ou un cristal, l'état d'oxydation prédominant est trivalent et les coquilles électroniques 5d et 6s sont vides. Des états bivalents ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  et  $\text{Sm}^{2+}$ ) et tétravalents ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$  et  $\text{Tb}^{4+}$ ) sont également observés pour certains ions. Les propriétés de luminescence des ions TR sont dérivées de transitions électroniques intraconfiguratives ( $4f^n \rightarrow 4f^n$ ) et interconfiguratives ( $4f^{n-1}5d^1 \rightarrow 4f^n$ ). Dans ce dernier cas, l'émission se situe dans le domaine bleu-UV (pour les ions  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{2+}$ ) ou à plus haute énergie (pour tous les autres ions TR) alors que les transitions 4f-4f couvrent le domaine visible - IR. Dans cet article, nous nous concentrerons spécifiquement sur les transitions 4f-4f. Le tableau I.2 montre la configuration électronique des lanthanides et leurs ions trivalents [22].

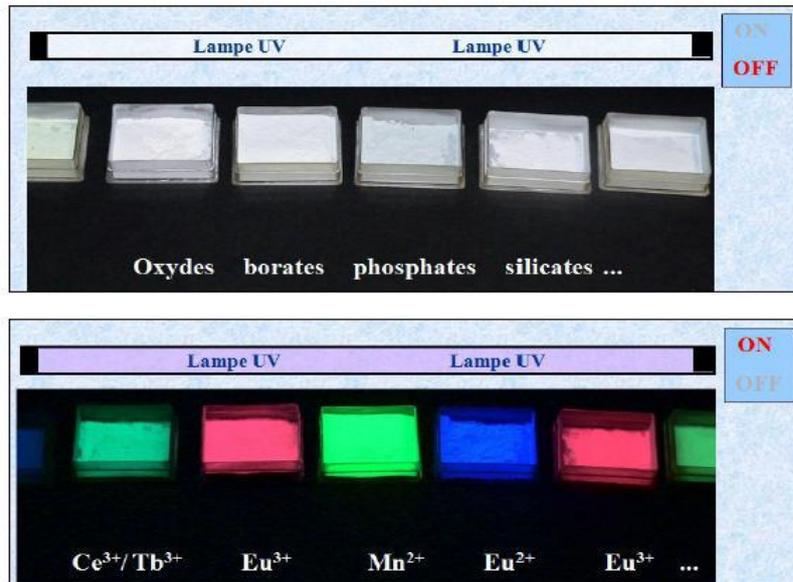
**Tableau I.2 :** Configuration électronique des lanthanides et leurs ions trivalents [22].

| Elément Ln | Symbol | Z  | Configuration électronique   | $\text{Ln}^{3+}$   | $r_i$ pour $n=6 \text{ \AA}$ | $r_i$ pour $n=9 \text{ \AA}$ |
|------------|--------|----|------------------------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|
| Scandium   | Sc     | 21 | $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$      | $[\text{Ar}]$      | 0.73                         | -                            |
| Yttrium    | Y      | 39 | $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$      | $[\text{Kr}]$      | 0.892                        | -                            |
| Lanthane   | La     | 57 | $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$      | $[\text{Xe}]$      | 1.061                        | 1.22                         |
| Cérium     | Ce     | 58 | $[\text{Xe}] 4f^2 5d^0 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^1$ | 1.034                        | 1.20                         |
| Praséodyme | Pr     | 59 | $[\text{Xe}] 4f^3 5d^0 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^2$ | 1.013                        | 1.18                         |
| Néodyme    | Nd     | 60 | $[\text{Xe}] 4f^4 5d^0 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^3$ | 0.995                        | 1.16                         |
| Prométhium | Pm     | 61 | $[\text{Xe}] 4f^5 5d^0 6s^2$ | $[\text{Xe}] 4f^4$ | 0.979                        | 1.14                         |

|  |    |    |   |                               |       |      |
|--|----|----|---|-------------------------------|-------|------|
| Samarium   | Sm | 62 | [Xe] 4f <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>  | [Xe]<br>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]<br>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]<br>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]<br>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]<br>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]<br>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]<br>4f <sup>11</sup><br>1 | 0.881 | 1.00 |
| Thulium  | Th | 69 | [Xe] 4f <sup>12</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> | [Xe]<br>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]<br>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]<br>4f <sup>14</sup><br>4 | 0.848 | 0.98 |
| [Xe] : 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> |    |    |   |                               |       |      |

### 1.5. Luminophores

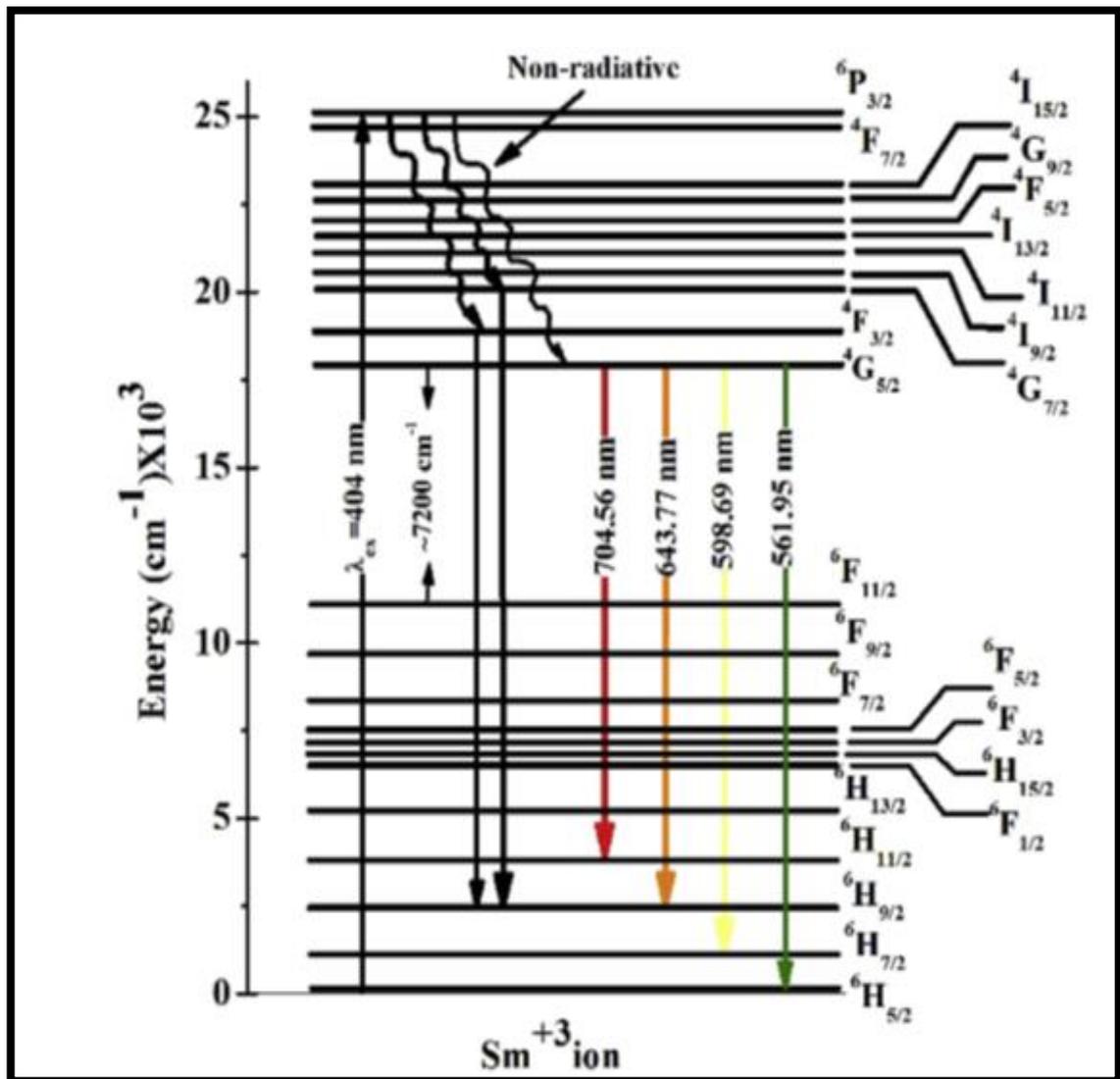
Les luminophores sont des substances chimiques qui absorbent l'énergie et la remettent sous forme de lumière visibles ou ultraviolette. Ils sont couramment utilisés dans divers applications, y compris les écrans luminescents, la fabrication de pigment pour les encres et les peintures. Les luminophores jouent un rôle essentiel dans la création de matériaux luminescents [23].



**Figure I.7.** Luminophores sous irradiation UV [24].

### **I.5.1. Choix des dopants $\text{Sm}^{3+}$**

Au cours des dernières décennies, divers ions de terres rares ( $\text{RE}^{3+}$ ) dopés dans différentes matrices de verre hôte ont été étudiés pour des différentes applications telles que les sources laser pour les télécommunications optiques, les amplificateurs optiques, les écrans multicolores et les diagnostics médicaux (détection et imagerie dans l'environnement anatomique) [25-28]. 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. Les niveaux d'énergie des ions terres rares ( $\text{TR}^{3+}$ ) ont été reportés de façon générale dans le diagramme bien connu de Dieke [29].



**Figure I.8.** Diagramme énergétique de l'ion  $\text{sm}^{3+}$  dans la matrice  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [30].

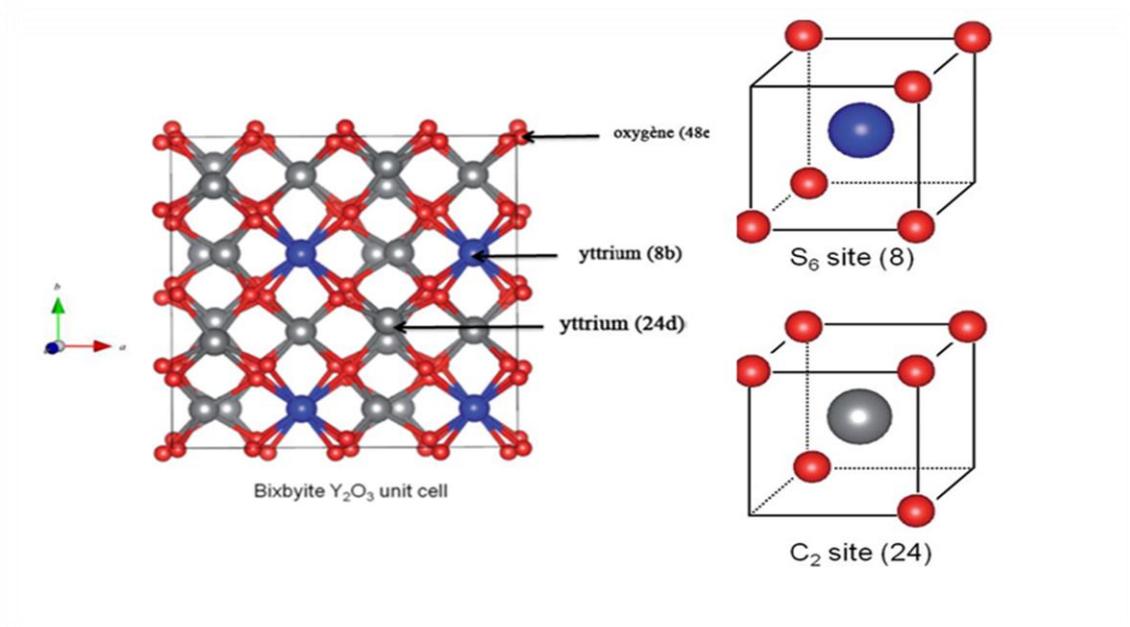
### I.5.2. Choix de la matrice de l'oxyde d'yttrium $\text{Y}_2\text{O}_3$

La structure cristalline de l'yttria peut être cubique, de type C-bixbyite, mais aussi hexagonale et monoclinique [31,32]. La phase cubique est très stable à température ambiante ; il fond vers 2400 °C. Cette phase est chimiquement très stable, avec un grand gap (environ 5,5 eV) et une large gamme de transparence (0,29–8  $\mu\text{m}$ ) [33]. La structure de l'oxyde d'yttrium est cubique présentant les mêmes caractéristiques cristallographiques que la bixbyite  $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$  dans les conditions normales de température et de pression, appartenant au groupe d'espace  $\text{Ia}_3$ . Sa densité est égale à 5,03  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Sa maille élémentaire (schématisée sur la figure), de paramètre  $a = 10,604 \text{ \AA}$  à 27°C, est constituée de 80 atomes dans sa cellule unitaire, et 40 atomes dans la cellule primitives, Plus précisément, les 32

atomes d'yttrium de la cellule unitaire cubique se trouvent sur les positions de Wyckoff 8a (1/4,1/4,1/4) et 24d (u, 0,1/4), avec des atomes d'oxygène en 48e (x, y, z).les valeurs données précédemment sont données dans le tableau

**Tableau I.3 :** Données cristallographiques de la structure sesquioxydes de type – C de  $Y_2O_3$ . [34, 35,36].

| Méthode                       | a    | x         | y         | z         |
|-------------------------------|------|-----------|-----------|-----------|
| Diffraction des rayons X [35] | 10,6 | 0.3895(4) | 0.1509(3) | 0.3820(4) |
| Potentiel empirique [36]      | 10,6 | 0.3906    | 0.1513    | 0.3797    |
| Approximative [37]            |      | 1/8       | 3/8       | 3/8       |



**Figure I.9.** Représentation de la maille élémentaire de l'oxyde d'yttrium dans la structure cubique-C. et les différents sites atomiques dans la structure  $Y_2O_3$  [38].

---

## I.6. Les applications d'oxyde d'yttrium

L'oxyde d'yttrium est largement utilisé dans beaucoup d'applications et dans de nombreux domaines tel que :

- La fabrication des luminophores émettant de la lumière rouge [39].
- La fabrication des grenats d'yttrium-aluminium (YAG) [40].
- La fabrication des matériaux des cathodes pour les batteries Li [41].
- La fabrication Les couches minces de zircone stabilisée à l'yttria (YSZ) [42].
- La fabrication de composants passifs et de couches diélectriques dans des circuits intégrés à plusieurs niveaux [43].
- La fabrication condensateurs à oxyde métallique semi-conducteur [44].
- La fabrication des dispositifs électroluminescents à films minces [45].
- Il est également utilisé comme couche tampon adaptée au réseau pour les oxydes supraconducteurs [46] Le tableau ci-dessous représente récapitulatif des propriétés structurales, physiques, et optiques de la matrice  $Y_2O_3$

**Tableau I.4** : Applications potentielles des  $Y_2O_3$  dopés aux ions terres rare

| Matrice $Y_2O_3$                       | Applications                            |
|--|---|
| $Y_2O_3 :Er^{3+}-Eu^{3+}Yb^{3+}$       | Affichage (LED, Ecran) et capteur [47]. |
| $Y_2O_3 :Sm^{3+} Tb^{3+}$              | Lumière blanche [48].                   |
| $Y_2O_3 : Sm^{3+}$                     | Conversion vers le bas [49].            |
| $Y_2O_3 : Eu^{3+} /Sm^{3+}$ Détecteurs | Détecteurs [50].                        |

---

## *Bibliographie*

- [1]. X.F. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J.F. Wang, C.M. Lieber, *Nature* 409, (2001) 66–69.
- [2]. H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, P. Yang, *Adv. Mater.* 14 (2002) 158–160.
- [3]. X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z.L. Wang, *Science* 303 (2004) 1348–1351.
- [4]. M.Y. Guan, J.H. Sun, F.F. Tao, Z. Xu, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 2694–2697.
- [5]. M. Schäfer-Korting (Ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, (2010).
- [6]. D.Dramicanin, Tamara Gavrilovic, Dragana J.Jovanovic, *Optical Materials* 82 (2018) 39-46
- [7] H.Y.P.Hong, J.W.Pierce, *Mater. Res. Bull.*, 9 (1974) 179-189
- [8]. J.M. Cole, M.R.Lees, J.A.K.Howard, G.A. Saunders, *J. Solid State Chem*, 150 (2000) 377-382
- [9]. D. Tranqui, M. Bagieu, A. Durif, *Journal of publication, Acta Crystallographica.* B30 (1974) 1751-1755.
- [10]. PRINGSHEIM .*Handbuch der Physik*, Bd. XXVI. Fluorescence and phosphorescence. New York (1950).
- [11]. O. Roy, K. Tapas, A. Maitra, these. Universite of delhi, Etude de la luminescence. Thèse (1998)
- [12]. G.Blasse, B.C.Grambaier, Springer-Verlag, *Luminescence Matherials*, Heidelberg, (1994) 157-159
- [13].Valeur Bernard, *lumières et luminescence.* Belin (2005,2éme édition 2017).
- [14].W.J. MEREDITH O.B.E.,D.Sc.,F.Inst.P., J.B. MASSEY B.Sc.,F.Inst.P. *physics of radiology* (third edition), 1977
- [15]. F.Clabau, P. Deniard, X. Roquefelte, Université de Nantes. Thèse de doctorat (2005) 17, 3912-2005
- [16]. Maldiney. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Français. (2012)
- [17]. J.H.L.Voncken. University of technology, the rare earth elements, (2015) 1–13.
- [18]. K. Isshiki, M. Kubota, Y. Kuze, S.Yamaguchi, H .Watanabe, K..Kasahara, *photonic technology letter.* 10 (1998) 1112
- [19]. G.Liu, Jacquier B.Springer, *science and busness media.* (2005)
- [20]. Y.Dwivedi, Zilio S.C. 14, *nanotechnol*, (2014) 1578-1596.
- [21]. M.J.F Digonnet, *Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers*, (CRC Press 2001)

- 
- [22]. E.Rogers, P.Dorenbos, Van der Kolk E. *New J. Phys.*, 13, 093038. (2011)
- [23]. J. Electrochem. Soc., 122, 101-107. 15. E.Rogers ., P.Dorenbos ,E. Van der Kolk .  
*New J. Phys.*, 13, 093038. (2011)
- [24]. G.H., H.M.DIEKE, Cross white, and H. Cross white, Interscience Publishers (1968)
- [25]. K.Mihoubi. Mémoire de fin d'étude en master, Université Mouhamed Khider Biskra. (2014).
- [26]. Z.A.S. Mahraz, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, M.R. Dousti, R.J. Amjad, master. *Lett.* (2013) 112 \_ 136.
- [27] Y. Zhou, X.H. He, B. *Optic materials* (2014), p 602-607
- [28].S. Thomas, R. George, S.N. Rasool, M. Rathaiah, V. Venkatramu, C. Joseph, N.V. Unnikrishnan. *Mater.* 36 (2013), p 242.
- [29]. V. Thomas, R.G.S. Sofin, M. Allen, H. Thomas, P.R. Biju, G. Jose, N.V. Unnikrishnan, *acta A* 171 (2017) 144
- [30]. R.J.GABORIAUD, mécanismes de déformation des minéraux et des roches, 357 (2019). P 768-773
- [31]. S. Mawlud, Q.Ameen, M. M, Sahar, M. R., Mahraz, Z. A. S., & Ahmed, K. F. 69, *optical materials* (2017). 318–327.
- [32]. M. Skrikanth, Sato A, Yoshimoto J. Kim J, T. Ikegami, *crystal res technol*, 29(7), (1994) 981–984
- [33]. P.Zhang ,A. Navrotsky, B.Guo, I.Kennedy, Clark AN, C.Lesher, Liu Q, *J Phys Chem C* 112(4): (2008) 932–938
- [34] R. Munoz .Research Thesis, KTH, Stockholm, Sweden. P 14-17 March (2011)
- [35] Z. K. Heiba and L. Arda, *Crys. Res. Tech.*, 43, (2008) 282–288
- [36] K. Umemoto and R. M. Wentzcovitch, *Phys. Chem. Minerals*, 38, (2011) 387–395
- [37] L. P. Putilov, *J. Phys. Chem. Solids*, 72, (2011) 1090–1095
- [38]. Johanne Mouzon, Université de technologie de Luleå, thèse de doctorat 2006.
- [39]. Huang M.L.et al, M. Sldana, *J.Rare Earths*, (2011), 29(9): 830.
- [40]R.Lopez, Zarate J,Aguilar E A,Munoz-Saldana .*J.Rare Earths*, (2008), 26(5): 670
- [41] Y.W. Tian, Z. Deng, H. Liu, *J. rare Earths*, (2008),26 (2): 279.
- [42] J.Liu ,Zhao Z,Xu C M,Duan A J, Jiang G Y. (2019)
- [43] A.F.Andreeva,A.G.Sisonyuk, E.G.Himich,*phys.stat.sol. (a)* (1994) 145,441
- [44] R.N. Sharma, A.C.Rastogi,*J, Appl. Phys.* (1994) 76,4215
- [45] S. K. Tiku and G. C. Smith, *IEEE Electron Device Lett.* ED-31, (1984) 105

- 
- [46] A. Bardal, M. Zwirger, O. Eibl, J. Wecker, and Th. Mattheé, *Appl. Phys. Lett.* (1992) 61, 1243
- [47] V.. K. Rai, A. Pandey, and R. Dey, *J. Appl. Phys.* 113(8), 083104 (2013).
- [48] RS. Yadav, RV. Yadav, A.Bahadur, TP.Yadav, Role of Li<sup>+</sup> on white light emission from sm<sup>3+</sup> doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal Materials Research Express.* (3), 22-48 (2012)
- [49] R.S. Yadav, S.B. Rai, *Optics and Laser Technology* 111 (2019) 169–175.
- [50] T. Verma, S.Agrawal, *Chemical Physics Letters* 743 (2020) 137158.

---

**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'oxyde d'yttrium.....               |  |
| II.2.1. La méthode solide.....  |  |
| II.2.2. La méthode de Co-précipitation.....                                   |  |
| II.2.3. La méthode de combustion.....   |  |
| 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 du gel.....  |  |
| II.2.4.6. Séchage du gel.....   |  |
| II.2.4.7. Paramètres influents sur la cinétique des réactions.....            |  |
| II.2.4.8. Les avantages de la méthode sol-gel.....                            |  |
| II.2.4.9. Les limites du procédé sol-gel.....                                 |  |
| II.3. Protocole de synthèse par voie sol gel.....                             |  |
| II.3.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions..... |  |
| II.3.2. Description des matériels utilisés dans la synthèse.....              |  |
| II.4. Préparation des solutions.....  |  |
| II.4.1. Séchage totale du gel.....  |  |
| II.5. Techniques de caractérisation.....                                      |  |
| II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX).....                                   |  |
| II.5.2. Loi de Bragg.....   |  |
| II.5.3. Dispositif expérimental.....  |  |
| II.5.4. Taille moyenne des cristallites.....                                  |  |
| II.5.5. La méthode de Rietveld.....   |  |
| II.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....           |  |
| II.6.1. Principe.....   |  |
| II.7. Spectroscopie de luminescence.....                                      |  |
| II.7.1. Définition et Principe.....   |  |
| II.7.2. Description du spectromètre.....                                      |  |

---

II.7.3. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la  
luminescence.....  
Référence bibliographiques.....

---

## II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux méthodes de synthèse des nano-poudres d'oxydes d'yttrium dopées par les ions de :  $\text{Sm}^{3+}$  et les techniques de caractérisation. 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  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . 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]. Deux grands types de réactions sont en général utilisés :

- La réaction à l'état solide
- Procédés par chimie douce

### II.2.1. La méthode solide

La méthode solide ou la réaction à l'état solide est la voie la plus simple et répandue pour la préparation des solides, consistant en 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 [4]. Ce mode de synthèse présente les avantages d'être rapide et économique mais il présente également certains inconvénients :

- l'obtention de la phase pure
- Les températures de calcination sont très élevées ( $>1300^\circ\text{C}$ ).
- La granulométrie des poudres synthétisées n'est pas homogène.

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

Cette méthode consiste à préparer une solution des différents précurseurs, qui sont généralement des nitrates puis à provoquer leur insolubilisations par l'ajout d'une base forte de type ammoniacale (ou dérivés) ou soude ou bien grâce à un composé de type urée

---

qui conduisent à la formation d'hydroxydes ou de carbonates. Le précipité peut également être formé en ajoutant goutte à goutte la solution de précurseur à la solution de précipitant. Cette précipitation inversée permet d'obtenir une plus grande homogénéité des cations impliqués dans la synthèse au sein de la matrice finale. Après l'étape de précipitation, le précipité est séparé du solvant par filtration ou par centrifugation. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol, séché puis décomposé thermiquement en oxydes. 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 de l'élaboration de 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  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  ou encore  $\text{Tb}^{3+}$  dont les propriétés de luminescence ont été étudiées [3].

### **II.2.4. La méthode Sol-Gel**

Les sols et les gels sont deux formes de matière dont on sait qu'elles existent naturellement depuis longtemps. Ils comprennent divers matériaux tels que l'encre, l'argile et un certain nombre d'autres substances telles que le vitré de l'œil, le sang, le sérum et le lait [5], le terme sol-gel a été décrit pour la première fois par le chimiste Ebelmen vers la moitié du XIXème siècle (lors d'une séance à l'Académie des Sciences à Paris le 18 août 1845) [6], et la silice était le premier matériau qui a été synthétisé par cette méthode.

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

L'appellation «sol-gel » traduit le phénomène de transformation d'un liquide « sol » en un solide dit « gel ». Le « sol » est une dispersion colloïdale stable de particules au sein du solvant tandis que le « gel » est le résultat de l'agrégation progressive des particules en suspension dans le « sol » qui vont former petit à petit un réseau solide d'oxyde inorganique tridimensionnel. 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 :

#### Les Précurseurs inorganiques

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

#### b) Les précurseurs métallo-organiques (M(OR) n):

Les plus couramment utilisés sont les alcoxydes métalliques dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alcoxyde).

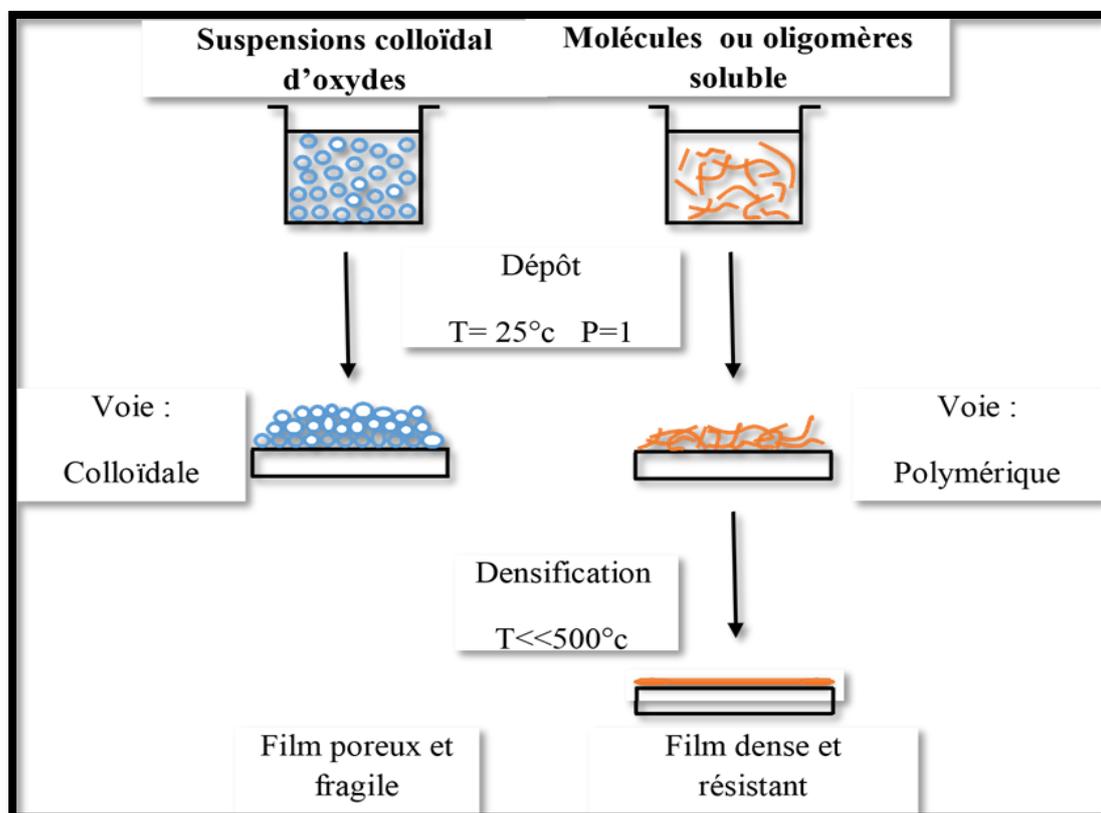


Figure II.1. Schéma simplifié du procédé Sol-Gel [7].

---

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

C'est une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ». Ce concept de chimie douce a été énoncé par J. L'Image dont l'ambition consistait à synthétiser des matériaux en s'inspirant du vivant [8].

### II.2.4.3. Mécanisme réactionnels

La synthèse d'un « sol » se fait classiquement à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acide ou basique contenant des alcoolates (« alcoxydes ») de formule  $M(OR)_n$  où M est un métalloïde ou un métal et R un groupe organique alkyle ( $C_nH_{2n+1}$ ) [6].

#### 1) L'étape d'hydrolyse :

L'étape d'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile qui a pour but de créer des fonctions réactives hydroxy M-OH à partir de fonctions alcoxy M-OR. Cette réaction se répète sur chaque groupement OR de la molécule.



#### 2) L'étape de condensation :

L'étape de condensation est également une substitution nucléophile : elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy en ponts oxygènes entre deux noyaux métalliques (ponts oxo-métal M-O-M). Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, mais n'augmente pas sa coordinence. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation de ponts oxo par réactions d'oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool. Il existe trois types de réactions de condensation : [9]

a) La condensation par alcoxylation avec déshydratation



b) La condensation par oxolation avec désalcoylation



---

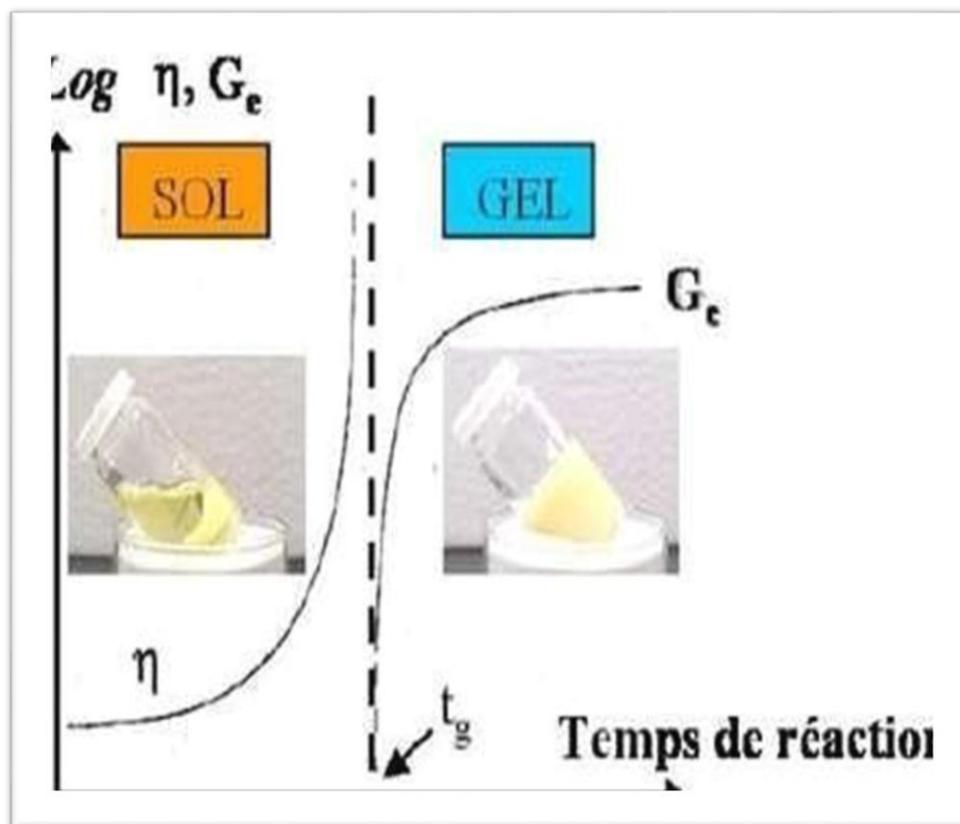
c) La condensation par oxolation avec formation de ponts hydroxo



#### 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 une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également 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 les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé [6].

D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance du constant élastique en phase gel G (ou module de coulomb) [19]. L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb. Sont ainsi présentées schématiquement sur la figure (II.2).



**Figure II.2.** Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du Gel [10].

En fonction du temps : à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que le constant élastique tend vers sa valeur maximale. 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. Leurs éliminations se fait par évaporation.

#### II.2.4.5. Gélification du gel

Si au cours de la condensation, les centres métalliques sont fortement rapprochés, il peut se produire des réactions d'addition nucléophile de groupements  $-OR$  et  $-OH$  terminaux sur d'autres centres métalliques voisins. Ces réactions se produisent si la coordinence du métal n'est pas saturée et si l'encombrement stérique le permet. Elles se traduisent par une augmentation de la coordinence du métal et la formation d'un réseau tridimensionnel.

Le passage du fluide visqueux à un état solide est nommé le point de gélification. Il se traduit par une augmentation brusque de la viscosité. Macroscopiquement, le système

---

présente une rigidité et une élasticité de type solide provenant du gel. Le gel obtenu est solide et, dans la plupart des cas, transparent [11].

#### **II.2.4.6. Séchage**

Le séchage conventionnel est réalisé sous pression atmosphérique soit à température ambiante, soit en étuve (mais toujours à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant). Le procédé de séchage d'un matériau poreux peut être divisé en plusieurs étapes. En un premier temps, le retrait du matériau est égal au volume de liquide évaporé. La deuxième étape commence lorsque le « corps » devient trop rigide pour rétrécir davantage. Le taux d'évaporation diminue mais le mécanisme se poursuit dans le volume sous l'effet de la pression capillaire [12].

Le type de séchage influence significativement la structure du matériau final. Deux voies principales sont mentionnées ci-dessous :

- **Les aérogels** : Résultent d'un séchage supercritique. La phase de séchage est exécutée dans une autoclave qui permet de surpasser le point critique ( $P_c$ ,  $T_c$ ) du solvant présent dans les pores (il n'y a alors plus de distinction entre les phases liquide et vapeur. L'aérogel occupe à peu près le même volume que le gel humide et a une structure extrêmement poreuse constituée de branches de silice connectées aléatoirement [13].
- **Les xérogels** : sont au contraire des gels séchés à température proche de l'ambiante et sous une pression atmosphérique. Le volume du matériau sec est en général bien inférieur au volume du gel humide [14].

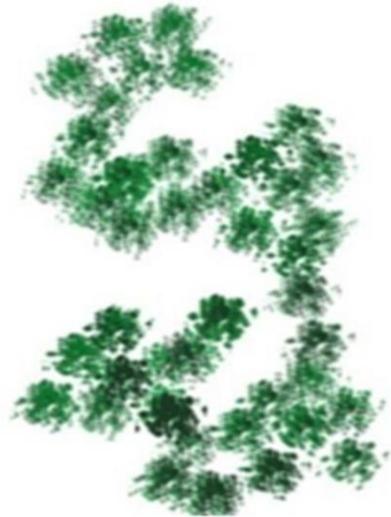
#### **II.2.4.7. Paramètres influents sur la cinétique des réactions**

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration [15].

- 
- **La température** : C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [16].
  - **Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration** : Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [17].
  - **Le solvant** : les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [18].
  - **Le pH du sol (choix du catalyseur)** : étant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH- (hydrolyse), tandis que l'anion  $OH^-$  attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation de fibres longitudinales, alors qu'un milieu basique accélère la condensation et mène à des amas caractérisés par une forme sphérique [19] (figure II.3)



Catalyse acide



Catalyse basique

**Figure II.3.** Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse [20].

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

Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont :

- Le procédé sol-gel permet d'élaborer les matériaux sous diverses formes (massif, fibre, poudre ou films).
- Le procédé sol-gel rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi composants inaccessibles par d'autres voies [5].
- L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.
- Bon contrôle de la stœchiométrie, de la morphologie et de la structure cristalline des dépôts.
- Permet d'obtenir des produits de grande pureté et de meilleure homogénéité.
- La possibilité d'obtenir une couche ou plusieurs couches.
- En plus de la simplicité technologique de l'élaboration et de la déposition.
- Bien que les précurseurs alcoxydes soient relativement coûteux, ce procédé pourrait être particulièrement avantageux lorsque la solution contient des éléments volatiles ou réfractaires.
- Le choix du dépôt sur une face (spin-coating, spray-coating), ou deux faces (dip-coating).

- La possibilité de dépôts sur une grande variété de substrats.

#### 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 élevé de certains précurseurs alcoxydes.
- Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses)[5].
- La densification du matériau est une étape délicate qui peut entraîner la formation de fissures [21].
- Possibilité d'exposition à la Toxicité de certains précurseurs utilisés.

### II.3. Protocole de synthèse par voie sol gel

Dans ce travail, nous avons élaboré des poudres d' $Y_2O_3$  dopées par des ions de samarium  $Sm^{3+}$  par un protocole de synthèse basé sur le procédé sol-gel.

#### II.3.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions

Le tableau suivant (tableau II.1) regroupe les principales caractéristiques des produits utilisés dans la synthèse :

**Tableau II.1.** Différents précurseurs utilisés dans la préparation des solutions

| Produit             | Formule chimique | Masse molaire (g/mol) | Pureté (%) |
|---------------------|------------------|-----------------------|------------|
| L'oxyde d'yttrium   | $Y_2O_3$         | 225.81                | 99.999     |
| L'oxyde de samarium | $SmO_3$          | 348.72                | 99.99      |
| Acide nitrique      | $HNO_3$          | 17                    | 100        |

---

|          |                 |       |     |
|----------|-----------------|-------|-----|
| Ammonium | NH <sub>4</sub> | 18,04 | 100 |
|----------|-----------------|-------|-----|

### II.3.2. 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.4. Photographie des matériels utilisés dans la synthèse par voie sol-gel.

### II.4. Préparation des solutions

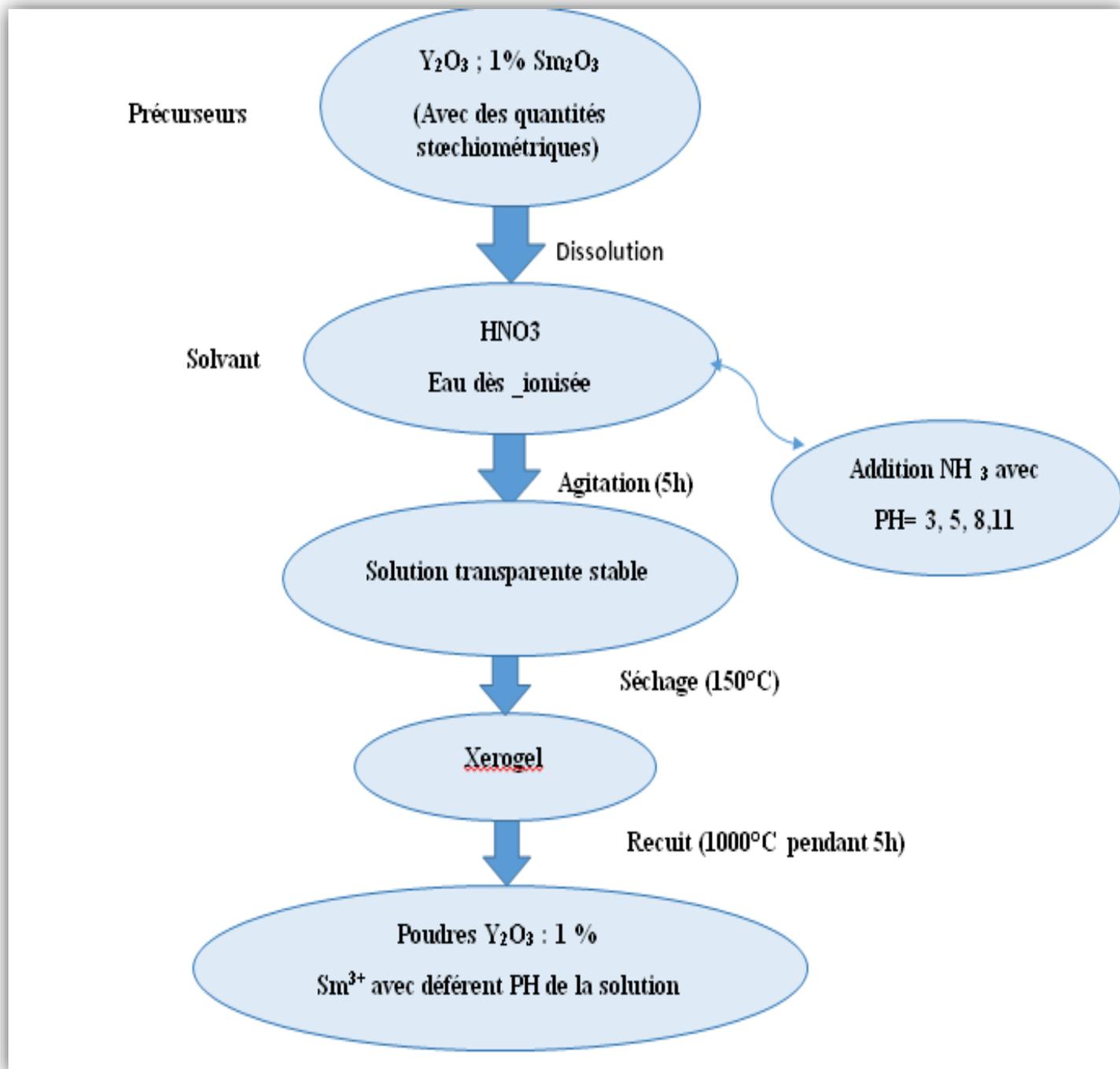
Dans une première étape, des proportions stœchiométriques des précurseurs appropriés

---

sous forme des oxydes  $Y_2O_3$  et  $Sm_2O_3$  sont dissoutes dans 50 ml d'eau di-ionisée et pré-mélangée avec 3 ml d'acide nitrique ( $HNO_3$ ) est agitée pendant 5h pour dissocier les précurseurs et former une solution transparente. Après la dissolution totale de l'oxyde d'yttrium et l'oxyde de samarium (solution transparente), le pH de la solution est ajusté par addition d'hydroxyde d'ammonium ( $NH_3$ ).

#### **II.4.1. Séchage**

Après la dissolution totale de l'oxyde d'yttrium et l'oxyde de samarium, les solutions résultantes ont été pré-séchées à  $150^\circ C$  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. La figure II.5 présente le protocole de synthèse des poudres d'oxyde d'yttrium dopées par des ions de samarium.



**Figure II.5.** Schéma de préparation des poudres d' $Y_2O_3 : Sm^{3+}$

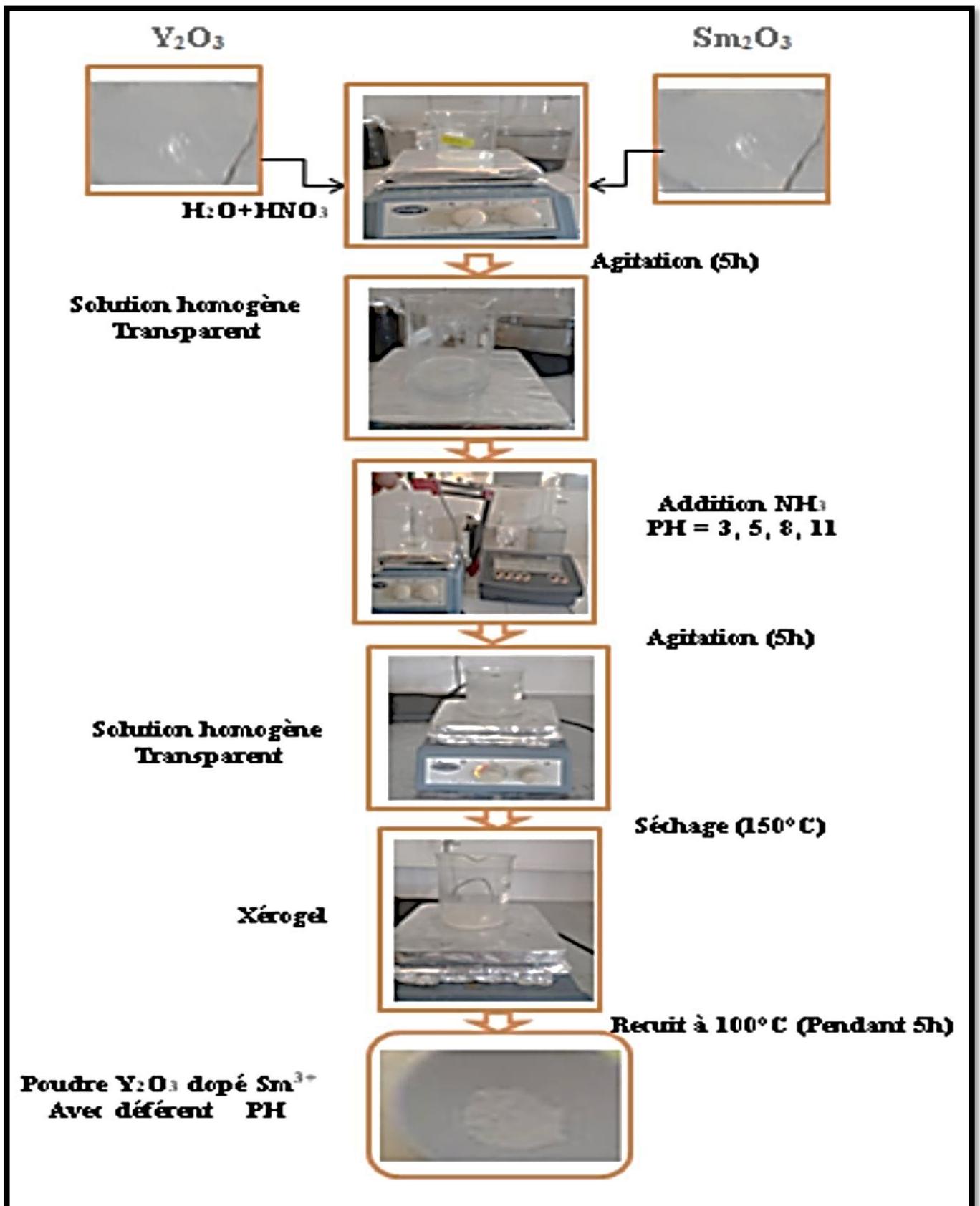


Figure II.6. Protocole de synthèse des poudres d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopée aux ions Sm<sup>3+</sup>

---

## II.5. Techniques de caractérisation

### II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différents matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ( $0.1 < \lambda < 10\text{nm}$ ) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal. Il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté [24].

Le principe de cette technique est basé sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

### II.5.2. Loi de Bragg

Il y a plus d'une formule pour cette Loi de Bragg, la formule la plus utilisée est :

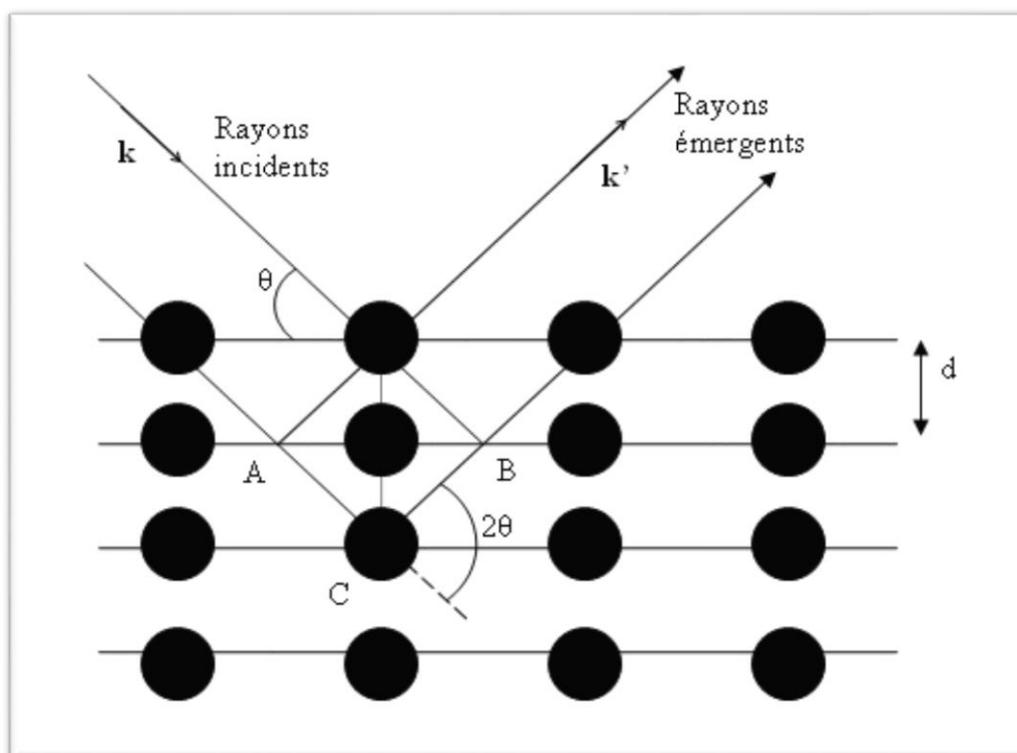
$$2d_{(hkl)} \sin\theta = n \lambda \dots\dots\dots (5)$$

Où  $n$  : est un entier qui représente l'ordre de la diffraction.

$\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau incident.

$d(hkl)$  : la distance inter-réticulaire du réseau cristallin.

$\theta$  : représente l'angle d'incidence des RX par rapport à la surface de l'échantillon



**Figure II.7.** Diffraction des rayons X par une structure cristalline.

### II.5.3. Dispositif expérimental

Les diffractogrammes X des poudres ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Rigaku Mini Flex-II diffractometer. Les différents diffractogrammes x obtenus après l'analyse DRX ont été traités à l'aide de logiciel High score plus et 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, micro-contraintes) en utilisant l'affinement Rietveld

### II.5.4. 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 [22]. 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 [27] :

- 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 :

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ic})^2 \dots \dots \dots (6)$$

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

### II.5.5. La méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est une technique d'analyse très fine des diagrammes de diffraction. Elle consiste à décrire complètement le diagramme y compris le bruit de fond, la forme, la position et les intensités des raies de diffraction observées pour les différentes phases à l'aide de modèles structuraux. Cette méthode est la plus précise pour déterminer les paramètres de maille et pour la quantification des structures [21,23].

L'affinement est réalisé en utilisant l'équation :

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_P \sum_{K+K_1}^{k_2^p} G_{IK}^P I_K \dots \dots \dots (7)$$

Où :  $y_{ic}$  est l'intensité calculée en un point  $i$

$y_{ib}$  est l'intensité calculée du bruit de fond (backgroug) en point  $i$

$G_{ik}$  est la fonction de normalisée du profil du pic

$I_k$  l'intensité de la  $k^{\text{ème}}$  réflexion contribuant à l'intensité au point  $i$

Et  $p$  représente les phases possibles présentes dans l'échantillon

Afin de valider l'affinement, il existe plusieurs facteurs d'accord :

- Facteur de fiabilité pondérée (weighted reliability factor)  $R_{wp}$  :

$$R_{ep} = \left[ \frac{\sum_i \omega_i [y_{iobs} - y_{icalc}]^2}{\sum_i \omega_i [y_{iobs}]^2} \right]^{1/2} \dots \dots \dots (8)$$

où  $w_i$  est le poids attribué au point  $i$ , qui vaut  $1/I_i^{exp}$ .

- Facteur de profil attendu  $R_{exp}$  :

$$R_{ep} = \left[ \frac{(m - n + c)}{\sum_l \omega_l [y_{iobs}]^2} \right]^{1/2} \dots \dots \dots (9)$$

$$\omega_i = \frac{1}{\sigma^2}$$

Avec  $\sigma^2$  : variance de l'observable  $y_i$

$m$  : nombre de points du diagramme

$n$  : nombre de paramètres affinés (degrés de liberté)

$c$  : nombre de contraintes



**Figure II.8.** Diffractomètre de rayons X de type Rigaku Mini-flex » (Laboratoire physico-chimique et catalyse)

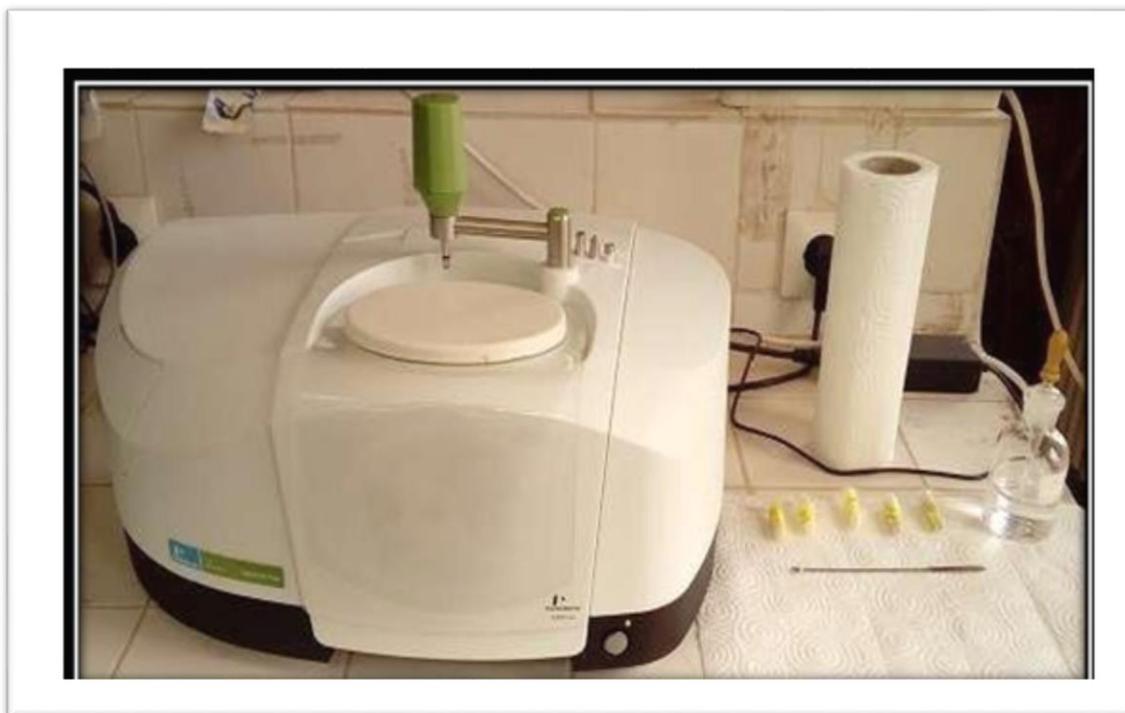
---

## **II.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)**

### **II.6.1. 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.

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 réfléchi ou transmise sera enregistrée. L'ensemble des bandes observées dans un spectre infrarouge, permet l'identification des liaisons qui constituent le matériau analysé [25].



**Figure II.9.** Spectrophotomètre FTIR (Laboratoire physico-chimique et catalyse)

## **II.7. 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 Absolutions.

### **II.7.1. 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  $10^{-8}$  s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long ( $\tau$  peuvent aller de la fraction de seconde à plusieurs jours) [22, 26].



**Figure II.10.** Spectromètre de luminescence SHIMADZU RF 6000.



**Figure II.11.** Portes d'échantillons de spectromètre de Photoluminescence.

---

## II.7.2. 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 L'absolutisons [22].

## II.7.3. 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 luminescence d'échantillons de forme diverses (poudres, monocristallin, couche minces) [22].

---

### *Bibliographie*

- [1] Z.Nie, J.tallinng, X.Zhang, SZ.Lu, XG.Ren, GB. Zhang, J. Solid State Chem. 180:2933– 41 (2007)
- [2] D.Weihua, X. Wang, B. Chen, S. Lu, Materials Letters 59 (2005) 2310 – 2313.
- [3] A.BOUKERIKA, Thèse de doctorat, Université de Jijel, (2014).
- [4] M. Beelen, A. Chim. Phys. 16, (1846) p129-166
- [5] C. Alain. Pierre, springer, Introduction to Sol-Gel Processing, Springer Nature Switzerland, (2020)
- [6] F. Collignon, Cahier technologique, CERTECH, (2008) ;  
([www.certech.be/files/filelibraryfile.php?ID=2924](http://www.certech.be/files/filelibraryfile.php?ID=2924))
- [7] K. Mouhli, K.Taraft, Mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [8] z.Jerzy. journal of sol-gel science and technology (1997); 8, P 17-22.
- [9] M. MESSOUAF Fateh. Mémoire de Master, Université A. MIRA-BEJAIA, (2017)
- [10] A.Fateh.on et G. Ovarlez, Systèmes évolutifs, 25 juin (2010)
- [11] G. Czack, G. Czack (Eds.), Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, (1983), p. 560 (Chapter 7).
- [12] G.A.Gutter, San Diego, Academic press, INC, San Diego. (1990), P 258-573.
- [13] C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, and C.S. Ashley, 48, (1982) p. 47-64
- [14] J. Franc, thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint Etienne, (2007).
- [15] L. Arab, thèses de doctorat, Université de Constantine, Algérie (2012).
- [16] M. Sébastien RABASTE, thèse de doctorat, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1, (2003)
- [17] S.S. Sengupta, S.M. Park, D.A. Payne, L.H. Allen, J. Appl. Phys. 229, 12296 (1998).
- [18] S. Bruynooghe, thèse de doctorat, Grenoble (1992).
- [19] M. Bathat, thèse de doctorat, Lyon (1992).
- [20] T. Chudoba, N. Shwarzer, F. Richter, Surf. Coat. Technol. (1989) 127: 9

- 
- [21] H.M.Rietveld, J. Appl. Cryst., 2, 65 (1969)
- [22] L.LAMIRI, Mémoire de doctorat, synthèse et caractérisation des poudres ultrafines de sesquioxides d`yttrium dopés par les ions d`europiums élaborées par la voie sol-gel, Université de Bejaia.
- [23] H.M. Rietveld, Acta Crystallography, 22, (1967)
- [24] J. W. Jeffry, Method In X-R Cristallography Et Radiographie, (2000)
- [25] M.Villanueva-Ibanez, thèse doctorat, université Claude Bernard Lyon 1 (2005).
- [26] L.Guebous, thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif (2007).
- [27] S.Ouhenia, thèse doctorat, université Abderrahmane Mira- Bejaia (2008).

---

---

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussions**

---

---

## Sommaire

|   |  |
|---|--|
| III.I. Etude de l'influence du pH de la solution.....                                   |  |
| III.1.1. Etude structurale par diffraction des rayons X.....                            |  |
| III.1.2. Forme des cristallites en fonction du pH de la solution.....                   |  |
| III.2. Etude structurale par FTIR.....  |  |
| III.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge des poudres non calcinées (Xéro-gel)..... |  |
| III.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge pour les Poudres calciné à 100°C.....     |  |
| III.3. Etude des résultats de la photoluminescence.....                                 |  |
| III.3.1. Spectre d'excitation.....  |  |
| III.3.2. Spectre d'excitation.....  |  |
| II.3.3. Colorimétrie.....   |  |
| III.3.4. Effet de pH de la solution sur les coordonnées chromatiques.....               |  |
| Référence bibliographiques  |  |

---

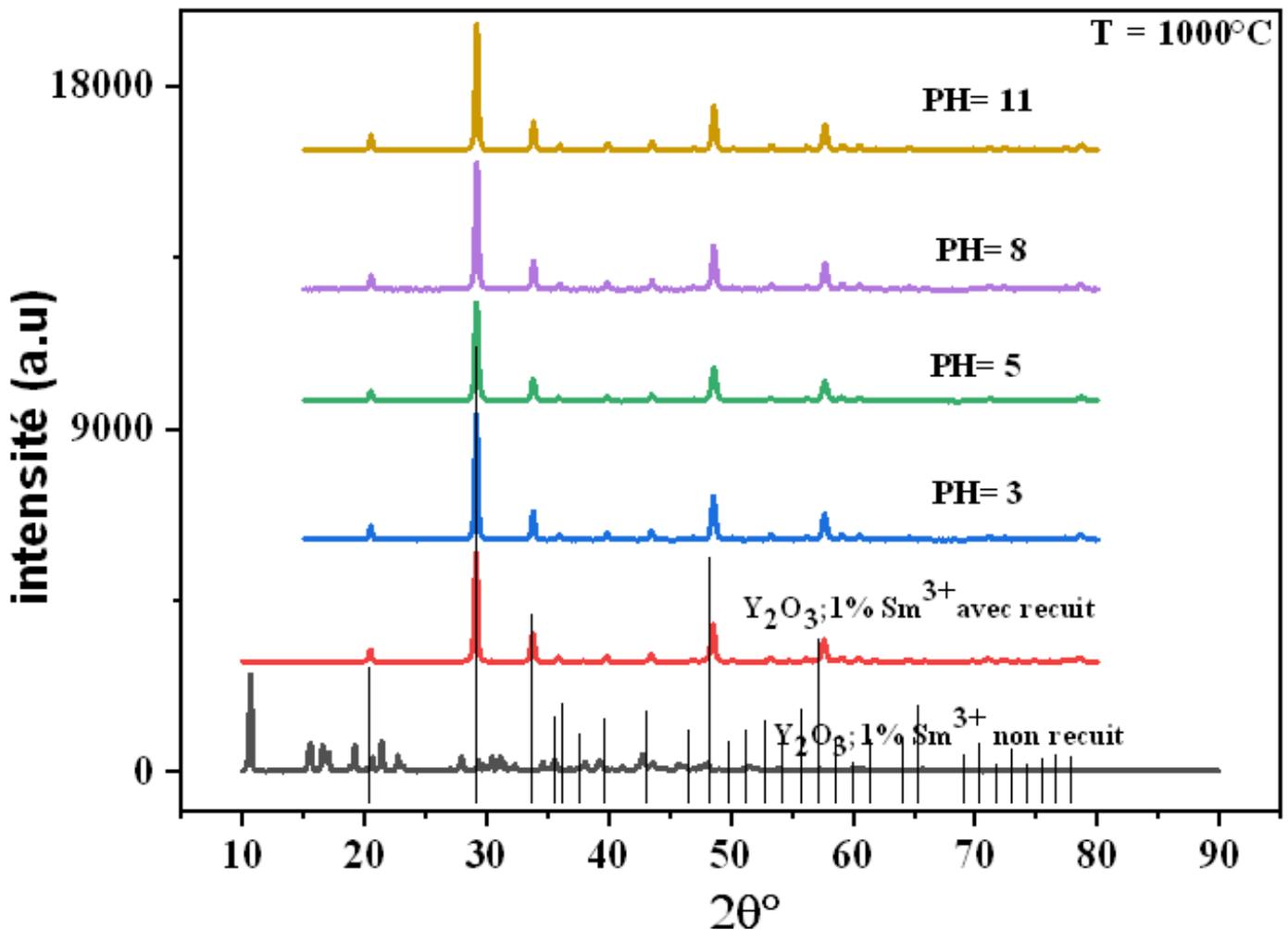
Les résultats expérimentaux, à savoir les propriétés structurales et spectroscopiques des poudres  $Y_2O_3$  dopé 1%  $Sm^{3+}$ , synthétisées par la voie sol-gel, sont présentés dans ce chapitre. Nous nous sommes intéressés en particulier à l'incorporation de l'ion de samarium dans la matrice  $Y_2O_3$  en fonction du pH de la solution. Dans ce chapitre, nous rassemblons tous nos résultats expérimentaux à savoir : l'effet de pH de la solution sur la pureté de la phase synthétisée, la cristallinité, la taille des cristallites, l'étude vibrationnel par l'FTIR afin de dévoiler la présence des espèces chimiques. Ce chapitre présente une étude détaillée sur les propriétés spectroscopiques de ces poudres en étudiant les spectres d'excitation et d'émission de l'ion  $Sm^{3+}$  dans la matrice  $Y_2O_3$  sous l'excitation en utilisant une lampe UV.

### **III.I. Etude de l'influence du pH de la solution**

Afin d'étudier l'influence du pH de la solution sur les propriétés structurales et spectroscopiques de nos composés, nous avons préparé des poudres de  $Y_2O_3$  avec 1% de l'ion  $Sm^{3+}$  par la voie sol-gel avec différentes valeurs du pH de la solution (pH=3, 5, 8, 11)

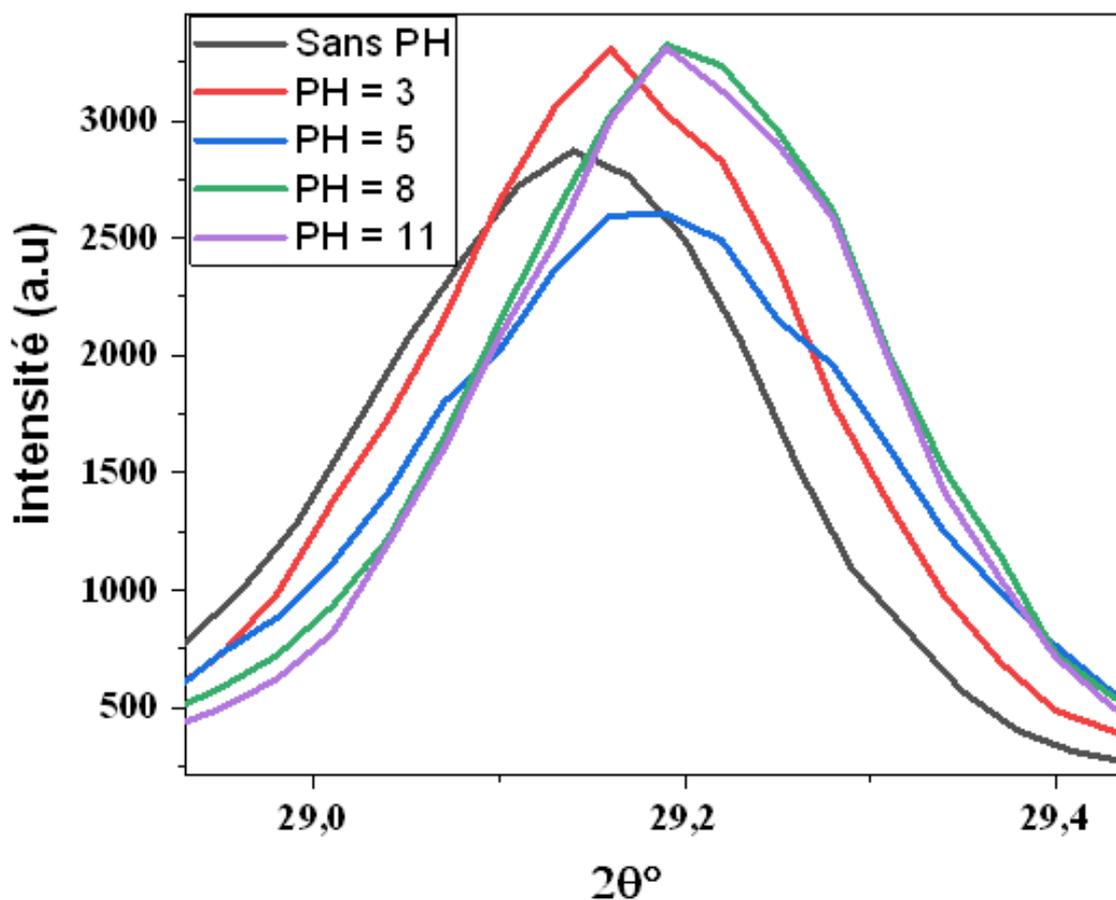
#### **III.1.1. Etude structurale par diffraction des rayons X**

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres luminophores de formulation  $Y_2O_3:Sm^{3+}$  synthétisées à différentes valeurs du pH et recuites à  $1000^\circ C$  pendant 5 h sont présentés sur la figure III.1. Sur ces diffractogrammes X, nous avons constaté que tous les pics de diffraction observés sont caractéristiques de la phase cubique appartenant au groupe d'espace  $Ia_3$ . Les raies présentes sur le spectre correspondent aux raies (211), (222), (400), (440) et (622), sont indexés conformément à la fiche 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]. Par contre aucun pic de diffraction n'a été observé sur le diffractogramme X de la poudre  $Y_2O_3; Sm^{3+}$  non calcinée, cela signifie que cette poudre présente une phase non cristallisée.



**Figure III.1** Diffractogrammes X de la poudre  $Y_2O_3$  dopée 1 %  $Sm^{3+}$  à différente pH de la solution et recuite à  $1000^\circ C$

D'une part, tous les pics de diffractions deviennent intenses à  $1000^\circ C$ , ce qui indique une meilleure cristallinité. Les positions des pics DRX 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.a. Cela peut être expliqué par le désordre du réseau cristallin à cause du rayon ionique de  $Sm^{3+}$  ( $0,96 \text{ \AA}$ ) qui est plus grand que celui d' $Y^{3+}$  ( $0,90$ ) [4]. Cet effet indique l'incorporation avec succès des ions de samarium dans notre matrice [5].



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

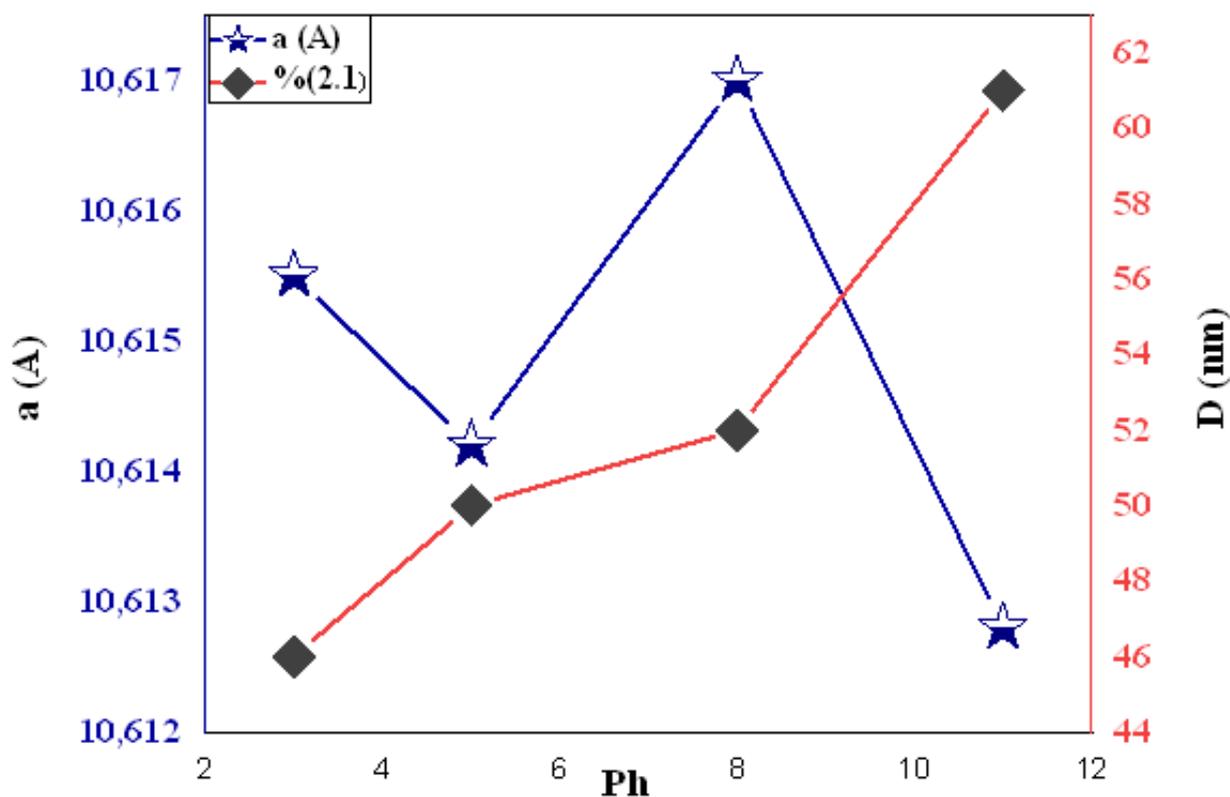
La taille moyenne des cristallites et les paramètres cristallographiques des échantillons préparés à différentes valeurs du pH ont été calculés à partir de la méthode Rietveld à l'aide du logiciel MAUD [6]. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1.** Variation des paramètres structuraux en fonction du pH de la solution calcinée à 1000°C pendant 5h.

| pH     | 3           | 5           | 8           | 11         |
|--------|-------------|-------------|-------------|------------|
| a (Å)  | 10.6155 (7) | 10.6142 (7) | 10.6170 (7) | 10.6128(7) |
| D (nm) | 46          | 50          | 52          | 61         |
| sig    | 1.21        | 1.12        | 1.09        | 1.12       |

Sig: goodness of fit

La taille moyenne des cristallites calculée est de l'ordre de 38, 46, 50,52 et 61 nm pour les échantillons obtenus à des valeurs de pH (sans, 3, 5, 8,11) respectivement. D'après le tableau, nous constatons que les tailles moyennes des cristallites augmentent avec l'augmentation de la valeur du pH de la solution. Cela peut s'expliquer par le fait que le milieu acide (pH = 3,5), favorise la réaction d'hydrolyse et conduit à la formation de chaîne linéaire dans la réaction chimique et empêcher la croissance des particules. Par contre dans un milieu basique (8,11) la réaction de condensation est favorisée et conduit à des matériaux d'avantage ramifiés. (8,11), et cela améliore la croissance des particules, ce qui augmentant la taille des cristallites. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats rapportés par la littérature [7, 8,9]. De plus, les paramètres de maille rapportée dans le tableau III.1 sont légèrement supérieurs à ceux rapportés dans la fiche Astim (COD n°1513300) [1] pour la matrice  $Y_2O_3$  ( $a=10,604 \text{ \AA}$ ). Cette différence est due au désordre du réseau cristallin causé par le rayon ionique de  $Sm^{3+}$ . [4]. La figure III.1.b. Présente l'évolution de la granulométrie des cristallites et des paramètres de maille en fonction du pH de la solution allant de l'acide jusqu'au basique

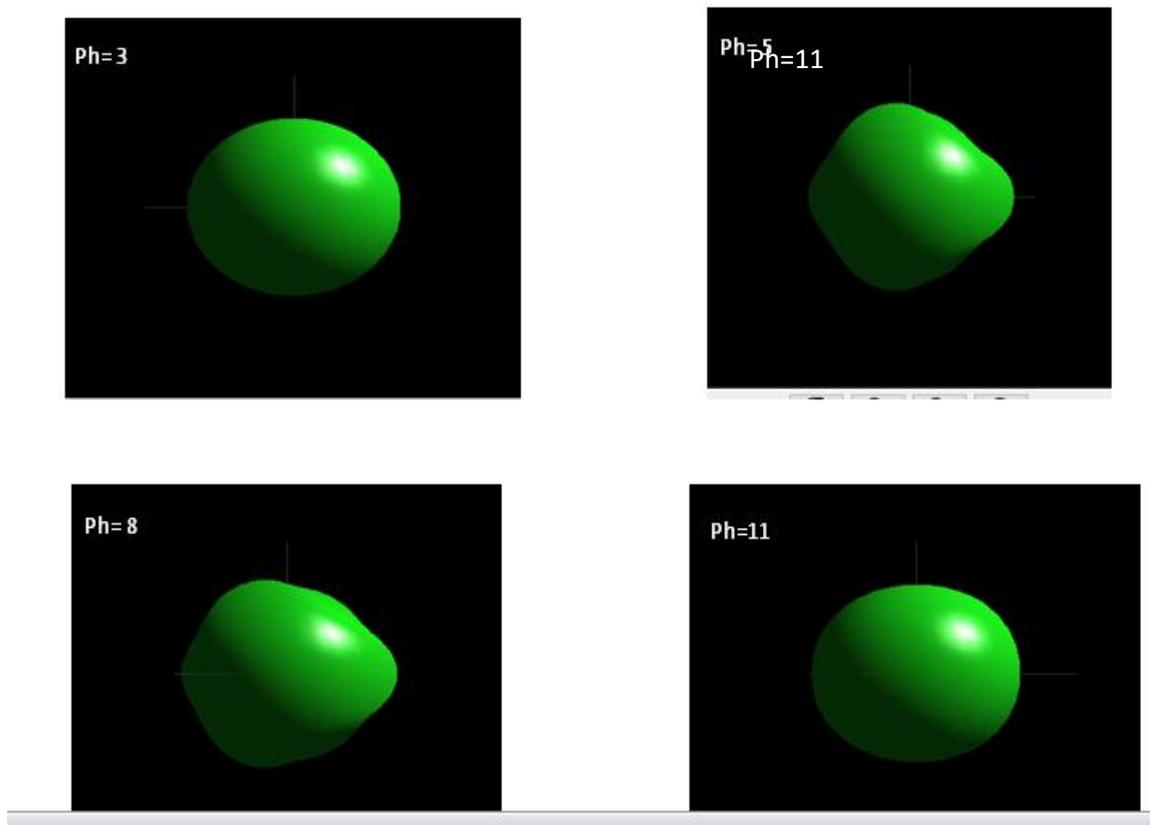


**Figure III.1.b.** Paramètres de maille et taille des cristallites en fonction de pH de la solution

---

### III.1.2. Forme des cristallites en fonction du pH de la solution

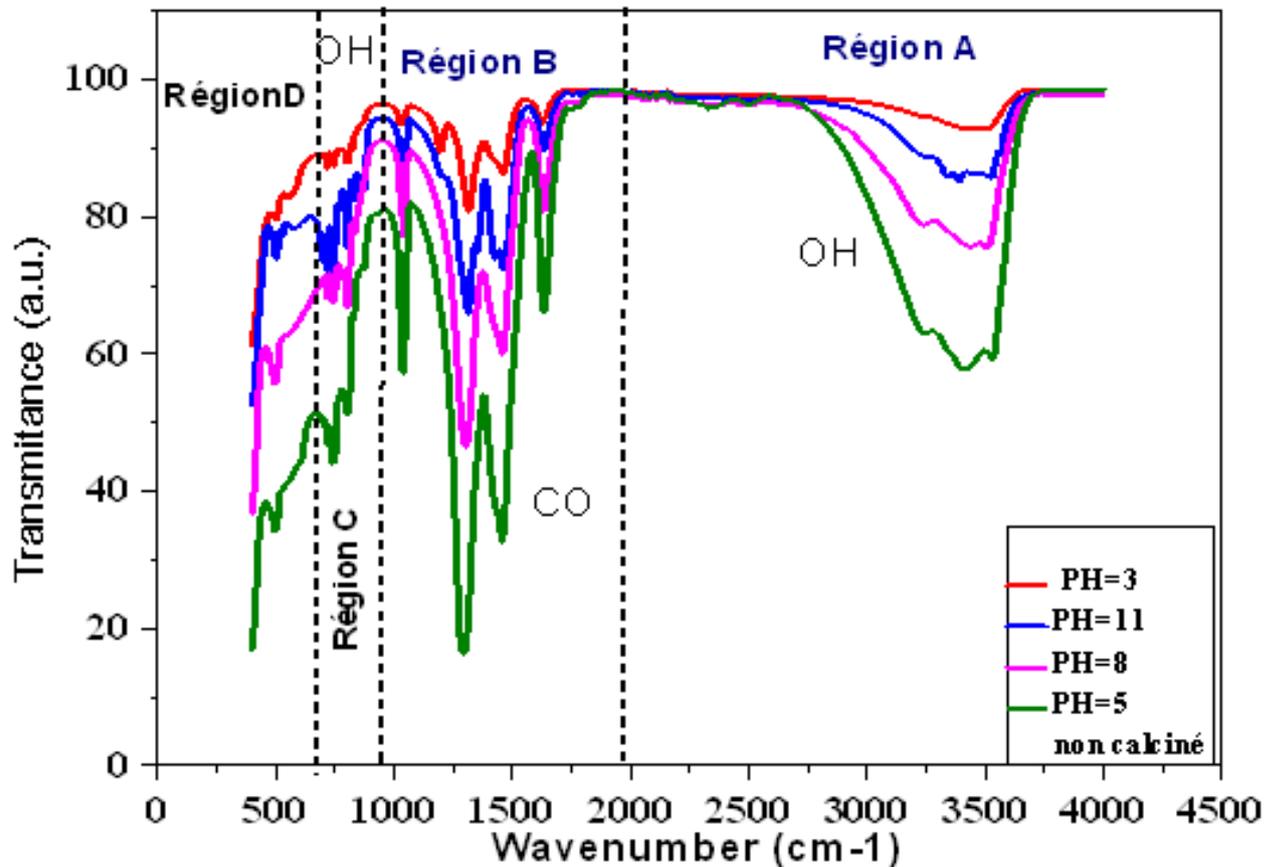
L'effet du pH sur la forme des cristallites des poudres  $Y_2O_3: Sm^{3+}$  (1%. at) préparées par le procédé sol-gel peut être clairement vu à partir des images de la figure III.2 obtenues à l'aide du logiciel MAUD [6]. La figure III.2 présentent les formes des poudres  $Y_2O_3:Sm^{3+}$  à différentes pH de la solution calciné à  $1000^\circ C$  pendant 5 heures. On observe clairement dans ces images que la forme des cristallites est parfaitement sphérique pour les poudres préparées avec  $pH = 3$  et  $pH = 11$ , tandis que les autres poudres présentent une forme altérée.



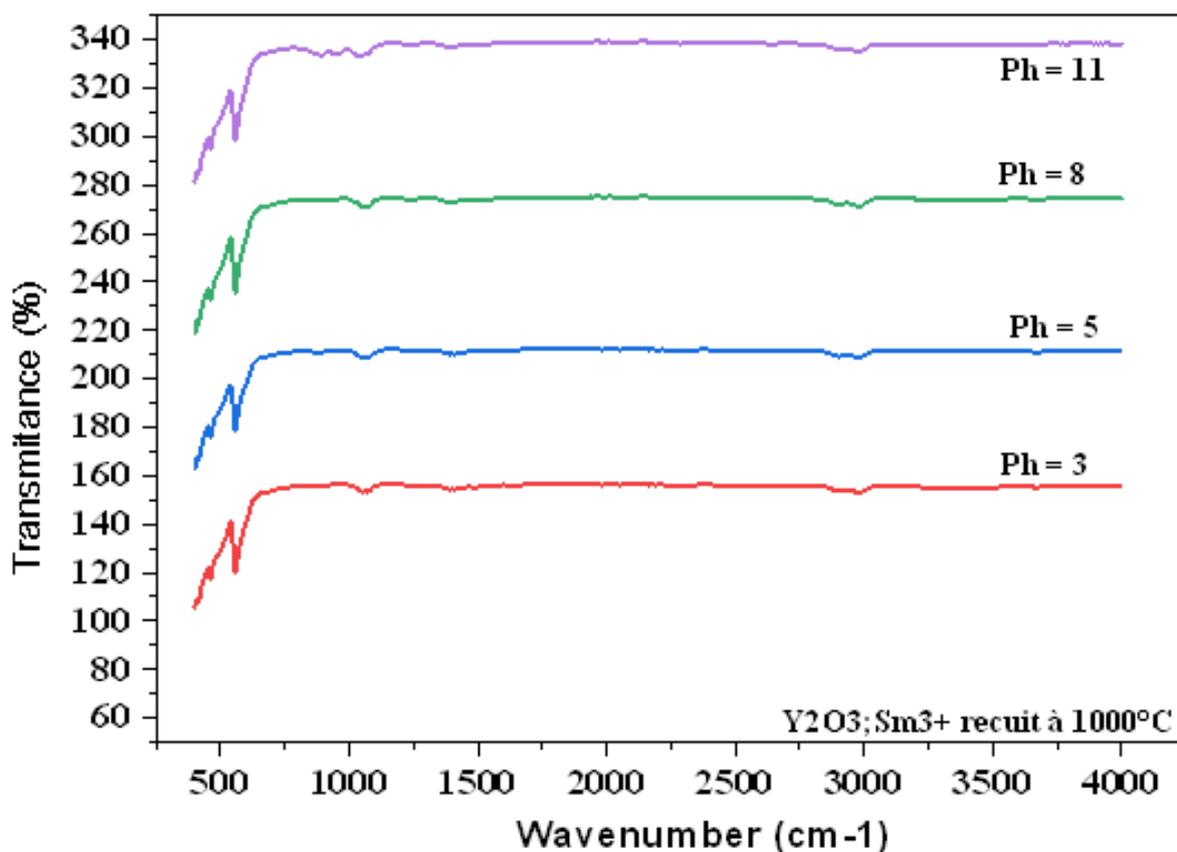
**Figure III. 2.** Forme de cristallites des échantillons préparées à différentes Ph de la solution calciné à  $1000^\circ C$  pendant 5h

### III.2. Etude structurale par FTIR

Le procédé sol-gel inclut toujours des processus d'hydrolyse, de polymérisation, d'oxydation et de décomposition. Les composés organiques auront un effet notable sur la luminescence des ions de samarium dopé dans la matrice  $Y_2O_3$ . La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour étudier la présence des composés organiques dans les poudres synthétisées par procédé sol-gel. L'analyse FTIR a été effectuée sur un xérogel (gel sec) non calciné et les poudres recuites à  $1000^\circ C$  pendant 5 h et préparés avec différents pH de la solution. Les résultats sont présentés sur la figure III.3 (a,b).



**Figure III.3.a.** Spectre FTIR des xérogels  $Y_2O_3:Sm^{3+}$  préparé calciné à  $1000^\circ C$  pendant 5 h avec différentes pH



**Figure III.3.b.** Spectre FTIR des poudres  $Y_2O_3:Sm^{3+}$  préparées avec différentes pH de la solution calciné à  $1000^\circ C$  pendant 5 heures

### III.2.1. Analyse par spectroscopie infrarouge des poudres non calcinées (Xérogel)

Dans un premier temps, l'analyse FTIR a été effectuée sur un xérogel (gel sec) non calciné. Sur le spectre correspondant au xérogel, nous observons les bandes caractéristiques des résidus organiques qui peuvent être divisées en quatre régions (regarder la **Figure III.3.a.**)

**Région A :** au-dessous  $2000\text{cm}^{-1}$ , nous avons observé uniquement les bandes proches de  $3000\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de valence et de déformation de la liaison **O-H** [10-12].

**Région B :** Les autours de  $800\text{cm}^{-1}$  et  $200\text{cm}^{-1}$  ont été attribuées à des espèces carbonate (CO) formées par la coordination des molécules  $CO_2$  probablement nées lors du procédé d'élaboration [13, 14].

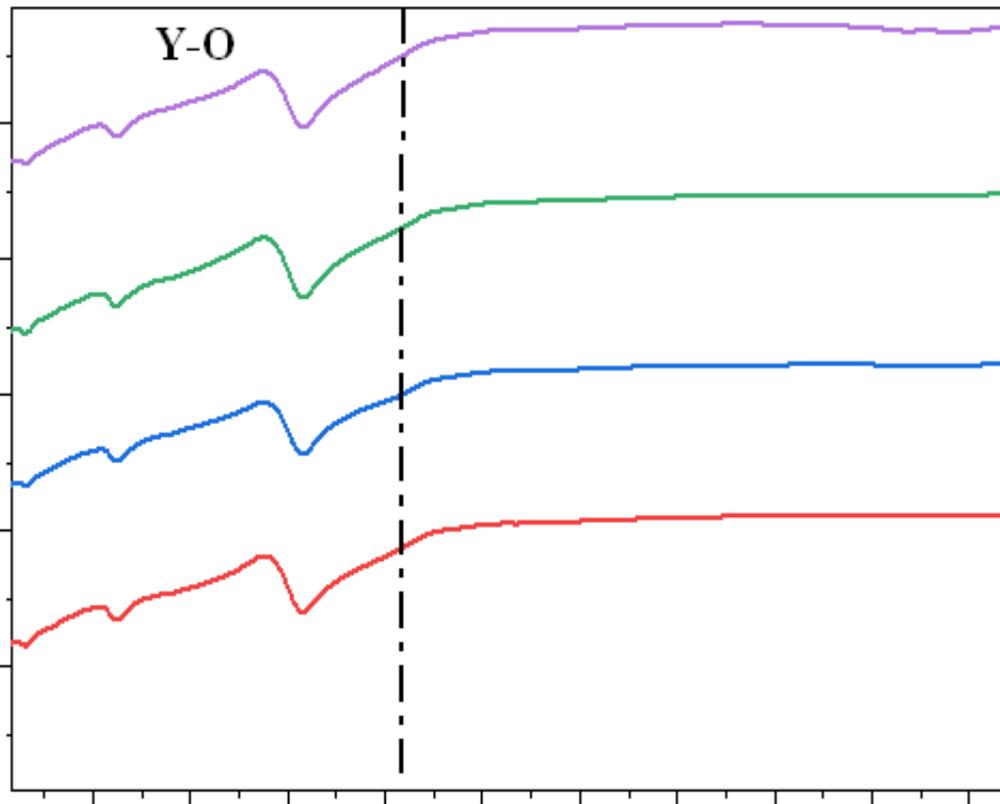
**Région C :** les bandes situées autour de  $738$  et  $800\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à la bande **O-H** en bon accord avec les résultats rapportés par Xu, Z. et al. [15].

---

**Région D :** les bandes localisées dans la région 462-557  $\text{cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations stretching des liaisons Y-O de la matrice hôte et qui sont également observées par C.A.Koadria [14] et Y.Replin [16]. Ces résultats sont similaires aux échantillons élaborés par la méthode Pechini et par la méthode de combustion [12, 13]. Ces bandes ne sont pas clairement identifiées dans la littérature. Mais, on peut supposer qu'elles sont associées aux vibrations de valence du groupe **Y-O** [14, 16].

### **III.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge pour les Poudres calciné à 100°C**

Les spectres infrarouges enregistrés pour les échantillons de  $1\text{Y}_2\text{O}_3 : 1\% \text{Sm}^{3+}$  préparés à différents pH de la solution après un traitement thermique à 1000°C pendant 5 heures sont illustrées sur la figure III.3.a. Nous remarquons que toutes les intensités des bandes relatives aux résidus organiques sont complètement inexistantes. Toutefois, on remarque l'existence des bandes de faibles intensités 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 des liaisons **Y-O** augmente avec la température (voir la fig III.3.c). Ceci s'explique par l'amélioration de la cristallinité des poudres. Ces résultats sont en accord avec l'analyse DRX présentés aux paragraphes précédents.



**Figure III. 3. c.** Zoom de la liaison Y-O dans le Spectre FTIR des poudres  $Y_2O_3$  ;  $Sm^{3+}$  préparées à différentes pH calciné à  $1000^\circ C$  pendant 5 heures

### III.3. Etude des résultats de la photoluminescence

#### III.3.1. Spectre d'excitation

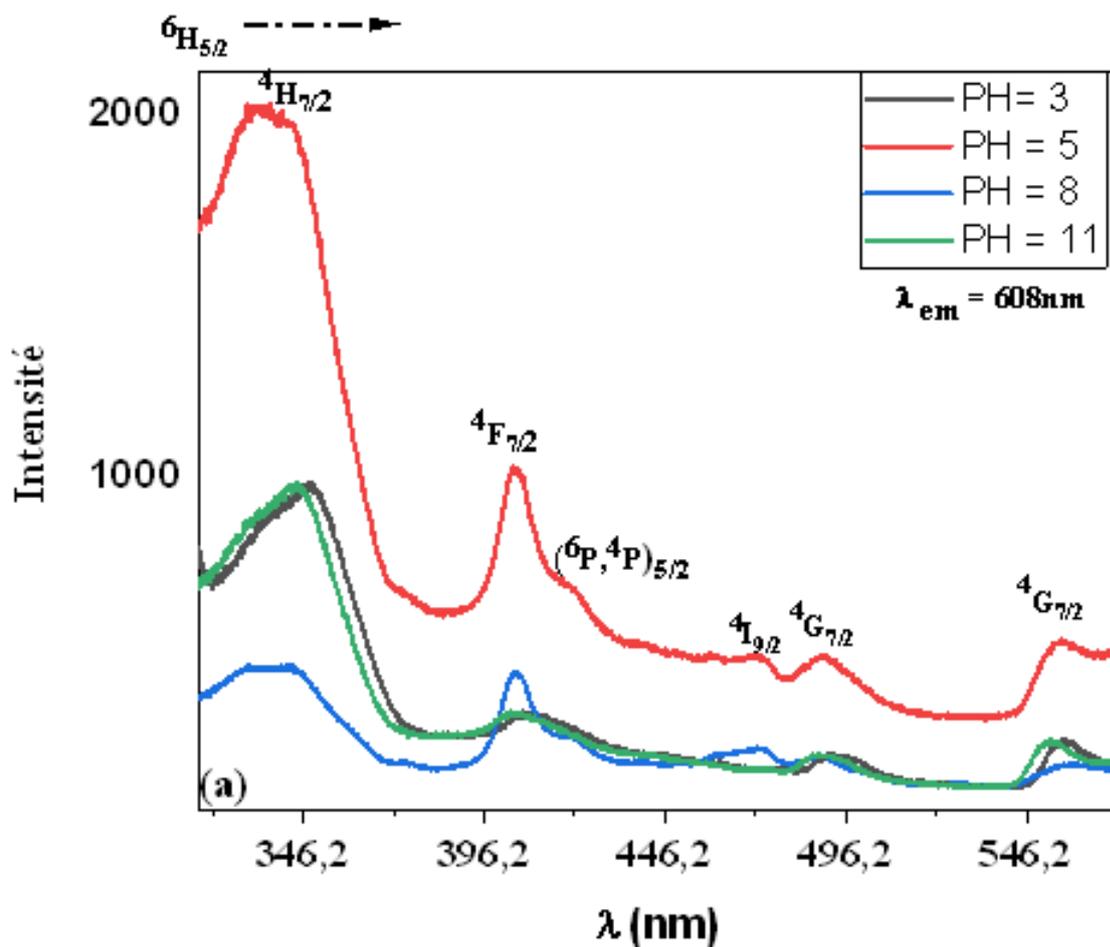
La valeur du pH dans notre élaboration est un facteur qui joue un rôle très important pour la détermination des propriétés de luminescence des poudres luminophores de formulation  $Y_2O_3: Sm^{3+}$ . Les poudres obtenues sous différentes valeurs du pH sont cristallisées dans une phase cubique. La figure III.4. (a.b) montre les spectres d'excitation (PLE) des nano poudres  $Y_2O_3: Sm^{3+}$  (1 mol. %) avec un traitement thermique, enregistrés à la température ambiante pour une longueur d'onde d'émission à  $\lambda_{em} = 608nm$ .

Les spectres d'excitation contiennent deux bandes d'absorption observées et situées dans différentes régions. La première bande présente plusieurs pics d'excitation localisés à : 337, 405, 472, 491, et 535 nm, qui sont attribués aux transitions intra configurationnelles du  $Sm^{3+}$ . Le tableau III.1 regroupe les différentes transitions du  $Sm^{3+}$  dans la matrice  $Y_2O_3$  pour  $\lambda_{em} = 606nm$ .

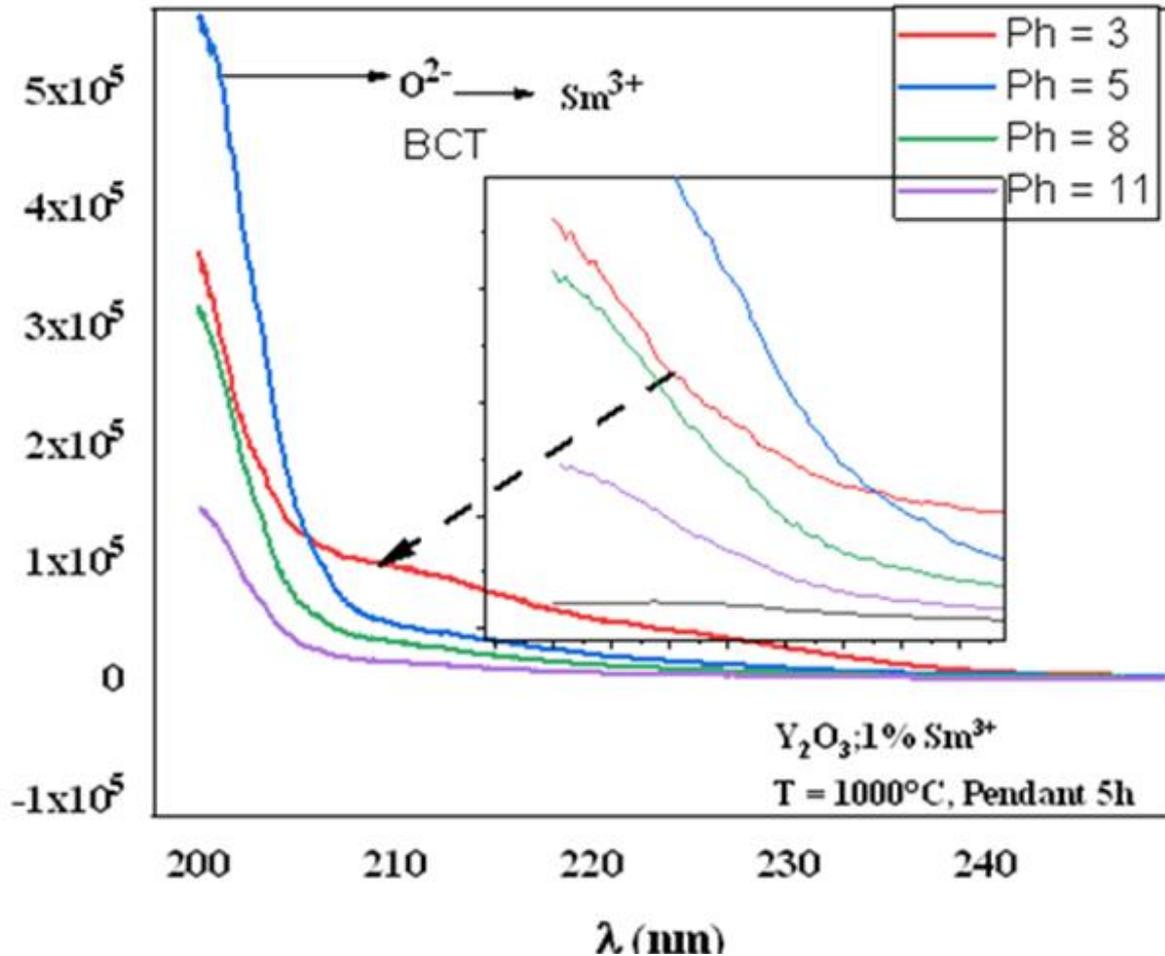
**Tableau III.2.** Regroupe les différentes transitions du  $\text{Sm}^{3+}$  dans la matrice  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pour  $\lambda_{\text{em}}=606\text{nm}$ . [17, 18, 19,20]

| Position du pic (nm) | Transition  |
|----------------------|---|
| 337                  | ${}^6\text{H}_{5/2} \longrightarrow {}^4\text{H}_{7/2}$                 |
| 405                  | ${}^6\text{H}_{5/2} \longrightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$                 |
| 420                  | ${}^6\text{H}_{5/2} \longrightarrow ({}^6\text{P}, {}^4\text{P})_{5/2}$ |
| 472                  | ${}^6\text{H}_{5/2} \longrightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$                 |
| 491                  | ${}^6\text{H}_{5/2} \longrightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$                 |
| 535                  | ${}^6\text{H}_{5/2} \longrightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$                 |

La deuxième bande large et forte située dans la région UV (200- 250nm) est attribuée à la bande de transfert de charge  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$  (CTB) qui correspond aux transitions électroniques de l'orbitale 2p de l'ion  $\text{O}^{2-}$  (la bande valence) vers les électrons du niveau orbitale 4f de l'ion  $\text{Sm}^{3+}$ . D'autre part, on observe sur la figure 4.b que la bande de transfert se déplace vers les régions des courtes longueurs d'onde (décalage vers le bleu) pour un  $\text{Ph}= 3$ . Ce dernier indique que la taille devient plus petite et la surface spécifique est plus grande. Dans ce cas, les électrons de l'oxygène sont moins perturbés et l'énergie de la bande de transfert de charge est plus basse. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats rapportés par Lamiri et al [9].



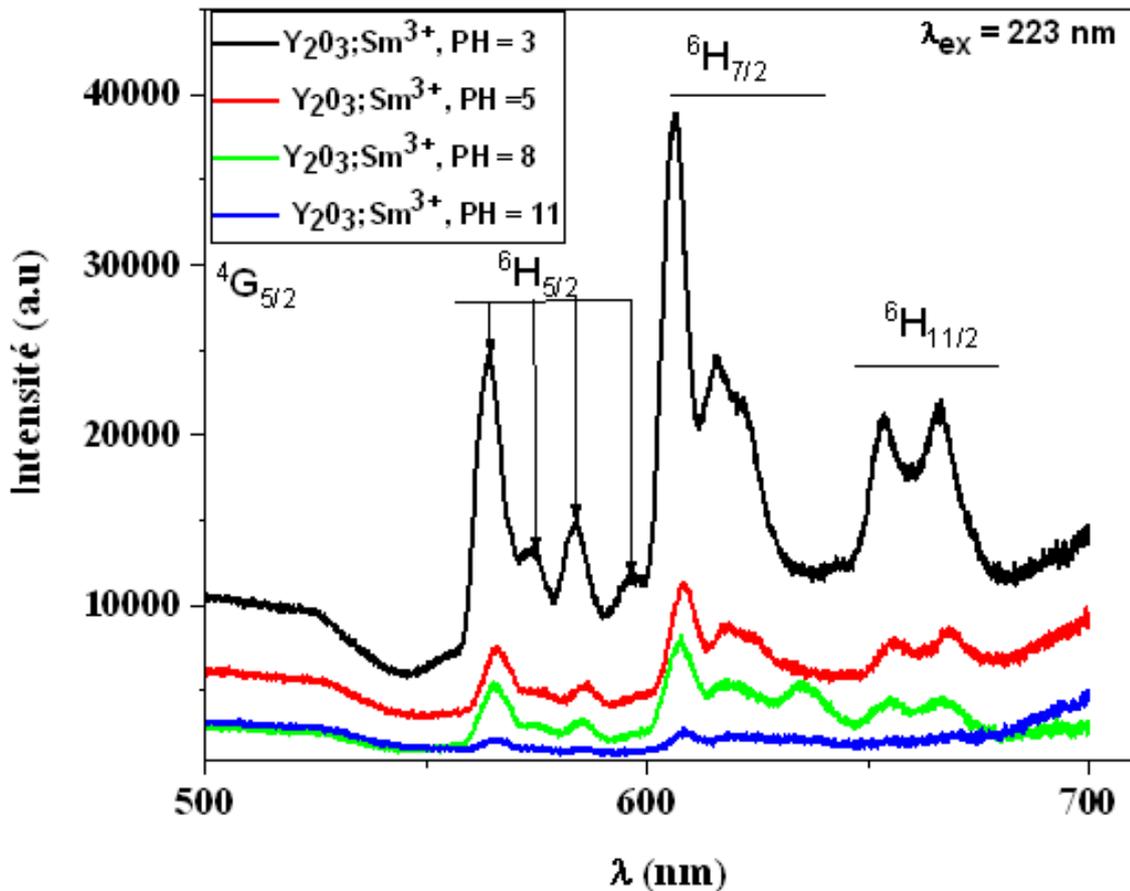
**Figure III.4.a.** Spectres d'excitation des nano poudres  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$  (1 % at) recuite à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 5h préparées à différentes pH de la solution



**Figure III.4.b.** Shift de la bande de transfert de charge de spectre d'excitation des nano poudres  $Y_2O_3 : Sm^{3+}$  (1 % at) recuite à  $1000^\circ C$  pendant 5h préparées à différentes pH de la solution

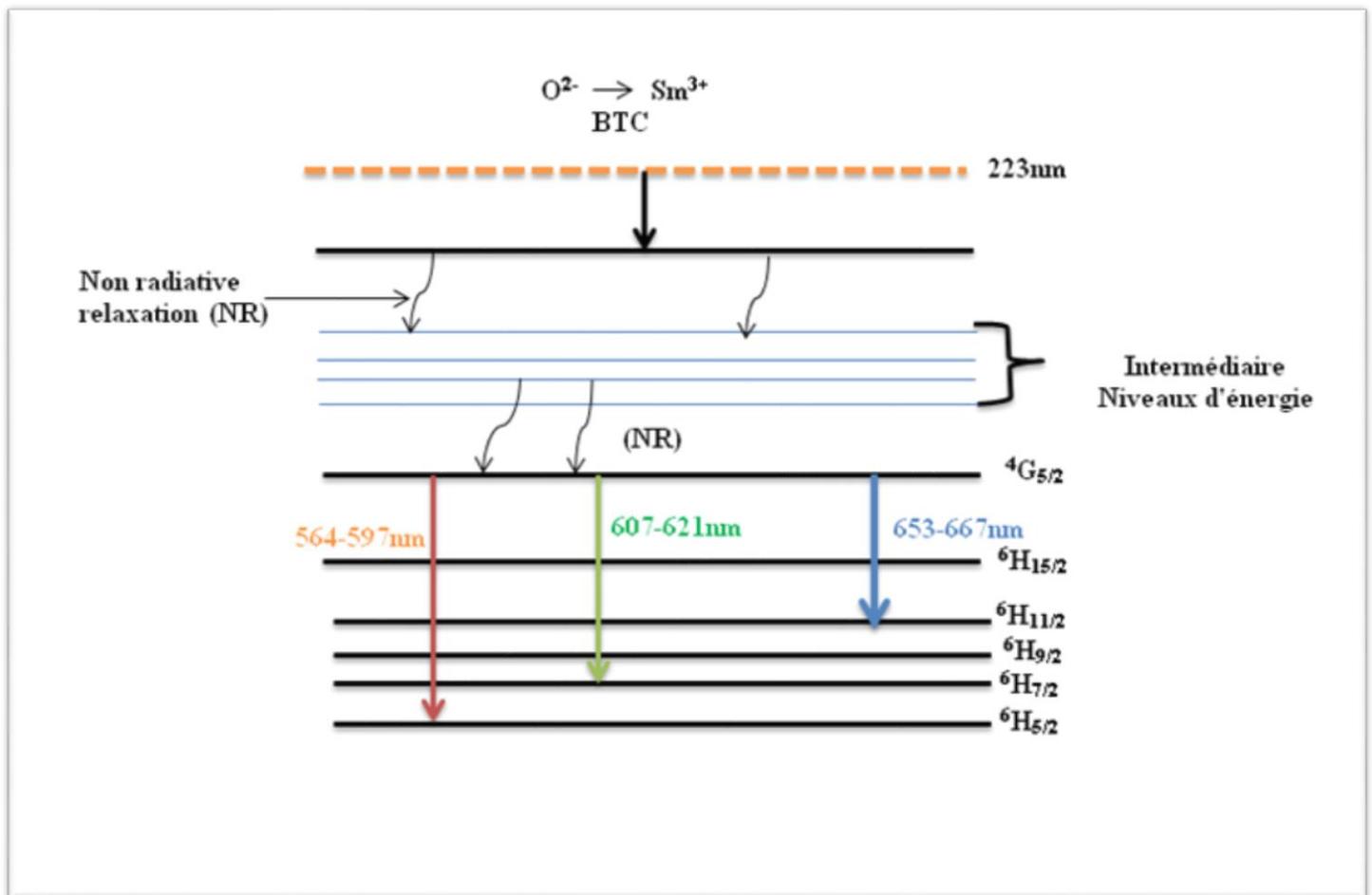
### III.3.2. Spectre d'excitation

La figure III.4.c présente l'émission caractéristique des ions  $Sm^{3+}$  (1% . at) dans la matrice  $Y_2O_3$  après une calcination à  $1000^\circ C$  pendant 5h à différentes pH sous l'excitation sélective au niveau  $^4F_{7/2}$  ( $\lambda_{ex}=223nm$ ) enregistrés dans la gamme 500 nm -700 nm.



**Figure III.4.c.** Spectres d'émission des nanopoudres  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Sm}^{3+}$  (1 % at) recuite à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 5h préparées à différents pH de la solution

Dans ces spectres, on constate que les électrons excités au niveau  $^4\text{F}_{7/2}$  peuplés le niveau  $^4\text{G}_{5/2}$  par la relaxation non radiative (NR), ces électrons provoquent plusieurs branches d'émission. Les différentes bandes d'émission observées sur les spectres sont typiquement des émissions de l'ion de Samarium correspondants aux transitions intra-configurations ( $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_j$ ) ( $j=5/2, 7/2, 11/2,$ ) centrés sur 564,574, 583, 595, 607, 653 et 667nm [14, 20-21]. Le pic le plus intense est situé à 607 nm. C'est ce pic qui confère aux matériaux une luminescence orange-rouge caractéristique de la transition dipolaire électrique forcée ( $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ) hypersensible du site  $\text{C}_2$  [22]. Tandis que la transition magnétique correspondent aux transition  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$  de l'ion  $\text{sm}^{3+}$  en symétrie  $\text{S}_6$ . Pour mieux comprendre le processus d'excitation et d'émission impliqués dans ces poudres, les transitions de l'ion  $\text{Sm}^{3+}$  sont schématisées sur le diagramme suivant (voir la fig.III.4.d)



**Figure III 4.d.** Schéma explicatif des différentes transitions de l'ion  $Sm^{3+}$  dans la matrice  $Y_2O_3$  préparées à différentes valeur de pH de la solution sous excitation à 223nm

La valeur de pH dans notre élaboration est un facteur qui joue un rôle très important pour la détermination des propriétés de photoluminescence et leur intensité. L'influence de ce facteur sur l'intensité de luminescence est présentée sur la figure III.4.e. Ci-dessous, en utilisant le calcul des aires (par intégration), on constate une diminution considérable de l'intensité de PL avec l'augmentation du pH de la solution. L'intensité la plus intense a été observée pour un pH = 3 bien que la taille des cristallites est plus faible que celle pour un pH= 11. Ce phénomène peut être expliqué par la forte absorption de groupement OH dans la solution basique selon Q.Wang et al [23]. Elle s'explique aussi par le changement de l'environnement de l'ion de samarium sous l'effet de pH de la solution. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans littérateurs [9, 8].

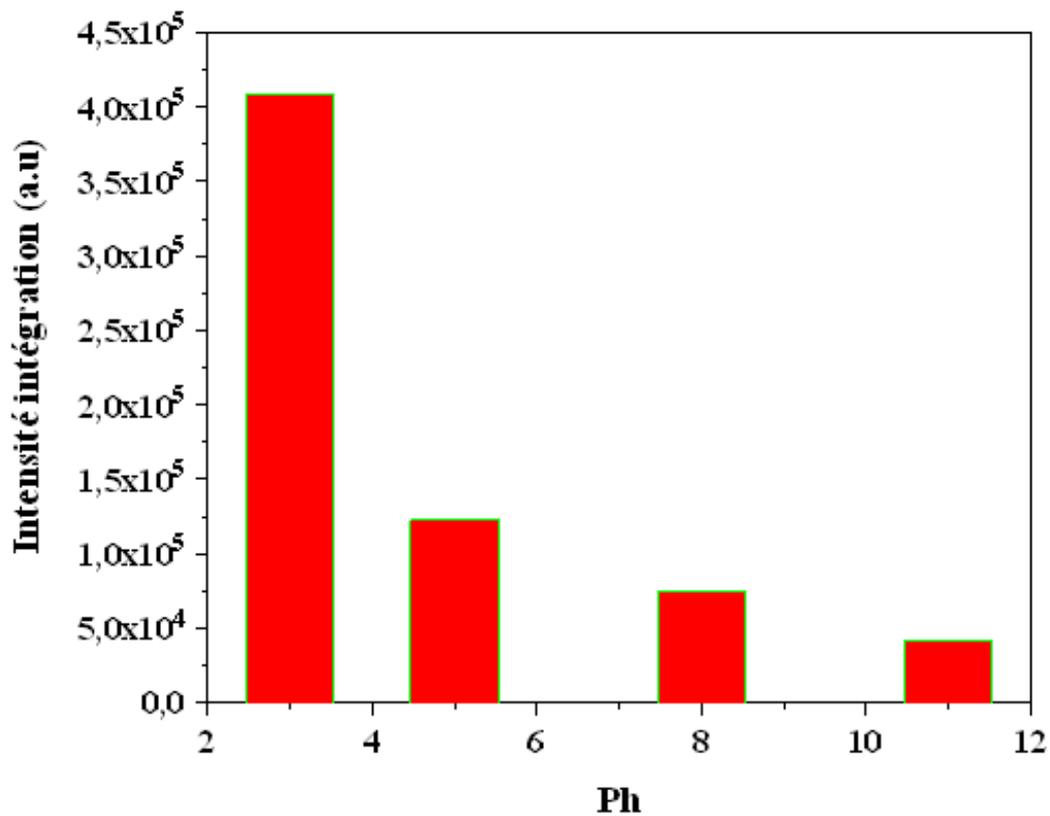


Figure III 4.e. Intensité par intégration des aires

### II.3.3. Colorimétrie

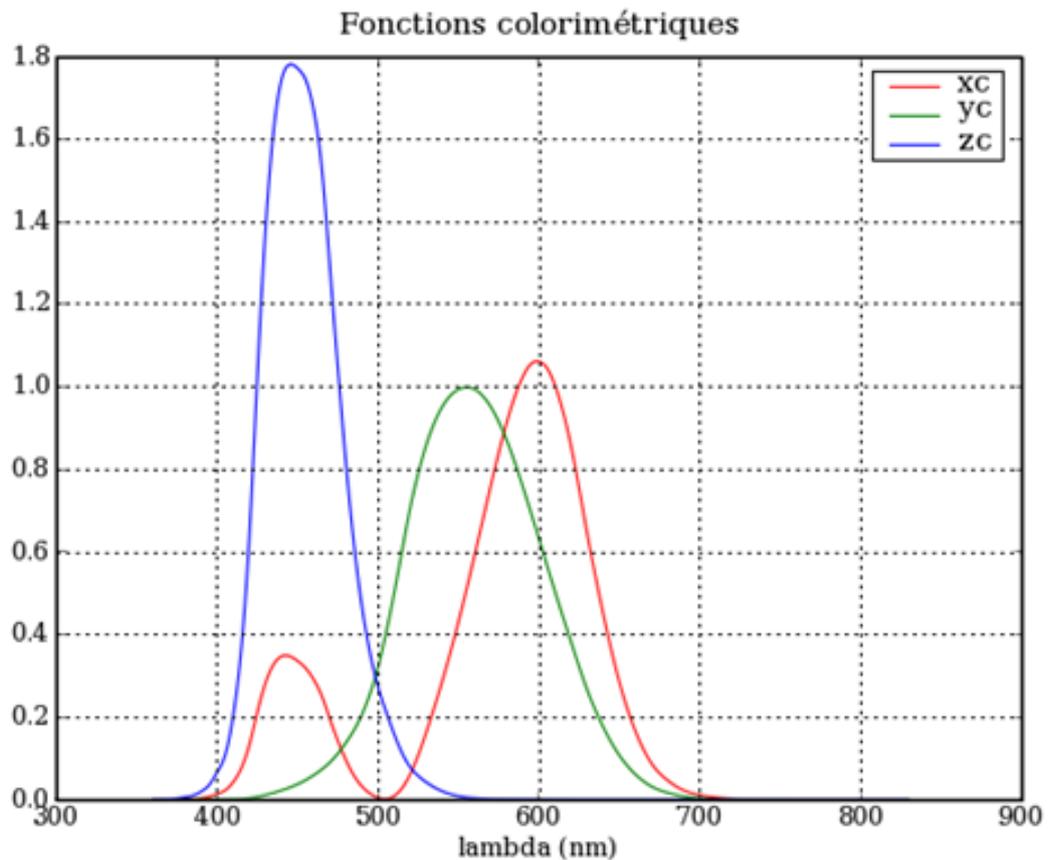
Une fois l'analyse spectrale de l'émission effectuée, on pourra quantifier la couleur de cette lumière en utilisant la convention de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE). La couleur se quantifie par les coordonnées chromatiques (x, y, z) déterminées par le spectre de la photoluminescence avec l'intensité  $I(\lambda)$  en utilisant la relation suivante [24].

$$X = \int_{380}^{780} I(\bar{\lambda}) \bar{x}(\lambda) d\lambda \dots\dots\dots 1$$

$$Y = \int_{380}^{780} I(\bar{\lambda}) \bar{y}(\lambda) d\lambda \dots\dots\dots 2$$

$$Z = \int_{380}^{780} I(\bar{\lambda}) \bar{z}(\lambda) d\lambda \dots\dots\dots 3$$

Avec:  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$  les spectres d'émission, et X, Y, Z des fonctions de référence tablées par CIE en 1964 (figure III.5) et  $I(\bar{\lambda})$  les spectres de réponse de l'œil (voir la figure ci-dessus).



**Figure III.5.** Fonction de chromatique selon CIE en 1964 [24].

Le diagramme de chromaticité utilisé n'est qu'en deux dimensions. Il s'agit en fait d'une projection du diagramme avec la condition.  $x_{CIE} + y_{CIE} + z_{CIE} = 1$

La coordination de couleur de la chromaticité est calculée en utilisant les relations suivantes

$$X_{CIE} = \frac{x}{x+y+z} \dots\dots\dots 4$$

$$y_{CIE} = \frac{y}{x+y+z} \dots\dots\dots 5$$

$$z_{CIE} = \frac{z}{x+y+z} \dots\dots\dots 6$$

Une fois les coordonnées placées sur le diagramme de chromaticité (Fig. III.5.a), la couleur de chaque émission sera quantifiée et reconfigurée selon les trois couleurs primaires, qui doivent répondre à tous les critères suivants:

**Tableau III.3.** Combinaison des trois couleurs primaires sur les coordonnées chromatiques. [24,25].

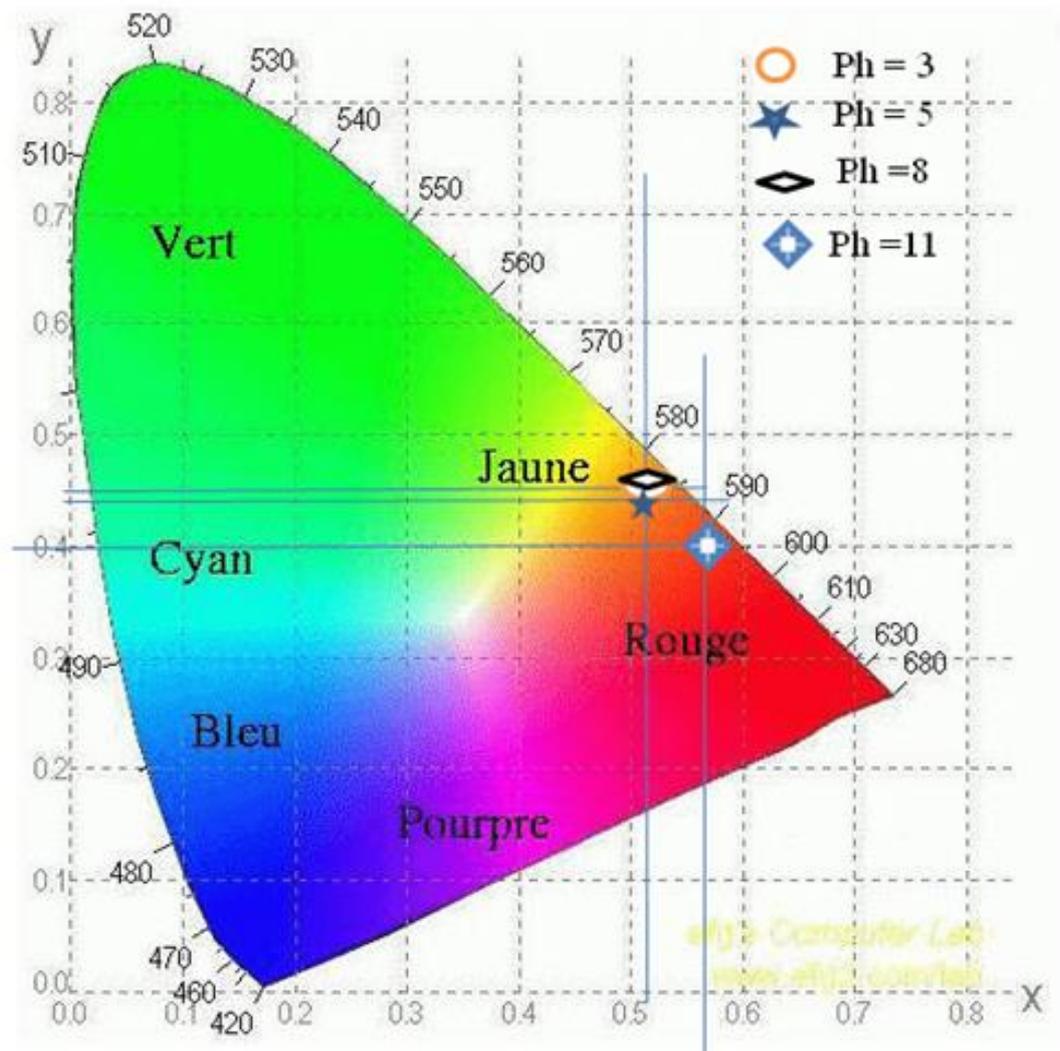
|       |                  |                  |
|-------|------------------|------------------|
| Bleu  | $x_{CIE} < 0,15$ | $y_{CIE} < 0,06$ |
| Vert  | $x_{CIE} < 0,21$ | $y_{CIE} > 0,71$ |
| Rouge | $x_{CIE} > 0,65$ | $y_{CIE} < 0,35$ |

### III.3.4. Effet de pH de la solution sur les coordonnées chromatiques

Les coordonnées de chromaticité de l'échantillon  $Y_2O_3 : Sm^{3+}$  (1 % at) recuite à 1000°C pendant 5h et préparées à différentes pH de la solution, ont été calculées sur la base des spectres PL mesurés sous l'excitation 223nm. Les valeurs obtenues pour les coordonnées chromatiques sont regroupées dans le tableau II.3 et sont reportées sur le diagramme de chromaticité de la figure III.5.a. Dans ce diagramme, nous constatons que les coordonnées de couleur pour les échantillons préparées avec des pH=3,5 et 8 sont les plus proches de celles de l'échantillon standard qui sont situées dans la région rouge et orange. Il est évident que les échantillons  $Y_2O_3:Sm^{3+}$  préparées avec ces pH pourraient avoir une application prometteuse pour des LED blanches. En effet, pour l'échantillon préparé avec pH =8, le diagramme montre la déviation des coordonnées de chromaticité et s'éloigne de celle de l'échantillon standard. Elles se dirigent vers le rouge.

**Tableau III.4.** Les valeurs des coordonnées de chromaticités des nano poudres  $Y_2O_3 : Sm^{3+}$  (1 % at) recuite à 1000°C pendant 5h préparées à différentes pH de la solution

| pH | X    | Y    | z    |
|----|------|------|------|
| 3  | 0,52 | 0,45 | 0.02 |
| 5  | 0,52 | 0,44 | 0,03 |
| 8  | 0,52 | 0,45 | 0.02 |
| 11 | 0,56 | 0,40 | 0,03 |



**Figure III.5.a.** Diagramme des coordonnées de couleur CIE(x,y,z) des poudres  $Y_2O_3 : Sm^{3+}$  (1 % at) recuite à  $1000^\circ C$  pendant 5h préparées à différentes pH de la solution

---

## *Bibliographie*

- [1] F.F.Ferreira, E. Granado, W. Carvalho, *Journal of synchorotron Radiation*, **13**(1): (2006) p. 46-53.
- [2] Y.Castro, C. Boissiere, B. Viana, D. Grosso , *Optical Materials* (2007). **103**(1-3): p. 273-279.
- [3] Q.Zhu, J. Guang, (2009). *Acta materials* 57(20): p. 5975-5985.
- [4] Z.Shi, C. Liang, *The Journal of Physical Chemistry*, (2014). **6**(7): p. 5175-5182.
- [5] R.D. Shannon, *Acta Crristollogr. A* 32 (1976) 751–767.
- [6] A.Lutterotti, M.J.I.C.N. Bortolotti. Earth and Planetary science department, university of California. (2003). **1**: p. 43-50.
- [7] E. Lee, J.J. Terblans, H.C. Department of physics, university of the free state, South Africa. 157 (2018) 237–242
- [8] M.J. Chithra, M.S.K. Pushpanathan, *Acta Metall. English Lett.* 28 (2015) 394–404.
- [9] L.Lamiri, L.Guerbous, M.Samah, A.Boukerikaa, S.Ouhenia. *The journal of chemical luminescence* (2015).
- [10] E.Zych, M. Wojtowicz, A.Malgorzata, pinski, size effects in the low temperature of nanopowders. *Optical Materials* 31(2): (2008). p. 241-246.
- [11] H.Guo, W.Zhang, L.Lou, *Thin Solid Films* (2004). **458**(1-2): p. 274-280.
- [12] T.Yan, D.Zhang, L.Shi, *Photosynthesis Resrarch* (2009). **117**(1): p. 234-243.
- [13] M.R.Davolos, S. Feliciano, A.M,Pires, *Journal of solid Chemistry*, (2003). **171**(1-2): p. 268-272.
- [14] C. Kodaira, et R. stefani, A. Maria, *Journal of luminescence*, (2007). **127**(2): p. 616-622.
- [15] Xu, Zhenhe, Ren, Baoyi, Yaguang,shenyange university of chemical technology, (2014). **14**(8): p. 5781-5789.
- [16] Y.Repelin, C.Proust, E. husson, *Journal of solid state Chemistry*, (1995). **118**(1): p. 163-169.
- [17] Y.C. Li, Y.H. Chang, Y.F. Lin, Y.S. Chang, Y.J. *Alloys, Compds.* 439 (2007) 367–375.
- [18] A. Bahadur, T.P. Yadav, S.B. Rai. *Mater. Res. Exp.* 3 (036201) (2016) 1–13.
- [19] L.Lamiri,M.Berd,A.Abdellatif,L.benchallal,L.Guerbous,S.Ouhenia,A.Souici,L.Amiour, A.Z oukel,M.Samah, *J Rare Earrths* 41 :51; <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.03.006>
- [20] R.S. Yadav, S.B. Rai,*Optics and Laser Technology* 111 (2019) 169–175

- 
- [21] S. Čulubrk, V. Lojpur, V.R. Đorđević, M.J.S.o.S. 45 (2013) 323-329.
- [22] R. Yu, H.M. Noh, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, H.S. Lee, K. Jang, S.S.J.J.o.l. 145(2014) 717-722.
- [23] Q.Wang, J. Guo, W. Jia, B. Liu, J. Zhang, Compd , (2012) 542, 1-10
- [24] Valery Risson, thèse doctorat. Ecole des Mines de paris, décembre (2001)
- [25] G. Bizarri, PhD Thèse. Université Claude Bernard, Lyon, (2003)

---

## **Conclusion générale**

---

---

Les propriétés optiques d'un matériau sont souvent liées à sa microstructure et ou sa mise en forme. Au cours de ce mémoire. Nous nous sommes intéressés de façon plus approfondie aux effets du pH de la solution sur les propriétés structurales et optiques des nano poudres  $Y_2O_3$  dopées par des ions de samarium trivalents synthétisé par la voie sol-gel.

Rappelons que notre objectif consiste à contrôler et optimiser les propriétés des nanomatériaux étudiés avec un suivi de l'influence du pH 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 sous l'effet de pH allant de l'acide jusqu'au basique.

Les diffractogrammes par rayon X de la poudre  $Y_2O_3$  dopée à une concentration de 1% de l'ion de samarium à différents pH de la solution révèle que les poudres  $Y_2O_3 ; Sm^{3+}$  se cristallisent dans la phase cubique du groupe d'espace  $Ia_3$  et aucune phase intermédiaire(ou parasite) n'a été détectée. L'orientation préférentielle est suivie sur le plan (222). La différence observée sur le paramètre de maille cristallographique a été expliquée par l'effet du rayon ionique de samarium dans la matrice  $Y_2O_3$ . Cette analyse nous a permis aussi de noter que la taille des cristallites augmente en fonction du pH de la solution.

L'analyse par infrarouge montre l'élimination des résidus organiques lors d'un traitement thermique à  $1000^\circ C$ .

Les valeurs du pH présentent une influence incontestable sur les propriétés de la photoluminescence. En effet l'intensité la plus intense a été observée pour un  $pH = 3$  sous excitation UV à 223 nm, bien que la taille moyenne des cristallites soit inférieure à celle de  $pH = 11$ . Cela peut être expliqué par la forte absorption des groupements O-H dans la solution basique par rapport à la solution acide. En outre le déplacement de la bande de transfert de charge vers les plus hautes énergies (Blue shift) dans la poudre préparée à  $pH=3$  et cela peut être lié à l'augmentation de la surface et la diminution de la taille des cristallites. Les conditions d'élaboration ont une influence sur la forme des cristallites et le diagramme des coordonnées de chromaticités.

---

## *Résumé*

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à l'étude des propriétés structurales et de photoluminescence des luminophores d'yttrium de formulation chimique  $Y_2O_3$  dopés par les ions de samarium trivalent ( $Sm^{3+}$ ) synthétisés par la méthode sol-gel. Le paramètre de synthèse est le pH de la solution sur les propriétés de luminescence, il a été étudiée et discutée. Les caractéristiques des poudres luminophores ont été étudiées en utilisant l'analyse de diffraction des rayons X (DRX), la photoluminescence (PL) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'analyse par diffraction des rayons X a indiqué que toutes les poudres préparées à différentes conditions d'élaborations sous cristallises dans la phase cubique pure est aucune phase intermédiaire (ou parasite) n'a été détectée.

La mesure de la photoluminescence des nano-poudres  $Y_2O_3$  dopées par les ions de samarium a montré l'apparition d'une large bande d'émission orange-rouge dans la gamme 607nm, caractéristique au transitions  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$ ) conduisant aussi à une meilleure intensité lumineuse avec un pH=3. Par ailleurs, les poudres obtenues sous différentes valeurs de pH de la solution et différentes températures de recuit présentent une influence incontestablement sur les propriétés de luminescence.

**Mot clés :**  $Y_2O_3$ ,  $Sm^{3+}$ , sol gel, nano-poudre, photoluminescence, pH.

## *Abstract*

The work presented in this thesis concerns the study of the structural and photoluminescence properties of trivalent samarium ions ( $Sm^{3+}$ ) doped yttrium luminophores  $Y_2O_3$ , synthesized by sol-gel process. The parameter discussed in our study is the pH of the solution and its impact on luminescence.

The characteristics of luminophore powders were studied using X-ray diffraction analysis (XRD), photoluminescence (PL), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). X-ray diffraction analysis indicated that all powders, regardless of their synthesis conditions, did crystallize into pure cubic-phase without any intermediate (or parasitic) phase to be detected. Measurements of the luminescence of samarium ions doped yttrium nano-powders showed a large orange-red band in the 607nm range, characteristic of the transformation  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$  ( $J= 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$ ); a higher luminous intensity was measured at pH = 3.

Furthermore, differences in solution pH and annealing temperatures had an undeniable effect on the luminescence of the powders synthesized accordingly.

**Key words:**  $Y_2O_3$ ,  $Sm^{3+}$ , sol-gel, nano-powder, photoluminescence, pH.