

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



Université de Jijel
Faculté des Sciences exactes et informatique
Département de Physique



THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de doctorat en sciences

Option: semi-conducteur

PAR

BOUKERIKA ALLAOUA

THEME

**Elaboration par voie sol-gel et caractérisation des matériaux inorganiques
de type grenats $(Y, Lu)_3Al_5O_{12}$ activés aux ions cérium.**

Soutenue publiquement le : 18 /12 /2014

Devant le jury :

Président	Boutaoui Nouredine	Professeur	Université de Jijel
Rapporteur	Brihi Nouredine	Professeur	Université de Jijel
Co-rapporteur	Guebous Lakhdar	Maître de Recherche A	CRNA Alger
Examineur	Diaf Majid	Professeur	Université de Annaba
Examineur	M. Toufik Sultani	Professeur	Université de Biskra
Examineur	Takkouk Zahi	Professeur	Université de Jijel

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du département laser de la Division des Techniques Nucléaires du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) en collaboration avec l'université de Jijel.

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

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Brihi Noureddine, professeur à l'université de Jijel, pour m'avoir encadré durant ces années. Toutes ses qualités humaines, son efficacité et sa patience m'ont été d'un soutien inestimable. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée durant ces années et l'autonomie qu'il m'a laissée pour mener à bien ce sujet.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Lakhdar Guerbous, Maître de recherche A au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), d'avoir m'intégré au sein de son équipe de recherche et co-dirigé ce travail de thèse qui entre dans les activités de recherche du département laser et suivi de près et de manière continue cette étude. Sa disponibilité, son soutien, ses encouragements, son investissement m'ont permis de découvrir et d'aimer ce domaine de recherche et plus particulièrement la luminescence des ions de terres rares.

Je suis très honoré que Monsieur Boutaoui Noureddine, professeur à l'université de Jijel, d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur Diaf Majdid, professeur à l'université Badji Mokhtar-Annaba, de m'avoir fait l'honneur d'être membre dans le jury de ce travail.

J'adresse également ma reconnaissance à Monsieur Soltani Mohamed Toufik, professeur à l'université Mohamed Kheider- Biskra, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie Monsieur Takrouk Zahi, professeur à l'université de Jijel, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Ce travail n'aurait pu être possible sans de nombreuses compétences du centre de recherche nucléaire d'Alger. Je souhaite donc remercier à cette occasion :

Monsieur Tahtat Djamel, chercheur à la division des applications nucléaire (DAN), pour les mesures et l'analyse de nos échantillons par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).

Une partie de ce travail a aussi été accompli au centre de recherche nucléaire de Birine (CRNB) et de Draria (CRND). Pour cela, je tiens à remercier :

Monsieur Sari Ali, chercheur à la division des techniques nucléaires au centre de recherche nucléaire de Birine, pour les analyses de diffraction des rayons X (DRX) et pour les nombreux services qu'il m'a rendus et surtout les séances de manipulations sur le logiciel High Scor plus. Monsieur Nourddine Salmi, pour les analyses thermiques par Calorimétrie Différentielle à Balayage (CDB). Madame Yasmina Hamache, chercheuse au centre de recherche nucléaire de Draria, pour l'analyse thermogravimétrique (ATG) de nos échantillons.

Je tiens maintenant à remercier les personnes qui ont permis à ce travail d'aboutir pour cela : J'adresse mes remerciements chaleureux à Monsieur Hemmous messaoud, attaché de recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, pour son amitié sincère et pour les nombreux services qu'il m'a rendus. Merci messaoud pour l'encouragement et les conseils dans les moments difficiles.

Je n'oublie pas mes collègues du bureau et avec qui j'ai partagé de bons moments : Bendjedda Nourddine, Boubakri Hani, Saad Madjid, Lamiri Ilys, Mourad Seraiche, Mohamed Taibèche. Un grand merci à mes collègues d'enseignements à l'université de Jijel : Labrèche Fayçal, Lahreche abderrazzaq et Ghouil Boudjamaa. Comme il n'est pas possible de citer tous les noms, je termine donc par un merci global.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement ma famille et mes amis qui ont toujours été présents lorsque j'en ai eu besoin.

TABLE DES MATIERES

	Page
Introduction générale	1
Références bibliographiques	5
Chapitre I : Etude bibliographique	7
I.1. Introduction	8
I.2. Propriétés spectroscopiques des ions de terres rares	8
I.2.1. Présentation des terres rares	8
I.2.2. Propriétés optiques des ions lanthanides trivalents	10
I.2.3. Diagramme d'énergie de l'ion Ln^{3+} libre	11
I.2.4. Diagramme d'énergie de l'ion Ln^{3+} dans une matrice cristalline	12
I. 3. Processus mis en jeu lors de l'excitation optique d'un ion Ln^{3+}	13
I.3.1. Transitions radiatives	13
I.3.1.1. L'absorption	13
I.3.1.2. Emission spontanée	14
I.3.2. Transitions non radiatives	15
I.3.3. Transferts d'énergies	15
I.3.3.1. Transfert d'énergie radiatif	15
I.3.3.2. Transfert d'énergie non radiatif	15
I.3.4. Optimum de concentration	17
I.4. Propriétés des matrices grenats étudiées	17
I.4.1. Structure cristallographique	18
I.4.2. Diagrammes de phase du système Y_2O_3 (Lu_2O_3)- Al_2O_3	20
I.4.3. Propriétés physiques des matrices étudiées	22
I.4.4. Propriétés optiques de l'ion Ce^{3+} dans les matrices grenats	23
I.5. Domaine d'applications des matrices grenats	24
I.5.1. Les diodes électroluminescentes blanches	24
I.5.2. Imagerie médicale	27
I.5.3. Dispositifs de visualisation ou d'éclairage	28

I.5.4. Matrice hôte de choix pour les lasers	28
Références bibliographiques	30
Chapitre II : Synthèse et caractérisation des poudres luminophores	36
II.1. Introduction	37
II.2. Les voies de synthèse des matrices grenats décrites dans la littérature	37
II.2.1. Procédé classique : réaction à l'état solide	37
II.2.2. Procédés par chimie douce	38
II.2.2.1. Synthèse par co-précipitation	39
II.2.2.2. Synthèse par combustion	39
II.2.2.3. Voies hydrothermale et solvothermale	40
II.2.3. La chimie du procédé sol-gel	42
II.2.3.1. Généralités	42
II.2.3.2. Les précurseurs	43
II.2.3.3. Réactions chimiques	44
II.2.3.4. Les paramètres physico-chimiques et leurs influences sur la structure	44
II.2.3.5. Avantages du procédé sol-gel	45
II.3. Protocole de synthèse des matrices grenats sous formes de poudres	46
II.3.1. Synthèse des poudres luminophores du YAG : Ce ³⁺	46
II.3.1.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions ...	46
II.3.1.2. Description des matériels utilisés dans la synthèse	47
II.3.1.3. Préparation des solutions	47
II.3.1.4. Traitement thermique	48
II.3.2. Elaboration des luminophores LuAG: Ce ³⁺	49
II.4. Techniques expérimentales de caractérisation	51
II.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	51
II.4.1.1. Principe	51
II.4.1.2. Mesure	51
II.4.2. Analyse par Calorimétrie Différentielle à Balayage (CDB)	51
II.4.2.1. Principe	51
II.4.2.2. Méthode par compensation	52
II.4.2.3. Méthode des flux de chaleur	52
II.4.2.4. Appareillage et mesure	53

II.4.3. Diffraction des Rayons X (DRX)	54
II.4.3.1. Principe : Loi de Bragg	54
II.4.3.2. Mesure et appareillage	54
II.4.3.3. L'identification structurale	56
II.4.3.4. Taille moyenne des cristallites	57
II.4.3.4.1. Méthode de Scherrer	59
II.4.3.4.2. Méthode de Williamson-Hall	59
II.4.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	60
II.4.4.1. Principe	61
II.4.4.2. Préparation des pastilles et appareillage de mesure	61
II.4.5. Spectroscopie de luminescence	62
II.4.5.1. Définition et principe	62
II.4.5.2. Description du spectromètre	63
II.4.5.3. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence	65
II.5. Conclusion	66
Références bibliographiques	67
Chapitre III : Propriétés structurales et optiques des luminophores YAG: Ce	71
III.1. Introduction	72
III.2. Influence de la concentration en ions cérium (Ce³⁺)	73
III.2.1. Analyse thermique	74
III.2.2. Etude structurale par diffraction des rayons X	76
III.2.3. Effet de la concentration sur la luminescence des poudres YAG : Ce ³⁺	78
III.2.3.1. Excitation de la fluorescence	79
III.2.3.2. Emission de la fluorescence	80
III.2.3.2.1. Etude sous excitation bleue (450 nm)	80
III.2.3.2.2. Etude sous excitation ultraviolet (330 nm)	82
III.2.4. Effet de la nature du précurseur de cérium sur la luminescence	84
III.3. Etude de l'effet du traitement thermique	87
III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X	87
III.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge	91
III.3.2.1. Poudre non calcinée (xérogel)	92

III.3.2.2. Poudres calcinées à différentes températures	93
III.3.3. Influence de la température de recuit sur la luminescence	95
III.3.3.1. Effet de la taille des cristallites sur le déplacement des spectres d'émission	98
III.4. Etude de l'influence du pH de la solution	106
III.4.1. Etude structurale par diffraction des rayons X	106
III.4.2. Etude structurale par FTIR	110
III.4.3. Etude des résultats de la photoluminescence	111
III.5. Effet des agents complexants sur la luminescence des poudres YAG: Ce ...	113
III.5.1. Analyse par diffraction des rayons X	113
III.5.2. Absorption infrarouge	115
III.5.3. Etude des spectres de la photoluminescence	116
III.5.3.1. Spectres d'excitation	116
III.5.3.2. Spectres d'émission	117
III.6. Conclusion	119
Références bibliographiques.....	120
Chapitre IV : Etude des poudres luminophores LuAG :Ce et YLuAG :Ce	124
IV.1. Introduction	125
IV.2. Etude des propriétés de la matrice LuAG dopée au cérium	125
IV.2.1. Effet de la concentration du cérium trivalent	125
IV.2.1.1. Analyse thermique d'un xérogel du LuAG	125
IV.2.1.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X	126
IV.2.1.3. Etude de la photoluminescence des poudres LuAG:Ce ³⁺	128
IV.2.2. Effet du traitement thermique sur la luminescence	132
IV.2.2.1. Etude des propriétés structurales	132
IV.2.2.2. Effet de la température sur la luminescence des poudres LuAG:Ce.	136
IV.2.2.3. Décalage vers le rouge des bandes d'émission	139
IV.3. Etude des propriétés des solutions solides YLuAG :Ce³⁺	141
IV.3.1. Propriétés structurales des poudres YLuAG :Ce ³⁺	141
IV.3.2. Propriétés spectroscopiques des poudres YLuAG :Ce ³⁺	144
IV.3.2.1. Etude des spectres d'excitation	144
IV.3.2.2. Etude des spectres d'émission	145

IV.4. Conclusion	147
Références bibliographiques	148
Conclusion générale	150

Introduction générale

Ces dernières décennies, le développement des nanomatériaux luminophores a fait l'objet d'une recherche intense et approfondie. Un intérêt particulier a été porté sur les nanomatériaux inorganiques luminescents qui ont des applications pratiques presque dans tous les appareils impliquant la production de lumière comme les tubes cathodiques, les lampes et les détecteurs de rayons X. Plus récemment, ils sont utilisés dans le développement des écrans électroluminescents plats et plasma, les écrans à émission de champ, les scintillateurs à rayons X et la tomographie par émission de positrons [1-4]. Les différentes applications et la forte demande de ces nanomatériaux luminescents dans le marché mondial, a motivé plusieurs équipes de recherche à améliorer leurs propriétés en termes de stabilité, de luminosité et de production industrielle. Ce domaine de recherche est devenu très vaste, ce qui rend difficile de le traiter en détail dans le cadre de cette thèse. Pour cette raison, nous nous sommes limités à une classe spécifique de ces nanomatériaux. Il s'agit des nanomatériaux inorganiques luminescents de la famille de type grenats dopés avec les ions du cérium trivalent. Le choix de ce matériau est basé sur les points suivant:

- Les matériaux de la famille de type grenat, sont utilisés dans de nombreux domaines d'applications et il est donc intéressant de les étudier.
- Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux sont bien connues, ce qui nous permet d'établir une comparaison significative entre leurs propriétés sous forme nanométrique et monocristal (massif).
- Les grenats sont des oxydes mixtes avec une stœchiométrie définie, ceci rend la synthèse utilisée pour leur préparation plus complexe comparée à celle des oxydes simples tels que Y_2O_3 , Lu_2O_3 et Gd_2O_3 .

Dans le cadre de cette thèse, deux composés appartenant à la famille de type grenats vont être étudiés : le grenat d'aluminium et d'yttrium $Y_3Al_5O_{12}$, et le grenat d'aluminium et de lutécium $Lu_3Al_5O_{12}$ dopés aux ions cérium. Le choix du cérium comme ion activateur (Ce^{3+}) provient du fait qu'il contient un seul électron actif sur la couche 4f, conduisant à une simple structure des niveaux d'énergie par rapport aux autres ions des terres rares. Par conséquent, il peut être utilisé comme un modèle pour étudier la décomposition de la configuration excitée 5d et la variation de la position de ses niveaux dans des sites de symétries ponctuelles différentes.

Le grenat d'aluminium et d'yttrium $Y_3Al_5O_{12}$ (en anglais **Yttrium Aluminium Garnet**, noté **YAG**) a été utilisé dans plusieurs domaines grâce à ses exceptionnelles propriétés, à savoir : sa grande stabilité chimique, ses bonnes propriétés optiques et sa grande résistance au fluage thermique à haute température [1]. La matrice YAG peut être facilement dopée par plusieurs ions de terres rares, ce qui permet de donner des émissions dans la gamme de l'infrarouge jusqu'à l'ultra-violet. Le dopage de cette matrice par les ions du cérium notée YAG : Ce^{3+} est très largement utilisée pour la fabrication des tubes à rayons cathodiques [2], les écrans à émission de champ [3], les scintillateurs et les écrans électroluminescents [4]. Actuellement, l'application la plus importante est l'emploi du YAG : Ce^{3+} en tant que luminophore jeune dans les diodes blanches [5]: son rôle est de convertir une partie du rayonnement bleu émis par une diode en fluorescence jaune. En effet, la combinaison des deux rayonnements (celui de la diode bleue et celui de luminophore) produit la lumière blanche. De plus, les matériaux scintillateurs sont utilisés pour la détection des particules de hautes énergies et leurs domaines d'applications est très large (imagerie médicale, physique des hautes énergies, domaine de la sécurité...). L'amélioration des performances des photo-détecteurs, des systèmes informatiques pour l'analyse d'image ainsi que la volonté de repousser les limites de tous les systèmes de détection, font que la recherche sur le développement de nouveaux matériaux est actuellement très active. Dans ce contexte, Le Grenat d'Aluminium et de Lutécium $Lu_3Al_5O_{12}$ (noté **LuAG**) est un matériau de choix pour les détecteurs scintillants [6]. Le LuAG se cristallise sous la structure cubique de groupe d'espace $Ia3d$ et possède une excellente stabilité chimique et mécanique [7], de bonnes propriétés optiques et surtout sa grande densité qui est égale à $6,73 \text{ g/cm}^3$ par rapport à son analogue YAG ($4,56 \text{ g/cm}^3$) [8]. Cette dernière propriété le rend un matériau de choix pour l'utilisation comme matière scintillante.

Pour synthétiser des poudres luminophores de très haute efficacité optique, il est important de tenir en compte de certaines caractéristiques comme : la matrice hôte du système, de l'ion activateur, de la coordination de l'ion activateur, du site de dopage et du gap d'énergie de la matrice hôte. De plus, le choix de la méthode de synthèse a un effet significatif sur les caractéristiques des poudres tels que la taille des cristallites, la forme, la distribution et le degré d'agglomération ce qui influer sur la microstructure et les propriétés de luminescence des poudres élaborées.

Les poudres de LnAG : Ce^{3+} (Ln = Y ou Lu) sont largement élaborées par la méthode classique dite réaction à l'état solide qui consiste à faire mélanger à haute température les

oxydes métalliques correspondants. L'inconvénient de ce type de procédé est la température élevée de réaction qui peut atteindre ~ 1600 ° C, le temps de chauffage qui est très long et la difficulté de contrôler la taille des particules [9]. Pour faire face à ces difficultés, de nombreuses méthodes chimiques ont été utilisées pour synthétiser les poudres des grenats telles que la précipitation [10, 11], la co-précipitation [6, 12], la combustion [13], la méthode Pechini [14], les méthodes solvothermal et l'hydrothermal [15] et le procédé sol-gel [16]. Ce dernier est une méthode assez récente et très populaire et permettant de produire des nanomatériaux luminescents sous différentes formes. Parmi les avantages inhérents de cette méthode, nous pouvons citer : la basse température d'élaboration et la bonne homogénéité des poudres. De plus, il s'agit d'une méthode qui ne nécessite pas un équipement lourd [4] et permet de contrôler la taille et la morphologie des particules. L'obtention des grenats de LnAG :Ce³⁺ (Ln = Y ou Lu) de haute luminosité avec un rendement satisfaisant nécessite la variation et la combinaison entre les différents paramètres de synthèse. Les caractéristiques des poudres luminescentes élaborées par voie sol-gel sont influencées par plusieurs paramètres comme la concentration de l'ion d'activateur, la température du traitement thermique, la nature du traitement thermique, le pH de la solution et la nature des agents complexants,

Cette thèse est consacrée à l'étude des propriétés structurales et spectroscopiques des poudres des grenats d'aluminium et d'yttrium et des grenats d'aluminium et de lutécium dopées aux ions du cérium (Ce³⁺) synthétisées par la méthode sol-gel à température ambiante. L'objectif de notre travail est de moduler les paramètres de synthèse (la concentration des ions Ce³⁺, la température de recuit, le pH,...) afin d'améliorer l'efficacité de luminescence de ces poudres luminescentes.

Cette thèse est constituée de quatre chapitres, elle est organisée comme suit :

Le premier chapitre de cette thèse est consacré dans un premier temps à la présentation des caractéristiques des ions de terres rares et leurs structures électroniques. La suite de cette présentation est relative aux données de la littérature concernant les principes des processus intervenant lors de l'excitation optique d'un ion de terre rare. Nous abordons ensuite les propriétés physico-chimiques des matrices YAG et LuAG dopées par les ions Ce³⁺. Les principales applications de ces matrices dans les domaines technologiques sont ensuite rappelées.

Le second chapitre est dédié aux méthodes d'élaboration rencontrées dans la littérature pour la préparation des matrices YAG et LuAG. Nous présenterons la méthode de synthèse des poudres par voie sol-gel. Après un bref rappel de la chimie du procédé sol-gel, les protocoles d'élaboration des solutions, des poudres YAG et LuAG dopées par les ions Ce^{3+} seront présentées. Ce chapitre s'intéresse également à la présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées, l'analyse thermique gravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC), la diffraction de rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectroscopie de luminescence stationnaire.

Le troisième chapitre de ce manuscrit est consacré à l'étude des propriétés structurales et optiques de la matrice $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (communément appelé YAG : Ce^{3+}) en fonction de la concentration en ion cérium (Ce^{3+}), de la température du traitement thermique, du pH de la solution et de l'agent complexant.

Le Chapitre IV sera consacré à l'étude des poudres luminophores de $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (notée par la suite LuAG : Ce^{3+}). Les propriétés structurales et optiques de cette matrice seront étudiées en fonction de la concentration en ion cérium et du traitement thermique (température de recuit). Par la suite, une attention particulière a été portée à l'étude des propriétés de la solution solide $(\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{3y}$.

En conclusion de ce travail nous ferons un bilan de nos résultats les plus marquants sur l'étude des nanopoudres du YAG : Ce^{3+} et LuAG : Ce^{3+} et nous dégagerons les perspectives à développer dans un futur proche.

Références bibliographiques

- [1] Y. Lv, W. Zhang, H. Liu, Y. Sang, H. Qin, J. Tan, L. Tong, *Synthesis of nano-sized and highly sinterable Nd:YAG powders by the urea homogeneous precipitation method*, Powder Technol. 217 (2012) 140–147.
- [2] Y.-C. Wu, S. Parola, O. Marty, M. Villanueva-Ibanez, J. Mugnier, *Structural characterizations and waveguiding properties of YAG thin films obtained by different sol-gel processes*, Opt. Mater. 27 (2005) 1471–1479.
- [3] H. M. H. Fadlalla, C. C. Tang, E. M. Elssfah, J. Zhang, E. Ammar, J. Lin, X. X. Ding, *Synthesis and characterization of photoluminescent cerium-doped yttrium aluminum garnet*, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 3457–3462.
- [4] H.M.H. Fadlalla, C. Tang, *Sol-gel preparation and photoluminescence properties of Ce³⁺ activated Y₃Al₅O₁₂ nano-sized powders*, J. Cryst. Growth. 311 (2009) 3737–3741.
- [5] S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang, *Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties*, Mater. Sci. Eng R. 71 (2010) 1–34.
- [6] H-L. Li, X-J. Liu, L-P. Huang, *Synthesis of nanocrystalline lutetium aluminum garnet powders by co-precipitation method*, Ceram. Int. 32 (2006) 309–312.
- [7] V. Babin, V. Gorbenko, A. Makhov, J.A. Mares, M. Nikl, S. Zazubovich, Y. Zorenko, *Luminescence characteristics of Pb²⁺ centres in undoped and Ce³⁺ doped Lu₃Al₅O₁₂ single-crystalline films and Pb²⁺-Ce³⁺ energy transfer processes*, J. Lumin. 127 (2007) 384–390.
- [8] J. Tous, K. Blazek, M. Kucera, M. Nikl, J. A. Mares, *Scintillation efficiency and X-ray imaging with the RE-Doped LuAG thin films grown by liquid phase epitaxy*, Radiat. Meas. 47 (2012) 311-314.
- [9] D. Lozano-Mandujano, J. Zarate Medina, R. Morales Estrella, J. Munoz Saldana, *Synthesis and mechanical characterization by nanoindentation of polycrystalline YAG with Eu and Nd additions*, Ceram. Int. 39 (2013) 3141–3149.

- [10] H. M. H. Fadlalla, C. C. Tang, *YAG: Ce³⁺ nano-sized particles prepared by precipitation technique*, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 99–102.
- [11] D. Uhlich, P. Huppertz, D.U. Wiechert, Th. Justel, *Preparation and characterization of nanoscale lutetium aluminium garnet (LuAG) powders doped by Eu³⁺*, Opt. Mater. 29 (2007) 1505–1509.
- [12] M. Zeng, Y. Ma, Y. Wang, C. Pei, *The effect of precipitant on co-precipitation synthesis of yttrium aluminum garnet powders*, Ceram. Int. 38 (2012) 6951–6956.
- [13] L. Yang, T. Lu, H. Xu, N. Wei, *Synthesis of YAG powder by the modified sol-gel combustion method*, J. Alloy. Compd. 484 (2009) 449–451.
- [14] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, *Synthesis and luminescence properties of YAG: Ce nanopowder prepared by the Pechini method*, Adv. Powder. Technol. 23 (2012) 324–327.
- [15] A. Bhaskar, H-Y. Chang, T-H. Chang, S-Y. Cheng, *Microwave annealing of YAG: Ce nanophosphors*, Mater. Lett. 78 (2012) 124–126.
- [16] T. Ogi, A. B. D. Nandiyanto, W-N. Wang, F. Iskandar, K. Okuyama, *Direct synthesis of spherical YAG:Ce phosphor from precursor solution containing polymer and urea*, Chem. Eng J. 210 (2012) 461–466.

Chapitre I

Etude bibliographique

Sommaire

I.1. Introduction	8
I.2. Propriétés spectroscopiques des ions de terres rares	8
I.2.1. Présentation des terres rares	8
I.2.2. Propriétés optiques des ions lanthanides trivalents	10
I.2.3. Diagramme d'énergie de l'ion Ln^{3+} libre	11
I.2.4. Diagramme d'énergie de l'ion Ln^{3+} dans une matrice cristalline	12
I. 3. Processus mis en jeu lors de l'excitation optique d'un ion Ln^{3+}	13
I.3.1. Transitions radiatives	13
I.3.1.1. L'absorption	13
I.3.1.2. Emission spontanée	14
I.3.2. Transitions non radiatives	15
I.3.3. Transferts d'énergies	15
I.3.3.1. Transfert d'énergie radiatif	15
I.3.3.2. Transfert d'énergie non radiatif	15
I.3.4. Optimum de concentration	17
I.4. Propriétés des matrices grenats étudiées	17
I.4.1. Structure cristallographique	18
I.4.2. Diagrammes de phase du système Y_2O_3 (Lu_2O_3)- Al_2O_3	20
I.4.3. Propriétés physiques des matrices étudiées	22
I.4.4. Propriétés optiques de l'ion Ce^{3+} dans les matrices grenats	23
I.5. Domaine d'applications des matrices grenats	24
I.5.1. Les diodes électroluminescentes blanches	24
I.5.2. Imagerie médicale	27
I.5.3. Dispositifs de visualisation ou d'éclairage	28
I.5.4. Matrice hôte de choix pour les lasers	28
Références bibliographiques	30

I.1. Introduction

Pour réaliser des dispositifs optiquement actifs certains matériaux sont dopés avec des ions de transitions, à des teneurs dépassant rarement quelques pourcents atomiques. La nature du dopant fixe bon nombre des paramètres du composant. Les éléments de terre rares sont très utilisés en raison de leurs grands nombres de transitions, couvrant un domaine spectral s'étendant du proche ultraviolet à l'infrarouge. Ils possèdent de plus une surprenante insensibilité spectrale à la matrice hôte dans laquelle ils sont introduits. Au cours de ce premier chapitre, nous présenterons d'abord les éléments de terre rares et nous nous intéresserons plus particulièrement à leur structure électronique. De cette structure particulière résulte la quasi-totalité de leurs propriétés, notamment leurs propriétés optiques. Nous présenterons ensuite les propriétés structurales, physiques et optiques des matrices grenats que nous avons étudié au cours de cette thèse. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous attacherons également à la présentation des principales applications des matériaux luminophores de type grenats dopés par les ions de cérium.

I.2. Propriétés spectroscopiques des ions de terres rares

I.2.1. Présentation des terres rares

Les terres rares représentent le groupe des lanthanides constitué de quinze éléments dont le numéro atomique varie de $Z = 57$ (lanthane) au $Z = 71$ (lutécium), situés tous dans une même ligne du tableau périodique, auquel on ajoute, du fait de propriétés chimiques voisines, l'yttrium (Y) et le scandium (Sc).

Les lanthanides se caractérisent par le remplissage progressif de la couche interne 4f, après celui des couches externes 5s, 5p et 6s, contrairement aux autres atomes répertoriés. Ces atomes ont la même structure électronique des couches extérieures $5s^2 5p^6 6s^2$ qui sont pleines, et présentent donc des propriétés chimiques analogues. Leurs propriétés optiques sont déterminées par le nombre d'électrons occupant la couche interne 4f : de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutécium ainsi que la couche 5d pour le Gadolinium et le Lutécium.

Les lanthanides s'ionisent généralement sous forme trivalente avec la perte des deux électrons de la couche 6s et son électron 5d (ou un électron 4f s'il ne possède pas d'électron 5d). La configuration électronique dans l'état trivalent correspond à celle du Xénon au repos (tableau I. 1), à laquelle viennent s'ajouter de 0 à 14 électrons sur la couche 4f.

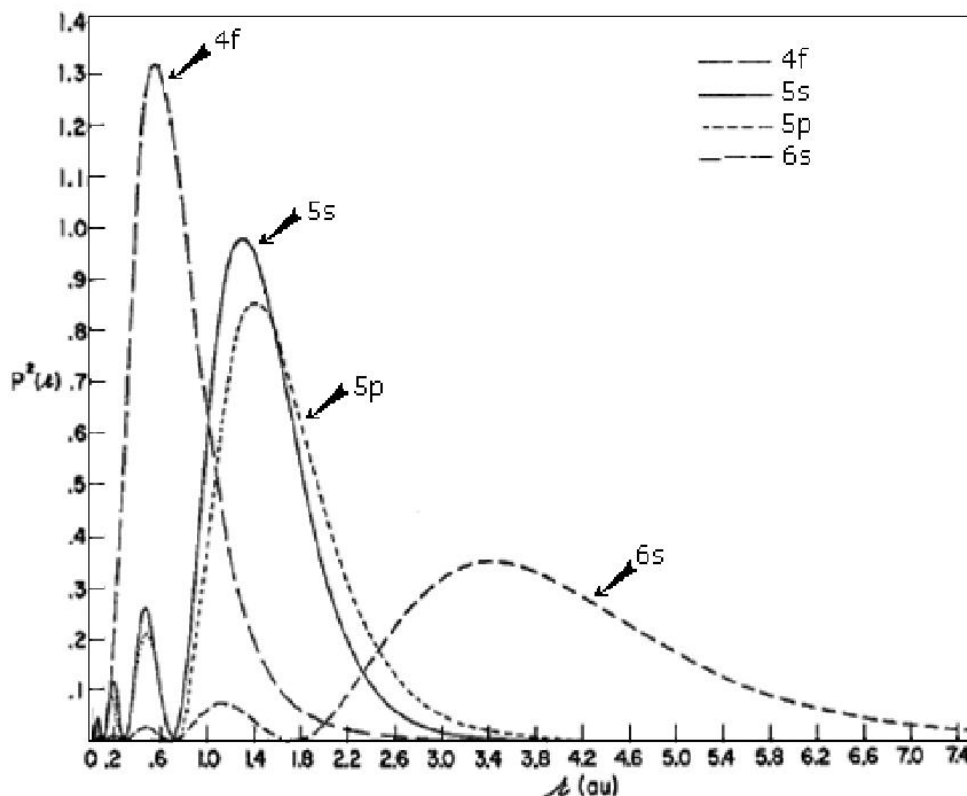


Figure I.1. Densité de probabilité radiale des électrons des couches 4f, 5s, 5p et 6s de l'ion monovalent Gd^+ [1].

La figure I.1 représente les densités de probabilité de présence radiale des électrons des couches 4f, 5s, 5p et 6s pour l'ion monovalent Gd^+ . Nous remarquons que la bande correspondant aux électrons 4f est plus proche du noyau que les bandes 5s et 5p. Ces dernières étant remplies, les électrons présents sur l'orbitale 4f se trouvent écrantés vis-à-vis des interactions avec l'extérieur. Cette propriété est remarquable. En effet comme nous le verrons par la suite, les interactions entre électrons induisent une séparation des orbitales 4f en différents niveaux énergétiques. Les transitions optiques dans le visible et l'infrarouge se produisent majoritairement entre ces niveaux. L'écrantage de ces niveaux signifie que les raies d'émission d'une terre rare seront très peu différentes, qu'elle soit incluse dans un composé ou dans un autre.

Tableau I. 1. Structure électronique des terres rares et des ions +III correspondants [2,3].

Numéro atomique	Elément	Symbole	Configuration électronique		r (Å°) Ln ³⁺
			atome	ion (+3)	
21	Scandium	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Ar]	0,73
39	Yttrium	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]	0,892
57	Lanthane	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]	1,061
58	Cérium	Ce	[Xe] 4f ² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹	1,034
59	Praséodyme	Pr	[Xe] 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ²	1,013
60	Néodyme	Nd	[Xe] 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ³	0,998
61	Prométhium	Pm	[Xe] 4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	0,979
62	Samarium	Sm	[Xe] 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	0,964
63	Europium	Eu	[Xe] 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	0,95
64	Gadolinium	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	0,938
65	Terbium	Tb	[Xe] 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	0,923
66	Dysprosium	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	0,906
67	Holmium	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	0,894
68	Erbium	Er	[Xe] 4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	0,881
69	Thulium	Th	[Xe] 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	0,869
70	Ytterbium	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	0,858
71	Lutécium	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	0,848

I.2.2. Propriétés optiques des ions lanthanides trivalents

Les structures électroniques des ions lanthanides ne diffèrent donc que par le nombre d'électrons 4f, ce qui leur confère des propriétés physico-chimiques communes. Et ce sont les électrons 4f qui jouent le rôle primordial dans les propriétés optiques de ces éléments dits de « transition interne ». En effet, les couches pleines 5s² et 5p² entourent la couche 4f qui sera donc une couche interne relativement abritée. Elles lui font écran par rapport aux différentes perturbations venant de l'environnement extérieur et notamment du champ cristallin [4].

Les ions trivalents des lanthanides (Ln³⁺) peuvent exister dans une matrice cristalline sous deux formes :

- ❖ Soit comme un constituant de la matrice non luminescent, lorsque l'ion Ln^{3+} présente une couche $4f^n$ vide (La^{3+}), saturée (Lu^{3+}) ou à moitié remplie (Gd^{3+}). Les configurations $4f^0$ (La^{3+}) et $4f^{14}$ (Lu^{3+}) sont particulièrement stables et ne permettent que des transitions inter-configurationnelles $4f \rightarrow 5d$ d'énergie supérieure à 5 eV. Par ailleurs, le premier niveau excité ${}^6P_{7/2}$ de l'ion Gd^{3+} (configuration $4f^7$) est situé à environ 6,2 eV du fondamental et n'absorbe que dans le domaine ultraviolet, des radiations de longueur d'onde inférieure à 308 nm.
- ❖ Soit comme un centre optiquement actif si la configuration $4f^n$ est différente ($n \neq 0, 7, 14$). Dans ce cas, les ions trivalents sont très fortement fluorescents lorsqu'on les soumet à une excitation ultraviolette, le retour à l'état fondamental étant accompagné de l'émission d'un rayonnement quasi-monochromatique.

Dans ce qui suit, nous exposons un aperçu théorique tiré de la littérature [5] sur les diagrammes énergétiques des ions de terres rares, les transitions permises entre les niveaux $4f$ de l'ion Ln^{3+} dans une matrice cristalline et les règles de sélection satisfaites par ces transitions.

I.2.3. Diagramme d'énergie de l'ion Ln^{3+} libre

En première approximation, les niveaux d'énergie de la configuration fondamentale $4f^n$ de l'ion Ln^{3+} peuvent être supposés comme indépendants de l'environnement cristallin, du fait que les interactions entre les électrons $4f$ et les ligands sont faibles. On peut donc introduire un hamiltonien, dit de l'ion libre, pour décrire les interactions autres que celles résultant du champ cristallin. L'expression de cet hamiltonien, noté H_0 dans ce qui suit, comporte trois termes principaux :

$$H_0 = H_{\text{conf}} + H_e + H_{SO} \quad (I. 1)$$

H_{conf} représente l'hamiltonien de configuration et correspond à la somme des énergies cinétiques et potentielles des n électrons. En d'autres termes il traduit les interactions électron-noyau. Il sépare le niveau de la configuration $4f^n$ de celui de la configuration $4f^{n-1}$ d'une énergie de l'ordre de 10^5 cm^{-1} .

H_e représente l'interaction électrostatique traduite par la répulsion coulombienne des électrons de la couche $4f$ entre eux (10^4 cm^{-1}). Les moments orbitaux s'ajoutent pour donner le moment

orbital résultant $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ de même les moments cinétiques de spin donnent $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$. La configuration 4f est ainsi décomposée en différents termes spectraux ^{2S+1}L , où L est un nombre entier égal à 0, 1, 2, 3, ... auquel on fait correspondre respectivement les lettres S, P, D, F, S est un nombre entier ou demi-entier. Le nombre $2S+1$ traduit la multiplicité du terme ^{2S+1}L . Chaque état caractérisé par L et S est $(2S+1)(2L+1)$ fois dégénéré.

H_{so} traduit l'interaction magnétique entre le moment orbital \vec{L} et le moment cinétique de spin \vec{S} . L'interaction spin-orbite est représentée par le moment angulaire total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ et vérifie $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. Ce couplage dit $L-S$ ou de Russel-Saunders décompose chaque terme spectral ^{2S+1}L en $2S+1$ ou $2L+1$ (selon que $S < L$ ou $L < S$) niveaux notés $^{2S+1}L_J$.

I. 2.4. Diagramme d'énergie de l'ion Ln^{3+} dans une matrice cristalline

Lorsque l'ion Ln^{3+} est incorporé dans une matrice cristalline, il est soumis de la part des ions qui l'entourent, à un champ électrique appelé champ cristallin traduit par l'hamiltonien H_c . L'hamiltonien correspondant à l'énergie de l'ion au sein du cristal s'écrit [6]:

$$H = H_0 + H_c \quad (I. 2)$$

Les électrons 4f sont faiblement perturbés par l'environnement de l'ion Ln^{3+} , du fait de l'effet d'écran dû aux couches complètes 5s et 5p. Ainsi, on se situe dans le cas d'un champ cristallin faible où H_c est beaucoup plus petit que H_e et H_{so} . Sous l'effet du champ cristallin, les niveaux $^{2S+1}L_J$ sont décomposés en sous niveaux énergétiques ; c'est l'effet Stark. Cette décomposition dépend de la symétrie du champ cristallin qui est similaire à celle du site occupé par l'ion Ln^{3+} dans le cristal.

En effet, une fois l'ion Ln^{3+} introduit dans la matrice cristalline, sa symétrie est réduite de la symétrie sphérique à la symétrie du site cristallographique occupé par l'ion. La levée de dégénérescence des niveaux $^{2S+1}L_J$ peut être partielle ou totale suivant le taux d'abaissement de la symétrie. La dégénérescence maximale des niveaux $^{2S+1}L_J$ est de $(2J+1)$ si n est pair et de $(J + \frac{1}{2})$ si n est impair, n étant le nombre d'électrons de la couche 4f.

La figure I. 2 présente l'effet de différentes interactions sur la décomposition des niveaux d'énergie de la configuration 4fⁿ des ions de terres rares.

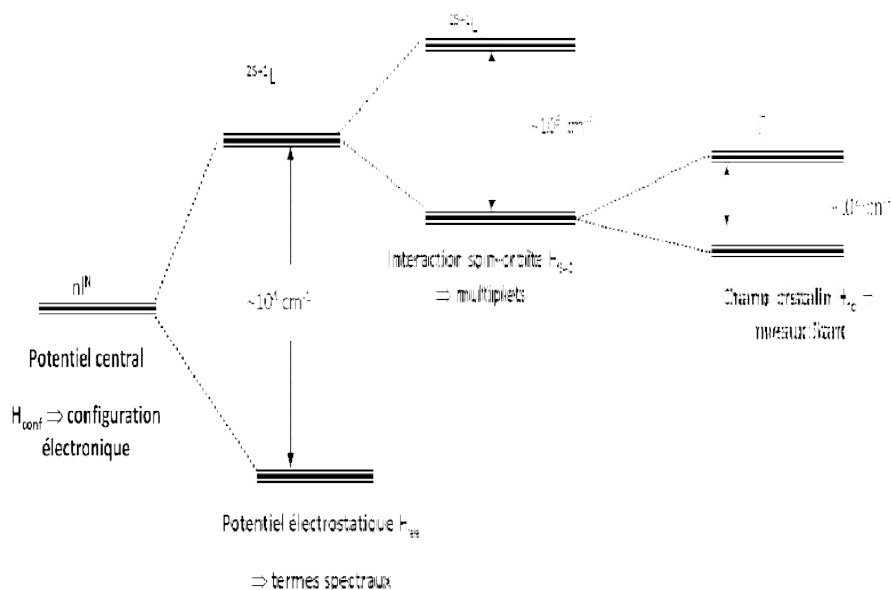


Figure I. 2. Ordre de grandeur des principaux hamiltoniens responsables de l'éclatement de la configuration $4f^n$ de l'ion Ln^{3+} .

Nous rappelons brièvement dans ce qui suit les principes des processus intervenant lors de l'excitation optique d'un ion Ln^{3+} et de la relaxation qui s'ensuit, en nous limitant à ceux qui joueront un rôle lors de l'interprétation de nos résultats [7].

I. 3. Processus mis en jeu lors de l'excitation optique d'un ion Ln^{3+}

I. 3.1. Transitions radiatives

I. 3.1.1. L'absorption

Lorsqu'un ion de terres rares est soumis à un rayonnement électromagnétique de fréquence ν , il peut absorber un photon qui le fait passer de son état fondamental E_1 vers un état de plus haute énergie E_2 , appelé état excité, l'écart énergétique $E_2 - E_1$ étant égal à l'énergie $h\nu$ du photon absorbé (Figure I. 3).

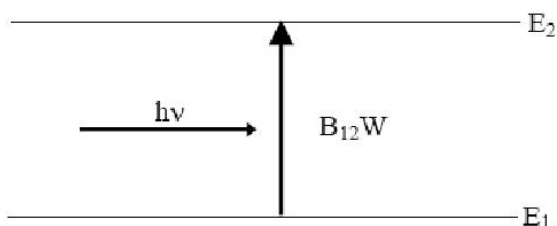


Figure I. 3. Processus d'absorption.

Si $N_1(t)$ et $N_2(t)$ représentent les populations respectives des niveaux fondamental (énergie E_1) et excité (énergie E_2), la variation de $N_1(t)$ du fait du seul mécanisme d'absorption est régie par :

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12} W N_1(t) \quad (I. 3)$$

Où B_{12} est le coefficient d'Einstein pour l'absorption, W désignant la densité d'énergie du rayonnement excitateur.

I. 3.1.2. Emission spontanée

Lorsque l'ion se trouve dans un état excité d'énergie E_2 , il peut retourner spontanément dans son état fondamental d'énergie E_1 en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ (Figure I. 4).

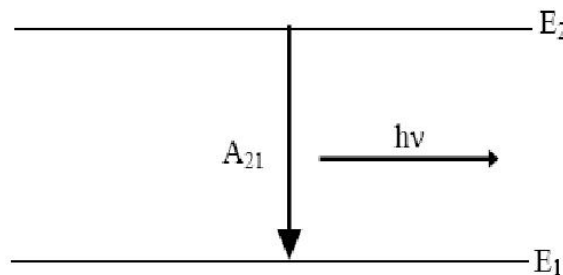


Figure I. 4. Emission spontanée.

Dans ce processus, les photons sont émis dans toutes les directions de l'espace, sans aucune cohérence entre eux, puisque la désexcitation des ions s'effectue au hasard. Dans le cas d'un ion incorporé dans une matrice cristalline, ce rayonnement, appelé luminescence, est souvent caractéristique du composé étudié. La contribution du processus d'émission spontanée à la variation de la population $N_2(t)$ du niveau d'énergie E_2 est donnée par :

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21} N_2(t) \quad (I. 4)$$

Où A_{21} (s^{-1}) est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée.

Il est à noter que le coefficient A_{21} ne dépend pas de la puissance transportée par le faisceau excitateur. La désexcitation par émission spontanée peut donc se produire une fois que ce dernier a été coupé.

I. 3.2. Transitions non radiatives

Un ion de terres rares dans un état excité peut se désexciter en transférant directement son énergie au réseau cristallin dont les atomes se mettent alors à vibrer avec des amplitudes plus grandes. Il y a création de phonons dans ce cas. Si l'énergie à transférer au réseau est plus importante que l'énergie maximum des phonons dans la matrice considérée, plusieurs phonons seront créés simultanément. C'est ce qu'on appelle une relaxation multiphonon. Ce processus rentre en compétition avec la désexcitation radiative. Dans le cas où sa probabilité est grande par rapport à celle du processus radiatif, la transition entre les états considérés se fera sans émission de photon. On parle alors de transition non radiative.

I. 3.3. Transferts d'énergies

I. 3.3.1. Transfert d'énergie radiatif

Ce processus de transfert implique la réabsorption par un ion (accepteur) des photons émis par un autre ion (donneur). Il faut donc un recouvrement important entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur.

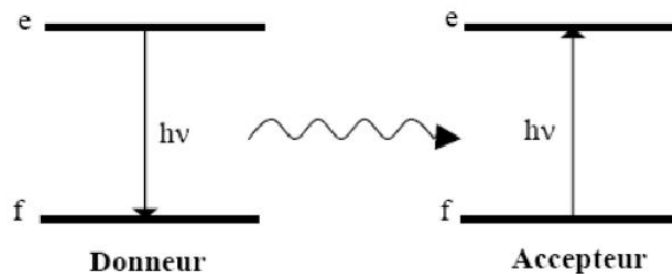


Figure I. 5. Transfert d'énergie radiatif.

I. 3.3.2. Transfert d'énergie non radiatif

Ce transfert est le plus fréquemment observé : un ion dans un état excité (donneur) cède son énergie à un ion voisin initialement dans l'état fondamental (accepteur). La probabilité de ce transfert va également dépendre du recouvrement entre le spectre d'émission de l'ion donneur et le spectre d'absorption de l'ion accepteur. Les principaux processus de transferts non radiatifs sont schématisés sur les figures I. 6 (a) et (b). Ce transfert sera dit résonnant si les différences d'énergie entre les états fondamentaux et excités de donneur et d'accepteur sont égales (a) et dans le cas contraire le transfert sera dit non résonnant (b) et il

peut être assisté par des phonons (un ou plusieurs), lorsque l'écart d'énergie entre les niveaux (ΔE) peut être complété par l'émission ou l'absorption d'un phonon.

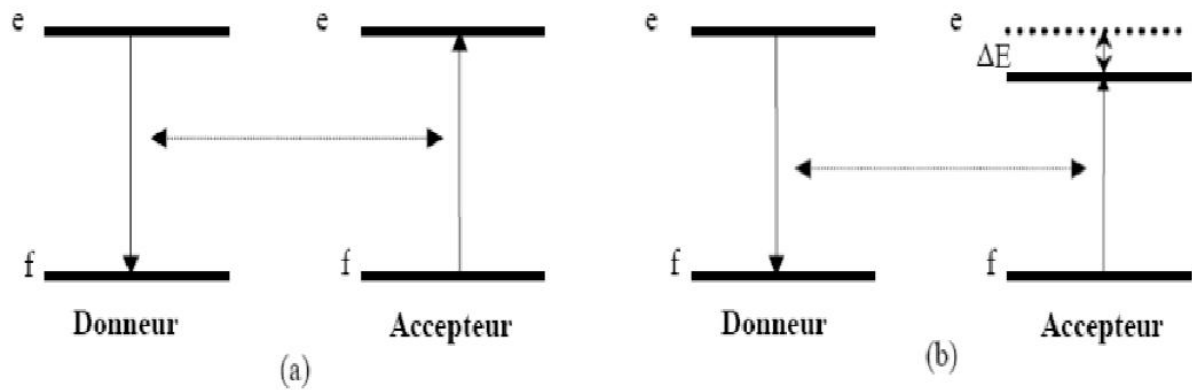


Figure I. 6. Transferts d'énergie non radiatifs résonant (a) et non résonant (b).

Ce processus peut donner lieu à une migration de l'énergie comme indiqué sur la figure I. 7. Au cours de cette migration, l'énergie est transférée entre les ions de terres rares de proche en proche. En bout de chaîne, l'énergie peut être piégée par un défaut ou une impureté et aucune émission de photons n'est observée.

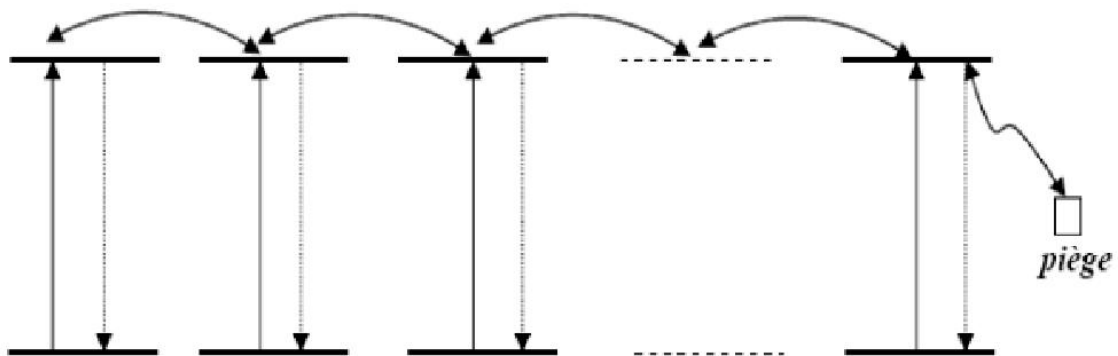


Figure I. 7. Transfert par migration d'énergie.

Un autre processus, appelé relaxation croisée, peut se produire lorsque deux ions identiques [7] sont suffisamment proches. Dans ce cas, le même type d'ions joue le rôle d'accepteur et de donneur. Ce phénomène se produit lorsque la différence d'énergie entre les deux niveaux mis en jeu dans le processus d'émission d'un ion activateur peut être réabsorbée par un ion activateur à partir de son niveau fondamental qui se retrouve promu dans un état excité. Le processus peut être résonant ou assisté de phonons (Figure I. 8).

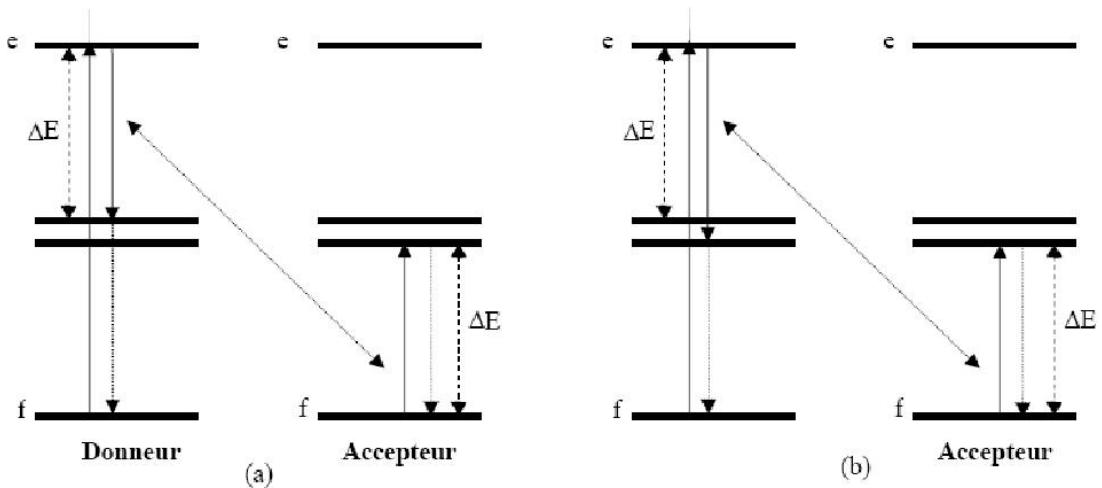


Figure I. 8. *Processus de relaxation croisée résonante (a) ou non résonante (b).*

I. 3.4. Optimum de concentration (concentration quenching en anglais).

L'existence d'un optimum de concentration résulte d'interactions entre les ions dopants sous au moins l'une des trois formes suivantes [8]:

- ❖ L'énergie excitatrice est perdue depuis le niveau émetteur par des phénomènes de relaxation croisée entre les ions accepteurs.
- ❖ L'énergie excitatrice peut migrer au sein du solide par transfert d'énergie résonnant entre les ions activateurs. La probabilité de rencontrer un piège de luminescence (défaut cristallin ou surface) augmente alors fortement, ce qui induit une diminution substantielle du rendement de luminescence du matériau.

La probabilité de ces différents phénomènes augmente lorsque la concentration des ions activateurs augmente. A partir d'un certain taux d'ions dopants, appelé optimum de concentration ou concentration d'extinction, ces phénomènes deviennent prédominants et entraînent une diminution du rendement de luminescence.

I.4. Propriétés des matrices grenats étudiées

Cette deuxième partie de chapitre sera consacrée à l'étude bibliographique des propriétés structurales et optiques des matrices grenats dopées ou non par des ions de terres rares. Dans nos travaux de recherche, nous avons étudiées deux types de matrice grenat ; le Grenat d'Aluminium et d'Yttrium notée par la suite **YAG** (en anglais Yttrium Aluminium

Garnet) de formulation $Y_3Al_5O_{12}$ et le Grenat d'Aluminium et de Lutécium $Lu_3Al_5O_{12}$ notée **LuAG** (lutetium Aluminium Garnet).

I.4. 1. Structure cristallographique

Les nombreuses études menées sur la structure du YAG [9] et du LuAG [10] dopé ou non, ou sur la famille des grenats [11-13] ont montré que ces matrices appartiennent au groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ et cristallisent dans un système cubique avec un paramètre de maille de 12 et 11.91 Å pour la matrice YAG et LuAG respectivement [13, 14].

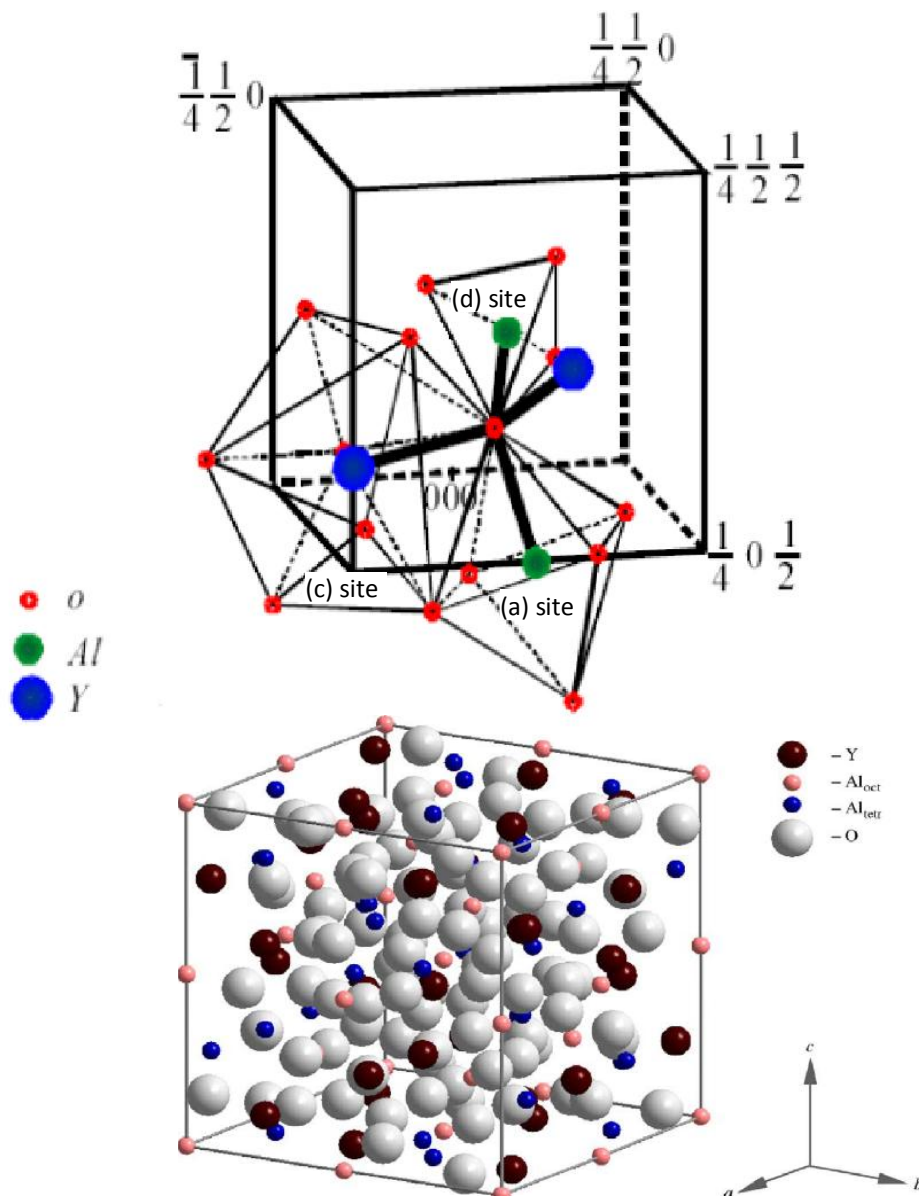


Figure I. 9. Schéma d'une maille cubique du YAG avec représentation des différents polyèdres de coordination : (a) site octaédrique, (c) site dodécaédrique et (d) site tétraédrique.

La maille cubique élémentaire du grenat d'aluminium est schématisée sur la Figure I. 9. Il contient huit motifs formulaires (160 atomes) [13]. Dans cette structure cubique tous les oxygènes sont identiques et se trouvent dans la position générale « h » (notation de Wyckoff) au nombre de 96 atomes par maille élémentaire. L'yttrium (ou Lutécium) occupe les positions dodécaédriques « c » (24 atomes par maille élémentaire) tandis que les ions aluminium se trouvent dans deux sites différents octaédriques « a » (16 atomes par maille élémentaire) et tétraédriques « d » (24 atomes par maille élémentaire) dans le réseau [13].

Les oxygènes forment en effet un réseau tridimensionnel dans lequel on trouve trois types de sites : dodécaédriques, tétraédriques et octaédriques de symétries D_2 , S_4 et C_{3i} respectivement [14-16]. Ces polyèdres sont distordus: les octaèdres sont allongés alors que les tétraèdres sont comprimés (voir la figure I. 10). Tandis que les ions yttrium (ou de lutécium) occupent les sites dodécaédriques (c), possédant ainsi huit voisins, les ions aluminium se partagent les deux autres types de site. Ainsi, 60% des ions aluminium occupent les sites tétraédriques alors que les 40% restants se trouvent dans les sites octaédriques [17-19].

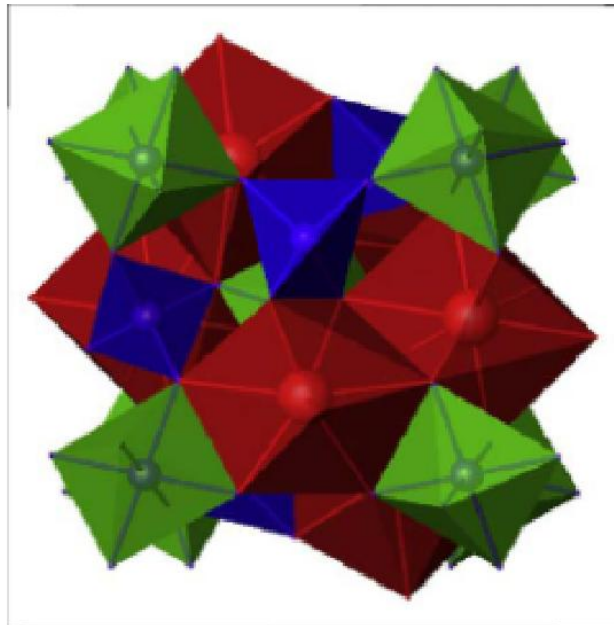


Figure I. 10. Polyèdre de coordination rencontré dans la matrice YAG : rouge site dodécaédrique, vert site octaédrique et bleu site tétraédrique [15].

Le tableau suivant regroupe les caractéristiques des différents sites atomiques, décrits pour la structure du YAG.

Tableau I. 2. Caractéristiques des sites atomiques de la matrice $Y_3Al_5O_{12}$.

Atome	Position Wyckoff	Positions atomiques	Nature et symétrie du site	Nombre de coordination
O	96 h	(-0,02985 ; 0, 05056 ; 0,14878) (-0,3042 ; 0,5095 ; 0,1495)	C1	
Al _{octa}	16 a	(0 ; 0 ; 0)	Octaédrique ; C3i	6
Al _{tétra}	24 d	(3/8 ; 0 ; 1/4)	Tétraédrique ; S4	4
Y	24 c	(1/8 ; 0 ; 1/4)	Dodécaédrique ; D2	8

Il existe un site préférentiel pour l'ion dopant Ce^{3+} , il s'agit des sites dodécaédriques en substitution des ions Y^{3+} ou Lu^{3+} . Les principaux paramètres structuraux de ces deux types grenats sont donnés au tableau I. 3 [14].

Tableau I. 3. Données cristallographiques concernant la matrice YAG et LuAG [14].

Formule	$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)	$Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG)
Groupe d'espace	Ia3d	Ia3d
a	12.0017 Å	11.916 Å
Z	8	8
V	1732 Å ³	1685 Å ³
d (Y-Y)	3.67 Å	
d (Lu-Lu)		3.63 Å

I.4.2. Diagrammes de phase du système Y_2O_3 (Lu_2O_3)- Al_2O_3 .

La matrice $Y_3Al_5O_{12}$ est l'une des trois phases cristallines issues du système pseudo-binaire Y_2O_3 - Al_2O_3 [20], les deux autres phases étant $YAlO_3$ (YAP) et $Y_4Al_2O_9$ (YAM), voir le diagramme binaire établi par Abell ses collaborateurs [21] représenté sur la figure I.11.

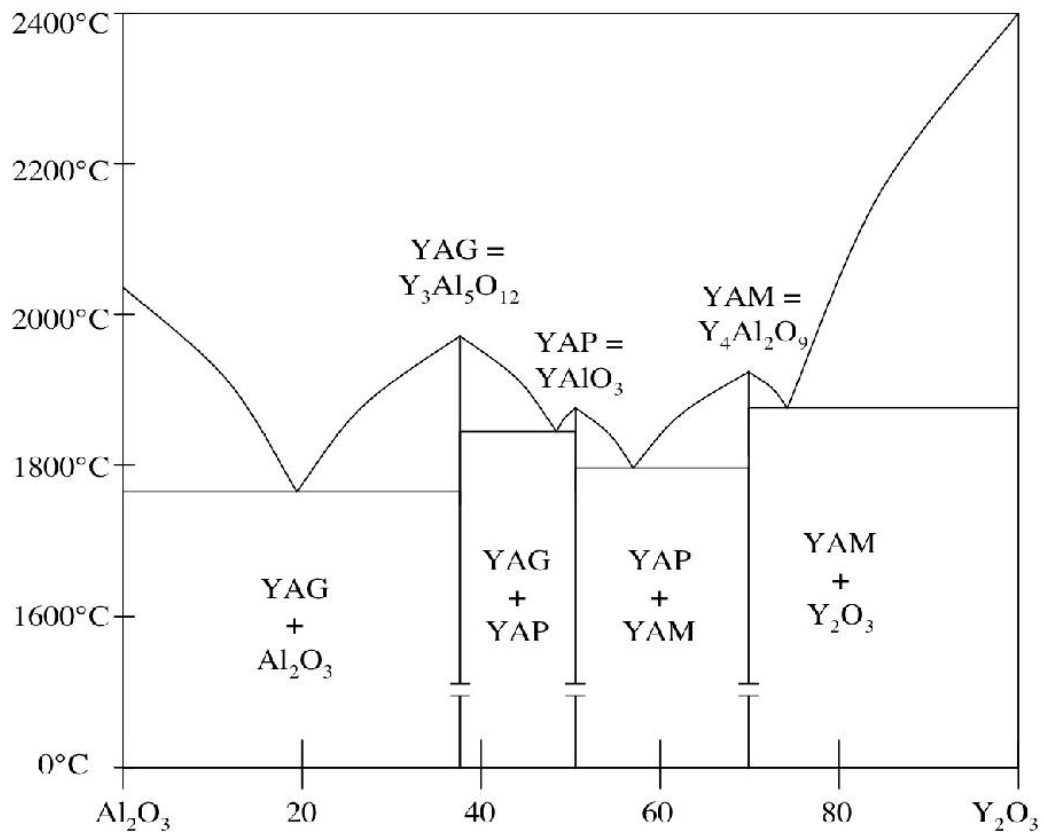


Figure I. 11. Diagramme binaire du système $Y_2O_3-Al_2O_3$

Ces trois phases sont respectivement appelées YAG, YAP et YAM du fait de leurs structures grenat cubique (ou garnet en anglais), perovskite orthorhombique et monoclinique. Les études portant sur les conditions de stabilité de ces phases dans le système $Y_2O_3-Al_2O_3$, rapportées par Cockayne [22] et par Warshaw et Roy [23], ont montré que les phases YAG et YAM sont stables tandis que la phase YAP est métastable.

En effet, selon l'analogie entre le $Y_3Al_5O_{12}$ et le $Lu_3Al_5O_{12}$, le diagramme d'équilibre résultant du mélange du système pseudo-binaire $Lu_2O_3-Al_2O_3$ est illustré à la figure I.12. D'après le diagramme binaire du système $Lu_2O_3-Al_2O_3$, trois composés stœchiométriques sont possibles étant $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG) de structure cubique, $LuAlO_3$ (LuAP) de structure perovskite, $Lu_4Al_2O_{12}$ (LuAM) de structure monoclinique [24].

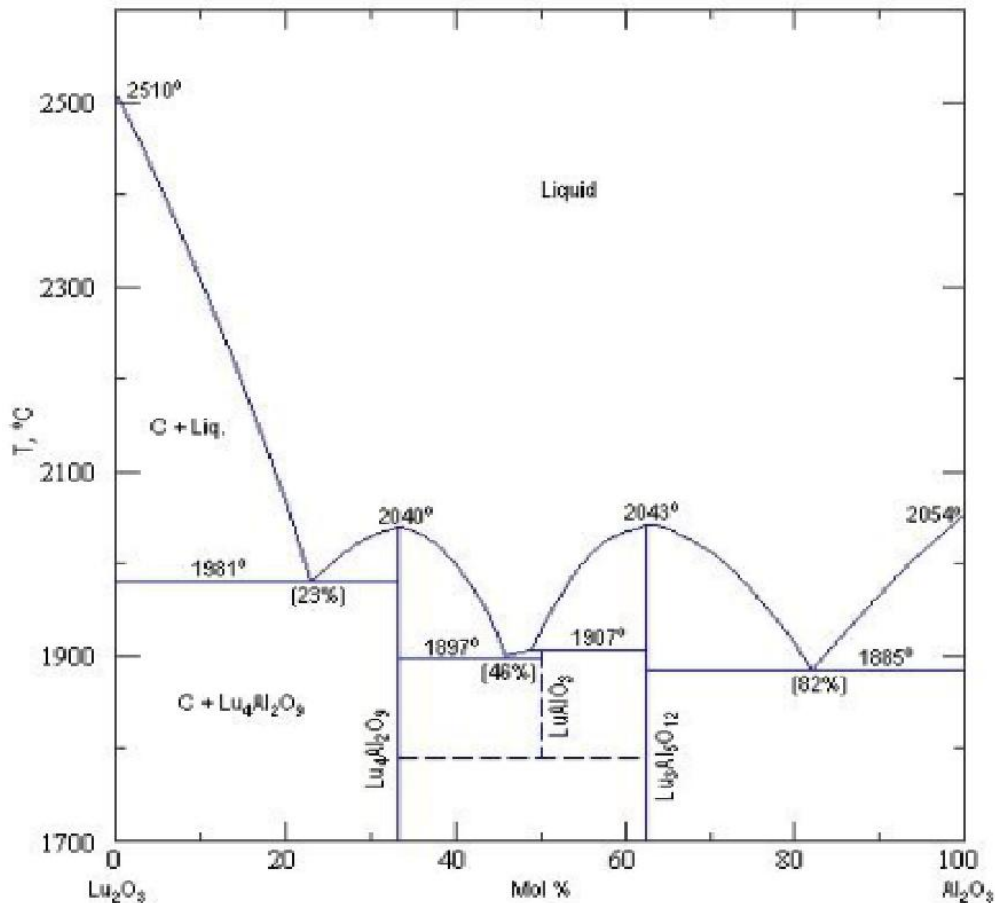


Figure I. 12. Diagramme binaire du système $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [24].

I.4. 3. Propriétés physiques des matrices étudiées

Les matrices grenats qui ont fait l'objet de cette thèse, principalement le YAG et LuAG sont largement étudiées car elles possèdent des propriétés physiques lui permettant d'être utilisable dans un grand nombre d'applications dans les domaines de l'éclairage, de la visualisation ou de l'optique. Ces matrices présentent en particulier une importante résistance mécanique (l'une des plus importantes résistances au fluage pour les oxydes) et reste stable à haute température ($T_F \sim 1970^\circ\text{C}$ pour le YAG et de 2060 pour LuAG) [25], même dans des conditions extrêmes d'irradiations telles qu'une excitation par des sources très énergétiques. D'autre part, il est possible d'incorporer dans ces matrices des concentrations d'ions lanthanidiques relativement importantes sans en changer la structure ni provoquer l'extinction de luminescence par auto-concentration [26]; les concentrations maximales dépendent fortement de la différence de rayons ioniques entre l'ion de terre rare (dans notre cas l'yttrium ou le lutécium) et l'ion substitué (l'ion dopant Ce^{3+}). L'incorporation de ces ions conduit alors

à l'émission d'une fluorescence dont la longueur d'onde varie de l'UV à l'IR selon le lanthanide utilisé [7].

Le tableau suivant rassemble les principales caractéristiques physico-chimiques des matrices grenats étudiées dans le cadre de cette thèse.

Tableau I. 4. Caractéristiques physiques des matrices grenats étudiées.

Caractéristiques physiques	YAG	Ref	LuAG	Ref
Formule chimique	Y ₃ Al ₅ O ₁₂		Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	
Structure cristalline- groupe d'espace	Cubique-Ia3d (O ₁₀ ^h)	[27]	Cubique-Ia3d (O ₁₀ ^h)	[27]
Paramètre de maille (Å)	12, 0017	[28]	11.916	[28]
Indice de réfraction à 1 µm	1.823	[14]	1.84	[14]
Densité (g/cm ³)	4,56	[29]	6.7	[30]
Point de fusion (°C)	1970	[31]	2060	[32]
Conductivité thermique (W/m/K)	14	[14]	8.3	[33]
Chaleur spécifique J/(kg · K)	590	[14]	419	[33]
Dilatation thermique (K ⁻¹)	7.3 10 ⁻⁶	[14]	-	

I.4. 4. Propriétés optiques de l'ion Ce³⁺ dans les matrices grenats

Les propriétés de luminescence de l'ion Ce³⁺ dans la matrice grenat sont particulières en raison de l'influence du champ cristallin. En effet, l'ion cérium présente une configuration [Xe]4f¹: les niveaux d'énergie des états excités de cet ion sont donc très sensibles à la matrice dans laquelle il se trouve et à la force du champ cristallin imposé dans cette matrice. Ainsi, si dans la plupart des matrices, l'ion Ce³⁺ conduit à une émission sous forme d'une double bande dans le domaine de l'UV ou dans le domaine du bleu, l'excitation du YAG :Ce³⁺ (ou LuAG : Ce³⁺) conduit à une fluorescence vert-jaune caractérisée par une très large bande d'émission allant de 470 nm à 700 nm environ. Ce signal d'émission regroupe en réalité les deux signaux généralement observés et issus des transitions 5d→4f, le niveau fondamental 4f étant lui-même éclaté en deux sous-niveaux ²F_{5/2} et ²F_{7/2} sous l'effet du couplage spin-orbite [7,34]. Ces deux sous-niveaux sont séparés d'environ 2000 cm⁻¹ [34].

Le diagramme d'énergie du Ce³⁺ dans le YAG peut être schématisé par la figure I. 13 [15].

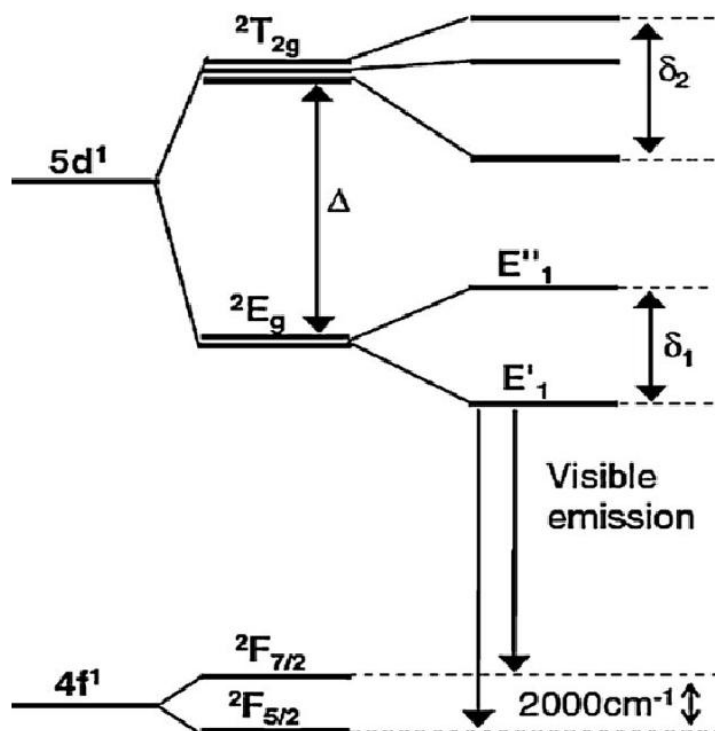


Figure I. 13. Diagramme schématique représentant les niveaux d'énergie de l'ion cérium sous l'effet du champ cristallin [15].

I.5. Domaine d'applications des matrices grenats

I.5.1. Les diodes électroluminescentes blanches

L'obtention d'une lumière blanche par association de DELs de couleurs peut être réalisée à l'aide de diodes rouges, vertes et bleues [35] comme l'illustre le schéma de la figure I.14. Le spectre d'émission global s'étend sur l'ensemble du domaine du visible ce qui montre que la couleur produite est proche du blanc. La lumière blanche peut également être obtenue à partir de deux DELs bleue et jaune (on parle de « méthode Schubert ») [35,36] ou à partir de plus de trois DELs [37], ce qui permet, là encore, de couvrir une grande partie du domaine du visible.

Parmi les solutions envisagées pour obtenir une lumière blanche à partir de DELs, l'association de diodes est celle qui conduit au rendement lumineux le plus important et celle qui offre l'éventail de couleurs le plus large grâce à une grande versatilité [38].

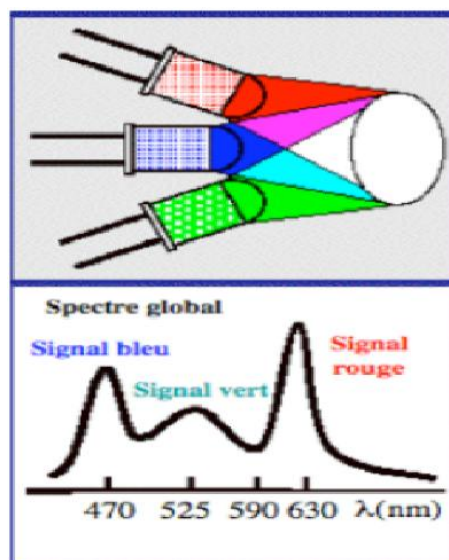


Figure I. 14. Association de DELs de couleurs pour obtenir une lumière blanche [38].

Cependant, le fait d'associer plusieurs DELs multiplie le coût de l'appareillage et entraîne des problèmes de maintenance en raison notamment de conditions d'utilisation différentes pour chaque type de DELs (intensité, durées de vie...). Enfin, cette solution présente l'inconvénient de fournir une lumière dont la couleur varie selon l'angle auquel se place le « spectateur » [39]. Par conséquent, d'autres solutions ont été envisagées pour obtenir la lumière blanche, en combinant par exemple une seule diode avec un ou plusieurs matériaux luminescents.

La figure I.15 illustre les méthodes basées sur cette association (diodes + luminophores) les plus communément rencontrées.

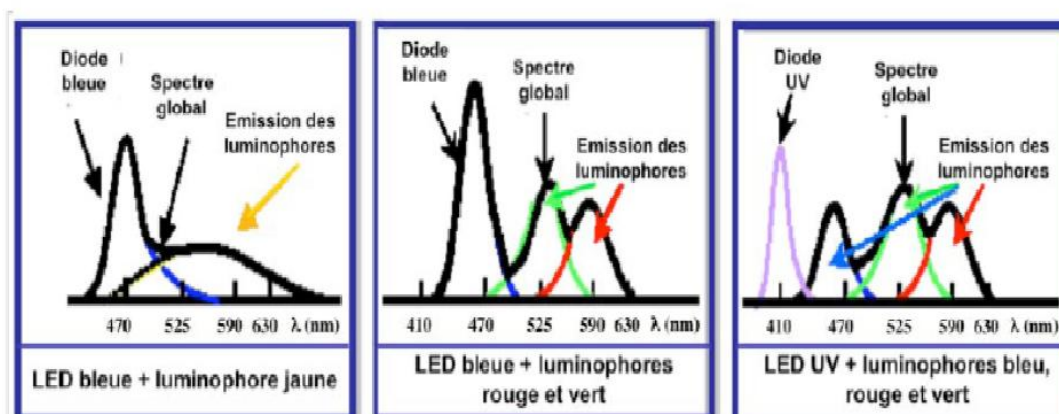


Figure I. 15. Spectres d'émission schématisant l'association d'une DEL (bleue ou UV) et de matériaux luminescents afin d'obtenir une lumière blanche [15].

Le premier cas correspond à l'association d'une diode bleue et d'un luminophore jaune absorbant dans le bleu [38,39]. Le spectre d'émission global couvre alors une grande partie du domaine du visible, produisant ainsi une lumière proche du blanc comme l'illustre le schéma représenté à la figure I.16.

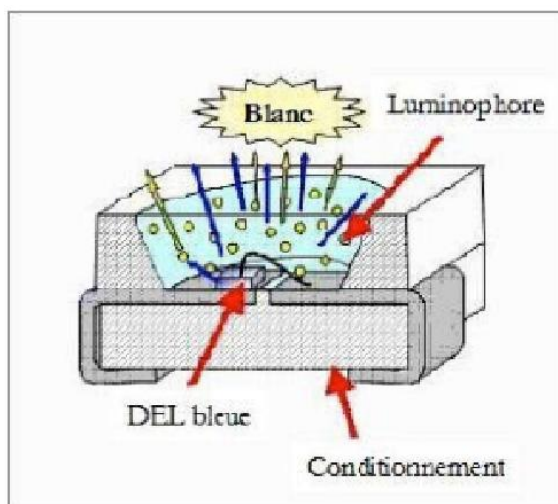


Figure I. 16. Schéma de fonctionnement d'une diode blanche [38,39].

C'est sur ce principe que sont basées la majorité des diodes blanches commercialisées [33,40]; le luminophore généralement utilisé est le $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ plus communément désigné par YAG :Ce [40-43]. Ce matériau luminescent est particulièrement bien adapté à cette application car il possède une large bande d'absorption dans le bleu, caractéristique de la transition $4f \rightarrow 5d$ de l'ion Ce^{3+} dans la matrice YAG. De plus, au sein de la matrice YAG, l'émission de la fluorescence du Ce^{3+} est décalée vers les grandes longueurs d'onde suite à l'effet du champ cristallin [7,36] ; en effet, tandis que le rayonnement émis par le Ce^{3+} est généralement situé dans les domaines de l'UV ou du bleu, le YAG :Ce conduit à l'émission d'un rayonnement jaune. Cette émission jaune se combine parfaitement à celle de la diode bleue pour donner la lumière blanche. La figure I.17 montre la photographie d'une diode blanche commerciale composée d'une diode bleue et du YAG :Ce tandis que la figure I.18 présente le spectre d'émission correspondant.



Figure I. 17. Photographie d'une diode blanche réalisée à partir d'une diode bleue et de YAG:Ce³⁺.

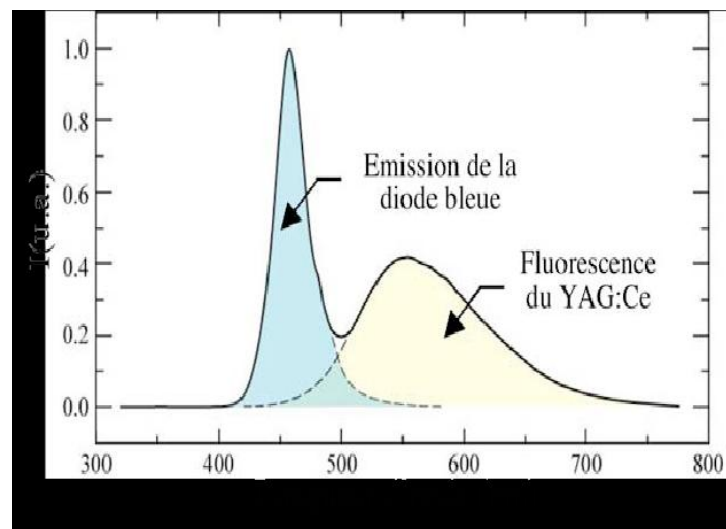


Figure I. 18. Spectre d'émission d'une diode blanche commerciale basée sur la combinaison d'une diode bleue et du matériau luminescent YAG :Ce³⁺.

I.5. 2. Imagerie médicale

La matrice YAG, du fait de ses bonnes propriétés physico-chimiques et de sa haute densité a été considérée comme un composé prometteur dans le domaine de l'imagerie médicale [7,45] pour lequel, des matériaux denses et résistants aux excitations à haute énergie sont nécessaires. Dans ce cadre, c'est principalement le dopage par l'ion Ce³⁺ qui a retenu l'attention des chercheurs [46, 47] car sa fluorescence sous excitation X au sein de la matrice YAG est très courte (de l'ordre de 70 ns) ce qui représente un critère indispensable pour la

réalisation de clichés médicaux (voir la figure I. 19). Toutefois, sa densité ($4,56 \text{ g/cm}^3$) est trop faible pour qu'elle soit utilisée dans les écrans destinés à l'imagerie médicale pour lesquels la couche de matériau scintillateur doit être la plus fine possible (quelques dizaines de micromètres) afin d'obtenir des clichés de haute résolution [48]. C'est pourquoi les travaux de recherche menés dans ce domaine se sont tournés vers des matrices plus denses parmi lesquelles $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG de densité $6,7 \text{ g/cm}^3$) [30] et plus particulièrement LuAlO_3 (LuAP de densité $8,34 \text{ g/cm}^3$) et YAlO_3 (YAP de densité $5,55 \text{ g/cm}^3$) [49,50].



Figure I. 19. Image radiographique de la main de Mme Röntgen prise en 1895.

I.5. 3. Dispositifs de visualisation ou d'éclairage

La matrice YAG constitue un matériau intéressant pour les dispositifs de visualisation ou d'éclairage. En particulier, dopée par des ions Tb^{3+} ou Eu^{3+} , elle conduit à l'émission de couleurs saturées de forte brillance dans le vert et dans le rouge respectivement ce qui en fait un matériau approprié pour les écrans de télévisions à tube cathodique [51,52] ou les écrans plats à effet de champ (Field Emission Display) [53]. Récemment, le $\text{YAG}:\text{Tb}^{3+}$ a également été retenu en tant que matériau luminescent dans les thermomètres à fibre optique utilisés dans des conditions extrêmes (température, interférences électromagnétiques...) ou à des endroits inaccessibles [54].

I.5.4. Matrice hôte de choix pour les lasers

La découverte de Geusic et al.[154] qui ont mis en évidence dans les années 60 l'effet laser de certains grenats dopés par l'ion néodyme. D'abord utilisé sous forme de

monocristaux de YAG:Nd³⁺ élaborés par la méthode de Czochralski [55], ce matériau a ensuite été élaboré sous forme de céramiques transparentes obtenues par réaction solide entre précurseurs oxydes puis mise sous pression des poudres obtenues [56]. L'utilisation des céramiques conduit à des temps de production plus courts que ceux exigés par la production de monocristaux et, grâce au passage par des solutions solides, permet une plus grande versatilité des lasers obtenus (en particulier leur profil spectral). L'utilisation de la matrice YAG :Nd³⁺ s'est rapidement généralisée du fait de ses nombreux avantages : c'est un matériau peu cher (si l'on compare aux autres matériaux utilisés dans ce type d'applications) qui nécessite peu de maintenance et qui est facilement incorporable dans de petits dispositifs commerciaux. Son émission dans le proche infra-rouge (1064 nm) a permis son application dans de nombreux domaines parmi lesquels la chimie analytique ou encore la médecine. On peut citer par exemple, l'utilisation de cristaux de YAG:Nd³⁺ dans les dispositifs de spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif avec prélèvement par ablation laser ou encore dans des lasers destinés à réparer les tissus ou traiter les blessures.

D'autre part, à partir des années 1990, d'autres types de lasers émettant dans l'infra-rouge (1600-2900 nm) à base de YAG: Er³⁺ ont été développés et utilisés dans des domaines variés tels que la chimie, la médecine (en particulier la chirurgie esthétique) [57] ou encore comme outil de mesures des distances¹⁶⁰. Récemment, suite au développement des lasers pompés par des diodes¹⁶¹, un intérêt certain s'est porté sur les matériaux dont le gain serait plus important que le YAG:Nd³⁺ par exemple. Notons également l'emploi de la matrice YAG :Ho³⁺ dans certains lasers infrarouges (émission vers 2000 nm) utilisés dans le domaine de la chirurgie médical d'oeil [18].

Références bibliographiques

- [1] R. Salhi, *Effet de l'humidité du gaz vecteur et de l'assistance UV dans le procédé aérosol CVD pour l'élaboration de couches minces fluorescentes dopées terre rare*, Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2006).
- [2] P. Jenouvrier, *Relations entre propriétés spectroscopiques et microstructurales de couches minces de titanates de terres rares élaborées par sol gel et intégration dans des dispositifs actifs*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 21 Octobre 2003.
- [3] L. Pidol, *Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnement gamme monocristaux à base de silicates de lutécium dopés Ce^{3+}* , Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-ParisVI, (2004).
- [4] J. Blok, D.A. Shirley, *Systematic Variation of Quadrupole Crystal-Field Shielding in Rare-Earth Ethyl Sulfates*, Phys. Rev. 143 (1966) 278–283.
- [5] P. Caro, *Structure électronique des éléments de transition : l'atome dans le cristal* », P. U. F, Paris, (1976).
- [6] R. Bazzi, *nanoparticules luminescentes d'oxydes de terres rares synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxides d'yttrium et de gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd)*, Thèse de Doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon 1(2002).
- [7] G. Blasse, B. C. Grabmier, *Luminescent Materials*, Berlin, (1994).
- [8] S. Shionoya and W. M. Yen, *phosphor handbook*, CRC Press, Boca Raton ,(1999).
- [9] L. Yang, T. Lu, H. Xu, N. Wei, *Synthesis of YAG powder by the modified sol-gel combustion method*, J. Alloy Compd. 484 (2009) 449–451.
- [10] L. HuiLi, X-J. Liu, L-P. Huang, *Luminescent properties of LuAG:Ce phosphors with different Ce contents prepared by a sol-gel combustion method*, Opt. Mater. 29 (2007) 1138–1142.
- [11] P. Dorenbos, *Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated $RE_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}$ ($RE = Gd, Y, Lu$) garnet compounds*, J. Lumin. 134 (2013) 310–318.

- [12] C. R. Stanek, K. J. McClellan, M. R. Levy, C. Milanese, R.W. Grimes, *The effect of intrinsic defects on $RE_3Al_5O_{12}$ garnet scintillator performance*, Nucl. Instrum. Meth A. 579 (2007) 27–30.
- [13] L. Gao, F. Gao, *Chemical bond properties and hardness estimation of rare earth garnets*, Mater. Chem. Phys. 113 (2009) 145–149.
- [14] E. C. Crespo, *Propriétés spectroscopiques de l'ion Yb^{3+} dans les familles d'oxydes de molybdates $K_5Bi(MO_4)_4$, de grenats $Y_3Al_5O_{12}$, $Gd_3Ga_5O_{12}$, $Lu_3Al_5O_{12}$ et de perovskites $YAlO_3$. Analyse de mécanismes d'extinction par concentration et évaluation de l'émission laser*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (2002).
- [15] S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, Q. Y. Zhang, *Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties*, Mater. Sci. Eng R. 71 (2010) 1–34.
- [16] V. Lupei, A. Lupei, A. Ikesue, *Single crystal and transparent ceramic Nd-doped oxide laser materials: a comparative spectroscopic investigation*, J. Alloy Compd. 380 (2004) 61–70.
- [17] M. G. Shelyapina, V. S. Kasperovich, P. Wolfers, *Electronic structure and electric-field-gradients distribution in $Y_3Al_5O_{12}$: An ab initio study*, J. Phys. Chem. Solids. 67 (2006) 720–724.
- [18] N. Pradal, *Synthèses, mise en forme et caractérisations de luminophores nanostructurés pour une nouvelle génération de dispositifs d'éclairage sans mercure*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, (2012).
- [19] M. Szachowicz, *Réalisation et études spectroscopiques de guides d'ondes monocristallins de $Y_3Al_5O_{12}$ et $YAlO_3$ dopés terres rares pour la conversion de fréquence*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, (2002).
- [20] S-K. Ruan, J-G. Zhou, A-M. Zhong, J-F. Duan, X-B. Yang, M-Z. Su, *Synthesis of $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ phosphor by sol-gel method and its luminescence behavior*, J. Alloy Compd. 275–277 (1998) 72–75.

- [21] J. S. Abell, I. R. Harris, B. Cockayne & B. Lent, *An investigation of phase stability in the Y_2O_3 - Al_2O_3 system*, J. Mater. Sci. 9 (1974) pp.527-537.
- [22] B. Cockayne, *the uses and enigmas of the Al_2O_3 - Y_2O_3 phase system*, J. Less-Common Met, 114 (1985) 199 – 206.
- [23] I. Warshaw & R. Roy, *Stable and metastable equilibria in the systems Y_2O_3 - Al_2O_3 , and Gd_2O_3 - Fe_2O_3* , J. Amer. Ceram. Soc. 42 (1959) 434-438.
- [24] A. Cutler, *Synthesis and Scintillation of Single Crystal and Polycrystalline Rare-Earth-Activated Lutetium Aluminum Garnet*, Master's Thesis, University of Tennessee, (2010).
- [25] A. K. Pradhan, K. Zhang, G. B. Loutts, *Synthesis of neodymium-doped yttrium aluminum garnet (YAG) nanocrystalline powders leading to transparent ceramics*, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 1291–1298.
- [26] D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, C. N. Duckworth & J. L. Glasper, *Investigation on recombination processes in rare-earth activated garnet phosphors*, Phys. Rev B. 19 (1979) 1254-1269.
- [27] D. Sangla, N. Aubry, A. Nehari, A. Brenier, O. Tillement, K. Lebbou, F. Balembois, P. Georges, D. Perrodin, J. Didierjean, J. M. Fourmigue, *Yb-doped $Lu_3Al_5O_{12}$ fibers single crystals grown under stationary stable state for laser application*, J. Cryst. Growth. 312 (2009) 125–130.
- [28] Y. Kuwano, K. Suda, N. Ishizawa, T. Yamada, *Crystal growth and properties of $(Lu, Y)_3Al_5O_{12}$* , J. Cryst. Growth. 260 (2004) 159–165.
- [29] H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, J. A. Mares, J. Shimoyama, K. Kishio, *Growth and optical properties of $Lu_3(Ga, Al)_5O_{12}$ single crystals for scintillator application*, J. Cryst. Growth. 311 (2009) 908–911.
- [30] A. G. Petrosyan, K. L. Ovanesyan, R. V. Sargsyan, G. O. Shirinyan, D. Abler, E. Auffray, P. Lecoq, C. Dujardin, C. Pedrini, *Bridgman growth and site occupation in $LuAG:Ce$ scintillator crystals*, J. Cryst. Growth. 312 (2010) 3136–3142.

- [31] V. J. Fratello and C. D. Brandle, *physical properties of a $Y_3Al_5O_{12}$ melt*, J. Cryst. Growth. 128 (1993) 1006-1010.
- [32] Y. Fujimoto, M. Sugiyama, T. Yanagida, S. Wakahara, S. Suzuki, S. Kurosawa, V. Chani, A. Yoshikawa, *Comparative study of optical and scintillation properties of Tm^{3+} :YAG, and Tm^{3+} :LuAG single crystals*, Opt. Mater. 35 (2013) 2023–2026.
- [33] S. C. Abrahams, S. Geller, Acta Cryst. 11 (1958) 835-837
- [34] E. Zych, C. Brecher and J. Glodo, *Kinetics of cerium emission in a YAG:Ce single crystal: the role of traps*, J. Phys: Condens. Matter. 12 (2000) 1947–1958.
- [35] P. F. S. Pereira, G. M. Matos, L. R. A. Vila, E. C. O. Nassor, A. Cestari, K. J. Ciuffi, P. S. Calefi, E. J. Nassar, *Red, green and blue (RGB) emission doped $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) phosphors prepared by non-hydrolytic sol-gel route*, J. Lumin. 130 (2010) 488–493.
- [36] www.led-fr.net
- [37] R. Mirhosseini, M. F. Schubert, S. Chhajed, J. Cho, J. K. Kim and E. F. Schubert, *Improved color rendering and luminous efficacy in phosphor-converted white light-emitting diodes by use of dual-blue emitting active regions*, vol. 17, no. 13 / optics express, 22 June (2009) 10806-10813.
- [38] J. Y. Tsao, Rapport d'activités, *Light Emitting Diodes (LEDs) for general illumination*, An OIDA technology roadmap présenté par l'association OIDA (Optoelectronics Industry Development Association), (2001).
- [39] E. D. Jones, Rapport d'activités, *Light Emitting Diodes (LEDs) for general illumination*, An OIDA technology roadmap présenté par l'association OIDA (Optoelectronics Industry Development Association), mars (2001).
- [40] S. Nakamura, S. Pearton & G. Fasol, *The Blue Laser Diode – The Complete Story*, Springer, Berlin, (2^{ème} édition), (2000).
- [41] M. R. Krames, J. Bhat, D. Collins, N.F. Gardner, W. Götz & coll, *High-Power III-Nitride Emitters for Solid-State Lighting*, Phys. Stat. Sol (a). 192 (2002) 237-245.

- [42] P. Schlotter, R. Schmidt & J. Schneider, *Luminescence conversion of blue light emitting diodes*, Appl. Phys A. 64 (1997) 417-418.
- [43] R. M. Mach, G. O. Mueller, M.R. Krames & T. Trottier, *High-Power Phosphor-Converted Light-Emitting Diodes Based on III-Nitrides*, IEEE J. Sel. Top. Quantum. Electron. 8 (2002) 339-345.
- [44] P. Shlotter, J. Baur, C. Hielscher, M. Kunzer, H. Obloh, R. Schmidt & J. Schneider, *Fabrication and characterization of GaN/InGaN/AlGaIn double hetero-structure LEDs and their application in luminescence conversion LEDs* Mater. Sci. Eng B. 59 (1999) 390-394.
- [45] V N. Kurlov, A. A. Kolchin, A. M. Dodonov, S. Z. Shmurak, G. K. Strukova, I. M. Shmytko, *Growth of YAG:Re³⁺ (Re = Ce, Tb, Eu) fibers for imaging systems*, Nucl. Instrum. Meth A. 537 (2005) 219–222.
- [46] E. Zych, C. Brecher, A. J. Wojtowicz, H. Lingertat, *Luminescence properties of Ce-activated YAG optical ceramic scintillator materials*, J. Lumin. 75 (1997) 193-203.
- [47] I. Kandarakis, D. Cavouras, I. Sianoudis, D. Nikolopoulos, A. Episkopakis, D. Linardatos, D. Margetis, E. Nirgianaki, M. Roussou, P. Melissaropoulos, N. Kalivas, I. Kalatzis, K. Kourkoutas, N. Dimitropoulos, A. Louizi, C. Nomicos, G. Panayiotakis, *On the response of Y₃Al₅O₁₂: Ce (YAG: Ce) powder scintillating screens to medical imaging X-rays*, Nucl. Instrum. Meth A. 538 (2005) 615–630.
- [48] M. Sugiyama, Y. Fujimoto, T. Yanagida, D. Totsuka, V. Chani, Y. Yokota, A. Yoshikawa, *Nd-doped Lu₃Al₅O₁₂ single-crystal scintillator for X-ray imaging*, Radiat. Meas. 55 (2013) 103-107.
- [49] M.V. Korzhik, P. Lecoq, *Physics of scintillation in REAlO₃:Ce³⁺ (RE=Y, Lu)*, Nucl. Instrum. Meth A. 537 (2005) 40–44.
- [50] S. Baccaro, K. Blaiek, F. de Notaristefani, P. Maly, J.A. Mares, R. Pani, R. Pellegrini, A. Soluri, *Scintillation properties of YAP:Ce*, Nucl. Instrum. Meth A. 361 (1995) 209-215.
- [51] T. Welker, *Recent developments on phosphors for fluorescent lamps and cathode-ray tubes*, J. Lumin. 48 & 49 (1991) 49-56.

- [52] D. J. Robbins, *The cathode-ray tube will not go away*, Microelectr. J. 3 (1980) 10-22.
- [53] L. G. D. Silveira, L. F. Cotica, I. A. Santos, M. P. Belancon, J.H. Rohling, M. L. Baesso, *Processing and luminescence properties of Ce:Y₃Al₅O₁₂ and Eu:Y₃Al₅O₁₂ ceramics for white-light applications*, Mater. Lett. 89 (2012) 86–89.
- [54] H. Aizawa, T. Katsumata, S. Komuro, T. Morikawa, H. Ishizawa, E. Toba, *Fluorescence thermometer based on the photoluminescence intensity ratio in Tb doped phosphor materials*, Sensor. Actuator A. 126 (2006) 78–82.
- [55] J. Banerjee, K. Muralidhar, *Role of internal radiation during Czochralski growth of YAG and Nd:YAG crystals*, Int. J. Therm. Sci. 45 (2006) 151–167.
- [56] C. Jiao, H. Xiaogu, W. Lixi, Z. Qitu, *Preparation and properties of Nd:YAG ultra-fine powders*, J. Rare. Earth. 29 (2011) 44.
- [57] D. H. McDaniel, K. Ash, J. Lord, J. Newman, M. Zukowski, *The erbium: YAG laser: A review and preliminary report on resurfacing of the face, neck, and hands*, Aesthetic Surgery Journal. 17 (1997) 347.
- [58] J. Li, Q. Chen, W. Wu, D. Xiao, J. Zhu, *Densification and optical properties of transparent Ho:YAG ceramics*, Opt. Mater. 35 (2013) 748–752.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation des poudres luminophores

Sommaire

II.1. Introduction	37
II.2. Les voies de synthèse des matrices grenats décrites dans la littérature	37
II.2.1. Procédé classique : réaction à l'état solide	37
II.2.2. Procédés par chimie douce	38
II.2.2.1. Synthèse par co-précipitation	39
II.2.2.2. Synthèse par combustion	39
II.2.2.3. Voies hydrothermale et solvothermale	40
II.2.3. La chimie du procédé sol-gel	42
II.2.3.1. Généralités	42
II.2.3.2. Les précurseurs	43
II.2.3.3. Réactions chimiques	44
II.2.3.4. Les paramètres physico-chimiques et leurs influences sur la structure	44
II.2.3.5. Avantages du procédé sol-gel	45
II.3. Protocole de synthèse des matrices grenats sous formes de poudres	46
II.3.1. Synthèse des poudres luminophores du YAG : Ce ³⁺	46
II.3.1.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions ...	46
II.3.1.2. Description des matériels utilisés dans la synthèse	47
II.3.1.3. Préparation des solutions	47
II.3.1.4. Traitement thermique	48
II.3.2. Elaboration des luminophores LuAG: Ce ³⁺	49
II.4. Techniques expérimentales de caractérisation	51
II.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	51
II.4.1.1. Principe	51
II.4.1.2. Mesure	51
II.4.2. Analyse par Calorimétrie Différentielle à Balayage (CDB)	51
II.4.2.1. Principe	51
II.4.2.2. Méthode par compensation	52
II.4.2.3. Méthode des flux de chaleur	52
II.4.2.4. Appareillage et mesure	53
II.4.3. Diffraction des Rayons X (DRX)	54
II.4.3.1. Principe : Loi de Bragg	54
II.4.3.2. Mesure et appareillage	54
II.4.3.3. L'identification structurale	56
II.4.3.4. Taille moyenne des cristallites	57
II.4.3.4.1. Méthode de Scherrer	59
II.4.3.4.2. Méthode de Williamson-Hall	59
II.4.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	60
II.4.4.1. Principe	61
II.4.4.2. Préparation des pastilles et appareillage de mesure	61
II.4.5. Spectroscopie de luminescence	62
II.4.5.1. Définition et principe	62
II.4.5.2. Description du spectromètre	63
II.4.5.3. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence	65
II.5. Conclusion	66
Références bibliographiques	67

II.1. Introduction

Ce chapitre décrit dans un premier temps, les méthodes de synthèse les plus couramment utilisées conduisant aux matrices d'aluminates d'yttrium ou de lutécium de formulation $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ ou Lu). Puis, nous présenterons un bref rappel théorique sur le procédé sol-gel utilisé pour la préparation de nos poudres luminophores ainsi que les protocoles de synthèse détaillés adoptés à l'obtention des matrices YAG et LuAG dopées ou non par les ions de cérium trivalent.

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

II.2. Les voies de synthèse des matrices grenats décrites dans la littérature

Ce paragraphe va être consacré aux différentes voies de synthèses décrites dans la littérature pour la synthèse des matrices de types $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce ($\text{Ln} = \text{Y}$ ou Lu). Nous commencerons dans un premier temps par une description rapide du procédé le plus classiquement dite «réaction à l'état solide» rencontrés pour ce type de matrices, avant de poursuivre par une description plus détaillée des procédés dite de chimie douce développés plus récemment.

II.2.1. Procédé classique : réaction à l'état solide

La voie solide menant aux matrices $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Ce ($\text{Ln} = \text{Y}$ ou Lu) consiste à faire réagir à très haute température les oxydes métalliques correspondants (Y_2O_3 , ou Lu_2O_3 , Al_2O_3 et l'oxyde de terre rare généralement RE_2O_3 dans le cas de cette étude est de Ce_2O_3). C'est un protocole relativement simple à mettre en œuvre puisqu'il permet l'obtention de la phase YAG ou LuAG en une seule étape. De plus, il engendre un faible coût de par la nature des réactifs mis en jeu, c'est pourquoi c'est le protocole le plus utilisé en milieu industriel [1].

Ce procédé de synthèse présente plusieurs inconvénients. Pour obtenir des phases de YAG ou de LuAG pure, notamment exempte d'impuretés ou de phases parasites telles que YAP ou YAM, il est nécessaire de chauffer le mélange de poudres à des températures supérieures à 1600°C pendant plusieurs heures (dizaines d'heures) [2-4] en présence d'un fondant tel que BaF_2 , NaF , LiF , H_3BO_3 and $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{BaF}_2$ qui influent positivement sur la taille des cristallites et l'intensité d'émission [5,6]. Un tel traitement thermique engendre des particules de tailles importantes, ce qui rend nécessaire une étape de broyage. Il en résulte l'apparition de défauts

et d'impuretés à la surface des particules. De plus, plusieurs cycles de broyage-mélange-calcination sont souvent nécessaires pour obtenir la phase pure ce qui ne fait qu'augmenter la présence de défauts ou d'impuretés au sein du produit cristallisé final. Ces phénomènes induisent une diminution de la brillance et donc de l'efficacité lumineuse de ces matériaux.

Ce procédé de synthèse a été amélioré par l'introduction d'une étape d'homogénéisation des précurseurs en milieu liquide, offrant notamment une meilleure distribution des ions dopants dans la matrice. On obtient par cette voie un matériau présentant une cristallinité supérieure à la poudre correspondante réalisée sans mélange des réactifs en voie humide et dont les propriétés de luminescence sont supérieures [7]. Cependant, cette amélioration du protocole de synthèse par voie solide ne permet pas de diminuer suffisamment la température de calcination nécessaire à la cristallisation du composé pour pallier aux problèmes morphologiques que ce traitement thermique engendre.

Afin de synthétiser des matrices grenats à basse température sans avoir à recourir à des processus de broyage néfastes à ses propriétés de luminescence, de nombreuses voies de synthèse dites par « chimie douce » ont été développées.

II.2.2. Procédés par chimie douce

On peut classer les procédés de chimie douce utilisés pour synthétiser les matrices grenats en plusieurs catégories selon la nature des précurseurs utilisés, le solvant employé et les conditions de synthèse (pH, pression...). En effet, ce sont ces paramètres qui conditionnent la nature des réactions mises en jeu lors de la synthèse (réaction de polymérisation, de substitution chimique ou encore de précipitation). On distingue en particulier les synthèses réalisées par voie Co-précipitation, par hydrothermale et solvothermale ou encore les protocoles faisant intervenir un intermédiaire gel d'origine organique ou minérale, souvent qualifiés de « sol-gel ».

Dans la suite de ces paragraphes, nous décrirons brièvement ces divers protocoles d'élaboration, la liste n'étant pas exhaustive. Le procédé utilisé lors de nos travaux de recherche, est le procédé sol-gel, qu'il sera détaillé que lors du prochain paragraphe (paragraphe II-6).

II.2.2.1. Synthèse par Co-précipitation

Cette méthode consiste à préparer une solution des différents précurseurs, qui sont généralement des nitrates puis à provoquer leur insolubilisation 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 [8-11]. 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 [12] ou par centrifugation [13]. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau et à l'éthanol, séché puis décomposé thermiquement en oxydes.

Cette voie de synthèse a permis l'obtention de poudres luminophores du YAG et LuAG non dopées [14] et dopées par les ions Ce^{3+} à des températures de 800-900°C [9-14]. Ces poudres présentent généralement des propriétés de luminescence proches de celles des matériaux issus par voie solide. C'est une méthode relativement économique du fait des précurseurs de faible coût, mais, elle ne permet pas, ordinairement de contrôler la morphologie des poudres obtenues, ni d'accéder à des mises en formes particulières telles que les films minces. Pour pallier ces inconvénients, Zhou et al.[15] ont développé une méthode dont l'objectif est de permettre le contrôle de la morphologie des particules obtenues en réalisant la co-précipitation dans une empreinte de gélatine.

II.2.2.2. Synthèse par 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'oxydoréduction entre ces nitrates et un carburant organique tels que l'urée [16], la glycine [17], ou un carbohydrazide [18]. Cette réaction exothermique [19], 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 [20], 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 Eu^{3+} , Ce^{3+} ou encore Tb^{3+} dont les propriétés de luminescence ont été étudiées

[16]. Ce procédé met en oeuvre une flamme dont la température peut atteindre près de 1600°C [19]. Il est donc difficile de quantifier la température de début de cristallisation des poudres de YAG élaborées par cette technique.

Ces matériaux présentent une grande porosité [19] ce qui constitue l'inconvénient majeur de cette technique. En effet, des études [16], ont montré que cette méthode à haute température conduit à des matériaux moins efficaces en termes de rendement lumineux par rapport aux matériaux synthétisés par voie solide. De plus, les risques d'explosion peuvent limiter l'exploitation de cette méthode à l'échelle industrielle [19].

Les procédés de synthèse décrits précédemment permettent l'obtention des matrices grenats dopées de formulation $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ ou Lu) à des températures généralement beaucoup plus basses que la température requise pour la voie classique (réaction à l'état solide). Toutefois, cette température reste de l'ordre de 900°C (pour obtenir une cristallisation convenable). Afin d'abaisser encore cette température, les voies hydrothermale et solvothermale ont été développées.

II.2.2.3. Voies hydrothermale et solvothermale

Ces voies de synthèse sont caractérisées par un traitement thermique à faible température sous pression dans un autoclave [21] contenant une solution aqueuse composée d'oxydes ou d'hydroxydes, cette solution étant généralement à l'état supercritique [22]. La première étape est similaire à celle du procédé de co-précipitation ; les précurseurs utilisés le plus fréquemment sont des nitrates et des chlorures.

Dans le cas de la voie hydrothermale, la solution aqueuse obtenue après précipitation est introduite dans un autoclave sous pression et portée à 400°C et 30 MPa. Après filtration et séchage du résidu, la phase YAG (ou LuAG) est obtenue [22,23].

La voie solvothermale diffère de la voie hydrothermale par la nature de la solution introduite dans l'autoclave et par conséquent par les conditions de température et de pression utilisées. Le principal avantage de synthèse par ces méthodes est l'obtention des matrices YAG ou LuAG à basse température (~300-600°C) [24-25]. Cependant, tout comme le procédé de Co-précipitation, il ne conduit qu'à des matériaux sous forme de poudres.

Le tableau II.1 résume les principales caractéristiques des voies de synthèses détaillées dans les paragraphes précédents.

Tableau II. 1. Caractéristiques des principales voies de synthèse des matrices grenats rapportées dans la littérature.

Voie de synthèse	Conditions d'obtention du YAG ou du LuAG	Avantages	Inconvénients
Réaction à l'état solide	Traitement à plusieurs heures à 1500-1600°C.	<ul style="list-style-type: none"> . Economique . Rapide . Facile 	<ul style="list-style-type: none"> . Phase YAG (LuAG) pas toujours pure . Pas de contrôle morphologique . Ségrégation . Formation de poudres uniquement
Co-précipitation	Réaction en solution en milieu très basique puis traitement thermique à 800-900°C	<ul style="list-style-type: none"> . Economique . Une basse température de cristallisation 	<ul style="list-style-type: none"> . Difficulté de contrôler la morphologie . Formation de poudres seulement
Combustion	Mise en solution des réactifs puis combustion du milieu réactionnel dont la température peut atteindre 1600°	<ul style="list-style-type: none"> . Economique . Obtention de nano-particules. 	<ul style="list-style-type: none"> . Risques d'explosion . Formation de poudres seulement
Voies hydrothermale et solvothermale	Réaction en autoclave sous haute pression (10-30 Mpa) et température moyenne (300-400°C)	<ul style="list-style-type: none"> . Température de cristallisation très basse 	<ul style="list-style-type: none"> . Pas de contrôle morphologique . Formation de poudres uniquement

Nos travaux de recherche se sont donc orientés vers un autre procédé de chimie douce, bien connu pour l'obtention des matériaux de type grenats, en particulier le $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) et le $Lu_3Al_5O_{12}$ (LuAG): c'est le procédé sol-gel. Dans les paragraphes suivants nous décrirons brièvement la chimie du procédé sol-gel et notamment l'influence des différentes

paramètres physico-chimiques sur la structure finale du matériau synthétisé, puis on détaillera les protocoles de synthèse des poudres luminophores de formulation $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ ou Lu), pures ou dopées aux ions de cérium trivalents.

II.2.3. La chimie du procédé sol-gel

II.2.3.1. Généralités

Dans le cadre de ce travail de thèse, le procédé sol-gel est choisi et il sera utilisé pour la synthèse de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ sous forme des poudres de taille nanométrique. Ce procédé présente en effet plusieurs avantages par rapport aux méthodes décrites ci-dessus, à savoir : l'obtention d'un matériau de grande pureté et un dopage homogène à l'échelle moléculaire (sans phénomène d'agrégation), le contrôle de la morphologie du matériau (taille de grains, distribution, ...), l'utilisation de traitements thermiques à des températures inférieures à celle utilisée dans les procédé de synthèse de poudres dite réaction à l'état solide ainsi que la mise en forme sous de diverses manières (poudres, films...) [26].

Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la figure II. 1 [26].

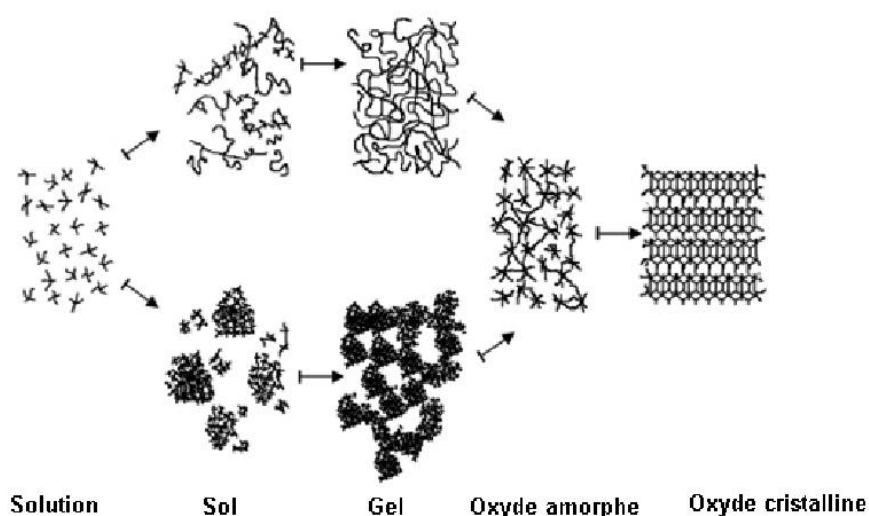


Figure II. 1. Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin, Westin [26].

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

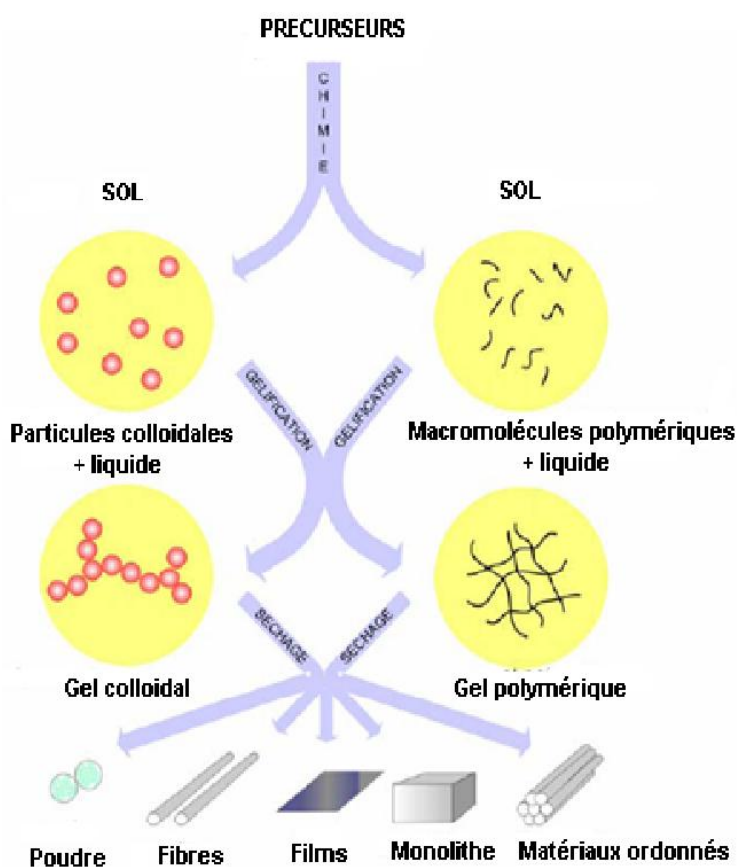


Figure II.2. Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol-gel [26].

II.2.3.2. Les précurseurs

Les précurseurs utilisés pour la synthèse de matériaux par voie sol-gel sont de deux types : des précurseurs inorganiques et des précurseurs métal-organiques [27]. Quelle que soit

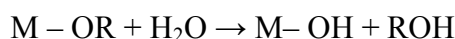
sa nature, le précurseur est dissout avant d'être hydrolysé puis subit une condensation pour former les liaisons M-O-M.

1. Pour les *précurseurs inorganiques* (les sels de type cation métallique) [27], l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse.
2. Les *précurseurs métallo-organiques* les plus couramment utilisés sont les alcoxydes métalliques dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alcoxyde) [27].

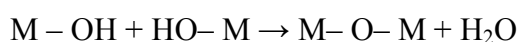
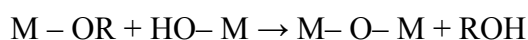
II.2.3.3. Réactions chimiques

Le procédé de synthèse se décompose en deux principales étapes qui sont l'hydrolyse et la condensation (formation d'un réseau) [27].

L'étape d'hydrolyse se schématise par la réaction:



L'étape de condensation se représente comme suit :



Où M représente un cation métallique et R, un groupe organique alkyl

II.2.3.4. Les paramètres physico-chimiques et leurs influences sur la structure

La structure des espèces condensées dépend des cinétiques de réaction relatives de chaque précurseur en solution. Les réactivités des différents précurseurs peuvent être gouvernées par plusieurs paramètres physico-chimiques présentés ci-dessous [26]:

La température

Les vitesses d'hydrolyse et de condensation augmentent avec la température dès la préparation du sol.

La nature des solvants

Les solvants permettent d'obtenir une solution homogène de viscosité contrôlée.

Le taux d'hydrolyse

C'est le rapport du nombre de mole d'eau ajoutée au nombre de mole de métal M. Son influence sur les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation apparaît assez complexe car l'eau ajoutée n'est en général pas totalement consommée, et parce que les molécules d'eau résiduelles, régénérées au moment de la condensation ou formées par

estérification, sont aussi à prendre en compte. Une quantité importante de groupements –OH liés au métal peut bloquer la polymérisation et causer la précipitation.

L'utilisation de catalyseurs

Un pH acide accélère la réaction d'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte. Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores.

II.2.3.5. Avantages du procédé sol-gel

Au travers des paragraphes précédents, nous avons pu voir que le procédé sol-gel présente de nombreux avantages, parmi lesquels nous pouvons citer [28, 29]:

- Une température de synthèse beaucoup plus basse que celle requise par les techniques classiques ; cet abaissement de la température de cristallisation est lié à la présence d'oxygène au sein de la matrice.
- L'obtention d'un matériau final d'une grande pureté et au sein duquel les éléments constitutifs de la matrice sont répartis de façon homogène : ceci s'explique par l'utilisation de précurseurs moléculaires en solution.
- Une répartition homogène des dopants introduits dans la matrice sans phénomène de ségrégation.
- Un contrôle des processus de germination-croissance au cours des phases d'hydrolyse et de condensation, notamment grâce à l'utilisation de modificateurs chimiques, ce qui conduit à des matériaux de morphologie contrôlée.
- Une grande versatilité de mises en forme : fibres, monolithes, poudres et couches minces ce dernier type de mise en forme étant particulièrement intéressant pour des applications dans les domaines de l'éclairage ou de la visualisation, domaines auxquels sont destinés nos matériaux.

II.3. Protocole de synthèse des matrices grenats sous formes de poudres

Les matrices étudiées au cours de ce travail de thèse ont été principalement élaborées par un protocole de synthèse basé sur le procédé sol-gel. Ce protocole, mis au point d'une manière plus détaillée sur la matrice $Y_3Al_5O_{12}$ non dopée ou dopée avec les ions de cérium. Ensuite, ce protocole a été utilisé pour préparer des poudres luminophores de formulations $Lu_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ mais également pour l'élaboration des solutions solides de formulations $(Y_xLu_{1-x-y})_3Al_5O_{12} : Ce_{3y}$.

II.3.1. Synthèse des poudres luminophores du YAG : Ce^{3+}

Nous allons maintenant décrire les différentes étapes de la synthèse conduisant à l'obtention des poudres luminophores $Y_3Al_5O_{12}$ dopées par les ions de Ce^{3+} .

II.3.1.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions

Afin de préparer les solutions de départ plusieurs composés chimiques sont utilisés. Chacun de ces composés est important pour la préparation de la solution précurseur. En effet, une modification de la composition ou un dosage inadéquat peut conduire à une solution inutilisable. Le tableau II. 2 regroupe les principales caractéristiques des produits utilisés dans la synthèse des poudres luminophores du YAG : Ce^{3+} .

Tableau II. 2. Principales caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produit	Formule chimique	Pureté
L'oxyde d'yttrium	Y_2O_3	99.99%
Nitrate d'aluminium	$Al(NO_3)_3, 9H_2O$	99.0%
nitrate de cérium	$Ce(NO_3)_3, 6H_2O$	99.0%
Acide nitrique	HNO_3	100%
Acide acétique	CH_3COOH	100%
Ethylène glycol	$HOCH_2CH_2OH$	100%
Ammoniaque	NH_4OH	100%

II.3.1.2. Description des matériels utilisés dans la synthèse

Un des aspects intéressants de manière pratique du procédé sol-gel tient au fait qu'il ne nécessite pas d'équipements lourds. Pour la production de solutions sources à l'échelle laboratoire, seulement; des bécher, des agitateurs magnétique et des plaque chauffante permettant l'agitation sont nécessaires et éventuellement une microbalance de précision et un four pour les traitements thermiques.



Microbalance

Plaque chauffante

Four de recuit

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

II.3.1.3. Préparation des solutions

La procédure utilisée dans cette étude pour la synthèse des poudres luminophores d'aluminates d'yttrium dopées aux ions Ce^{3+} de composition $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0,001, 0,005, 0,01$ et $0,02$) est représentée sur la figure II.4. Dans une première étape, une proportion stœchiométrique d'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) est dissoute dans 100 ml d'eau dés-ionisée et préalablement mélangée avec 3 ml d'acide nitrique (HNO_3) est agitée à 80°C pendant 1 h pour dissocier l'oxyde et former une solution transparente et homogène. Dans la deuxième étape, les nitrates d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans la solution obtenue avec un rapport molaire Y: Al, de 03:05. Ensuite, nous rajoutons les nitrates de cérium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à la solution avec une proportion stœchiométrique correspondant au dopage désiré. Par la suite, une quantité connue d'acide acétique et d'éthylène glycol avec des rapports molaires de AC: $\text{M}^{3+} = 1$ ($\text{M}^{3+}: \text{Y}^{3+} + \text{Al}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$) et de EG: AC, de 2:1 respectivement, sont rajoutées à

la solution maintenue sous agitation pendant plusieurs heures. Après, le pH de la solution est ajusté à 1 par l'addition d'ammoniaque (NH_4OH). Le mélange est chauffé à 120°C pendant plusieurs heures jusqu'à l'obtention d'un gel (obtention d'une mousse) qui est ensuite séché sur une plaque chauffante.

La figure II. 4 schématise les différentes étapes de protocole de synthèse de poudres YAG dopées avec différentes concentrations de cérium.

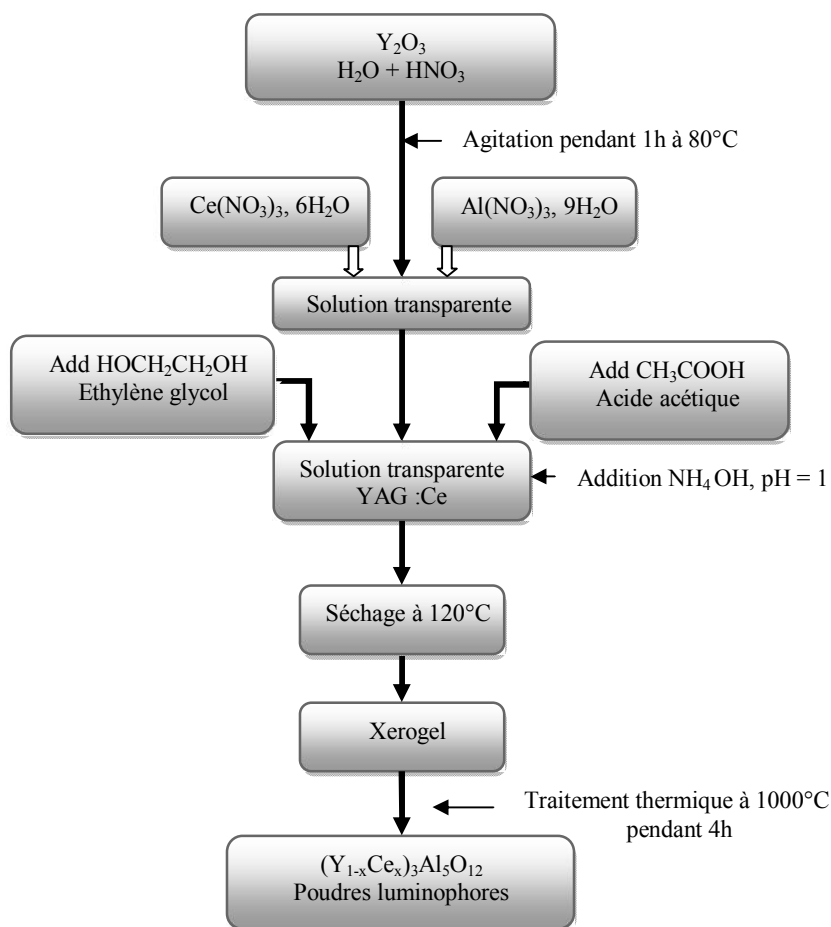


Figure II.4. Schéma de protocole de synthèse de poudres luminophores du YAG: Ce^{3+} .

II.3.1.4. Traitement thermique

Après récupération du gel sec (ou xérogel) qui est une poudre amorphe. Celle-ci est calcinée à 1000°C dans un creuset de céramique, afin d'obtenir une phase cristallisée. Les traitements thermiques sont effectués sous air dans un four à moufle programmable.

Une photographie d'un xérogel du YAG :Ce³⁺ avant et après traitement thermique est représentée sur la figure II.5. On observe après traitement thermique que le xérogel du YAG :Ce³⁺ est transformé à une poudre de couleur jaune, ce qui est en bon accord avec la poudre commerciale du YAG dopée cérium.

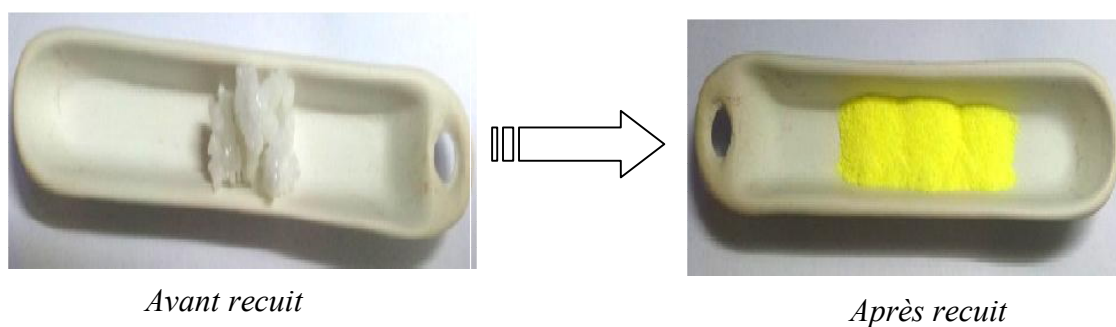


Figure II. 5. Photographie d'un xérogel du YAG: Ce³⁺ avant et après traitement thermique à 1000°C pendant 4h.

Les mêmes étapes décrites précédemment ont été suivies pour la préparation des poudres avec différents paramètres de synthèse. Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres tel que :

- 1- La concentration de cérium en utilisant deux sources de précurseur des ions de Ce³⁺ ; les nitrates et les sulfates de cérium.
- 2- L'effet de la température du traitement thermique.
- 3- L'effet du pH de la solution.
- 4- L'effet du complexant et du rapport molaire.

II.3.2. Elaboration des luminophores LuAG: Ce³⁺

Le protocole de synthèse de la matrice d'aluminates de lutécium (LuAG) dopées aux ions cérium est similaire à celle d'aluminates d'yttrium (YAG). Les mêmes étapes décrites précédemment (paragraphe II. 3) ont été répétées, sauf en remplace le précurseur d'yttrium par le précurseur de lutécium. La figure II. 6 schématise les différentes étapes de protocole de synthèse de poudres LuAG dopées avec différentes concentration de cérium.

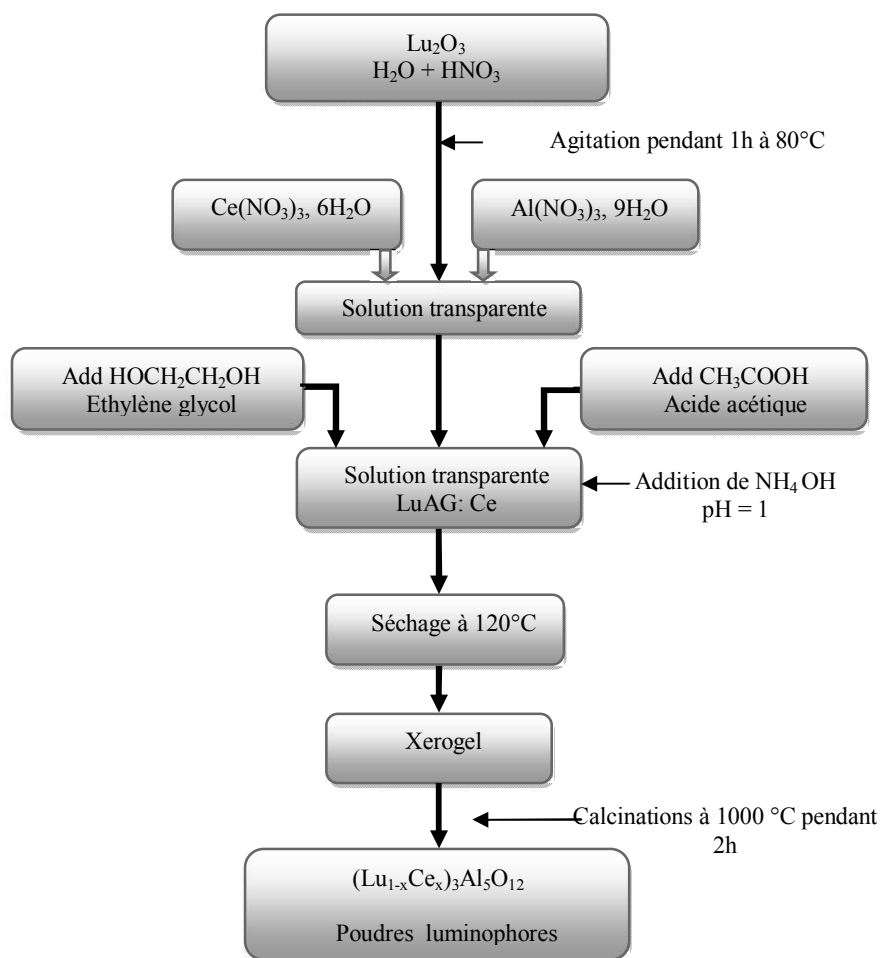


Figure II. 6. Schéma de protocole de synthèse de poudres luminophores de formulation $(\text{Lu}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Pour cette matrice, nous avons étudié seulement l'influence de la concentration de cérium et l'effet de la température du traitement thermique sur les propriétés structurales et spectroscopiques.

II.4. Techniques expérimentales de caractérisation

Nous présenterons dans cette partie les principales techniques de caractérisation mises en œuvre lors de cette étude. Nous verrons les méthodes dédiées aux caractérisations structurales telles que l'analyse thermique (ATG et DSC), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Nous terminerons par la caractérisation optique des poudres luminophores du LnAG :Ce³⁺ (Ln = Y, Lu) en utilisant la spectroscopie de luminescence.

II.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

II.4.1.1. Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais *thermogravimetric analysis* (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte (gaz inerte: Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant. Cette variation de masse peut être une perte de masse (telle que l'émission de vapeurs) ou un gain de masse lors de la fixation de gaz par exemple.

II.4.1.2. Mesure

Les mesures sont réalisées avec un appareil de type Labsys™ TG-DTA 12 de SETARAM instrumentation. Tout d'abord une masse de 17.7 mg d'échantillon (Xérogel) est déposée dans une nacelle en alumine. Les enregistrements ont été effectués sous un débit de gaz d'argon (1,8 L/h), entre la température ambiante et une température finale de 1000°C, avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Le faible débit d'argon de 1,8 L/h est utilisé afin d'éviter tout dépôt sur les parois du four durant le traitement thermique de l'échantillon.

II.4.2. Analyse par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

II.4.2.1. Principe

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC), en anglais Differential Scanning Calorimetry (DSC), est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des

échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Elle permet de déterminer les transitions de phase :

- la température de transition vitreuse (T_g) des polymères et des verres.
- les températures de fusion et de cristallisation.
- les enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.

Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four.

Cette technique se base sur le fait que lors d'une transformation physique, telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenu à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Ainsi, par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. La fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) est en effet une transition de phase endothermique car elle absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système [30-31].

II.4.2.2. Méthode par compensation

Dans cette méthode (initialement inventée par Perkin Elmer), l'échantillon et la référence sont placés dans deux fours différents mais dans la même enceinte calorifique. La variation de température entre les deux fours se fait simultanément par la même quantité de calories. La température est maintenue toujours égale dans les deux fours, et varie de manière linéaire. Les différences des énergies absorbées ou dégagées par l'échantillon et la référence sont mesurées. Lorsqu'une transition se produit, selon qu'elle soit endothermique ou exothermique, l'échantillon va absorber ou dégager de l'énergie. Un générateur de puissance fournit plus ou moins d'énergie par rapport à la référence. C'est cette variation d'énergie qui est enregistrée en fonction du temps ou de la température.

II.4.2.3. Méthode des flux de chaleur

Pour cette méthode (mise au point par Du Pont de Nemours-Mettler), l'échantillon et la référence sont placés dans un même four. Une sonde de platine permet de contrôler et

d'enregistrer l'évolution de la température de l'appareil. Le signal température est ensuite converti en signal de puissance calorifique.

Cette technique mesure les différences de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence pendant un cycle de température. La température de chauffe, fournie par une résistance électrique, varie linéairement.

II.4.2.4. Appareillage et mesure

Les mesures sont réalisées avec un appareil de type SETSYS de SETARAM Instrumentation (voir la figure II.7). L'enregistrement a été effectué dans les conditions suivantes :

1. L'analyse a été effectuée sur une quantité de 28.6 mg de l'échantillon en utilisant un creuset d'alumine.
2. Un débit de gaz porteur (N₂) de 40 ml/min.
3. une gamme de température de 25°C à 1000°C.
4. Une vitesse de chauffage de 10°C/min.



Figure II.7. Photographie d'appareil d'analyse thermique par DSC type SETSYS de SETARAM Instrumentation.

II.4.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

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

II.4.3.1. Principe : Loi de Bragg

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des rayons X d'échantillons pulvérulents (dite « diffraction X sur poudre ») est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées.

Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distance inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est à-dire si la loi de Bragg [32] est respectée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II. 1})$$

Tel que:

d_{hkl} représente la distance inter réticulaire du réseau cristallin.

λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion.

θ représente l'angle de Bragg.

II.4.3.2. Mesure et appareillage

Les Diffractogrammes de poudres luminophores LnAG: Ce^{3+} (Ln= Y ou Lu) ont été enregistrés sur un diffractomètre de rayons X type Philips X'Pert Pro, en configuration thêta-

thêta de Bragg-Brentano, avec $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ pour la raie K_{α} du cuivre voir la figure II. 8. Dans la configuration dite « θ - θ » ("thêta-thêta"), l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage. Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction.

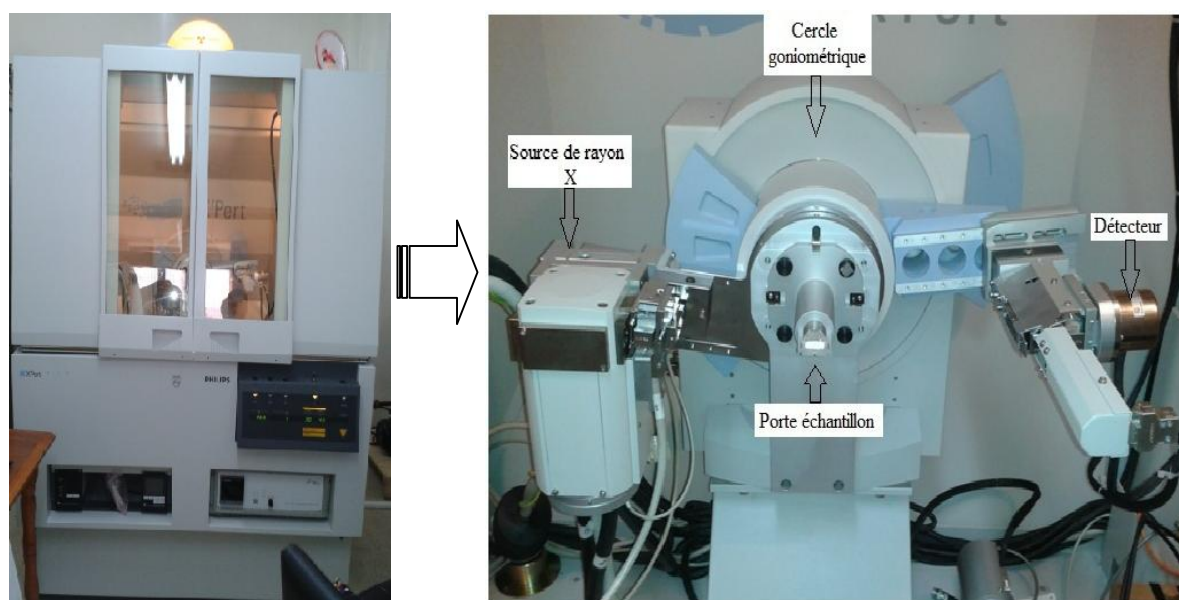


Figure II. 8. Photographie du diffractomètre de type Philips X'Pert Pro en configuration θ/θ de Bragg-Brentano utilisé pour l'enregistrement des diffractogrammes X de poudres luminophores du LnAG :Ce .

Les enregistrements des diffractogrammes X ont été effectués dans les conditions suivantes :

1. Les tubes sont alimentés par une tension de 45 kV et un courant de 40 mA.
2. Le balayage compris entre 10° et 90° en 2θ par pas de 0.02° avec un temps de comptage de 0.5 seconde.

II.4.3.3. L'identification structurale

L'application la plus fréquente de la méthode des poudres est l'identification de l'espèce cristalline étudiée. La recherche des pics de diffraction est effectuée automatiquement à partir des données mises en mémoire dans le ordinateur connecté au diffractomètre, par un logiciel (high scor plus) qui lisse le spectre, soustrait le fond continu, soustrait également la contribution de la radiation $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$), quand celle-ci n'est pas éliminée par le monochromateur ainsi corrigé la position des maxima d'intensité.

Par comparaison avec une base de données (fiches JCPDS-ICDD dans lesquels sont répertoriés tous les composés connus avec leur caractéristiques), en utilisant les raies (pics) de diffraction les plus intenses, le logiciel High score plus identifie le composé concerné. En général, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue, parfois on connaît le réseau cristallin, et on peut guider le logiciel en lui indiquant les éléments ou les renseignements structuraux déjà connus.

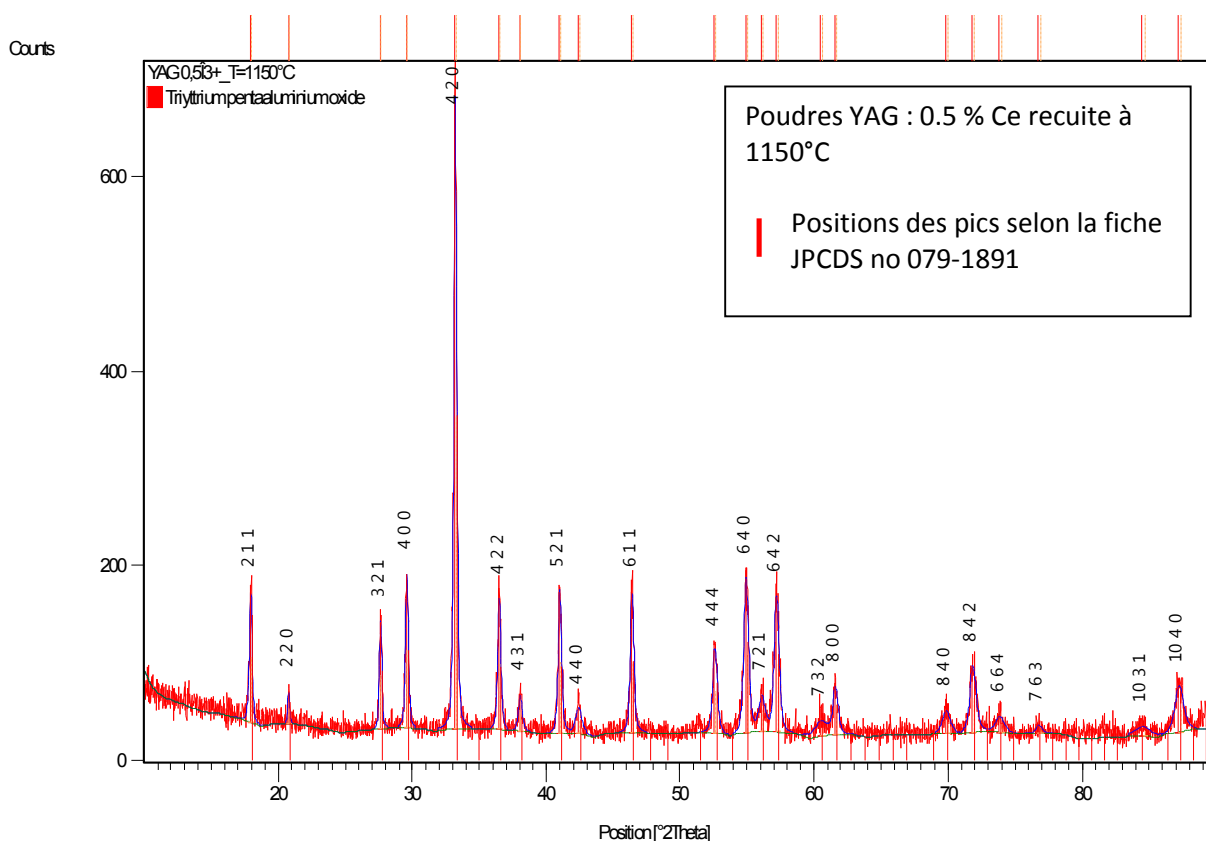


Figure II. 9. Exemple d'un traitement du spectre DRX d'une poudre du YAG :Ce³⁺ par logiciel high scor plus.

La figure II. 9 présente un diagramme expérimentale de DRX obtenu sur une poudre YAG :Ce³⁺ recuite à 1150°C, traitée par le logiciel high scor plus pour identifier la structure et faire comparée avec la base de données JCPDS. Ensuite, nous avons analysé le spectre pour enlever la valeur de la largeur à mi hauteur de chaque pic de diffraction, le groupe d'espace du composé étudié, le paramètre de maille ainsi que le volume de la maille.

II.4.3.4. Taille moyenne des cristallites

Dans un spectre de diffraction des rayons X, l'élargissement propre des raies de diffraction d'un matériau provient principalement d'un effet de taille et d'un effet de micro-distorsions (contraintes internes). L'effet de taille provient du fait que le cristal a des dimensions finies. La triple périodicité du réseau n'est plus respectée, les raies ne sont plus infiniment étroites et la distribution de l'intensité ne peut plus être une distribution de Dirac. Dans le cas des micro-distorsions, c'est une variation des distances inter-réticulaires qui est la cause de l'élargissement. A ces effets d'élargissement propres aux matériaux s'ajoutent ceux de l'instrument. La fonction globale h du profil d'une raie de diffraction peut donc être décrite comme une convolution des différentes sources d'élargissement propre à l'échantillon (f) et à l'instrument (g).

$$h_{\text{expérimental}} = f_{\text{taille}} * f_{\text{distorsion}} * g_{\text{instrument}} \quad (\text{II. 2})$$

Comme le montre l'équation (II. 2), la détermination de la valeur réelle de la taille des cristallites nécessite la séparation des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction et donc une déconvolution de la fonction expérimentale h . Sur la figure II.10, nous montrons schématiquement les différentes causes susceptibles d'élargir les raies de diffractions des rayons X.

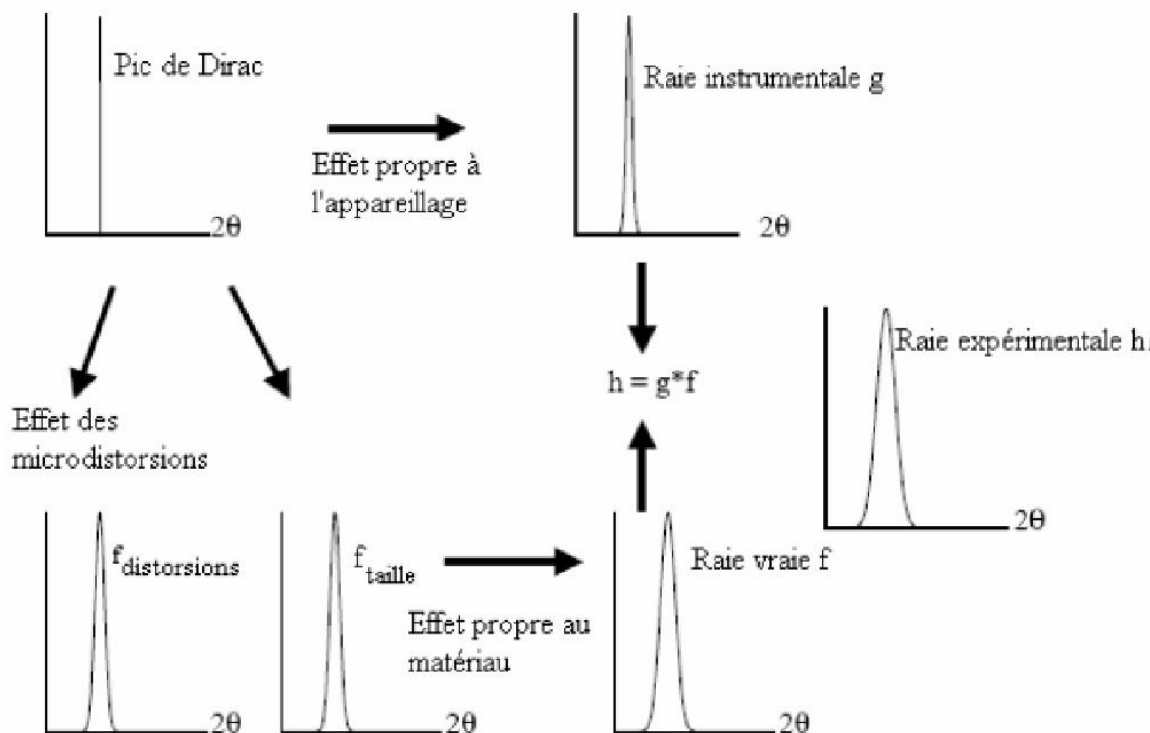


Figure II.10. Représentation schématique des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction.

En général, la détermination de la contribution à l'élargissement due à l'instrument s'effectue en faisant une expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon de référence qui doit idéalement présenter les caractéristiques suivantes:

- être chimiquement et structuralement bien caractérisé,
- ne présenter qu'un minimum de défauts cristallins susceptibles de créer un élargissement du profil de diffraction.

Les échantillons de références les plus utilisées pour la correction instrumentale sont la poudre LaB_6 ou le silicium polycristallin massif (Si).

Plusieurs méthodes ont été proposées pour la détermination de la taille moyenne des cristallites en tenant compte ou non des effets de contraintes. Parmi les méthodes les plus utilisées, nous citerons : la méthode de Scherrer, Williamson-Hall, Halder Wagner et Warren-Averbach. Dans cette étude nous donnons un intérêt particulier à la méthode de Scherrer et de Williamson-Hall et les paragraphes suivantes expliquent le principe de chacune d'elles.

II.4.3.4.1. Méthode de Scherrer

La méthode de Scherrer est la plus simple à utiliser et donne un ordre de grandeur, sous-estimé de la taille des cristallites car les contraintes sont négligées. Dans cette méthode, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense. Le diamètre moyen, D_{Sch} , des cristallites diffractant est donné par la formule suivante [33,34]:

$$D_{Sch} = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta_{éch} \cos \theta} \quad (\text{II. 3})$$

Avec :

D_{Sch} : taille des cristallites en nm,

λ : Longueur d'onde des rayons X en nm,

$\beta_{éch}$: largeur intégrale vraie égale à $\beta_{éch} = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2}$, β_{exp} (observée) est la largeur intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction et β_{ins} (instrumentale) représente la contribution de l'instrument à la largeur observée.

θ : angle de diffraction, K : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites (généralement proche de 1).

II.4.3.4.2. Méthode de Williamson-Hall

L'hypothèse de base de cette méthode est que les profils de raies de diffraction X sont ajustés par une fonction de Lorentz qui permet d'appliquer la propriété d'additivité des largeurs des pics. Cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et des micro-distorsions. Dans cette méthode, Williamson et Hall ont proposé la formule suivante [35, 36]:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D_{W-H}} + \frac{\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{II. 4})$$

Pour extraire simultanément la valeur de la taille des cristallites (D_{W-H}) et des micro-distorsions (ε), il faut donc tracer l'évolution de $\beta \cos \theta / \lambda$ en fonction de $\sin \theta / \lambda$ pour tous les pics de diffraction du spectre.

L'extrapolation à l'aide d'une droite du diagramme de Williamson et Hall permet d'obtenir d'une part l'ordonnée à l'origine, correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites, $1/D_{W-H}$ (nm), et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de micro-distorsions ε (%). La figure II. 11 illustre un exemple du calcul de la taille moyenne des cristallites et de la micro-distorsion par l'approche de Williamson Hall effectué pour un spectre de diffraction d'une poudre du YAG dopée cérium recuite à 1150°C.

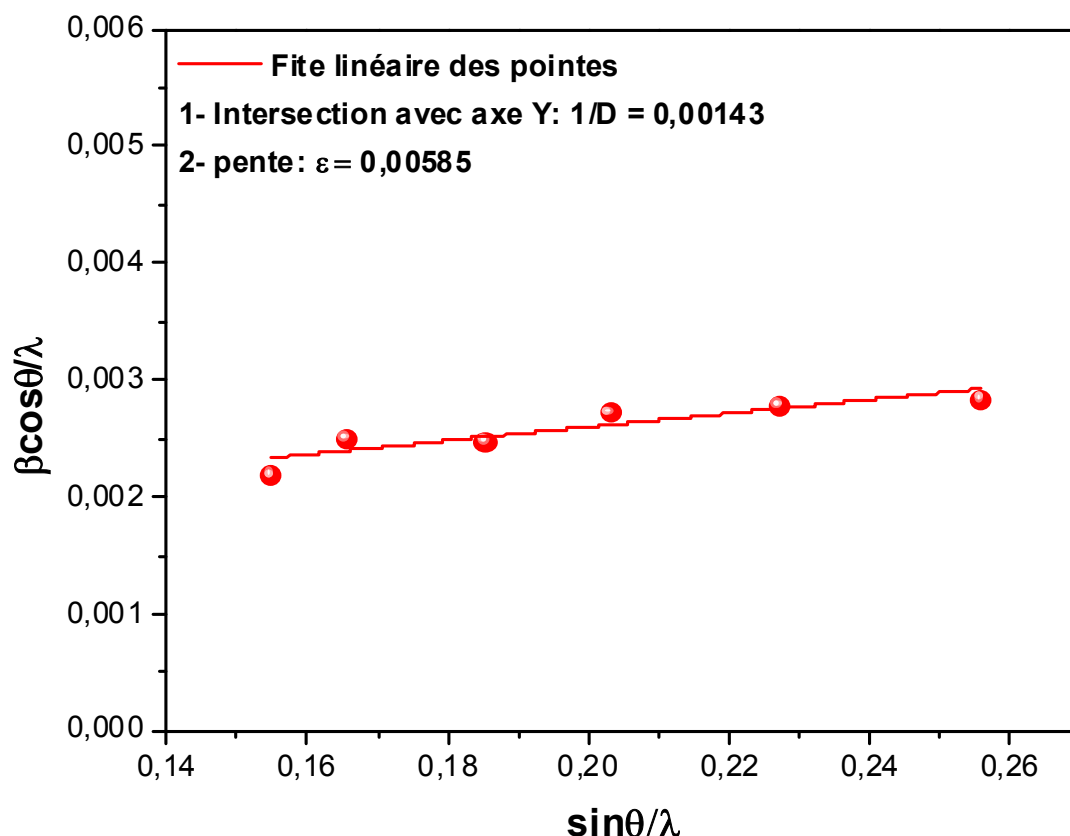


Figure II. 11. Exemple de mesure de la taille moyenne des cristallites et de la micro-distorsion par l'approche de Williamson–Hall d'une poudre YAG :Ce³⁺ recuite à 1150 °C.

II.4.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons de vibration de composé étudié.

II.4.4.1. Principe

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

II.4.4.2. Préparation des pastilles et appareillage de mesure

Bien que la spectroscopie FTIR soit utilisée depuis 1964 [26] et que les spectrophotomètres soient devenus des instruments très performants, les méthodes de préparation d'échantillons posent encore certains problèmes. La préparation d'échantillons implique de prendre en compte l'intervalle optique d'étude (en cm^{-1}).

La méthode utilisée pour la préparation de poudres sol-gel séchées et recuites est celle des pastilles voir la figure II. 12. Elle consiste à mélanger 1 mg de la poudre avec un excès de KBr. Le mélange (100 mg KBr/ 1mg de la poudre), est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Le choix du bromure de potassium est lié à son large intervalle de transmission (43500 cm^{-1} - 400 cm^{-1}).

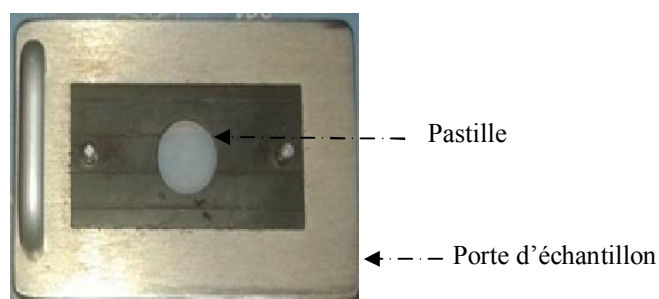


Figure II. 12. Photographie d'une pastille du YAG à l'intérieur d'un porte échantillon du spectromètre infrarouge.

Les spectres sont enregistrés entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre de type Nicolet 380 FT-IR de Thermo Electron Corporation (figure II.13), et traités à l'aide du logiciel OMINC.

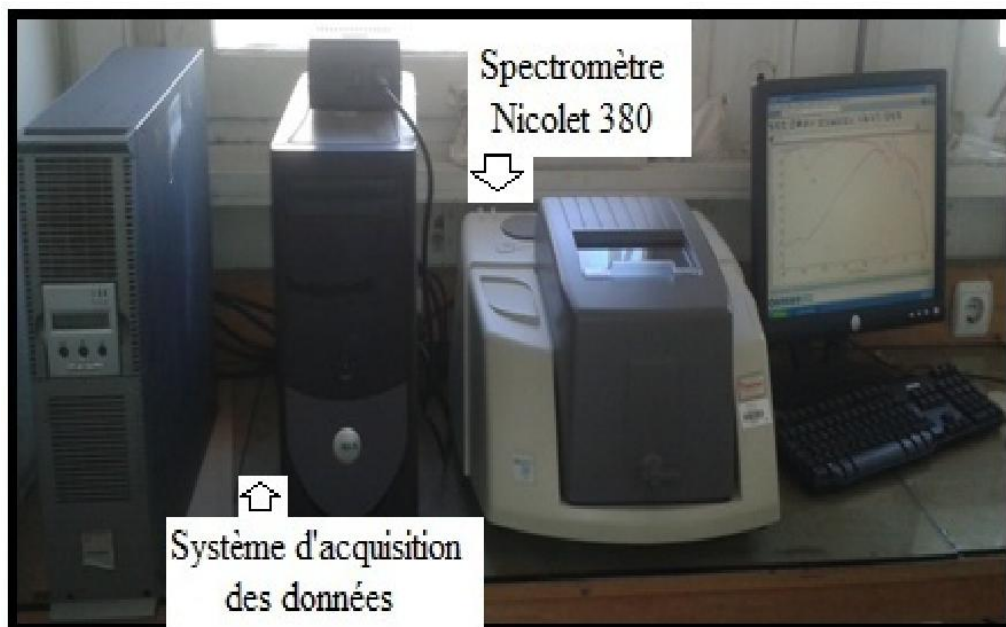


Figure II. 13. Photographie du spectromètre infrarouge type Nicolet 380 avec dispositif de mesure en transmission.

II.4.5. Spectroscopie de luminescence

La dernière technique utilisée pour l'étude de nos composés de formulations $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ ou Lu) 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 Perkin Elmer LS 50 B, piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL WinLab. Nous avons effectué ces expériences au laboratoire laser du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

II.4.5.1. Définition et principe

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être provoquée de différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence), des rayons X (roentgénoluminescence ou luminescence X), des

électrons accélérés (cathodoluminescence), des particules α , β (radioluminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence).

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 intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse: la fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation (τ de l'ordre de 10^{-8} s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long (τ pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours).

II.4.5.2. Description du spectromètre

Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50 B. Cet appareil est une installation spectroscopique entièrement automatisée qui se compose de deux parties interdépendantes: l'unité optique et l'unité de contrôle des mesures et de traitement des données.

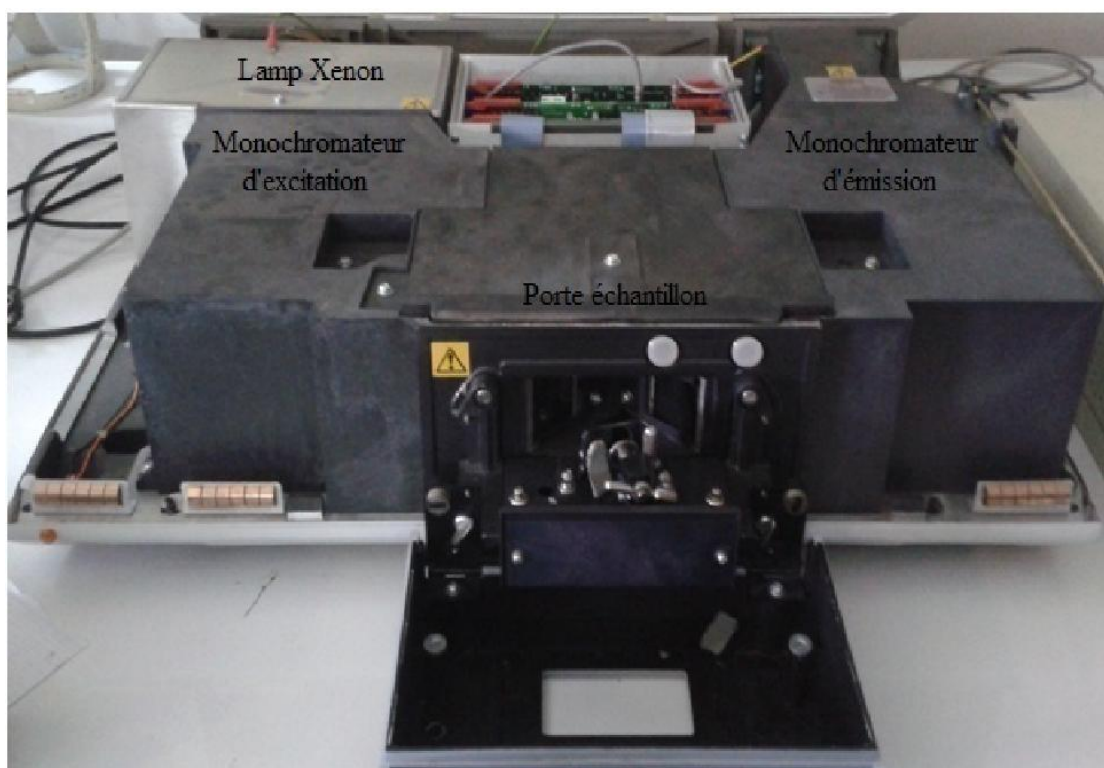


Figure II. 14. Photographie du spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 50B.

Le schéma optique de l'appareil est illustré sur le figure II.14. La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. 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 (photodiode de référence) 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 η , 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 depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL Winlab (voir la figure II. 15).

Avant d'effectuer les mesures, les paramètres tels que l'ouverture des fentes des deux monochromateurs, la vitesse de balayage du spectre et le temps de réponse de l'appareillage sont ajuster. La résolution spectrale dépend de la largeur des fentes. Elle augmente lorsque la largeur des fentes diminue. Cependant, pour des fentes très étroites, une faible quantité d'énergie atteint le photomultiplicateur et le bruit peut altérer la qualité spectrale.

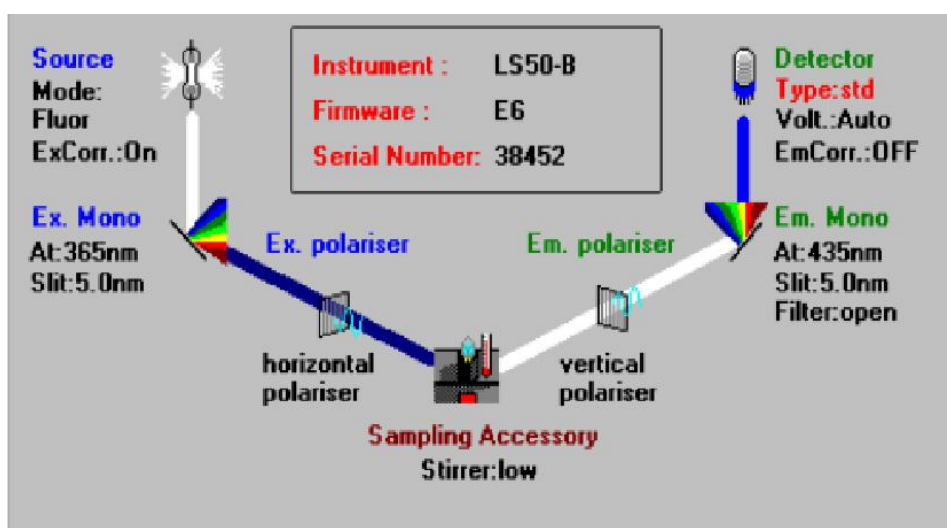


Figure II. 15. Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL Winlab.

II.4.5.3. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence

On appelle spectre d'émission (ou spectre de luminescence) 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: la vitesse de balayage, les largeurs des fentes des monochromateurs (2.5, 5, 10 nm) et la tension du photomultiplicateur etc. Ce spectromètre est doté d'un accessoire qui nous a permis de mesurer les spectres de luminescence d'échantillons de formes diverses (poudres, monocristallin, couches minces).

II.5. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons présenté les méthodes de synthèse utilisées dans la littérature pour obtenir des matrices grenats et plus particulièrement les grenats d'yttrium (YAG) et de lutécium (LuAG), puis une attention particulière a été portée au procédé sol-gel. Les étapes les plus importantes de cette technique de synthèse ont été présentées : mise en solution des précurseurs, mécanismes des réactions mise en jeu et l'influence des différents paramètres chimiques et physiques sur la réalisation des solutions de précurseurs homogènes. Nous avons ainsi décrit les protocoles d'élaboration détaillés de poudres luminophores du YAG et du LuAG dopées par les ions de cérium.

Nous avons également présenté les méthodes d'analyses structurales et spectroscopiques qui seront utilisées pour caractériser très précisément les poudres du YAG et LuAG non dopées ou dopées par les ions de cérium. L'Analyse Thermique ATG et DSC, la diffraction de rayons X, La spectroscopie infrarouge seront mises en oeuvre pour déterminer les propriétés structurales (évolution des composées organique, température de cristallisation, pureté des phases, taille des cristallites, ...) des poudres en fonction des paramètres de synthèse. La spectroscopie de luminescence sera utilisée dans ce travail pour étudier les spectres d'excitation et d'émission à température ambiante.

Références bibliographiques

- [1] Z. Song, J. Liao, X. Ding, X. Liu, Q. Liu, *Synthesis of YAG phosphor particles with excellent morphology by solid state reaction*, J. Cryst. Growth. 365 (2013) 24–28.
- [2] L. Nadaraia, N. Jalabadze, R. Chedia, L. Khundadze, *Production of nanopowder and bulk aluminate ceramic scintillators*, Ceram. Int. 39 (2013) 2207–2214.
- [3] L. Gan, Z. Mao, F. Xu, Y. Zhu, X. Liu, «Molten salt synthesis of YAG:Ce³⁺ phosphors from oxide raw materials», Ceram. Int. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.09.051>.
- [4] C. W. Won, H. H. Nersisyan, H. I. Wona, J. H. Lee, K. H. Lee, *Efficient solid-state route for the preparation of spherical YAG: Ce phosphor particles*, J. Alloy. Compd. 509 (2011) 2621–2626.
- [5] H. I. Won, H. H. Nersisyan, C. W. Won, K. H. Lee, *Effect of metal halide fluxes on the microstructure and luminescence of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphors*, Mater. Chem. Phys. 129 (2011) 955–960.
- [6] X. Shiqing, S. Liuzheng, Z. Ying, J. Haidong, Z. Shilong, D. Degang, W. Huanping, W. Baoling, *Effect of fluxes on structure and luminescence properties of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphors*, J. Rare Earth. 27 (2009) 327.
- [7] E. Pinel, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont II, (2005).
- [8] X. Li, H. Liu, J. Wang, X. Zhang, H. Cui, *Preparation and properties of YAG nano-sized powder from different precipitating agent*, Opt. Mater. 25 (2004) 407–412.
- [9] H. Wang, L. Gao, K. Niihara, *Synthesis of nanoscaled yttrium aluminum garnet powder by the co-precipitation method*, Mater. Sci. Eng A. 288 (2000) 1–4.
- [10] P. Palmero, C. Esnouf, L. Montanaro, G. Fantozzi, *Influence of the co-precipitation temperature on phase evolution in yttrium-aluminium oxide materials*, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 1565–1573.
- [11] M. Zeng, Y. Ma, Y. Wang, C. Pei, *The effect of precipitant on co-precipitation synthesis of yttrium aluminum garnet powders*, Ceram. Int. 38 (2012) 6951–6956.

- [12] Y. Pan, M. Wu, Q. Su, *Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG: Ce phosphor*, Mater. Sci. Eng B. 106 (2004) 251–256.
- [13] F. Yuan, H. Ryu, *Ce-doped YAG phosphor powders prepared by co-precipitation and heterogeneous precipitation*, Mater. Sci. Eng B. 107 (2004) 14–18.
- [14] S. M. Sim, K. A. Keller & T.I. Mah, *Phase formation in yttrium aluminum garnet powders synthesized by chemical methods*, J. Mater. Sci. 35 (2000) 713-717.
- [15] J. Zhou, F. Zhao, X. Wangb, Z. Li, Y. Zhang, L. Yang, *Template synthesis and luminescent properties of nano-sized YAG:Tb phosphors*, J. Lumin. 119–120 (2006) 237–241.
- [16] C.H. Lu, W.T. Hsu, J. Dhanaraj, R. Jagannathan, *Sol-gel pyrolysis and photoluminescent characteristics of europium-ion doped yttrium aluminum garnet nanophosphors*, J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004) 3723–3729.
- [17] S. Ramanathan, M. B. Kakade, S. K. Roy, K. K. Kutty, *Processing and characterization of combustion synthesized YAG powders*, Ceram. Int. 29 (2003) 477–484.
- [18] O. A. Lopez, J. McKittrick, L. E. Shea, *Fluorescence properties of polycrystalline Tm^{3+} -activated $Y_3Al_5O_{12}$ and Tm^{3+} - Li^+ Co-activated $Y_3Al_5O_{12}$ in the visible and near IR ranges*, J. Lumin. 71 (1997) 1-11.
- [19] M. B. Kakade, S. Ramanathan, P. V. Ravindran, *Yttrium aluminum garnet powders by nitrate decomposition and nitrate-urea solution combustion reactions—a comparative study*, J. Alloy. Compd. 350 (2003) 123–129.
- [20] R. Bazzi, *Nanoparticules luminescentes d'oxydes de terres rares ; synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxydes d'yttrium et de gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd)*, Thèse de Doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [21] N. Jia, X. Zhang, W. He, W. J. Hu, X. Meng, Y. Du, J. Jiang, Y. Du, *Property of YAG: Ce phosphors powder prepared by mixed solvothermal method*, J. Alloy. Compd. 509 (2011) 1848–1853.

- [22] A. Cabanas, J. Li, P. Blood, T. Chudoba, W. Lojkowski, M. Poliakoff, E. Lester, *Synthesis of nanoparticulate yttrium aluminum garnet in supercritical water-ethanol mixtures*, J. Supercrit. Fluid. 40 (2007) 284–292.
- [23] Y. Hakuta, T. Haganuma, K. Sue, T. Adschiri, K. Arai, «*Continuous production of phosphor YAG:Tb nanoparticles by hydrothermal synthesis in supercritical water*, Mater. Res. Bull. 38 (2003) 1257–1265.
- [24] X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui, F. Han, *YAG:Ce nano-sized phosphor particles prepared by a solvothermal method*, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 1923–1930.
- [25] W. Linxiang, Y. Min, G. Changxin, Z. Weiping, *Synthesis and luminescent properties of Ce³⁺ doped LuAG nano-sized powders by mixed solvo-thermal method*, J. Rare. Earth. 28 (2010) 16.
- [26] M. Villanueva-Ibanez, *HfO₂ et SrHfO₃ dopés terres rares réalisés par procédé sol gel : analyses structurales, propriétés optiques et potentialités en scintillation*, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (2005).
- [27] J. Livage, D. Ganguli, *Sol-gel electrochromic coatings and devices: A review*, Sol. Energ. Mat. Sol. C. 68 (2001) 365-381.
- [28] A. Potdevin-Caumond, *Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont Ferrand II, (2007).
- [29] N. Pradal, *Synthèses, mise en forme et caractérisations de luminophores nanostructurés pour une nouvelle génération de dispositifs d'éclairage sans mercure*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, (2012).
- [30] J. A. Dean, *the Analytical Chemistry Handbook*, New York, McGraw-Hill, (1995) 151–155.
- [31] E. Pungor, *A Practical Guide to Instrumental Analysis*, Boca Raton, (1995) 181–191.
- [32] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Ed Dunod (1972).

[33] J. Li, Y. Pan, F. Qiu, Y. Wu, W. Liu, J. Guo, *Synthesis of nanosized Nd:YAG powders via gel combustion*, Ceram. Int. 33 (2007) 1047–1052

[34] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, *Low temperature synthesis and luminescence properties of YAG:Eu nanopowders prepared by modified sol-gel method*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 21(2011) 2443-2447.

[35] S. Som and S. K. Sharma, *Eu³⁺/Tb³⁺-codoped Y₂O₃ nanophosphors: Rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization*, J. Phys. D: Appl. Phys. 45 (2012) 415102.

[36] G. K. Williamson, W. H. Hall, *X-Ray line broadening from fcc aluminum and wolfram*, Acta Metall. 1 (1953)1-22.

Chapitre III

Propriétés structurales et optiques des luminophores YAG: Ce

Sommaire

III.1. Introduction	72
III.2. Influence de la concentration en ions cérium (Ce³⁺)	73
III.2.1. Analyse thermique	74
III.2.2. Etude structurale par diffraction des rayons X	76
III.2.3. Effet de la concentration sur la luminescence des poudres YAG : Ce ³⁺	78
III.2.3.1. Excitation de la fluorescence	79
III.2.3.2. Emission de la fluorescence	80
III.2.3.2.1. Etude sous excitation bleue (450 nm)	80
III.2.3.2.2. Etude sous excitation ultraviolet (330 nm)	82
III.2.4. Effet de la nature du précurseur de cérium sur la luminescence	84
III.3. Etude de l'effet du traitement thermique	87
III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X	87
III.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge	91
III.3.2.1. Poudre non calcinée (xérogel)	92
III.3.2.2. Poudres calcinées à différentes températures	93
III.3.3. Influence de la température de recuit sur la luminescence	95
III.3.3.1. Effet de la taille des cristallites sur le déplacement des spectres d'émission	98
III.4. Etude de l'influence du pH de la solution	106
III.4.1. Etude structurale par diffraction des rayons X	106
III.4.2. Etude structurale par FTIR	110
III.4.3. Etude des résultats de la photoluminescence	111
III.5. Effet des agents complexants sur la luminescence des poudres YAG: Ce ...	113
III.5.1. Analyse par diffraction des rayons X	113
III.5.2. Absorption infrarouge	115
III.5.3. Etude des spectres de la photoluminescence	116
III.5.3.1. Spectres d'excitation	116
III.5.3.2. Spectres d'émission	117
III.6. Conclusion	119
Références bibliographiques	120

III.1. Introduction

L'éclairage représente actuellement 20% de la consommation électrique mondiale et engendre chaque année 1900 millions de tonnes de CO₂ produite par des centrales thermiques polluantes. Afin d'économiser l'énergie et protéger l'environnement, l'éclairage par les diodes électroluminescentes blanche (LED pour Light Emetting Diode) apparait comme une voie prometteuse. Pour répondre à la demande du marché de l'éclairage, la recherche s'oriente vers le développement de solutions de substitution répondant aux attentes des enjeux socio-économiques actuels. Aussi, deux directions de recherche et de développement sont privilégiées pour générer de la lumière blanche grâce à des technologies peu énergivores et exemptes de substances toxiques pour l'homme et l'environnement :

1. L'une basée sur la combinaison de diodes électroluminescentes (LEDs) bleues avec des matériaux luminophores (diodes électroluminescentes blanche).
2. L'autre basée sur le remplacement du mercure dans les systèmes fluorescents par un autre gaz tel que le xénon ou un mélange xénon-néon.

Il existe deux possibilités principales d'association permettant de générer de la lumière blanche à partir d'une diode électroluminescente bleue. Soit l'association d'un LED bleue et un luminophore jaune ou la combinaison d'un LED bleue avec des luminophores rouge et vert [1]. L'association LED bleue avec un luminophore jaune est la méthode la plus répandue à l'heure actuelle pour l'obtention de la lumière blanche. Le luminophore jaune le plus utilisé dans les dispositifs commerciaux est le grenat d'aluminium et d'yttrium Y₃Al₅O₁₂ dopé au cérium, plus communément appelé YAG: Ce³⁺ [2].

Ce chapitre de thèse est consacré à la présentation des résultats expérimentaux ainsi qu'aux discussions relatives aux propriétés structurales et spectroscopiques des poudres luminophores du YAG: Ce³⁺ synthétisées par le procédé sol-gel. En effet, nous avons étudié et discuté l'influence de plusieurs paramètres de synthèse (comme : la concentration en ions cérium (Ce³⁺), la température de recuit, le pH de la solution et l'effet de l'agent complexant) sur la pureté de la phase synthétisée, la cristallinité, la taille des cristallites et les micro-contraintes. A la lumière de ces paramètres, nous avons évalué les propriétés de luminescence de ces poudres en étudiant les spectres d'excitation et d'émission de l'ion Ce³⁺ dans la matrice YAG sous excitation UV et bleu.

III.2. Influence de la concentration en ions cérium (Ce^{3+})

Afin d'étudier l'influence de la concentration en ions cérium (Ce^{3+}) sur les propriétés de luminescence et déterminer la concentration optimale qui nous donne une meilleure intensité lumineuse, nous avons élaboré des poudres du grenat d'aluminium et d'yttrium dopées à différentes concentrations en ions cérium de composition suivante $\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_x$ avec $x = 0.003, 0.015, 0.03$ et 0.06 c'est-à-dire 0.1, 0.5, 1.0 et 2.0 mol %.

La photographie des poudres luminophores du YAG: Ce^{3+} synthétisées à différentes concentrations et recuites à 1000°C pendant 4h est présentée sur la figure III.1. Les poudres YAG: Ce^{3+} possèdent une couleur jaune.

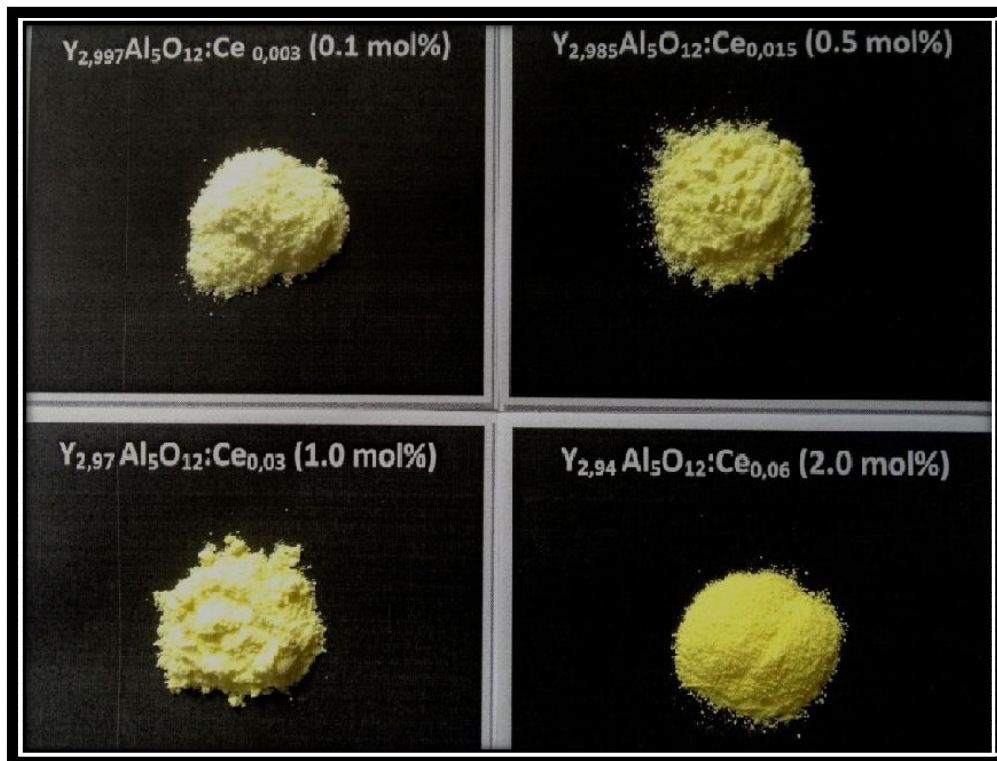


Figure III.1. Photographie des poudres luminophores du $\text{Y}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_x$.

D'après la figure III.1, nous observons que lorsqu'on augmente la concentration de cérium de 0.1 à 2.0 mol% en ion Ce^{3+} , la couleur jaune devient de plus en plus foncée.

Les propriétés de luminescence des poudres sont fortement liées aux caractéristiques structurales du matériau récepteur, nous présentons ci-dessous les propriétés structurales des poudres du $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopées à différentes concentrations en ion Ce^{3+} .

III.2.1. Analyse thermique

Afin de déterminer les températures permettant d'éliminer les groupements organiques (provenant des solvants de synthèse ou des réactifs) et celle de cristallisation, nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique (ATG) sur un gel sec (xérogel) du YAG non dopé. Le résultat est présenté sur la figure III.2. Les conditions expérimentales de mesure sont détaillées dans le chapitre II paragraphe II.4.1 et II.4.2.

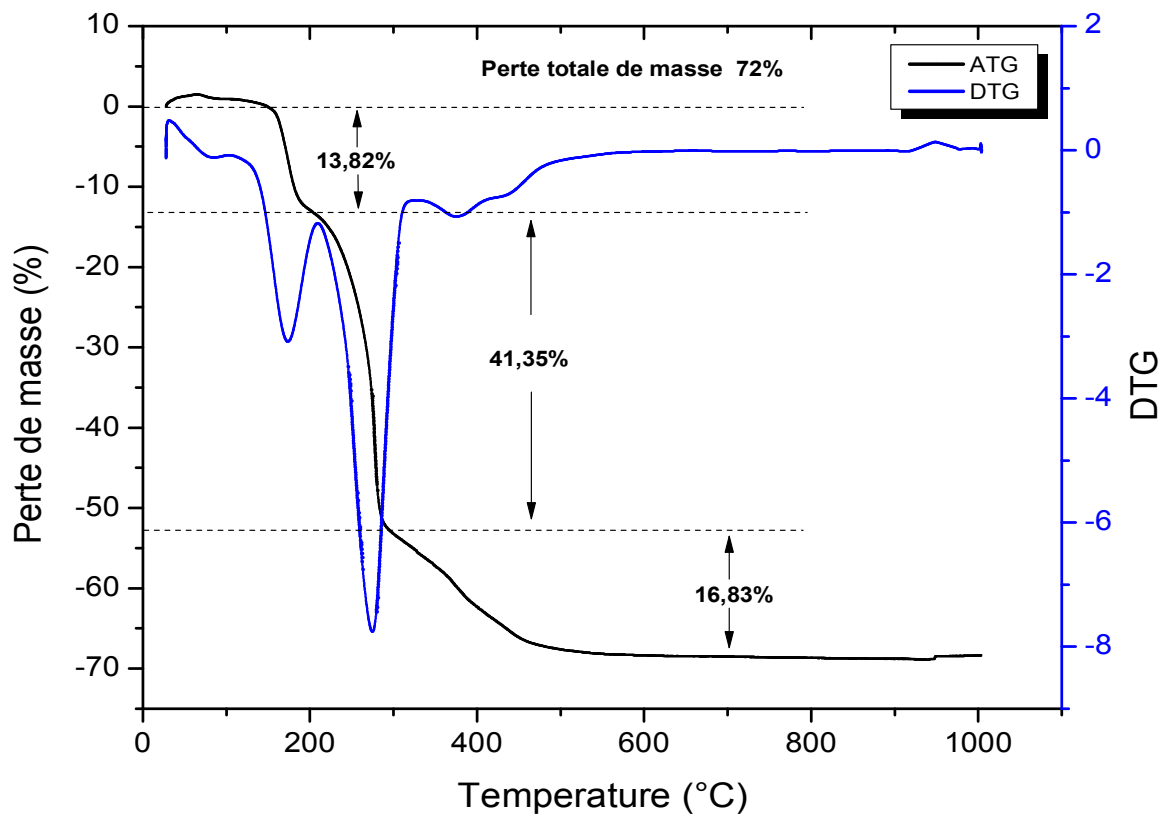


Figure III.2. Courbe thermogravimétrique (TG) d'un gel sec du YAG non dopé.

Sur la figure III.2, nous observons une perte totale de masse de l'ordre de 72 % se déroulant en trois étapes: une première perte de masse environ de 13,82 % est due à la désorption des molécules d'eau. La deuxième étape correspond à une grande perte de masse de l'ordre de 41,35% qui est observée autour de 280 °C, qui peut être attribuée à la disparition des résidus de solvants organiques de synthèse. Puis une troisième perte de masse est observée jusqu'à 600 °C. Un traitement thermique à des températures plus élevées à 600°C conduit à l'élimination complète des composés organiques et à l'obtention d'une poudre stable.

Une courbe de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) typique d'un xérogel du YAG non dopé élaboré par procédé sol-gel est représentée sur la figure III.3. Cette courbe est constituée de plusieurs pics endothermiques et exothermiques.

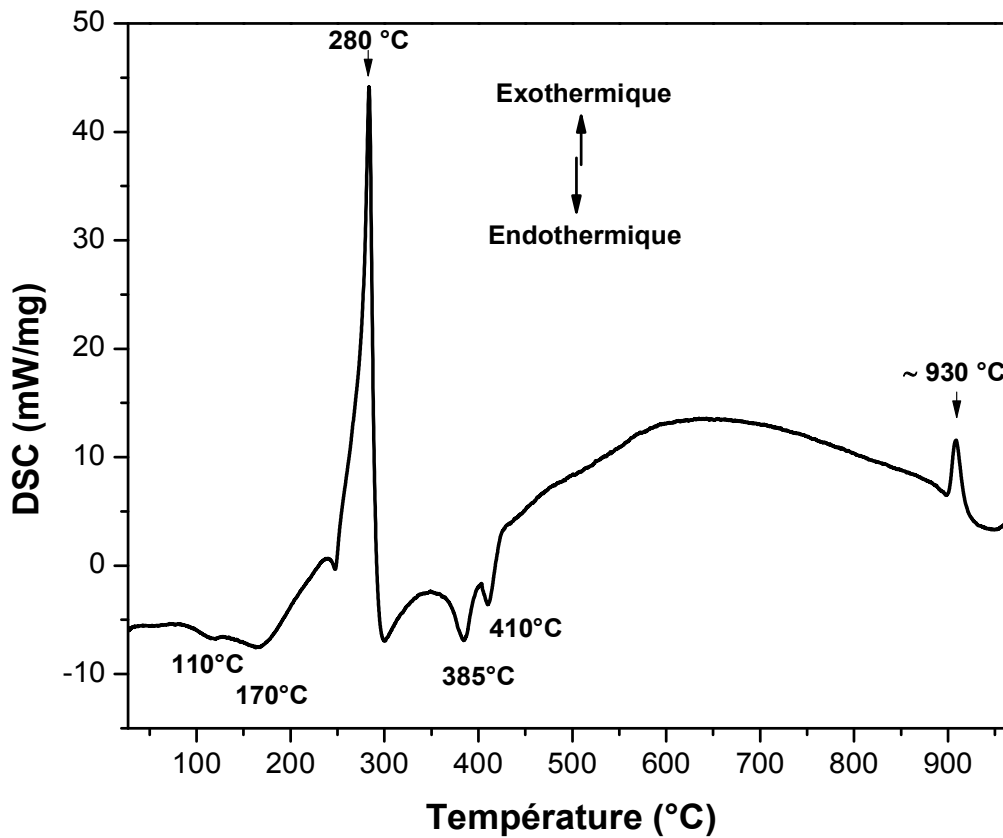


Figure III.3. Courbe de calorimétrie différentielle à balayage d'un xérogel du YAG non dopé.

Les deux pics endothermiques centrés aux environs de 110 et 170°C sont dus à l'évaporation de l'eau [3-5]. Un autre pic endothermique est observé près de 385°C qui correspond à la décomposition de NO_3 et CO_2 [6, 7], qui est dû à la réaction d'oxydo-réduction entre les citrates utilisés comme agent de réduction et les nitrates. Le dernier pic endothermique détecté à environ de 410 °C est attribué à l'oxydation de carbone libre provenant de la combustion incomplète des groupes carboxylate de l'acide acétique [8].

Un pic exothermique étroit et intense est observé à 280°C qui indique un grand dégagement de chaleur, qui correspond à la combustion des composés organiques [9]. Un autre pic exothermique étroit et de faible intensité apparaît à environ de ~ 930 °C sur la courbe DSC, indiquant le début de la cristallisation et la croissance des cristaux de la phase YAG [6].

Cette température est prise en considération dans le processus de recuit des échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse.

III.2.2. Etude structurale par diffraction des rayons X

La figure III.4 présente les diffractogrammes des rayons X enregistrés à température ambiante sur les poudres du YAG dopées à différentes concentrations en ions Ce^{3+} et calcinées à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4h.

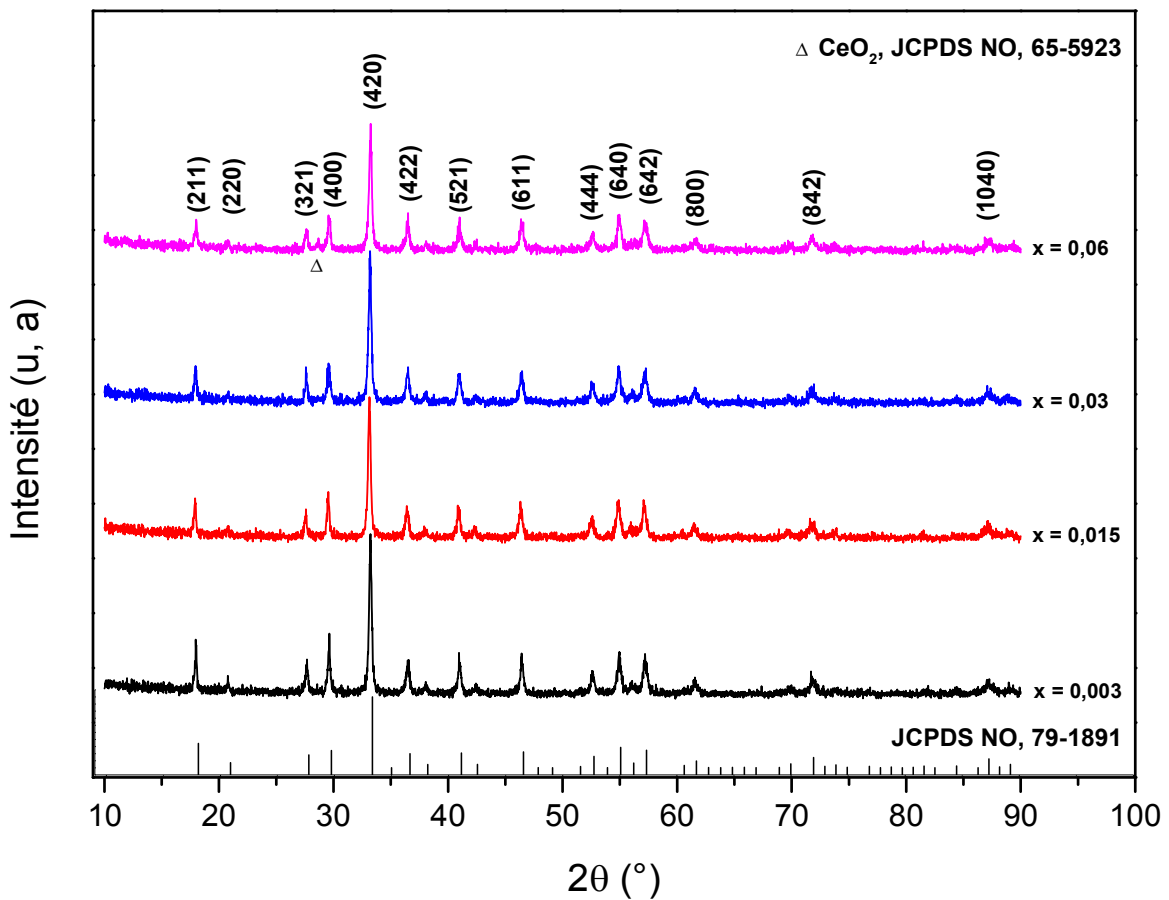


Figure III.4. Diffractogrammes X des poudres du YAG dopées Ce^{3+} et calcinées à 1000°C pendant 4h.

Le grenat YAG cristallise sous la structure cubique du groupe d'espace $Ia3d$ et ses diffractogrammes sont indexés conformément à la fiche JCPDS 79-1891. Les spectres sont similaires et présentent la même structure cubique quelle que soit la concentration en ion dopant (Ce^{3+}). Pour une concentration égale à 2 mol% ($x = 0.06$), il apparaît sur le diagramme un pic de faible intensité vers $2\theta = 28,60^\circ$ correspondant à la phase CeO_2 (fiche JCPDS 65-

5923). Néanmoins, nous observons une diminution des intensités des pics de diffraction lorsque la concentration en ions cérium augmente.

La taille moyenne des cristallites (D) des échantillons dopés à différentes concentrations en cérium trivalent a été calculée à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la formule de Debby-Scherrer (eq II.3) et l'approche de Williamson-Hall (eq II.4). De plus, afin de distinguer l'effet de la contribution de la taille des cristallites et les micro-contraintes sur l'élargissement des pics de diffraction, nous avons tracé les graphes de Williamson-Hall (Figure III.5). La taille des cristallites (D_{W-H}) et la micro-contrainte (ϵ) peuvent être obtenus à partir de l'intersection de l'axe des Y et la pente de la courbe, respectivement [10].

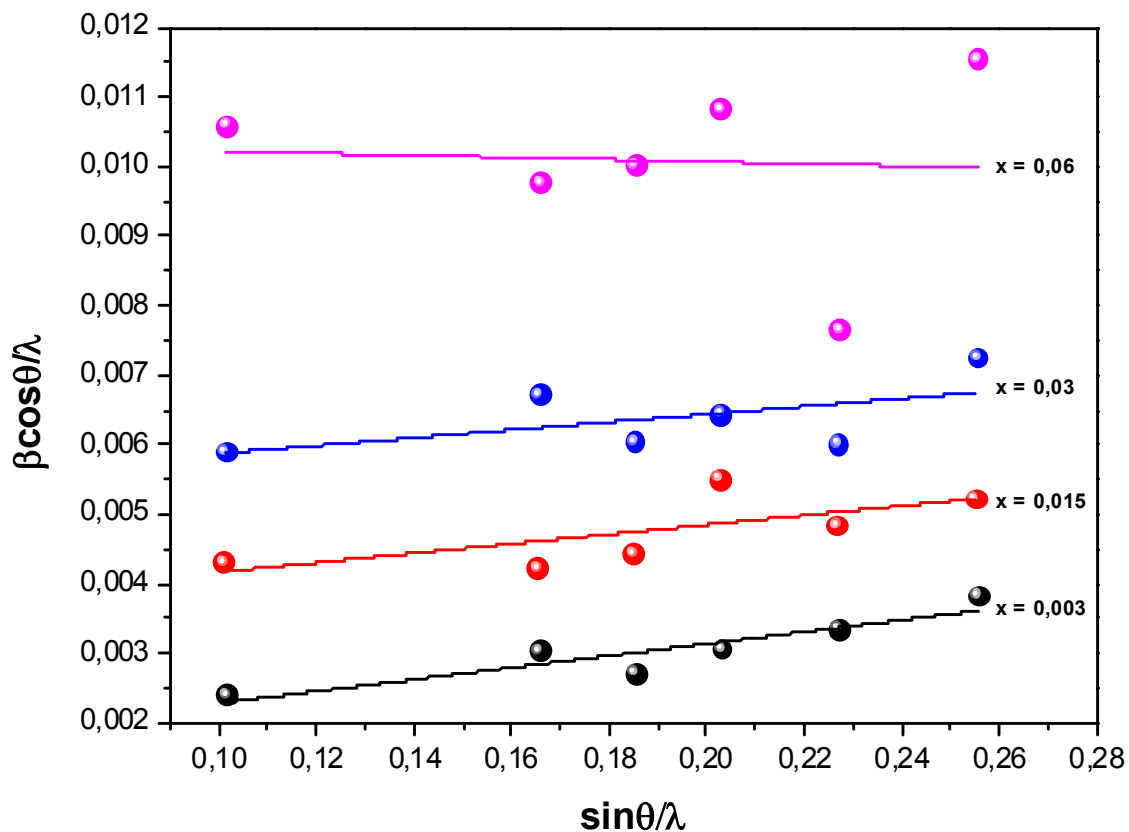


Figure III.5. Graphes de Williamson-Hall des poudres YAG dopées à différentes concentrations en ions cérium.

L'estimation de la taille moyenne des cristallites, les micro-contraintes ainsi que les paramètres cristallographiques en fonction de la concentration en ions cérium incorporés dans la matrice YAG sont présentés sur le tableau III.1.

Tableau III.1. Paramètres structuraux des échantillons du YAG: Ce³⁺.

	Concentration d'ion Ce ³⁺			
	$x = 0.003$	$x = 0.015$	$x = 0.03$	$x = 0.06$
$D_{Sch} \pm \Delta D_{Sch}$ (nm)	33.23 ± 2.61	32.32 ± 2.88	29.63 ± 2.82	28.09 ± 2.18
$D_{W-H} \pm \Delta D_{W-H}$ (nm)	68.96 ± 2.77	54.94 ± 1.45	42.91 ± 1.28	28.16 ± 4.16
ε	0.00855	0.00682	0.00564	- 0.00154
\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
$\Delta\varepsilon$ (%)	0.00018	0.00035	0.00039	0.00012
$a \pm \Delta a$ (Å)	12.02 ± 0.001	12.036 ± 0.001	12.039 ± 0.003	12.04 ± 0.005
$V \pm \Delta V$ (Å ³)	1738.46 ± 1.73	1743.80 ± 8.69	1744.71 ± 9.99	1746.26 ± 10.44

D'après le tableau III.1, la valeur de la taille moyenne des cristallites est diminuée lorsqu'on augmente la concentration en ions cérium. Cela confirme la détérioration de la cristallinité des poudres (voir figure III.4). Cet effet peut être expliqué si l'on considère que les atomes de cérium ne remplacent pas les atomes d'yttrium et occupent des sites interstitiels résultant en un grand nombre de dislocations ou la formation d'un composé qui se développe avec le YAG: Ce³⁺. En outre, les valeurs de la micro-contrainte peuvent être positives (de tension) pour les échantillons dopés à 0,1, 0,5 et 1,0 mol% ou négative (compression) pour l'échantillon préparé à 2,0 mol%. De plus, le paramètre de maille croît avec l'augmentation de la teneur en cérium. Les valeurs du paramètre de maille (a) rapportées dans le tableau III.1 sont plus grandes que la valeur théorique donnée dans la fiche JCPDS 79-1891 pour le YAG ($a = 12.017$ Å). Cette différence peut être expliquée par le désordre du réseau cristallin causée par le rayon ionique efficace de Ce³⁺ (1.034) qui est plus grand que celui d'Y³⁺ (0,900) [11].

III.2.3. Effet de la concentration sur la luminescence des poudres YAG : Ce³⁺

Nous avons étudié les propriétés spectroscopiques de nos composés dopés par l'ion Ce³⁺ sous excitation bleue ($\lambda_{ex} = 450$ nm), mais aussi sous excitation ultraviolet ($\lambda_{ex} = 330$ nm). Pour chaque longueur d'onde d'excitation utilisée, la concentration optimale en ions Ce³⁺ au sein de la matrice YAG a été déterminée. Afin de faciliter la compréhension des spectres d'excitation et d'émission présentés dans les paragraphes qui vont suivre, le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Ce³⁺ au sein de la matrice YAG défini par Zych et ses collaborateurs [12] est présenté sur la figure III.6.

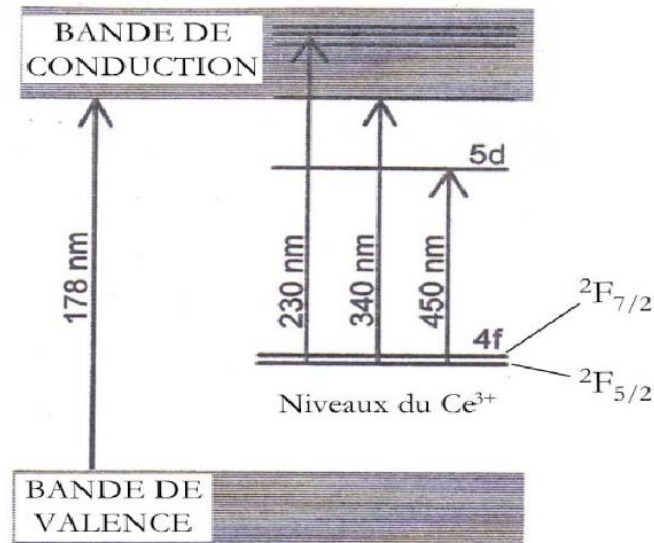


Figure III.6. Diagramme schématisant les niveaux d'énergie ainsi que la structure de bande d'un monocristal YAG : Ce³⁺.

III.2.3.1. Excitation de la fluorescence

Les spectres d'excitation des poudres luminophores de formulation $Y_{3-x}Al_5O_{12} : Ce_x$ ($x = 0,003, 0,015, 0,03$ et $0,06$) dans le domaine 200-520 nm ont été enregistrés à température ambiante. Les spectres d'excitation obtenus pour les poudres YAG dopées Ce³⁺ calcinées à 1000°C pendant 4h sont présentés sur la figure III.7. Les distributions spectrales sont identiques quelle que soit la concentration en ions Ce³⁺ étudiée.

On y observe deux bandes d'absorption : une bande très intense et très large dont le maximum d'intensité se situe à 450 nm et une autre bande à autour de 340 nm, d'intensité beaucoup plus faible comme en témoigne la figure III.7. Ces bandes sont attribuées aux transitions dipolaires électriques permises par le spin à partir du niveau fondamental 4f ($^2F_{5/2}$) vers les états excités 5d [13]. Sous l'effet du champ cristallin, on a une levée de dégénérescence de la configuration 5d en 5 sous-niveaux: les deux sous-niveaux les plus bas, que nous appellerons niveaux 5d₁, 5d₂ (noté aussi niveaux $^2D_{3/2}$ et $^2D_{5/2}$, notations adoptées par Shmulovich et al.[14]) sont caractérisés par des énergies d'environ 21500 cm⁻¹ (~ 450 nm) et 29000 cm⁻¹ (~345 nm) respectivement. Les trois autres sous-niveaux se situent dans la bande de conduction de la matrice YAG.

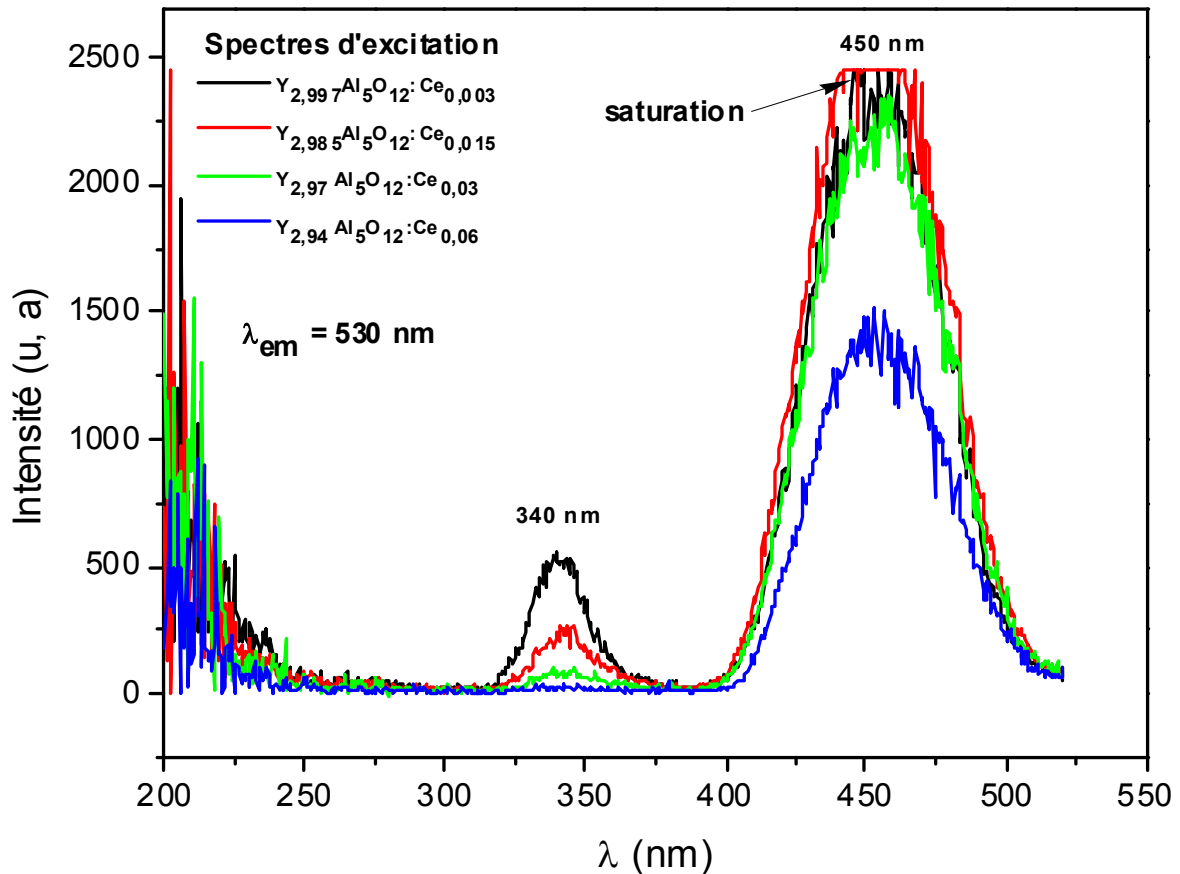


Figure III.7. Spectre d'excitation de la fluorescence dans la matrice $Y_{3-x}Al_5O_{12}:Ce_x$ calcinée à $1000^\circ C$ pendant 4h.

Ces trois niveaux sont difficilement différenciables, si bien que l'on observe un signal unique caractéristique de plusieurs transitions situées à une énergie intermédiaire, à environ $230\text{ nm}/43478\text{ cm}^{-1}$ (voir figure III.6).

III.2.3.2. Emission de la fluorescence

III.2.3.2.1. Etude sous excitation bleue (450 nm)

Nous avons réalisé les spectres d'émission de nos composés sous excitation à 450 nm (correspond au niveau $5d_1$), les spectres d'émission enregistrés à température ambiante pour les poudres $Y_{3-x}Al_5O_{12}:Ce_x$ calcinées à $1000^\circ C$ pendant 4h sont présentés sur la figure III.8.

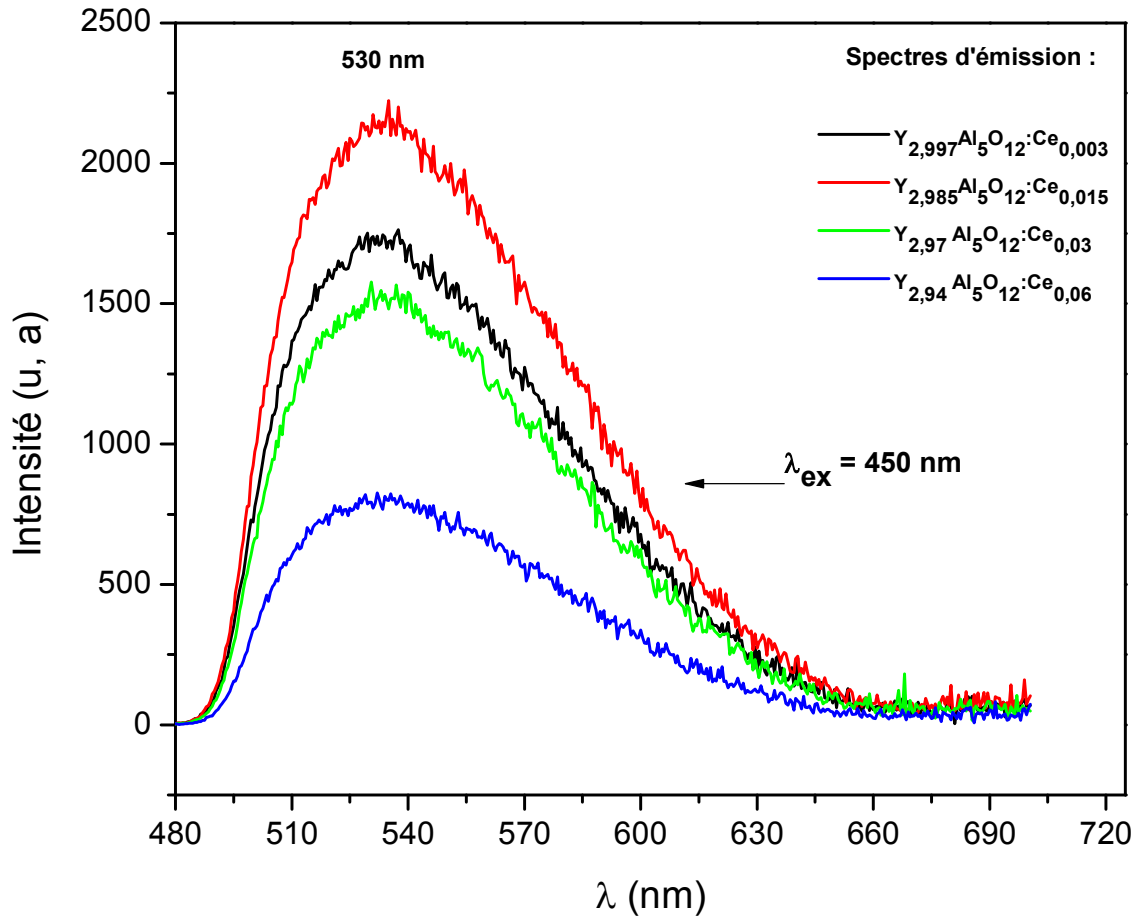


Figure III.8. Spectres d'émission de la fluorescence dans la matrice $Y_{3-x}Al_5O_{12}:Ce_x$ calcinée à $1000^\circ C$ sous excitation bleue.

A partir de la figure III.8, nous constatons que les spectres d'émissions sont constitués d'une bande d'émission large et asymétrique centrée à environ de 530 nm. Cette bande est caractéristique des transitions entre le niveau excité le plus bas $5d_1$ vers les deux niveaux $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ de la configuration fondamentale $4f$ du Ce^{3+} dans la matrice YAG [13, 15].

D'autre part, nous avons tracé sur la figure III.9, l'évolution de l'intensité lumineuse en fonction de la concentration en ions cérium. Donc, l'échantillon conduisant aux meilleures performances en termes d'intensité lumineuse sous excitation bleue correspond à une concentration molaire en ions Ce^{3+} de 0,5 mol % (soit $x = 0.015$). Au-delà de cette concentration, le phénomène d'auto-extinction par concentration a lieu et l'on assiste à une diminution de la luminescence produite par les échantillons. En effet, dans le cas où les ions Ce^{3+} sont en concentration importante, la distance entre deux espèces Ce^{3+} est plus courte et une interaction entre les centres Ce^{3+} peut se produire conduisant à une migration de

l'énergie au voisinage de défauts ou de centres impurétés qui provoquent un retour non radiatif. On peut d'ailleurs noter que le dopage de la matrice YAG avec un taux de 2 % (soit $x = 0.06$) en ions Ce^{3+} conduit à une luminescence de très faible intensité.

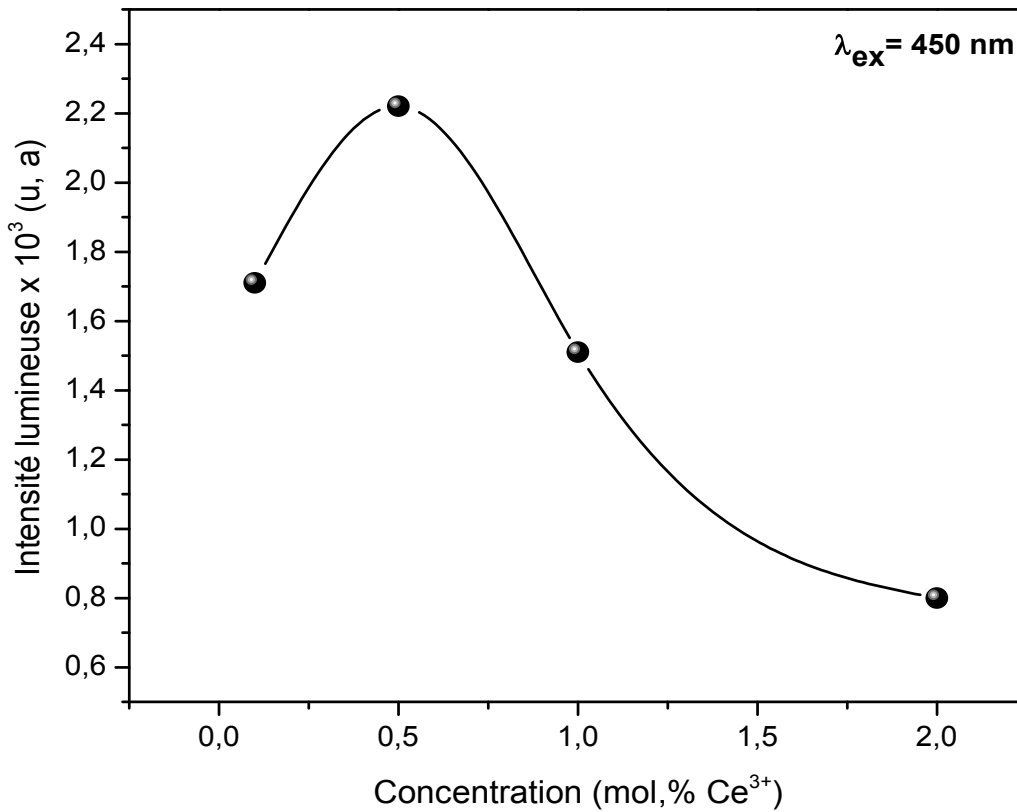


Figure III.9. Evolution de l'intensité lumineuse des poudres YAG : Ce^{3+} en fonction du taux d'ions Ce^{3+} sous excitation bleue.

III. 2.3.2.2. Etude sous excitation ultraviolet (330 nm)

On se basant sur le spectre d'excitation présenté sur la figure III.7, nous avons également enregistré les spectres d'émission de ces échantillons sous excitation UV ($\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$), c'est-à-dire en excitant le niveau $5d_2$.

Les résultats obtenus, ainsi que l'évolution de l'intensité lumineuse en fonction du taux d'ions Ce^{3+} incorporés dans la matrice YAG sont présentés sur la figure III.10. L'interprétation des spectres d'émission obtenus est la même que celle exposée précédemment.

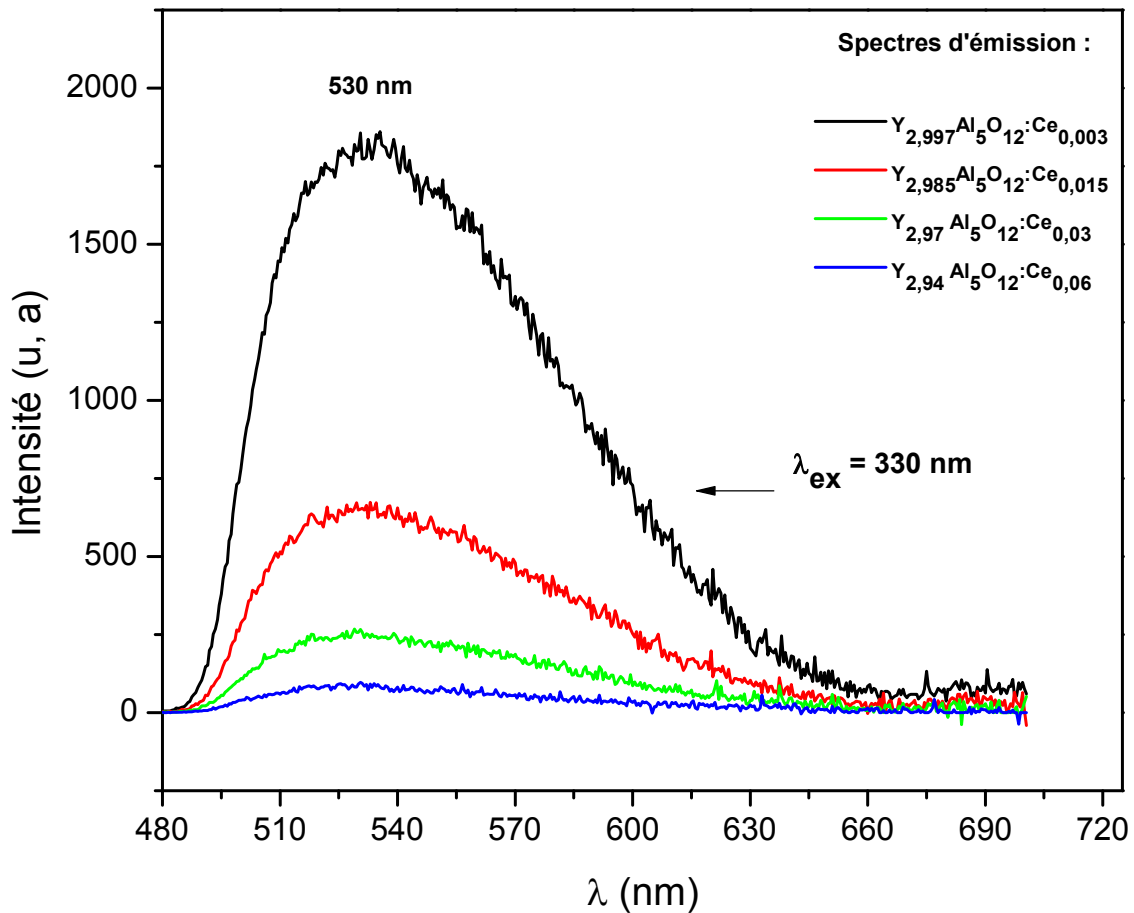


Figure III.10. Spectres d'émission de la fluorescence dans la matrice $Y_{3-x}Al_5O_{12}:Ce_x$ calcinée à $1000^\circ C$ sous excitation ultraviolette.

Le taux optimal d'ions Ce^{3+} sous excitation à 330 nm a été déterminé en calculant l'aire sous la bande d'émission. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.11 : le matériau qui présente l'intensité lumineuse la plus grande correspond à un taux de dopage de 0.1 mol % ($x = 0.003$) en ions Ce^{3+} . On remarque que cette concentration optimale est différente de celle déterminée sous excitation bleue (450 nm voir la figure III.9) et cela s'explique par une différence dans les mécanismes de transfert de charge et de recombinaison radiative. Nous avons noté que l'extinction de la luminescence est beaucoup plus faible sous excitation UV que sous excitation bleue. Ce qui montre que le phénomène d'auto-extinction par concentration est plus efficace en exciton les niveaux les plus hauts de la configuration 5d (c'est-à-dire le niveau $5d_2$).

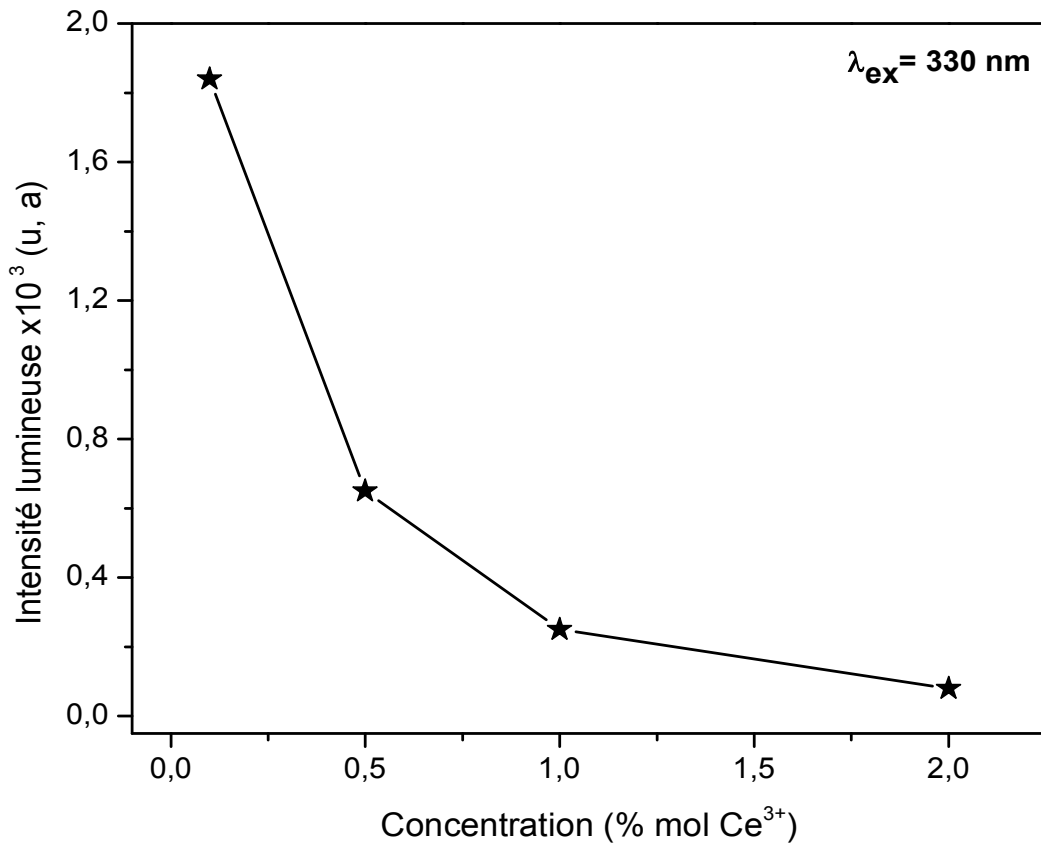


Figure III.11. Evolution de l'intensité lumineuse des poudres en fonction du taux d'ions Ce^{3+} sous excitation ultraviolet.

III.2.4. Effet de la nature du précurseur de cérium sur la luminescence

Afin de pouvoir déterminer le rôle du précurseur de cérium sur les propriétés de luminescence de l'ion Ce^{3+} dans la matrice $Y_3Al_5O_{12}$. Nous avons synthétisé des poudres du YAG dopées à différentes concentrations (les mêmes concentrations choisies pour le dopage avec les nitrates de cérium-paragraphes III.2.2) en utilisant comme une source d'ions Ce^{3+} les sulfates de cérium de composition chimique $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.

Les diffractogrammes X enregistrés pour les poudres du YAG dopées à différentes concentrations en ions cérium après un traitement thermique de 4 heures à $1000^\circ C$ sont présentés sur la figure III.12. Nous avons vérifié que les profils de diffraction sont parfaitement indexés dans le groupe d'espace $Ia3d$ et correspondant à la fiche JCPDS 79-1891. Les pics de diffraction observés sont caractéristiques de la phase cubique de la poudre $Y_3Al_5O_{12}$. Notons que l'incorporation du cérium au sein de la matrice YAG, n'influe pas sur les diffractogrammes X obtenus.

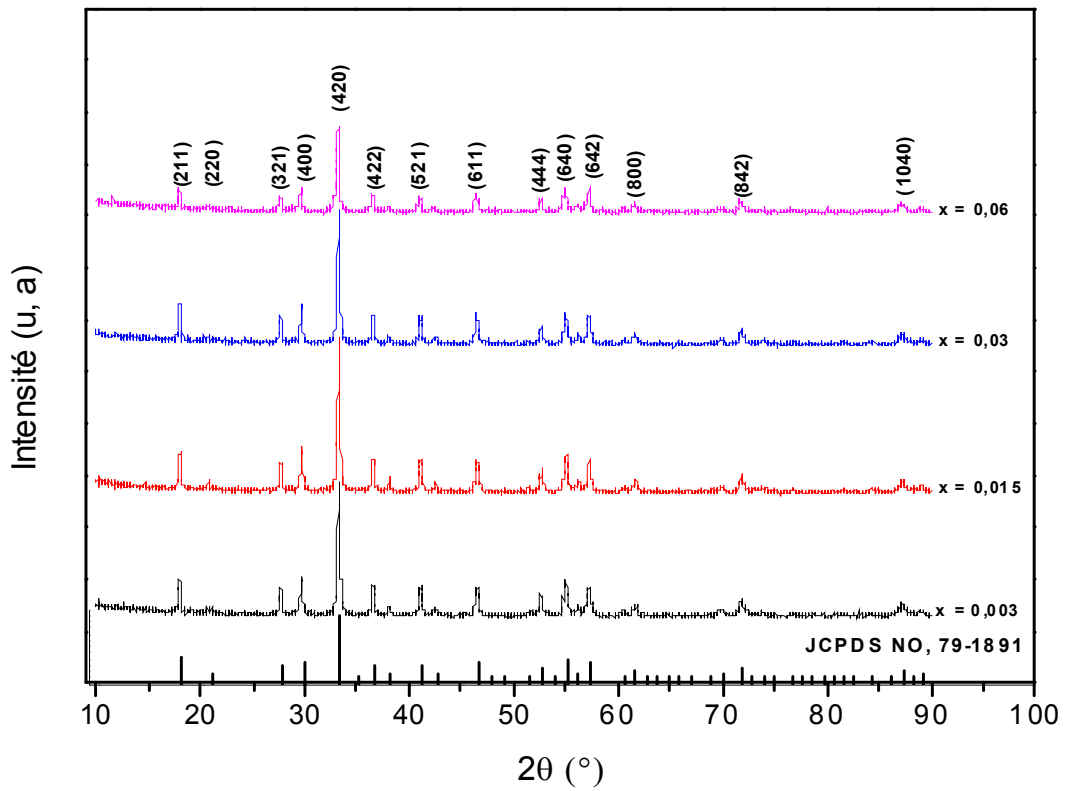


Figure III.12. Diffractogrammes X des poudres YAG :Ce³⁺ synthétisées avec les sulfates de cérium.

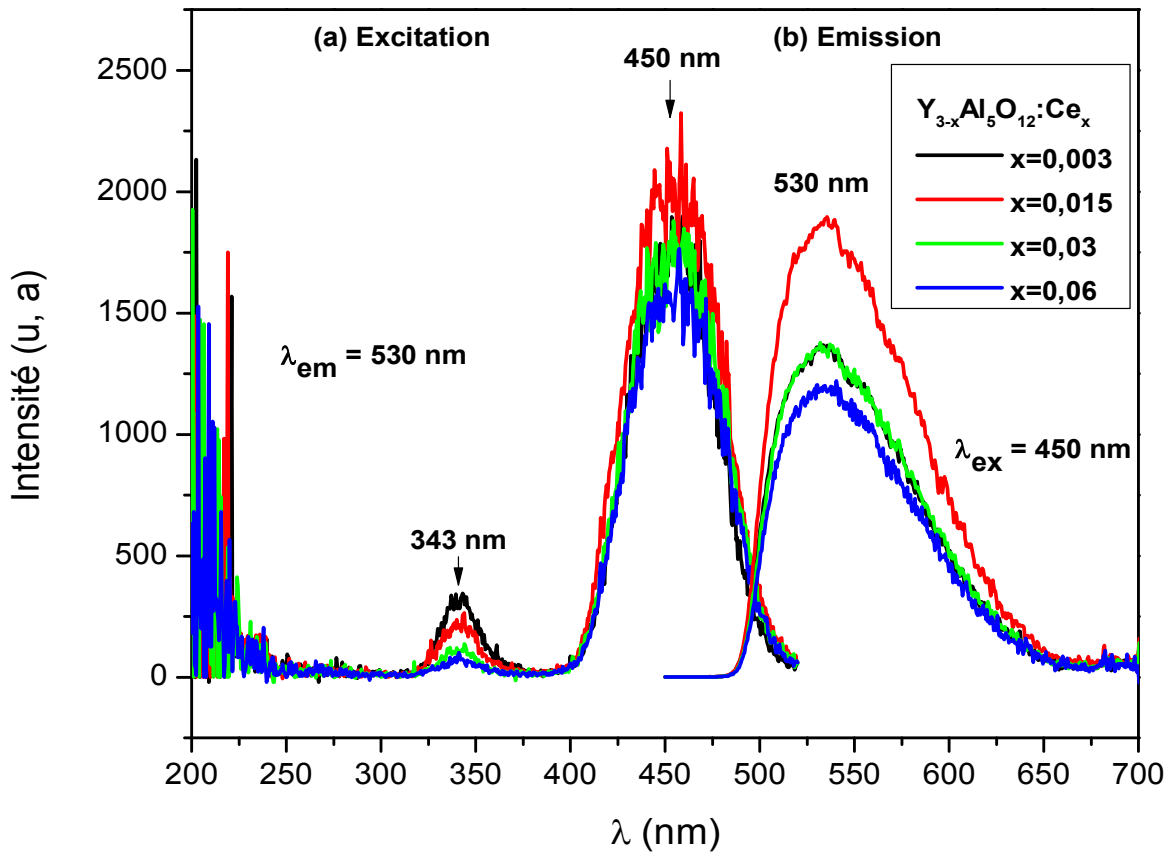


Figure III.13. Spectres d'excitation et d'émission des poudres YAG : Ce³⁺ préparées avec les sulfates de cérium.

Les spectres d'excitation et d'émission de luminescence de ces poudres enregistrées à température ambiante sont présentés sur la figure III.13. L'interprétation des spectres d'excitation et d'émission obtenus (figure III.13 (a) et (b)) est la même que celle présentée précédemment. Il est important de noter que la concentration optimale est celle contenant 0,5 mol % d'ions Ce^{3+} . Cette concentration optimale a déjà été obtenue lors de la synthèse des poudres $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ en utilisant les nitrates comme une source d'ions du Ce^{3+} (paragraphe III.2.3).

Pour confirmer l'influence de la nature du précurseur de cérium sur l'intensité d'émission des ions Ce^{3+} dans la matrice du YAG, nous avons traité deux poudres de formulation $\text{Y}_{2,985}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0,015}$ l'une préparée avec les sulfates de cérium et l'autre par les nitrates de cérium. La figure III.14, montre les spectres d'émission obtenus pour ces deux poudres recuites à 1000°C pendant 4 h. Nous avons observé que la poudre préparée avec les nitrates de cérium donne une meilleure intensité lumineuse comparant à celle de la poudre synthétisée avec les sulfates de cérium. Ce résultat nous a permis de choisir les nitrates de cérium comme une source privilégiée pour le dopage de la matrice YAG dans toutes les synthèses qui vont suivre.

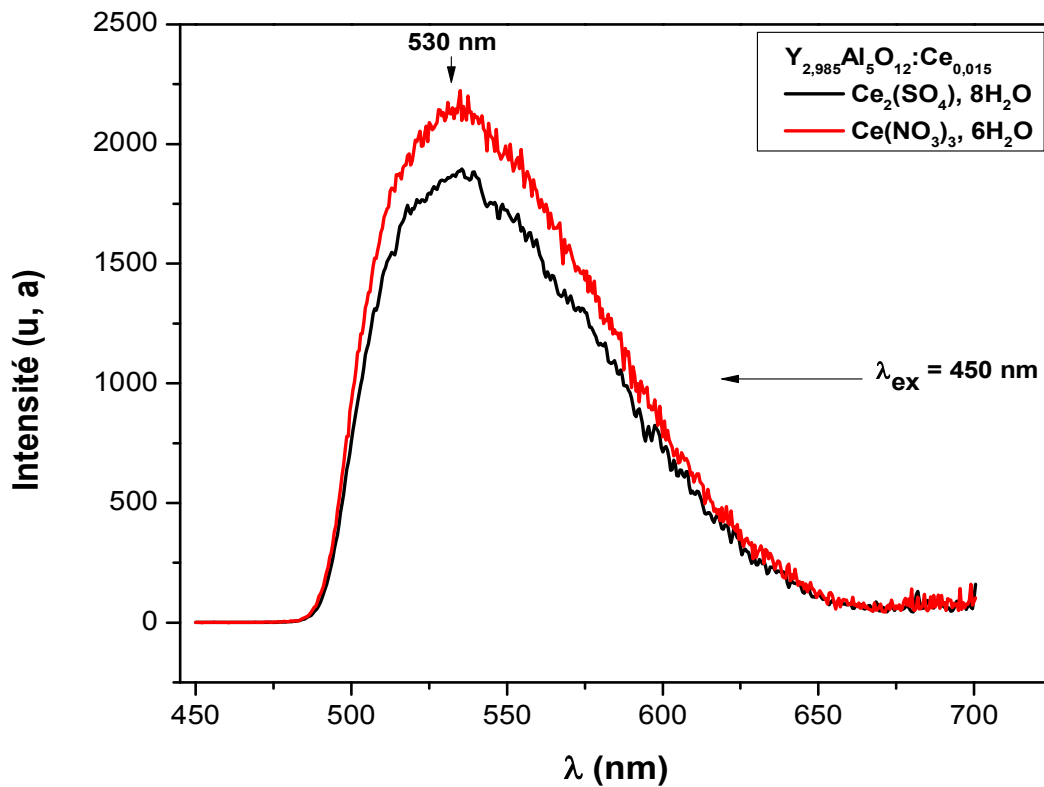


Figure III.14. Comparaison des spectres d'émission de la poudre $\text{Y}_{2,985}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0,015}$ synthétisée avec deux types de précurseurs de cérium.

III.3. Etude de l'effet du traitement thermique

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes également intéressés à l'influence de la température du traitement thermique sur les propriétés structurales et spectroscopiques des poudres luminophores du YAG: Ce³⁺ synthétisées par voie sol-gel. Le pourcentage de cérium conduisant aux meilleures propriétés en termes de luminescence sous excitation bleue a été déterminé comme étant 0.5 % molaire (voir paragraphe III.2.3.2.1), soit une matrice de formulation $Y_{2,985}Al_5O_{12}:Ce_{0,015}$.

La photographie des poudres luminophores de formulation $Y_{2,985}Al_5O_{12}:Ce_{0,015}$ calcinées à différentes températures pendant 4h est présentée sur la figure III.15. Nous observons que la poudre recuite à 800°C a une couleur blanche, tandis que les poudres recuites à 900, 1000 et 1150°C ont une couleur jaune.



Figure III.15. Photographie des poudres $Y_{2,985}Al_5O_{12}:Ce_{0,015}$ recuites à 800, 900, 1000 et 1150°C.

III.3.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les poudres de formulation $Y_{2,985}Al_5O_{12}:Ce_{0,015}$ obtenues par le procédé sol-gel ont été calcinées à différentes températures afin de déterminer les conditions du recuit conduisant à une phase $Y_3Al_5O_{12}$ pure. Les diffractogrammes X obtenus sont présentés sur la figure III.16.

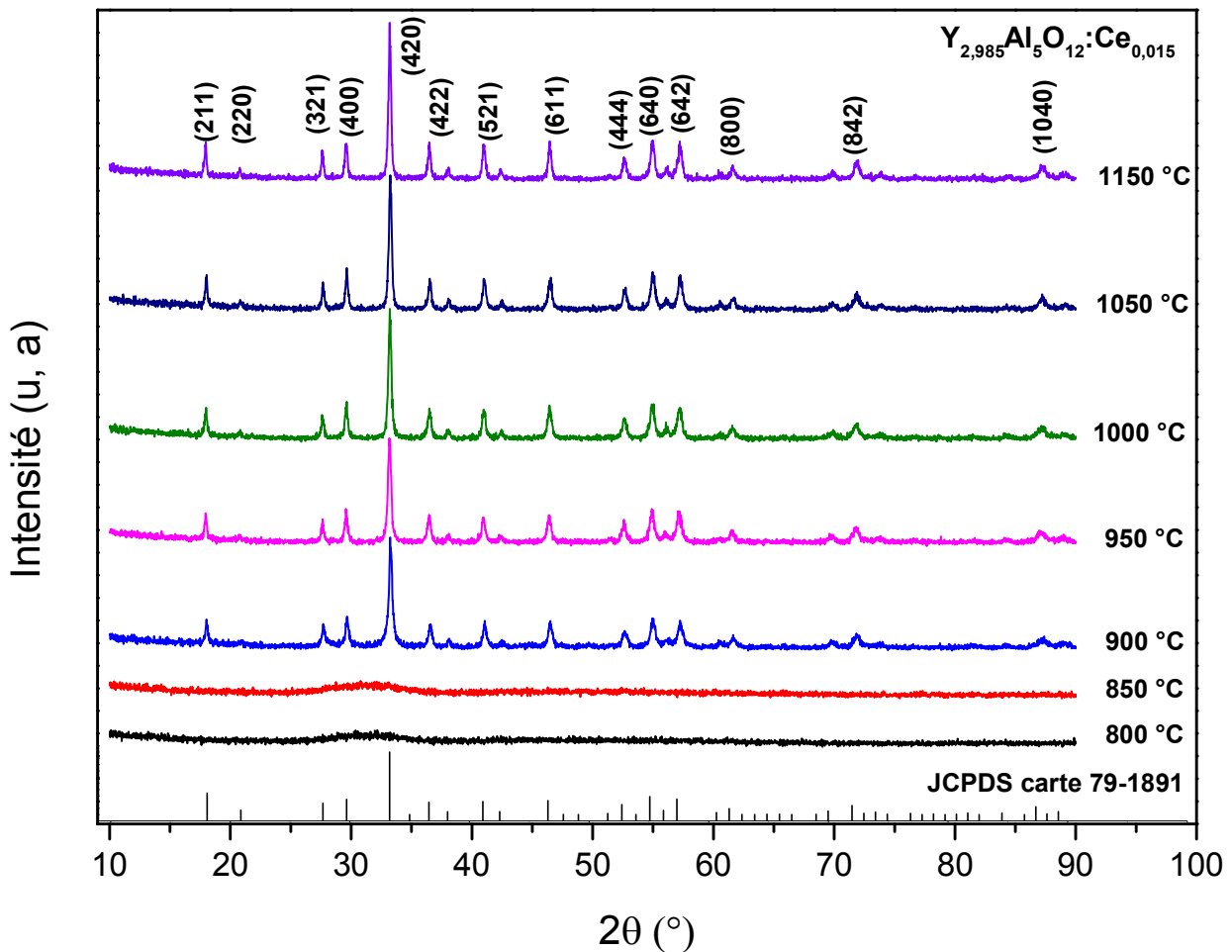


Figure III.16. Diffractogrammes X des poudres $Y_{2.985}Al_5O_{12}:Ce_{0.015}$ calcinées à différentes températures pendant 4 heures.

Sur le diffractogramme X relatif au traitement à 800 °C pendant 4 heures, on note la présence d'une large bande de faible intensité centrée autour de 33° (2θ) traduisant la présence d'une phase amorphe. Après un traitement de 4 heures à 850°C, on soupçonne la naissance d'un pic autour de 33° (2θ) correspondant au plan de diffraction (4 2 0) de la matrice YAG. Toutefois, jusqu'à 850°C, une large bande de faible intensité centrée vers 33° (2θ) témoigne de la présence d'une phase amorphe. Celle-ci disparaît quand la température de recuit atteint 900°C. Ainsi, à partir de 900°C, on obtient une phase YAG pure. Sa cristallinité augmente avec la température de calcination, ce qui se traduit par des pics plus étroits et mieux définis. Après un traitement de 4 heures à 1150°C, on conserve la phase YAG, ce qui prouve que l'on a une phase stable au moins jusqu'à cette température. H.M.H. Fadlalla et ses collaborateurs [16, 17] ont étudié les propriétés de poudres du YAG dopées aux ions Ce^{3+}

élaborées par le procédé sol-gel. Ils ont varié la température de recuit de 700 à 1200 °C et ont trouvé un comportement similaire dans lequel 900 °C correspond à la température de début de cristallisation. Contrairement aux travaux menés par Yamaguchi et ses collaborateurs [18], aucune température de recuit utilisée lors de nos synthèses ne conduit à un mélange de phases ou à l'observation d'une phase intermédiaire telle que YAP, YAM.

À partir de ces diffractogrammes X, nous avons pu déterminer la taille des cristallites de nos échantillons cristallisés en fonction de la température du traitement thermique, en nous basant sur l'équation de Scherrer et l'approche de Williamson-Hall. Les calculs de D_{Sch} ont été réalisés à partir du pic de diffraction correspondant au plan (4 2 0) du YAG en raison de sa forte intensité et parce qu'il est bien isolé. Aussi, pour le calcul de D_{W-H} nous avons utilisé les six premiers pics les plus intenses. Le tableau III.2 regroupe les valeurs de la taille moyenne des cristallites, du paramètre de maille et du volume de la maille calculées pour les poudres recuites à différentes températures.

Tableau III.2. Evolution des paramètres structuraux en fonction de la température de recuit.

	Température du traitement thermique				
	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1150°C
$a \pm \Delta a$ (Å)	12.044 ± 0.007	12.043 ± 0.004	12.038 ± 0.003	12.031 ± 0.003	12.020 ± 0.001
$D_{Sch} \pm \Delta D_{Sch}$ (nm)	23.5 ± 1.25	29.3 ± 2.84	32.4 ± 2.73	34.8 ± 2.30	39.9 ± 3.51
$D_{W-H} \pm \Delta D_{W-H}$ (nm)	30.46 ± 5.24	42.41 ± 4.58	45.31 ± 4.62	55.61 ± 3.38	57.61 ± 3.69
$\varepsilon \pm \Delta \varepsilon$ (%)	0.166 ± 0.00014	0.144 ± 0.00013	0.106 ± 0.00011	0.098 ± 0.00072	0.068 ± 0.00014
$V \pm \Delta V$ (Å ³)	1747 ± 12.18	1746 ± 11.74	1744 ± 9.56	1741 ± 6.51	1736 ± 1.73

L'augmentation de la température de recuit induit un accroissement de la taille des cristallites : nous avons constaté qu'à 900°C la poudre est formée par des cristallites dont la taille moyenne est de 30 nm, et d'environ de 57 nm après traitement à 1150°C. Nous observons que lors du processus de recuit, la taille des cristallites augmente et le volume de la

maille diminue avec la température du traitement thermique. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus par E. Dela Ros et ses collaborateurs [19].

Le paramètre de maille rapportés dans la fiche JCPDS 79-1891 concernant le YAG à une valeur de $a_0 = 12,017 \text{ \AA}$. La diminution du paramètre de maille à partir de $12,044 \text{ \AA}$ lors d'un traitement à 900°C vers une valeur de $12,020 \text{ \AA}$, voir le tableau III.2, peut être expliquée par l'amélioration de la cristallinité ainsi qu'à l'augmentation de la taille des cristallites des poudres.

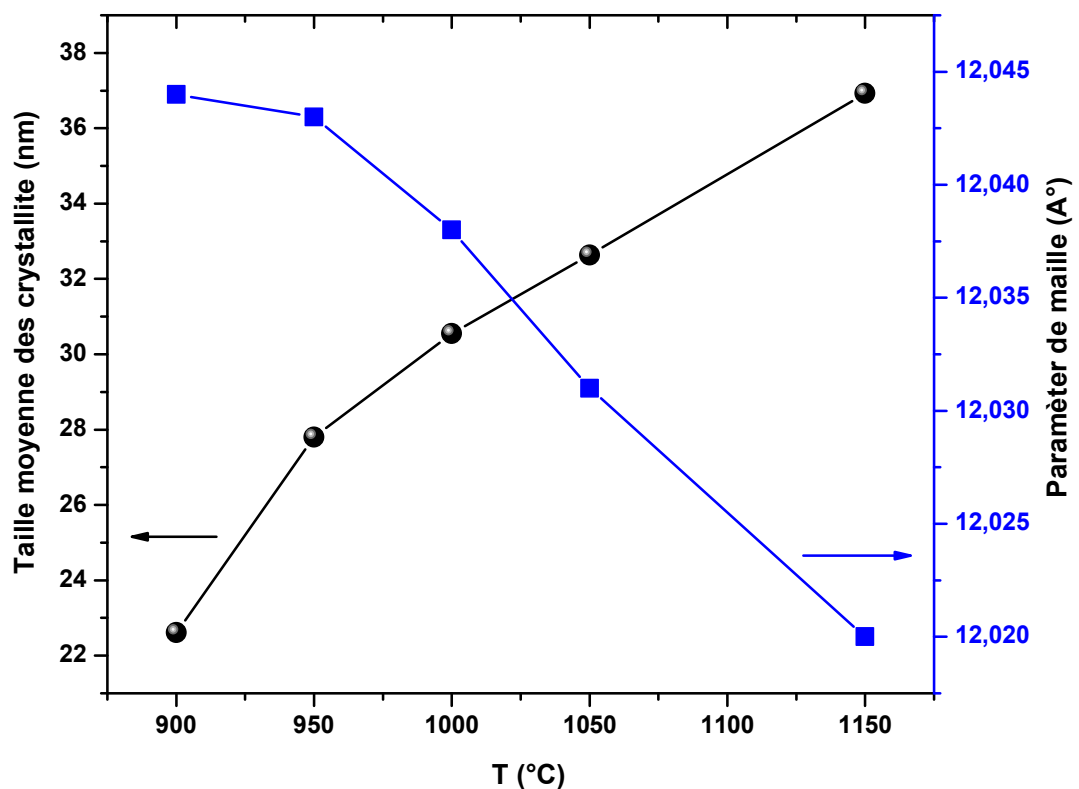


Figure III.17. Evolution de la taille des cristallites et du paramètre de la maille en fonction de la température du traitement thermique.

La diminution du paramètre de maille et l'augmentation de la taille des cristallites comme en témoigne à la figure III.17 est liée à l'amélioration de la cristallinité et la diminution de la densité des défauts. Un comportement similaire a été observé dans travaux menés par A. Boukerika et ses collaborateurs [10] lors de l'étude de l'effet de la température du recuit sur la luminescence des poudres Y_2O_3 dopées aux ions d'euprium trivalents.

III.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

La synthèse des poudres luminophores du YAG :Ce³⁺ de haute qualité optique implique la détermination de la température de recuit optimale nécessaire à l'obtention d'une poudre cristallisée dépourvue de composés organiques. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est utilisée pour comprendre l'évolution des espèces organiques au sein de la matrice élaborée par le procédé sol-gel, en fonction de la température du traitement thermique. L'analyse FTIR à température ambiante des poudres luminophores du YAG dopées Ce³⁺ (0,5 mol %) est suivie en fonction de la température de recuit (durée du recuit 4 heures) comprise entre 800 et 1150 °C.

Les spectres FTIR obtenus sur la poudre non recuite et les poudres ayant subies les différents traitements thermiques sont présentés sur la figure III.18.

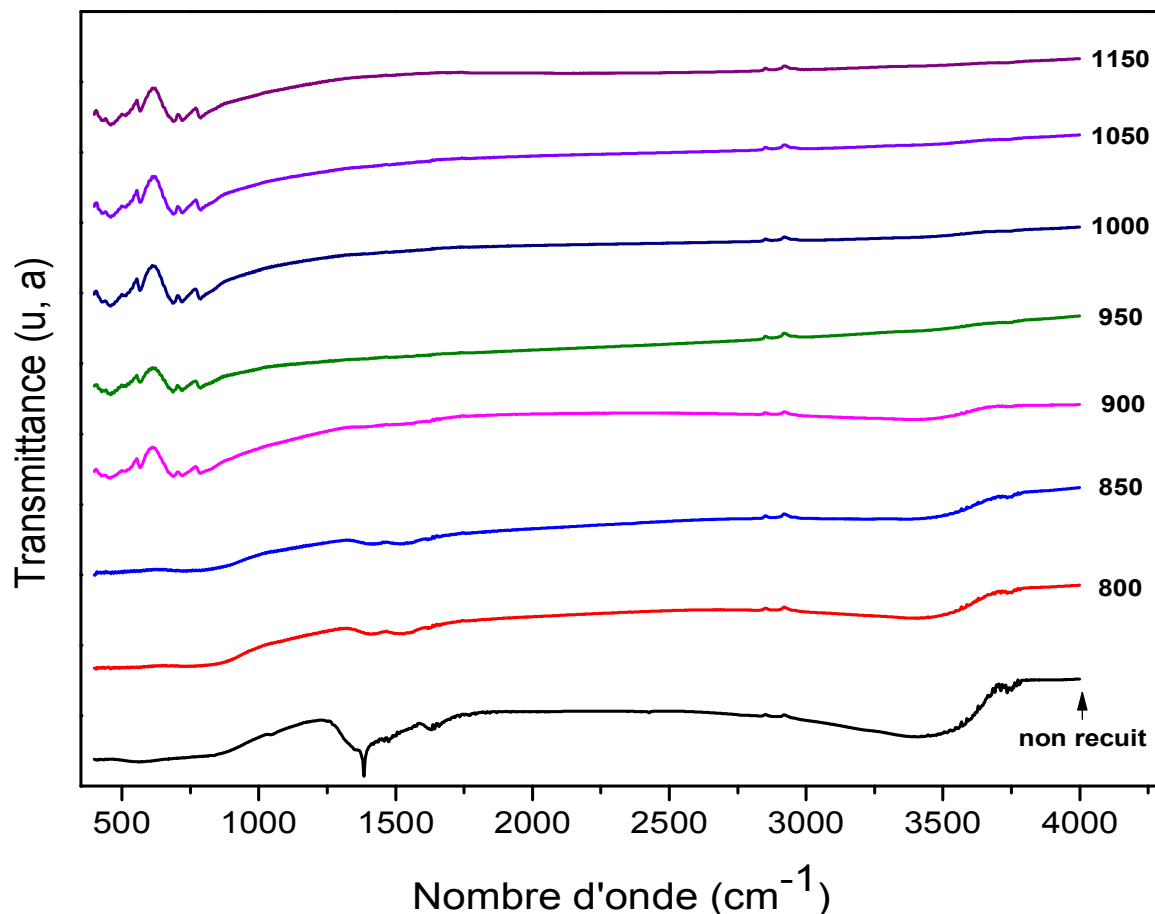


Figure III.18. Spectres infrarouge du xérogel (poudre non recuite) et des poudres YAG : Ce³⁺ (0,5 mol %) recuites entre 800°C à 1150 °C.

III.3.2.1. Poudre non calcinée (xérogel)

Dans un premier temps, l'analyse FTIR a été effectuée sur un xérogel (gel sec) non calciné, le résultat est présenté sur la figure III.19. Sur le spectre correspondant au xérogel, nous observons les bandes caractéristiques des résidus organiques qui peuvent être divisées en trois régions.

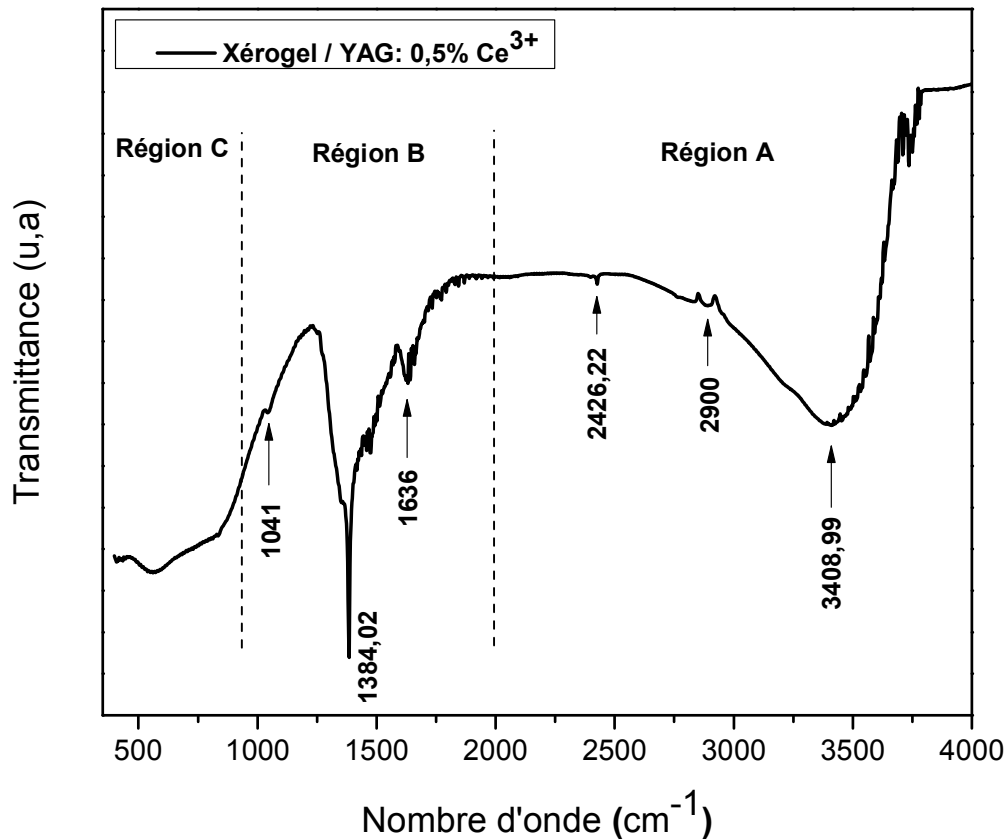


Figure III.19. Spectre FTIR d'un xérogel du YAG :Ce³⁺ non calciné.

Région A: Au-dessus de 2000 cm⁻¹, nous avons observé uniquement les bandes proches de 3000 cm⁻¹ correspondant aux vibrations des liaisons C-H et les bandes vers 3400 cm⁻¹ qui proviennent des vibrations O-H.

Région B: Les bandes comprises entre 900 et 2000 cm⁻¹, le pic principal à 1384,02 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration des liaisons (C-O). La bande située à 1636 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de déformation δ (O-H) des molécules d'eau.

Région C: Dans la gamme 400 et 900 cm⁻¹, nous ne voyons pas les pics caractéristiques des liaisons M-O (M=Al ou Y) de la matrice Y₃Al₅O₁₂.

III.3.2.2. Poudres calcinées à différentes températures

Pour une meilleure compréhension de l'effet du traitement thermique sur l'évolution des bandes caractéristiques aux résidus organiques, nous avons sélectionné les poudres calcinées à 800, 900, 1000 et 1150°C, les spectres FTIR correspondant sont normalisés et présentés sur la figure III.20. Après un traitement thermique de 4 heures à différentes températures, on remarque des changements significatifs sur les spectres FTIR.

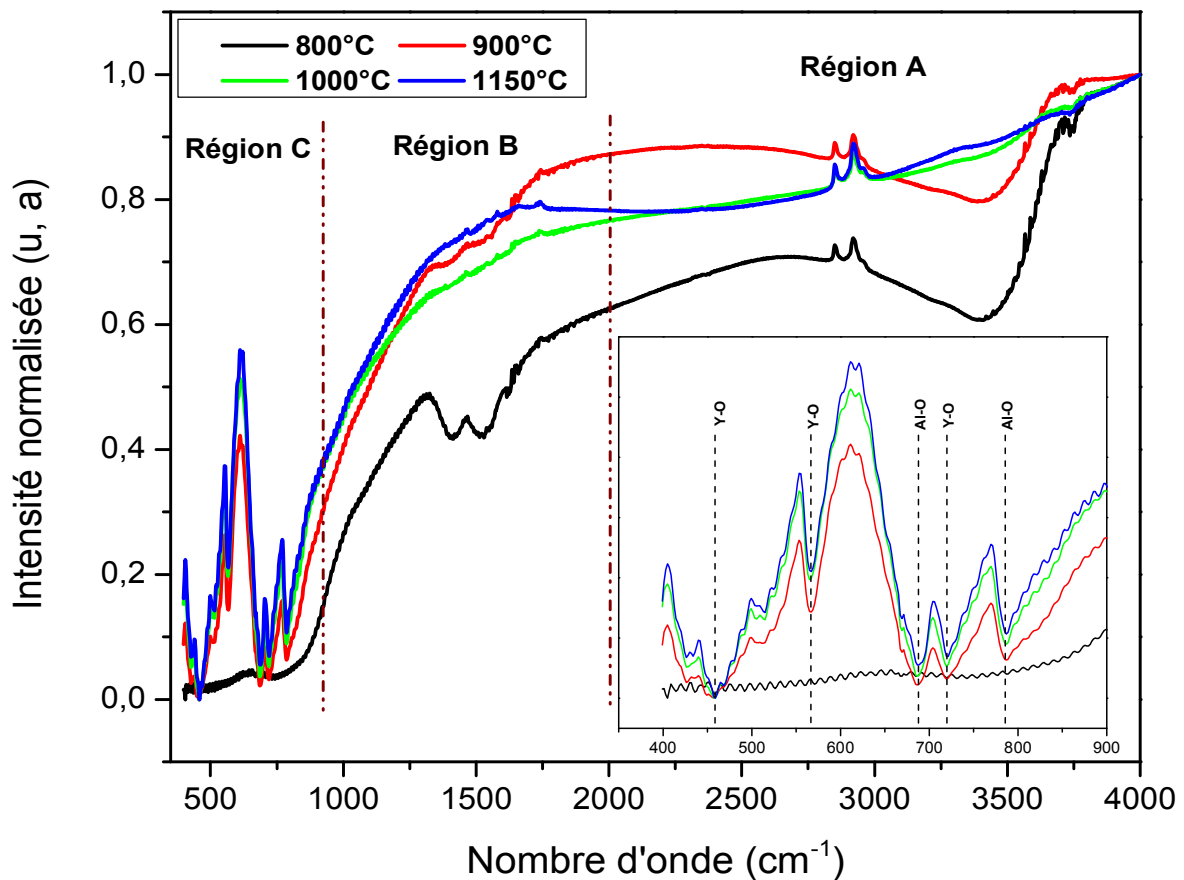


Figure III.20. Spectres FTIR normalisés des poudres luminophores du YAG: Ce³⁺ calcinées à différentes températures.

D'une part, l'intensité des bandes relatives aux résidus organiques (région A et B) diminue quand la température du traitement thermique augmente et ces bandes disparaissent pour un traitement thermique supérieur ou égale à 1000°C. Toutefois, on remarque l'existence de bandes de très faible intensité autour de 2900 cm⁻¹ attribuées à des liaisons C-H ce qui s'expliquerait uniquement par la présence de groupements carbonates piégés au sein de la matrice du YAG.

D'autre part, les bandes caractéristiques des liaisons Y-O et Al-O commencent à apparaître pour une température de recuit supérieure ou égale à 900°C (voir la figure III-20, à l'intérieure). Ces résultats sont en accord avec l'analyse DRX et DSC présentés aux paragraphes III.2.1 et III.3.1 où 900°C correspond à la température de cristallisation de la matrice $Y_3Al_5O_{12}$. L'intensité de ces bandes augmente très fortement lorsque la température passe de 900°C à 1150°C, ce qui est s'explique par l'amélioration de la cristallinité des poudres.

Le tableau III.3 représente les attributions des bandes caractéristiques de la matrice YAG observées dans nos échantillons et comparées avec celles trouvées dans la littérature.

Tableau III.3. Attributions des bandes FTIR observées pour les échantillons du YAG :Ce³⁺.

Bandes observées dans nos échantillons		Littérature	
Position de la bande (cm ⁻¹)	Attribution	Références	Position de la bande (cm ⁻¹)
459	Y-O	Damien Boyer et al [20] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi et al. [5]	462 462
567	Y-O	S.A. Hassanzadeh-Tabrizi et al [5] Prabhakar Rai et al [15]	572 562
687	Al-O	Zhihong Sun et al [21] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi et al [5] Prabhakar Rai et al [15]	688 690 684
720	Y-O	Damien Boyer et al [20] Zhihong Sun et al [21]	724 720
786	Al-O	S.A. Hassanzadeh-Tabrizi et al [5] Prabhakar Rai et al [15]	788 790
1636	O-H	S.A. Hassanzadeh-Tabrizi et al [5]	1650
1385 et 1518	CO₃⁻² (C-O)	Z.-H. Chen et al [22]	1385 and 1518
2900	C-H	Shaokang Yang et al [4]	2965 cm ⁻¹
3000-3600	O-H	S.A. Hassanzadeh-Tabrizi et al [13] Damien Boyere et al [20] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi et al [5]	3000-3600 2700-3800 3000-3600

III.3.3. Influence de la température de recuit sur la luminescence

L'étude de l'évolution des spectres d'excitation et d'émission en fonction de la température de recuit est réalisée sur des poudres luminophores de formulation $Y_{2,985}Al_5O_{12}:Ce_{0,015}$.

Les spectres de fluorescence des poudres $Y_{2,985}Al_5O_{12}:Ce_{0,015}$ recuites à différentes températures dans l'intervalle de 800 à 1150 °C sous excitation bleue (450 nm) sont présentés sur la figure III.21.

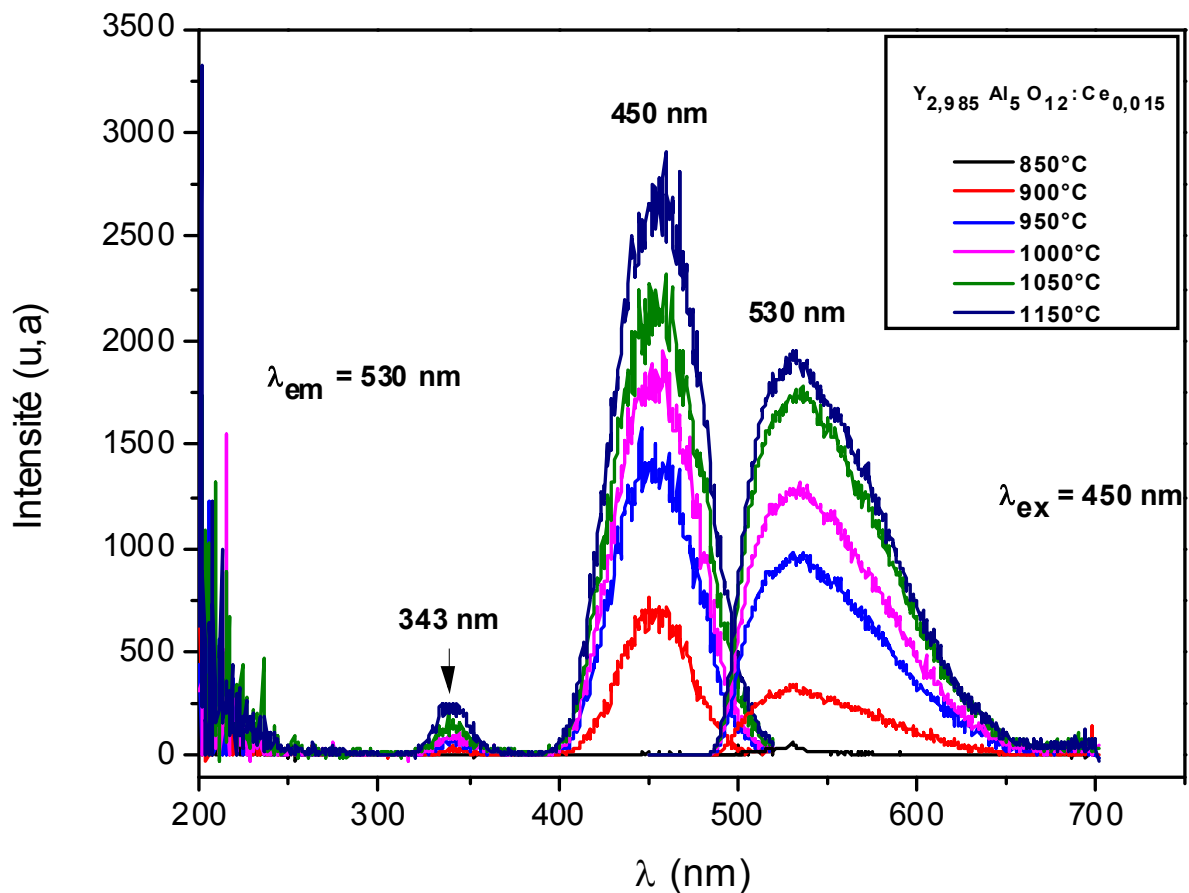


Figure III.21. Spectres de luminescence des poudres $Y_{2,985}Al_5O_{12}:Ce_{0,015}$ recuites à différentes températures ; spectres d'excitation (à gauche) et spectres d'émission (à droite).

D'après la figure III.21 (à droite), l'émission caractéristique des ions Ce^{3+} dans la matrice YAG est observée. Pour le spectre d'émission de la poudre recuite à 850°C, la bande large centrée à 530 nm n'est pas observée, ce qui s'explique par la formation d'une matrice amorphe à cette température. La cristallisation de la matrice YAG commence à avoir lieu dès 900 °C (résultat confirmée par DSC, diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge).

A partir de ce stade, la bande large correspondant à la transition $5d \rightarrow 4f$ caractéristique de l'émission de l'ion Ce^{3+} commence à s'affiner traduisant une densification des poudres.

Nous avons constaté que l'intensité d'émission de nos échantillons augmente progressivement avec la température du traitement thermique. Cet effet a déjà été observé par plusieurs auteurs [16,17, 23]. Ils ont expliqué ce phénomène, d'une part par l'amélioration du degré de cristallisation (cristallinité) et l'incorporation des ions Ce^{3+} dans les sites Y^{3+} dans le réseau cristallin. D'autre part, à des basse températures de recuit le réseau cristallin est assez désordonné et les centres des piégées de la lumière (comme NO_3 , OH) sont relativement importantes, ce qui conduit à un affaiblissement de l'émission.

Les mêmes poudres luminophores du $Y_{2,985}Al_5O_{12} : Ce_{0,015}$ ont été excités à 330 nm, les spectres d'excitation et d'émission sont présentés sur la figure III.22. Nous constatons que l'excitation à 330 nm n'influe pas sur la position et l'évolution des bandes d'excitations et d'émission mais elle influe notablement sur l'intensité lumineuse.

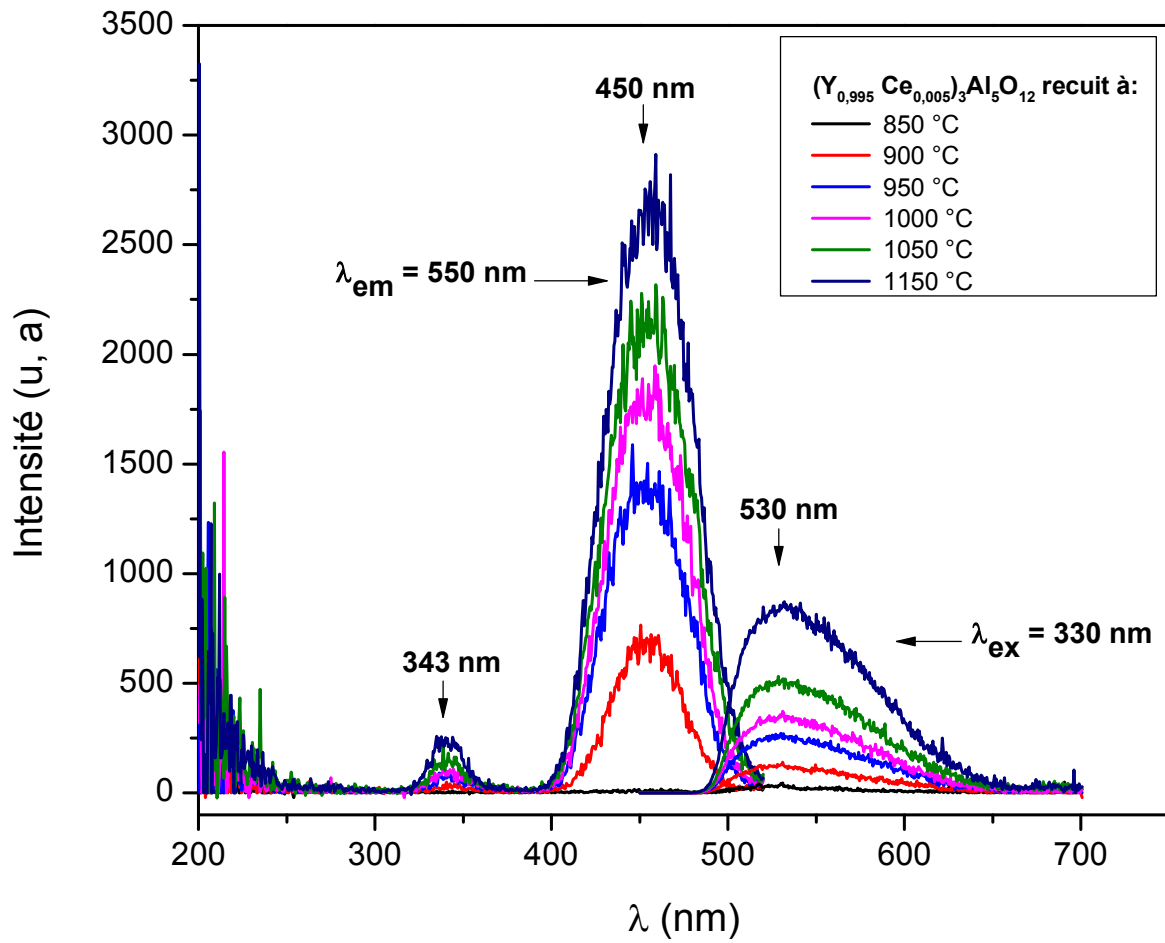


Figure III.22. Spectres de fluorescence des poudres $Y_{2,985}Ce_{0,015}Al_5O_{12}$ recuites à différentes températures ; Spectres d'excitation (à gauche) et spectres d'émission (à droite).

III.3.3.1. Effet de la taille des cristallites sur le déplacement des spectres d'émission

Pour une meilleure compréhension de l'effet de la taille des cristallites sur le déplacement des bandes d'émission des ions Ce^{3+} dans la matrice hôte du YAG. Nous avons réalisé une déconvolution des spectres d'émission de la figure III.21 en deux bandes gaussiennes. Les résultats de la déconvolution sont présentés sur la figure III.23. Ces deux bandes gaussiennes représentent les transitions inter-configurationnelles $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ et $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$ à la température ambiante en fonction de la température du traitement thermique. Sur la figure III.23, on observe lorsque la taille des cristallites augmente la transition énergétique $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ devient de plus en plus intense par rapport à la transition $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$. Cela est probablement dû à l'augmentation de l'auto-absorption des ions Ce^{3+} dans la matrice du YAG.

Les valeurs des paramètres spectroscopiques tels que ; l'énergie des transitions $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ou ${}^2F_{7/2}$, l'écart énergétique (ΔE), l'énergie de la ligne à zéro phonon (ZPL) et le déplacement stokes (ΔE_S) mesurées à partir de la déconvolution sont présentées dans le tableau III.4. Sur la figure III.24 nous présentons la méthode de calcul d'énergie du déplacement stokes (ΔE_S) ainsi que d'énergie de la ligne à zéro phonon. En effet, nous avons tracé l'évolution d'énergie de transition et de ΔE en fonction de la température de recuit dans la figure III-25. Nous avons constaté que l'augmentation de la taille des cristallites provoque :

1. Un décalage vers les hautes énergies où décalage vers le bleu (blueshift en anglais)
2. Une diminution de l'écart énergétique(ΔE).
3. Une diminution des valeurs d'énergie de la ligne à zéro phonon.
4. Une augmentation des valeurs d'énergies du déplacement de stokes.

La diminution des valeurs de l'écart énergétique (ΔE) lorsque la taille des cristallites augmente est liée à la diminution de la force du champ cristallin. Ce résultat est concordant avec des études présentés dans la littérature [13, 24]. La faible valeur d'énergie du déplacement de stokes observée pour les petites tailles des cristallites peut être expliquée par la rigidité du cristal dans les nanophosphors et par la courte distance d'équilibre des ions Ce^{3+} avec ses ligands [25]. En effet, Blasse et ses collaborateurs [26] ont montré l'existence de deux cas pour lesquels le décalage vers le rouge (Redshift) se produise: soit, avec l'augmentation d'énergie du déplacement de stokes (ΔE_S). Soit, le niveau le plus bas de la configuration $5d$ ($5d_1$) est exceptionnellement bas.

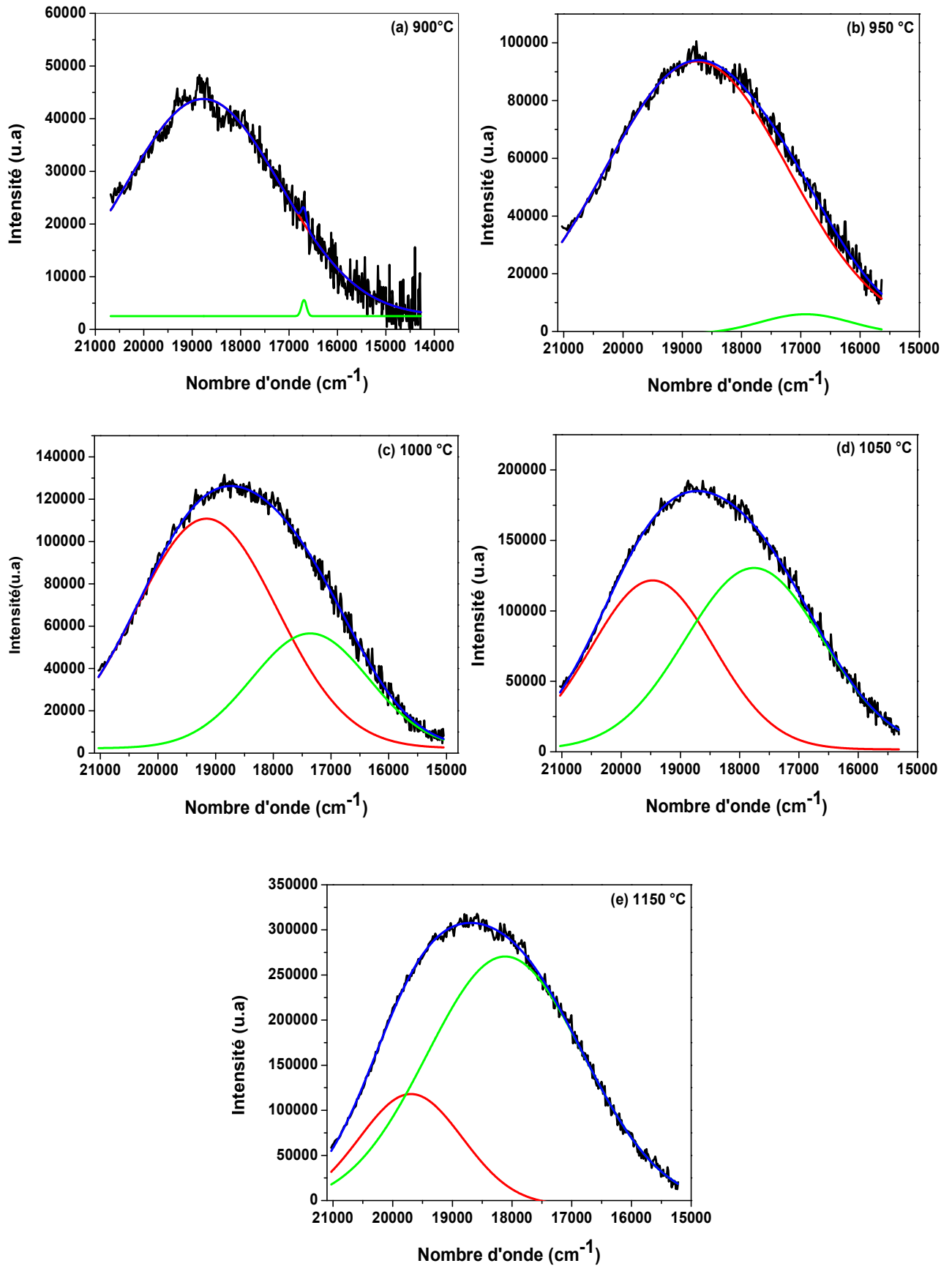


Figure III.23. Déconvolution en deux bandes gaussiennes des spectres d'émission enregistrés à température ambiante.

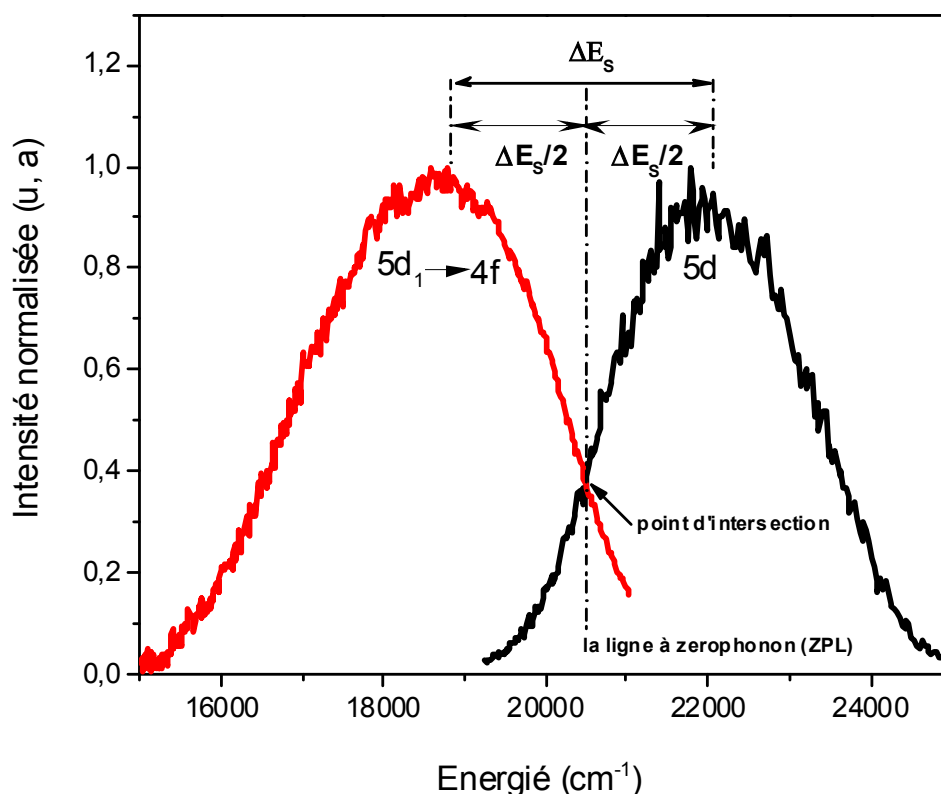


Figure III.24. Calcul du déplacement stocks (ΔE_s) et d'énergie de la ligne à zéro phonon à partir des spectres d'excitation et d'émission.

Tableau III.4. Calculs des paramètres spectroscopiques à partir de la déconvolution en deux bandes gaussiennes.

Temperature (°C)	Energie de transition (cm ⁻¹) 5d → ² F _{5/2}	Energie de transition (cm ⁻¹) 5d → ² F _{7/2}	ΔE (cm ⁻¹)	Energie de la ligne à Zéro phonon (ZPL) (cm ⁻¹)	Déplacement de Stokes ΔE_s (cm ⁻¹)
850	-----	-----	-----	-----	-----
900	18754	16691	2081	21219	2012
950	18773	16920	1834	20684	2865
1000	19157	17360	1796	20625	2983
1050	19469	17759	1710	20508	3217
1150	19694	18115	1579	20499	3235

De plus, le niveau 5d₁ ne présente pas un déplacement (reste stable) avec le changement de la taille des cristallites. Par ailleurs, G. Xia et ses collaborateurs [27, 28], ont montré que l'émission des ions Ce³⁺ dans les nano-cristaux du YAG: Ce³⁺ est décalé vers le

bleu par rapport à l'émission d'un monocristal du YAG : Ce. Ils ont expliqué ce résultat par la diminution du paramètre de maille affecté par la force du champ cristallin autour des ions Ce^{3+} .

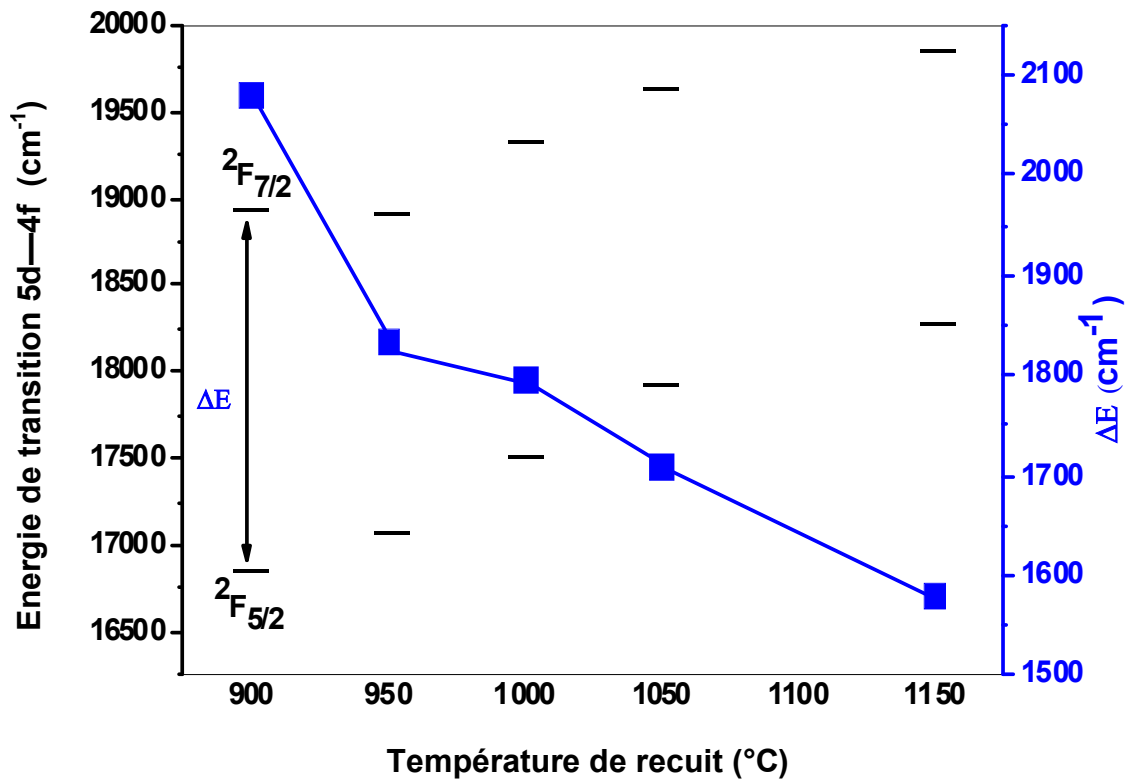


Figure III.25. Evolution d'énergie de transition et de ΔE en fonction de la température de recuit.

D'après les résultats présentés sur le tableau III.4, nous observons une augmentation des valeurs d'énergie du déplacement de stocks qui s'accompagne par une augmentation des valeurs d'énergie de transition $5d \rightarrow {}^2F_j$ ($j=5/2, 7/2$). Ce résultat est en contradiction avec la plupart des publications.

Pour expliquer cette anomalie, nous avons considéré deux modèles. Le premier est le modèle de Meltzer [29] qui est associé à l'indice de réfraction du nanomatériau. Le deuxième est le modèle empirique de Thiel [30], qui se base sur la prévision de l'écart énergétique entre le niveau 4f de l'ion de terre rare et le maximum de la bande de valence de la matrice hôte. Dans ce qui suit, nous avons proposé une approche basée sur l'évolution de l'écart énergétique de l'état 4f et le maximum de la bande de valence en fonction de la taille des cristallites (température de recuit).

C.W. Thiel et ses collaborateurs [30] proposent un modèle empirique qui décrit la variation entre l'état 4f et le maximum de la bande de valence des ions lanthanides dans plusieurs composés inorganiques. Ce modèle basé uniquement sur l'indice de réfraction des matériaux. Selon ce modèle, nous pouvons estimer la position de l'état 4f par rapport au maximum de la bande de valence appelé ΔE_{4f-MBV} en utilisant l'expression suivante:

$$\Delta E_{4f-MBV} \approx I_f - 37.0 \text{ eV} - \left(\frac{10.9 \text{ eV}}{n^2} \right) - 0.13 \text{ eV} (A - 67) \quad (\text{III. 1})$$

I_f c'est le potentiel d'ionisation des ions libres, n est l'indice de réfraction du matériau hôte dans la région du visible et A est le nombre atomique du lanthanide trivalent.

Par ailleurs, il est bien connu que les nanoparticules occupent seulement une petite fraction du volume total. Alors, il est nécessaire d'introduire un indice de réfraction effectif, n_{eff} , qui se compose de l'indice des nanoparticules entourées dans un milieu d'indice de réfraction n_{mil} [31]. Donc, l'indice de réfraction effectif peut être écrit comme suit :

$$n_{eff}(x) = xn_{NP} + (1-x)n_{mil} \quad (\text{III. 2})$$

Où x est le facteur de remplissage qui est la fraction de l'espace occupée par les nanoparticules. Donc, pour les nanoparticules, n dans l'équation (III.1) est remplacée par $n_{eff}(x)$. L'utilisation de n_{eff} est valable lorsque la taille moyenne des particules est beaucoup plus petite que la longueur d'onde de la lumière, ce qui est le cas dans cette étude. Pour nos échantillons du YAG: Ce³⁺, l'indice de réfraction du YAG est $n_{YAG} = 1,82$ [30] ainsi que le milieu dans lequel le YAG: Ce³⁺ est placé c'est l'air, ce qui rend $n_{mil} = n_{air} = 1$. Donc, pour des nanopoudres du YAG la relation (III. 2) devient:

$$n_{eff}(x) = 0.82x + 1 \quad (\text{III. 3})$$

$$\Delta E_{4f-MBV} \approx I_f - 37.0 \text{ eV} - \left(\frac{10.9 \text{ eV}}{(n_{eff})^2} \right) - 0.13 \text{ eV} (A - 67) \quad (\text{III. 4})$$

$$\Delta E_{4f-MBV} \approx I_f - 37.0 \text{ eV} - \left(\frac{10.9 \text{ eV}}{(0.82x + 1)^2} \right) - 0.13 \text{ eV} (A - 67) \quad (\text{III. 5})$$

$$\Delta E_{4f-MBV}(x) \approx 1.317 - \left(\frac{10.9 \text{ eV}}{(0.82x+1)^2} \right) \quad (\text{III. 6})$$

La figure III.26 montre l'évolution de ΔE_{4f-MBV} en fonction du facteur de remplissage x pour le YAG.

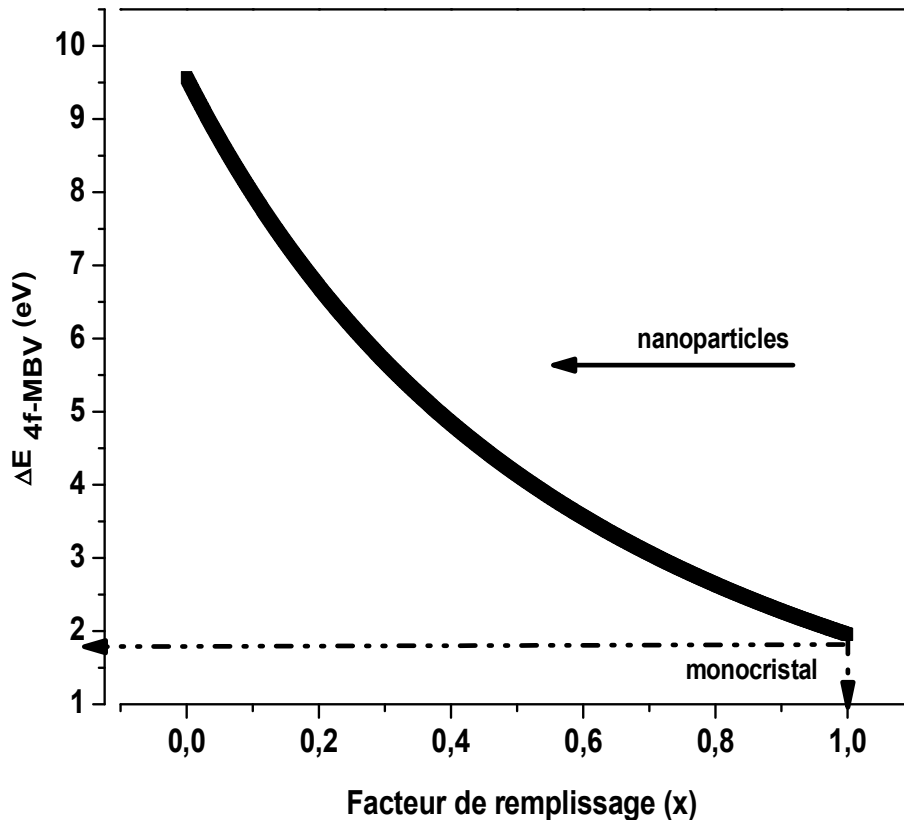


Figure III.26. Evolution de ΔE_{4f-MBV} en fonction du facteur de remplissage x .

Si nous posons $x = 1$ ($x=1$; c'est pour un monocristal du YAG [32]) la valeur de $\Delta E_{4f-MBV} = 1,95$ eV, et si l'on ajoute la valeur de déviation standard qui est égale à 0.7 eV [30]. Donc, nous obtenons une valeur de 2.65 eV, ce qui est en accord avec la valeur d'un monocristal du YAG. Selon les mesures de la photoconductivité effectuées sur des échantillons du YAG: Ce menée par C.W. Thiel et ses collaborateurs [33]. Ils ont montré que l'état 4f de l'ion Ce^{3+} est situé à 2,7 eV au-dessus du maximum de la bande de valence, ce qui est très proche à la valeur présenté dans cette étude (2,65 eV).

Donc, pour chaque taille de cristallite D , on a une valeur du facteur de remplissage x correspondant. La différence d'énergie $\Delta E_{4f-MBV}(x)$ entre deux taille différent est appelé δE

Pour une meilleure compréhension, nous présentons sur la figure III.27 un schéma des niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} en fonction de la température du traitement thermique.

$$[E_{5d \rightarrow ^2F_{5/2}}(x_1) - E_{5d \rightarrow ^2F_{5/2}}(x_2)] = [\Delta E_{4f-MBV}(x_1) - \Delta E_{4f-MBV}(x_2)] = \delta E \quad (III. 7)$$

$$\delta E = 10.9 eV \left(\frac{1}{(0.82x_1 + 1)^2} - \frac{1}{(0.82x_2 + 1)^2} \right) \quad (III. 8)$$

Expérimentalement, nous pouvons déterminer la valeur δE à partir des spectres d'émission et si nous connaissons une seule valeur du facteur de remplissage x correspondant à une taille de cristallite donnée, nous pouvons déterminer tous les facteurs de remplissage correspondant à chaque taille de cristallite du YAG : Ce^{3+} . A base de l'équation (III. 8), lorsque la taille des cristallites augmente le décalage vers le bleu est peut être prévu.

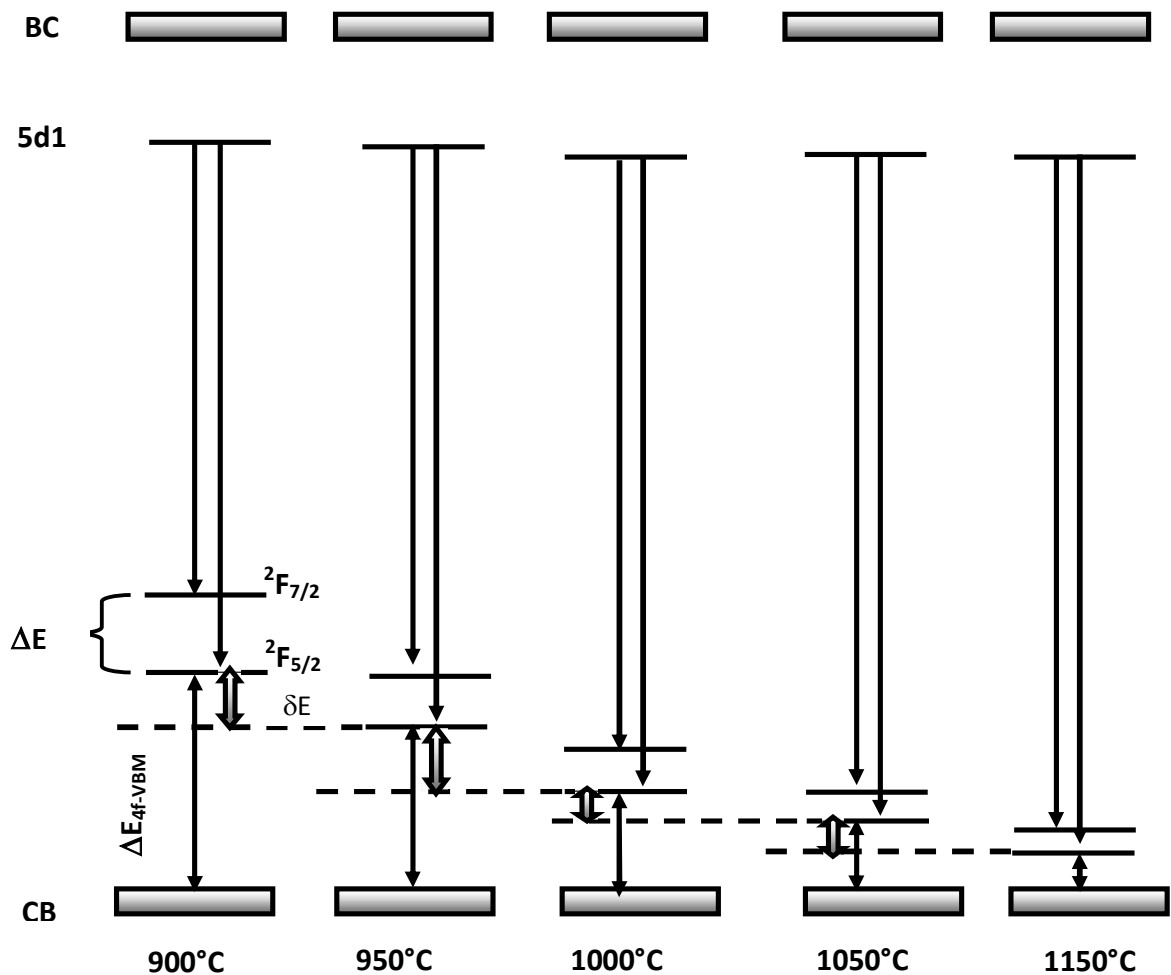


Figure III.27. Evolution des niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} dans la bande interdite de la matrice YAG.

De plus, nous pensons que le niveau $5d_1$ garde la même position à cause de l'effet observé récemment par S.P. Feofilov et ses collaborateurs [34]. Selon ces auteurs, la fluorescence des ions du Ce^{3+} dans les nano-cristaux du YAG est observée même lors de l'excitation au-dessous de la ligne à zéro phonon (ZPL) $4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$. Par ailleurs, pour les températures de recuit $T_1 = 900$ °C et $T_2 = 1150$ °C, nous avons trouvé une valeur de $\delta E = 940$ cm^{-1} , cette valeur est inférieure à celle trouvée par Feofilov et ses collaborateurs (1650 cm^{-1}) [34]. La ligne à zéro-phonon (ZPL) de la transition $4f^1 (^2F_{5/2}) \rightarrow 4f^0 5d^1$ qui est située à 489 nm (20449 cm^{-1}) observé par Feofilov est comparable avec les valeurs montrées dans le tableau III.4. Pour cette raison, nous avons supposé que δE présente une énergie supplémentaire qui peut être dérivé des phonons du YAG.

III.4. Etude de l'influence du pH de la solution

Afin d'étudier l'influence de la valeur du pH de la solution sur les propriétés structurales et spectroscopiques de nos composés, nous avons préparé des poudres de $Y_{2,985}Al_5O_{12}:Ce_{0,015}$ par la voie sol-gel avec différentes valeurs du pH de la solution (pH=1, 2, 3, 4, 6 et 8).

III.4.1. Etude structurale par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres luminophores de formulation $Y_{2,985}Al_5O_{12}:Ce_{0,015}$ synthétisées à différentes valeurs du pH et recuites à 1000°C pendant 4h sont présentés sur la figure III.28. Sur ces diffractogrammes X, nous avons constaté que pour des valeurs du pH ≤ 4 , nous obtenons une phase du YAG pure. Cette phase est indexée comme étant la phase cubique de $Y_3Al_5O_{12}$ référencée JCPDS 79-1891.

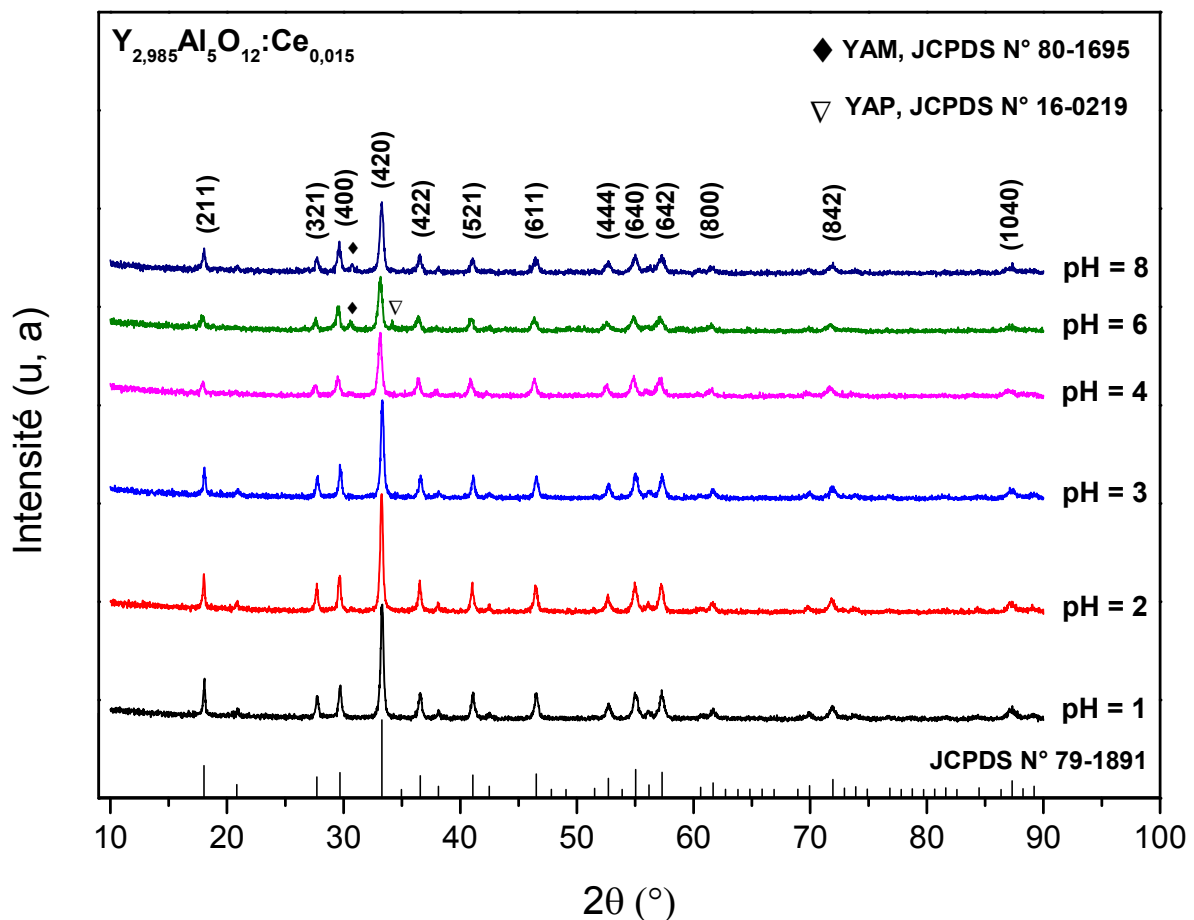


Figure III.28. Diffractogrammes X des poudres luminophores $Y_{2,985}Al_5O_{12}:Ce_{0,015}$ synthétisées à différentes pH de la solution.

D'autre part, pour des valeurs du $\text{pH} \geq 6$, les analyses par DRX, ont montré un mélange de phases $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM) et YAlO_3 (YAP) comme il est indiqué sur la figure III.29. La détection de la phase YAM a été confirmée par la présence d'un pic de diffraction autour de $30,6^\circ$ (2θ). Ce pic est bien superposé avec la fiche JCPDS 80-1695 caractéristique de la structure monoclinique du YAM. On remarque aussi l'apparition d'un autre pic de faible intensité, n'appartient pas à la matrice YAG, vers 34° (2θ) qui correspond à la phase perovskite du YAlO_3 (YAP) et qui est bien identifié dans la carte JCPDS 16-0219. Ce pic n'apparaît pas sur le spectre de diffraction de la poudre préparée avec un $\text{pH} = 8$, ce qui témoigne du caractère métastable de cette phase.

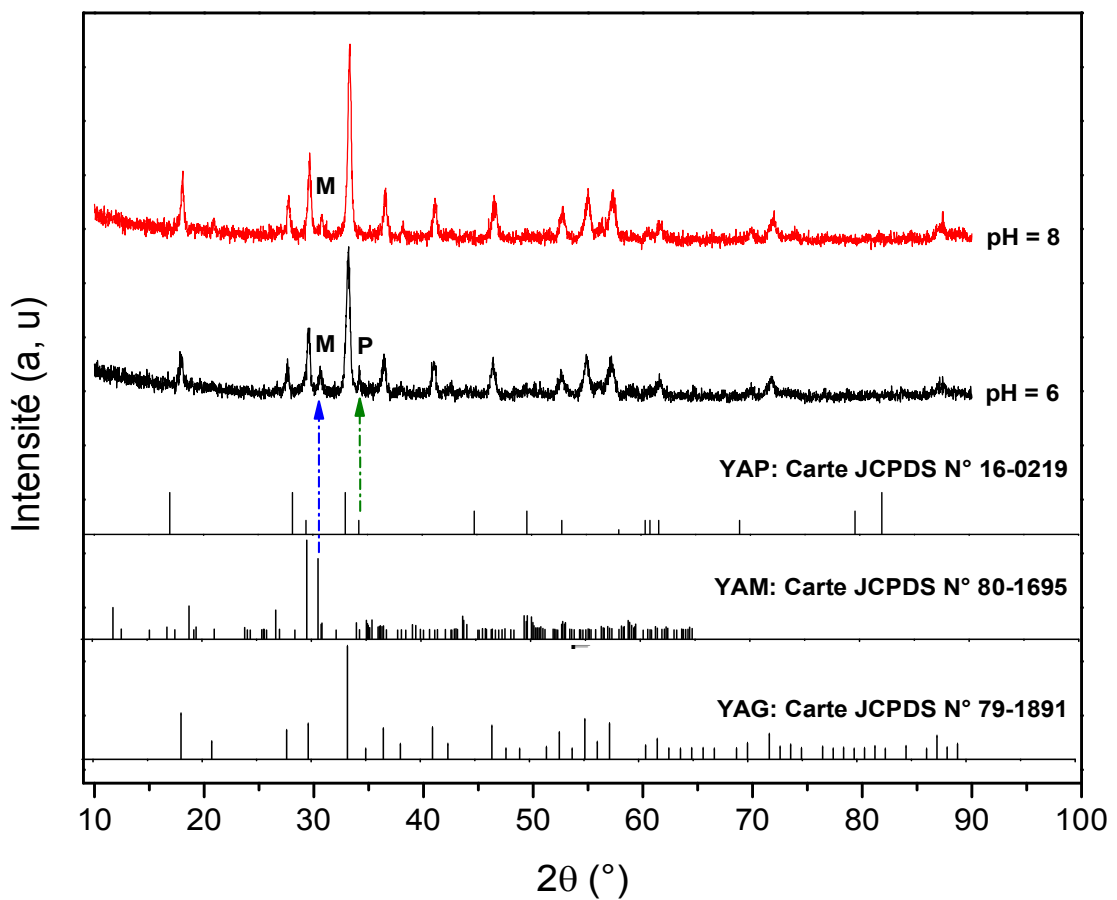


Figure III.29. Comparaison des spectres de diffraction $\text{Y}_{2.985}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.015}$ préparée avec un $\text{pH} \geq 6$ avec la base de données JCPDS.

Soulignons que ce phénomène a déjà été observé pour la première fois en 2012 par Zhang Le et [35], lors de l'étude des propriétés de photoluminescences des poudres du $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ élaborées par la voie citrate sol-gel. Ils ont montré la formation d'un mélange de phases YAG, YAM et YAP pour des valeurs du $\text{pH} \geq 4$.

Nous observons durant les étapes de synthèse de ces poudres luminophores, l'apparition d'une précipitation blanche qui se déclenche à partir d'un pH = 6. Lorsque le pH ≥ 6 , les ions d'aluminium (Al^{3+}) commencent à se précipiter et forment l'hydroxyde d'aluminium [$Al(OH)_x$] et cela conduit à un mélange local non uniforme en ions Y^{3+} et Al^{3+} dans le réseau formé et par conséquent à un rapport Y :Al supérieur ou inférieur à la valeur 3:5. La probabilité de formation des phases YAM, YAP et YAG selon la concentration des ions Y^{3+} et Al^{3+} dans la solution de départ est schématisée dans le diagramme présenté ci-dessous (voir la figure III.30).

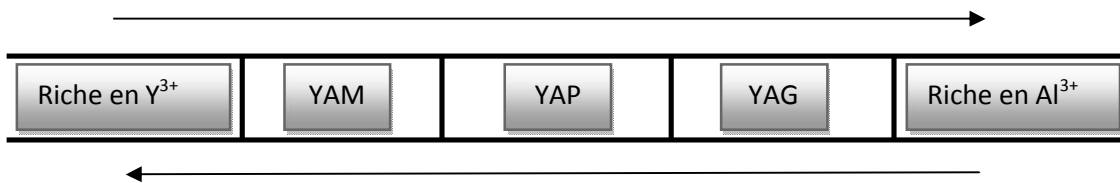


Figure III.30. Diagramme de formation des différentes phases YAG, YAM et YAP.

La taille moyenne des cristallites des échantillons préparés à différentes valeurs du pH a été calculée à partir des données de diffraction des rayons X en utilisant la formule de Scherrer et l'approche de Williamson-Hall. Les graphes de Williamson-Hall tracés en fonction de la valeur du pH sont présentés sur la figure III.31. Les résultats des calculs de D_{Sch} , D_{W-H} , ϵ et a sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Variation D_{Sch} , D_{W-H} , ϵ et a en fonction du pH de la solution.

	pH de la solution					
	pH = 1	pH = 2	pH = 3	pH = 4	pH = 6	pH = 8
$D_{Sch} \pm \Delta D_{Sch}$	31.51	29.19	28.86	23.94	21.60	23.51
	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
(nm)	1.90	0.94	0.57	2.95	2.55	1.32
$D_{W-H} \pm \Delta D_{W-H}$	69.93	51.54	45.24	33.67	26.59	34.72
	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
(nm)	5.26	3.22	2.5	1.96	1.11	2.22
$\epsilon \pm \Delta \epsilon$ (%)	0.00981	0.00513	0.00563	0.0024	0.00766	0.00648
	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
	0.00010	0.00016	0.00021	0.00027	0.00056	0.00047
$a + \Delta a$ (Å)	12.037	12.038	12.045	12.048	12.01	12.016
	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
	0.003	0.004	0.005	0.007	0.01	0.002

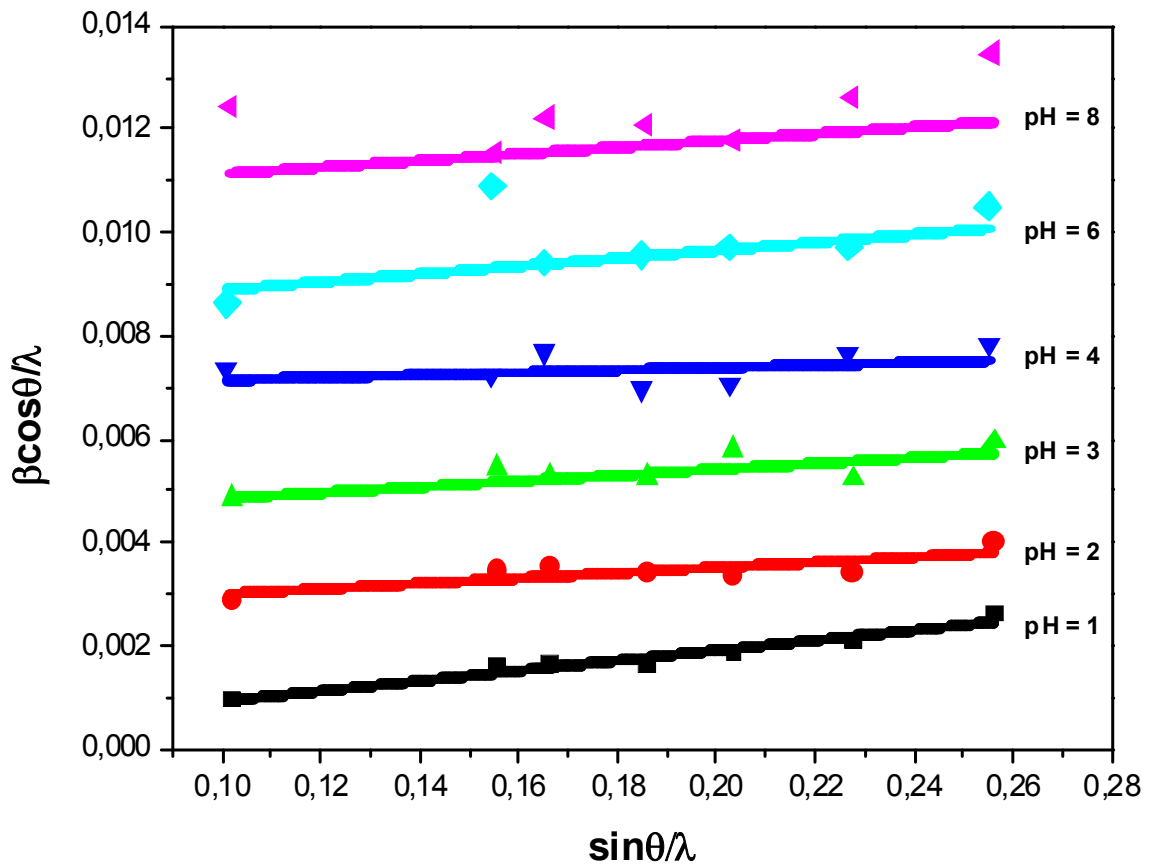


Figure III.31. Graphes de Williamson-Hall des poudres $Y_{2,985}Al_5O_{12}: Ce_{0,015}$ élaborées à différentes valeurs du pH.

Lorsque le pH varie de 1 à 6, nous avons constaté une diminution de la taille des cristallites qui varie de 32 nm à 22 nm. Ainsi, quand le milieu devient basique (pH = 8), on note une augmentation de la taille des cristallites qui tendent vers la valeur de 24 nm. De plus, à partir du tableau III.5, nous observons une diminution de la valeur de la micro-contrainte lorsque le pH augmente et atteint une valeur minimale pour un pH égal à 4. Cela est traduit par une légère pente sur le graphe de Williamson-Hall correspondant (voir la figure III.31). Au-delà de cette valeur, la micro-contrainte tend vers à augmenter. Les poudres du YAG : Ce^{3+} synthétisé avec $pH \geq 6$, présentent des grandes valeurs de micro-contraintes par rapport à l'échantillon obtenu avec un $pH = 4$. Nous avons remarqué que les phases YAM et YAP apparaissent pour des valeurs du $pH \geq 6$, permettant ainsi la formation de défauts supplémentaires menant à un désordre dans les nanopoudres du YAG : Ce^{3+} . Ceci est dû à la différence de la structure cristalline entre le YAG (cubique), YAM (monoclinique) et YAP (Hexagonal). Ainsi, la génération d'un grand nombre de défauts qui augmente le désordre aux interfaces des cristallites conduisant à une augmentation des micro-contraintes dans ces poudres du YAG : Ce^{3+} .

III.4.2. 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 de cérium dans la matrice YAG. Ici, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour étudier la présence de composés organiques dans les poudres synthétisées par procédé sol-gel. Les spectres infrarouges enregistrés pour les échantillons du YAG : Ce³⁺ préparés à différentes valeurs du pH et recuits à 1000 °C pendant 4 h sont présentés sur la figure III.32.

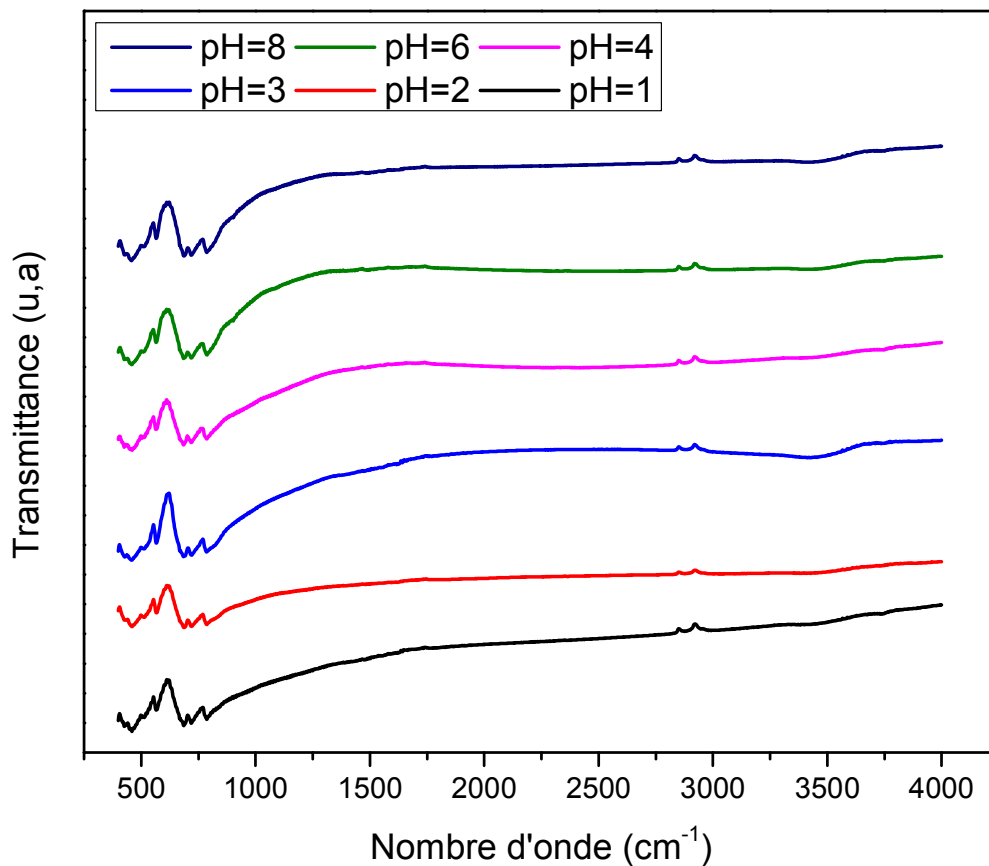


Figure III.32. Spectres FTIR des poudres $Y_{2,985}Al_5O_{12}: Ce_{0,015}$ préparées à différentes pH.

L'identification des bandes observées dans ces spectres infrarouge est similaire à celle rapportées dans le paragraphe III.3.2.2. (voir tableau III.3). Aucune différence remarquable n'est observée lorsque le pH augmente.

III.4.3. Etude des résultats de la photoluminescence

La valeur du pH dans notre élaboration est un facteur qui joue un rôle très important à la détermination des propriétés de luminescence des poudres luminophores de formulation $Y_{2,985}Al_5O_{12}:Ce_{0,015}$. Les poudres obtenues sous différentes valeurs du pH de la solution sont cristallisées dans une phase pure et mixte, ce qui influence inévitablement sur les propriétés de luminescence de nos composés.

La figure III.33 montre les spectres d'excitation et d'émission des poudres $Y_{2,985}Al_5O_{12}:Ce_{0,015}$ synthétisées à différentes valeurs du pH et calcinées à $1000^\circ C$ pendant 4h. L'interprétation des spectres d'excitation et d'émission obtenus (figure III.33. (a) et (b)) est la même que celle présentée précédemment (paragraphe III.2.3).

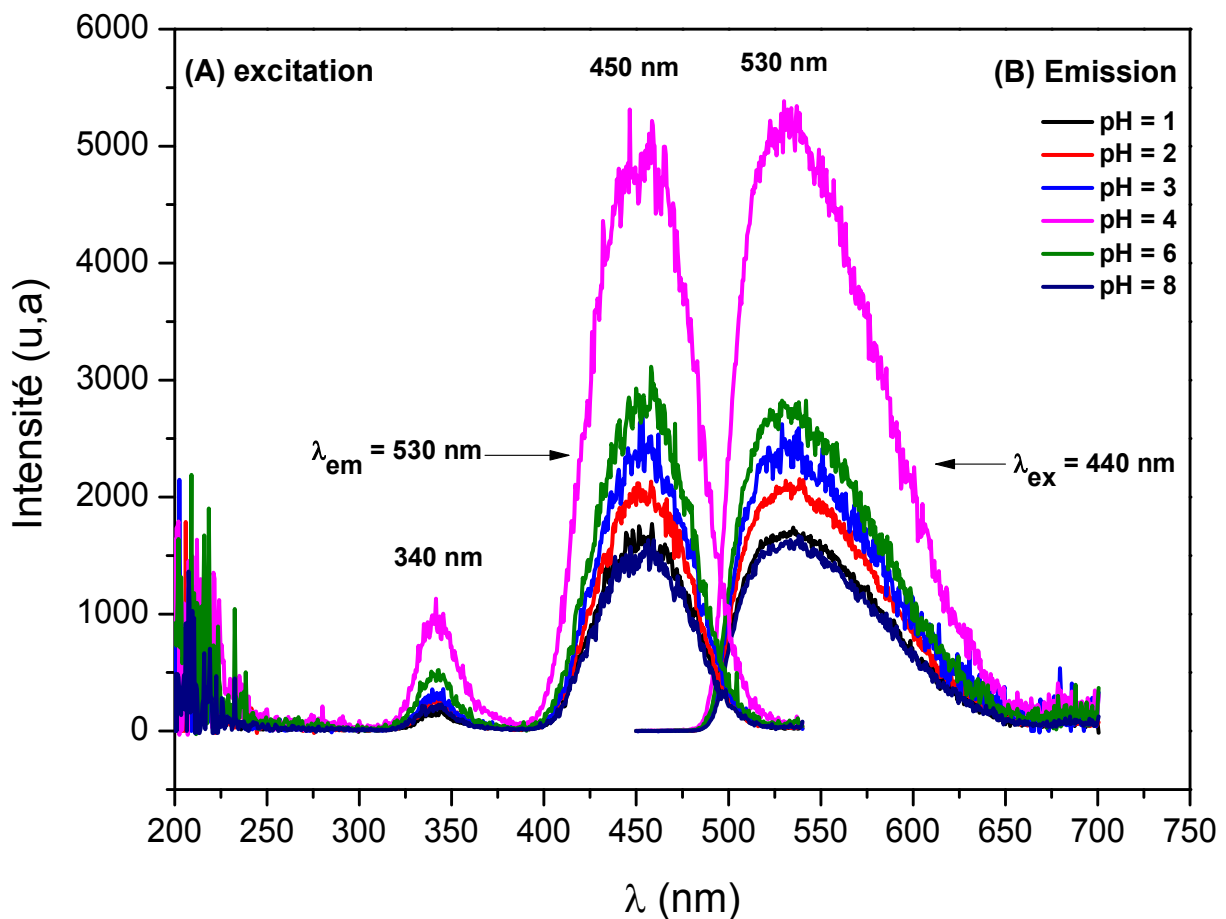


Figure III.33. Spectres d'excitation et d'émission des poudres $Y_{2,985}Al_5O_{12}:Ce_{0,015}$ synthétisées à différentes valeurs du pH.

L'intensité lumineuse en fonction de la valeur du pH a été déterminée en calculant la surface d'émission de la bande large centrée à 530 nm. Sur la figure III.34, on observe que l'intensité d'émission croît avec la valeur du pH et atteint une valeur maximale avec un pH égale à 4. Au-delà de cette valeur, l'intensité lumineuse décroît du fait de la formation d'un mélange de phases du YAM et YAP.

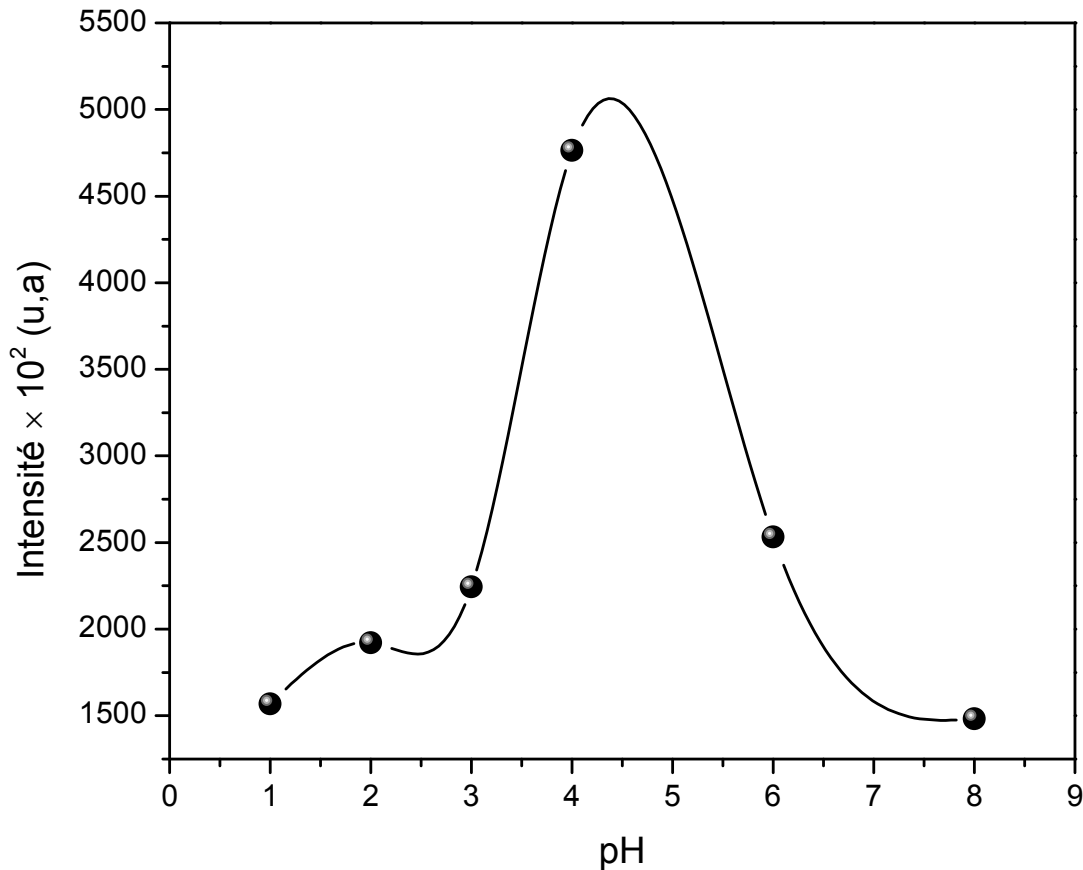


Figure III.34. Variation de l'intensité lumineuse en fonction de la valeur du pH de la solution.

La poudre préparée, avec un pH = 4, présente une faible valeur de contrainte (voir le tableau III.5), Ce qui nous permet d'établir une relation entre la valeur de la contrainte et l'intensité de la bande d'émission centrée à 530 nm du YAG: Ce³⁺. Cette faible valeur de contrainte signifie que l'échantillon contient de très faibles concentrations de défauts par rapport aux autres valeurs du pH. Donc, l'ion Ce³⁺ occupe des sites cristallographiques proches de ceux du monocristal du YAG: Ce³⁺, ce qui donne une meilleure intensité lumineuse.

III.5. Effet des agents complexant sur les propriétés structurales et luminescence de poudres YAG :Ce.

L'intensité lumineuse des poudres YAG dopées en ions cérium est généralement influencées par les conditions de préparation tel que ; la méthode de préparation, la nature du traitement thermique (sous air, atmosphère contrôlée, sous vide), la valeur du pH de la solution et le type des agents complexants utilisés. Dans le domaine des poudres synthétisées par voie sol-gel, les agents complexants et les rapports molaires jouent un rôle important dans les étapes de préparation et durant la période du traitement thermique. À cet égard, de nombreux types d'agent complexant ont été utilisés en raison de leur grande influence sur la qualité finale de la poudre tels que : le polyéthylène glycol (PEG) [36], l'éthylène glycol (EG), acide Acétique (AC) [35, 4] ainsi que le mélange entre EG et AC [13]. D'après la littérature, de nombreuses études ont été faites sur l'étude des propriétés structurales et spectroscopiques des poudres YAG :Ce³⁺ élaborées par procédé sol-gel. Cependant, il y a peu d'études concernant l'influence de l'agent complexant et du rapport molaire sur les propriétés de luminescence de ce matériau.

Dans cette partie de ce chapitre, nous discuterons l'effet des agents complexants sur les propriétés structurales et spectroscopiques de poudres luminophores du YAG: Ce³⁺ préparées par le procédé sol-gel. L'objectif final de cette étude est d'éclaircir le rôle spécifique des agents complexants utilisés (éthylène glycol et de l'acide acétique) et du rapport molaire entre l'éthylène glycol et l'acide acétique sur l'intensité lumineuse.

III.5.1. Analyse par diffraction des rayons X

La Figure III.35 illustre les spectres de DRX des poudres luminophores de composition $Y_{2.985}Al_5O_{12}: Ce_{0.015}$ préparés avec AC, EG, EG : AC \equiv 1:1 et EG: AC \equiv 2:1, et recuites à 1000 ° C pendant 4h. Tous les pics de diffraction observés aux position 2θ : 18.02, 27.6, 29.6, 33.2, 36.5, 41.03, 46.6, 52.6, 54.9, 57.2, 61.4, 71.8 et 87.2 correspondent aux plans (211), (321), (400), (420), (422), (521), (611), (444), (640), (642), (800), (842) et (1040) respectivement. Ces pics peuvent être indexés selon la carte JCPDS 79-1891 caractéristique de la structure cubique des grenat d'aluminium et d'yttrium de groupe d'espace Ia3d. De plus, aucune phase intermédiaire $YAlO_3$ (YAP) et $Y_4Al_2O_9$ (YAM) n'est détectée. L'échantillon préparé avec l'éthylène glycol, présente un pic supplémentaire de très faible

intensité centré à 28.61° (2θ), qui est attribué à la phase de CeO_2 (carte JCPDS 65-5923). D'un côté, le diffractogramme de l'échantillon préparé avec l'acide acétique présentés des pics très étroits et intenses, qui peut être expliqué par une meilleure cristallisation. D'autre côté, il est clairement observé sur la figure III.35 que l'ajout d'une quantité supplémentaire d'éthylène glycol (EG: AC \equiv 2:1) augmente l'intensité des pics de diffraction en comparaison avec l'échantillon préparé avec un rapport molaire EG: AC \equiv 1:1, ce qui s'explique par une amélioration de la cristallinité de la poudre.

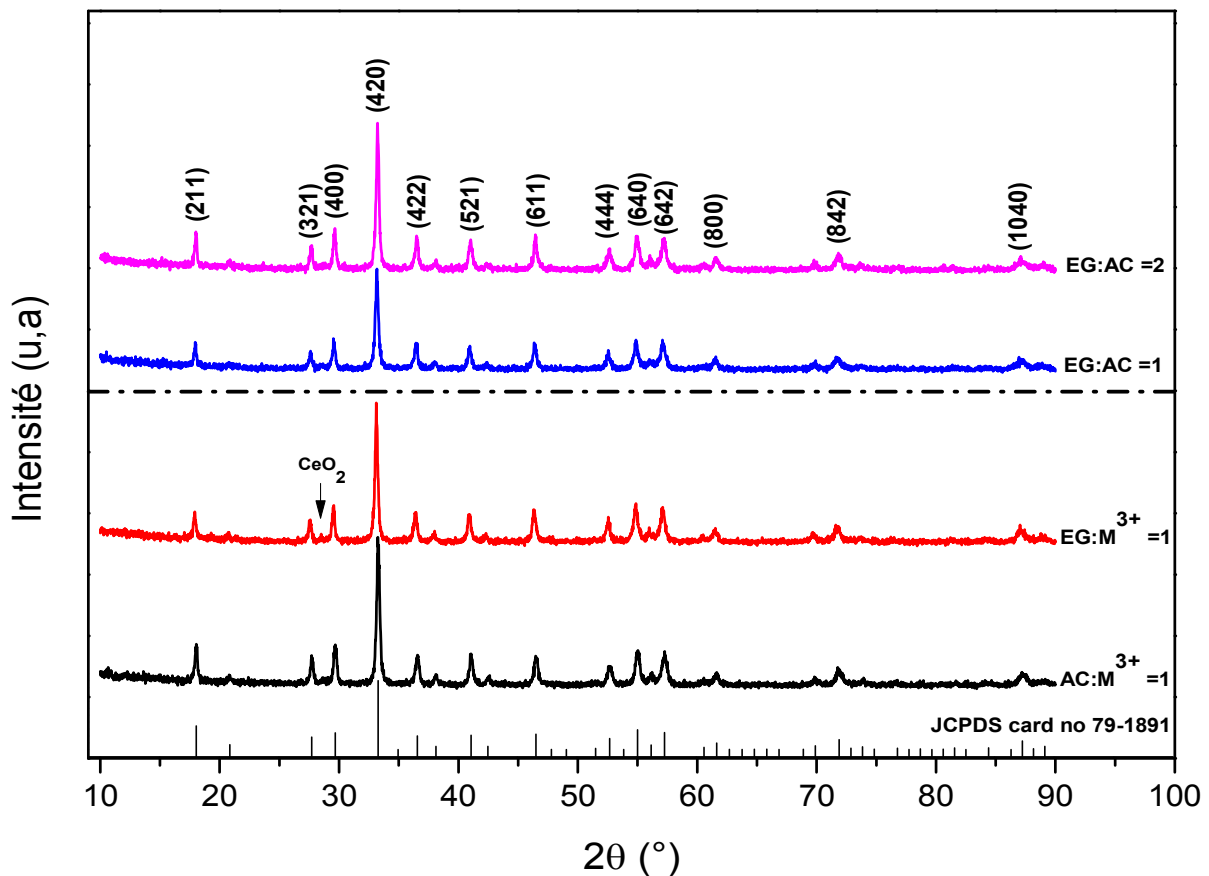


Figure III.35. Diffractogrammes X des échantillons synthétisés à différentes conditions de préparation après calcination à 1000°C pendant 4h.

Les calculs des paramètres structuraux des échantillons étudiés sont résumés dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Paramètres structuraux des échantillons étudiés.

Echantillons	Agents complexants		Rapport molaire	
	Acide acétique AC:M ³⁺ =1	Ethylène glycol EG:M ³⁺ =1	EG: AC =1:1	EG:AC =2:1
D _{Sch} ± ΔD _{Sch} (nm)	29.74 ± 1.34	27.99 ± 3.41	28.15 ± 2.96	30.22 ± 2.24
D _{W-H} ± ΔD _{W-H} (nm)	51.02 ± 5.13	49.26 ± 4.57	33.57 ± 3.73	60.95 ± 5.49
ε ± Δε (%)	0.00776	0.00587	0.0026	0.00809
	± 0.00011	± 0.00010	± 0.00016	± 0.00019
a ± Δa (Å)	12.030 ± 0.006	12.050 ± 0.001	12.030 ± 0.001	12.040 ± 0.003
V ± ΔV (Å ³)	1742.42	1749.24	1743.54	1743.41
	± 5.64	± 14.37	± 5.65	± 9.99

Nous constatons que la plus grande taille moyenne des cristallites de l'ordre de ~ 51nm et 60 nm, sont observées pour les échantillons préparés avec l'acide acétique et un rapport molaire EG: AC ≡ 2:1, respectivement. En outre, les augmentations observées de la taille moyenne des cristallites calculées à partir de l'approche de Williamson-Hall par rapport à l'équation de Scherrer (voir tableau III.6) sont probablement dû à l'élargissement des pics de diffraction provoquées par les micro-contraintes (site vacants, désordre, etc...). Le volume de la maille rapporté à la carte JCPDS 79-1891 pour la matrice YAG est correspond à la valeur de V₀ = 1734 (Å³). Nous pouvons observer sur le tableau III.6, une augmentation du volume de la maille V par rapport à la valeur théorique. Cela peut s'expliquer par la déformation du réseau cristallin causé par l'incorporation d'ions cérium (Ce³⁺).

III.5.2. Absorption infrarouge

Les spectres infrarouges enregistrés pour les échantillons du YAG :Ce préparés à différents agent complexant et rapports molaires après un traitement thermique à 1000 °C pendant 4 h sont présentés sur la figure III.36.

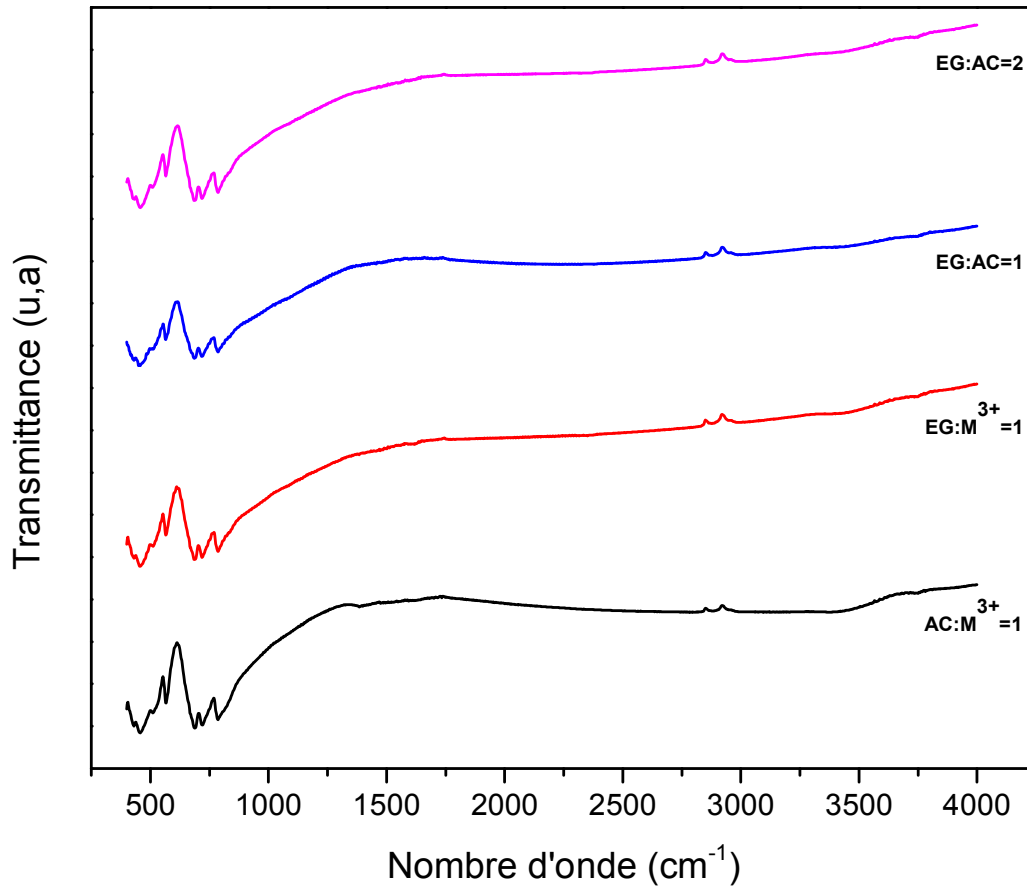


Figure III.36. Spectres FTIR des échantillons du YAG: Ce préparés à différentes conditions de synthèse.

Les attributions des différentes bandes d'absorptions observées sont similaires à celle rapportées dans le paragraphe III.3.2.2. De plus, il n'y a pas de changements significatifs dans les spectres FTIR lorsque l'on a varié le type d'agent complexant ou le rapport molaire.

III.5.3. Etude des spectres de la photoluminescence

III.5.3.1. Spectres d'excitation

La figure III.37 montre les spectres d'excitation de la photoluminescence d'échantillons de YAG: Ce³⁺ enregistrés à température ambiante obtenus à différents agents complexants et rapports molaires après une calcination à 1000 °C pendant 4h. L'interprétation et les attributions des bandes observées est la même que celle présentée aux paragraphes précédents (paragraphe III.2.3).

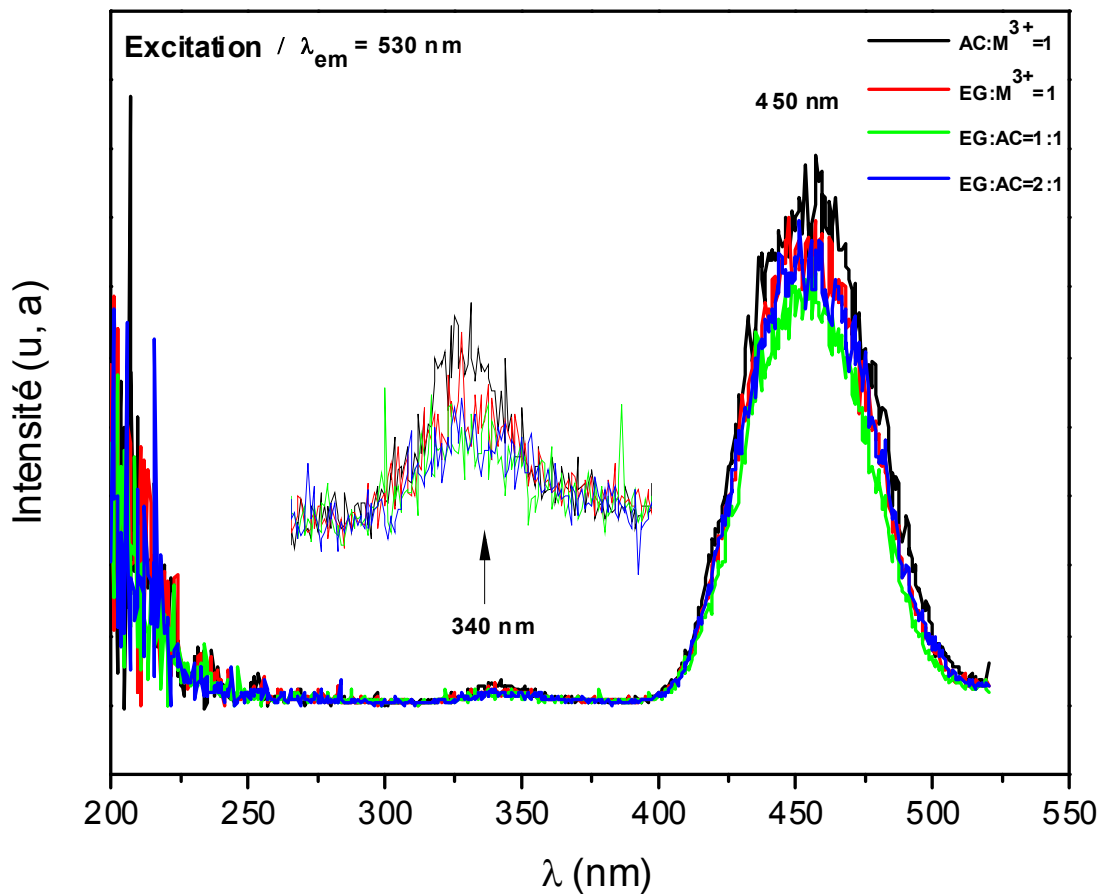


Figure III.37. Spectres d'excitation de poudres luminophores du YAG: Ce³⁺ préparés à différentes conditions.

III.5.3.2. Spectres d'émission

Les spectres d'émission de nos échantillons enregistrés à température ambiante sous excitation de 450 nm après un traitement thermique à 1000 ° C pendant 4h sont présentés sur la figure III.38. Sur la figure III.38 (a), on constate que l'échantillon préparé avec l'acide acétique donne une forte intensité lumineuse. Ce résultat peut être expliqué par l'obtention d'une meilleure cristallinité qui s'accompagne par une grande taille des cristallites par rapport à l'échantillon obtenu par l'éthylène glycol. Cependant, la faible intensité de l'émission des ions Ce³⁺ au sein de la matrice YAG synthétisée avec l'éthylène glycol est probablement due à la ségrégation du cérium sous forme CeO₂ (voir la figure III.35). D'après nos connaissances, cette étude comparative n'a jamais été faite et aucune publication similaire n'est trouvée dans la littérature.

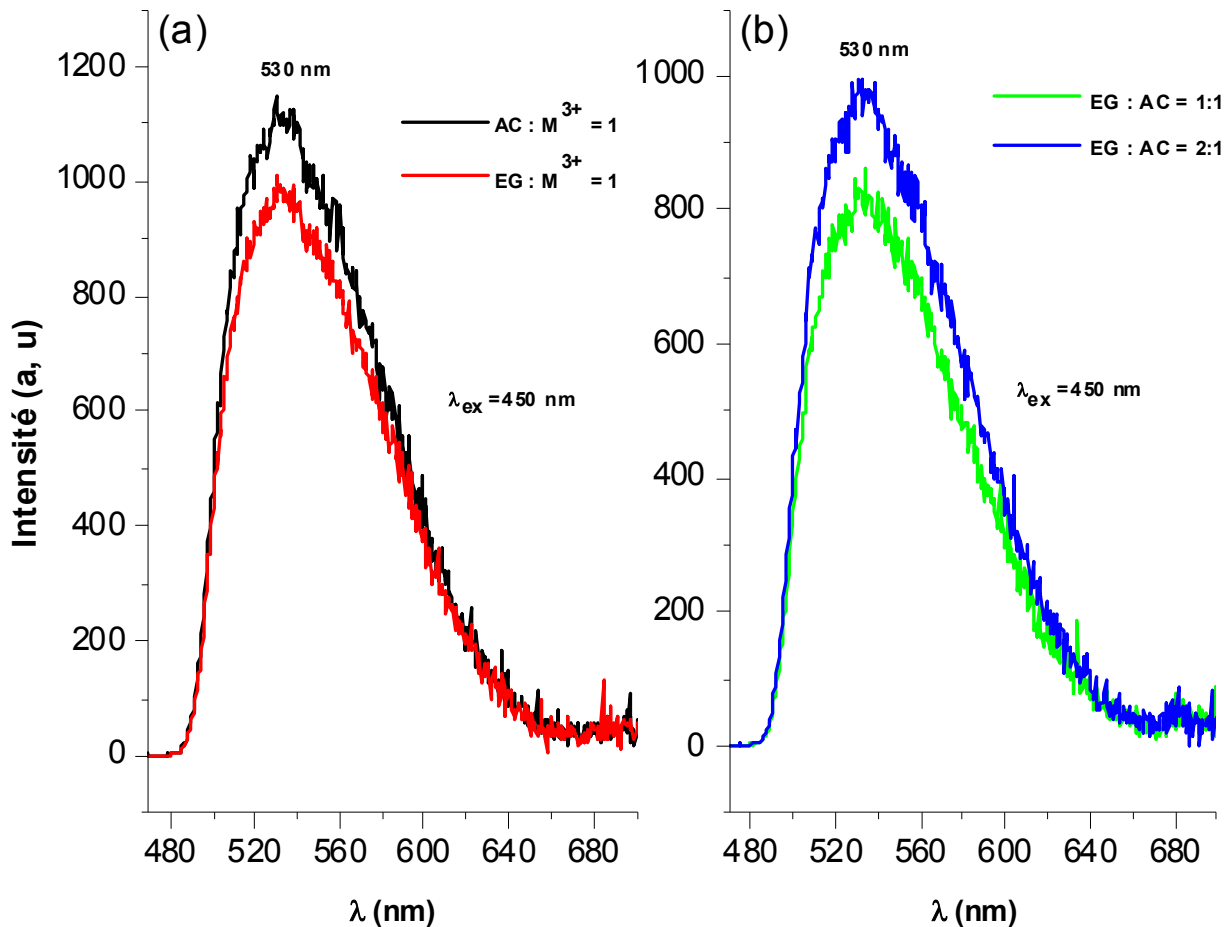


Figure III.38. Spectres d'émission de poudres luminophores du YAG: Ce³⁺ ; (a) effet de l'agent complexant, (b) effet du rapport molaire.

On peut remarquer que l'ajout d'une quantité précise de l'éthylène glycol provoque une augmentation de l'intensité lumineuse (voir la figure III.38 (b)). Ce résultat est en bon accord avec celui-ci présenté par S.A. Hassanzadeh-Tabrizi et ses collaborateurs [13] qui fournissent des spectres d'émission similaires pour les matrices YAG :Ce élaborées à deux rapports molaires EG :AC (1 :1 et 2 :1) par la méthode Pechini. Par la suite, A. Boukerika et ses collaborateurs [37] ont confirmé les résultats de S.A. Hassanzadeh-Tabrizi pour des matrices YAG dopées au cérium élaborées par la méthode sol-gel. L'augmentation de la quantité d'éthylène glycol produit des faibles interactions entre les particules au cours du processus de cristallisation, ce qui donne une poudre moins agglomérée avec une meilleure intensité de luminescence. Zhang et ses collaborateurs [35] ont montré que l'agglomération forte se produit lors des processus de séchage et de recuit en raison de liaison d'hydrogène, qui peuvent former des centres non radiatifs.

III.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre III, nous avons démontré l'influence de plusieurs paramètres de synthèse sur les propriétés structurales et spectroscopiques des poudres luminophores du YAG :Ce³⁺. En particulier, la matrice Y₃Al₅O₁₂ dopée par les ions de Ce³⁺ est obtenue pure et bien cristallisée après un traitement thermique à 900°C pendant 4 heures comme l'a démontré l'étude par diffraction des rayons X (DRX). De plus, cette température de cristallisation a été confirmée par les analyses thermiques menées sur un gel sec du YAG. Cette température est bien inférieure aux 1500°C requis par la voie de réaction à l'état solide. Par ailleurs, l'étude par DRX des poudres élaborées avec différentes valeurs du pH montre la formation des phases intermédiaires YAM et YAP pour des valeurs du pH ≥ 6.

Les expériences réalisées en spectroscopies IR ont démontré que les bandes des résidus organiques liés au solvant disparaissent lorsque la température du traitement thermique augmente. Ainsi, à partir d'une température de recuit de 900°C, les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons M–O (M=Al ou Y) au sein de la matrice YAG commence à apparaître, ce qui est concordant avec l'étude par DSC et DRX.

Les propriétés optiques des matrices YAG dopées Ce³⁺ ont été étudiées avec différentes paramètres de synthèse sous excitation UV ou bleue, les échantillons YAG : Ce³⁺ sous formes de poudres conduisent à une intense luminescence jaune liée aux transitions d'émission entre le niveau excité 5d et le niveau 4f (²F_{5/2} et ²F_{7/2}) d'ion Ce³⁺. La concentration optimale d'ions Ce³⁺ à incorporer dans la matrice afin d'obtenir le matériau le plus performant en termes d'intensité lumineuse a été évaluée : elles varient entre 0.1 et 0.5 mol % selon la longueur d'onde d'excitation employée. Au-delà de cette concentration, un phénomène d'auto-extinction par concentration a pu être constaté. De plus, l'intensité lumineuse des poudres calcinées augmente lors de l'augmentation de la température de recuit et les bandes d'émission présente un décalage vers le bleu. Il a été également démontré au cours de cette étude que les poudres synthétisées avec un pH = 4, de l'acide acétique et un rapport molaire EG:AC ≡ 2 : 1 présentent les meilleures intensités lumineuse.

Références bibliographiques

- [1] P. F. S. Pereira, M. G. Matos, L. R. Avila, E. C. O. Nassor, A. Cestari, K. J. Ciuffi, P. S. Calefi, E. J. Nassar, *Red, green and blue (RGB) emission doped $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) phosphors prepared by non-hydrolytic sol-gel route*, J. Lumin. 130 (2010) 488–493.
- [2] S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang, *Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties*, Mater. Sci Eng R. 71 (2010) 1–34.
- [3] H. Gong, D-Y. Tang, H. Huang, M-D. Han, T. Sun, J. Zhang, X-P. Qin, J. Ma, *Crystallization kinetics and characterization of nanosized Nd:YAG by a modified sol-gel combustion process*, J. Cryst. Growth. 362 (2013) 52–57.
- [4] S. Yang, W. Que, J. Chen, W.G. Liu, *Nd:YAG nano-crystalline powders derived by combining co-precipitation method with citric acid treatment*, Ceram. Int. 38 (2012) 3185–3189.
- [5] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, H. Sarpoolaky, *Synthesis of an alumina-YAG nanopowder via sol-gel method*, J. Alloy. Compd. 456 (2008) 282–285.
- [6] P. Ramanujam, B. Vaidhyanathan, J. Binner, A. Anshuman, C. Spacie, *comparative study of the synthesis of nanocrystalline Yttrium Aluminium Garnet using sol-gel and co precipitation methods*, Ceram. Int. (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.08.075>.
- [7] Q. Lu, W. Dong, H. Wang, X. Wang, *A Novel Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet from Metal-Inorganic Precursors*, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 490–492.
- [8] J. Li, Y. Pan, F. Qiu, Y. Wu, J. Guo, *Nanostructured Nd:YAG powders via gel combustion: The influence of citrate-to-nitrate ratio*, Ceram. Int. 34 (2008) 141–149.
- [9] R.C. Pullar, A.K. Bhattacharya, *Polycrystalline yttrium aluminium garnet_YAG/fibres produced from the steaming of an aqueous sol-gel precursor*, Mater. Lett. 39 (1999) 173–178.

- [10] A. Boukerika, L. Guerbous, *Annealing effects on structural and luminescence properties of red Eu^{3+} -doped Y_2O_3 nanophosphors prepared by sol-gel method*, J. Lumin.145 (2014) 148–153.
- [11] R.D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta. Crystallogr A. 32 (1976) 751–767.
- [12] E. Zych, C. Brecher and J. Glodo, «*Kinetics of cerium emission in a YAG:Ce single crystal: the role of traps*», J. Phys: Condens. Matter. 12 (2000) 1947–1958.
- [13] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, *Synthesis and luminescence properties of YAG: Ce nanopowder prepared by the Pechini method*, Adv. Powder. Technol. 23 (2012) 324–327.
- [14] J. Shmulovich, G.W. Berkstresser and D. Brasen, *$\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ energy transfer in $\text{Tb}^{3+}:\text{Ce}^{3+}$: YAG single crystals*, J. Chem. Phys. 82 (1985) 3078-3082.
- [15] P. Rai, M-K. Song, H-M. Song, J-H. Kim, Y-S. Kim, I-H. Lee, Y-T. Yu, *Synthesis, growth mechanism and photoluminescence of monodispersed cubic shape Ce doped YAG nanophosphor*, Ceram. Int. 38 (2012) 235–242.
- [16] H.M.H. Fadlalla, C.C. Tang, S.Y. Wei, X.X. Ding, *Preparation and properties of nanocrystalline powders in $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ system*, J. Lumin.128 (2008) 1655–1659
- [17] H.M.H. Fadlalla, C.C. Tang, E.M. Elssfah, J. Zhang, E. Ammar, J. Lin, X.X. Ding, *Synthesis and characterization of photoluminescent cerium-doped yttrium aluminum garnet*, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 3457–3462.
- [18] O. Yamaguchi, K. Takeoka, K. Hirota, H. Takano & A. Hayashida, *Formation of alkoxy-derived yttrium aluminium oxides*, J. Mater. Sci. 27 (1992) 1261-1264
- [19] E. De la Rosa, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, A. Arredondo, J.A. Montoya, C. Angeles, R.A. Rodriguez, *Low temperature synthesis and structural characterization of nanocrystalline YAG prepared by a modified sol-gel method*, Opt. Mater. 27 (2005) 1793–1799.
- [20] D. Boyer, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, *Structural and optical characterizations of YAG:Eu³⁺ elaborated by the sol-gel process*, Opt. Mater. 26 (2004) 101–105.

- [21] Z. Sun, D. Yuan, H. Li, X. Duan, H. Sun, Z. Wang, X. Wei, H. Xu, C. Luan, D. Xu, Mengkai Lv, *Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) by a new sol-gel method*, J. Alloy. Compd. 379 (2004) L1–L3
- [22] Z-H. Chen, Y. Yang, Z-G. Hu, J-T. Li, S-L. He, *Synthesis of highly sinterable YAG nanopowders by a modified co-precipitation method*, J. Alloys Compd. 433 (2007) 328–331.
- [23] L. Chun-jia, W. Rui-min, X. Zhi-wei, C. Jing, Y. Xing-huang, L. Xue-tao, *Crystallization, morphology and luminescent properties of YAG:Ce³⁺ phosphor powder prepared by polyacrylamide gel method*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 17 (2007) 1093–1099.
- [24] M. Nikl, A. Yoshikawa, K. Kamada, K. Nejezchleb, C.R. Stanek, J.A. Mares, K. Blazek, *Development of LuAG-based scintillator crystals – A review*, Prog. Cryst. Growth. Ch. 59 (2013) 47–72.
- [25] L. T. Su, A. I. Y. Tok, F. Y. C. Boey, X. H. Zhang, J. L. Woodhead and C. J. Summers, *Photoluminescence phenomena of Ce³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ nanophosphors*, J. Appl. Phys. 102 (2007) 083541.
- [26] G. Blasse and A. Brill, *Investigation of some Ce³⁺ activated phosphors*, J. Chem. Phys. 47 (1967) 5139–5145.
- [27] G. Xia, S. Zhou, J. Zhang, J. Xu, *Structural and optical properties of YAG:Ce³⁺ phosphors by sol-gel combustion method*, J. Cryst. Growth. 279 (2005) 357–362.
- [28] H-J. Byun, W-S. Song, Y-S. Kim and H. Yang, *Solvothermally grown Ce³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ colloidal nanocrystals: spectral variations and white LED characteristics*, J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 195401.
- [29] R. S. Meltzer, W. M. Yen, H. Zheng, S. P. Peofilov, M.J. Dejneka, B. Tissued, H. B. Yuand, *Transient hole-burning and homogeneous linewidth of Eu³⁺ in sol-gel-produced corundum*, J. Lumin. 94-95 (2001) 217-220.

- [30] C.W. Thiel and R.L. Cone, *Investigating material trends and lattice relaxation effects for understanding electron transfer phenomena in rare-earth-doped optical materials*, J. Lumin. 131 (2011) 386–395.
- [31] R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue and H. B. Yuan, *Dependence of fluorescence lifetimes of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles on the surrounding medium*, Phys. Rev. B: Condens. Matter. 60 (1999) R14012.
- [32] A. Speghini, F. Piccinelli and M. Bettinelli, *Synthesis, characterization and luminescence spectroscopy of oxide nanopowders activated with trivalent lanthanide ions: The garnet family*, Opt. Mater. 33 (2011) 247–257.
- [33] C.W. Thiel, *Energies of Rare-earth Ion States Relative to Host Bands in Optical Materials from Electron Photoemission Spectroscopy*, Montana State University USA, Ph D thesis 2003.
- [34] S.P. Feofilov , A. B. Kulinkin , T. Gacoin , G. Mialon , G. Dantelle, R. S. Meltzer , C. Dujardin, *Mechanisms for Ce^{3+} excitation at energies below the zero-phonon line in YAG crystals and nanocrystals*, J. Lumin.132 (2012) 3082–3088.
- [35] Z. Le, L. Zhou, Z. Jinzhen, Y. Hao, H. Pengde, C. Yan, Z. Qitu, *citrate sol-gel combustion preparation and photoluminescence properties of YAG: Ce phosphors*, J. Rare Earths. 30 (2012) 289.
- [36] T. Ogi, A. B. D. Nandiyanto, W-N. Wang, F. Iskandar, K. Okuyama, *Direct synthesis of spherical YAG:Ce phosphor from precursor solution containing polymer and urea*, Chem. Eng J. 210 (2012) 461–466.
- [37] A. Boukerika, L. Guerbous, N. Brihi, *Ce-doped YAG phosphors prepared via sol-gel method: Effect of some modular parameters*, J. Alloys Compd. 614 (2014) 383–388.

Chapitre IV

Etude des poudres luminophores LuAG :Ce et YLuAG :Ce

Sommaire

IV.1. Introduction	125
IV.2. Etude des propriétés de la matrice LuAG dopée au cérium	125
IV.2.1. Effet de la concentration du cérium trivalent	125
IV.2.1.1 Analyse thermique d'un xérogel du LuAG	125
IV.2.1.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X	126
IV.2.1.3. Etude de la photoluminescence des poudres LuAG:Ce ³⁺	128
IV.2.2. Effet du traitement thermique sur la luminescence	132
IV.2.2.1. Etude des propriétés structurales	132
IV.2.2.2. Effet de la température sur la luminescence des poudres LuAG:Ce ³⁺	136
IV.2.2.3. Décalage vers le rouge des bandes d'émission	139
IV.3. Etude des propriétés des solutions solides YLuAG :Ce³⁺	141
IV.3.1. Propriétés structurales des poudres YLuAG :Ce ³⁺	141
IV.3.2. Propriétés spectroscopiques des poudres YLuAG :Ce ³⁺	144
IV.3.2.1. Etude des spectres d'excitation	144
IV.3.2.2. Etude des spectres d'émission	145
IV.4. Conclusion	147
Références bibliographiques	148

IV.1. Introduction

Il existe une grande variété de matériaux scintillateurs. Les matériaux scintillateurs peuvent être organiques ou inorganiques, monocristallins ou polycristallins. Ils peuvent se présenter sous la forme solide, liquide ou gazeuse. A titre indicatif, parmi les matériaux scintillateurs inorganiques les plus utilisés actuellement, le grenat d'aluminium et de lutécium dopé aux ions cérium ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) communément appelé LuAG: Ce^{3+} .

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les principaux résultats des caractérisations obtenues sur les poudres luminophores du LuAG dopées en ion cérium. Nous nous sommes intéressés à éclairer l'influence de la concentration du cérium et de la température du traitement thermique sur les propriétés structurales et spectroscopiques de ces luminophores du LuAG : Ce^{3+} . Dans la deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales et spectroscopiques des solutions solides de formulation $(\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x-y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{3y}$. En effet, nous avons introduit dans le réseau cristallin du LuAG plusieurs concentrations en ions yttrium avec $0.05 \leq x \leq 0.2$ et $y = 0.001$. L'influence des ions Y^{3+} sur la pureté de la phase synthétisée, la taille des cristallites, le paramètre de maille ainsi que l'intensité lumineuse de ces poudres a été étudiées et discutées.

IV.2. Etude des propriétés de la matrice LuAG dopée au cérium

Nous présentons dans cette partie de ce chapitre l'influence de la concentration du cérium (Ce^{3+}) et de la température du traitement thermique sur les propriétés structurales et spectroscopiques des poudres luminophores du LuAG : Ce^{3+} .

IV.2.1. Effet de la concentration du cérium trivalent

IV.2.1.1. Analyse thermique d'un xérogel du LuAG

Afin de comprendre l'évolution des composés organiques de la poudre en fonction de la température du traitement thermique, nous avons réalisé une analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage d'une poudre sol-gel du LuAG (Xérogel). Le résultat d'analyse est présenté sur la figure IV.1.

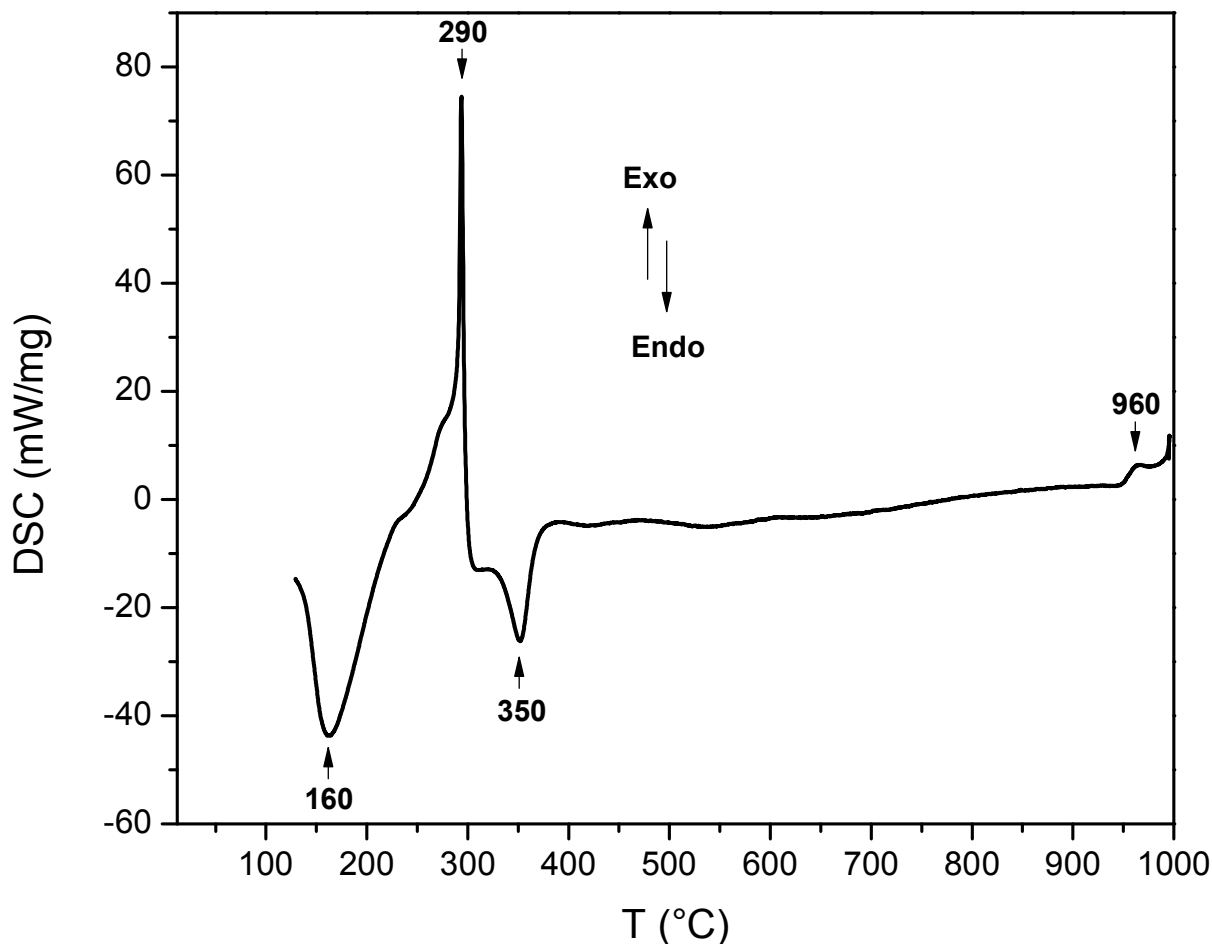


Figure IV.1. Analyse par calorimétrie différentielle à balayage d'une poudre sol-gel du LuAG.

D'après la figure IV.1 nous observons deux processus endothermiques correspondant à l'élimination des solvants les plus volatils à 160°C, et celle des composés organiques hydrocarbonés à 350°C. Un pic exothermique étroit et intense observé à 290°C, accompagné par un grand dégagement de chaleur, ce pic est attribué à la combustion des composés organiques [9]. Aussi, nous avons observé un autre processus exothermique à environ de 960 °C correspondant au début de la cristallisation de notre matériau.

IV.2.1.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X

La figure IV.2 illustre les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres LuAG non dopées et dopées à différentes concentrations en ion cérium et recuites à 1000 °C pendant 2 heures.

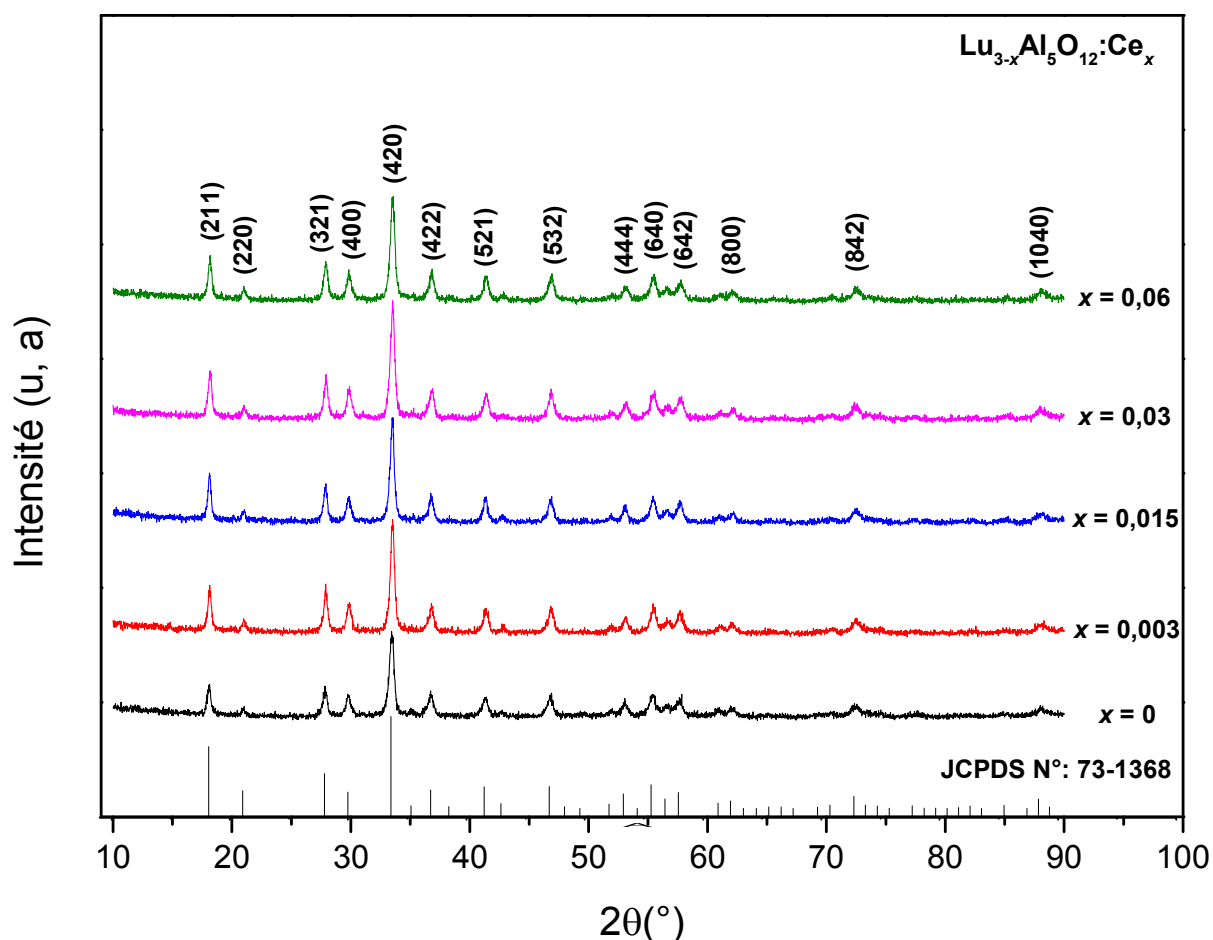


Figure IV.2. Diffractogrammes X des poudres $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_x$ préparées à différentes teneurs en ion cérium.

A la vue de ces diffractogrammes X, nous avons constaté que quelle que soit la concentration en ion cérium incorporés dans la matrice LuAG, tous les pics de diffraction observés peuvent être indexés à la phase cubique pure de $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Ces pics se superposent bien avec la carte JCPDS 73-1368. Nous observons qu'il n'y a pas des pics de diffraction étrangers à la phase LuAG. Ces résultats expérimentaux indiquent que les ions cérium (Ce^{3+}) ont été introduits dans le réseau cristallin de la matrice $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, et n'entraînent pas des modifications dans la structure cubique. Par ailleurs, nous observons une diminution des intensités des pics de diffraction lorsque la concentration en ions cérium augmente. Ce résultat peut être expliqué par une détérioration de la cristallinité des poudres.

La taille moyenne des cristallites des échantillons dopés à différentes concentrations en ion cérium a été calculée à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la formule de Scherrer et l'approche de Williamson-Hall. Les résultats des calculs sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.1. Evolution de la taille des cristallites et des micro-contraintes en fonction de la concentration en ion cérium.

	$\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_x$				
	Non dopé	$x = 0.003$	$x = 0.015$	$x = 0.03$	$x = 0.06$
$D_{\text{Sch}} \pm \Delta D_{\text{Sch}}$ (nm)	18.25 ± 3.14	20.85 ± 2.82	20.47 ± 3.04	19.23 ± 2.49	19.17 ± 2.45
$D_{\text{W-H}} \pm \Delta D_{\text{W-H}}$ (nm)	34.24 ± 1.75	38.91 ± 2.00	38.75 ± 1.6	38.61 ± 1.85	36.25 ± 1.56
$\varepsilon \pm \Delta\varepsilon$ (%)	0.0135	0.0114	0.0113	0.0133	0.0157
	± 0.00286	± 0.00293	± 0.00341	± 0.0028	± 0.00438
$a \pm \Delta a$ (Å)	11,933	11.920	11.913	11.913	11.93
	± 0.009	± 0.002	± 0.002	± 0.003	± 0.001

D'après le tableau IV.1, nous observons que la valeur de la taille moyenne des cristallites diminuée légèrement lorsque la concentration en ion cérium augmente. Ainsi, la valeur du paramètre de maille rapporté dans la fiche JCPDS 73-1368 de la matrice LuAG est égale à $a = 11.906 \text{ \AA}$. Cette valeur est plus petite par rapport aux valeurs présentées dans le tableau IV.1. Ceci peut être expliquée par le désordre du réseau cristallin provoqué par le rayon ionique efficace de Ce^{3+} (1.034) qui est plus grand que celui de Lu^{3+} (0.848).

IV.2.1.3. Etude de la photoluminescence des poudres LuAG:Ce³⁺

La figure IV.3 montre les spectres d'excitation des poudres luminophores de formulation $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_x$ préparées par le procédé sol-gel et calcinées à 1000 °C pendant 2 heures.

A partir de la figure IV.3, nous pouvons remarquer que la position et la forme des bandes d'excitation des poudres LuAG :Ce³⁺ ne changent pas lorsque nous varions la concentration en ion cérium dans la matrice. Cependant, les intensités relatives de ces bandes changent considérablement avec la variation de la concentration en ion Ce³⁺. De plus, nous avons remarqué que les spectres d'excitation sont constitués de deux bandes d'absorption ; une bande large et intense localisée à 445 nm, et une autre bande de faible intensité centrée à 347 nm. Ces bandes sont attribuées aux transitions entre l'état fondamental 4f (²F_{5/2}) vers les niveaux excités 5d [1, 2].

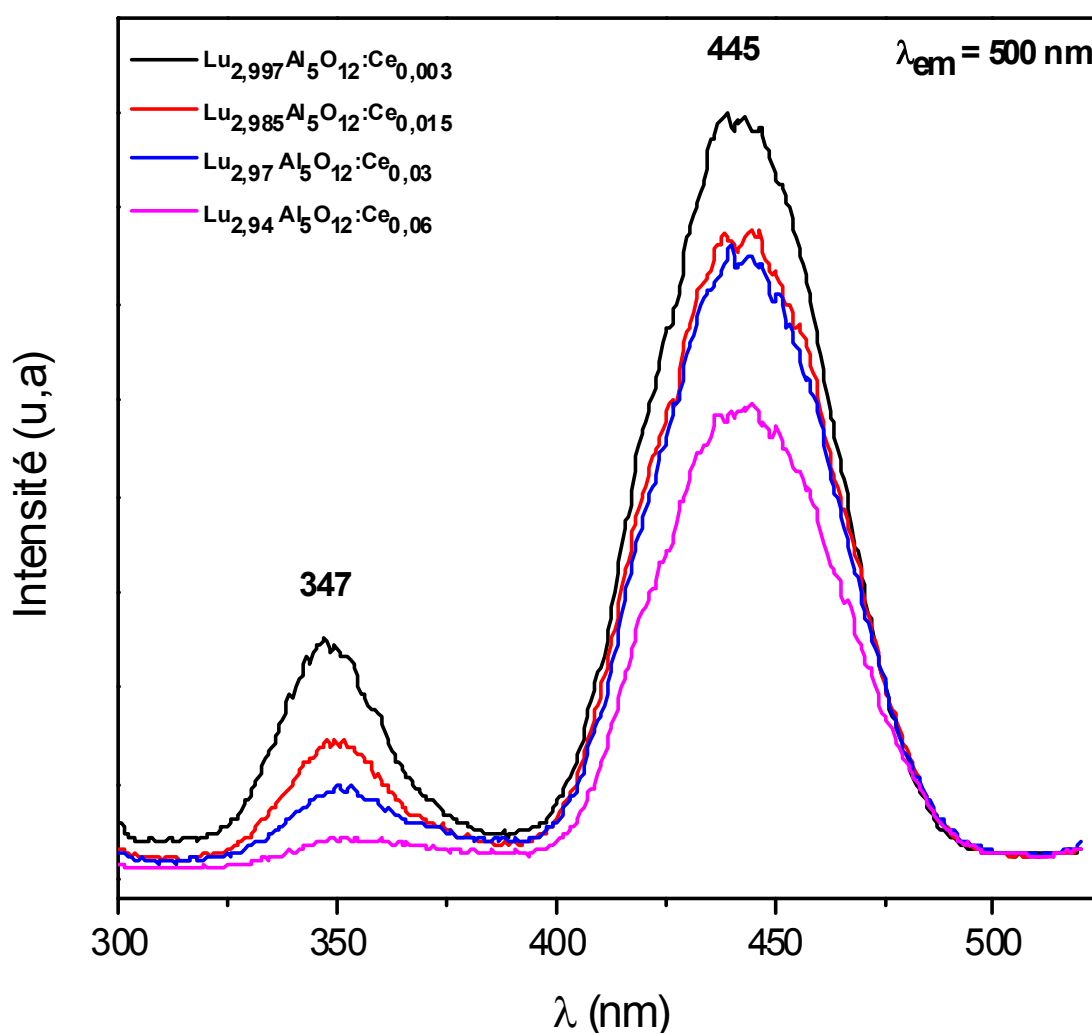


Figure IV.3. Spectres d'excitation des poudres Lu_{3-x}Al₅O₁₂: Ce_x calcinées à 1000 °C.

Les spectres d'émission des poudres Lu_{3-x}Al₅O₁₂: Ce_x enregistrés à température ambiante sous excitation bleue (440 nm) sont présentés sur la figure IV.4

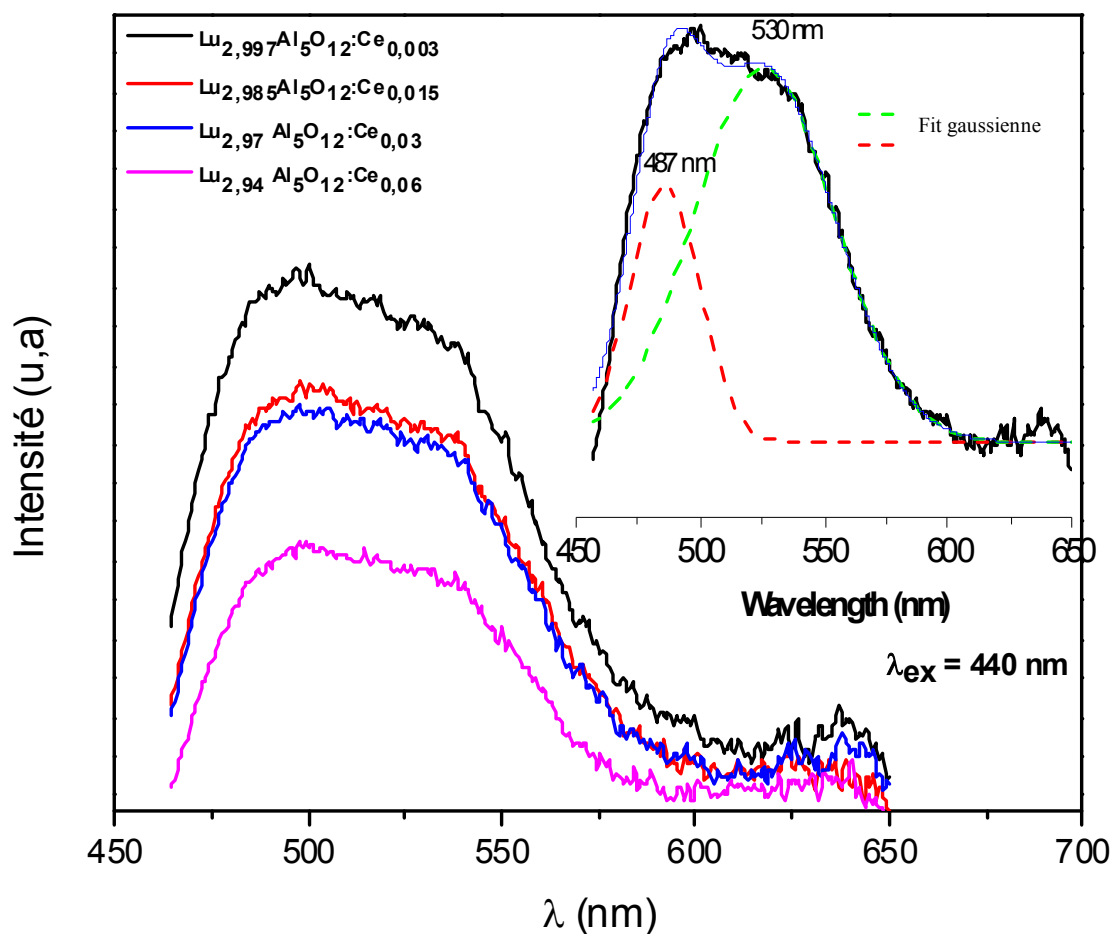


Figure IV.4. Spectres d'émission des poudres $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_x$ sous excitation bleue.

D'après la figure IV.4, tous les spectres d'émission présentent le même profil spectral : une large bande asymétrique dont le maximum se situe aux alentours de 500 nm et s'étalant de 450 à 650 nm, ce qui est en bon accord avec le spectre d'émission d'un monocristal du LuAG : Ce^{3+} [3, 4].

Selon la littérature, le spectre d'émission du LuAG : Ce^{3+} peut être déconvolué en deux bandes gaussiennes dans le domaine spectral 450-650 nm [5-7] (voir la figure IV.4, in situ). À la vue des résultats de la déconvolution, nous observons l'appariation de deux bandes centrées à 487 et 530 nm, correspondent aux transitions depuis le niveau excité le plus bas du 5d vers les deux niveaux fondamentaux de la configuration 4f ($^2\text{F}_{5/2}$, $^2\text{F}_{7/2}$) de l'ion Ce^{3+} au sein de la matrice LuAG [4, 8]. De plus, aucun changement significatif n'a été observé dans l'allure générale des spectres d'émission en fonction de la concentration du cérium dans la matrice de $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Cependant, l'intensité de la bande d'émission diminue lorsque la

concentration en ions cérium augmente. La figure IV.5 représente l'évolution de l'intensité lumineuse en fonction de la concentration en ions cérium.

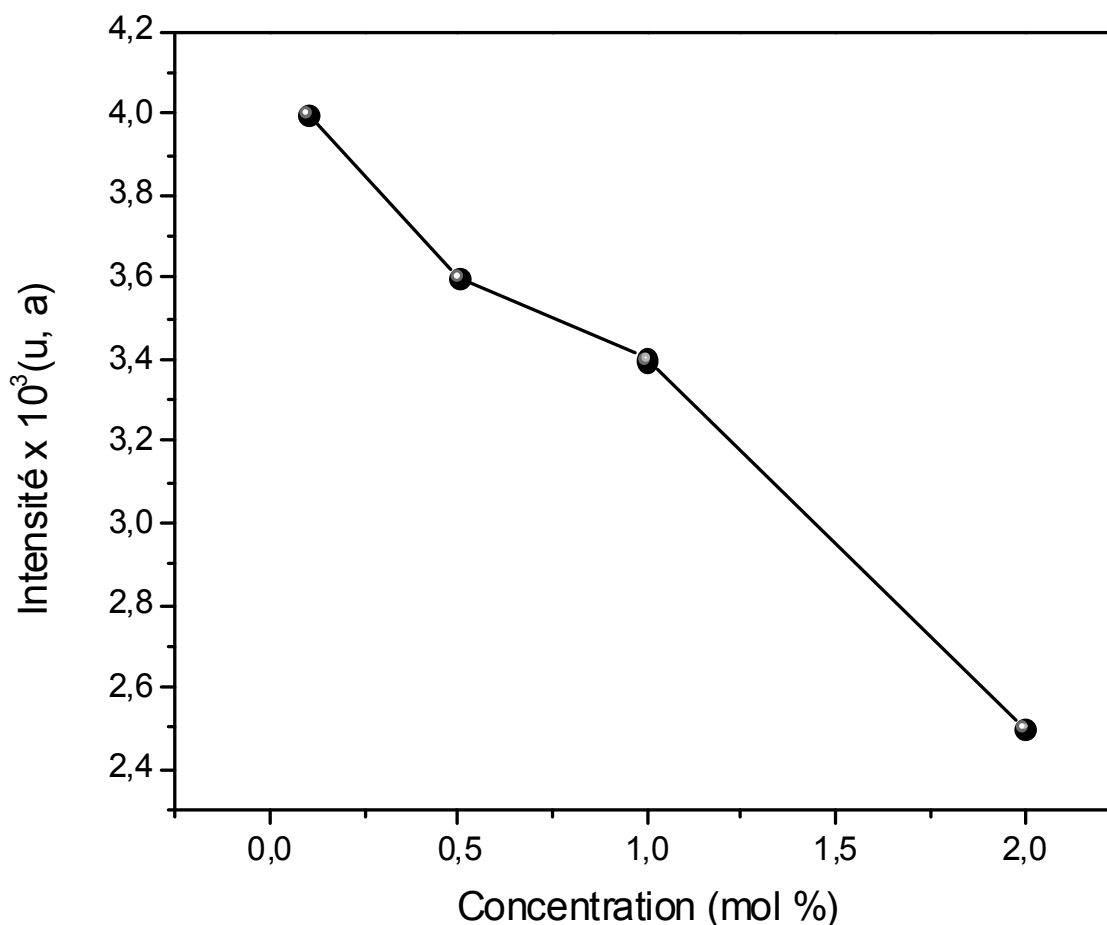


Figure IV.5. Evolution de l'intensité lumineuse en fonction de la concentration en ions cérium.

L'échantillon conduisant aux meilleures performances en termes d'intensité lumineuse est celui contenant 0,1 mol % d'ions Ce^{3+} (soit $x = 0,003$). Au-delà de ce taux, nous avons observé une diminution de l'intensité lumineuse. Cela peut s'expliquer par le phénomène d'auto-extinction de la lumière par effet de concentration [9, 10]. Hui-Li Li et ses collaborateurs [2] ont étudié les propriétés de luminescence des poudres du LuAG dopées avec différentes concentrations en ion Ce^{3+} préparées par la méthode combustion. Ils ont varié la concentration en ion cérium entre 0,1 et 2 mol% et ont montré que la concentration optimale est de 0,5 mol % en ion Ce^{3+} (soit $x = 0,015$). Cette concentration optimale est différente à celle trouvée dans cette étude et ceci peut être dû à la méthode de préparation des poudres.

IV.2.2. Effet du traitement thermique sur la luminescence

IV.2.2.1. Etude des propriétés structurales

Le processus de cristallisation de notre matériau a été étudié par DRX. La Figure IV.6 montre les diffractogrammes X des poudres du $\text{Lu}_{2,997}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0,003}$ (0,1 mol% Ce^{3+}) calcinées à différentes températures pendant 2 h.

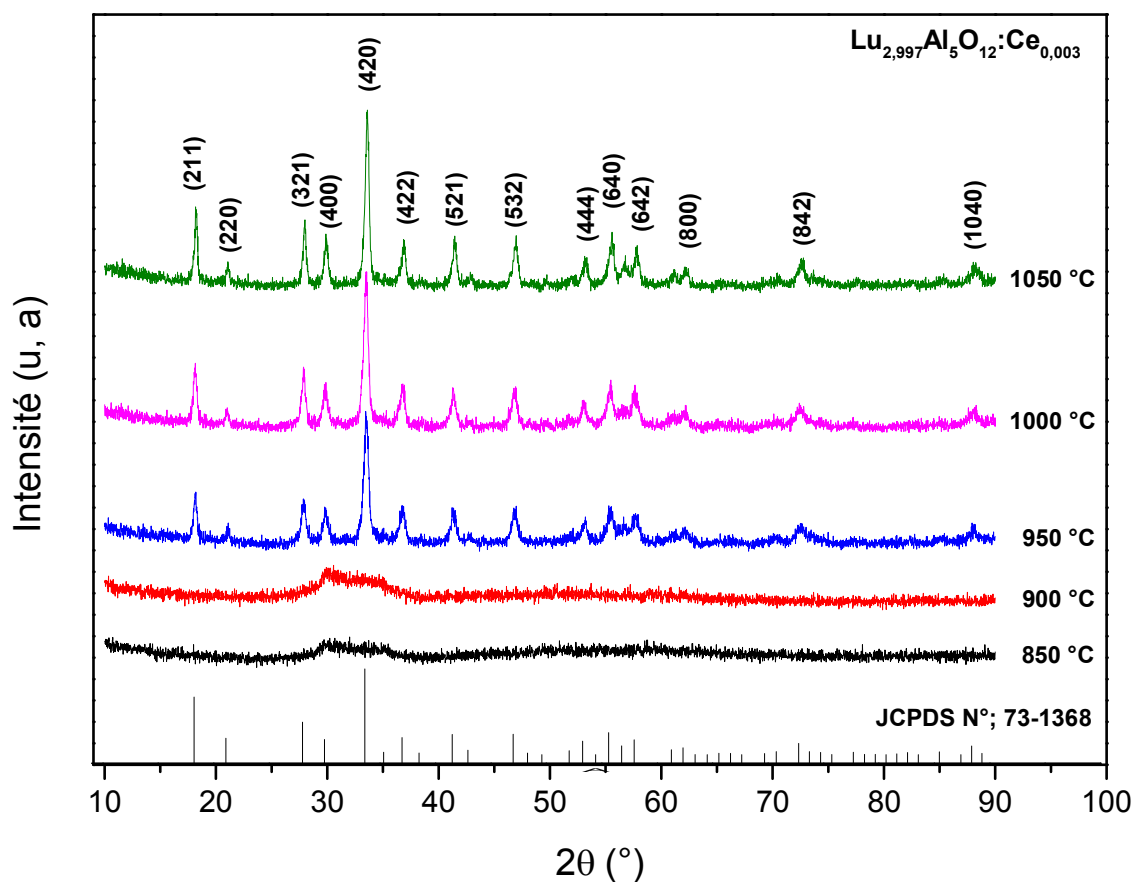


Figure IV.6. Diffractogrammes X des poudres $\text{Lu}_{2,997}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0,003}$ traitées à différentes températures de recuit pendant 2h.

D'après les Diffractogrammes X des échantillons recuits à 850 et 900 ° C, il est clairement observé l'absence des pics de diffraction caractéristique de la matrice LuAG, ce qui suggère que les poudres obtenues sont encore à l'état amorphe. Au-delà de 950°C, l'accroissement de la température du traitement thermique entraîne l'apparition des pics de diffraction, ces pics peuvent être facilement indexés à la structure cubique de la matrice $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ du groupe d'espace Ia3d et reconnue dans la carte JCPDS 73-1368. De plus,

aucune température du traitement thermique utilisée dans nos travaux ne conduit pas à l'apparition des phases intermédiaires ou parasites. Ainsi, l'accroissement de la température du traitement entraîne une amélioration de la cristallisation de la phase LuAG qui se traduit sur les diffractogrammes X par une augmentation de l'intensité des raies diffractées. Cette amélioration de la cristallinité est liée aux conditions du traitement thermique.

Nous avons estimé la taille moyenne des cristallites de nos échantillons en fonction de la température du traitement thermique, en nous basant sur l'équation de Scherrer et l'approche de Williamson-Hall, les résultats des calculs sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.2. Évolution des paramètres structuraux des poudres LuAG : Ce³⁺ en fonction de la température de recuit.

	Température du traitement thermique				
	850 °C	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C
D_{Sch} ± ΔD_{Sch} (nm)	16.00 ± 2.23	17.38 ± 2.60	21.27 ± 1.64
D_{W-H} ± ΔD_{W-H} (nm)	34.12 ± 5.91	44.84 ± 2.54	51.02 ± 1.42
ε ± Δε (%)	0.0193 ± 0.0088	0.0163 ± 0.0038	0.0125 ± 0.0023
a ± Δa (Å)	11.95 ± 0.004	11.94 ± 0.002	11.92 ± 0.001
V ± ΔV (Å³)	1706.06 ± 18.84	1703.44 ± 15.83	1696.89 ± 9.38

On constate que la valeur de la taille moyenne des cristallites dépend fortement de la température du traitement thermique. La taille des cristallites varie de 34 nm pour un recuit de 950 ° C à 51 nm après un traitement thermique à 1050 ° C. Par ailleurs, nous observons une diminution des valeurs des micro-contraintes lorsque la température de recuit augmente.

D'autre part, nous constatons que les valeurs du paramètre de maille calculées à partir des données de diffraction des rayons X sont en bon accord avec la valeur rapportée dans la fiche JCPDS 73-1368 ($a = 11.906 \text{ \AA}$). En effet, la diminution observée du paramètre de maille de 11.950 \AA à 11.920 \AA lorsque la température passe de 950 ° C à 1050 ° C , voir le tableau

IV.2, peut être expliquée par l'amélioration de la cristallinité et l'augmentation de la taille des cristallites.

La Synthèse des poudres LuAG: Ce³⁺ de haute qualité optique impliquent de déterminer la température de recuit optimal nécessaire pour l'obtention d'une poudre cristallisée dépourvu de composés organiques. Dans cette partie, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour étudier l'évolution des espèces organiques en fonction de la température de recuit. Les spectres FTIR du gel sec (non recuit) et des poudres recuits à 850, 900, 950, 1000 et 1050 °C sont présentés sur la figure IV.7.

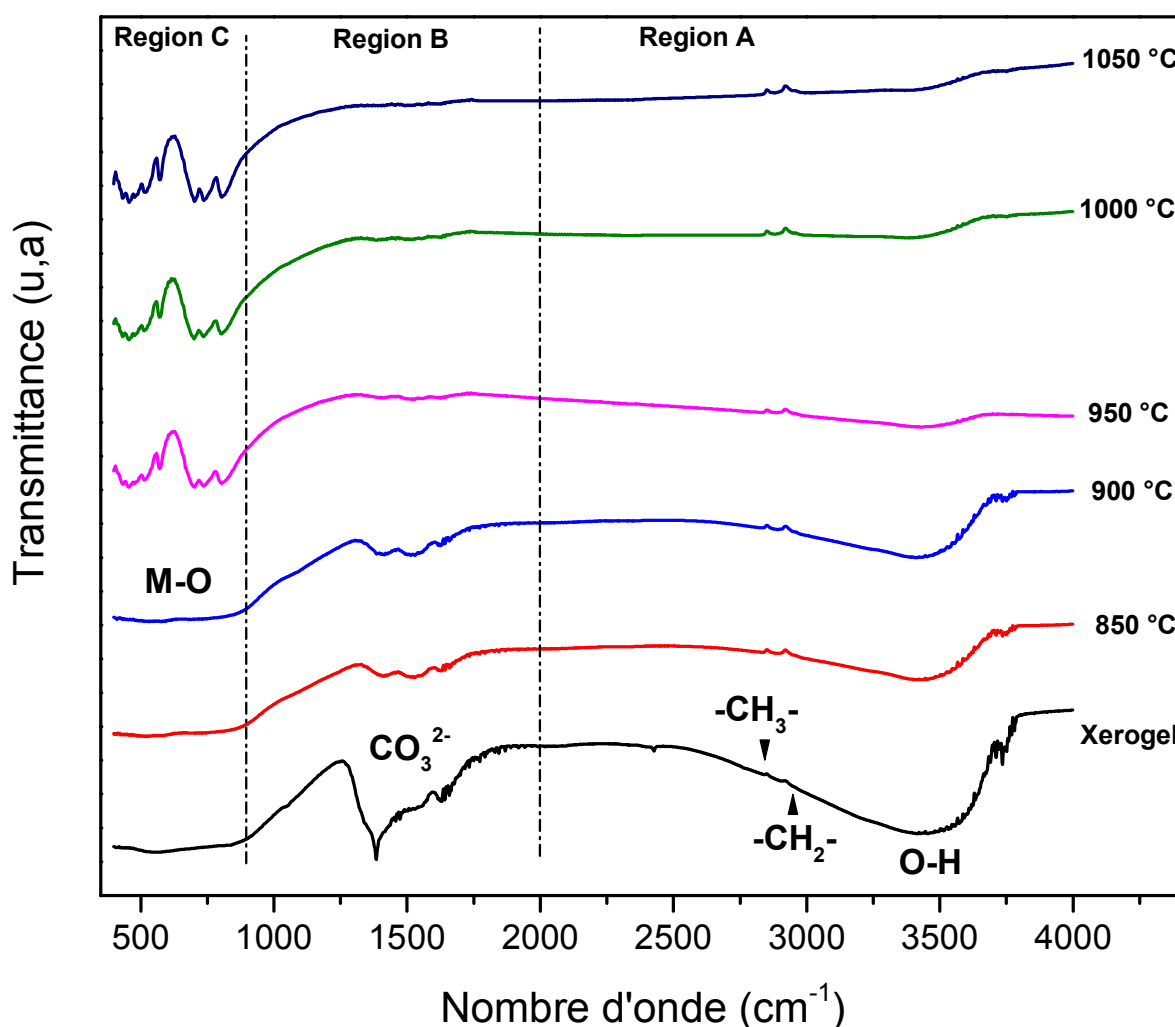


Figure IV.7. Spectres infrarouges d'un xérogel et des poudres LuAG :Ce calcinées à différentes températures.

On peut observer une série de bandes caractéristiques des composés organiques dans les spectres FTIR. Ces bandes sont attribuées aux différents modes de vibrations et ils ont divisées en trois régions principales:

Région A : Les pics de faibles intensités observés autour de 2849 et 2930 cm^{-1} sont attribués à la vibration des liaisons $-\text{CH}_3-$ et $-\text{CH}_2-$, respectivement [11]. La bande large située au voisinage de 3450 cm^{-1} est correspond à la vibration de valence de la liaison O-H [12, 13], causée par l'absorption des molécules d'eau par le KBr utilisées durant les étapes de préparation des pastilles. Par ailleurs, on observe une diminution de l'intensité de la bande d'absorption O-H lorsque la température de recuit augmente.

Région B : Les deux principales bandes situées au voisinage de 1510 et 1387 cm^{-1} sont attribuées à des espèces carbonates qui peuvent résulter du diagnostic du CO_3^{2-} [14]. Lorsque la température de recuits augmente, les doubles bandes d'absorption correspondant aux carbonates sont disparaissent, ce qui implique la décomposition de CO_3^{2-} .

Région C : Dans l'intervalle de 400 à 900 cm^{-1} , les bandes d'absorption situées à 804, 737, 701, 571, 516 et 453 cm^{-1} sont attribuées à des vibrations d'isolement $[\text{AlO}_4]$ tétraédrique et $[\text{AlO}_6]$ octaèdre, qui confirme la formation de la phase LuAG [15]. Par ailleurs, il est clairement observé sur la figure IV.8 que les échantillons recuits à 850 et 900 °C ne présentent pas des pics caractéristiques aux vibrations des liaisons métal-oxygène M-O (M = Al, Lu), ce qui peut être liée à la formation d'une phase amorphe. Ce résultat est en bon accord avec l'analyse par DRX pour ces échantillons (voir figure IV.6). Ainsi, on observe que la bande d'absorption M-O augmente avec l'augmentation de la température de recuit, ce qui indique une amélioration de la cristallinité des poudres.

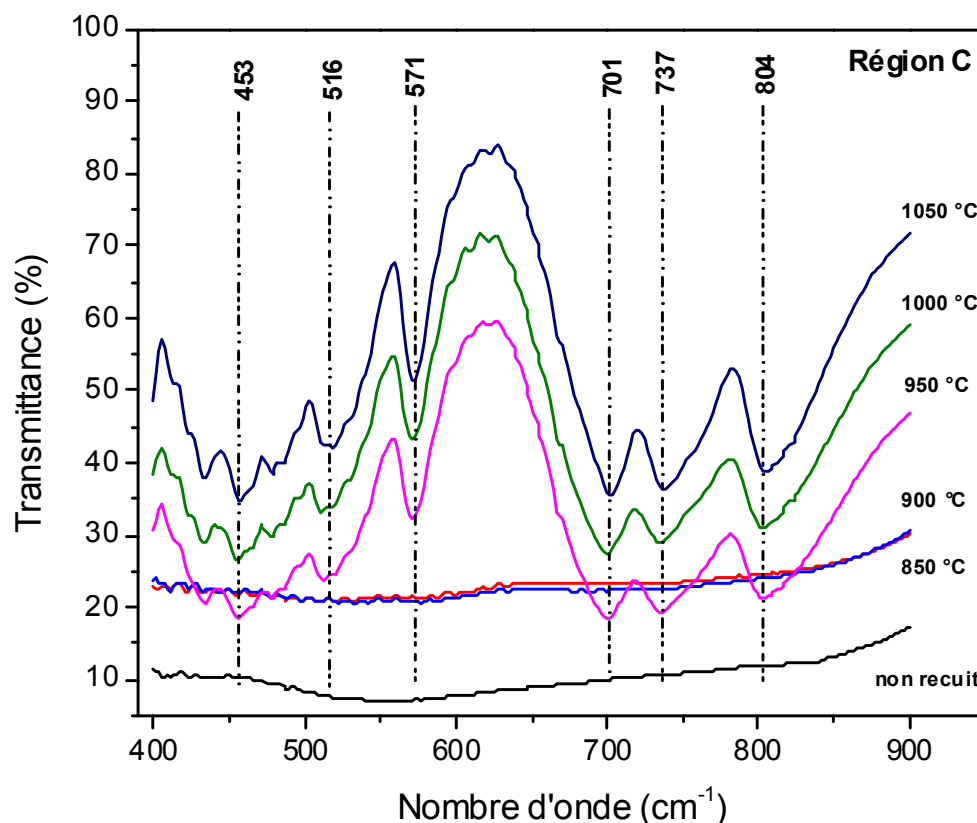


Figure IV.8. Evolution des liaisons M-O en fonction de la température de recuit.

IV.2.2.2. Effet de la température sur la luminescence des poudres LuAG:Ce³⁺

Les spectres d'excitation et d'émission des poudres Lu_{2,997}Al₅O₁₂: Ce_{0,003} (0.1 mol% Ce³⁺) recuites à différentes températures sont présentés sur la figure IV.9.

Pour l'échantillon recuit à 900 ° C, les deux bandes centrées à 347 et 445 nm dans le spectre d'excitation (voir figure IV.9 (a)) et la bande située à 500 nm dans le spectre d'émission (voir figure IV.9 (b)) n'ont pas été observées. Ceci s'explique par la formation d'une matrice amorphe à cette température. La cristallisation de la phase LuAG se déclenche lorsque la température du traitement thermique atteint 950 ° C, et au-delà de ce point, nous observons l'apparition d'une bande large correspondant à la transition 5d ↔ 4f caractéristique de l'émission des ions de Ce³⁺ dans la matrice LuAG. Par ailleurs, On peut remarquer que la luminescence de nos poudres augmente progressivement avec la température du traitement thermique. Cette augmentation est due à l'amélioration de degré de cristallinité et à la diminution des défauts de surface en fonction de la température du traitement thermique. Ces résultats sont concordants avec les travaux de Qing Ma et ses collaborateurs [16].

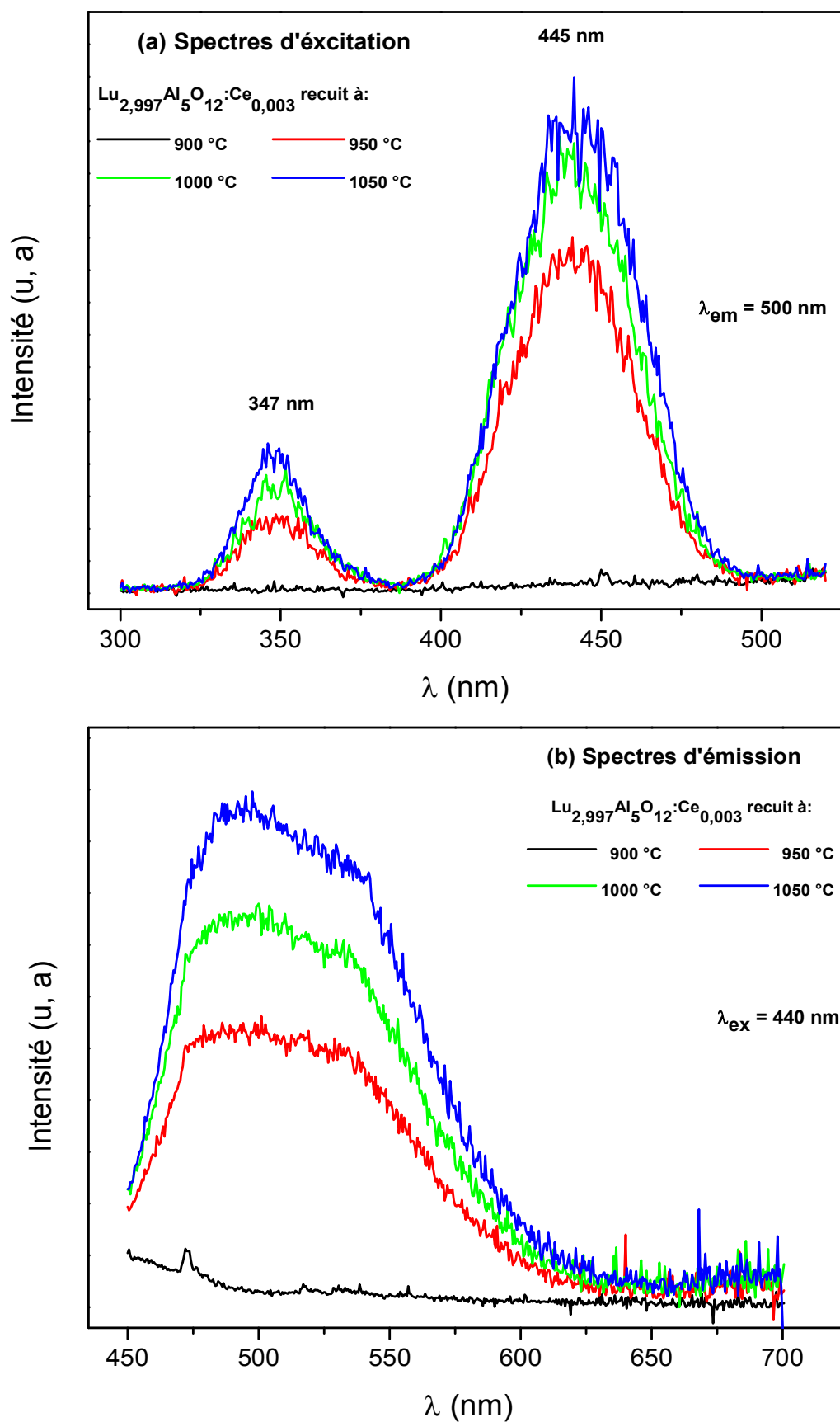


Figure IV.9. Spectres de luminescence des poudres $\text{Lu}_{2,997}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0,003}$ recuites à différentes températures ; (a) spectres d'excitation et (b) spectres d'émission.

Les spectres d'émission des échantillons recuits peuvent être déconvolués en deux bandes gaussiennes est présentée en pointillés sur la figure IV.10. À base des résultats de déconvolution obtenus, nous pouvons calculer l'énergie de transition $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$, l'écart énergétique ΔE entre les deux niveaux fondamentaux de la configuration 4f (${}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$), le déplacement de stocks ΔE_S et la position de la ligne à zéro phonon de l'ion Ce^{3+} dans la matrice LuAG en fonction de la température de recuit. Les résultats sont résumés dans le tableau IV.3.

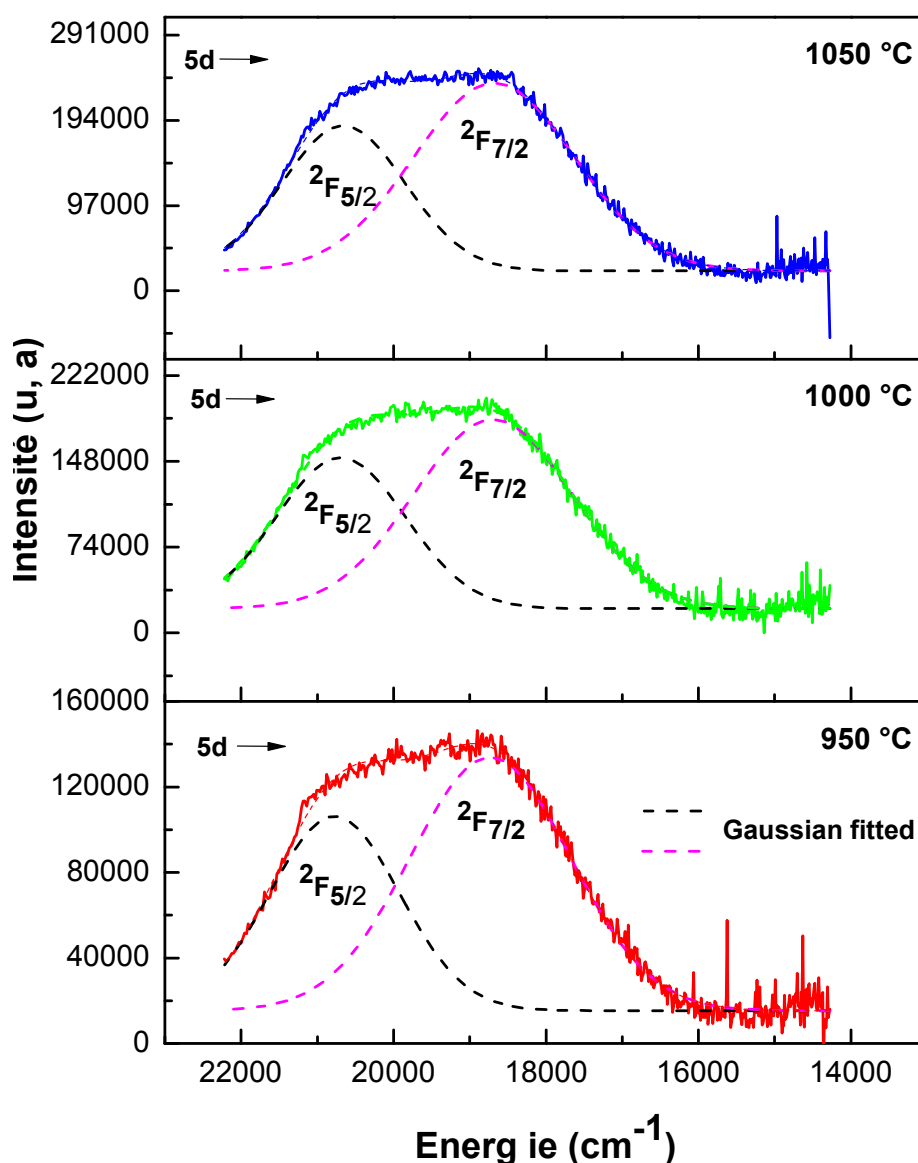


Figure IV.10. Déconvolution en deux bandes gaussiennes des spectres d'émission des échantillons recuits à différentes températures.

Tableau IV.3. Paramètres spectroscopiques extraits à partir de la déconvolution en deux bandes gaussiennes des spectres d'émission.

	950 °C	1000°C	1050°C
Energie de transition (cm ⁻¹) 5d → ² F _{5/2}	20774	20691	20657
Energie de transition (cm ⁻¹) 5d → ² F _{7/2}	18730	18695	18680
L'écart énergétique ΔE (cm ⁻¹)	2043	1996	1977
Déplacement de Stokes ΔE _s (cm ⁻¹)	2130	2256	2264
Energie de la ligne à Zéro phonon (ZPL) (cm ⁻¹)	21610	21547	21543

D'après le tableau IV.3, nous constatons que lorsque la taille des cristallites augmente (tableau IV.2), les valeurs des transitions énergétiques 5d → 4f sont diminuées. Ceci est probablement dû à l'augmentation des valeurs de déplacement stokes ainsi que à la diminution des valeurs de la ligne à zéro phonon. La diminution des valeurs de l'écart énergétique ΔE en fonction de la température de recuit (par conséquent la taille des cristallites) est reliée à la diminution de la force du champ cristallin, ce qui est une conséquence directe de la diminution du paramètre de maille causée par l'amélioration de la cristallinité des poudres. Les résultats de la déconvolution des spectres d'émission en deux fonctions gaussiennes sont en accord avec la littérature ; l'écart d'énergie entre les deux niveaux ²F_{5/2} et ²F_{7/2} est varié entre 2043 et 1977 cm⁻¹, ce qui est proche de l'écart d'énergie d'un monocristal du LuAG: Ce³⁺ qui est généralement situé autour de 2000 cm⁻¹ [17].

IV.2.2.3. Décalage vers le rouge des bandes d'émission

Dans cette partie, nous traitons l'effet de la taille des cristallites des poudres LuAG : Ce³⁺ sur le décalage des bandes d'émission. Nous avons constaté que lorsque la taille des cristallites diminuée, la force du champ cristallin devient plus important comparant au monocristal du LuAG :Ce³⁺ (voir tableau 3). De plus, dans les nanomatériaux l'environnement locale autour de l'ion Ce³⁺ est déformé et la symétrie locale de l'ion Ce³⁺ elle est très basse, a cause du rapport surface/volume qui est très grand ainsi que de la forte densité de défauts par rapport au monocristal. Ceci se traduit par une augmentation de la force du champ cristallin et de la distance entre les barycentres des niveaux ²F_{5/2} et ²F_{7/2} (Figure IV.11).

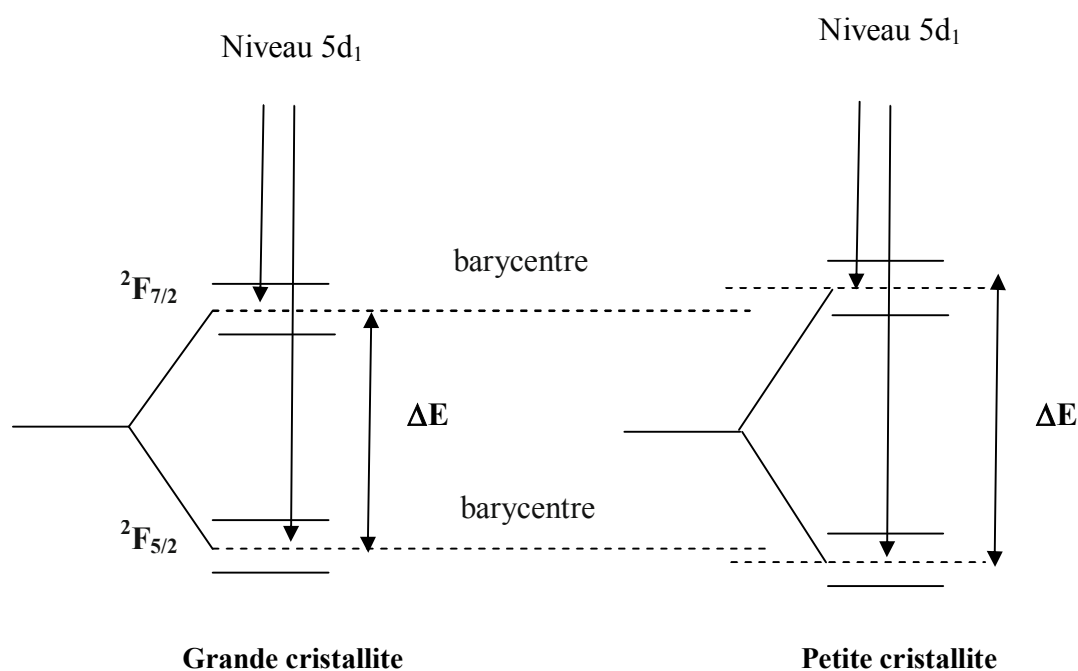


Figure IV.11. Schéma représentatif de l'effet du champ cristallin sur l'écart énergétique ΔE en fonction de la taille des cristallites.

En effet, Blasse et ses collaborateurs [18], ont montré qu'il existait deux cas pour lesquels l'émission de la fluorescence d'ion Ce^{3+} est décalée vers les grandes longueurs d'onde c'est-à-dire décalage vers le rouge (Redshift) : (i) soit par une augmentation d'énergie de Stokes ΔE_S , (ii) soit le niveau le plus bas de la configuration 5d est exceptionnellement bas.

De plus, à partir des spectres d'excitation, nous avons remarqué que le niveau d'énergie le plus bas de la configuration 5d est situé dans la même position d'énergie (voir figure IV.9.a). Cela suggère que le décalage vers les grandes longueurs d'onde est dû principalement à l'augmentation d'énergie de Stokes (ΔE_S) en fonction de la température de calcination.

Par ailleurs, un autre effet qui provoque d'augmentation d'énergie de Stokes et par conséquent le décalage vers les grandes longueurs d'onde des bandes d'émission avec l'augmentation de la taille des cristallites est l'effet de tension de surface [19]. La tension de surface augmente lorsque la taille des particules augmente. Ce phénomène peut être observé en comparant les valeurs des contraintes en fonction de la taille des cristallites. Comme il est mentionné sur le tableau IV.2, les poudres formées avec des petites tailles de cristallites ayant des grandes valeurs de contraintes, ce qui signifie que la cristallite a un environnement limité. Par conséquent, cet effet provoque des courtes distances d'équilibre du Ce^{3+} et des décalages de Stokes très petits par rapport aux cristallites les plus grosses, ce qui conduit à un décalage vers les grandes longueurs d'onde des spectres d'émission.

IV.3. Etude des propriétés des solutions solides YLuAG:Ce³⁺

Les propriétés structurales et spectroscopiques des grenats d'aluminium et de lutécium sont étudiées en détails dans la première partie de ce chapitre. D'une part, une réserve concernant l'étude des propriétés du LuAG est que les précurseurs de lutécium sont très coûteux d'un point de vue industriel. D'autre part, le point de solidification de ce matériau est extrêmement élevé. Ces difficultés minimisent l'utilisation de ce matériau, donc des solutions solide de formulation $(Y_xLu_{1-x-y})_3Al_5O_{12}:Ce_{3y}$ avec $0.05 \leq x \leq 0.2$ et $y = 0.001$ (noté par la suite, YLuAG :Ce) avec des faibles concentrations d'yttrium (Y) apparaissent comme des alternatives.

IV.3.1. Propriétés structurales des poudres YLuAG :Ce³⁺

La figure IV.12 présente les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les poudres de composition $(Y_xLu_{1-x-y})_3Al_5O_{12}:Ce_{3y}$ (avec $0.05 \leq x \leq 0.2$ et $y = 0.001$) recuites à 1000 °C pendant 2h.

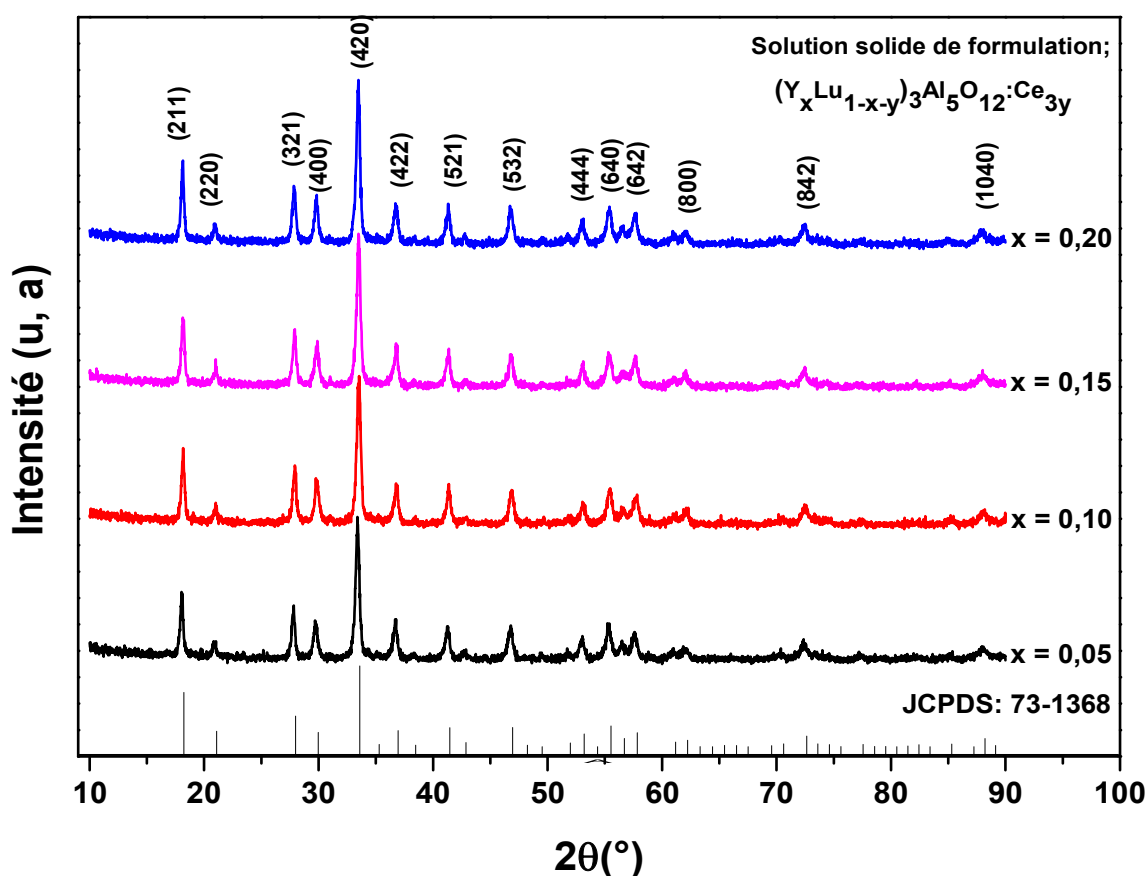


Figure IV.12. Diffractogrammes X des poudres YLuAG :Ce³⁺ synthétisées à différentes concentration en ions Y³⁺.

Tous les pics de diffraction observés sur la figure IV.12 sont attribués à la fiche JCPDS 73-1368. Ces diffractogrammes X sont très similaires à ceux des poudres du YAG et du LuAG. Cette analyse confirmée que pour toutes les concentrations en ions d'yttrium incorporées dans la matrice LuAG la phase cubique est toujours conservée et aucune phase parasite n'a été détectée. Par ailleurs, on remarque une faible augmentation des intensités des raies de diffraction lorsque la concentration passe de 5 à 20 mol%, ce qui indique une amélioration de la cristallinité des poudres.

Nous avons calculé la taille moyenne des cristallites ainsi que le paramètre de maille de nos échantillons en fonction de la concentration en ion Y^{3+} . Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4. Evolution de D_{Sch} et a en fonction de la concentration d'ion Y^{3+} .

	Concentration en ion Y^{3+}			
	$x = 0.05$ (5%)	$x = 0.1$ (10%)	$x = 0.15$ (15 %)	$x = 0.2$ (20 %)
D_{Sch} (nm)	55.91 ± 1.10	59.35 ± 0.7	62.20 ± 1.02	65.01 ± 0.91
a (Å)	11.95 ± 0.002	11.96 ± 0.001	11.97 ± 0.003	11.99 ± 0.005

D'après le tableau, nous observons une faible augmentation de la taille des cristallites et du paramètre de maille lors de l'augmentation de la concentration des ions Y^{3+} .

La figure IV.13 présente les spectres FTIR des solutions solides $(Y_xLu_{1-x-y})_3Al_5O_{12}:Ce_{3y}$ élaborées avec différentes concentration en ion Y^{3+} et recuites à 1000°C pendant 2h.

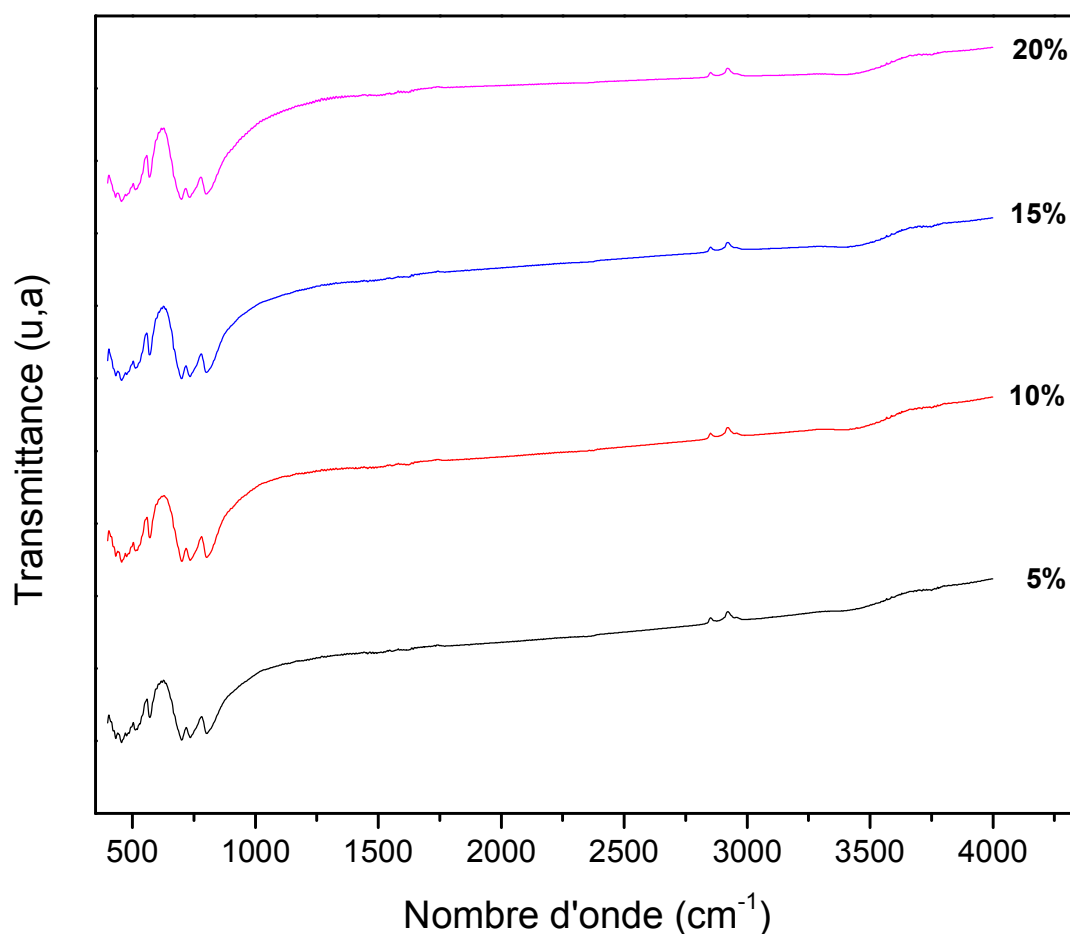


Figure IV.13. Spectres FTIR des solutions solides YLuAG :Ce³⁺ élaborées à différentes concentration en ions Y³⁺.

Les bandes caractéristiques aux composés organiques et aux vibrations des liaisons M-O observées dans les spectres FTIR de la solution solide $(Y_xLu_{1-x-y})_3Al_5O_{12}:Ce_{3y}$ sont très similaires aux celles déjà observées dans les poudres YAG et LuAG. A partir de la figure IV.13, nous avons constaté que les spectres sont semblables et aucun changement significatif n'a été détecté lors de la variation de la concentration des ions Y³⁺ dans la matrice du LuAG.

IV.3.2. Propriétés spectroscopiques des poudres YLuAG :Ce³⁺

IV.3.2.1. Etude des spectres d'excitation

Les spectres d'excitation des poudres (YLu)AG: Ce³⁺ élaborées à différentes concentrations en ions Y³⁺ et calcinées à 1050 °C pendant 2 heures, enregistrés à température ambiante pour une longueur d'onde d'émission de 500 nm sont présentés à la figure IV.14.

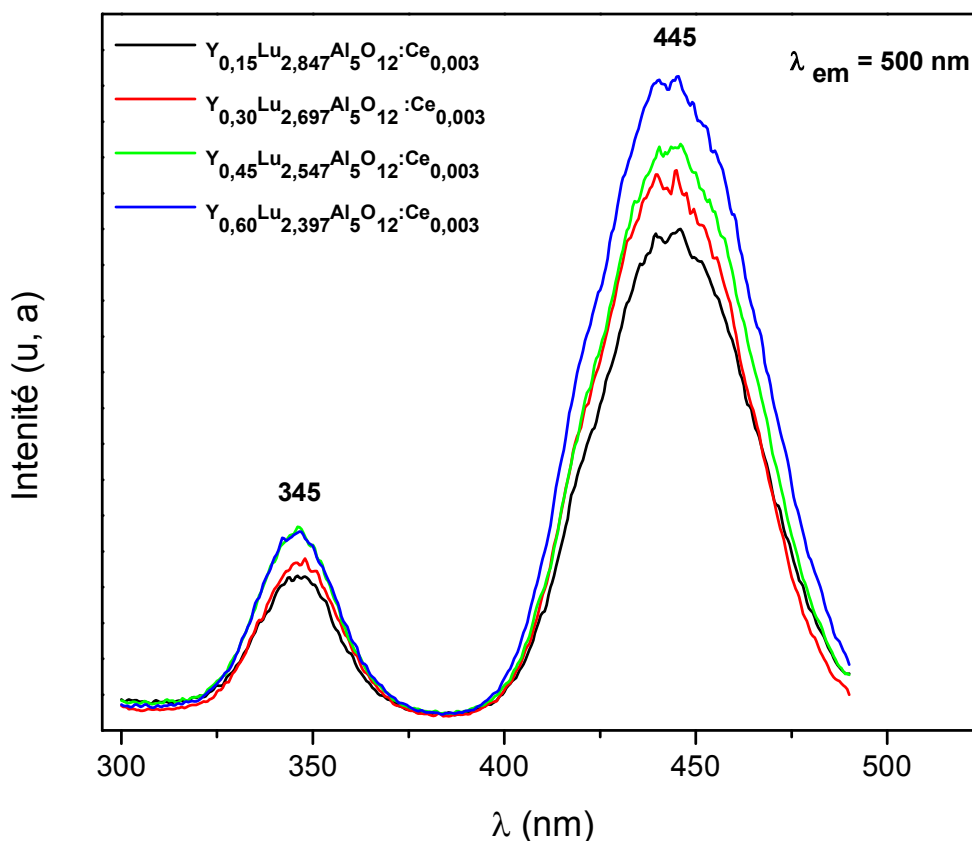


Figure IV.14. Spectres d'excitation des poudres YLuAG:Ce³⁺ calcinées à 1050°C pendant 2 heures.

Les spectres de la figure IV.14 présentent deux bandes d'absorption : une bande de très faible intensité autour de 345 nm et une autre bande large et intense située à 445 nm. L'interprétation des bandes situées à 345 et 445 nm est la même que celle exposée lors de l'étude des spectres d'excitation des poudres du LuAG (voir paragraphe IV.2.1.3). D'autre part, nous observons que l'intensité des bandes caractéristiques à la transition 4f→5d de l'ion

Ce^{3+} augmente avec l'augmentation de la concentration des ions Y^{3+} incorporées dans la matrice LuAG.

IV.3.2.2. Etude des spectres d'émission

Les spectres d'émission des poudres (YLu)AG: Ce^{3+} enregistrés à température ambiante sous excitation à 445 nm sont présentés à la figure IV.15.

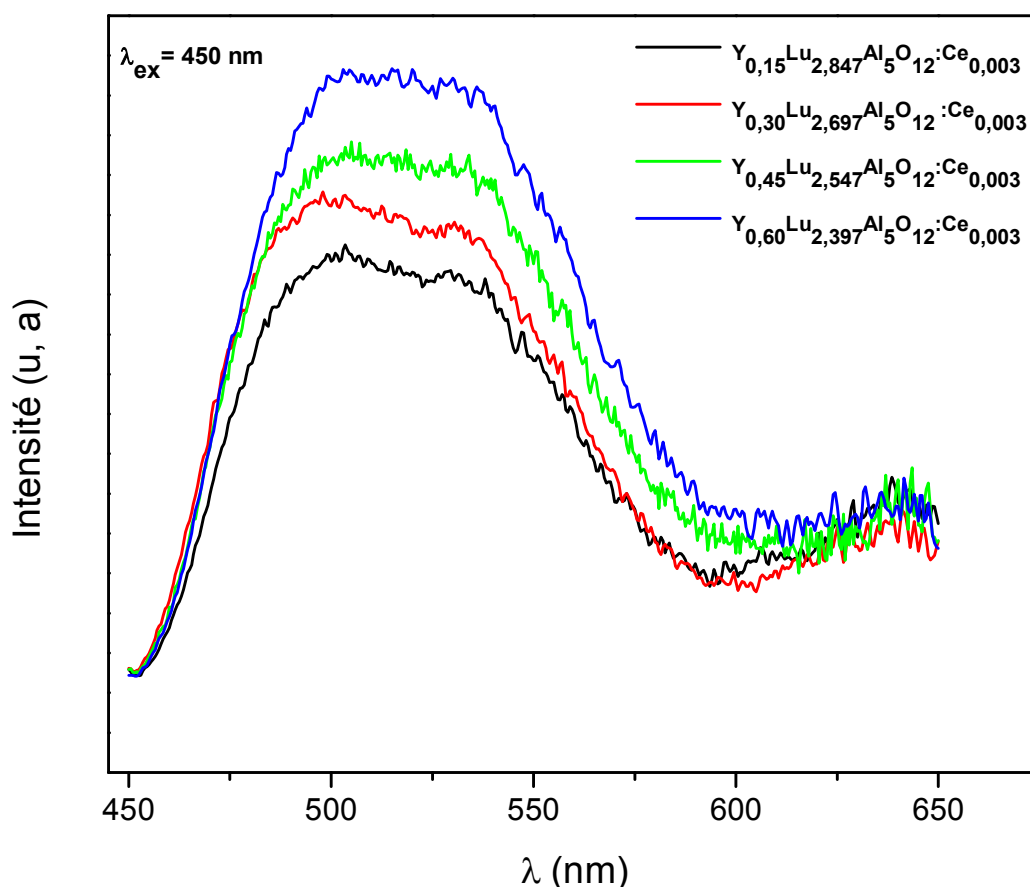


Figure IV.15. Spectres d'émission des poudres YLuAG : Ce^{3+} calcinées à 1050°C pendant 2 heures.

Ces spectres présentent le même profil spectral : une large bande asymétrique qui s'étalant de 450 à 650 nm. Cette bande correspond aux transitions $5d \rightarrow 4f$ (${}^2F_{5/2}$ et ${}^2F_{7/2}$) de l'ion Ce^{3+} au sein de la matrice (YLu)AG [12]. Cette bande d'émission large, correspondant à l'émission d'un rayonnement vert-jaune. Elle regroupe ainsi deux signaux qui peuvent être facilement différenciables en deux bandes gaussiennes comme le montre dans la figure IV.4. De plus, nous observons que l'intensité d'émission augmente lorsque la concentration en ions

Y^{3+} augmente. Cet accroissement de la bande d'émission peut être expliqué par deux hypothèses : (i) soit par l'augmentation du taux de Y^{3+} au sein de l'échantillon, qui peut être amélioré la cristallinité de la phase (YLu)AG :Ce³⁺, (ii) soit tous les ions Ce³⁺ préfèrent à substituées aux sites Y^{3+} au lieu de Lu^{3+} ; à cause du rayon ionique de Y^{3+} (0,900) qui est plus grand que celui de Lu^{3+} (0.840). Ces spectres sont très similaires aux spectres d'émission des poudres du LuAG :Ce³⁺ présente au paragraphe IV.2.2.2 de ce chapitre.

IV.4. Conclusion

En résumé, nous avons synthétisé des poudres luminophores du grenat d'aluminium et de lutécium dopées au cérium (LuAG : Ce³⁺) par le procédé sol-gel. La phase formée et l'évolution des composées organiques ainsi que les propriétés de luminescence de ces poudres ont été étudiées en fonction de la concentration en ion cérium et de la température du traitement thermique.

D'après l'analyse par diffraction des rayons X et calorimétrie différentielle à balayage (DSC), le gel sec (xérogel) est transformé directement à la phase pure du LuAG dès que la température atteint 960 °C et aucune phase intermédiaires (LuAM ou LuAP) est produite. Les spectres de photoluminescence obtenue sont caractéristique d'émission des ions Ce³⁺ dans la matrice LuAG. Les émissions sont observées dans la gamme spectrale de 470 à 650 nm est constituées par deux bandes d'émission due aux transitions entre l'état excité 5d et l'état fondamental 4f (²F_{5/2} et ²F_{7/2}). De plus, La poudre conduit à une meilleure intensité lumineuse est celle contenant 0.1mol% d'ion Ce³⁺. L'intensité lumineuse des poudres luminophores du LuAG: Ce³⁺ augmente avec l'augmentation de la température de calcination en raison de l'amélioration de la cristallinités. Cependant, on observe un faible décalage vers le rouge des bandes d'émission sous excitation à 450 nm. Par ailleurs, nous avons constaté que l'introduction des ions Y³⁺ dans la matrice LuAG conduit à une augmentation de intensité lumineuse.

Références bibliographiques

- [1] Y. Zhou, J. Lin, M. Yu, S. Wang, H. Zhang, *Synthesis-dependent luminescence properties of $Y_3Al_5O_{12}:RE^{3+}$ ($RE=Ce, Sm, Tb$) phosphors*, Mater. Lett. 56 (2002) 628.
- [2] H-L. Li, X-J. Liu, L-P. Huang, *luminescent properties of LuAG:Ce phosphors with different ce contents prepared by a sol-gel combustion method*, Opt. Mater. 29 (2007) 1138–1142.
- [3] A. G. Petrosyan, K. L.Ovanesyan, R. V.Sargsyan, G. O.Shirinyan, D. Abler, E. Auffray, P. Lecoq, C. Dujardin, C. Pedrini, *Bridgman growth and site occupation in LuAG:Ce scintillator crystals*, J. Cryst. Growth. 312 (2010) 3136–3142.
- [4] Y. Zorenko, V. Gorbenko, I. Konstankevych, A. Voloshinovskii, G. Stryganyuk, V. Mikhailin, V. Kolobanov, D. Spassky, *Single-crystalline films of Ce-doped YAG and LuAG phosphors: advantages over bulk crystals analogues*, J. Lumin. 114 (2005) 85–94.
- [5] R. Praveena, Liang Shi, Kyoung Hyuk Jang, V. Venkatramu, C.K. Jayasankar, H. J. Seo, *Sol-gel synthesis and thermal stability of luminescence of $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ nano-garnet*, J. Alloy. Compd. 509 (2011) 859–863.
- [6] Z. Jiangbo, W. Zhifang, W. Chaonan, W. Xiantao, L. Yong, Z. Weiping, Y. Min, *synthesis and luminescent properties of Pr-doped $Lu_3Al_5O_{12}$ translucent ceramic*, J. Rare. Earth. 27 (2009) 376.
- [7] J-P. Zhong, H-B. Liang, S. Qiang, J-Y. Zhou, J-Y. Wang, *Spectroscopic properties of vacancies and trap levels in $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ crystals*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 19 (2009) 1628-1633
- [8] L. Huili, L. Xuejian, Z. Qitu, H. Liping, *Synthesis and Characterization of Cerium-Doped Lutetium Aluminum Garnet Phosphors by Nitrate-citrate Sol-Gel Combustion Process*, J. Rare. Earth. 25 (2007) 401 – 406.
- [9] C-S. Park, M-G. Kwak, S-S. Choi, *Influence of Eu^{3+} doping content on photoluminescence of $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ phosphors prepared by liquid-phase reaction method*, J. Lumin. 118 (2006) 199-204.

- [10] E. Zych, A. Meijerink, C. de Mello Donega, *Quantum efficiency of europium emission from nanocrystalline powders of Lu₂O₃:Eu*, Phys. Condens. Mat. 15 (2003) 5145-5155.
- [11] W. Linxiang, Y. Min, G. Changxin, Z. Weiping, *Synthesis and luminescent properties of Ce³⁺ doped LuAG nano-sized powders by mixed solvo-thermal method*, J. Rare. Earth. 28 (2010) 16.
- [12] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, *Synthesis and luminescence properties of YAG:Ce nanopowder prepared by the Pechini method*, Adv. Powder. Technol. 23 (2012) 324–327.
- [13] D. Boyer, B-C. Genevieve, R. Mahiou, *Structural and optical characterizations of YAG:Eu³⁺ elaborated by the sol–gel process*, Opt. Mater. 26 (2004) 101–105.
- [14] Z-H. Chen, Y. Yang, Z-G. Hu, J-T. Li, S-L. He, *Synthesis of highly sinterable YAG nanopowders by a modified coprecipitation method*, J. Alloys Compd. 433 (2007) 328–331.
- [15] H. Li, X. Liu, L. Huang, *Synthesis of lutetium aluminum garnet powders by nitrate–citrate sol–gel combustion process*, Ceram. Int. 33 (2007) 1141–1143.
- [16] Q. Ma, J. Xie, X. Zhu, Y. Shi, W. Xiong, X. Pan, G. Song, *Fabrication, structure and luminescence properties of Ce:Lu₃Al₅O₁₂ polycrystalline films*, J. Alloy. Compd. 552 (2013) 6–9.
- [17] M. Nikl, A. Yoshikawa, K. Kamada, K. Nejezchleb, C.R. Stanek, J.A. Mares, K. Blazek, *Development of LuAG-based scintillator crystals – A review*, Prog. Cryst. Growth. Ch. 59 (2013) 47–72.
- [18] G. Blasse and A. Brill, *Investigation of some Ce³⁺ activated phosphors*, J. Chem. Phys. 47 (1967) 5139–5145.
- [19] L. T. Su, A. I. Y. Tok, F. Y. C. Boey, X. H. Zhang, J. L. Woodhead and C. J. Summers, *Photoluminescence phenomena of Ce³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ nanophosphors*, J. Appl. phy. 102 (2007) 083541.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a permis de s'intéresser de façon plus approfondie à la synthèse et l'étude des propriétés structurales et optiques du grenat d'aluminium et d'yttrium (YAG) et du grenat d'aluminium et de lutécium (LuAG) dopés aux ions cérium. La méthodologie qui a été utilisée pour optimiser les propriétés des nanomatériaux étudiés consistait en un suivi respectif de l'influence des différentes conditions d'élaboration tels que la concentration en ion activateur (Ce^{3+}), la température du traitement thermique, le pH de la solution, l'effet de l'agent complexant et du rapport molaire sur le comportement structural (microstructure, phase formé, taille des cristallites, contrainte, paramètre de maille,...) et optique (concentration optimale, émissions sous excitation UV et bleue, décalage vers le bleu et le rouge des bandes d'émission,...) de ces poudres luminophores.

Les matrices étudiées au cours de ce travail de thèse 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 du $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$, du $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$ et des solutions solides $\text{YLuAG}:\text{Ce}^{3+}$ à l'échelle nanométrique. Les caractéristiques structurales de ces poudres luminophores ont été étudiées en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (FTIR). Ainsi, la spectroscopie de luminescence stationnaire a été employée pour étudier les propriétés optiques de ces poudres luminophores.

Lors de l'étude des propriétés structurales des poudres cristallisées du $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ par DSC, DRX et FTIR, nous avons démontré que la température de cristallisation de notre matériau commence à partir de 900°C . L'analyse par DRX des matrices YAG dopées avec différentes concentrations en ions cérium (quelque soit la nature du précurseur nitrate/sulfate) révèle que les poudres YAG se cristallisent dans la structure cubique de groupe d'espace $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ et aucune phase intermédiaire (ou parasite) YAM ou YAP n'a été détectée. Pour des températures du traitement supérieur ou égal à 900°C , on obtient la structure cubique pure de la phase YAG. Pour des valeurs de $\text{pH} \leq 4$, la phase pure du $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ a été obtenue et au-delà de cette valeur les phases intermédiaires nommées YAM et YAP ont été observées. L'élimination, lors du traitement thermique, des résidus organiques a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge. À partir d'une température de recuit de 900°C , les bandes

d'absorption caractéristiques des liaisons M–O (M=Al ou Y) au sein de la matrice YAG commencent à apparaître, ce qui est concorde avec l'étude par DRX et DSC.

Une attention particulière a été accordée aux propriétés de luminescence du luminophore YAG :Ce³⁺. Toutes les poudres étudiées présentent une large bande d'émission verte-jaune dans la gamme de 450 à 700 nm avec une intensité maximale de 530 nm, caractéristique de la transition 5d → 4f (²F_{5/2}, ²F_{7/2}) de l'ion Ce³⁺. De plus, la poudre qui offre une meilleure intensité lumineuse est celle contenant 0,5 mol % d'ions Ce³⁺. Aussi, l'intensité d'émission de ces poudres luminophores augmente progressivement avec la température du traitement thermique accompagnée par un décalage vers le bleu des bandes d'émission. Par ailleurs, une meilleure intensité lumineuse a été obtenue pour l'échantillon préparé à un pH égal à 4. En outre, il a été trouvé que l'échantillon synthétisé avec l'acide acétique comme agent complexant et avec un rapport molaire de EG: AC ≡ 2:1 présentent une meilleure intensité lumineuse.

Les poudres luminophores du grenat d'aluminium et de lutécium dopées par les ions de cérium (LuAG:Ce³⁺) ont été préparées avec succès. La formation de la phase, l'évolution des composés organiques et l'étude des propriétés de luminescence de nos poudres luminophores ont été pleinement étudiées et discutées en fonction de la concentration en ions cérium et de la température du traitement thermique. L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage a montré l'apparition d'un pic exothermique à 960 ° C attribué au début de cristallisation de la phase LuAG. L'analyse par DRX, montre la formation d'une phase pure de la matrice LuAG et l'absence des phases secondaires du LuAM et LuAP. La cristallinité et la taille des cristallites diminuent avec l'augmentation de la concentration en ions cérium incorporés dans la matrice LuAG. Cependant, la taille des cristallites augmente progressivement avec la température de recuit.

La photoluminescence des nanopoudres LuAG:Ce³⁺ a montré l'apparition d'une large bande d'émission comprise entre 450 et 700 nm, caractéristique des transitions 5d → 4f (²F_{5/2}, ²F_{7/2}) de l'ion Ce³⁺ dans la matrice LuAG. Aussi, la plus forte intensité d'émission des poudres LuAG: Ce³⁺ sous excitation bleu a été obtenue pour un dopage de 0.1mol % d'ion Ce³⁺. Par ailleurs, l'intensité d'émission des poudres Lu_{2,997}Al₅O₁₂: Ce_{0,003} augmente avec l'augmentation de la température de calcination. En outre, le déplacement vers le rouge de la bande d'émission lors de l'augmentation de la température de recuit peut être lié à

l'augmentation de la taille des cristallites. Le déplacement vers le rouge de la bande d'émission est associé à l'augmentation des valeurs du déplacement de Stokes et à la diminution des valeurs d'énergie de la ligne à zéro phonon. Enfin, l'effet de la substitution des ions Y^{3+} dans la matrice hôte $(Y_xLu_{1-x-y})_3Al_5O_{12}:Ce_{3y}$ (avec $0,05 \leq x \leq 0,2$ et $y = 0.001$) sur les propriétés structurales et de luminescence a été étudié. Il a été trouvé que l'intensité de la bande d'émission caractéristique de la transition $5d \rightarrow 4f$ des ions Ce^{3+} augmente avec la concentration en ion Y^{3+} .

في هذه الأطروحة قمنا بدراسة مجمل الخواص البنيوية والظونية، للمساحيق الفوسفورية ذات الصيغة الكيميائية $(Ln = Y, Lu) Ln_3Al_5O_{12}$ الغير مطعمة و المطعمة بأيونات السيريوم Ce^{3+} . هذه المساحيق تم تشكيلها بواسطة تقنية صول - جال. قمنا في هذه المذكرة بدراسة تأثير أهم العوامل المتمثلة:- في تركيز أيونات السيريوم Ce^{3+} ، درجة المعالجة الحرارية، و درجة الحموضة على البنية البلورية والخواص الضونية لهذه المساحيق، وذلك باستعمال مختلف تقنيات التحليل كالمعالجة الحرارية (TG/DSC)، إنعراج الأشعة السينية (DRX)، المطيافية تحت الحمراء (FTIR)، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) و تقنية الفلوريسين (PL). أظهرت نتائج التحليل الحراري (TG/DSC) أن بداية تبلور مساحيق $Y_3Al_5O_{12}$ كانت عند 930 درجة مئوية، و 960 درجة مئوية بالنسبة للمساحيق $Lu_3Al_5O_{12}$. وبينت نتائج التحليل بواسطة إنعراج الأشعة السينية (DRX) تشكل بنية طور نقية عند $pH \leq 4$ و تشكل أطوار ثانوية من أجل قيم $pH \geq 6$. إن القياس بواسطة تقنية الفلوريسين أظهر وجود نطاق عريض لعصبة الإنبعث و ذلك في مجال الطول الموجي من 450 إلى 700 نانومتر، و الذي يمثل الإنتقالات من المستوى $5d \rightarrow 4f ({}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2})$ لأيون السيريوم Ce^{3+} . و أظهرت كذلك أن التركيز المثالي لأيونات السيريوم Ce^{3+} يختلف باختلاف طول موجة الإثارة، و أن درجة حرارة المعالجة لها دور هام في إنتقال عصبة الانبعث.

الكلمات المفتاحية: YAG؛ LuAG؛ السيريوم؛ صول - جال؛ الفلوريسين.

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse est consacré à l'étude des propriétés structurales et spectroscopiques des luminophores du grenat d'aluminate de formulation $Ln_3Al_5O_{12}$ ($Ln = Y$ ou Lu) purs ou dopés par les ions de cérium (Ce^{3+}). Ces grenats d'aluminates ont été synthétisés sous forme de poudres nanométriques par la méthode sol-gel. L'influence des paramètres de synthèse tels que la concentration des ions Ce^{3+} , de la température de recuit et du pH de la solution sur la phase formée et les propriétés de luminescence des grenats d'aluminates a été étudiée et discutée. Les caractéristiques des poudres luminophores ont été étudiées en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la spectroscopie de photoluminescence (PL). Les résultats de la calorimétrie différentielle à balayage ont montré que la cristallisation du gel sec (xérogel) a commencé à une température de 930°C pour la matrice $Y_3Al_5O_{12}$ et à 960°C pour la matrice $Lu_3Al_5O_{12}$. L'analyse par diffraction des rayons X a indiqué que pour des valeurs de $pH \leq 4$, les grenats d'aluminates ont été formés avec une phase cubique pure. Cependant pour des valeurs de $pH \geq 6$, d'autres phases cristallines ont été détectées. La mesure de la photoluminescence des poudres présente une large bande d'émission vert-jaune dans la gamme de 450 à 700 nm caractéristique aux transitions $5d \rightarrow 4f ({}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2})$ de l'ion Ce^{3+} . De plus, le taux optimal d'ion dopant (Ce^{3+}) a été déterminé sous excitations bleue et UV. Par ailleurs, l'effet de la température de recuit sur le déplacement des bandes d'émission vers bleu et le rouge pour le YAG: Ce^{3+} et LuAG: Ce^{3+} a été étudié.

Mots-clés : YAG ; LuAG ; cérium ; sol-gel ; photoluminescence

Abstract

The work presented in this thesis concerns the study of structural and spectroscopic properties of Ce^{3+} -activated aluminum garnets with formulation $Ln_3Al_5O_{12}$ ($Ln = Y$ or Lu). Aluminum garnets phosphor powders have been successfully synthesized by sol-gel method. The effects of the synthesis parameters such as cerium content, annealing temperature and pH value of the solution on the pure phase formation and luminescence property of nanopowders which were fully investigated by using thermal gravimetry and differential scanning calorimetry (TG/DSC), X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and photoluminescence spectroscopy. The DSC result shows that the crystallization of the powder precursors started at 930°C for $Y_3Al_5O_{12}$ and 960 for $Lu_3Al_5O_{12}$. X-ray diffraction analysis indicated that the single cubic phase of aluminum garnet was formed with $pH \leq 4$ and for $pH \geq 6$ additional impurities crystalline phase have been detected. The photoluminescence of all samples showed the typical Ce^{3+} emission broad band ranging from 450 to 650 nm characteristic of $5d \rightarrow 4f ({}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2})$ transition of Ce^{3+} ion. Moreover, the optimal doping concentration of Ce^{3+} ion under blue and UV excitations have been determined. Furthermore, the effect of annealing temperature on blueshift and redshift of the emission band of YAG: Ce and LuAG: Ce has been studied and discussed.

Keywords: YAG; LuAG; cerium; sol-gel; photoluminescence.