

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Telidji - Laghouat



Faculté des Sciences

THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement

Le 11/06/2019

BELBAL RIM

THEME

**Etude des propriétés physico-chimiques des
pyrophosphates dopés aux ions de terre et métaux de transition**

JURY:

Monsieur	SAIDAT Boubakeur	Président du jury	Professeur	Université de Laghouat
Monsieur	GUERBOUS Lakhdar	Examineur	Directeur de Recherche	Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA)
Monsieur	BACHIRI Mohamed	Examineur	MCA	Université de Laghouat
Monsieur	SOLTANI Mohamed Toufik	Examineur	Professeur	Université de Biskra
Monsieur	BENTRIA Bachir	Directeur de thèse	Professeur	Université de Laghouat
Monsieur	GACEM Lakhdar	Co-encadreur	Professeur	Université de Djelfa

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, Je remercie **ALLAH** le tout-puissant, qui m'a offert santé, courage, patience et volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail, qui a été réalisé au sein du laboratoire de physique des matériaux de faculté des sciences de l'Université Amar Telidji de Laghouat, sous la direction de **M. Bentria Bachir** Professeur à l'Université de Laghouat (UATL) et par **M. Gacem Lakhdar** Professeur à l'Université Zian Achour de Djelfa. Je tiens à les remercier vivement, je leurs exprime ma sincère reconnaissance pour leurs disponibilités et pour leurs qualités scientifiques et humaines. Merci pour tous les conseils judicieux.

Je tiens en premier lieu vivement à remercier **M. Saidat Boubakour**, Professeur à l'université d'Amar Teledji de Laghouat (UATL) pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de recherche et m'avoir permise à utiliser les différents outils et appareillages du laboratoire, ainsi pour ses précieux conseils, puis pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Mes plus vifs remerciements vont également à **M. Guerbous Lakhdar**, Directeur de Recherche au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) qui m'a fait l'honneur d'examiner mon travail de thèse. Je le remercie surtout pour son aide très précieuse dans le domaine de la luminescence. J'estime beaucoup sa sérénité et ses conseils au cours de ma recherche.

Je tiens également à remercier **M^{elle} Benarrache Souad**, Maitre-assistant à l'Ecole Normale Supérieur de Laghouat pour les mesures DRX et la richesse de sa culture scientifique.

J'exprime plus particulièrement ma gratitude et ma profonde reconnaissance à **M. Soltani Mohamed Toufik**, Professeur à l'Université de Biskra pour leur accueil très chaleureux, sa disponibilité et surtout pour ses qualités humaines sublimes. J'ai bénéficié de son expérience indéniable dans le domaine de la luminescence, et pour l'honneur qu'il m'a fait partie de mon jury.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à **M. Bachiri Mohamed**, Professeur à l'université d'Amar Thelidji de Laghouat (UATL) pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et les remercie d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement **M. Ait Ahsaine Hassan**, chercheur à L'université des sciences et technologies du roi Abdallah -Arabie saoudite-, pour son aide précieuse dans la partie luminescence.

Mes remerciements sincères s'adressent à ma famille pour leur soutien indéfectible qu'ils ont su m'apporter tout au long de mes études et en particulier pendant cette thèse.

Enfin, mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Table des Matières

Table des Matières

Introduction Générale

Introduction générale.....	2
----------------------------	---

Chapitre I : Rappel bibliographique sur La luminescence

I.1. Introduction du chapitre.....	7
I.2. Luminescence.....	7
I.2.1. Mécanisme de la luminescence	7
I.2.2. Les types de la luminescence	9
I.2.3. La Photoluminescence	10
I.2.4. Spectre d'excitation et spectre d'émission.....	12
I.2.5. Le déplacement de Stokes	13
I.2.6. Le transfert d'énergie	14
I.2.7. La durée de vie (le temps de déclin).....	15
I.3. Matériaux luminescents	16
I.3.1. L'effet des matériaux hôtes sur la luminescence	16
I.3.2. Intérêt de dopage aux métaux de transition et des terre rares	17
I.4. Les ions activateurs	19
I.4.1. Les métaux de transition	19
I.4.1.1. Manganèse (Mn^{2+})	19
I.4.1.2. Cobalt (Co^{2+}).....	20
I.4.2. Les terre rares	21
I.4.2.1. Terbium (Tb^{3+}).....	24
I.4.2.2. Cérium (Ce^{3+}).....	25
I.4.2.3. praséodyme (Pr^{3+})	25
Références bibliographiques du chapitre.	26

Chapitre II : Etude Structurale du $M_2ZnP_2O_7$ (M= Na, K) et Partie Expérimentale

II.1. Introduction du chapitre	31
II.2. Etude structurale des diphosphate $M_2ZnP_2O_7$ (M= Na, K).....	31
II.2.1. Sodium zinc diphosphate ($Na_2ZnP_2O_7$)	31
II.2.1.1. Généralités sur $Na_2ZnP_2O_7$	31
II.2.1.2. Structure de $Na_2ZnP_2O_7$	31
II.2.1.2.1. Groupement [P_2O_7]	33

II.2.1.2.2. Environnement du zinc	34
II.2.1.2.3. Environnement du sodium	36
II.2.1.3. la Structure grande maille (GM) du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	37
II.2.1.4. Comparaison entre les deux mailles de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	37
II.2.2. Potassium zinc diphosphate ($\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$)	39
II.2.2.1. Généralités sur $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	39
II.2.2.2. Structure de $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	39
II.3. Synthèse du $\text{M}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ (M= Na, K) pur et dopé	42
II.3.1. Synthèse du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et dopé par Tb^{3+} et Pr^{3+}	43
II.3.1.1. Synthèse du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$: Tb^{3+}	43
II.3.1.2. Synthèse du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur	47
II.3.1.3. Synthèse du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$: Pr^{3+}	48
II.3.2. Synthèse du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur et dopé	49
II.3.2.1. Synthèse du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur	49
II.3.2.2. Synthèse du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$: Mn^{2+}	51
II.3.2.3. Synthèse du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$: $\text{Pr}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$	53
II.3.2.4. Synthèse du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$: Co^{2+}	54
Références bibliographiques du chapitre	56

Chapitre III : Techniques de caractérisation

III.1. Introduction du chapitre	58
III.2. Diffraction de Rayons X	58
III.3. Analyse thermique	59
III.3.1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie	59
III.3.2. Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	60
III.4. Mesure de la luminescence	63
III.4.1. la spectroscopie de photoluminescent (PL)	66
III.4.2. La spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE)	67
III.4.3. Mesure de la durée de vie	67
III.5. Chromaticité	68
III.5.1. L'illuminant.	68
III.5.2. L'observateur	68
III.5.3. Coordonnées colorimétriques	69
III.6. Température de couleur proximale	71
III.7. Conclusion du chapitre	72
Références bibliographiques du chapitre	73

Chapitre IV : Etude des Propriétés luminescentes des Diphosphates Dopés aux Ions de Terre Rares

IV.1. Introduction du chapitre	76
IV.2. Diffraction de rayons X (DRX)	76
IV.3. Analyse calorimétrique du $K_2ZnP_2O_7$	81
IV.4. Etude des propriétés luminescentes du système $Na_2ZnP_2O_7 : Tb^{3+}$	82
IV.4.1. Analyse et discussion des spectres de photoluminescence	82
IV.4.1.1. Spectre d'excitation.	82
IV.4.1.2. Spectre d'émission	83
IV.4.1.3. Effet de la concentration	85
IV.4.2. Déclin de luminescence	86
IV.4.3. Paramètres colorimétriques et diagramme de chromaticité	86
IV.4.4. Température de couleur	87
IV.5. Etude des propriétés luminescentes du système $Na_2ZnP_2O_7 : Pr^{3+}$	87
IV.5.1. Analyse et discussion des spectres de photoluminescence	88
IV.5.1.1. Spectre d'excitation..	88
IV.5.1.2. Spectre d'émission	88
IV.5.1.3. Effet de la concentration	89
IV.5.2. Paramètres colorimétriques et diagramme de chromaticité	90
IV.5.3. Température de couleur	91
IV.6. Etude des propriétés luminescentes du système $K_2ZnP_2O_7 : Cr^{3+} + Pr^{3+}$	91
IV.6.1. Analyse et discussion des spectres de photoluminescence	92
IV.6.1.1. Spectre d'excitation	92
IV.6.1.2. Spectre d'émission	92
IV.6.1.3. Effet de la concentration	93
IV.6.2. Paramètres colorimétriques et diagramme de chromaticité	94
IV.6.3. Température de couleur	95
IV.7. Conclusion du chapitre	96
Références bibliographiques du chapitre	97

Chapitre V : Etude des Propriétés Luminescentes des Diphosphates Dopés aux Métaux de Transition

V.1. Introduction du chapitre	99
V.2. Diffraction de rayons X (DRX)	99
V.3. Etude des propriétés luminescentes du système $K_2ZnP_2O_7 : Mn^{2+}$	102
V.3.1. Analyse et discussion des spectres de photoluminescence	102
V.3.1.1. Spectre d'excitation.	102
V.3.1.2. Spectre d'émission	103

V.3.1.3. Effet de la concentration	104
V.3.2. Déclin de luminescence	105
V.3.3. Paramètres colorimétriques et diagramme de chromaticité	106
V.3.4. Température de couleur	107
V.4. Etude des propriétés luminescentes du système $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Co}^{2+}$	107
V.4.1. Analyse et discussion des spectres de photoluminescence	107
V.4.1.1. Spectre d'excitation	107
V.4.1.2. Spectre d'émission	108
V.4.2. Paramètres colorimétriques et diagramme de chromaticité	109
V.4.3. Température de couleur	110
V.5. Conclusion du chapitre	111
Références bibliographiques du chapitre	112

Conclusion Générale

Conclusion générale.....	113
--------------------------	-----

Liste des Figures

Liste des Figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure I.1	Modèle simplifié de mécanisme d'excitation et de désexcitation atomique	8
Figure I.2	Le spectre électromagnétique en fonction de la longueur d'onde (λ)	9
Figure I.3	Diagramme simplifié du Perrin-Jablonski	12
Figure I.4	Spectres d'excitation et d'émission enregistrés à T° ambiante de BiOCl : Tb ³⁺	13
Figure I.5	Déplacement de Stokes	14
Figure I.6	Intensité de luminescence d'un matériau pendant et après l'excitation	15
Figure I.7	La position des défauts dans le "gap" du monocristal	17
Figure I.8	a) Interaction des niveaux d'énergie électroniques des ions constituant le réseau cristallin, des ions dopants et des vibrations des ions du réseau. Les ordres de grandeur approximatifs sont indiqués en cm ⁻¹ ; (b) principaux éléments impliqués pour l'obtention de l'émission de fluorescence d'un matériau cristallin contenant des ions activateurs	18
Figure I.9	Le phénomène de diffusion d'un atome dans le réseau cristallin	19
Figure I.10	Diagramme de Dieke	23
Figure I.11	Schéma de principe de transfert d'énergie entre ions de terres rares	24
Figure II.1	Structure (PM) cristalline du Na ₂ ZnP ₂ O ₇	33
Figure II.2	(a) Représentation du groupement [P ₂ O ₇]. (b) Tétraèdre [PO ₄] dans Na ₂ ZnP ₂ O ₇	34
Figure II.3	Exemple d'un seul feuillet [ZnP ₂ O ₇] formé d'un tétraèdre de zinc entouré par quatre entités [P ₂ O ₇].	35
Figure II.4	Projection d'un feuillet [ZnP ₂ O ₇] sur le plan (xOy)	35
Figure II.5	Projection de la structure de PM-Na ₂ ZnP ₂ O ₇ sur le plan (xOz).	36

Figure II.6	Représentation deux atomes de sodium (Na1) formant deux polyèdres à face commune. ($d_{Na1-Na1} = 3,067 \text{ \AA}$)	36
Figure II.7	Représentation deux atomes de sodium (Na1) formant deux polyèdres à arête en commune. ($d_{Na2-Na2} = 4,285 \text{ \AA}$).	37
Figure II.8	Projection de feuillets $[ZnP_2O_7]$ dans (a) $PM-Na_2ZnP_2O_7$ et (b) $GM-Na_2ZnP_2O_7$	38
Figure II.9	Structure cristalline du $K_2ZnP_2O_7$	39
Figure II.10	a) Représentation du groupement $[P_2O_7]$. b) Tétraèdre $[PO_4]$ dans $K_2ZnP_2O_7$. c) Projection de feuillets $[ZnP_2O_7]$. d) Exemple d'un seul feuillet $[ZnP_2O_7]$. e) Représentation deux atomes de potassium formant deux polyèdres à face commune. f) Représentation deux atomes de potassium formant deux polyèdres à arête en commune.	41
Figure II.11	Four électrique tubulaire du type Nabertherm.	42
Figure II.12	Le profile thermique du $Na_2ZnP_2O_7 : Tb^{3+}$	43
Figure II.13	Photographies du mélange des produits de départ (pour $Na_2ZnP_2O_7$ dopé par le (Tb^{3+}) avant le traitement thermique. (a) $x = 1 \text{ mol\%}$, (b) $x = 1.25 \text{ mol\%}$, (c) $x = 1.5 \text{ mol\%}$, (d) $x = 1.75 \text{ mol\%}$	45
Figure II.14	Photographies des produits obtenus après le traitement thermique ($Na_2ZnP_2O_7$ dopé par le (Tb^{3+})) ; (a) $x = 1 \text{ mol\%}$, (b) $x = 1.25 \text{ mol\%}$, (c) $x = 1.5 \text{ mol\%}$ (d) $x = 1.75 \text{ mol\%}$.	46
Figure II.15	Profil thermique de system $Na_2ZnP_2O_7$	47
Figure II.16	Photographies des : (a) broyage des produits de départ par mortier en agate. (b) le mélange broyé des produits de départ avant le traitement thermique. (c) $Na_2ZnP_2O_7$ obtenue. (d) broyage de produit obtenu par mortier en agate.	48
Figure II.17	Profil thermique de system $Na_2ZnP_2O_7 : xPr^{3+}$	49
Figure II.18	Photographie du $K_2ZnP_2O_7$	50
Figure II.19	Profil thermique de system $K_2ZnP_2O_7$.	50
Figure II.20	Profil thermique de system $K_2ZnP_2O_7 : Mn^{2+}$	51
Figure II.21	Photographies des $K_2ZnP_2O_7$ dopé par Mn^{2+} ; (a) $x = 1 \text{ mol\%}$, (b) $x = 1.25 \text{ mol\%}$, (c) $x = 1.5 \text{ mol\%}$	52

Figure II.22	Profil thermique de system $K_2ZnP_2O_7 : Pr^{3+}+Ce^{3+}$	53
Figure II.23	profil thermique de system $K_2ZnP_2O_7$ dopé par Co^{2+}	54
Figure II.24	Photographie d'un $K_2ZnP_2O_7$ dopé au 1 mol% du Co^{2+} après le broyage dans un mortier en agate	55
Figure III.1	Diffractomètre Phillips X'Pert Pro	58
Figure III.2	Courbe générale d'un ATD	60
Figure III.3	Courbe générale d'un ATG	60
Figure III.4	Courbe générale d'un DSC	61
Figure III.5	Couplage ATG avec ATD et DSC	62
Figure III.6	L'appareil SDT Q600 TA	63
Figure III.7	Le spectrofluorometer Horiba Jobin-Yvon, FluoroMax-4P	64
Figure III.8	Schéma du spectrofluorimètre FluoroMax®-4(HORIBA JOBIN YVON)	64
Figure III.9	Spectrofluorometer de Perkin-Elmer LS-50B	65
Figure III.10	Montage du spectromètre Perkin Elmer LS-50 B	66
Figure III.11	Schéma général montrant le principe de la spectroscopie de photoluminescence	67
Figure III.12	Sensibilité spectrale des bâtonnets et cônes de l'œil humain	69
Figure III.13	Les fonctions colorimétriques de l'observateur standard définies par la CIE en 1931	69
Figure III.14	Diagramme de chromaticité CIE 1931	70
Figure III.15	Exemple de calcul de la coordonnée chromatique par le code MATLAB	71
Figure III.16	Exemple de représentation visuelle de températures de couleur proximales	72
Figure IV.1.a	Les diagrammes de DRX du $Na_2ZnP_2O_7 : xTb^{3+}$	78
Figure IV.1.b	Décalage des raies de diffraction en fonction de x (concentration de Tb^{3+})	78

Figure IV.2.a	Les diagrammes de DRX du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+}$	79
Figure IV.2.b	Décalage des raies de diffraction en fonction de x (x est la concentration de Pr^{3+})	79
Figure IV.3.a	Les diagrammes de DRX du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+}+y\text{Ce}^{3+}$.	80
Figure IV.3.b	Décalage des raies de diffraction en fonction de x et y (x et y sont les concentrations des Pr^{3+} et Ce^{3+} respectivement)	80
Figure IV.4	Thermogramme ATD-ATG du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	81
Figure IV.5	Thermogramme DSC KZnP_2O_7	82
Figure IV.6	Spectre d'excitation du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Tb}^{3+}$	83
Figure IV.7	Spectre d'émission du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Tb}^{3+}$ (1.5 mol%).	84
Figure IV.8	Spectre d'émission du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Tb}^{3+}$ (x=1, 1.25, 1.5 et 1.75 mol%)	85
Figure IV.9	Profils du déclin de luminescence du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Tb}^{3+}$	86
Figure IV.10	Diagramme de chromaticité du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Tb}^{3+}$ (x=1, 1.25, 1.5 et 1.75 mol%)	87
Figure IV.11	Spectre d'excitation du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}$	88
Figure IV.12	Spectre d'émission du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}$ (1.25 mol%)	89
Figure IV.13	Spectre d'émission du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+}$ (x=1, 1.25, 1.5 et 1.75 mol%)	90
Figure IV.14	Diagramme de chromaticité du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : 1.25\text{mol}\%\text{Pr}^{3+}$	91
Figure IV.15	Spectre d'excitation du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$	92
Figure IV.16	Spectre d'émission du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+}+y\text{Ce}^{3+}$ (x=1mol%, y=1.5 mol%)	93
Figure IV.17	Spectre d'émission du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+}+y\text{Ce}^{3+}$ (x=1mol% et y=1, 1.25, 1.5 et 1.75 mol%)	94
Figure IV.18	Diagramme de chromaticité du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+}+y\text{Ce}^{3+}$ (x=1mol% et y=1, 1.25, 1.5 et 1.75 mol%)	95
Figure V.1	Les diagrammes de DRX du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Mn}^{2+}$	99
Figure V.2	Les diagrammes de DRX du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Co}^{2+}$.	100

Figure V.3	Décalage des raies de diffraction en fonction de x des diagrammes de DRX du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Mn}^{2+}$	101
Figure V.4	Décalage des raies de diffraction en fonction de x des diagrammes de DRX du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Co}^{2+}$	102
Figure V.5	spectre d'excitation du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Mn}^{2+}$	103
Figure V.6	Spectre d'émission du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Mn}^{2+}$ (1 mol%)	104
Figure V.7	Spectre d'émission du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Mn}^{2+}$ (x=0.5, 1, 1.25 et 1.5 mol%)	105
Figure V.8	Profils du déclin de luminescence du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Mn}^{2+}$	106
Figure V.9	Diagramme de chromaticité du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Mn}^{2+}$	107
Figure V.10	Spectre d'excitation du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Co}^{2+}$	108
Figure V.11	Spectre d'émission du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Co}^{2+}$ (x=1, 1.25, 1.5 et 1.75 mol%)	109
Figure V.12	Diagramme de chromaticité du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Co}^{2+}$	110

Liste des Tableaux et des abréviations

Liste des Tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau I.1	Les différents types de la luminescence.	10
Tableau I.2	Temps d'absorption et d'émission	10
Tableau I.3	Résultats de l'utilisation de l'activateur Mn^{+x} ($x=2, 3, 4, 5, 6$ et 7)	20
Tableau I.4	Résultats de luminescence de l'activateur Co^{+x} ($x=2, 3$)	21
Tableau I.5	Les principales lignes d'émission observées dans les spectres de luminescence $Ln(III)$.	22
Tableau II.1	Caractérisations cristallographiques de $Na_2ZnP_2O_7$	32
Tableau II.2	les distances interatomiques et les angles dans le tétraèdre $[PO_4]$	34
Tableau II.3	Les positions atomiques de $K_2ZnP_2O_7$	40
Tableau IV.1	les paramètres de la maille des $Na_2ZnP_2O_7 : xTb^{3+}$, $Na_2ZnP_2O_7 : xPr^{3+}$ et $K_2ZnP_2O_7 : xPr^{3+} + yCe^{3+}$	77
Tableau IV.2	Les bandes de transition d'émission de Tb^{3+} dans $Na_2ZnP_2O_7$	84
Tableau V.1	les paramètres de la maille des $K_2ZnP_2O_7 : xMn^{2+}$ et $K_2ZnP_2O_7 : xCo^{2+}$	100

Liste des Abréviations

DEL	:	<i>Diodes électroluminescente</i>
DRX	:	<i>Diffraction des rayons X</i>
E_{ex}	:	<i>Energie d'excitation</i>
E_{em}	:	<i>L'énergie émise</i>
E	:	<i>L'énergie de l'onde électromagnétique</i>
ν	:	<i>La fréquence de l'onde</i>
h	:	<i>La constante de Planck</i>
λ	:	<i>Longueur d'onde</i>
C	:	<i>Vitesse de la lumière</i>
UV	:	<i>Ultraviolet</i>
HOMO	:	<i>L'orbital moléculaire occupée de plus haute énergie</i>
LOMO	:	<i>L'orbital moléculaire inoccupée de plus basse énergie</i>
T₁	:	<i>Niveau triplet</i>
T	:	<i>Température</i>
R_c	:	<i>Distance de transfert critique</i>
I_{lum}	:	<i>L'intensité de luminescence maximale</i>
τ	:	<i>Durée de vie</i>
ms	:	<i>Milliseconde</i>
μs	:	<i>Microseconde</i>
meV	:	<i>Milliélectronvolt</i>
Ln	:	<i>Lanthanide</i>
IR	:	<i>Infrarouge</i>
GM	:	<i>Grande maille</i>
PM	:	<i>Petite maille</i>
Pt	:	<i>Platine</i>
ICDD	:	<i>International Centre of Diffraction Data</i>
ATD	:	<i>L'Analyse Thermique Différentielle</i>
DSC	:	<i>Analyse calorimétrie différentielle à balayage</i>
TG	:	<i>Thermogravimétrie</i>
C_p	:	<i>Capacité calorifique</i>
PL	:	<i>Photoluminescent</i>
PLE	:	<i>Spectroscopie d'excitation de photoluminescence</i>

CIE	:	<i>Commission Internationale de l'Éclairage</i>
T_{cp}	:	<i>Température de couleur proximale</i>
CN	:	<i>Nombre des coordinations</i>
λ_{ex}	:	<i>Longueur d'onde d'excitation</i>
λ_{em}	:	<i>Longueur d'onde d'émission</i>

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

EN 1669, l'Alchemist Hennig Brand a découvert la luminescence pendant sa recherche de la pierre philosophale ^[1]. Il prépara un composé qui émet des rayons lumineux quand il est laissé dans un milieu ensoleillé ; il l'appela phosphorus (*en anglais*). Ensuite un échantillon a été envoyé à Kunkel un chimiste allemand qui n'avait aucune idée sur la méthode de préparation de ce phosphore qui a fait alors de nombreuses expériences qui furent malheureusement infructueuses au départ mais qui connurent un grand succès en 1674 ^[2-3]. Toutefois, la préparation du phosphore ne sera bien connue qu'en 1737 ^[2] et depuis cette année, la recherche sur les matériaux luminescents et leurs applications suscitent l'intérêt d'un nombre de chercheurs de plus en plus grandissant. De multiples dispositifs luminescents ont été par la suite fabriqués tels que les lasers, les diodes électroluminescentes (DELs), etc. L'un des premiers lasers a été inventé par Bridges en 1964 et émettait autour de 450 nm ^[4], alors que la première DEL a été fabriquée en 1962 suite aux travaux de Holonyak & Bevacqua et émettait la lumière rouge ^[5].

Dans ces dernières années, les études concernant la luminescence ont connu une évolution accélérée dans le but de trouver de nouveaux matériaux luminescents, soit pour améliorer les performances des dispositifs existants, soit pour adapter des technologies déjà éprouvées aux besoins d'une application déterminée ou encore, pour de nouveaux exploits comme celui d'Isamu Akasaki, Hiroshi Amano et Shuji Nakamura qui leur a prévalu le prix Nobel de physique en 2014 ^[6] pour avoir réussi à produire des faisceaux lumineux bleus d'une grande intensité.

Par ailleurs, les matériaux luminescents que l'on appelle soit des luminophores, soit des phosphores ^[7] sont obtenus par le dopage avec les métaux de transition, les terres rares ou les deux ensemble et la différence entre eux est liée au type d'ion actif (*l'activateur*) et à son site dans le matériau hôte ^[8]. Dans ce contexte et suite aux travaux antérieurs sur les luminophores, nous nous intéressons à la préparation de nouveaux matériaux luminophores

ayant de bonnes caractéristiques physiques. Pour ce faire, nous avons choisi les phosphates comme matériaux hôtes au vu de leurs propriétés établies. Car ils ont de bonnes propriétés physico-chimiques qui peuvent conduire à de nombreuses applications tels que la fabrication des batteries au lithium ($LiFePO_4$), les lasers (NdP_5O_{14}) et les catalyseurs d'oxydation ($CuTi_2(PO_4)_3$). Parmi tous les phosphates, nous avons choisi les types ayant le groupement $[P_2O_7]$ qui sont nommés les diphosphates comme $Li_2BaP_2O_7$, $Na_2MnP_2O_7$, $K_2PdP_2O_7$ et $Cs_2MnP_2O_7$. Dans nos recherches on a utilisé le potassium zinc diphosphate $K_2ZnP_2O_7$ et sodium zinc diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$.

En effet, malgré sa découverte depuis 1981, le $K_2ZnP_2O_7$ n'a jamais été utilisé pour la préparation de la luminescence ni dans un autre domaine mais il est juste appliqué dans la préparation des autres matériaux comme la préparation de $LiKZnP_2O_7$ et de $NaKZnP_2O_7$ [9] même dans les recherches de ces trois physiciens A. E. Lapshin, M. A. Petrova et Yu. F. Shepelev [10-12]. Contrairement, $Na_2ZnP_2O_7$ a été étudié par des dizaines de chercheurs dans le domaine de la luminescence. Différentes lumières ont été générées par le dopage du $Na_2ZnP_2O_7$ tels que le phosphore vert $Na_2ZnP_2O_7: Cr^{3+}$, le phosphore orange $Na_2ZnP_2O_7: Eu^{3+}$ et le phosphore rouge $Na_2ZnP_2O_7: Mn^{2+}$.

Par ailleurs, dans cette recherche nous avons essayé de doper ces deux matériaux par quelques terres rares et métaux de transition selon la disponibilité des produits, et nous avons réussi à obtenir de nouveaux luminophores utilisant la méthode du traitement thermique et le dopage avec terbium (Tb), cérium (Ce), praséodyme (Pr), manganèse (Mn) et cobalt (Co). Nous avons ainsi pu définir un nouveau temps de frittage concernant la préparation du $K_2ZnP_2O_7$ et du $Na_2ZnP_2O_7$. L'analyse thermique a été utilisée pour étudier la stabilité thermique de nouveau matériau synthétisé $K_2ZnP_2O_7$. Pour déterminer la structure de nos matériaux nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X (DRX) et pour étudier les propriétés de la luminescence deux appareils sont utilisés (l'un pour les terres rares et l'autre pour les métaux de transition) avec des mesures à température ambiante.

Ce manuscrit de thèse est divisé en cinq chapitres :

- ✱ Le premier chapitre trace un bref rappel bibliographique sur la luminescence suivi de la description des propriétés requises des métaux de transitions et des terres rares.

- ✖ Le deuxième chapitre est consacré à une étude descriptive sur la structure du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et la préparation des $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$, $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$, $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ et $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Co}^{2+}$.
- ✖ Les techniques de caractérisations sont rapportées dans le troisième chapitre.
- ✖ Le quatrième chapitre concerne l'étude des propriétés de la luminescence du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ dopés aux ions de terre rare.
- ✖ Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats de la luminescence obtenue par le dopage des $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ avec Mn^{2+} et Co^{2+} .

Enfin, une conclusion générale résumant tous les résultats obtenus dans cette recherche termine ce manuscrit de thèse.

Références bibliographiques

- [01] M. Gross, *J. Curr. Biol.* 20 (2010) R386–R387.
- [02] Thiébaut de Berneaud A (1835) Chanvre. In: Guérin-Méneville FE (ed) *Dictionnaire pittoresque d'histoire naturelle et des phénomènes de la nature*, Tome 2. De Cosson, Paris, pp 87–89.
- [03] F. Krafft, Phosphorus. From Elemental Light to Chemical Element, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 8 (1969) 660–671.
- [04] W.B. Bridges, *J. Appl. Phys. Lett.* 4 (1964) 128–130.
- [05] N. Holonyak, S.F. Bevacqua, *J. Appl. Phys. Lett.* 1 (1962) 82–83.
- [06] I. Akasaki, Facts, (2017) 1–7.
https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2014/akasaki-facts.html
(accessed November 16, 2018).
- [07] G. Boulon, *J. Rev. Phys. Appliquée.* 21 (1986) 689–707.
- [08] G. Blasse, B.C. Grabmaier, A general introduction to luminescent materials, in: *Lumin. Mater.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994: pp. 1–9.
- [09] Y.F. Shepelev, A.E. Lapshin, M.A. Petrova, *J. Struct. Chem.* 47 (2006) 1098–1102.
- [10] A.E. Lapshin, M.A. Petrova, *J. Glas. Phys. Chem.* 35 (2009) 637–642.
- [11] Y.F. Shepelev, M.A. Petrova, A.S. Novikova, A.E. Lapshin, *J. Glas. Phys. Chem.* 28 (2002) 317–321.
- [12] A.E. Lapshin, M.A. Petrova, Y.F. Shepelev, *J. Glas. Phys. Chem.* 33 (2007) 590–595.

Chapitre I

Rappel Bibliographique Sur La luminescence

I. 1. Introduction

Les matériaux luminescents sont largement utilisés dans notre vie quotidienne. Ce type des matériaux émet la lumière colorée après une absorption d'énergie d'une source excitatrice. L'objectif de ce chapitre est de comprendre le mécanisme de la luminescence, pour cela nous présenterons dans la première partie une explication de ce mécanisme et les différents types de la luminescence, puis on expliquera le rôle des matériaux hôtes ainsi que l'intérêt de dopage aux ions de terres rares et métaux de transition et on terminera ce chapitre par décrire les propriétés des ions actifs qui sont utilisés dans cette recherche.

I.2. Luminescence

Le terme luminescence est inspiré d'une émission d'un rayonnement électromagnétique non thermique. Cette expression fut introduite par le physicien allemand Eilhard Wiedemann en 1881 ^[1].

I.2.1. Mécanisme de la luminescence

Généralement, les matériaux luminescents sont les matériaux qui ayant une structure d'un semi-conducteur ou d'un isolant dopés par des métaux de transition ou des lanthanides qui altèrent leurs propriétés optiques.

Le phénomène de luminescence se produit d'une phase d'excitation suivie d'une phase de désexcitation atomique (*Figure I.1*) ^[2]. La phase d'excitation est l'étape de bombardement des matériaux par une radiation (chimique, électrique...etc.), ce qui permet d'absorber une énergie (E_{ex}) égale ou légèrement supérieure à la différence énergétique entre les niveaux fondamental et excité. L'absorption de l'énergie donnée par le matériau provoque l'excitation d'un électron vers la bande de conduction, à son retour on aura l'émission d'un rayonnement électromagnétique c'est la phase de désexcitation où l'électron retourne au niveau fondamental et reprend sa place sur sa couche électronique d'origine avec une émission d'un photon, ce que l'on appelle aussi une relaxation. L'énergie émise (E_{em}) est inférieure ou égale à celle absorbée ^[3]. La désexcitation est appelée aussi phénomène de conversion interne.

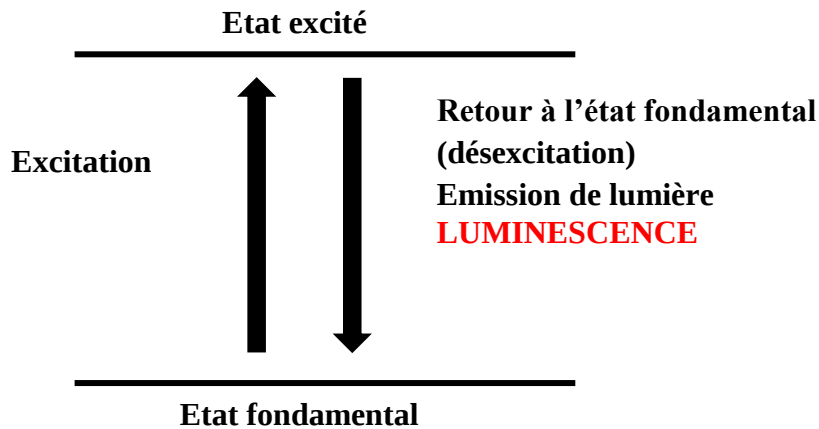


Figure I.1 : Modèle simplifié de mécanisme d'excitation et de désexcitation atomique.

L'énergie d'un photon émise en fonction de la fréquence de l'onde est exprimée par la relation suivante ^[4]:

$$E = h\nu = h \frac{C}{\lambda} \quad (1)$$

Où :

- E** : l'énergie de l'onde électromagnétique (J).
- ν** : la fréquence de l'onde (s^{-1}).
- h** : la constante de Planck ($h = 6,625.10^{-34}$ J.s).
- λ** : longueur d'onde (m ou nm).
- C** : vitesse de la lumière (3.10^8 m.s⁻¹).

La figure I.2 présente la bande de spectre électromagnétique qui consiste tous les types des rayonnements électromagnétiques trié en fonction de longueur d'ondes énergétique à partir les moins énergétique qui sont les ondes radio jusqu'à les rayons gamma (γ) qui sont les plus énergétique, entre ces deux limites, on trouve le spectre visible entre 360 et 750 nm.

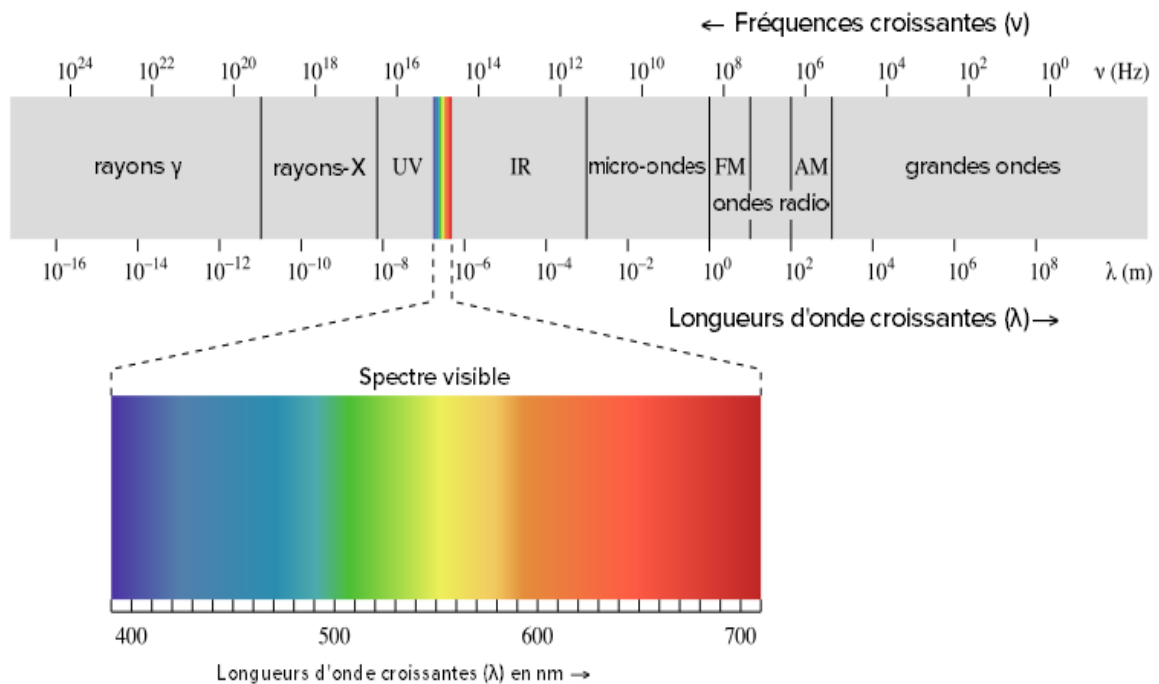


Figure I.2 : Le spectre électromagnétique en fonction de la longueur d'onde (λ).

Par ailleurs, les objets chauffés tel que les métaux fondus ou qui sont déjà chaude par nature comme les étoiles, peuvent émettre une lumière, ce phénomène est dite incandescence [5]. Au contraire de la luminescence, qui est une émission des rayonnements électromagnétiques **non** thermique avec différents types liés à la source d'excitation externe.

I.2.2. Les types de la luminescence

Il existe différents types de luminescence selon le mode d'excitation comme nous montre le Tableau suivant :

Mode d'excitation	Type de la luminescence	Réf
Lumière visible ou UV	Photoluminescence (fluorescence, phosphorescence)	[6]
Champ électrique	Electroluminescence	[7]
Réaction chimique	Chimiluminescence	[8]
Réaction enzymatique	Bioluminescence	[9]
Elévation de température	Thermoluminescence	[10]
Frottement, rupture, déformation	Triboluminescence	[11]
Ultrasons	Sonoluminescence	[12]
Electrons accélérés	Cathodoluminescence	[13]
Les rayons X, Gamma ou les particules alpha, beta	Radio luminescence	[14]

Tableau I.1 : Les différents types de la luminescence.

Ces différents types offrent une longue gamme d'utilisation dans notre vie quotidienne, mais seule la photoluminescence est étudiée dans notre recherche.

I.2.3. La Photoluminescence

On distingue deux types de photoluminescence selon la durée de la phase intermédiaire entre l'excitation et l'émission, le premier type qui est dite la fluorescence [15] où l'émission suit quasi immédiate après l'excitation. Le passage de l'électron instantanément (en microseconde) est direct de l'état excité à l'état fondamental. Dans le deuxième cas l'émission dure beaucoup plus longtemps même après arrêt de la source d'excitation c'est le cas de la phosphorescence. La désexcitation dure un temps de quelques nanosecondes aux microsecondes ou plus en raison de passage à un état triplet [16]. Les durées de vie des différents processus sont présentées dans le tableau I.2 [17].

Absorption/Emission	Temps (s)	Remarques
Absorption de photon	10^{-4} - 10^{-5}	Rapide
Fluorescence	10^{-5} - 10^{-10}	Rapide (transition $S_1 \rightarrow S_0$)
Phosphorescence	10^{-4} -10 ou plus	Faible (transition interdite)

Tableau I.2 : Temps d'absorption et d'émission

Le diagramme de *Perrin-Jablonski* (1898-1980) ^[18] permet de visualiser et de comprendre les différentes transitions électroniques (voir *figure I.3*). Rappelant que la luminescence est le résultat de l'émission d'un photon par l'électron qui est retourné à sa place, donc on a deux orbitales moléculaires qui permettent le transfert électronique, ces orbitales sont : l'orbital moléculaire occupée de plus haute énergie, en anglais *highest occupied molecular orbital* (HOMO) et l'orbital moléculaire inoccupée de plus basse énergie, en anglais *lower unoccupied molecular orbital* (LOMO).

L'excitation est l'étape d'absorption de photon et la montée de l'électron vers l'orbitale moléculaire de plus haute énergie ce qui porte l'électron vers les états vibrationnels de S1, S2,.....etc.

La capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse peut être exprimée par la valeur d'absorbance $A(\lambda)$ selon l'équation du *Beer-Lambert* ^[19]:

$$A(\lambda) = -\log \frac{P}{P_0} = abc \quad (2)$$

Où :

A(λ) : l'absorbance.

P₀ et P : les intensités lumineuses incidente et transmise respectivement.

a : coefficient d'absorption molaire de l'espèce absorbante.

b : l'épaisseur du milieu absorbant.

c : concentration en espèce absorbante.

Ensuite, dans l'étape de la désexcitation, l'électron peut faire une transition radiative avec l'émission du photon ce qui donne soit la fluorescence soit la phosphorescence, ou une transition non-radiative. D'abord l'électron partit de son niveau S₀ (l'état fondamental) à un niveau (S) où il sera dans état excité puis il descend vers le niveau (S₁) plus bas ^[15] c'est la reversion énergétique interne, puis à partir de niveau (S₁) l'électron peut retourner à son état fondamental en faisant une transition non-radiative qui s'accompagne d'un transfert d'énergie vers les molécules environnantes ou en faisant une transition directe donnant des photons c'est la fluorescence qui est une transition radiative. Cette transition ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation, soit en faisant un passage intermédiaire (croisement intersystème) dans cette voie l'électron passe de niveau (S₁) vers un niveau triplet (T₁) sans émission de photon cette étape dure plus longtemps puis passe de son niveau triplet vers le niveau (S₀) en donnant l'émission c'est le phénomène de la phosphorescence.

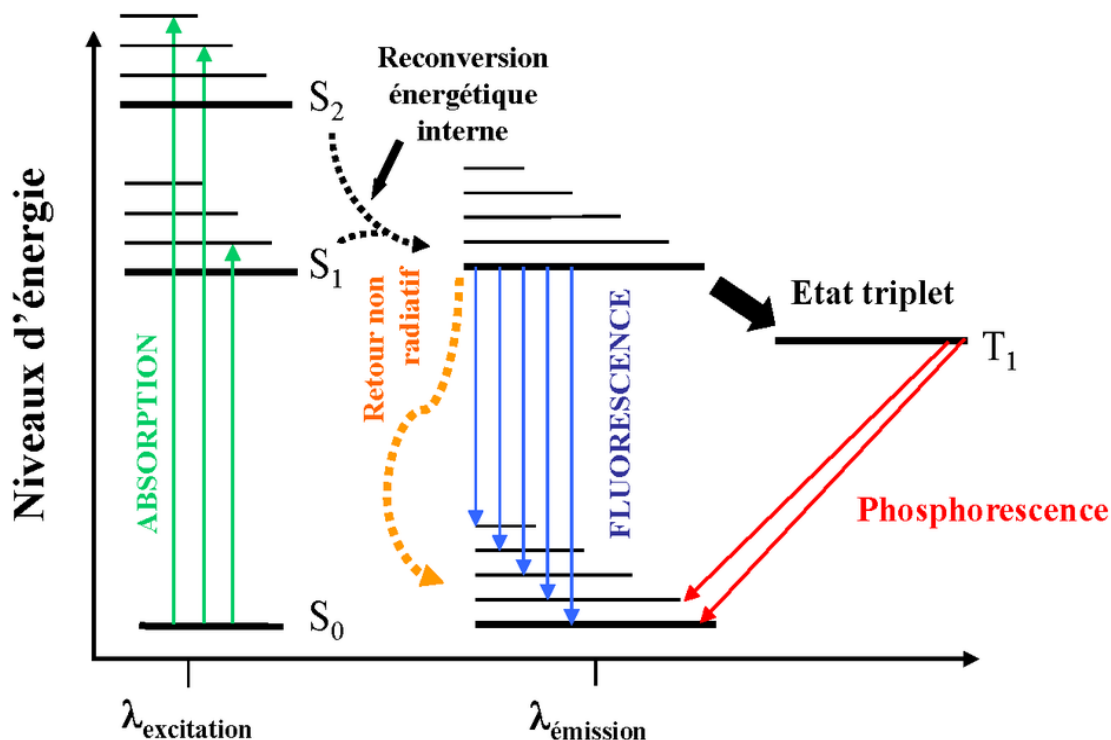


Figure I.3 : Diagramme simplifié du Perrin-Jablonski ^[18].

I.2.4. Spectre d'excitation et spectre d'émission

Le spectre d'excitation représente la variation d'intensité de lumière absorbée en fonction de longueur d'onde d'excitation, en général le spectre est centré sur un pic qui correspond à la longueur d'onde optimale pour exciter le fluorochrome ^[20], tandis que le spectre d'émission représente la variation d'intensité de lumière émise en fonction de longueur d'onde d'émission. Ces deux spectres sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre selon les instructions suivantes :

- Choisir les longueurs d'ondes (λ) d'excitation et d'émission grâce à la littérature.
- les deux spectres sont obtenus après un balayage des valeurs des λ d'excitation et d'émission en mesurant l'intensité de fluorescence.
- les spectres sont légèrement variables d'un appareil à un autre à cause des différents photo-capteurs.
- La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique.

- Les transitions électroniques traduisent les niveaux d'énergie associée au chemin d'un électron soit dans l'excitation ou l'émission.
- Les niveaux d'énergie sont désignés par des symboles appelés terme spectroscopique ^[21], ce terme est relié aux nombres quantiques d'un électron (n, m, l et s).

La figure I.4 suivante présente un exemple associant un spectre d'excitation et un spectre d'émission de BiOCl dopé par le Tb^{3+} mesurées à la température ambiante ^[22]. Le spectre de couleur noir est le spectre d'excitation, on observe trois bandes d'absorption correspondant aux transitions : $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$, $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$ et $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$, la dernière transition correspond à la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{ex} = 377$ nm), tandis que le spectre de couleur vert est le spectre d'émission où $\lambda_{em} = 543$ nm correspond à la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

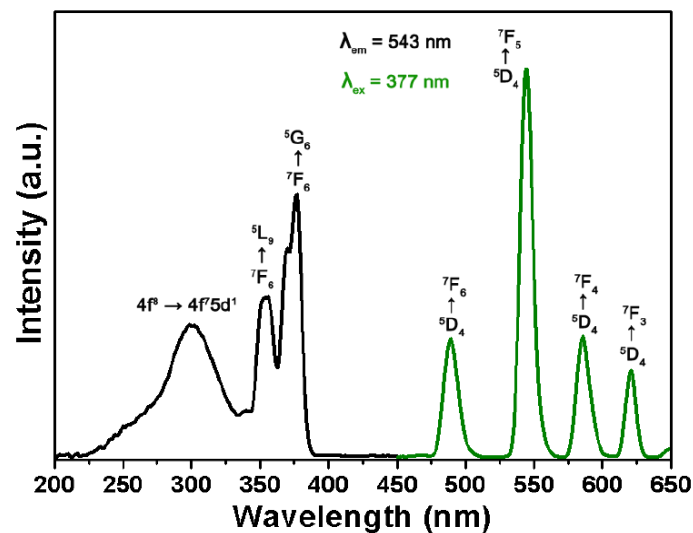


Figure I.4 : Spectres d'excitation et d'émission enregistrés à T° ambiante de BiOCl : Tb^{3+} ^[22]

I.2.5. Le déplacement de Stokes

Le déplacement de Stokes est défini par la différence entre les longueurs d'onde qui correspondent aux pics de spectre d'émission et celle d'excitation (voir *figure I.5*), ce terme fut introduit en 1852 par le physicien George Gabriel Stokes ^[23].

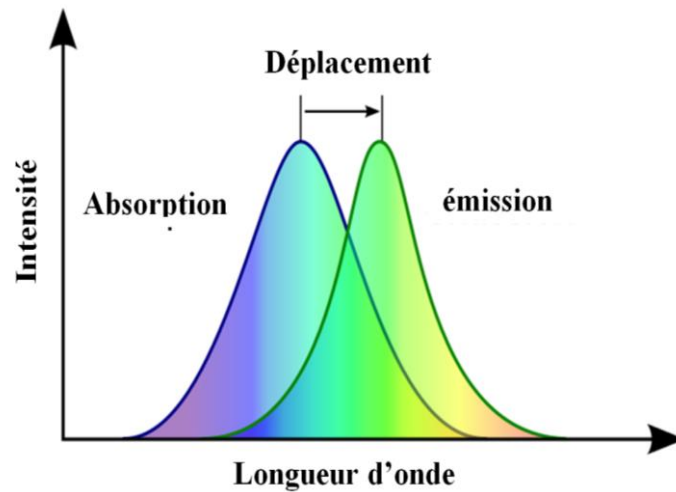


Figure I.5 : Déplacement de Stokes

I.2.6. Le transfert d'énergie

Le transfert d'énergie ^[20] est le phénomène observé quand l'atome (donneur) transmet son énergie absorbée à une autre (accepteur) qui n'a pas absorbé un photon. Ce transfert peut se produire sous l'interaction dipôle-dipôle, quadripôle-quadripôle ou par collision avec un accepteur ^[24] lorsque la concentration des ions actifs est importante. Dans les oxydes, le transfert d'énergie non radiatif est basé sur le transfert de résonance par interaction d'échange ou par l'interaction électrique multipolaire-multipolaire. L'interaction d'échange devient effective si la distance entre les activateurs est supérieure à 0,5 nm ^[25] selon la théorie de Dexter-Schulman ^[26-27], la distance de transfert critique **Rc** peut être calculé en utilisant la formule suivante :

$$Rc \approx 2 \left[\frac{3V}{4\pi x_c Z} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

Où :

V : le volume de la maille élémentaire,

x_c : la concentration critique du l'activateur

Z : nombre d'unités

I.2.7. La durée de vie (le temps de déclin)

La durée de vie est le temps moyen pris par un électron pour passer de l'état excité vers l'état fondamental. L'émission de la luminescence présente une décroissance exponentielle après l'arrêt de l'excitation ^[28], suivant la durée de cette décroissance, mais il existe un retard pour atteindre l'intensité de luminescence maximale I_{lum} lors de l'excitation ^[29] (figure I.6). On peut calculer le temps par la relation suivante:

$$I = I_0 e^{(-t/\tau)} \quad (4)$$

Où :

I : intensité de luminescence au temps t .

I_0 : intensité de luminescence correspond à $t = 0$.

τ : est la durée de vie.

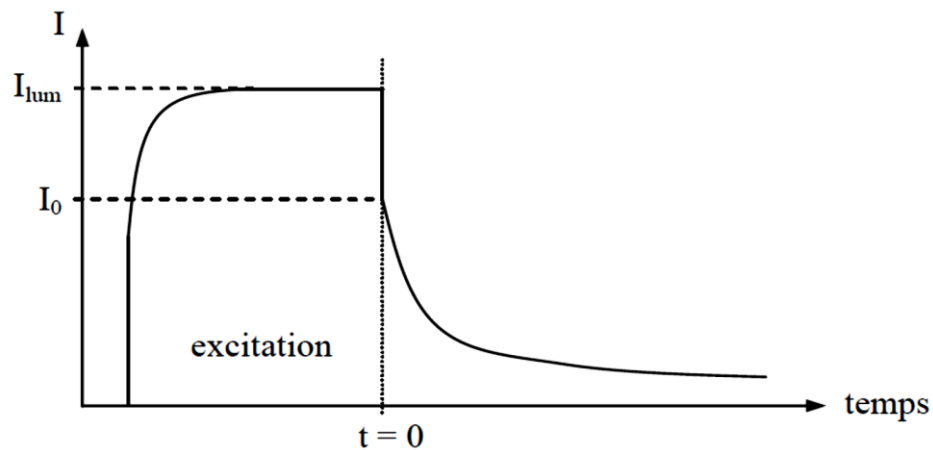


Figure I.6 : Intensité de luminescence d'un matériau pendant et après l'excitation.

Par ailleurs, les transitions électroniques sont gouvernées par le principe de Franck-Condon qui stipule que : « l'excitation d'un électron par l'absorption d'un photon se produit sur une échelle de temps beaucoup plus courte que celle du mouvement des noyaux ». Le photon est absorbé pour former un état excité beaucoup plus rapidement que le temps nécessaire au mouvement des atomes.

I.3. Matériaux luminescents

Les matériaux luminescents sont obtenus parfois par le dopage des matériaux (hôtes) par les métaux de transition, les terres rares ou les deux ensembles. Nous présenterons l'effet des hôtes matrices et l'intérêt du dopage aux métaux de transition et les terres rares.

I.3.1. L'effet des matériaux hôtes sur la luminescence

Les matériaux hôtes peuvent être organiques ou inorganiques à l'état monocristaux, poudres polycristallines, verres amorphes ou vitrocéramiques, avec des propriétés diélectriques ou semi-conductrices. L'hôte doit avoir une bonne stabilité thermique et de bonnes propriétés optique et mécanique. L'influence des matériaux hôtes sur les propriétés optiques est été bien expliquée par G. Blasse et B. C. Grabmaier ^[30] qu'ont indiqués que cette influence est due à deux facteurs, le premier est la covalence qui augmente par l'effet néphélauxétique quand les électrons se déplacent vers un niveau d'énergie plus faible et se propagent sur des orbitales plus larges où l'interaction entre les électrons est réduite. Cette élévation de la covalence permet une réduction d'électronégativité entre les ions alors que les transitions de transfert de charge entre ces ions sont décalées à une énergie inférieure. Tandis que le deuxième facteur est le champ cristallin dont la position occupé par l'ion activateur peut déterminer la couleur émise, par exemple quand les ions Mn^{2+} occupent une position dans un site tétraédrique, ils vont émettre une couleur verte ^[31], mais ils émettront une couleur rouge s'ils occupent une position dans un site octaédrique ^[32].

Par ailleurs, dans le gap du cristal, la présence de niveaux d'énergie des atomes insérés (les défauts) au sein de la bande interdite induit une luminescence après une excitation suffisante et la position de ces niveaux agit de différentes façons sur cette luminescence du monocristal. Il excite deux types des défauts comme nous montre la figure I.7 ^[33]:

- Ces défauts sont peu profonds quand les niveaux énergétiques des atomes sont plus proches à quelques dizaines de meV des bandes de valence et de conduction.
- Ces niveaux sont profonds quand ils sont situés de plusieurs centaines de meV à quelque eV à l'intérieur de la bande interdite.

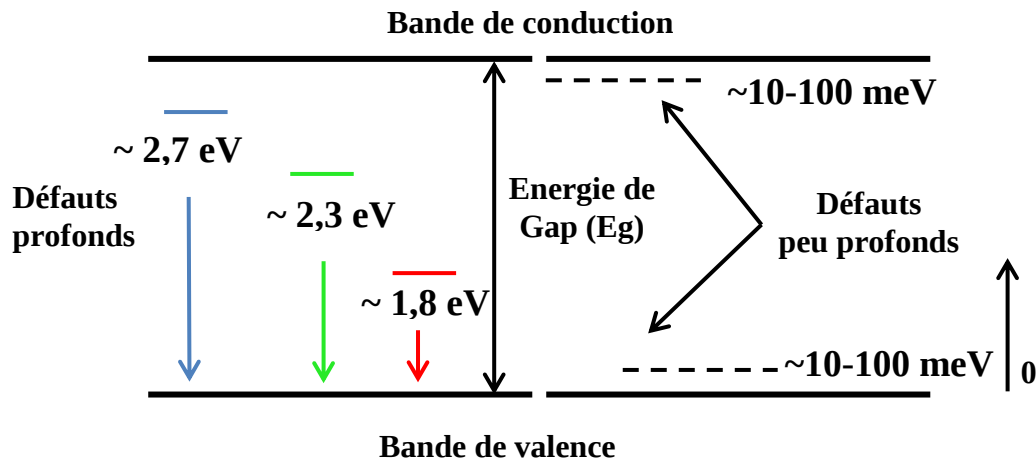


Figure I.7 : La position des défauts dans le "gap" du monocristal.

I.3.2. Intérêt de dopage aux métaux de transition et des terre rares

Généralement, les ions activateurs les plus utilisés pour atteindre la luminescence sont les ions des métaux de transition ^[34] et les ions de terre rare (Lanthanides) ^[35], l'insertion de ces éléments produit des niveaux énergétiques localisés dans la bande interdite du cristal (*figure I.8*) ^[36] ce qui constitue un réservoir d'électrons actifs pour le processus de luminescence que l'on définit par la population du niveau fondamental, mais les énergies des états excités singulier et triplet de la matrice doivent être supérieures à celles du dopant. Si les niveaux d'énergie du dopant se trouvent à l'intérieur des bandes de valence et de conduction, il y a perte de rendement lumineux (relaxations non radiatives des électrons) à cause de la délocalisation des électrons excités associés.

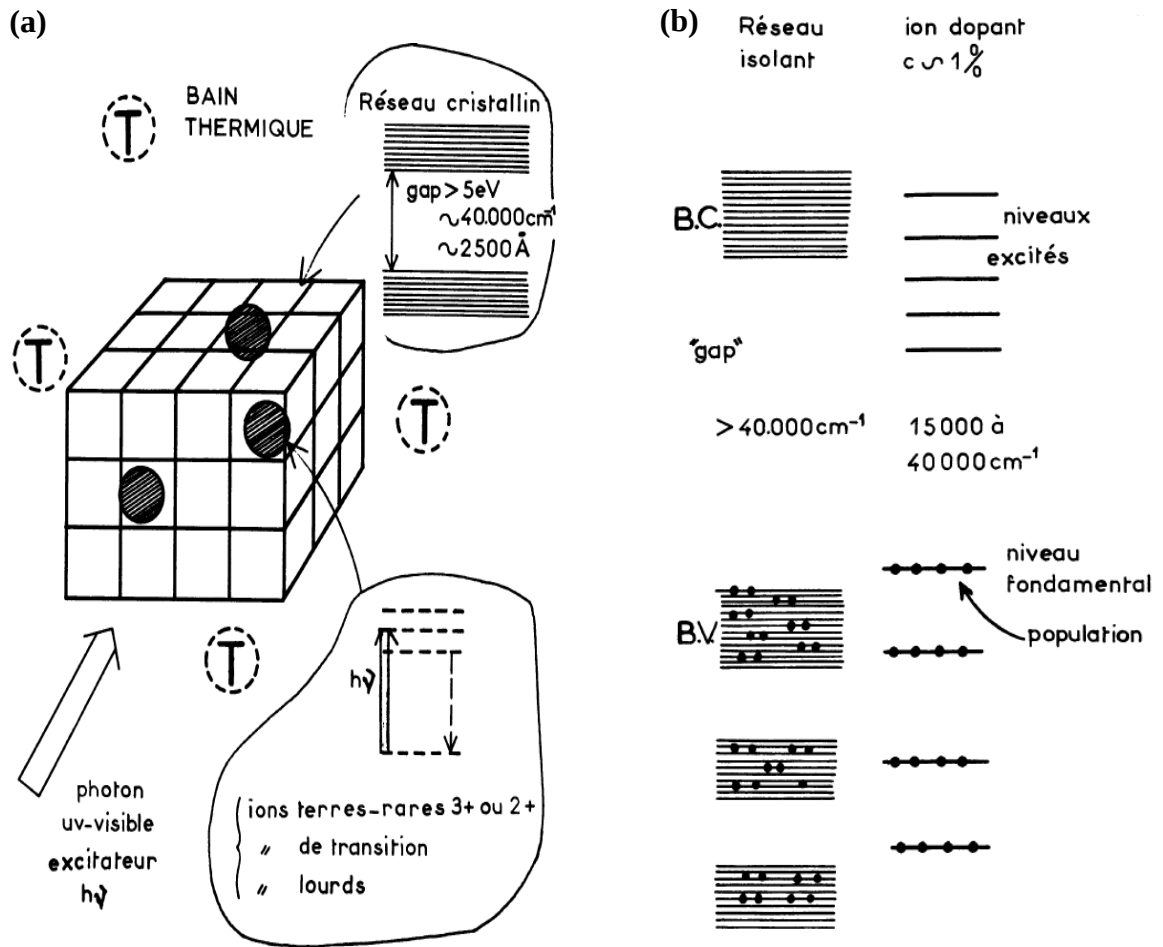


Figure.I.8 : (a) Interaction des niveaux d'énergie électroniques des ions constituant le réseau cristallin, des ions dopants et des vibrations des ions du réseau. Les ordres de grandeur approximatifs sont indiqués en cm^{-1} ;
(b) principaux éléments impliqués pour l'obtention de l'émission de fluorescence d'un matériau cristallin contenant des ions activateurs.

En outre, dans le réseau cristallin, la diffusion des atomes dopants peut varier selon la concentration des atomes à trois actions élémentaires (figure.I.9) ^[37]. La première action est la possibilité du passage de l'atome dopant à une position interstitielle, tandis que la deuxième est le passage dans une lacune, et la dernière action est le changement des sites entre un atome dopant et un atome de cristal par rotation mutuelle. En effet, ce phénomène de diffusion dépend de la température, le facteur qui est responsable de ce phénomène est la température, lorsque la température est augmentée la diffusion sera existante et le contraire.

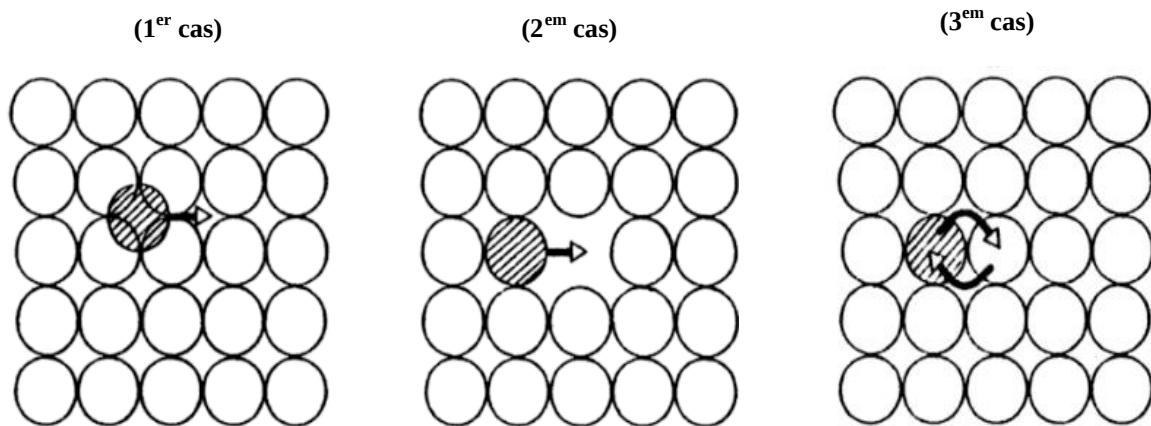


Figure I.9 : Le phénomène de diffusion d'un atome dans le réseau cristallin.

Dans notre travail, nous avons étudié la luminescence à température ambiante où le mouvement des atomes est presque nuls, on utilisant comme activateurs les deux métaux de transition manganèse (Mn^{2+}) et le cobalt (Co^{2+}), et les terre rares terbium (Tb^{3+}), cérium (Ce^{3+}) et le praséodyme (Pr^{3+}).

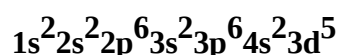
I.4. Les ions activateurs

I.4.1. Les métaux de transition

Les composés luminescents de métaux de transition possèdent des propriétés intéressantes comme la longue de la durée de vie et le rendement quantique de photoluminescence élevé, ils sont utilisés dans différents domaines tels que les diodes électroluminescentes [38] et les lasers [39].

I.4.1.1. Manganèse (Mn^{2+})

Le manganèse est un métal de transition, il appartient au bloc (d) du tableau périodique, son numéro atomique est 25. Il se trouve naturellement en abondance dans l'état d'isotope ^{55}Mn . Il présente la structure électronique suivante :



L'atome du manganèse (Mn) peut faire des liaisons covalentes avec d'autres atomes grâce à ses électrons de valence $4s^2 3d^5$. Les deux électrons de la sous-couche $4s^2$ peuvent

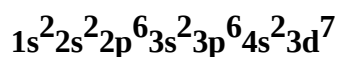
augmenter le degré d'oxydation de Mn au (VII). Les états d'oxydation les plus stables sont (+II), (+III), (+IV) et (+VII). Ces différents degrés d'oxydation ont permis d'utiliser le manganèse comme un activateur pour obtenir la luminescence (tableau I.3).

Matériau hôte	Mn	$\lambda_{ex}(nm)$	$\lambda_{em}(nm)$	Site occupé	couleur	Temps	Ref
BaAl ₁₂ O ₁₉	Mn ⁺²	452	513	Tétraédrique	Vert	2-1	[40]
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Mn ⁺³	515	700	Octaédrique	Rouge	6.6 (ms)	[41]
Gd ₂ MgTiO ₆	Mn ⁺⁴	315	681	Octaédrique	Rouge	-	[42]
Ba ₃ (PO ₄) ₂	Mn ⁺⁵	640	1183	Tétraédrique	I.R	45.4 (μs)	[43]
BaSO ₄	Mn ⁺⁶	540	1060	Tétraédrique	I.R	2.7 (μs)	[44]
Zn ₂ GeO ₄	Mn ⁺⁷	322	536	-	Vert	4.357 (ms)	[45]

Tableau I.3 : Résultats de l'utilisation de l'activateur Mn^{+x}(x=2, 3, 4, 5,6 et 7).

I.4.1.2. Cobalt (Co²⁺)

Le Cobalt est un élément appartient au bloc (d) du tableau périodique, il est un métal de transition, son numéro atomique est 27. La structure électronique de cobalt est :



Le degré d'oxydation du cobalt varie entre (+I) et (+IV) mais l'état le plus stable est (+II). Dans le domaine de la luminescence les ions de Co²⁺ sont les plus utilisés comme des activateurs [46-48], le tableau I.4 présente les propriétés des luminescences du Cobalt. Généralement, la luminescence des ions Co⁺¹, et Co⁺⁴ n'a été jamais étudiée et pour Co⁺³, le cas qui est situé au tableau suivant est la seule où le symbole A signifié le matériau hôte qui est utilisé.



Matériau hôte	Co	$\lambda_{ex}(nm)$	$\lambda_{em}(nm)$	Site occupé	couleur	Temps	Ref
ZnGa₂O₄	Co ⁺²	600	670	Tétraédrique	Rouge	10 ⁻⁶ (s)	[49]
CdS	Co ⁺²	450	515	Tétraédrique	Vert	-	[50]
ZnO	Co ⁺²	320	620	Tétraédrique	Rouge-Orange	-	[51]
A	Co ⁺³ Co ⁺²	349	2 pics aux 469 et 682	-	-	-	[52]

Tableau I.4 : Résultats de luminescence de l'activateur Co^{+x} (x=2, 3).

I.4.2. Les terre rares

Les terres rares comprenaient le scandium (Sc), l'yttrium (Y) et les lanthanides (Ln), le groupe des lanthanides (Ln) regroupe les 15 éléments de la première période du bloc f qu'ont adoptés la configuration [Xe]fⁿ⁺¹6s² où la possibilité de perte d'un électron de couche 4f et des deux électrons de la couche 6s est plus élevée ce qui conduit à l'ion lanthanide trivalent (noté Ln(III) ou Ln³⁺) qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série [7]. Généralement, les électrons de la couche 4f sont les plus actifs dans les ions de lanthanide car ils participent à des propriétés optiques et magnétiques. Les luminophore des lanthanides sont caractérisés par leur bande d'absorption à l'UV, le visible ou le proche IR en conséquence de leur structure électronique à fin de produire une grande efficacité avec une durée de vie de la luminescence. Les spectres d'excitation et d'émission sont formés de raies étroites pour certains ions des lanthanides.

Par ailleurs, l'absorption et l'émission sont quasi-monochromatiques. L'efficacité de la luminescence des ions Ln(III) est liée à la différence d'énergie entre les niveaux excités et le niveau fondamental : plus la différence d'énergie est faible, plus les processus de retour à l'état fondamental (désexcitation) non radiatifs sont probables [53].

Le tableau I.5 [35] présente les principales bandes d'émission observées dans les spectres de luminescence Ln(III) où (G) signifie l'état fondamental, (I) est l'état d'émission principal et le symbole (F) correspond à l'état d'émission final pour les bandes d'émission, tandis que le symbole (λ) dans le tableau signifie la longueur d'onde correspond à la bande d'émission précis.

De plus, les diagrammes de niveaux d'énergie des lanthanides sont montrées dans la figure I.10, ils sont dits diagrammes de Dieke [54], sont de bonnes références pour les ions de

lanthanides indépendamment de la matrice hôte, parce que les niveaux 4f des lanthanides changent peu dans différents environnements [55].

Ln	G	I	F	$\lambda/\mu\text{m}$ ou nm
Ce	$^2F_{5/2}$	5d	$2F_{5/2}$	300-400
Pr	3H_4	1D_2	$^3F_4, ^1G_4, ^3H_4, ^3H_5$	1.0, 1.44, 600,690
		3P_0	3H_J (J= 4-6)	490, 545, 615, 640
		3P_0	3F_J (J= 2-4)	700, 725
Nd	$^4I_{9/2}$	$^4F_{3/2}$	4I_J (J=9/2-13/2)	900, 1.06, 1.35
Sm	$^6H_{5/2}$	$^4G_{5/2}$	6H_J (J=5/2-13/2)	560, 595, 640, 700, 775
		$^4G_{5/2}$	6F_J (J=1/2-9/2)	870,887, 926, 1.01, 1.15
		$^4G_{5/2}$	$^6H_{13/2}$	877
Eu	7F_0	5D_0	7F_J (J=0-6)	580, 590, 615, 650, 720, 750, 820
Gd	$^8S_{7/2}$	$^6P_{7/2}$	$^8S_{7/2}$	315
Tb	7F_6	5D_4	7F_J (J=6-0)	490, 540, 580, 620, 650, 660, 675
Dy	$^6H_{15/2}$	$^4F_{9/2}$	6H_J (J=15/2-9/2)	475, 570, 660, 750
		$^4I_{15/2}$	6H_J (J= 15/2-9/2)	455, 540, 615, 695
Ho	5I_8	5S_2	5I_J (J=8,7)	545, 750
		5F_5	5I_8	650
		5F_5	5I_7	965
Er	$^4I_{15/2}$	$^4S_{3/2}$	4I_J (J=15/2,13/2)	545, 850
		$^4F_{9/2}$	$^4I_{15/2}$	660
		$^4I_{9/2}$	$^4I_{15/2}$	810
		$^4I_{13/2}$	$^4I_{15/2}$	1.54
Tm	3H_6	1D_2	$^3F_4, ^3H_4, ^3F_3, ^3F_2$	450, 650, 740, 775
		1G_4	$^3H_6, ^3F_4, ^3H_5$	470, 650, 770
		3H_4	3H_6	800
Yb	$^2F_{7/2}$	$^2F_{7/2}$	$^2F_{7/2}$	980

Tableau I.5 : Les principales lignes d'émission observées dans les spectres de luminescence Ln(III).

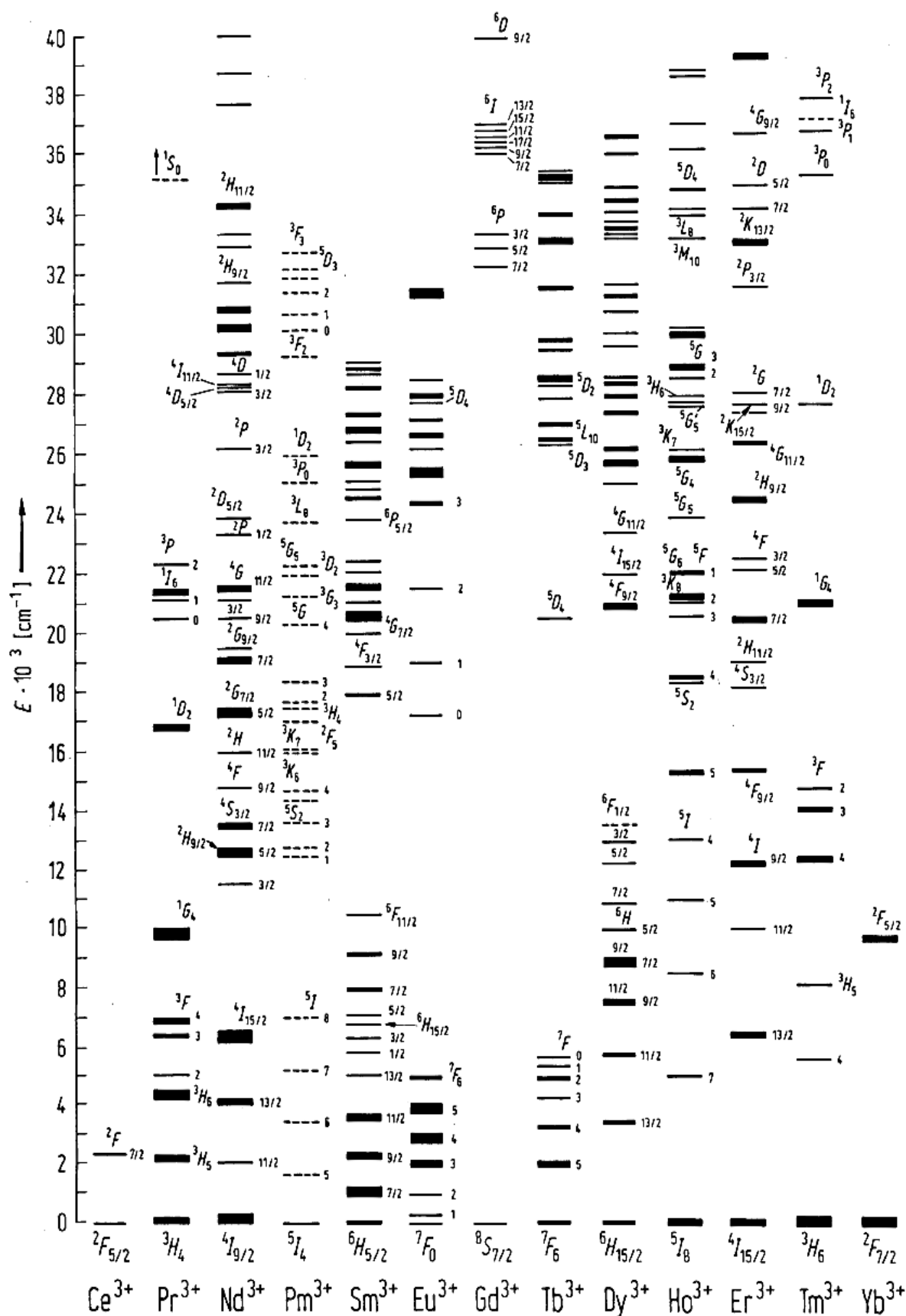


Figure I.10 : Diagramme de Dieke

D'autre part, pour l'amélioration du rendement de la luminescence les chercheurs ont utilisé un couple de terres rares ce qui a augmenté le rendement jusqu'à 190% [56-58], la figure I.11 présente le principe de cette méthode qui est basée sur le transfert d'énergie entre les ions où le photon (haute énergie) absorbé transfère son énergie à un ou deux ions accepteurs, après avoir été excité, l'ion (I) se désexcite partiellement vers l'état intermédiaire. Ce processus conduit à l'excitation de l'ion (II). La désexcitation de l'ion (II) ainsi que la désexcitation de l'ion (I) de l'état intermédiaire à l'état fondamental conduit à l'émission de deux photons de plus basse énergie [59].

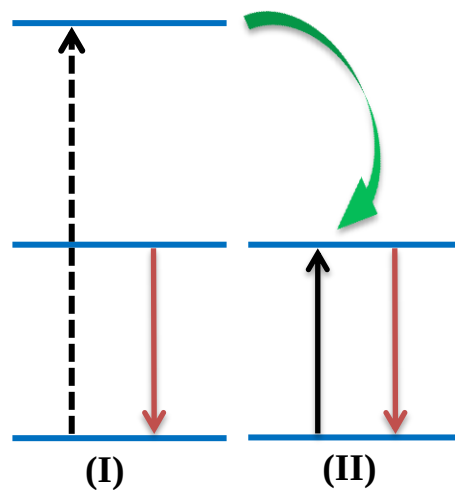
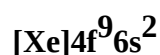


Figure I.11 : Schéma de principe de transfert d'énergie entre ions de terres rares

I.4.2.1. Terbium (Tb^{3+})

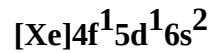
Le terbium symbolisé (Tb) de numéro atomique 65 est un élément de la famille des lanthanides, sa configuration électronique est :



Généralement, les matériaux dopés au terbium trivalent peuvent absorber les photons dans la région ultraviolette (UV) [60-61] pour émettre la couleur verte [62-63] mais avec le diphosphate $Li_2BaP_2O_7$, la couleur va être varier selon la concentration du Tb^{3+} de vert à orange [64], le terbium (III) produit une luminescence de longue durée jusqu'à des millisecondes [35].

I.4.2.2. Cérium (Ce^{3+})

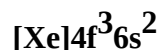
Le (Ce) est le symbole de l'atome de cérium qui appartient au groupe des lanthanides, son numéro atomique est 58 et sa configuration électronique est:



Le cérium a été largement utilisé comme un activateur seul ou co-dopé, car il a une section d'absorption plus élevée que les autres lanthanides ainsi avec une bande de luminescence large qui est située dans le domaine visible avec une transition dipolaire électrique 5d-4f. Il est utilisé seul comme un activateur pour atteindre des différentes couleurs telles que l'ultraviolet ^[65], bleu ^[66] et jaune ^[67], et il est utilisé co-dopé avec plusieurs lanthanides tels que l'euporium (Eu) ^[68], le terbium (Tb) ^[69] et le praséodyme (Pr) ^[70]. En outre, les luminophores du cérium ont été utilisés dans la fabrication comme des diodes électroluminescentes ^[71] et des scintillateurs ^[72].

I.4.2.3. Praséodyme (Pr^{3+})

Le praséodyme symbolisé de (Pr) est un élément appartient aux lanthanides, son numéro atomique est 59 et sa structure électronique est :



Comme le cérium, le praséodyme est intéressant activateur car ses luminophores ont été utilisés dans plusieurs fabrications telles que les scintillateurs ^[73], les diodes électroluminescentes ^[74] et les lasers ^[75]. Généralement, cet activateur a une bande d'absorption large dans l'UV, le visible et le proche-infrarouge pour les deux niveaux d'excitation $^3\text{P}_0$ et $^1\text{D}_2$ ^[76], il est utilisé en-commun avec des autres lanthanides comme l'euporium (Eu) ^[77] et le cérium ^[78], ou co-dopé avec les métaux de transitions telles que le manganèse (Mn) ^[79] et le titane (Ti) ^[80]. Le praséodyme (III) produit une luminescence de courte durée jusqu'à des nanosecondes ^[81].

Références bibliographiques

- [01] B. Valeur, Introduction: On the origin of the terms fluorescence, phosphorescence, and luminescence, in: Springer, Berlin, Heidelberg, 2001: pp. 3–6.
- [02] Valeur, Bernard, and Claude Cohen-Tannoudji. *Lumière et luminescence: ces phénomènes lumineux qui nous entourent* (2017).
- [03] Ch. Fabry. *J. Phys. Theor. Appl.*, 1916, 6 (1), pp.207-218.
- [04] Y. Atoini, *New luminescent hybrid materials : synthesis and properties*, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg (2017).
- [05] S. Maffi, F. Cignoli, C. Bellomunno, S. De Iuliis, G. Zizak, *J. Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 63 (2008) 202–209.
- [06] X. Wang, Y. Chen, H. Zhou, K. Zhang, *J. Appl. Clay Sci.* 150 (2017) 184–191.
- [07] M. Frazão, J.A. Silva, K. Lobato, J.M. Serra, *J. Measurement.* 99 (2017) 7–12.
- [08] L. Thomazeau, *J. Réanimation urgences.* 4 (1995) 51–53.
- [09] S. Sharifian, A. Homaei, R. Hemmati, K. Khajeh, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 172 (2017) 115–128.
- [10] A. Saidu, H. Wagiran, M.A. Saeed, H.K. Obayes, A. Bala, F. Usman, *J. Radiat. Phys. Chem.* 144 (2018) 413–418.
- [11] S. Arjun Tekalur, *J. Lumin.* 130 (2010) 2201–2206.
- [12] J. Liang, W. Chen, C. Zhou, W. Cui, Z. Chen, *J. Phys. Lett. A.* 379 (2015) 497–500.
- [13] J. Garcia-Guinea, F. Garrido, P. Lopez-Arce, V. Correcher, J. de la Figuera, *J. Lumin.* 190 (2017) 128–135.
- [14] Y. Tratsiak, E. Trusova, G. Dosovitsky, M. Fasoli, M. Korjik, F. Moretti, A. Vedda, *J. Lumin.* 188 (2017) 289–294.
- [15] T. Caron, *Développement de capteurs chimiques d’explosifs basés sur la détection par fluorescence*, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie (2010).
- [16] Housecroft, Catherine E., and Alan G. Sharpe. *Chimie inorganique. De Boeck Supérieur*, 2010.
- [17] C.Denneval, *Design, synthèse et évaluation de contrastophores bimodaux pour l'imagerie par absorption à deux photons et par tomographie par émission de positons*, Thèse de Doctorat, Université de INSA de Rouen (2014).
- [18] O. Faklaris, *Photoluminescent diamond nanoparticles as labels in cells: study of their optical properties and investigation of their cellular uptake mechanism*, Thèse de Doctorat, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan (2009).
- [19] D.F. Swinehart, *J. Chem. Educ.* 39 (1962) 333.
- [20] X. Luciani, *Analyse numérique des spectres de fluorescence 3D issus de mélanges non linéaires*, Thèse de Doctorat, Université de Sud Toulon Var (2007).
- [21] Cox, Paul Anthony. *Transition metal oxides: an introduction to their electronic structure and properties*. Vol. 27. Oxford university press, 2010.
- [22] X. Huang, B. Li, H. Guo, *J. Alloys Compd.* 695 (2017) 2773–2780.
- [23] G.G. Stokes, *On the change of refrangibility of light*. No. II, *Philos. Trans. R. Soc. London.* 143 (1853) 385–396.
- [24] M. Inokuti, F. Hirayama, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1978–1989.

- [25] G. Blasse, J. Phys. Lett. A. 28 (1968) 444–445.
- [26] D.L. Dexter, J.H. Schulman, J. Chem. Phys. 22 (1954) 1063–1070.
- [27] G. Blasse, A. Bril, J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 1067.
- [28] S. Maillot, Fluorescence picoseconde de complexes bio-moléculaires hors équilibre dans un écoulement microfluidique, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg (2013).
- [29] F. Clabau, Phosphorescence : mécanismes et nouveaux matériaux, Thèse de Doctorat, Université de Nantes (2005).
- [30] G. Blasse, B.C. Grabmaier, Energy Transfer, in: Lumin. Mater., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994: pp. 91–107.
- [31] K. Li, H. Wang, X. Liu, W. Wang, Z. Fu, J. Eur. Ceram. Soc. 37 (2017) 4229–4233.
- [32] S. Zhang, Y. Huang, W. Kai, L. Shi, H.J. Seo, J. electrochem. Solid-State Lett. 13 (2010) J11.
- [33] D. Taïnoff, Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques des nanoparticules de ZnO, Thèse de Doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon I (2009).
- [34] V. Skvortsova, L. Trinkler, In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering . IOP Publishing. (Vol. 15, No. 1, p. 012055) (2010).
- [35] P. Hänninen, H. Härmä, T. Ala-Kleme, Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects, Springer, 2011.
- [36] G. Boulon, J. Rev. Phys. Appliquée. 21 (1986) 689–707.
- [37] B. Grehant, Cours de physique des semiconducteurs: écoles d'ingénieurs, BTS, IUT, (1990).
- [38] A. Amara, L. Gacem, A. Gueddim, R. Belbal, M.T. Soltani, L. Guerbous, J. Phys. B Condens. Matter. 545 (2018) 408–412.
- [39] P. Moulton, J. Opt. News. 8 (1982) 9.
- [40] V. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, H.-Y. Kwak, J. Mater. Sci. 46 (2011) 3928–3934.
- [41] S. Kück, S. Hartung, S. Hurling, K. Petermann, J. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 54 (1998) 1741–1749.
- [42] A.M. Srivastava, W.W. Beers, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) L203.
- [43] R. Cao, X. Yu, X. Sun, C. Cao, J. Qiu, J. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 128 (2014) 671–673.
- [44] R. Cao, J. Qiu, X. Yu, X. Sun, J. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2(11) (2013) R237-R240.
- [45] J.Q. Hu, E.H. Song, S. Ye, B. Zhou, Q.Y. Zhang, J. Mater. Chem. C. 5 (2017) 3343–3351.
- [46] B. Choudhury, A. Choudhury, J. Lumin. 132 (2012) 178–184.
- [47] H.A. Weakliem, J. Chem. Phys. 36 (1962) 2117–2140.
- [48] A.M. Malyarevich, I.A. Denisov, K. V. Yumashev, O.S. Dymshits, A.A. Zhilin, J. Opt. Soc. Am. B. 19 (2002) 1815.
- [49] T. Abritta, F.H. Blak, J. Lumin. 48–49 (1991) 558–560.
- [50] L. Saravanan, A. Pandurangan, R. Jayavel, J. Nanoparticle Res. 13 (2011) 1621–1628.

- [51] J. Xu, S. Shi, L. Li, X. Zhang, Y. Wang, Q. Shi, S. Li, H. Wang, J. Electron. Mater. 42 (2013) 3438–3444.
- [52] M.B. Coban, E. Gungor, H. Kara, U. Baisch, Y. Acar, J. Mol. Struct. 1154 (2018) 579–586.
- [53] C. Marchal, Modélisation de la formation et de l'oxydation des suies dans un moteur automobile, Thèse de Doctorat, Université de Joseph-Fourier-Grenoble I (2008).
- [54] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, J. Appl. Opt. 2 (1963) 675.
- [55] B. Fan, Verres et céramiques luminescents pour améliorer le rendement des cellules solaires PV, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1 (2012).
- [56] R.T. Wegh, H. Donker, K.D. Oskam, A. Meijerink, J. Science. 283 (1999) 663–666.
- [57] X. Bai, H. Song, G. Pan, Y. Lei, T. Wang, X. Ren, S. Lu, B. Dong, Q. Dai, L. Fan, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 13611–13617.
- [58] W. Xu, X. Gao, L. Zheng, Z. Zhang, W. Cao, J. Sensors Actuators B Chem. 173 (2012) 250–253.
- [59] J. Weimmerskirch-Aubatin, Propriétés de luminescence et caractérisation structurale de films minces d'oxydes de silicium dopés au cérium et codopés cérium-ytterbium, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (2014).
- [60] Y.-S. Chang, H.-J. Lin, Y.-C. Li, Y.-L. Chai, Y.-Y. Tsai, J. Solid State Chem. 180 (2007) 3076–3081.
- [61] A. Nag, T.R.N. Kutty, J. Mater. Chem. Phys. 91 (2005) 524–531.
- [62] Z. Yang, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, G. Ju, J. Mater. Sci. Eng. B. 193 (2015) 27–31.
- [63] S.V.G.V.A. Prasad, M. Srinivasa Reddy, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, J. Lumin. 127 (2007) 637–644.
- [64] B. Jin, S. Im, S.. Lee, J. Thin Solid Films. 366 (2000) 107–110.
- [65] W.-R. Liu, C.-H. Huang, C.-P. Wu, Y.-C. Chiu, Y.-T. Yeh, T.-M. Chen, J. Mater. Chem. 21 (2011) 6869.
- [66] L. Li, H. Liang, Z. Tian, H. Lin, Q. Su, G. Zhang, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 13763–13768.
- [67] W. Bin Im, N.N. Fellows, S.P. DenBaars, R. Seshadri, Y.-I. Kim, J. Chem. Mater. 21 (2009) 2957–2966.
- [68] G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, J. Lin, J. Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 8688–8713.
- [69] Y. Yang, B. Liu, Y. Zhang, X. Lv, L. Wei, X. Wang, J. superlattices microstruct. 90 (2016) 227–235.
- [70] S. Unithrattil, K.H. Lee, W.J. Chung, W. Bin Im, J. Lumin. 152 (2014) 176–181.
- [71] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, Y. Fujimoto, J. Opt. Mater. (Amst). 33 (2011) 688–691.
- [72] E.V.D. van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, K. Krämer, H.U. Güdel, J. Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 1573–1575.
- [73] T. Passuello, F. Piccinelli, M. Trevisani, M. Giarola, G. Mariotto, L. Marciniak, D. Hreniak, M. Guzik, M. Fasoli, A. Vedda, V. Jary, M. Nikl, V. Causin, M. Bettinelli, A. Speghini, J. Mater. Chem. 22 (2012) 10639.
- [74] Y. Yu, X. Li, J. Mater. Res. Bull. 73 (2016) 96–101.
- [75] A. Kaminskii, Laser crystals 2nd edn Springer Ser. Opt. Sci, (1990).
- [76] A.. Voloshin, N.. Shavaleev, V.. Kazakov, J. Lumin. 93 (2001) 199–204.

- [77] J. Trojan-Piegza, Z. Wang, V. Kinzhybalo, G. Zhou, S. Wang, E. Zych, J. Alloys Compd. 769 (2018) 18–26.
- [78] Y. Kang, Y. Li, J. Zhang, S. Sun, Y. Huang, Y. Tao, H. Liang, Q. Su, J. Lumin. 143 (2013) 21–26.
- [79] Y. Yu, X. Li, J. Mater. Res. Bull. 73 (2016) 96–101.
- [80] P. Sudhakar, V.R. Kumar, V.R. Kumar, N. Purnachand, A.S.S. Reddy, N. Veeraiah, J. Lumin. 199 (2018) 416–422.
- [81] .G. Moore, G. Szigethy, J. Xu, L.-O. Pålsson, A. Beeby, K.N. Raymond, J. Angew. Chemie Int. Ed. 47 (2008) 9500–9503.

Chapitre II

Etude Structurale du
 $M_2ZnP_2O_7$ ($M = Na, K$) et
Partie Expérimentale

II.1. Introduction

Parmi les multiples matériaux phosphorescents, les di-phosphates ont été largement utilisés comme des matériaux hôtes [1-3]. Ces di-phosphates possèdent des propriétés intéressantes, comme la stabilité thermique et l'élaboration à faible coût. Dans ce travail, nous avons utilisées $Na_2ZnP_2O_7$ et $K_2ZnP_2O_7$ comme des matériaux hôtes pour les activateurs (Tb^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+}), donc on va présenter dans ce chapitre une étude structurale du sodium zinc diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$ et de potassium zinc diphosphate $K_2ZnP_2O_7$, puis la synthèse du $Na_2ZnP_2O_7$ pur et dopé par le terbium (Tb^{3+}) et praséodyme (Pr^{3+}) et la synthèse du $K_2ZnP_2O_7$ pur et dopé par le manganèse (Mn^{2+}), cobalt (Co^{2+}) et co-dopé par le praséodyme (Pr^{3+}) et le cérium (Ce^{3+}).

II.2. Etude structurale des diphosphate $M_2ZnP_2O_7$ ($M= Na, K$)

Sodium zinc diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$ et potassium zinc diphosphate $K_2ZnP_2O_7$ ont été préparés pour la première fois par M. Gabelica-Robert [4] en utilisant la méthode de traitement thermique, ces deux composées isomorphes ont une structure quadratique avec $P4_2/mnm$ comme groupe d'espace.

II.2.1. Sodium zinc diphosphate ($Na_2ZnP_2O_7$)

II.2.1.1. Généralités sur $Na_2ZnP_2O_7$

$Na_2ZnP_2O_7$ est un matériau thermiquement stable [5]. Il est utilisé comme un hôte pour des métaux de transition et de terre rare dans deux états différents (cristallin et vitreux) pour étudier les propriétés de la luminescence [2, 6-8] ou d'améliorer la conductivité ionique [5,9-10]. On peut obtenir ce matériau par la méthode du traitement thermique qui sera bien exposée à la fin de ce chapitre.

II.2.1.2. Structure de $Na_2ZnP_2O_7$

Le sodium zinc diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$ pur cristallise à une structure quadratique avec deux types de maille : petite maille (PM) [11] et grand maille (GM) [12], la maille élémentaire du $Na_2ZnP_2O_7$ est formée par les atomes du phosphore (P), oxygène (O), zinc (Zn) et sodium (Na). Les paramètres de chaque maille sont présentés dans le tableau suivant.

Formule	Na ₂ ZnP ₂ O ₇ (PM) ^[11]		Na ₂ ZnP ₂ O ₇ (GM) ^[12]
Symétrie	Quadratique		Quadratique
Groupe d'espace	P4 ₂ /mnm		P4 ₂ /n
Paramètres de maille	a= b = 7,656 Å	a= b = 21,771 Å	
	C= 10,233 Å	C= 10,285 Å	
Volume	599,80 Å ³		4874,8 Å ³
Densité	3,16 mg/m ³		3,12 mg/m ³
Les positions atomiques			
Atome	x/a	y/b	z/c
Na ₂ ZnP ₂ O ₇ (PM)			
Na(1)	0.8002	0.1998	0.5
Na(2)	0.8524	0.1476	0
Zn	0.5	0	0.25
P	0.1371	0.1371	0.2857
O(1)	0	0	0.3444
O(2)	0.1379	0.1379	0.1418
O(3)	0.3028	0.0829	0.3515
Na ₂ ZnP ₂ O ₇ (GM)			
Na(1)	0.3589	0.3589	0
Na(2)	0.3024	0.3024	0.5
Zn	0	0.5	0.25
P	0.1364	0.1364	0.2117
O(1)	0	0	0.0157
O(2)	0.1353	0.1353	0.3567
O(3)	0.0773	0.3028	0.1484

Tableau II.1 : Caractérisations cristallographiques de $Na_2ZnP_2O_7$.

Les atomes qui construisent la maille élémentaire sont reliés l'un de l'autre par des liaisons covalentes. L'environnement du zinc et du sodium ainsi que du groupement $[P_2O_7]$ dans la structure petite maille (PM) du $Na_2ZnP_2O_7$ sont présentés dans les éléments suivantes.

Figure II.1 présente la structure (PM) cristalline du $Na_2ZnP_2O_7$.

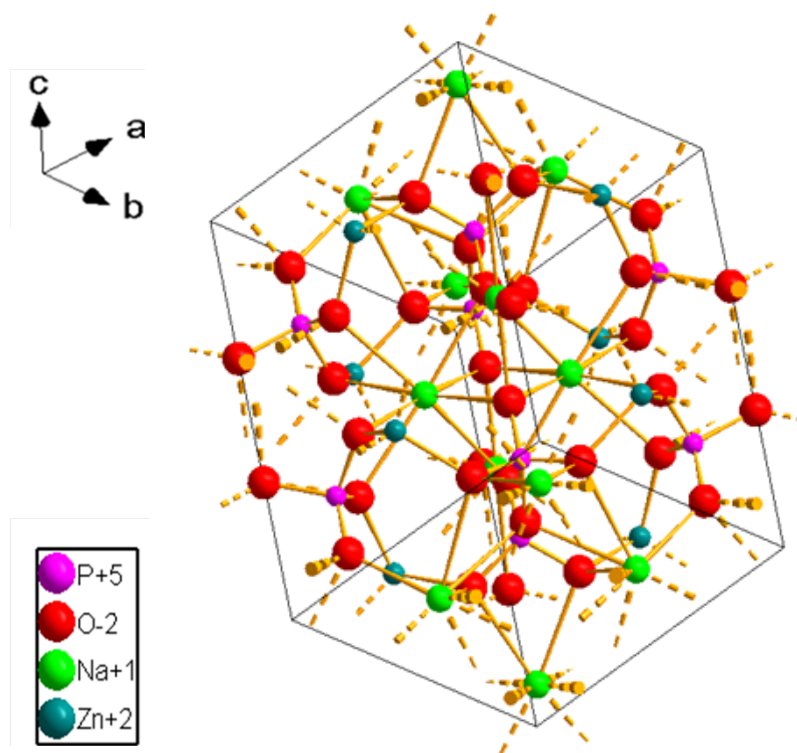


Figure II.1 : Structure (PM) cristalline du $Na_2ZnP_2O_7$.

II.2.1.2.1. Groupement $[P_2O_7]$

Le groupement $[P_2O_7]$ est l'unité anionique de base dans tous les diphosphates ^[13]. Figure II.2 présente le groupement $[P_2O_7]$ où un seul atome d'oxygène est lié à deux atomes de phosphore qui sont à leur tour chacun est coordonné à trois d'autre atomes d'oxygène ce qui forme deux tétraèdres réguliers $[PO_4]$, les distances interatomiques et les angles O-P-O sont présentes au tableau II.2.

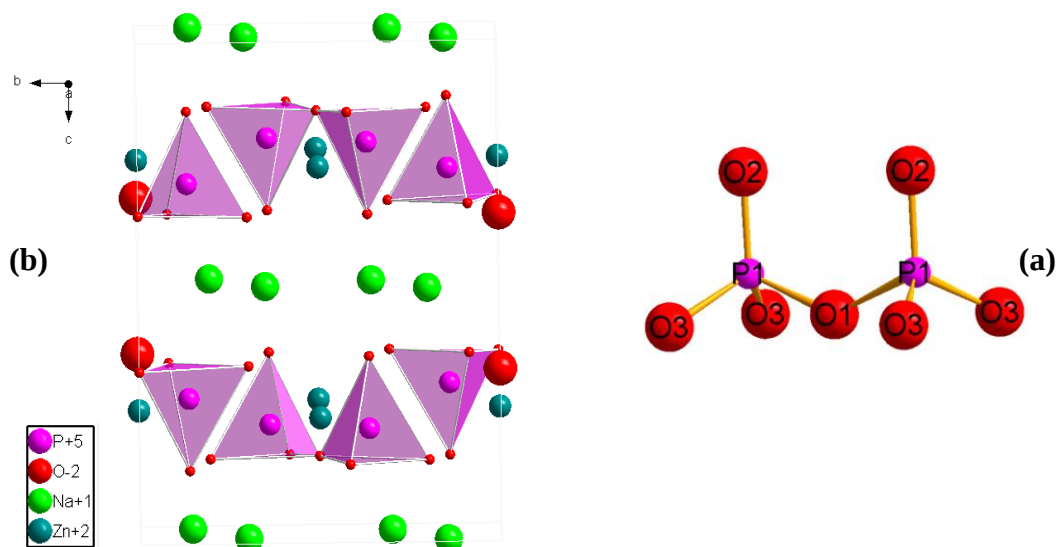


Figure II.2 : (a) Représentation du groupement $[P_2O_7]$.
(b) Tétraèdre $[PO_4]$ dans $Na_2ZnP_2O_7$.

Les distances interatomiques (Å)	
P1-O2	1.4786
P1-O3	1.5010
P1-O3	1.5010
P1-O1	1.6078
les angles O-P-O (degré)	
O1-P1-O3	101.848
O1-P2-O2	112.369
O2-P1-O3	116.618

Tableau II.2 : les distances interatomiques et les angles dans le tétraèdre $[PO_4]$ ^[11]

II.2.1.2.2. Environnement du zinc

Dans notre structure, chaque atome du zinc est lié avec quatre atomes d'oxygène formant un tétraèdre $[ZnO_4]$ (figure II.3.) où la distance $Zn-O$ est égale à 1,92 Å et chaque tétraèdre $[ZnO_4]$ est entouré par quatre entités de $[P_2O_7]$. Les deux tétraèdres $[ZnO_4]$ et $[P_2O_7]$ se partagent quatre sommets d'oxygènes ce qui forme quatre feuille du $[ZnP_2O_7]$ (figure II.4 et figure II.5) par mise en commun des sommets, les feuillet adjacents sont partagés sur le

plan de glissement c. cette structure représente la charpente de ce phosphate, qui est souvent rencontré sous la forme chimique $M^I M^{II} P_2 O_7$.

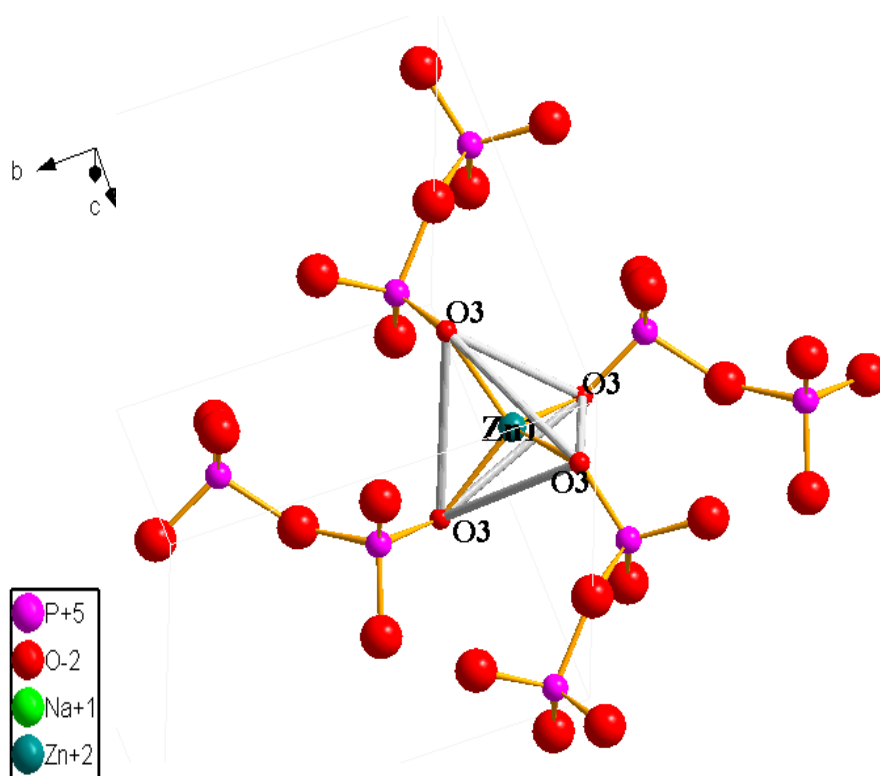


Figure II.3 : Exemple d'une seule feuille $[ZnP_2O_7]$ formé d'un tétraèdre de zinc entouré par quatre entités $[P_2O_7]$.

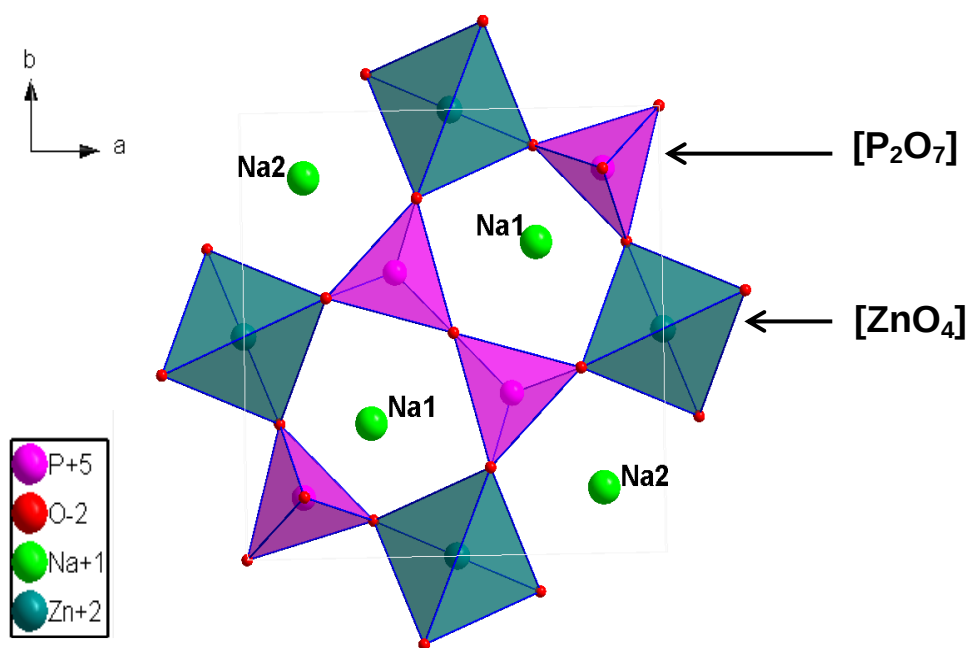


Figure II-4 : Projection d'un feuillet $[ZnP_2O_7]$ sur le plan (xOy).

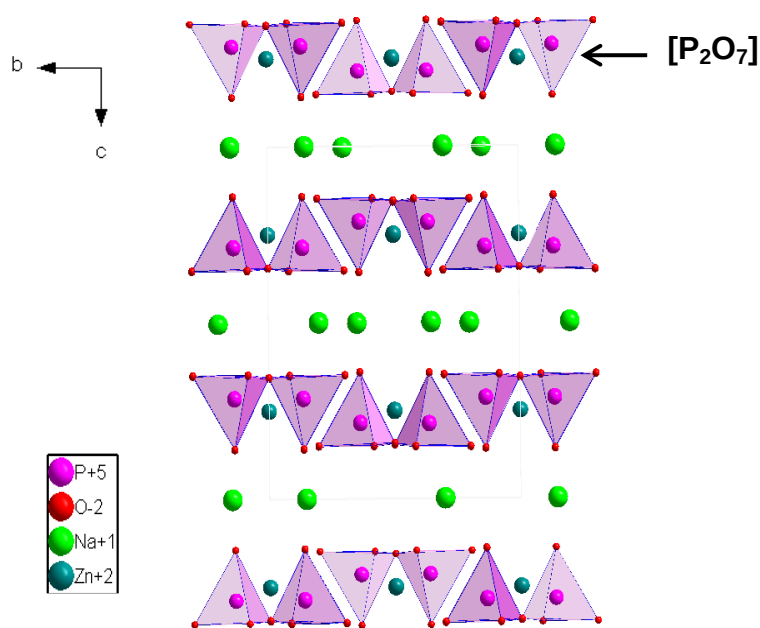


Figure II-5 : Projection de la structure de $PM-Na_2ZnP_2O_7$ sur le plan (xOz) .

II.2.1.2.3. Environnement du sodium

Les atomes du sodium forment des polyèdres à huit sommets d'oxygène. Ils occupent l'espace inter-feuillets dans la structure du $Na_2ZnP_2O_7$ par deux formes selon la distance entre ces atomes. La figure II.6 montre le premier cas où la distance entre les atomes ($Na1-Na1$) est égale à 3,067 Å en partageant une face commune.

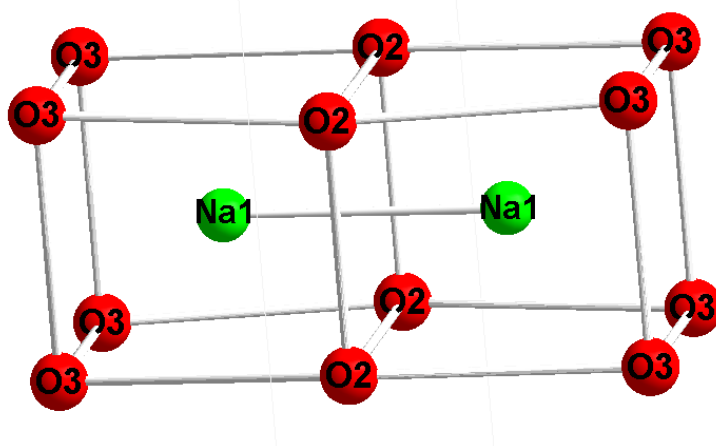


Figure II-6 : Représentation deux atomes de sodium ($Na1$) formant deux polyèdres à face commune. ($d_{Na1-Na1} = 3,067$ Å).

Tandis que la deuxième forme représente une distance égale à 4,285 Å pour (Na2-Na2) et les polyèdres mettent une arête en commun (figure II-7).

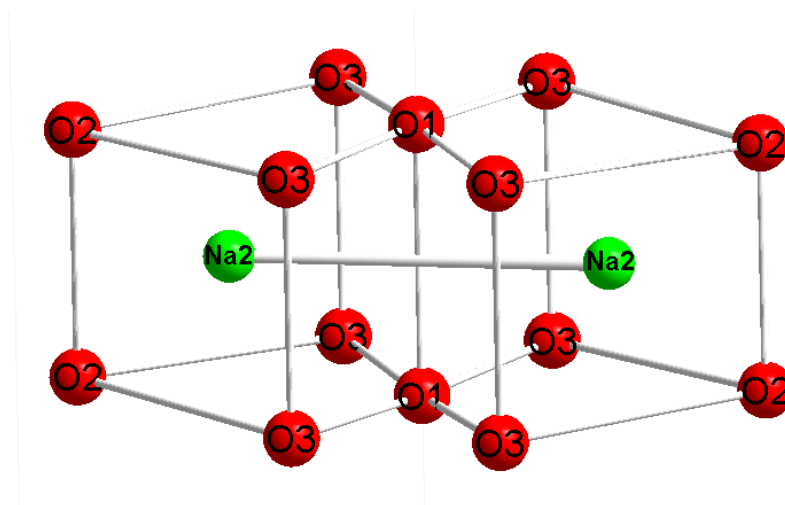


Figure II-7 : Représentation deux atomes de sodium (Na1) formant deux polyèdres à arête en commune. ($d_{Na2-Na2} = 4,285 \text{ Å}$).

II.2.1.3. la Structure grande maille (GM) du $Na_2ZnP_2O_7$

La structure de grande maille est similaire à celle de petite maille. Les feuillets $[ZnP_2O_7]_\infty$ sont assemblé en parallèle perpendiculairement à l'axe cristallographique c, dans chaque feuillet du $[ZnP_2O_7]$, l'atome de zinc occupe un site tétraèdre interconnectant quatre groupements $[P_2O_7]$. En outre, dans l'espace inter-feuillets les atomes de sodium se partagent des faces ou des arêtes comme La PM- $Na_2ZnP_2O_7$ pour former des polyèdres de coordination 7 (Na3, Na4, Na6 et Na7) et 8 (Na1, Na2, Na5, et Na8). La distance entre les atomes de sodium Na-Na varie selon leurs positions en formant une face en commun si la distance est courte ($d_{Na1-Na5} = 3,08 \text{ Å}$ et $d_{Na4-Na7} = 3,04 \text{ Å}$) sinon une arête en commun quand distance est longue ($d_{Na1-Na6} = 3,73 \text{ Å}$, $d_{Na1-Na8} = 3,63 \text{ Å}$, $d_{Na2-Na7} = 3,56 \text{ Å}$).

II.2.1.4. Comparaison entre les deux mailles de $Na_2ZnP_2O_7$

On a déjà dit que les deux structures sont similaires mais les projections suivantes (fig. II-8) sur l'axe des feuillets $[ZnP_2O_7]_\infty$ montrent la principale différence entre les deux structures. Dans la grande maille cette projections montre clairement la délocalisation des groupements $[P_2O_7]$ autour de l'oxygène moyen ce qui montre le décalage entre ces feuillets $[ZnP_2O_7]_\infty$ tandis que dans la petite maille il n'y a pas ce décalage alors on peut apercevoir une seule face ^[5].

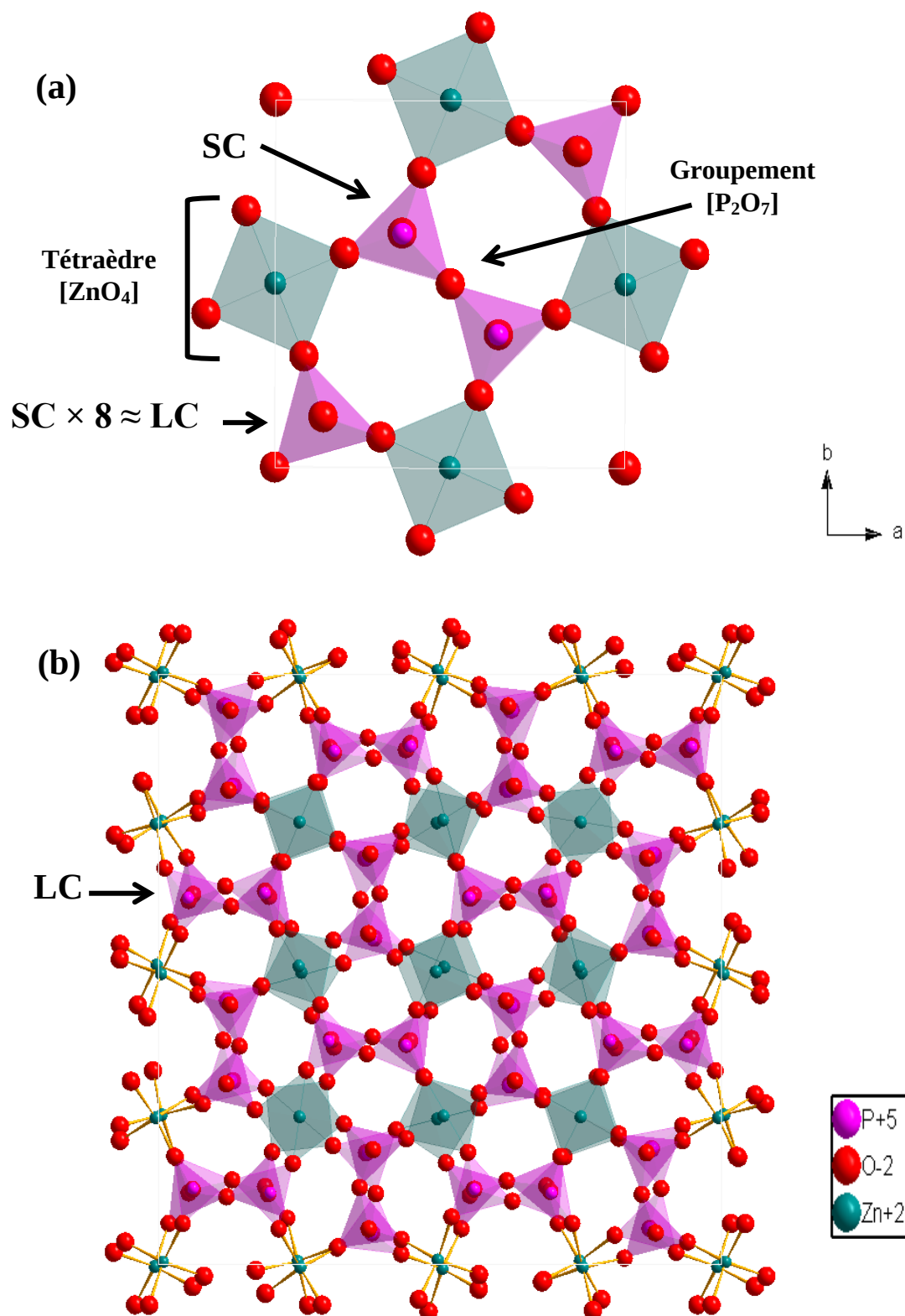


Figure II-8 : Projection de feuillets $[ZnP_2O_7]$ dans (a) $PM-Na_2ZnP_2O_7$ et (b) $GM-Na_2ZnP_2O_7$

II.2.2. Potassium zinc diphosphate ($K_2ZnP_2O_7$)

II.2.2.1. Généralités sur $K_2ZnP_2O_7$

Le potassium zinc diphosphate $K_2ZnP_2O_7$ est un matériau ayant les mêmes propriétés du $Na_2ZnP_2O_7$, il est stable thermiquement. Ce matériau n'a jamais été utilisé pour donner la luminescence et ses propriétés n'ont pas été étudiées. La méthode de la préparation du $K_2ZnP_2O_7$ est le traitement thermique ^[14], il a été synthétisé pour la première fois par M. Gabelica-Robert ^[4]

II.2.2.2. Structure de $K_2ZnP_2O_7$

Ces composés $K_2ZnP_2O_7$ et $Na_2ZnP_2O_7$ isostructuraux cristallisent dans le système quadratique au groupe du $P4_2/mnm$ ^[14].

Les paramètres de maille du $K_2ZnP_2O_7$ sont $a = b = 7.858 \text{ \AA}$, $c = 11.322 \text{ \AA}$, $V = 699,113 \text{ \AA}^3$ et la densité est 3.02 mg/m^3 . La maille est formée par des liaisons covalentes entre le phosphore (P), l'oxygène (O), le zinc (Zn) et le potassium (K) (voir *figure II.9*). Les positions atomiques de $K_2ZnP_2O_7$ sont présentées au tableau II.3 ^[14]

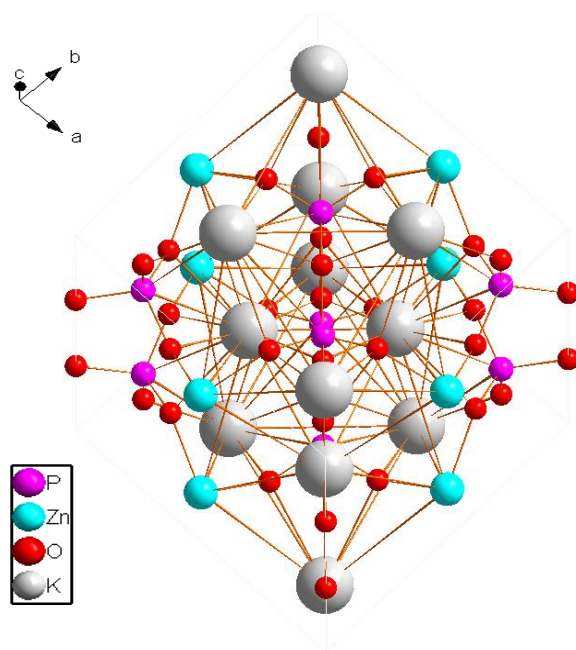


Figure II.9 : Structure cristalline du $K_2ZnP_2O_7$.

Les positions atomiques			
Atome	x/a	y/b	z/c
K(1)	0.8092	0.1908	0.5
K(2)	0.8510	0.1490	0
Zn	0.5	0	0.25
P	0.1367	0.1367	0.2844
O(1)	0	0	0.3302
O(2)	0.1368	0.1368	0.1545
O(3)	0.2998	0.0804	0.3363

Tableau II.3 : Les positions atomiques de $K_2ZnP_2O_7$

Comme nous l'avons déjà évoqué, le potassium zinc diphosphate a la même structure avec sodium zinc diphosphate, les atomes des phosphore et zinc se lient avec les atomes d'oxygène pour former des tétraèdres $[PO_4]$ (figure II.10-(a-) et (b)) et $[ZnO_4]$ (figure II.10-(c-)) respectivement, ainsi que chaque tétraèdre $[ZnO_4]$ est coordonné à quatre entités $[P_2O_7]$. En outre, des polyèdres sont formés par la liaison de chaque atome de potassium avec huit atomes d'oxygène qui forment ses sommets. Ces polyèdres peuvent être liés selon deux configurations. Dans la première configuration (figure II.10-(e-)) les deux polyèdres sont liés par face commune et la distance entre atomes de potassium est 3.312 Å tandis que dans la deuxième il n'y a qu'une seule arête en commun entre polyèdres (figure II.10-(f-)) ce qui conduit à une distance plus longue égale 4,241 Å.

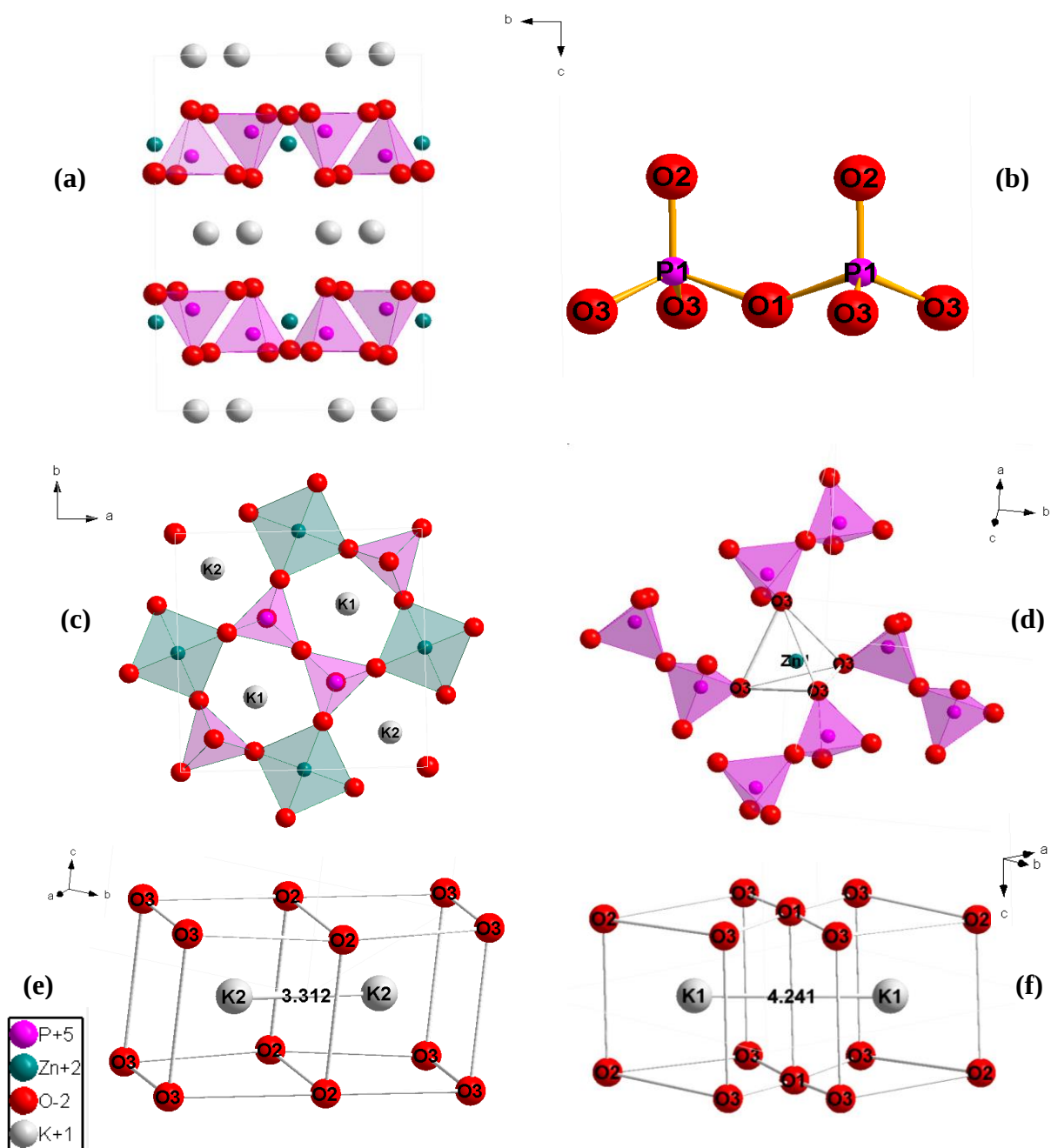


Figure II.10 : a) Représentation du groupement $[P_2O_7]$.

b) Tétraèdre $[PO_4]$ dans $K_2ZnP_2O_7$.

c) Projection de feuillets $[ZnP_2O_7]$.

d) Exemple d'un seul feuillet $[ZnP_2O_7]$.

e) Représentation deux atomes de potassium formant deux polyèdres à face commune.

f) Représentation deux atomes de potassium formant deux polyèdres à arête en commune.

II.3. Synthèse du $M_2ZnP_2O_7$ ($M= Na, K$) pur et dopé

Nous avons synthétisé nos échantillons en utilisant la méthode du traitement thermique qui est basé sur le chauffage de mélange des produits de départ à haute température dans un four (typiquement $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cette opération permet de diffuser les atomes ou les ions vers le site de formation du produit ^[15], les composés obtenus ont une bonne stabilité thermique.

Dans notre étude nous avons utilisé un four électrique tubulaire du type Nabertherm (figure II.11) qui peut fonctionner jusqu'à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ce four permet d'ajuster les paramètres suivants : la température, la vitesse de montée et de descendre de cette température ainsi la durée du palier de maintien thermique.



Figure II.11 : Four électrique tubulaire du type Nabertherm.

II.3.1. Synthèse du $Na_2ZnP_2O_7$ pur et dopé par (Tb^{3+}) et Pr^{3+}

II.3.1.1. Synthèse du $Na_2ZnP_2O_7 : Tb^{3+}$

La méthode de la préparation de nos échantillons $Na_2ZnP_2O_7$ dopé par le terbium (Tb^{3+}) est la même méthode appliquée par Belharouak, I., et al ^[12]. La première étape c'est le broyage d'un mélange stœchiométrique des produits de départ (l'oxyde de zinc (ZnO), carbonate de sodium (Na_2CO_3), phosphate de monoammonium ($NH_4H_2PO_4$) et l'oxyde de terbium(III) (Tb_2O_3)) dans un mortier en agate, les produits de départ utilisés sont de Sigma-Aldrich qui a une haute pureté de 99,9%, Dans la deuxième étape le mélange est mis en four dans les conditions suivantes :

- Au départ à température ambiante
- Creuset: Porcelaine.
- Vitesse de chauffage : $6.66\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $T=720\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Température et temps de calcination : $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 36 heures.
- Refroidissement naturel dans le four jusqu'à température ambiante.

Pendant le chauffage à température égale à 600°C des gaz sont déjà formés ensuite se dégagent vers l'air, après la période de calcination quand les composés du $Na_2ZnP_2O_7 : Tb^{3+}$ sont formés on laisse le four se refroidir. Figure III.12 présente le profil thermique de cette préparation. Les composés de $Na_2ZnP_2O_7 : Tb^{3+}$ sont obtenus sous forme de poudre qui est ensuite broyée.

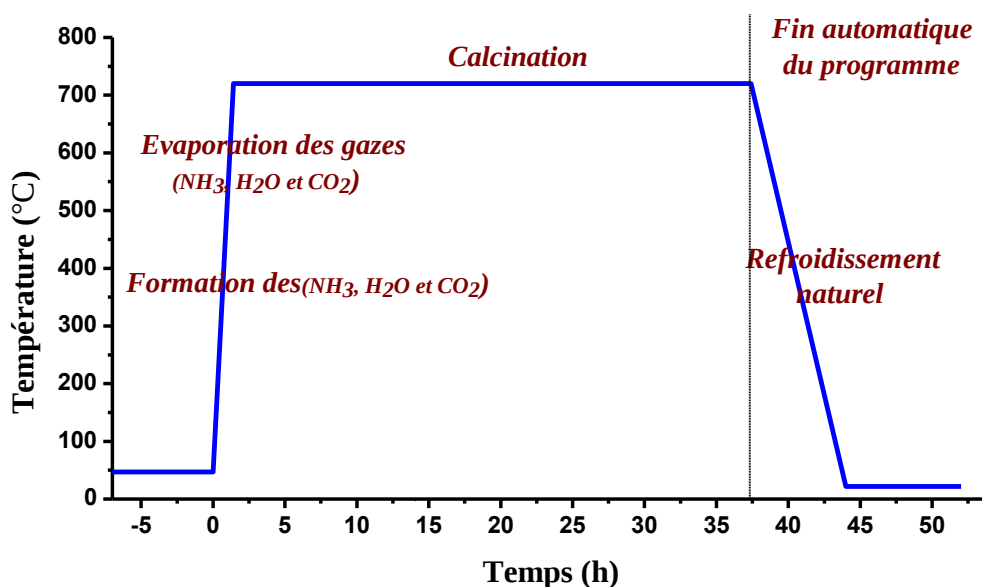
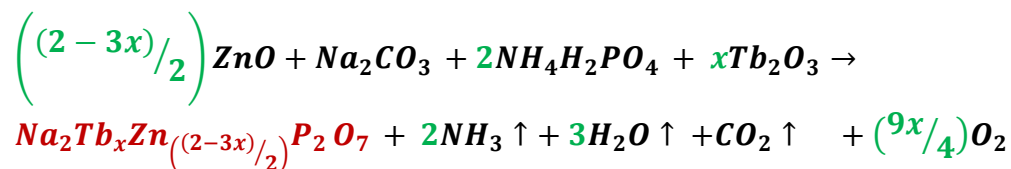


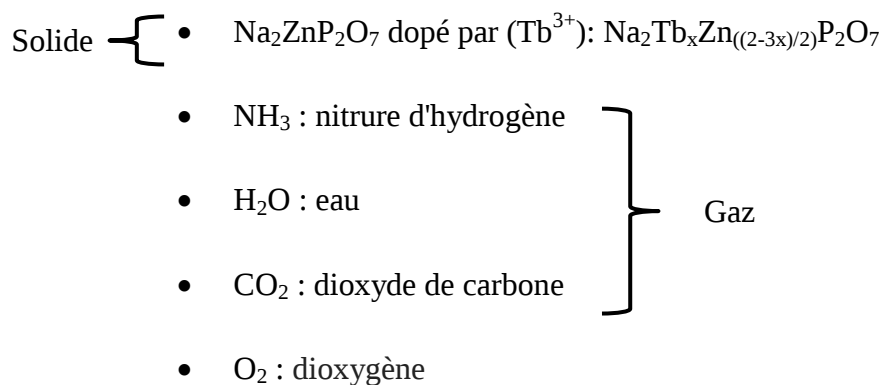
Figure II.12 : Le profil thermique du $Na_2ZnP_2O_7 : Tb^{3+}$

L'équation suivante résume la formation du $Na_2ZnP_2O_7 : Tb^{3+}$ et présente les produits nécessaires pour cette manipulation.



Où : - x est la concentration, dans ce cas : x = 1, 1.25, 1.5 et 1.75 mol%.

- Les produits obtenus sont :



Les figures III.13 et III.14 présentent des photographies du mélange des produits de départ avant le traitement thermique et les produits obtenus respectivement.

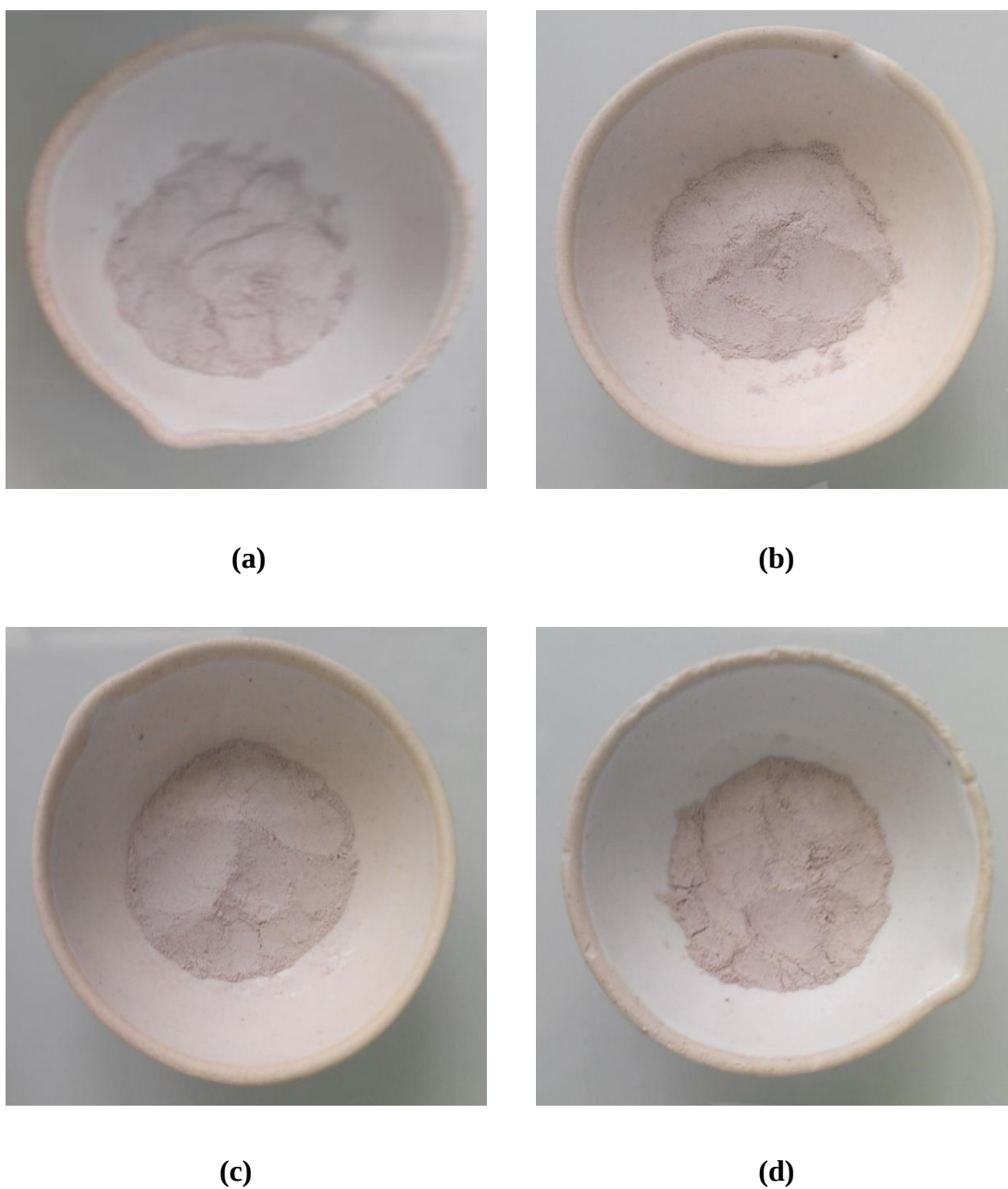


Figure II.13 : Photographies du mélange des produits de départ (pour $Na_2ZnP_2O_7$ dopé par le Tb^{3+}) avant le traitement thermique.

(a) $x = 1 \text{ mol\%}$

(b) $x = 1.25 \text{ mol\%}$

(c) $x = 1.5 \text{ mol\%}$

(d) $x = 1.75 \text{ mol\%}$

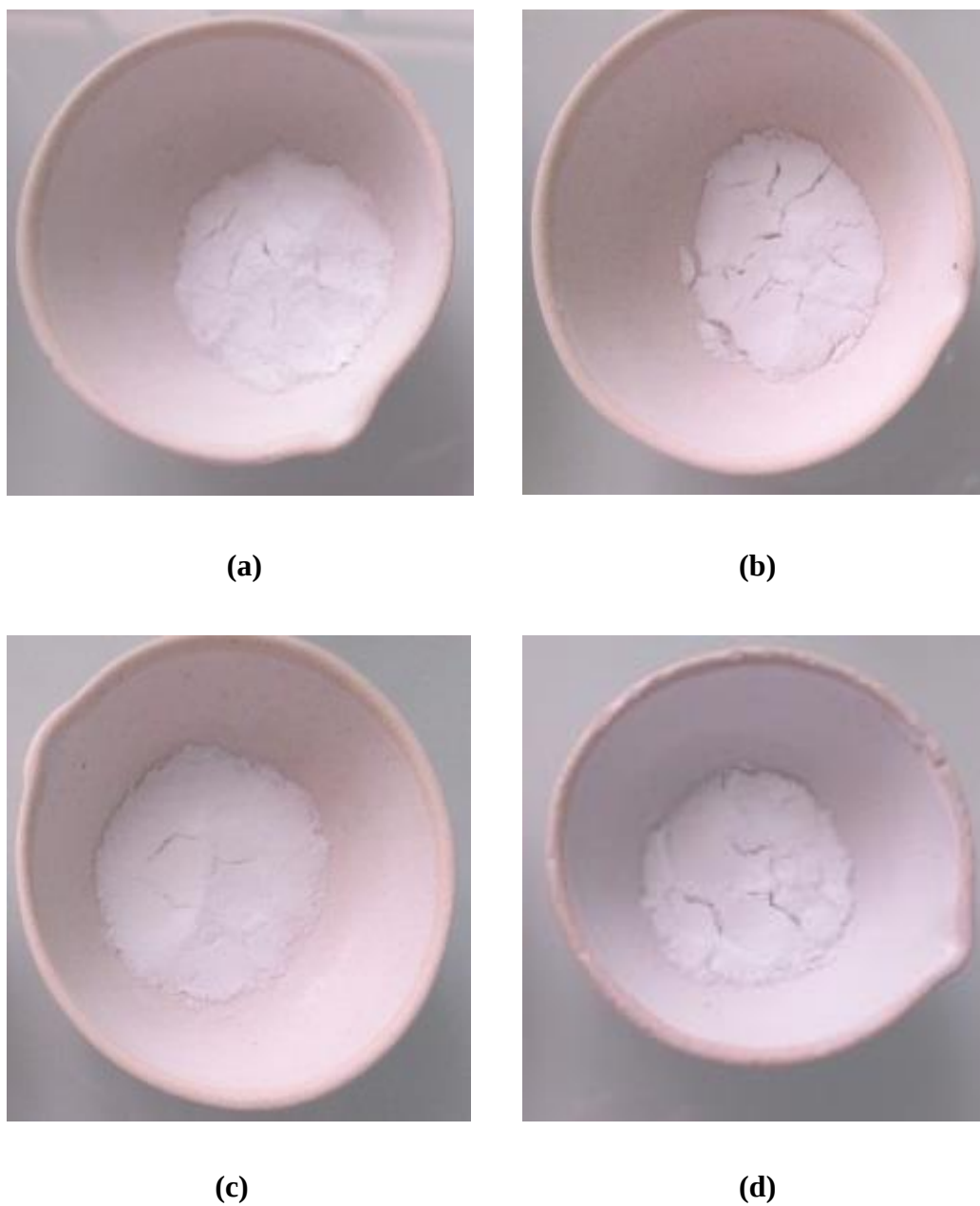


Figure II.14 : Photographies des produits obtenus après le traitement thermique
($Na_2ZnP_2O_7$ dopé par le Tb^{3+})

(a) $x = 1 \text{ mol\%}$

(b) $x = 1.25 \text{ mol\%}$

(c) $x = 1.5 \text{ mol\%}$

(d) $x = 1.75 \text{ mol\%}$

II.3.1.2. Synthèse du $Na_2ZnP_2O_7$ pur

Les mêmes étapes de la préparation du $Na_2ZnP_2O_7$: Tb sont appliquer pour préparer $Na_2ZnP_2O_7$ pur, mais le temps de calcination est différente ainsi que les produits de départ qui sont l'oxyde de zinc (ZnO) et le dihydrogénophosphate de sodium (H_2NaPO_4). Les conditions sont :

- Au départ à température ambiante
- Nacelle : Alumine.
- Vitesse de chauffage : $6.66\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ jusqu'à $T = 720\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Température et temps de calcination : $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 12 heures.
- Refroidissement naturel dans le four jusqu'à température ambiante.

Dans ce cas la vapeur d'eau (H_2O) est formée avant le démarrage de calcination puis dégagée vers l'aire, la figure III.15 présente le profil thermique de system $Na_2ZnP_2O_7$. Le produit obtenu est broyé, les photographies de cette manipulation sont présentées à la figure III.16. L'équation réactionnelle de cette préparation est suit :

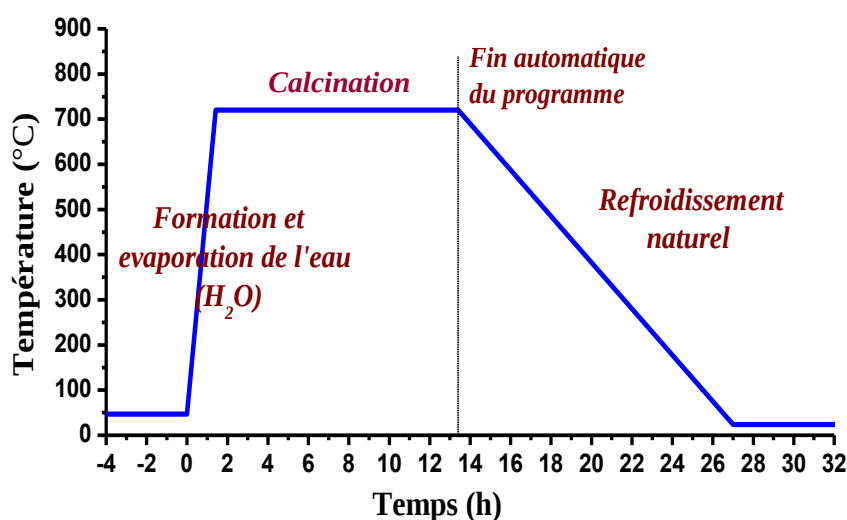


Figure II.15 : Profil thermique de system $Na_2ZnP_2O_7$.

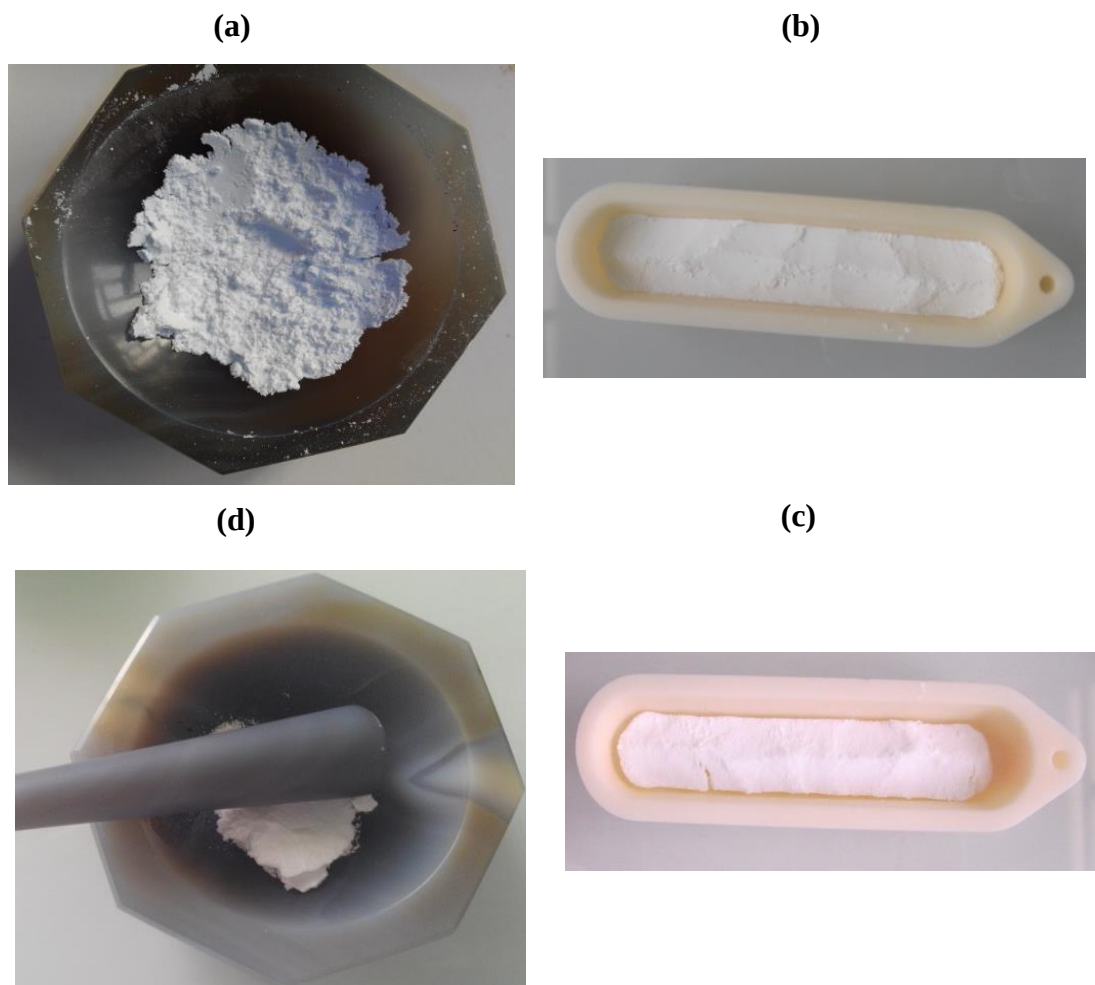
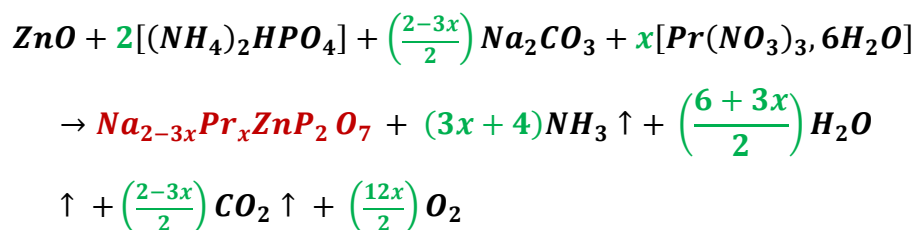


Figure II.16 : Photographies des :

- (a) broyage des produits de départ par mortier en agate.
- (b) le mélange broyé des produits de départ avant le traitement thermique.
- (c) $Na_2ZnP_2O_7$ obtenue.
- (d) broyage de produit obtenu par mortier en agate.

II.3.1.3. Synthèse du $Na_2ZnP_2O_7 : Pr^{3+}$

Nous avons utilisé la méthode de préparation du $Na_2ZnP_2O_7$ pur avec les mêmes conditions pour synthétiser $Na_2ZnP_2O_7 : xPr^{3+}$ où $x = 1, 1.25, 1.5$ et 1.75 mol%, les produits de départ utilisés sont : l'oxyde de zinc (ZnO), phosphate de diammonium $[(NH_4)_2HPO_4]$, carbonate de sodium (Na_2CO_3), trinitrate de praséodyme hexahydraté $[Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$. Les mélanges stœchiométriques sont basés sur l'équation suivante :



Les gaz : ammoniac (NH_3), vapeur d'eau (H_2O), dioxyde de carbone (CO_2) et le dioxygène (O_2) se dégagent vers l'air avant la calcination. Le profil thermique est présenté à la figure II.17.

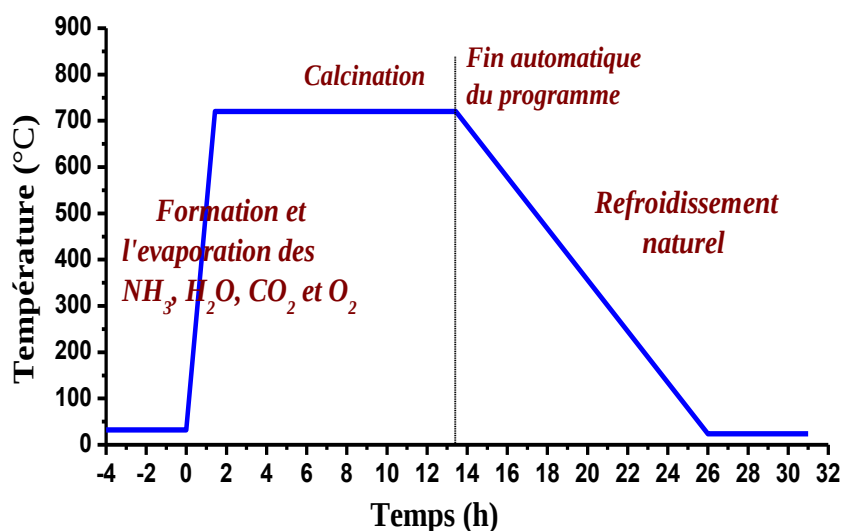


Figure II.17 : Profil thermique de système $Na_2ZnP_2O_7 : xPr^{3+}$.

II.3.2. Synthèse du $K_2ZnP_2O_7$ pur et dopé

La synthèse du $K_2ZnP_2O_7$ pur et dopé aux métaux de transition Mn^{2+} et Co^{2+} , et les deux terres rares Pr^{3+} et Ce^{3+} dans un four tubulaire est la même appliquée pour $Na_2ZnP_2O_7$ mais avec des conditions différentes.

II.3.2.1. Synthèse du $K_2ZnP_2O_7$ pur

Un mélange stœchiométrique de l'oxyde de zinc (ZnO) et phosphate de monopotassium (H_2KPO_4) est broyé et met dans le four aux conditions suivantes :

- Au départ à température ambiante
- Creuset: Porcelaine.
- Vitesse de chauffage : 6.69 °C /min jusqu'à $T=620$ °C.

- Température et temps de calcination 620 °C pendant 3 heures.
- Refroidissement naturel dans le four jusqu'à température ambiante.

L'équation de cette manipulation est :



Le vapeur d'eau (H_2O) est dégagé vers l'air et le produit obtenu de potassium zinc diphosphate ($K_2ZnP_2O_7$) se trouve sous forme d'un solide blanc (voir figure II.18). Le profil thermique de préparation de $K_2ZnP_2O_7$ est présenté dans la figure II.19.



Figure II.18 : Photographie du $K_2ZnP_2O_7$.

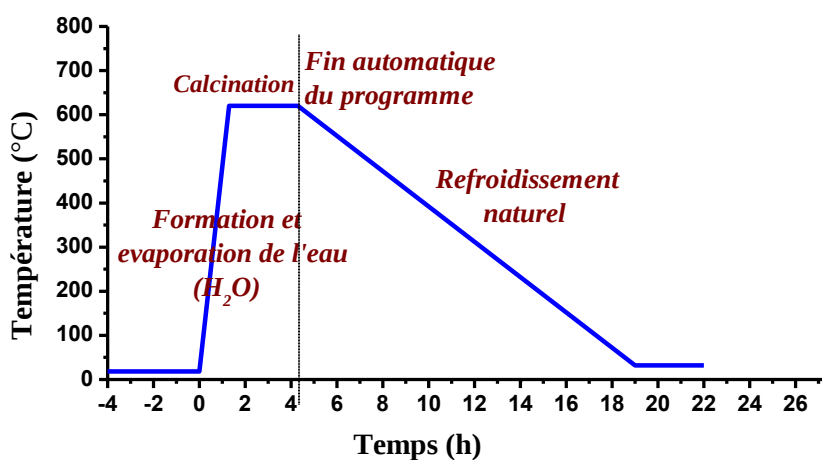


Figure II.19 : Profil thermique de system $K_2ZnP_2O_7$.

II.3.2.2. Synthèse du $K_2ZnP_2O_7 : Mn^{2+}$

La méthode de préparation du $K_2ZnP_2O_7$ dopé par le manganèse (Mn^{2+}) à partir de l'oxyde de zinc (ZnO), phosphate de monopotassium (H_2KPO_4) et les conditions dans le four sont les mêmes avec la préparation précédente mais on ajoute carbonate de manganèse (II) ($MnCO_3$) comme un produit de départ. L'équation réactionnelle est la suivante où x est la concentration ($x = 0.5, 1, 1.25, \text{ et } 1.5 \text{ mol\%}$) :



- Les gaz dégagés sont : le vapeur d'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2).
- Le profil thermique de préparation de $K_2ZnP_2O_7$ dopé par Mn^{2+} est présenté dans la figure II.20.
- La couleur des échantillons obtenus est rose claire (voir la figure II.21).

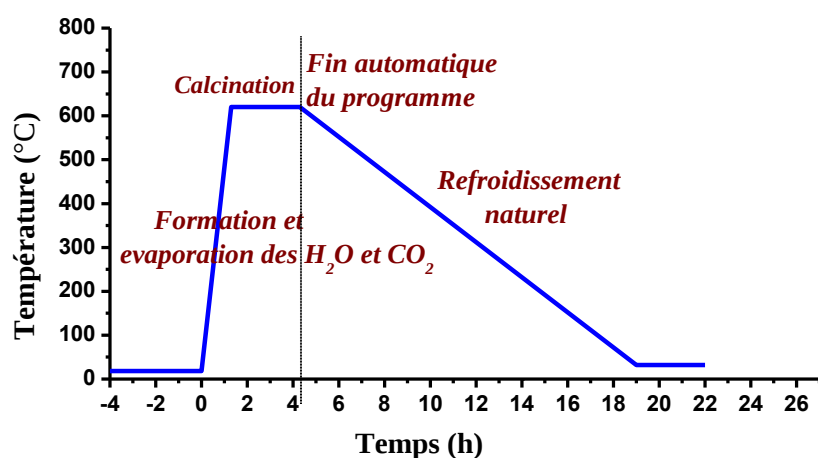


Figure II.20 : Profil thermique de système $K_2ZnP_2O_7 : Mn^{2+}$.



(a)



(b)



(c)

Figure II.21 : Photographies des $K_2ZnP_2O_7$ dopé par Mn^{2+}

- (a) $x = 1 \text{ mol\%}$
- (b) $x = 1.25 \text{ mol\%}$
- (c) $x = 1.5 \text{ mol\%}$

II.3.2.3. Synthèse du $K_2ZnP_2O_7 : Pr^{3+}+Ce^{3+}$

Les composés du potassium zinc diphosphate $K_2ZnP_2O_7$ dopé au praséodyme (Pr^{3+}) et le cerium (Ce^{3+}) pour les concentrations fixe de Pr^{3+} égale à 1 mol% et 1, 1.25, 1.5 et 1.75 mol% de Ce^{3+} ont été synthétisés par la méthode de traitement thermique aux mêmes conditions de la préparation du $K_2ZnP_2O_7$ pur mais la vitesse chauffage fut $6.45^\circ C /min$, le profile thermique est présenté à la figure II.22. Les gaz qu'ont dégageons sont le nitrure d'hydrogène (NH_3), vapeur d'eau (H_2O), dioxyde de carbone (CO_2) et le dioxygène (O_2). L'équation de cette manipulation est :

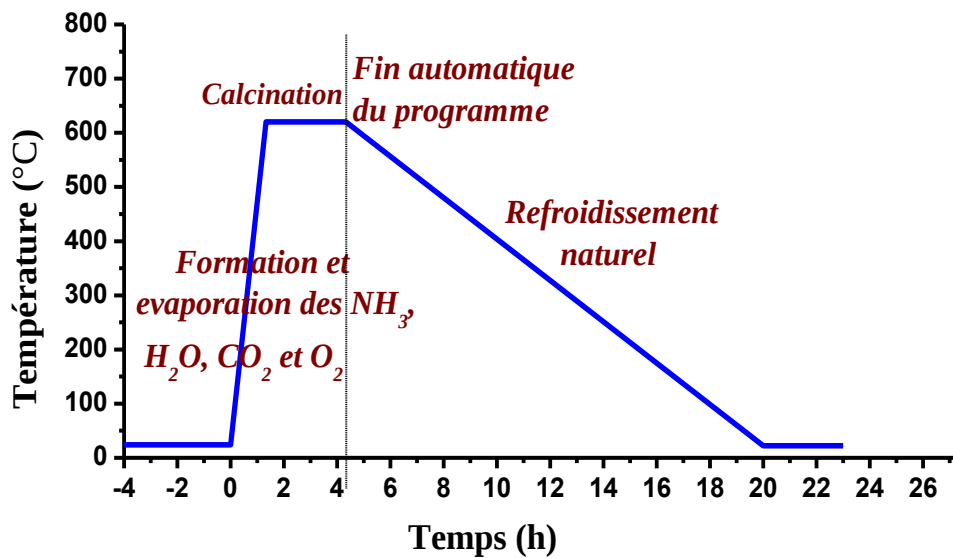
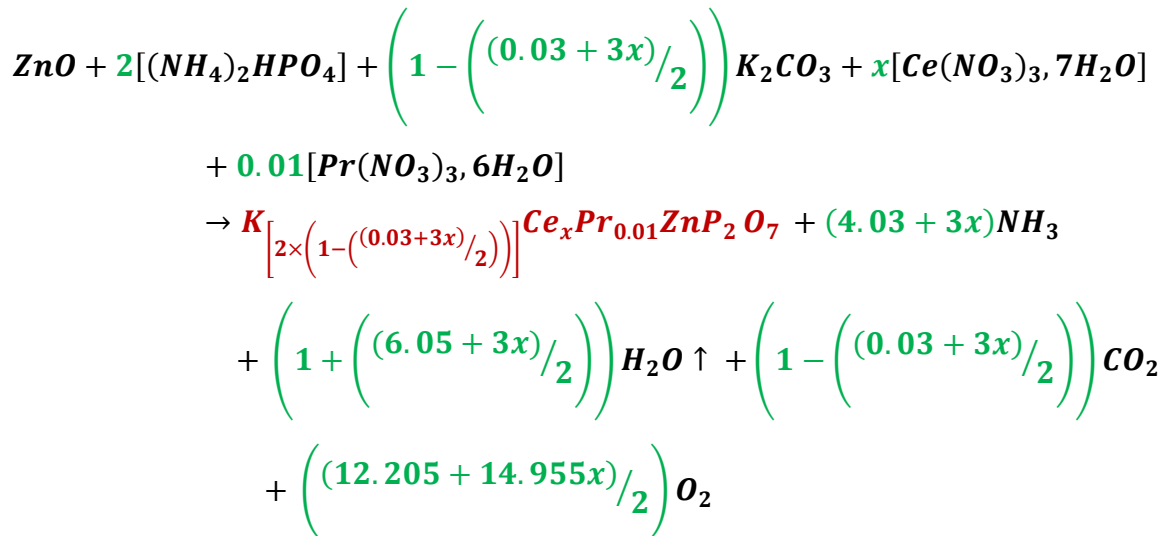


Figure II.22 : Profil thermique de system $K_2ZnP_2O_7 : Pr^{3+}+Ce^{3+}$.

II.3.2.4. Synthèse du $K_2ZnP_2O_7 : Co^{2+}$

Dans un mortier en agate on broie un mélange stœchiométrique de l'oxyde de zinc (ZnO), phosphate de monopotassium (H_2KPO_4) et nitrate de cobalt hexahydraté [$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$], puis on mit le mélange dans le four dans les conditions suivantes [14] :

- Au départ à température ambiante
- Creuset: porcelaine.
- Vitesse de chauffage : $6.5\text{ }^{\circ}\text{C /min.}$
- Température et temps de calcination : $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 20 heures puis à 650°C pendant 3 heures.
- Refroidissement naturel dans le four jusqu'à température ambiante.

Dans cette manipulation, les gaz dégagés sont : Le vapeur d'eau (H_2O), dioxyde d'azote (NO_2), dioxygène (O_2) et dihydrogène (H_2). Le profile thermique du $K_2ZnP_2O_7$ dopé par le cobalt (Co^{2+}) est présenté dans la figure II.23, les produits obtenus sont de couleur bleu (figure II.24). L'équation réactionnelle est :

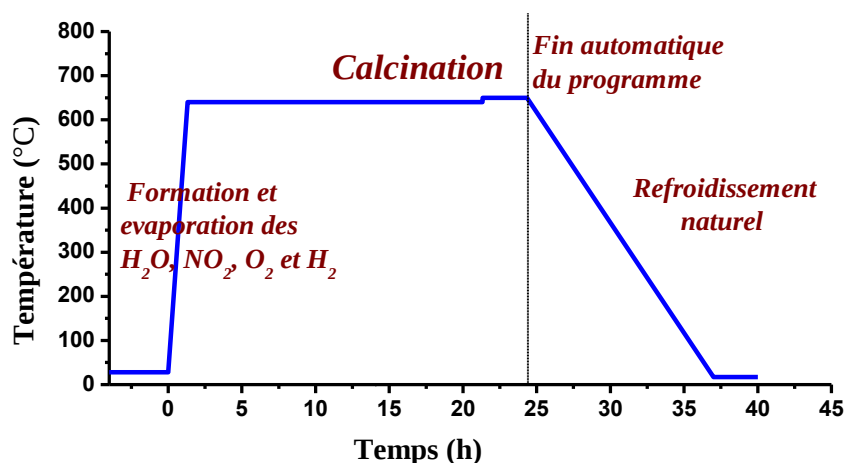
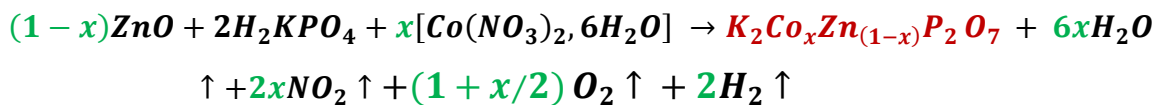


Figure II.23 : profil thermique de system $K_2ZnP_2O_7$ dopé par Co^{2+}



Figure II.24 : Photographie d'un $K_2ZnP_2O_7$ dopé au 1 mol% du Co^{2+} après le broyage dans un mortier en agate.

Références bibliographiques

- [1] A.M. Srivastava, H.A. Comanzo, S. Camardello, S.B. Chaney, M. Aycibin, U. Happek, J. Lumin. 129 (2009) 919–925.
- [2] L. Gacem, A. Artemenko, D. Ouadjaout, J.P. Chaminade, A. Garcia, M. Pollet, O. Viraphong, J. Solid State Sci. 11 (2009) 1854–1860.
- [3] R.L. Kohale, K.N. Shinde, K. Park, S.J. Dhoble, J. Nanosci. Nanotechnol. 14 (2014) 5976–5978.
- [4] M. Gabelica-Robert, J. CR Seances Acad. Sci., Ser. 2, 293 (1981), 497-499.
- [5] L. Gacem, Cristallogenèse et caractérisations du diphosphate $Na_2ZnP_2O_7$ pur et dopé et de la solution solide de type pérovskite $Na_{(1-x)}Ba_xNb_{(1-x)}Ti_xO_3$, Thèse de Doctorat, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I). (2010).
- [6] F. Belkacem, Etude des propriétés physico-chimiques et optiques du $Na_2ZnP_2O_7$ dopé aux ions de terres rares Pr^{3+} et Ce^{3+} , Mémoire de magister, Université Ziane Achour – Djelfa. (2015).
- [7] L. Guerbous, L. Gacem, J. Acta Physica Polonica-Series A General Physics, 122 (2012), 535-538.
- [8] B.V. Kumar, M. Vithal, J. Phys. B Condens. Matter. 407 (2012) 2094–2099.
- [9] S. Chouaib, A. Ben Rhaiem, K. Guidara, J. Bull. Mater. Sci. 34 (2011) 915–920.
- [10] C. Maghni, L'effet du dopage sur la conductivité ionique dans un verre diphosphate, Mémoire de Magister, Université de Djelfa (2015).
- [11] F. Erragh, A. Boukhari, A. Sadel, E.M. Holt, J. Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 54 (1998) 1373–1376.
- [12] I. Belharouak, P. Gravereau, C. Parent, J.P. Chaminade, E. Lebraud, G. Le Flem, J. Solid State Chem. 152 (2000) 466–473.
- [13] Majling, J., Palco, S., Hanic, F., J. Chemical Papers, 28(3) (1974), 294-297.
- [14] Y.F. Shepelev, M.A. Petrova, A.S. Novikova, A.E. Lapshin, J. Glas. Phys. Chem. 28 (2002) 317–321.
- [15] W.S. Sheldrick, M. Wachhold, J. Angew. Chemie Int. Ed. English. 36 (1997) 206–224.

Chapitre III

Techniques de caractérisation

III.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré la méthode de la préparation des $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ purs et dopés, pour l'étude de leurs caractérisations qui nécessitent certain techniques pour les déterminer ce qui fait l'objet de ce chapitre.

III.2. Diffraction de Rayons X

Dans ce travail les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectués à l'aide le diffractomètre Phillips X'Pert Pro de l'université de Laghouat (*Figure III.1*). Il est équipé d'une anticathode de cuivre et fonctionnant à la longueur d'onde $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda_{\text{Cu}K\alpha} = 1,54056\text{\AA}$). Les mesures sont effectuée à température ambiante et dans un domaine angulaire de l'angle $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ avec un pas de 0.02° . Les positions des pics sont identifiées en les comparant avec celles répertoriées dans le fichier de l'International Centre of Diffraction Data (ICDD) on utilisant les deux logiciel X'Pert High Score et FullProf Suite.



Figure III.1 : Diffractomètre Phillips X'Pert Pro.

III.3. Analyse thermique

L'étude programmée de la variation des propriétés physique-chimique tels que la fusion, cristallisation, capacité calorifique, transition vitreuse, transition solide-solide, déshydratation, oxydation ou décomposition, en fonction de la température nommée l'analyse thermique ^[1]. Parmi les multiples méthodes de ce type d'analyse, nous avons utilisées l'analyse thermique différentielle (ATD) couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la méthode d'analyse calorimétrique différentielle (differential scanning calorimetry) (DSC). L'instrument s'appelle un analyseur thermogravimétrique (ATG) ou une thermobalance.

III.3.1. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrique

Selon I.C.T.A.C ^[2] (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry) l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et l'Analyse thermogravimétrique (ATG) sont définies par :

- l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est une technique dans laquelle la différence de température entre un échantillon et un matériau référence est mesurée en fonction du temps ou de la température pendant que la température de l'échantillon est programmée, dans une atmosphère contrôlée, donc l'ATD mesure l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et un corps témoin inerte, indiquant ainsi les différents phénomènes thermiques.
- l'Analyse thermogravimétrique (ATG) ou Thermogravimétrie (TG) est une technique dans laquelle la masse de l'échantillon est enregistrée en fonction du temps ou de la température pendant que la température de l'échantillon est programmée, dans une atmosphère contrôlée, c'est-à-dire l'ATG est mesure de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température. L'ATG permet de qualifier la stabilité thermique de composés.

Ensuite, pour illustrer ces deux types d'analyse on va présenter les figures III.2 et III.3. La figure III-2 ^[3] montre une courbe générale d'analyse thermique différentielle (ATD) où ΔT signifie la différence entre la température d'échantillon (T_E) et la température de référence (T_R), Exo est l'exothermique qui est utilisée pour la cristallisation, gélification, oxydation, décompositions ...etc, et la figure III-3 ^[3] qui présente une courbe générale d'analyse thermogravimétrique (ATG) pour les deux cas de perte et de gain de masse.

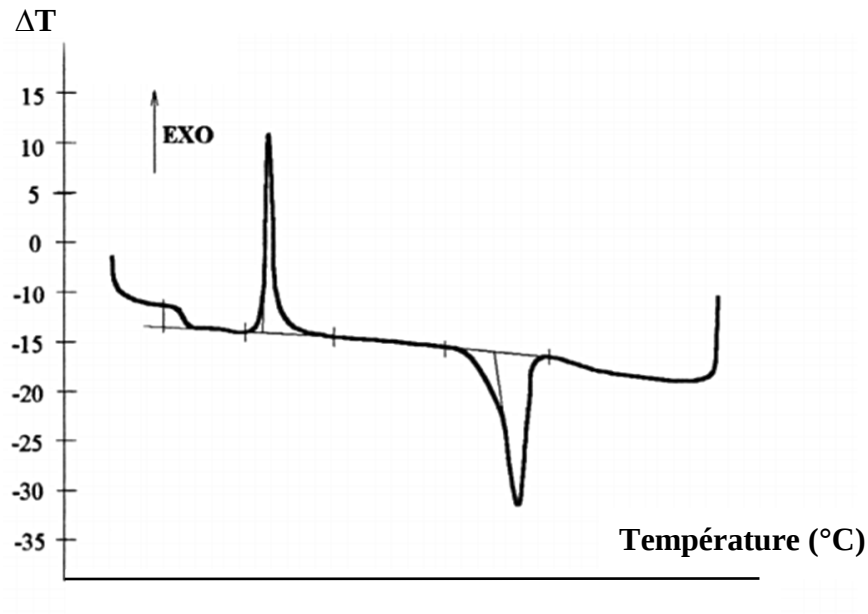


Figure III.2 : Courbe générale d'un ATD.

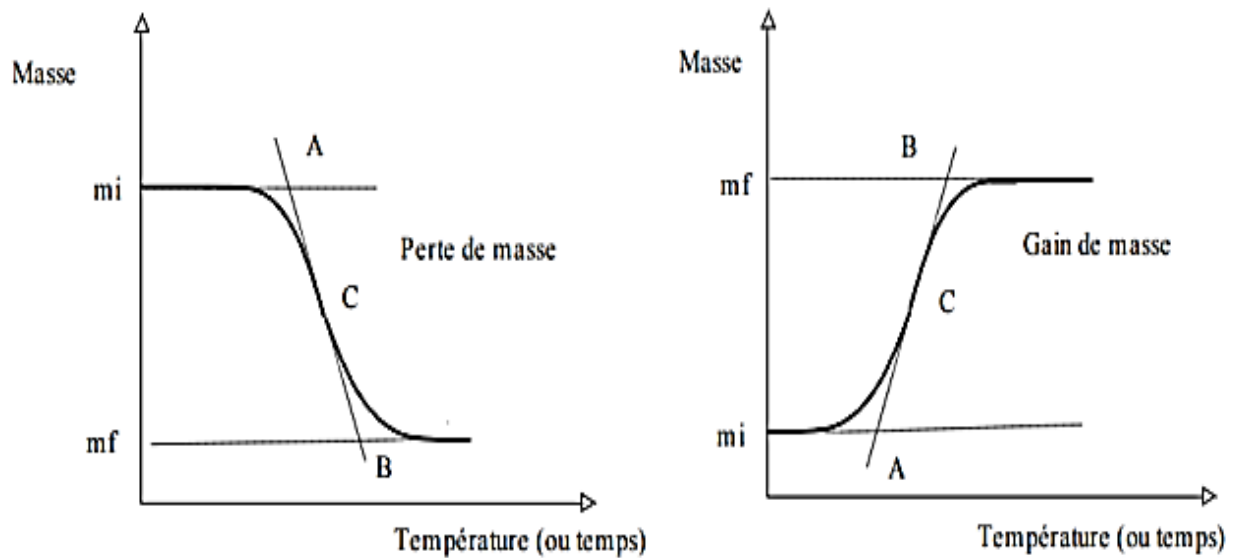


Figure III.3 : Courbe générale d'un ATG.

III.3.2. Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

D'après l'I.C.T.A.C ^[2], l'Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique dans laquelle le flux thermique (puissance thermique) à un échantillon est mesuré en fonction du temps ou de la température pendant que la température de l'échantillon est

programmée, dans une atmosphère contrôlée, donc cette technique (DSC) permet d'étudier le flux de la chaleur absorbé ou qui peut être libérée en fonction de la température croissante proportionnellement à la capacité calorifique C_p . Elle permet de déterminer les températures de transition vitreuse (T_g), de fusion et de dégradation thermique des différentes catégories de matériaux ^[4]. La figure III.4 ^[5] présente un courbe générale d'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) où (T_g) est la température de transition vitreuse, (T_f) représente la température de fusion, (T_x) représente la température de cristallisation et (T_p) représente la température de cristallisation au niveau de sommet du pic exothermique.

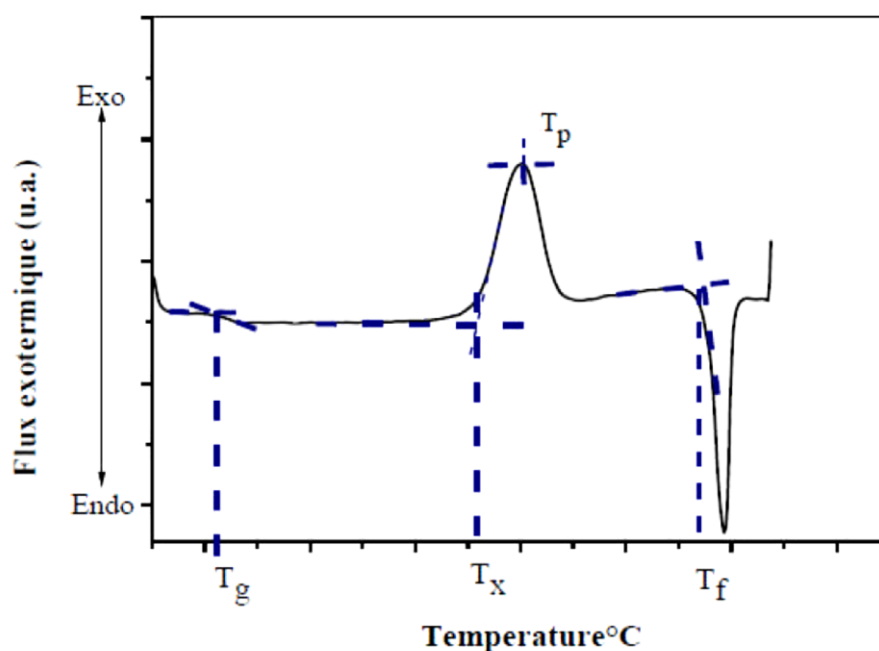


Figure III.4 : Courbe générale d'un DSC.

D'autre part, la technique d'analyse thermique différentielle (ATD) couplée à la technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) permet l'étude des changements des états physicochimiques des composés soumis à des variations de température apparaissent par des phénomènes exothermiques ou endothermiques ^[6], et la technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) couplée aux mesures de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été utilisée pour étudier la dégradation thermique et le comportement de combustion des échantillons étudiés. Figure III.5 montre les courbes de couplage ATG-ATD (ou DSC).

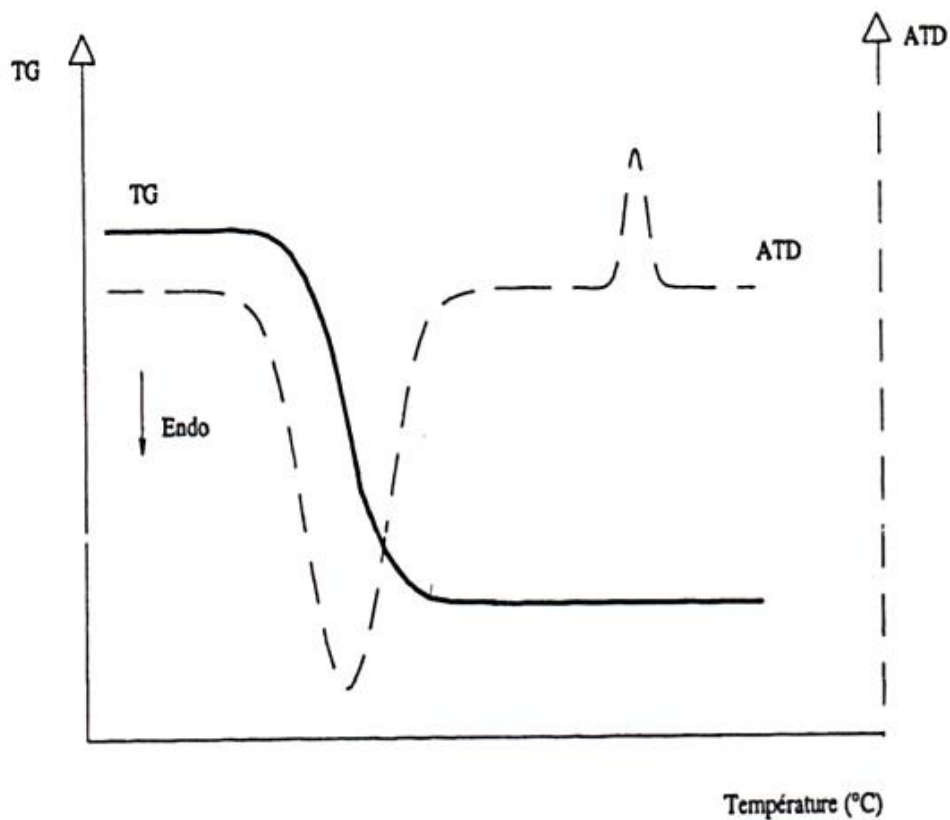


Figure III.5 : Couplage ATG avec ATD et DSC.

Nous avons aussi utilisé l'appareil SDT Q600 TA (figure III.6) pour l'analyse thermique différentielle (ATD) couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATG), et l'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) dans les conditions suivantes :

- Cycle thermique : 50-800°C.
- Vitesse de chauffe: 10°C /min.
- Creuset utilisé : alumine.
- Débit du gaz : N₂ à 100ml/min.
- Logiciel de traitement des résultats : TA Universal Analysis

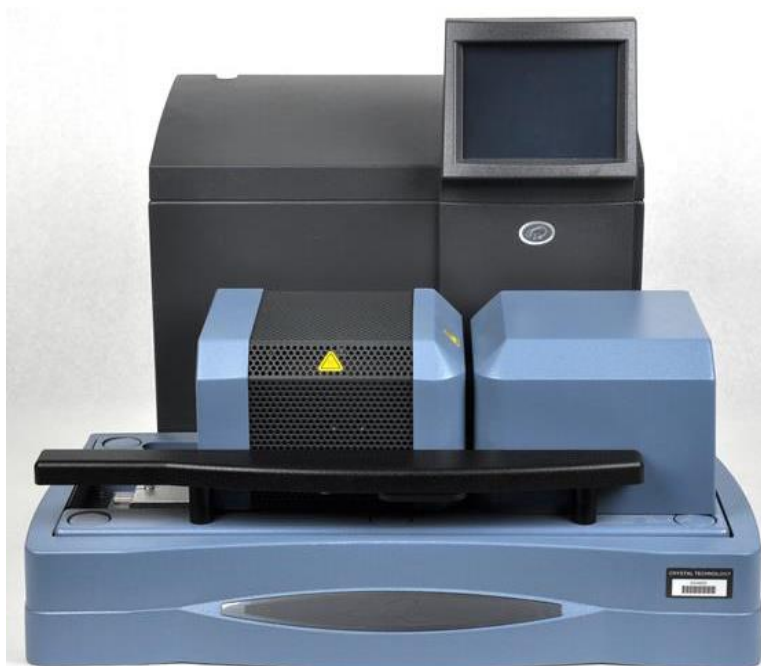


Figure III.6 : L'appareil SDT Q600 TA.

III.4. Mesure de la luminescence

Le spectre d'émission et d'excitation et de la durée de vie du sodium zinc diphosphate ($\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$) dopé aux terbium (Tb^{3+}) et le parséodyme (Pr^{3+}) et de zinc diphosphate ($\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$) codopé par le cerium (Ce^{3+}) et le parséodyme (Pr^{3+}) ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectrofluoromètre Horiba Jobin-Yvon, FluoroMax-4P (figure III.7) où la source d'excitation est une lampe au Xénon de 150 W qui offre des performances étendues avec détection des spectres d'émission jusqu'à 1500 nm.

La figure III.8 qui est adaptée du manuel utilisateur ^[7] présente le principe de fonctionnement du Horiba Jobin-Yvon, FluoroMax-4P qui est : La longueur d'onde d'excitation est sélectionnée par un monochromateur qui diffracte la lumière blanche d'une lampe Xénon (1) ^[8], cette lumière est dirigée vers l'échantillon grâce à une série de miroirs (2, 3b, 4 et 9b). Une partie de la composante spectrale sélectionnée par le monochromateur est ensuite prélevée par une lame (5) pour mesurer l'intensité du faisceau d'excitation (signal de référence, R, en 6). Ce faisceau est absorbé par l'échantillon ce qui induit la fluorescence, la lumière émise par l'échantillon (7), en configuration de transmission (7a) ou de réflexion (7b), est alors dispersée spectralement, l'intensité de chaque composante étant mesurée

séquentiellement par un photomultiplicateur (signal mesurée, S) en pivotant le réseau de diffraction (9c), puis le faisceau sera concentré sur un filtre ou un monochromateur, avant d'être captée par un détecteur. Ce dernier est souvent placé à un angle de 60° par rapport à la lumière d'excitation afin d'éviter les interférences entre l'excitation et l'émission ^[9].

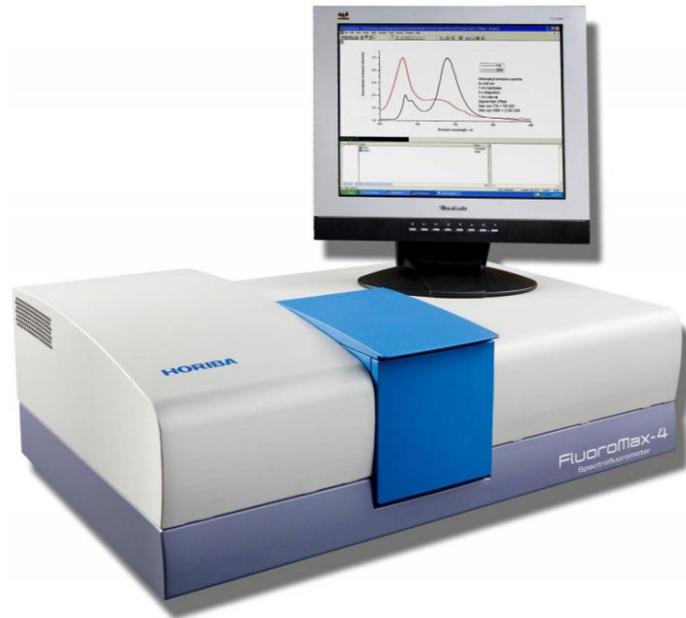


Figure III.7 : Le spectrofluoromètre Horiba Jobin-Yvon, FluoroMax-4P.

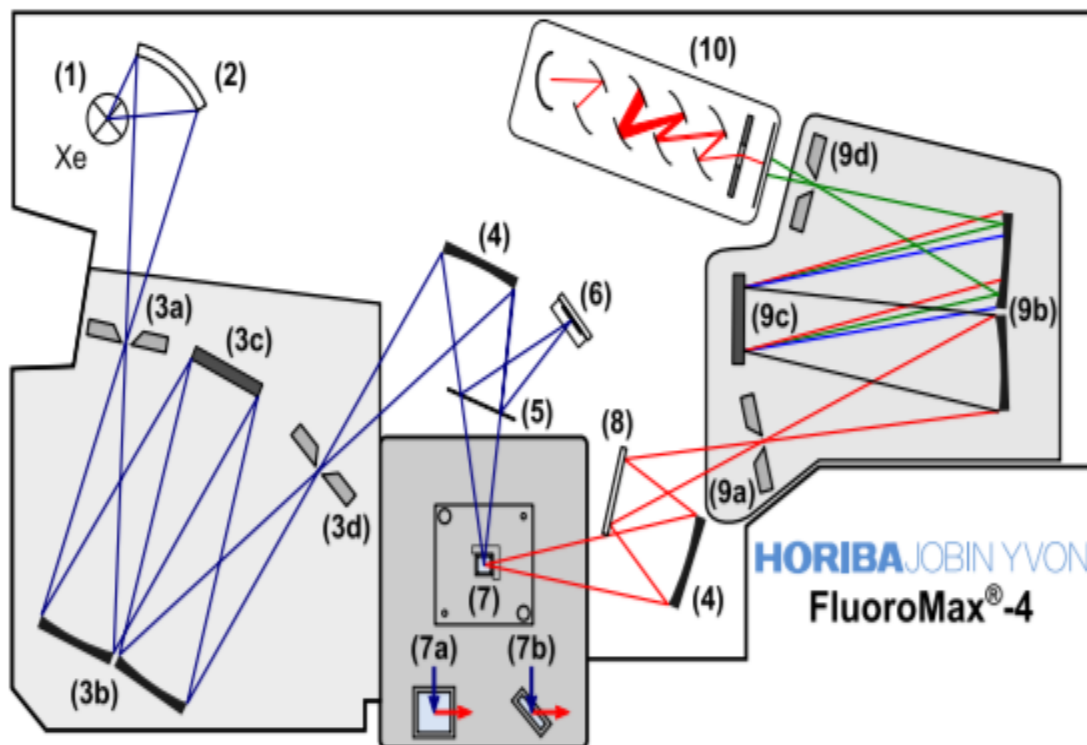


Figure III.8 : Schéma du spectrofluorimètre FluoroMax®-4(HORIBA JOBIN YVON).

Tandis que, pour la mesure de la luminescence du potassium zinc diphosphate ($K_2ZnP_2O_7$) dopé aux manganèse (Mn^{2+}) et cobalt (Co^{2+}), on a utilisé l'appareil du spectrofluoromètre Perkin-Elmer LS-50B (figure III.9) qu'a une lampe au Xénon de 450W utilisant comme une source d'excitation, elle permet d'enregistrer une émission de 200 nm à 900 nm. Selon le manuel utilisateur ^[10] l'appareil du spectrofluoromètre Perkin-Elmer LS-50B est fonctionnée comme suit : la lumière d'une source d'excitation passe par un monochromateur, puis par l'échantillon. Ici, une partie peut être absorbée, induisant la fluorescence du centre activateur de l'échantillon. Une partie de la lumière de fluorescence est ensuite concentrée sur un deuxième monochromateur, qui est parfois placé à un angle de 90° par rapport à la lumière d'excitation. La lumière est ensuite captée par un détecteur. 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 ^[11].



Figure III.9 : Spectrofluoromètre de Perkin-Elmer LS-50B.

En outre, tous les paramètres sont ajustés utilisant l'unité de contrôle au moyen d'un logiciel spécialisé FL Win – Lab avant d'effectuer les mesures telles que la vitesse de balayage du spectre, le temps de réponse et l'ouverture des fentes des deux monochromateurs. Le montage du spectromètre Perkin Elmer LS-50B est présenté dans la figure II.10. Par

ailleurs, la longueur d'onde d'excitation est sélectionnée quand le faisceau lumineux de la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation. Tandis que la longueur d'onde d'émission est sélectionnée quand le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission où ces rayonnements sont déjà dirigés vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente.

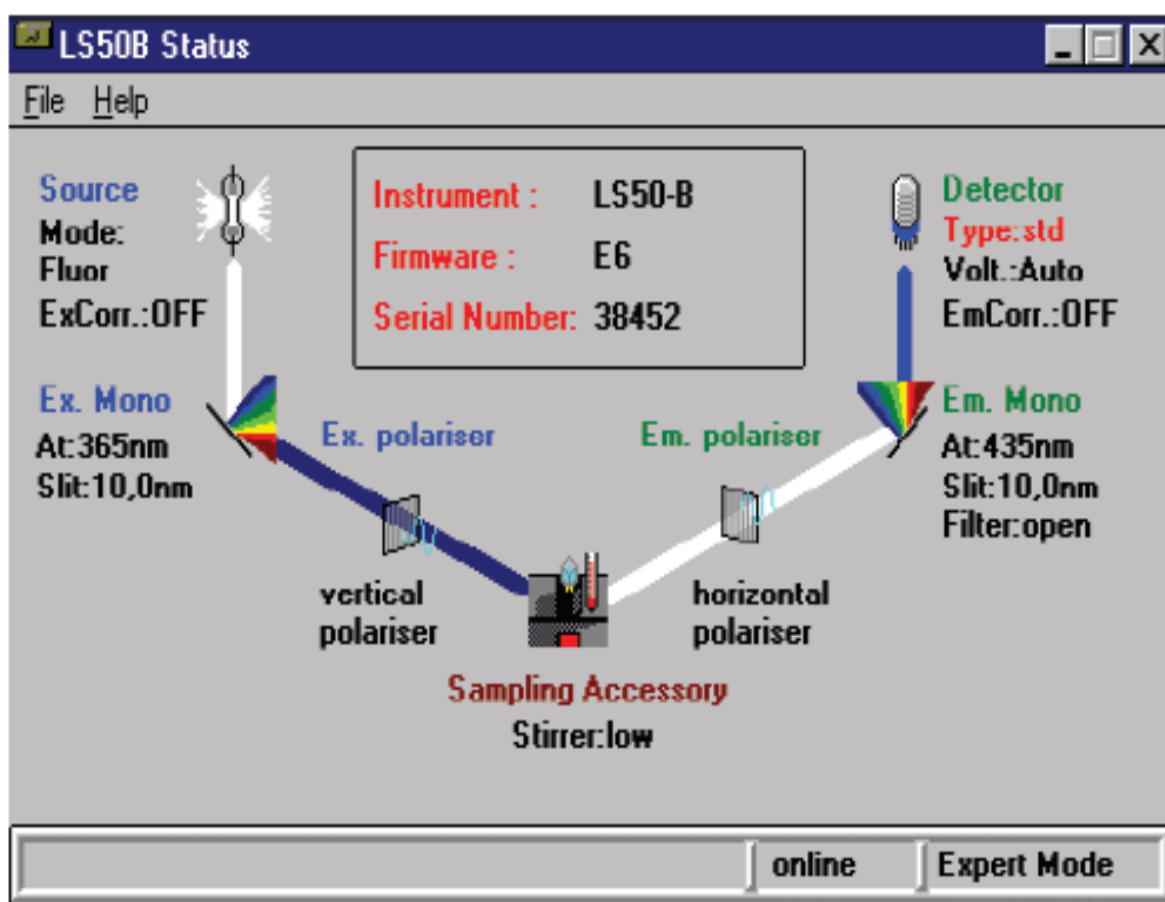


Figure III.10 : Montage du spectromètre Perkin Elmer LS-50 B

III.4.1. la spectroscopie de photoluminescent (PL)

Généralement, Le principe de la spectroscopie de photoluminescent (PL) est la détection des photons émis par un échantillon excité par des radiations, c'est une technique qui permet de caractériser les centres optiquement actifs dans un matériau. La Figure III.11 [12] montre le principe de fonctionnement de cette technique où N est la densité de centres

optiquement actifs, σ est une section efficace d'absorption, ϕ est un flux des photons continu excitatrice avec une longueur d'onde λ_{ex} . Ensuite, le spectre de la photoluminescence est enregistré sous forme d'une courbe où l'intensité de photoluminescence est mesurée en fonction de la longueur d'onde des photons émis.

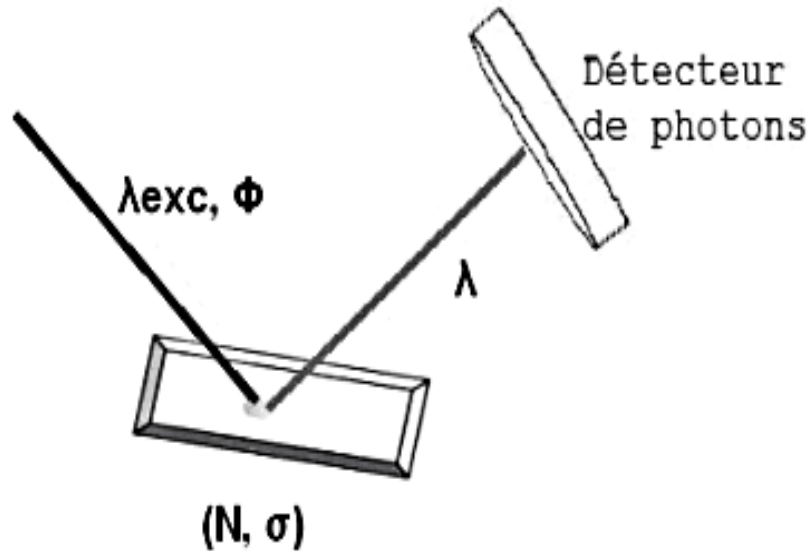


Figure III.11: Schéma général montrant le principe de la spectroscopie de photoluminescence.

III.4.2. La spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE)

La spectroscopie d'excitation de photoluminescence (PLE) consiste à mesurer un signal des photons à une longueur d'onde donnée afin de savoir les différentes valeurs de la longueur d'onde excitatrice. Elle permet de sonder les niveaux excités de l'élément étudié en provoquant des transitions directes de l'état fondamental à l'état excités.

III.4.3. Mesure de la durée de vie

La mesure des durées de vie de luminescence était limitée aux systèmes phosphorescents pour lesquels les temps de décroissance étaient suffisamment longs pour permettre une mesure aisée de l'intensité lumineuse émise en fonction du temps ^[13].

III.5. Chromaticité

La colorimétrie est signifié la mesure de la couleur, elle est le sujet d'une organisation internationale appelée Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) ^[14] qu'est responsable de la publication des illuminant et observateurs standards, rappelant que la sensation d'un couleur d'un certain objet est relatif de l'influence de ces trois paramètres : l'illuminant, l'objet, et l'observateur.

III.5.1. L'illuminant

Généralement, l'observateur voit la couleur de n'importe quel objet selon la lumière qui c'est claire, par exemple, si un objet apparaissant bleu en lumière blanche sa couleur devient noir dans la lumière rouge, donc ces différents résultats dépendent de la lumière d'éclairage qui s'appelle l'illuminant, dans ce cas il faut déterminer un illuminant de référence pour simuler l'observation de l'objet dans des conditions standards mais pour les conditions d'éclairage différentes la CIE définit plusieurs d'illuminant labellisés par une lettre et un nombre ^[15] comme suit : pour la lettre A pour l'illuminant de la lumière d'une lampe à incandescence et la lettre B pour une lumière directe, C correspondant à la lumière du soleil, D pour l'éclairage moyen de la lumière du jour qui est l'illuminant utilisés dans ce travail, E pour l'illuminant d'énergie égale et F pour diverses lampes fluorescentes de compositions variées.

III.5.2. L'observateur

L'observateur détecte le rayonnement réfléchi ou transmis par l'objet, dans le but de modéliser la sensation de couleur, cet observateur est généralement construit de manière à reproduire la sensibilité de l'œil humain ^[16], de plus, des cellules photosensibles au niveau de la rétine (les bâtonnets et les cônes) sont responsables de la détection de la lumière par l'œil, d'après Bowmaker et Dartnall ^[17] ces cellules ont trois sortes sensibles à trois couleurs (figure III.12) qui sont le bleu, le vert et le rouge, mais ils sont influencés par la répartition et les proportions relatives de ces cônes ou pathologies, pour cela la CIE a défini l'observateur standard 1931 composé de trois fonctions colorimétriques (figure III.13) définies entre 380 nm et 780 nm (par pas de 5 nm). Ces fonctions sont construites de telles sortes à imiter la sensibilité de l'œil humain ^[15].

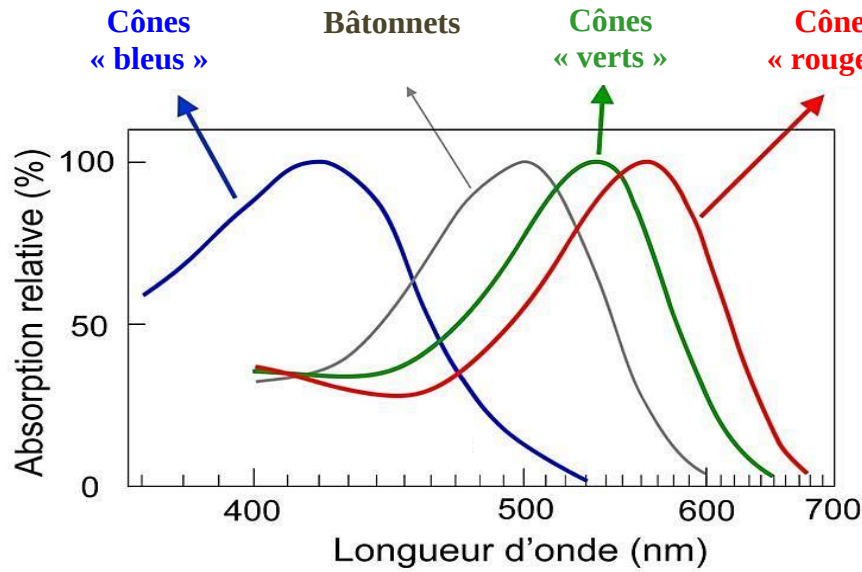


Figure III.12 ^[18] : Sensibilité spectrale des bâtonnets et cônes de l'œil humain.

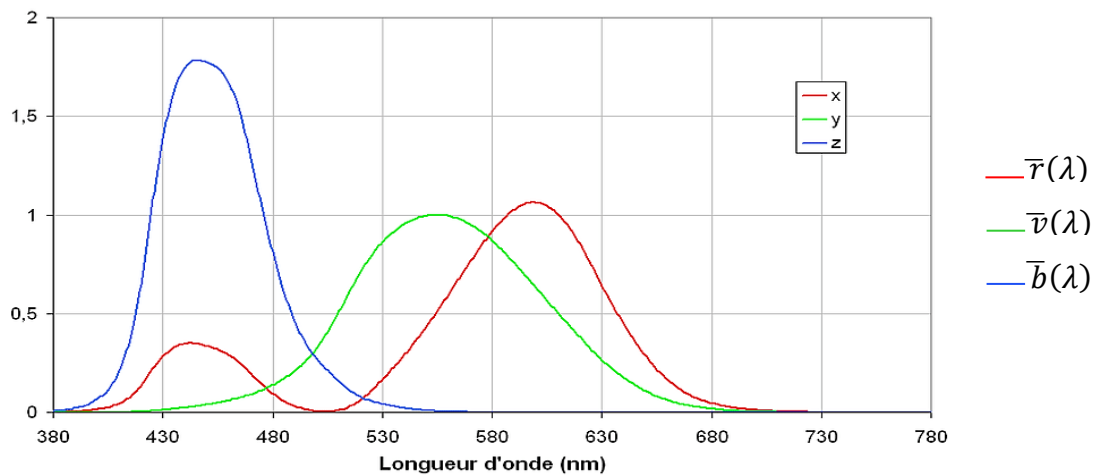


Figure III.13 ^[19] : Les fonctions colorimétriques de l'observateur standard définies par la CIE en 1931.

III.5.3. Coordonnées colorimétriques

Généralement, la combinaison des trois couleurs primaires rouge, vert et le bleu peut définir la couleur d'un objet. Si on considère les fonctions colorimétriques qui sont apparues dans la figure III.13 $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{v}(\lambda)$ et $\bar{b}(\lambda)$, la couleur C d'un objet peut être décrite comme suit :

$$C = R\bar{r}(\lambda) + V\bar{v}(\lambda) + B\bar{b}(\lambda)$$

où : R, V et B représentent les composantes trichromatiques de la couleur C, donc toutes les couleurs sont caractérisées par des composantes trichromatiques. En outre, le CIE

(Commission Internationale de l'éclairage) a défini en 1931 la base (X, Y, Z) pour représenter toutes les couleurs distinguées par l'œil humain sur un diagramme mais dans un plan (x, y) ^[15], qui s'appelle diagramme de chromaticité (figure III.14) dit « en fer à cheval », Les deux coordonnées x et y suffisent pour repérer les couleurs dans un plan, puisque $x + y + z = 1$ ^[15]. Les composants X, Y et Z peuvent être définies comme suit où $I(\lambda)$ est le spectre optique détecté par l'observateur (ici notre observateur est un spectromètre).

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

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

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

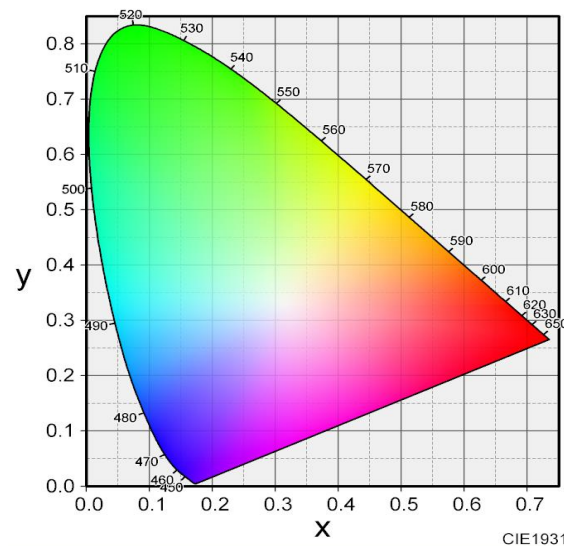


Figure III.14 : Diagramme de chromaticité CIE 1931.

Par ailleurs, le diagramme de chromaticité est un plan défini par l'équation $x+y+z=1$ où les coordonnées (x,y,z) sont proportionnelles aux composantes (X,Y,Z) car ces dernières sont difficilement exploitables directement, les coordonnées colorimétriques x, y et z sont définies comme suit:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

Dans ce travail, nous avons calculé les coordonnées chromatiques par un code MATLAB téléchargé depuis leur site d'internet officiel (2017) ^[20], figure III.15 présente une photographie du mon bureau de Windows pendant le calcul.

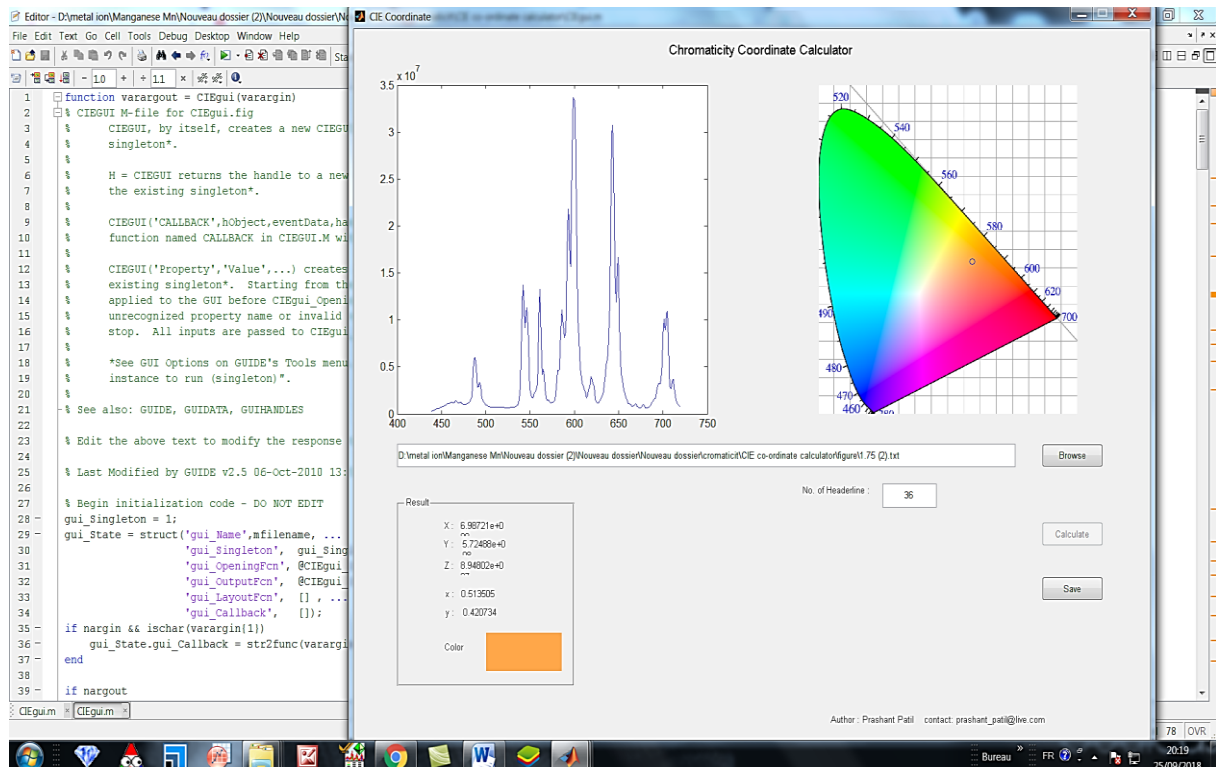


Figure III.15 : Exemple de calcul de la coordonnée chromatique par le code MATLAB.

III.6. Température de couleur proximale

La température de couleur proximale en anglais correlated color temperature (CCT) de symbole T_{cp} appelée température de couleur qui est correspond à la température d'un corps noir ayant la même couleur, il est un attribut de la teinte d'un rayonnement ^[21], de plus, la température de couleur d'une source est la température du radiateur de Planck dont le rayonnement a la même chromaticité que celle du stimulus donné. De façon usuelle, rares sont les sources à avoir des spectres semblables aux corps noirs ^[22]. D'après la CIE la

notion de température de couleur proximale a été définie comme étant la température du radiateur de Planck dont la couleur perçue ressemble le plus, dans les conditions d'observation spécifiées, à celle d'un stimulus donné de même luminosité ^[23].

La valeur de la T_{cp} représente la teinte plus ou moins chaude du rayonnement, elle s'exprime en Kelvins (K), figure III.16 ^[22] représente un exemple de représentation visuelle de température de couleur proximale où la lumière chaude se trouve aux alentours de 2700K, une lumière neutre à 4000 K et une lumière froide à 5000K.

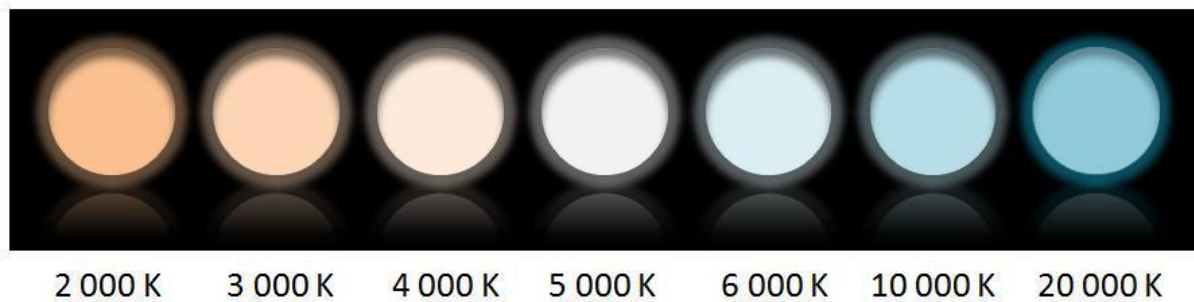


Figure III.16 : Exemple de représentation visuelle de températures de couleur proximales.

En outre, la valeur de la température de couleur proximale d'une source lumineuse peut déterminer par la méthode de McCamy ^[24] :

$$T_{cp} = 449n^3 + 3525n^2 + 6823.3n + 5520.33$$

Où l'expression n est donnée par l'équation suivante avec $x_e=0.3320$ et $y_e=0.1858$ qui sont l'épicentre de la chromaticité, x et y sont les coordonnées chromatiques.

$$n = (x - x_e) / (y_e - y)$$

III.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques qui sont utilisées pour caractériser nos échantillons, les résultats obtenus sont présentés dans les deux chapitres suivants, l'un pour la luminescence du diphosphate dopé aux ions de terre rare et l'autre présente les résultats de la luminescence du diphosphates dopé aux métaux de transition.

Références bibliographiques

- [1] G. Burgot, J.-L. Burgot, Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications: méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques. Lavoisier, 2011.
- [2] <http://www.ictac.org/> (consulté en juin 2018).
- [3] G. Kaletunç, Calorimetry in food processing: analysis and design of food systems, (Ed.) John Wiley & Sons (Vol. 39) (2009).
- [4] S. Nugraha Edhi, Développement de films biodégradables à base de chitosane: études du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la comptabilisation, Thèse de Doctorat, Université de Reims- champagne Ardenne, (2006).
- [5] M. T. Soltani, Etudes des verres à base d'oxyde et de sulfure d'Antimoine, Thèse de doctorat, Université de Biskra. (2005).
- [6] A. Rollet, R. Bouaziz, L'analyse thermique: l'examen des processus chimiques (tome 2). Ed. Gauthier-Villars, Paris, 227. (1972).
- [7] HORIBA Jobin Yvon. Fluoromax®-4 Spectrofluorometer with Operation Mawith FluorEssence™, 2006. 75.
- [8] M. Michel, Étude de l'induction optique d'une émission laser DFB dans les scintillateurs organiques en vue d'une mesure active des rayonnements ionisants, Thèse de Doctorat, Université de Caen Basse-Normandie (2014).
- [9] N. Duée, Elaboration et caractérisation de vanadates de terres rares nanométriques : vers de nouveaux capteurs pour la détection de peroxyde d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Paris 6 (2014).
- [10] LS-50B User's Guide. Perkin Elmer LLC (1999).
- [11] L.C. Amel, Etude en spectroscopie optique d'absorption et d'émission des matériaux optiques dopés aux ions de terres rares pour photoconversion, Thèse de Doctorat, Université Badji- Mokhtar- Annaba. 2014.
- [12] É. Steveler, Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd), Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (2012).
- [13] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. Principes d'analyse instrumentale. De Boeck Supérieur(2003).
- [14] <http://www.cie.co.at/> (consulté en novembre 2018).
- [15] N. Pousset, B. Rougié, A. Razet, J. Rev. Française Métrologie. 2009–4 (2008) 17–32.
- [16] M. Hunault, Rôle des éléments de transition (Co, Cu) dans la coloration des verres: application aux vitraux du moyen âge, Thèse de Doctorat, Université de Pierre et Marie Curie-Paris VI (2014).
- [17] J.K. Bowmaker, H.J. Dartnall, J. Physiol. 298 (1980) 501–511.
- [18] C. Magnain, Modélisation de la couleur de la peau et sa représentation dans les œuvres d'art, Thèse de Doctorat, Université de Pierre et Marie Curie-Paris VI (2009).
- [19] E. Allali, A.Saidi, Colorimétrie pour La video, mémoire dans le cadre du projet professionnel, université ibn zohr, Morroco (2009).

- [20] CIE Coordinate Calculator - File Exchange - MATLAB Central, https://la.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/29620-cie-coordinate-calculator?s_tid=gn_loc_drop (accessed November 16, 2018).
- [21] Chain, C. Caractérisation spectrale et directionnelle de la lumière naturelle: application à l'éclairage des bâtiments, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, INSA (2004).
- [22] N. Pousset, Caractérisation du rendu des couleurs des nouvelles sources: les diodes électroluminescentes (LED), Thèse de Doctorat, Conservatoire national des arts et métiers (2009).
- [23] C.I. de l'Eclairage, Colorimetry: Technical Report, (2004).
- [24] C.S. McCamy, J. Color Res. Appl. 17 (1992) 142–144.

Chapitre IV

*Etude des Propriétés Luminescentes
des Diphosphates Dopés aux Ions de
Terre Rares*

IV.1. Introduction

Le dopage du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ par (Tb^{3+}) et (Pr^{3+}) et du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ codopé par Pr^{3+} et (Ce^{3+}) donnent des nouveaux luminophores avec des propriétés distinguées. Dans ce chapitre, on va présenter les propriétés de la luminescence des luminophores obtenus en détail en commençant par l'identification de leurs phases cristallines.

IV.2. Diffraction de rayons X (DRX)

Afin d'identifier les phases cristallines des $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Tb}^{3+}$, $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+}$ et $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+} + y\text{Ce}^{3+}$ nous avons utilisé la diffraction de rayons X (DRX) et les conditions de la mesure sont montrées dans le chapitre III.

Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans les figures IV.1.a, IV.2.a et IV.3.a pour les composés $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Tb}^{3+}$, $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+}$ et $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+} + y\text{Ce}^{3+}$ respectivement, ces résultats montrent qu'ont tous les pics de diffraction ont été indexés dans la phase quadratique avec le groupe d'espace $P4_2/mnm$, ces composés ont une phase unique sans aucune impureté détectable ou phase supplémentaire, ils sont identiques avec la fiche du JCPDS 34-0576 de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pour $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Tb}^{3+}$, $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+}$, les diffractogrammes du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+} + y\text{Ce}^{3+}$ sont identiques avec la fiche du JCPDS 34-0442 de $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

En outre, les paramètres de la maille (a, b, c et le volume V) de la structure du chaque échantillon sont présentés au tableau IV.1, ils ont été identifiés par le logiciel X'Pert High Score, par ailleurs, on observe qu'il y a une diminution de paramètre du maille en fonction de la concentration, il se résulte un décalage des raies de diffraction vers les grands angles comme les flèches en pointillé indiqués dans les figures IV.1.b, IV.2.b et IV.3.b. Cette évolution se fait en raison des rayons ioniques des ions activateurs Tb ($r=1.04\text{\AA}$, CN=8) ^[1], Ce ($r=1.143\text{\AA}$, CN=8) ^[1] et Pr ($r=1.13\text{\AA}$, CN=8) ^[2] qu'ils peuvent remplacer l'atome du sodium (Na) ($r=1.18\text{\AA}$, CN=8) ^[1] dans les hôtes matériaux $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$.

	x (mol%)	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Na₂ZnP₂O₇ ^[3]	x=0	7.664	10.241	601.5
Na₂ZnP₂O₇ (ce travail)	x=0	7.687	10.249	605.69
Na₂ZnP₂O₇ : xTb³⁺	x=1	7.681	10.262	605.43
	x=1.25	7.682	7.259	605.41
	x=1.5	7.687	10.241	605.87
	x=1.75	7.672	10.251	603.32
Na₂ZnP₂O₇ : xPr³⁺	x=1	7.681	10.264	605.57
	x=1.25	7.672	10.251	603.35
	x=1.5	7.672	10.239	602.64
	x=1.75	7.676	10.207	601.41
K₂ZnP₂O₇ ^[4]	x=0, y=0	7.858	11.322	699.1
K₂ZnP₂O₇ (ce travail)	x=0, y=0	7.831	11.332	695.29
K₂ZnP₂O₇ : xPr³⁺+yCe³⁺	x= 1, y=1	7.847	11.276	694.34
	x= 1, y=1.25	7.841	11.267	692.55
	x= 1, y=1.5	7.830	11.238	689.07
	x=1, y=1.75	7.784	11.360	688.46

Tableau IV.1 : les paramètres de la maille des Na₂ZnP₂O₇ :xTb³⁺, Na₂ZnP₂O₇ :xPr³⁺ et K₂ZnP₂O₇ : xPr³⁺+yCe³⁺.

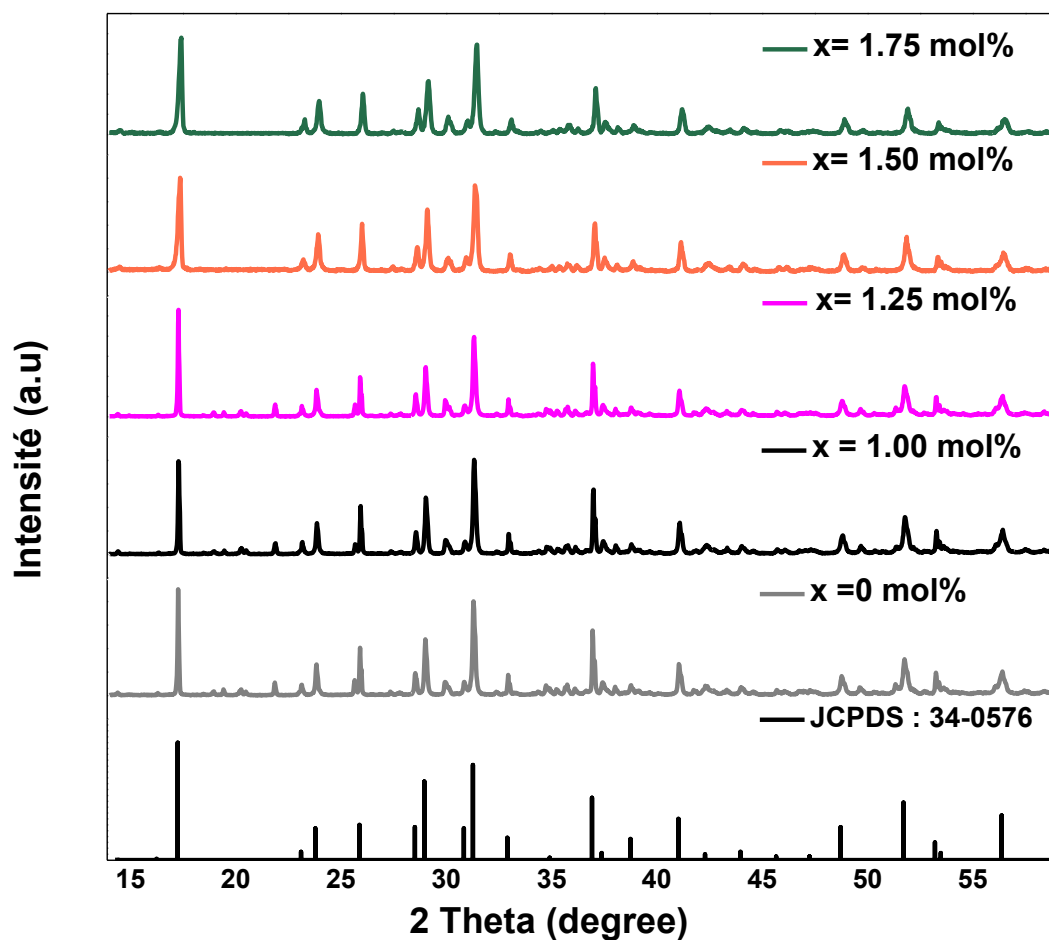


Figure IV.1.a : Les diagrammes de DRX du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{xTb}^{3+}$.

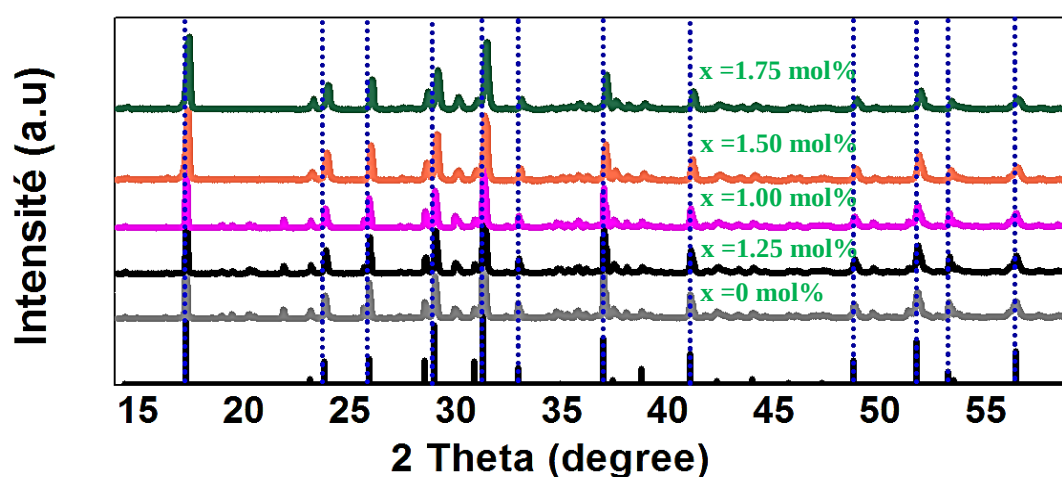


Figure IV.1.b : Décalage des raies de diffraction en fonction de x (concentration de Tb^{3+}).

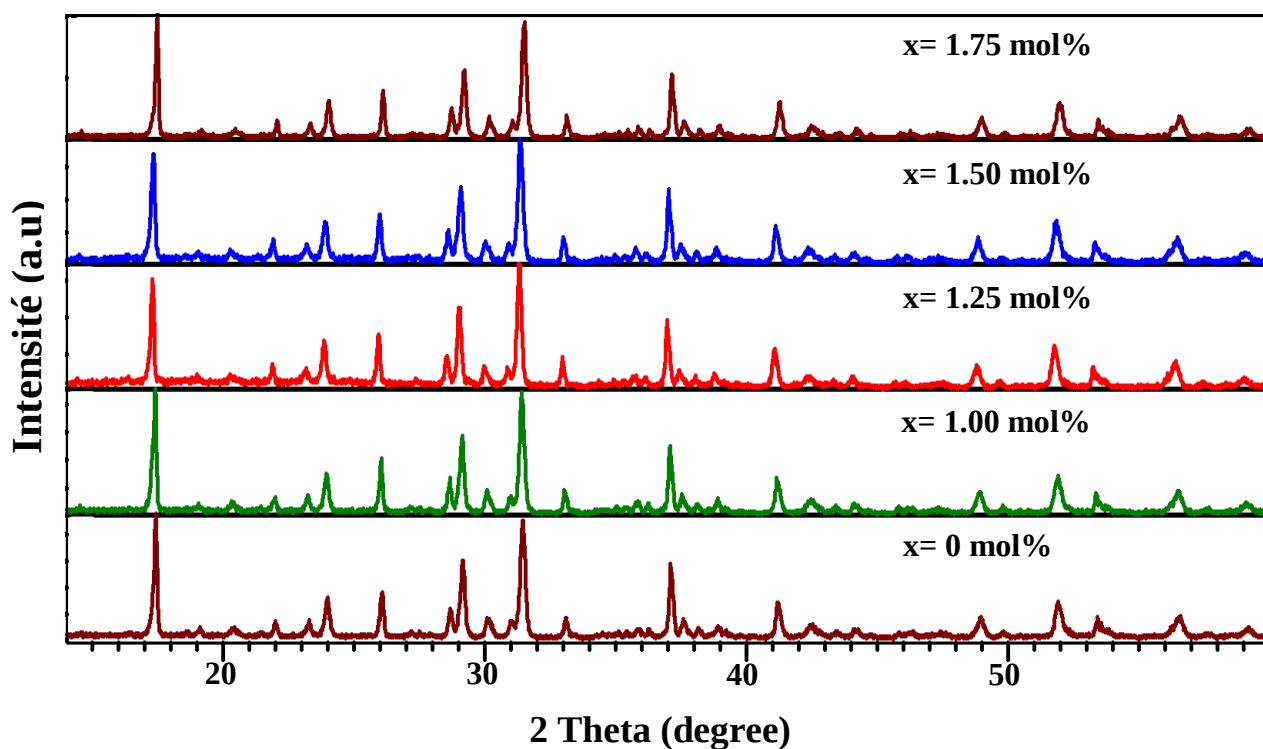


Figure IV.2.a : Les diagrammes de DRX du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{xPr}^{3+}$.

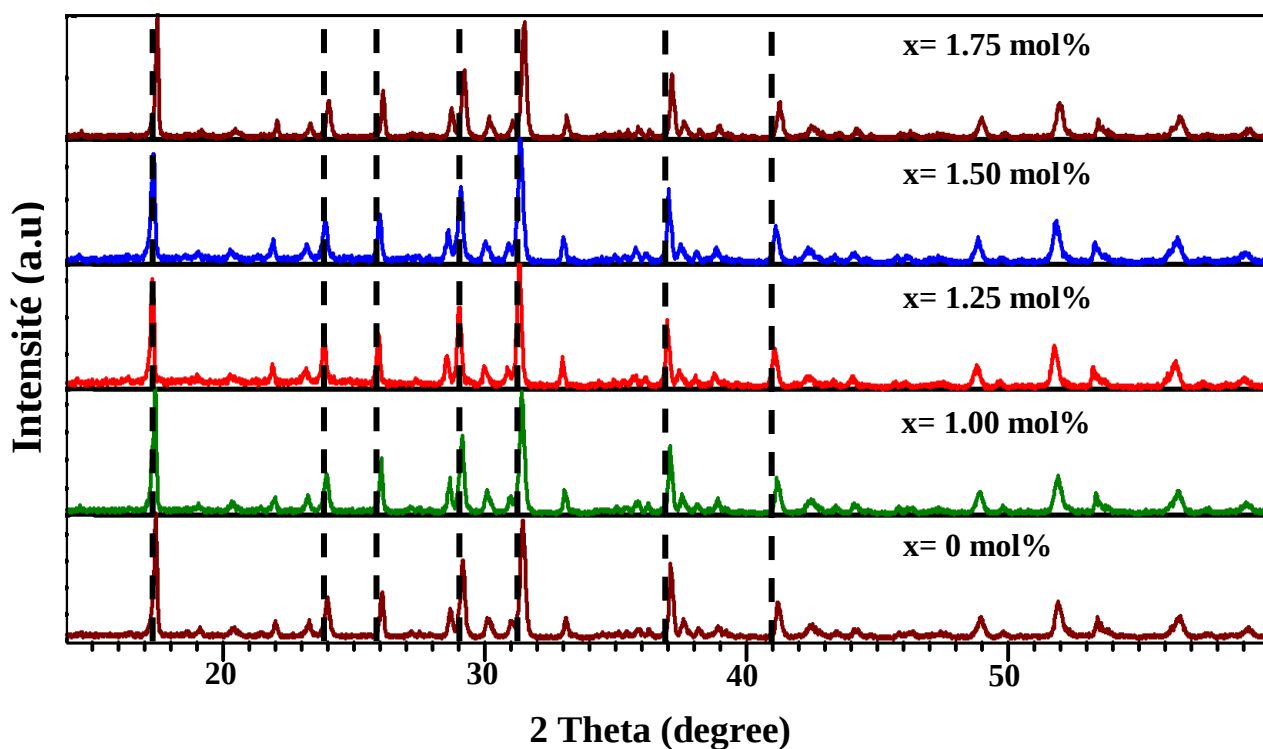


Figure IV.2.b : Décalage des raies de diffraction en fonction de x (x est la concentration de Pr^{3+}).

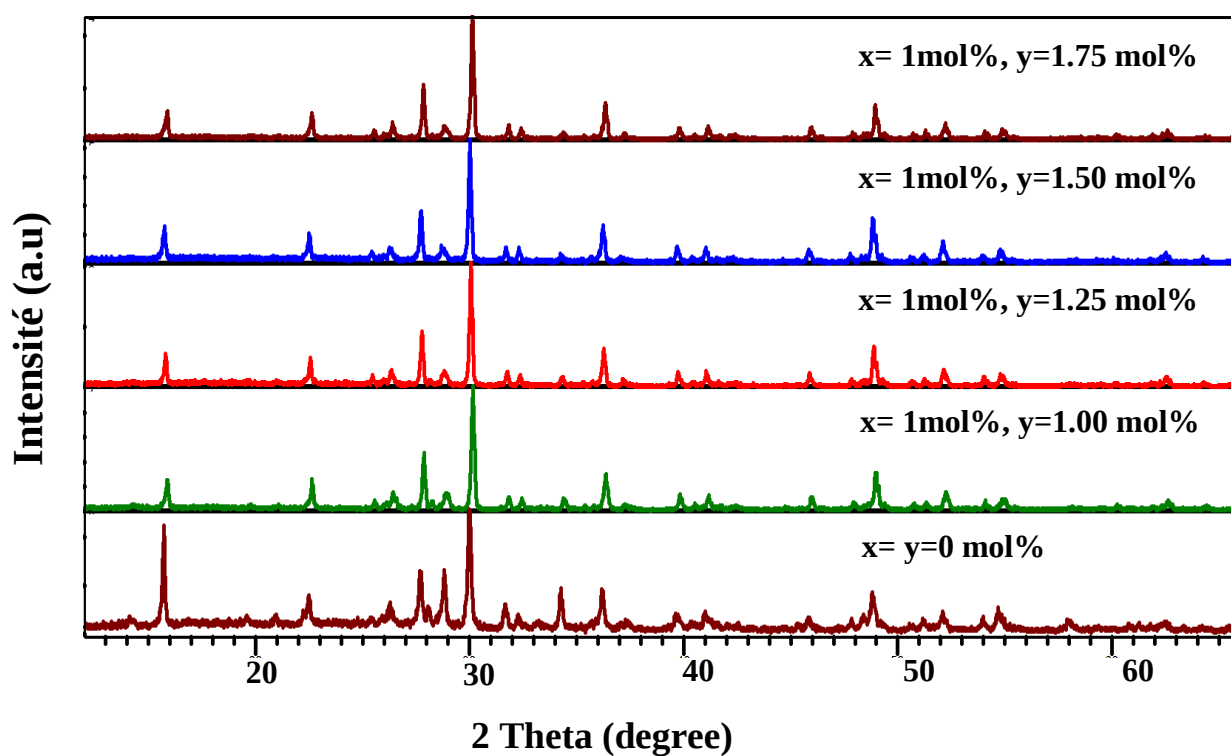


Figure IV.3.a : Les diagrammes de DRX du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+} + y\text{Ce}^{3+}$.

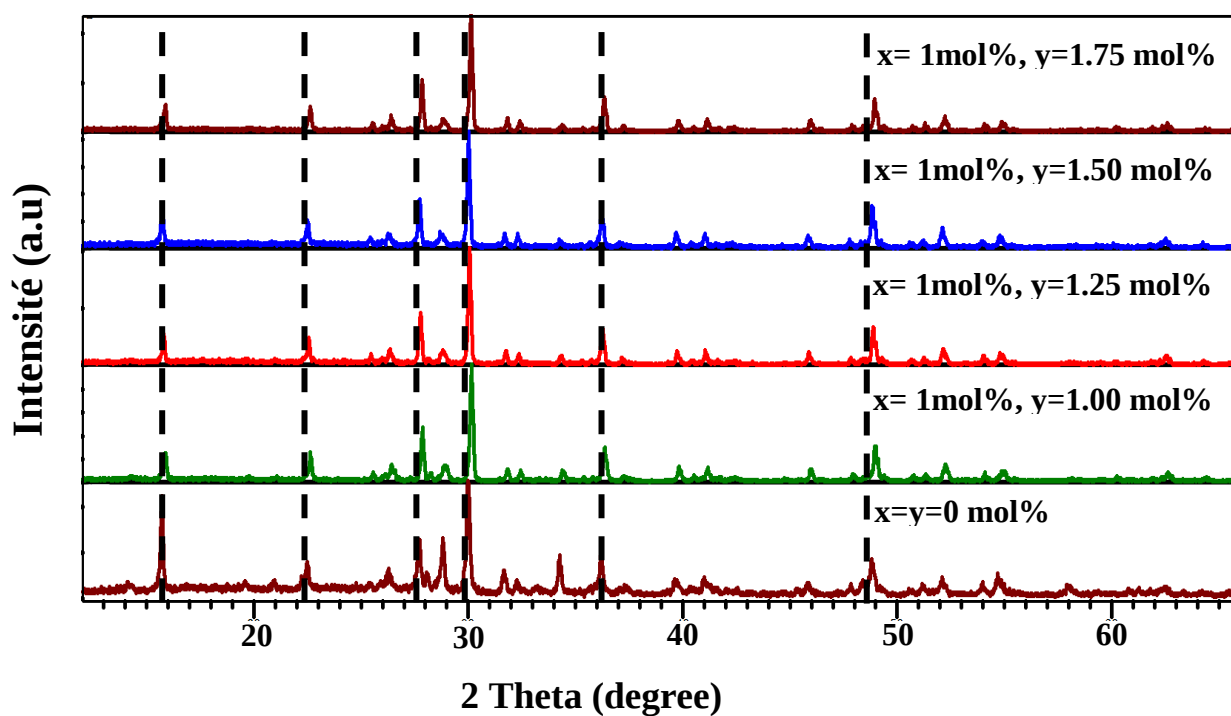


Figure IV.3.b : Décalage des raies de diffraction en fonction de x et y (x et y sont les concentrations des Pr^{3+} et Ce^{3+} respectivement).

IV.3. Analyse calorimétrique du $K_2ZnP_2O_7$

L'analyse du $K_2ZnP_2O_7$ par la technique d'analyse thermique différentielle couplée à la technique d'analyse thermogravimétrique (ATD/ATG) a montré que le composé $K_2ZnP_2O_7$ est stable thermiquement, ~0,60% de perte de masse a été enregistré de 50°C jusqu'à 657°C, ensuite une prise de masse de 0,04% dont le maximum est situé à 671°C qui est probablement dû à un changement de phase ou une décomposition. La figure IV.4 présente les deux courbes du ATG (en vert) ATD (en bleu) du $K_2ZnP_2O_7$.

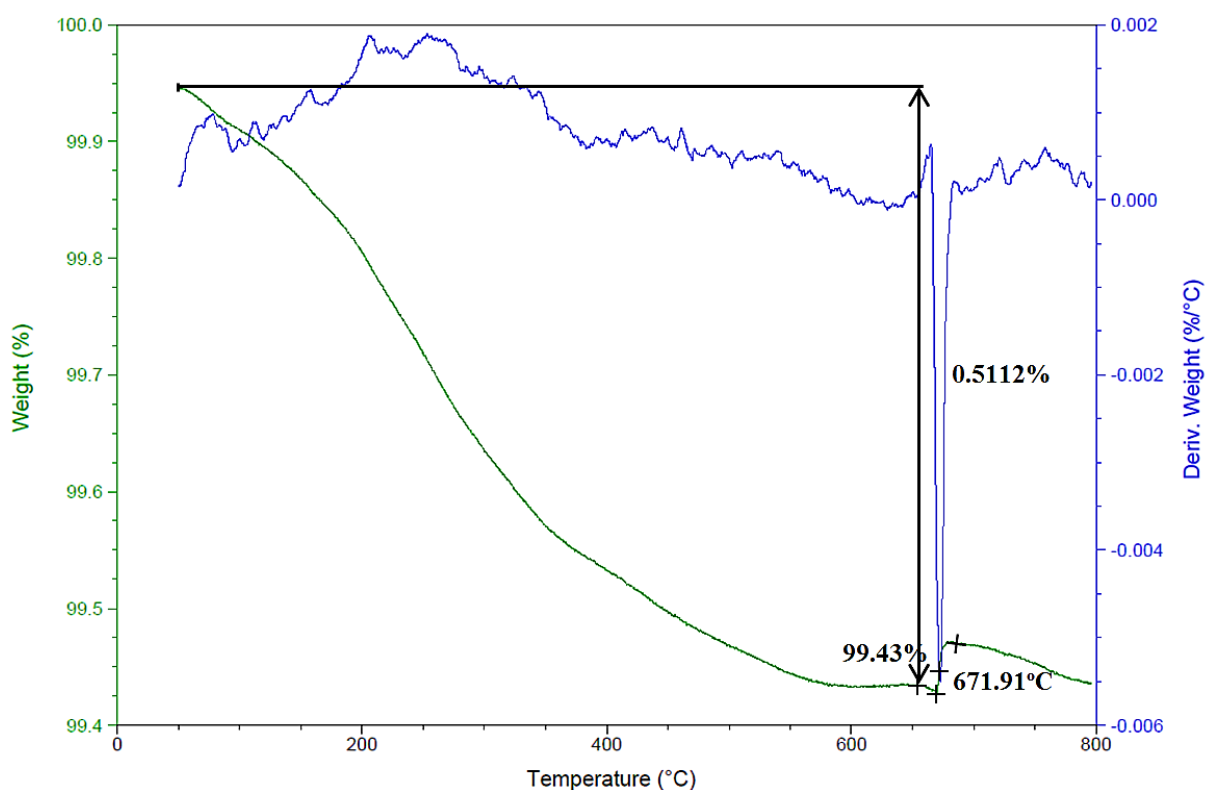


Figure IV.4: Thermogramme ATD-ATG du $K_2ZnP_2O_7$.

De plus, l'analyse du $K_2ZnP_2O_7$ par la technique calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montré que le thermogramme DSC (*figure IV.5*) fait apparaître un double pic de fusion dont le premier de faible intensité apparaît à 652°C alors que le second plus intense est localisé à 668°C. le phénomène de fusion débute à 662°C avec une enthalpie de fusion de 110J/g, donc le $K_2ZnP_2O_7$ fusionne avec une décomposition à 669°C.

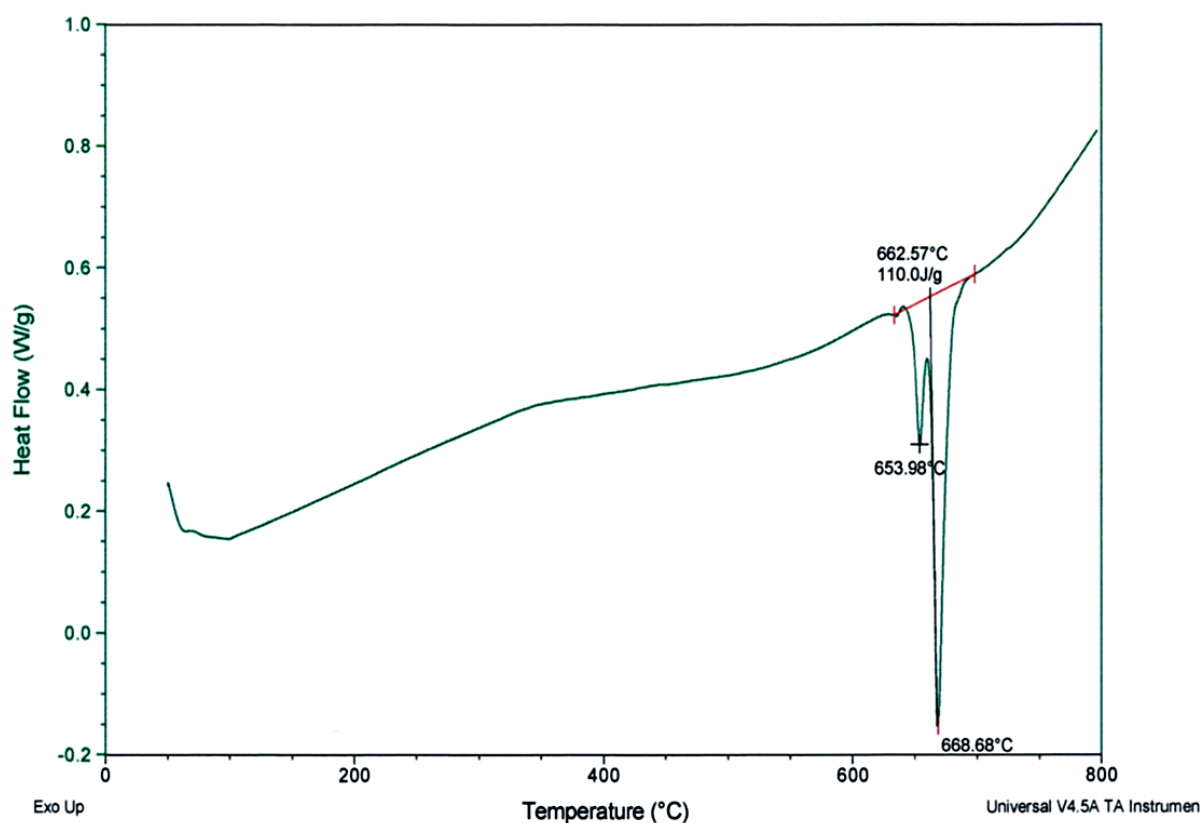


Figure IV.5: Thermogramme DSC du $K_2ZnP_2O_7$.

IV.4. Etude des propriétés luminescentes du système $Na_2ZnP_2O_7:Tb^{3+}$

Nous avons utilisé le dispositif spectrofluoromètre Horiba Jobin-Yvon, FluoroMax-4P (Université Mohamed Khider de Biskra) décrit dans le chapitre III pour mesurer la luminescence et la durée de vie du $Na_2ZnP_2O_7:Tb^{3+}$. Les mesures ont été effectuées à température ambiante.

IV.4.1. Analyse et discussion des spectres de photoluminescence

IV.4.1.1. Spectre d'excitation

La figure IV.6 présente le spectre d'excitation du $Na_2ZnP_2O_7:Tb^{3+}$ mesuré dans une température ambiante, ce spectre montre que la bande d'absorption du Tb^{3+} dans ce cas est située dans la zone d'ultraviolet (UV). Il est formé par des raies étroites entre 280 et 494 nm qui correspondent aux valeurs 284, 303, 317, 327, 342, 351, 359, 369, 377 et 488 nm, chaque

valeur est associée à des transitions de l'état fondamental 7F_6 vers l'état excité ($^5I_8, ^5F_{4,5}, ^5H_4$), ($^5H_5, ^5H_6$), (5H_7), (5D_1), ($^5L_7, ^5L_8, ^5G_3$), (5D_2), ($^5G_5, ^5L_9$), ($^5L_{10}$), ($^5D_3, ^5G_6$), (5D_4) [5].

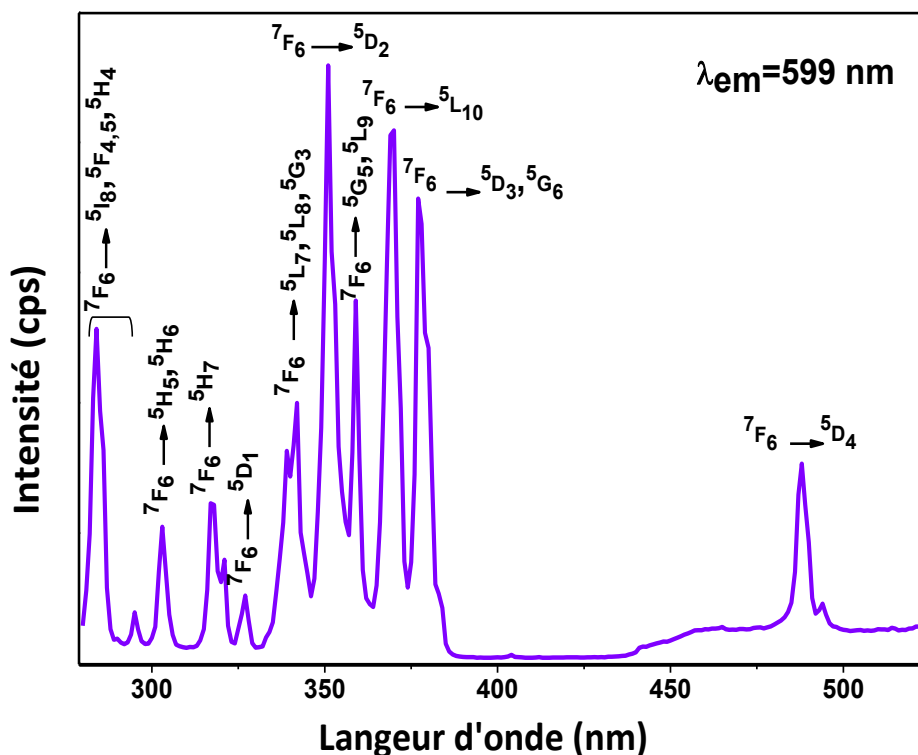


Figure IV.6 : Spectre d'excitation du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Tb}^{3+}$

IV.4.1.2. Spectre d'émission

Le spectre d'émission du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Tb}^{3+}$ est présenté dans la figure IV.7 pour une concentration $x = 1.5 \text{ mol\%}$, ce spectre est résulté après une excitation de 369 nm à température ambiante. Il est aussi formé par des raies étroites qui sont situées entre 431 nm et 719 nm. La longueur d'onde d'émission est 599 nm qui correspond au maximum de l'intensité, cette longueur est associée à la transition de niveau 5D_4 vers le niveau 7F_3 , et les autres raies sont correspondant aux transitions 5D_4 vers 7F_j ($j=6, 5, 4, 2, 1, 0$) [35. Chapitre 1] pour les longueurs 487 nm, 542 nm, 561 nm, 643 nm, 649 nm et 704 nm respectivement (voir tableau IV.2). Dans ce cas, on observe que la plus grande intensité correspond à la valeur 599 nm qui est similaire aux résultats trouvés par Wani, J. A. et al [6] ou ils ont dopé le diphosphate $\text{Li}_2\text{BaP}_2\text{O}_7$ par Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}}=372\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}}=602\text{nm}$) mais dans tous les autres travaux de recherche, l'émission des luminophores de Tb^{3+} émettent la lumière verte [7-9] qui est située entre 500 et 560 nm du spectre électromagnétique.

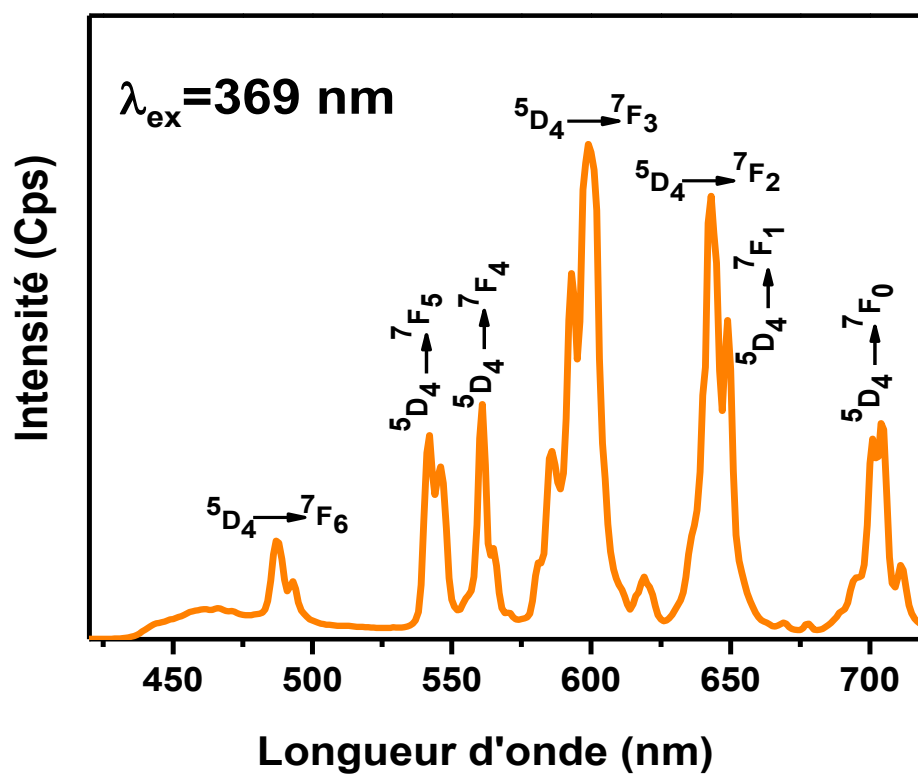


Figure IV.7 : Spectre d'émission du $Na_2ZnP_2O_7 : Tb^{3+}$ (1.5 mol%).

Longueur d'onde (nm)	Bande de transition
487	$5D_4 \rightarrow 7F_6$
542	$5D_4 \rightarrow 7F_5$
561	$5D_4 \rightarrow 7F_4$
599	$5D_4 \rightarrow 7F_3$
643	$5D_4 \rightarrow 7F_2$
649	$5D_4 \rightarrow 7F_1$
704	$5D_4 \rightarrow 7F_0$

Tableau IV.2 : Les bandes de transition d'émission de Tb^{3+} dans $Na_2ZnP_2O_7$

IV.4.1.3. Effet de la concentration

Dans cette étude, nous avons choisi des faibles concentrations qui sont 1, 1.25, 1.5 et 1.75 mol%, pour cela il n'existe presque aucun changement comme indique la figure IV.8 mais juste des variations de l'intensité qui augmente de 1 à 1.5 mol% puis une diminution à 1.75% donc l'intensité maximale est observé dans l'échantillon 1.5 mol% à 599 nm.

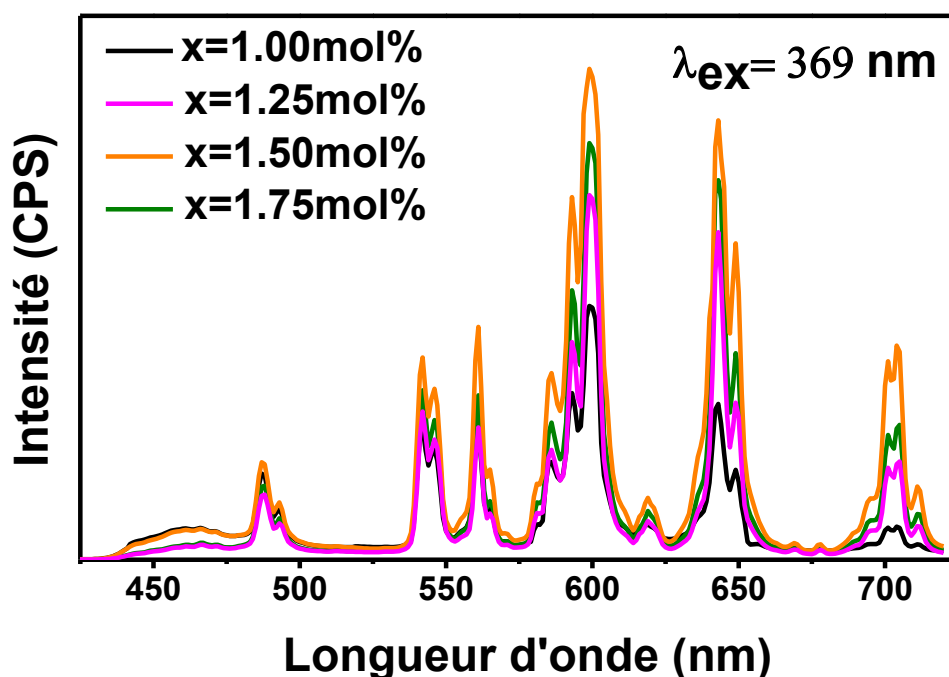


Figure IV.8 : Spectre d'émission du Na₂ZnP₂O₇ : xTb³⁺ (x=1, 1.25, 1.5 et 1.75 mol%).

D'autre part, il n'y a pas de transfert de charge dans ce cas car la distance de transfert critique **R_c** est égale à 26.82 Å (2.6 nm) pour la concentration du 1.5 mol%, cette valeur est moins de 0.5 nm qui est la valeur critique de ce phénomène décrit au chapitre I. Selon la théorie de Dexter-Schulman ^[10-11] la distance de transfert critique **R_c** a été calculée comme suit pour les valeurs V= 605.27 Å³, x_c= 0.015 et Z = 4 :

$$R_c \approx 2 \left[\frac{3V}{4\pi x_c Z} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

IV.4.2. Déclin de luminescence

La figure IV.9 présente les profils du déclin de luminescence du Tb^{3+} dans $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pour les concentrations 1, 1.25, 1.5 et 1.75 mol% mesurées à température ambiante sous une excitation de longueur d'onde 369 nm pour la transition de niveau $^5\text{D}_4$ vers le niveau $^7\text{F}_3$ qui correspond la longueur d'onde d'émission 599 nm. La durée de vie de chaque échantillon a été calculée selon la relation décrite en chapitre I [N°4] et les valeurs sont dans la gamme de la milliseconde. Les durées de vie mesurées sont : 0.5758, 0.5763, 0.5884 et 0.5763 (ms) pour les concentrations 1, 1.25, 1.50 and 1.75 mol % respectivement.

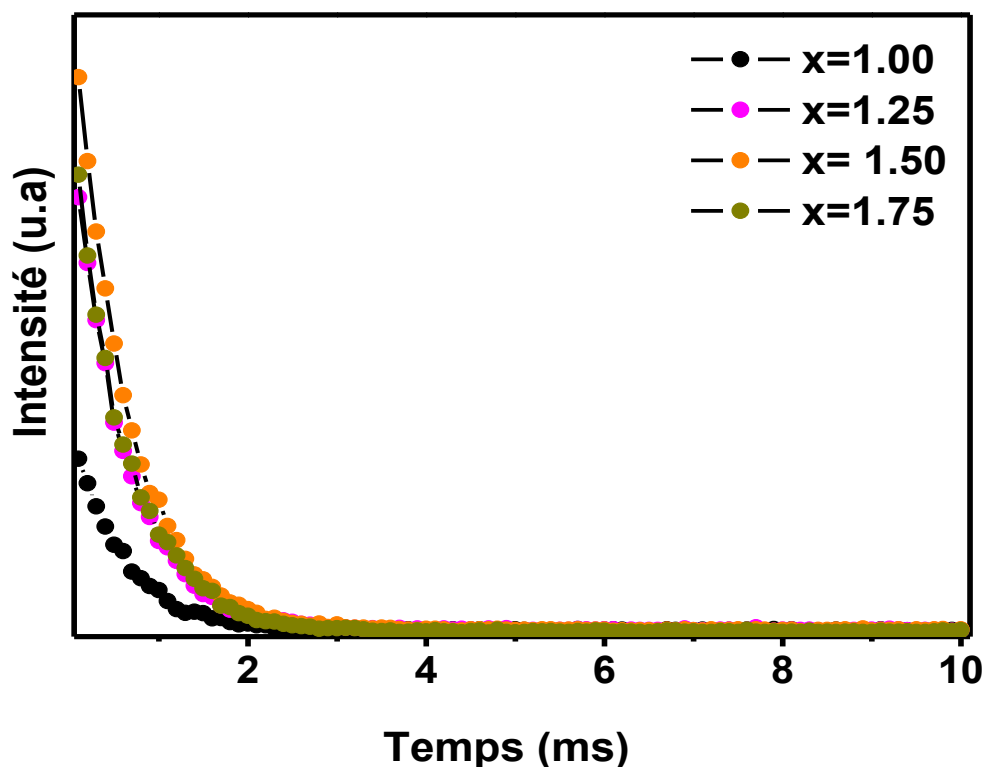


Figure IV.9 : Profils du déclin de luminescence du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Tb}^{3+}$.

IV.4.3. Paramètres colorimétriques et diagramme de chromaticité

Les coordonnées colorimétriques de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Tb}^{3+}$ ont été calculés utilisant les formules indiquant par la Commission Internationale de l'éclairage (CIE-1931) (chapitre III) et les valeurs sont (0.501, 0.402), (0.507, 0.422), (0.504, 0.410) et (0.514, 0.421) pour les concentrations $x=1$, 1.25, 1.5 et 1.75 mol% respectivement. A partir de ces valeurs la couleur

de la lumière résulte par le dopage de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ par les ions de Tb^{3+} est l'orange comme qui est indiqué dans le diagramme de chromaticité de la figure IV.10.

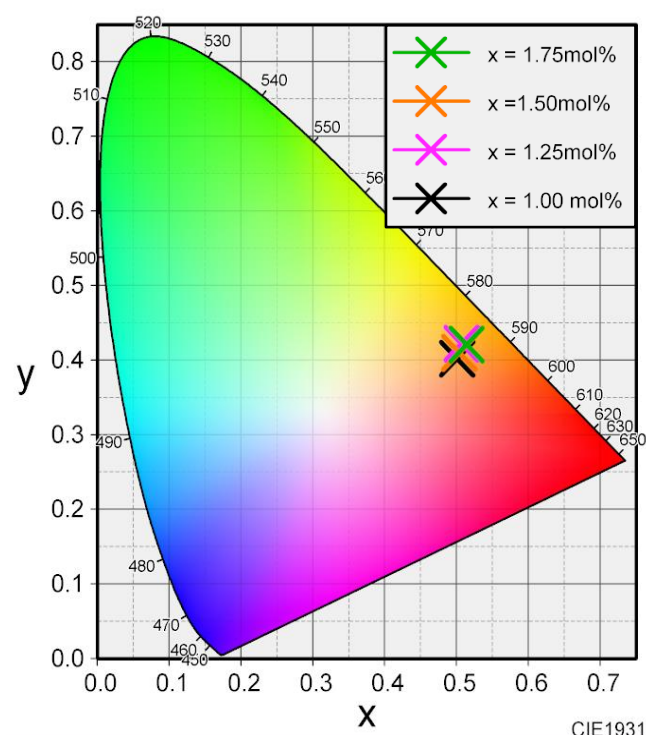


Figure IV.10 : Diagramme de chromaticité du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Tb}^{3+}$ ($x=1, 1.25, 1.5$ et $1.75\text{mol}\%$).

IV.4.4. Température de couleur

La lumière orange qui résulte du luminophore $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Tb}^{3+}$ est une lumière chaude car la valeur de la température de couleur proximale T_{cp} est 2805, 2217, 2158 et 2143K pour les concentrations 1, 1.25, 1.5 et 1.75 mol% respectivement. La méthode de calcul est décrite dans le paragraphe N°2 au page 72 du chapitre III.

IV.5. Etude des propriétés lumineuses du système $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}$

Les mesures de la luminescence du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}$ ont été effectués à température ambiante à l'aide d'un spectrofluoromètre de Horiba Jobin-Yvon, FluoroMax-4P (Université Mohamed Khider de Biskra).

IV.5.1. Analyse et discussion des spectres de photoluminescence

IV.5.1.1. Spectre d'excitation

La longueur d'onde d'excitation du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ est 467nm qui correspond à la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$ [35. Chapitre I], il se situe dans la bande d'absorption bleu. Le spectre d'excitation est montré dans la figure IV.11.

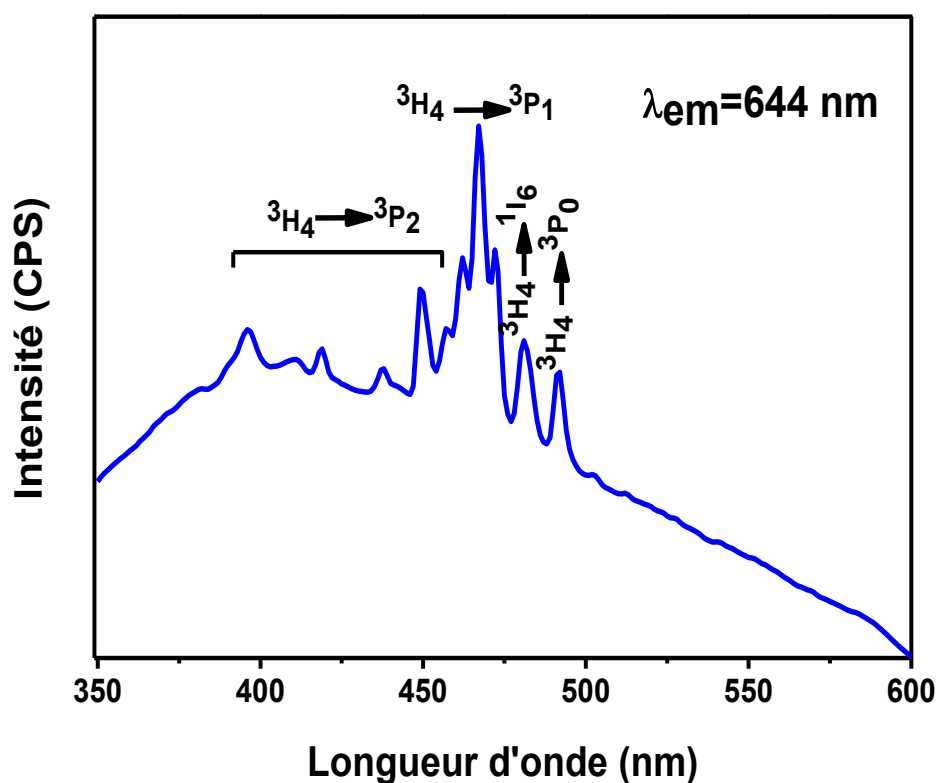


Figure IV.11 : Spectre d'excitation du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}$

IV.5.1.2. Spectre d'émission

Figure IV.12 présente le spectre d'émission du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}$ pour la concentration 1.25 mol%, ce spectre donne deux bandes intenses à 644 et à 777 nm qui sont attribuées aux transitions $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ et $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$ respectivement. Il donne aussi des transitions ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$) qu'ont de faibles intensités.

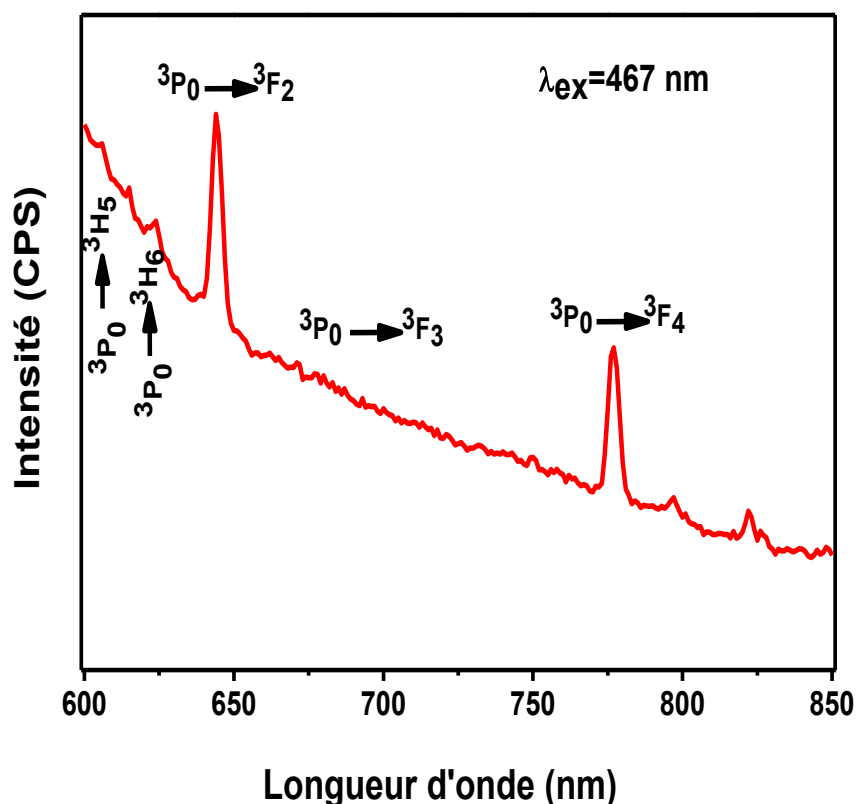


Figure IV.12 : Spectre d'émission du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}$ (1.25 mol%).

IV.5.1.3. Effet de la concentration

Les spectres de la luminescence des concentrations 1, 1.25, 1.5 et 1.75 mol% sont montrés dans la figure IV.13, on remarque que l'intensité est augmentée de 1 à 1.25 mol% puis il diminue à 1.5 et 1.75 mol%, donc l'intensité maximale correspond à la concentration 1.25 mol%. En outre, la distance de transfert critique R_c est égale à 28.46 Å (2.8 nm) donc ici il n'y a pas de transfert de charge.

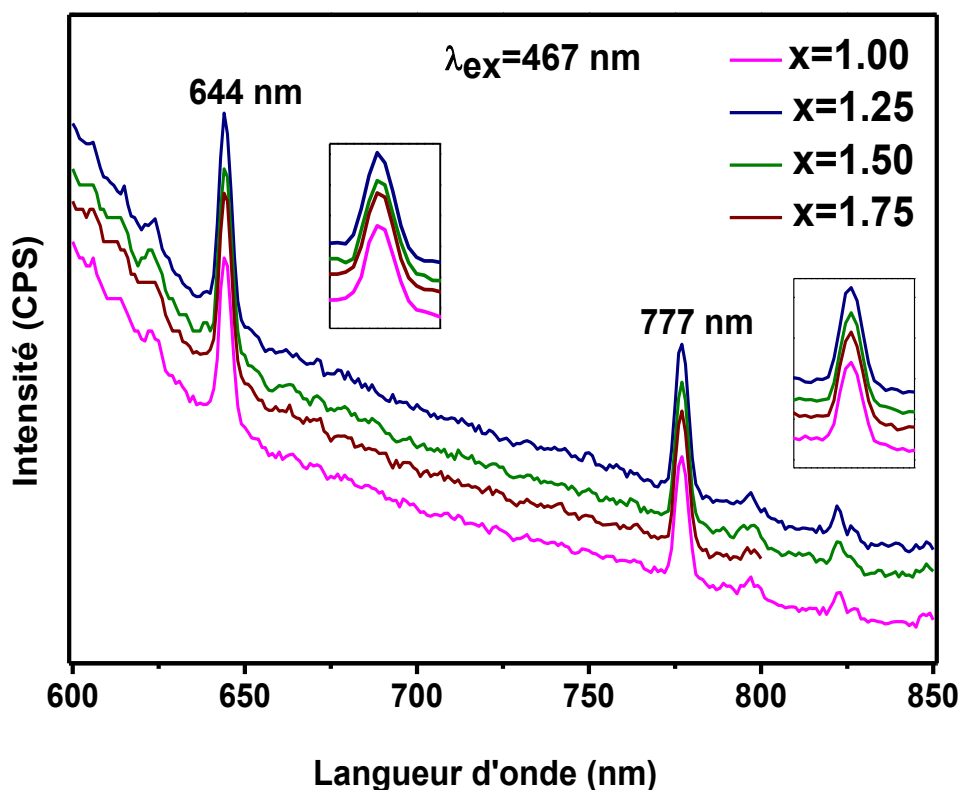


Figure IV.13 : Spectre d'émission du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+}$ ($x=1, 1.25, 1.5$ et $1.75 \text{ mol\%}$).

IV.5.2. Paramètres colorimétriques et diagramme de chromaticité

Figure IV.14 présente le diagramme de chromaticité du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}$ pour la concentration $1.25 \text{ mol\%}$, qui démontre que la couleur de lumière résulte par le dopage du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ par Pr^{3+} est le rouge, les luminophores du Pr^{3+} peuvent émettre aussi des différentes lumières comme le bleu [12] et le vert [13].

Les coordonnées colorimétriques de $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+}$ sont (0.724755, 0.27523), (0.724755, 0.275231), (0.72475, 0.275235) et (0.724742, 0.275243) pour les concentrations $x= 1, 1.25, 1.5$ and $1.75 \text{ mol\%}$ respectivement, on remarque que les valeurs sont très proche l'un de l'autre pour cela on a mis toutes les chiffres.

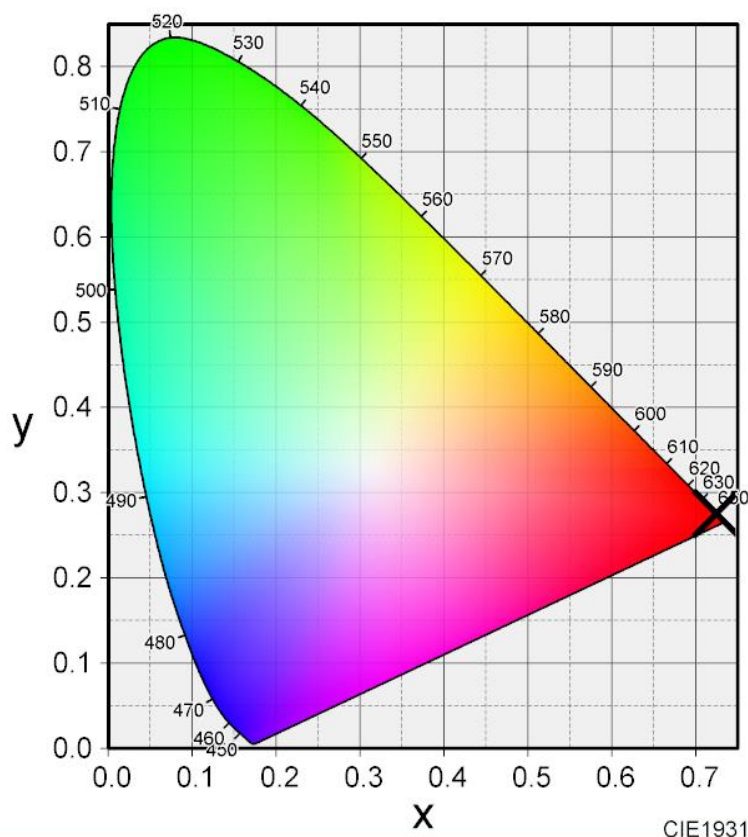


Figure IV.14 : Diagramme de chromaticité du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7: 1.25\text{mol}\%\text{Pr}^{3+}$.

IV.5.3. Température de couleur

Bien que les valeurs des coordonnées calorimétriques sont très proches, la valeur de la température de couleur proximale T_{cp} est la même pour toutes les concentrations, il est de valeur de 5509K qui signifie que la lumière rouge résulté par $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7: \text{Pr}^{3+}$ est froide.

IV.6. Etude des propriétés luminescentes du système $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7: \text{Cr}^{3+} + \text{Pr}^{3+}$

À température ambiante, le spectrofluoromètre de Horiba Jobin-Yvon, FluoroMax-4P (Université Mohamed Khider de Biskra) a été utilisée pour mesurer la luminescence du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7: \text{Cr}^{3+} + \text{Pr}^{3+}$.

IV.6.1. Analyse et discussion des spectres de photoluminescence

IV.6.1.1. Spectre d'excitation

La figure IV.15 présente le spectre d'excitation du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Cr}^{3+} + \text{Pr}^{3+}$, il montre que la bande d'absorption est située dans la zone entre l'UV et bleu. Aux limites de ce spectre et à 250 et 485 nm on trouve deux grands pics qui sont correspondent au Ce^{3+} pour les transitions de 4f vers 5d, et 5 autres pics correspondent au Pr^{3+} dans la gamme de 450-475 nm de valeur 447, 454, 460 et 465 nm pour les transitions H vers P [35. Chapitre I]. La longueur d'onde d'excitation est de valeur 447 nm.

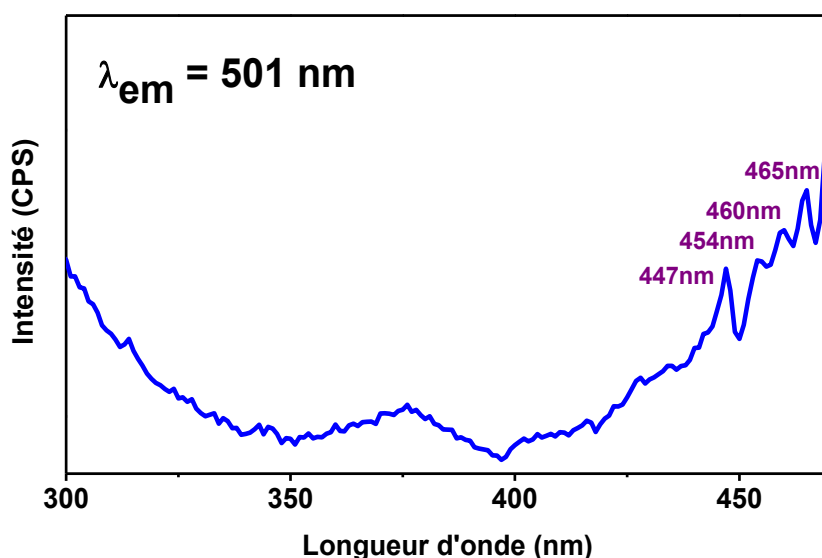


Figure IV.15 : Spectre d'excitation du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$.

IV.6.1.2. Spectre d'émission

Sous une d'excitation de longueur d'onde égale à 447 nm, le potassium zinc diphosphate codopé par le praséodyme Pr^{3+} et le cérium Ce^{3+} produit un spectre d'émission situé entre 450 et 850 nm. Il contient une large bande entourée par deux mini-pics (492 et 424 nm) avec un centre de 501 nm. Cette bande correspond à l'émission du Ce^{3+} . On trouve aussi des mini pics qui sont formées due au Pr^{3+} ils se situent entre 590 et 850 nm. Le spectre d'émission est montré dans la figure suivante. En outre, notre spectre est similaire à celui trouvé par Guan, Rongfeng, et al [14] où l'émission du Ce^{3+} et Pr^{3+} fut 534 nm et 610 nm

respectivement. Généralement, dans le cas de codopé le Ce^{3+} avec Pr^{3+} , le Ce^{3+} émette des rayons de longueur d'onde entre 300 et 550 [15-16] nm avec une grande intensité tandis-que le Pr^{3+} peut émettre dans l'intervalle 550nm à 850nm [17] avec une faible intensité par apport au l'intensité du Ce^{3+} .

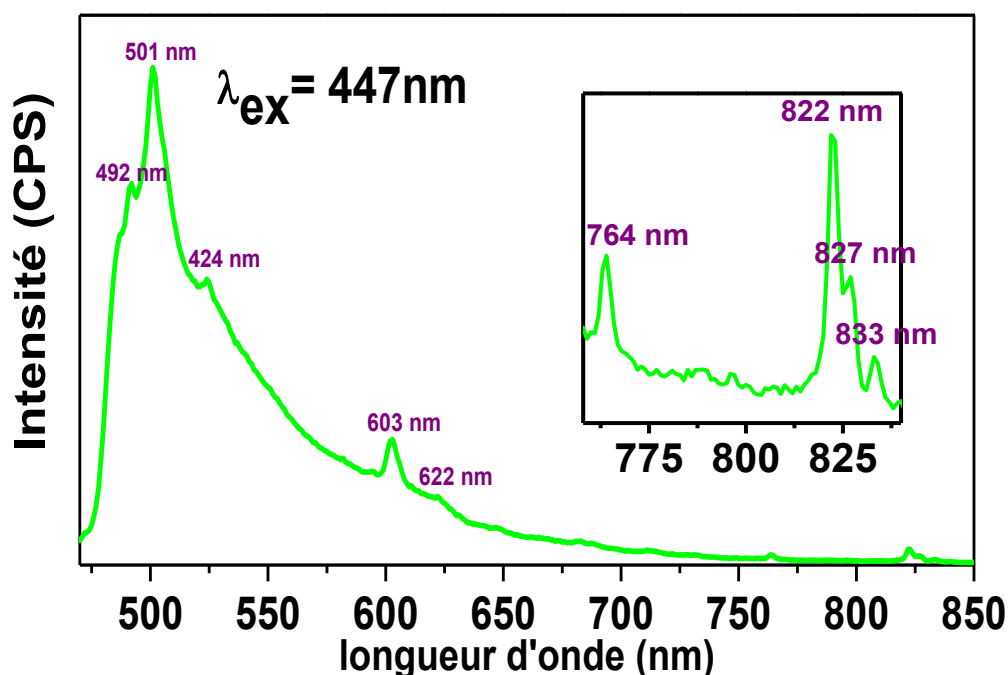


Figure IV.16 : Spectre d'émission du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+} + y\text{Ce}^{3+}$ ($x=1\text{mol}\%$, $y=1.5 \text{ mol}\%$).

IV.6.1.3. Effet de la concentration

Dans la figure IV.17, les spectres d'émission du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+} + y\text{Ce}^{3+}$ ($x=1\text{mol}\%$, $y=1, 1.25, 1.5$ et $1.75 \text{ mol}\%$) sont montrés. On remarque que tous les spectres sont similaires mais il y a une variation d'intensité entre eux. La plus grande et la plus basse intensité sont enregistrées par les concentrations 1.5 mol% et 1 mol% de Ce^{3+} respectivement.

Ces spectres contiennent deux parties différentes, la première est située entre 450 et 575 nm qui correspondent à l'émission du cérium, et la deuxième partie est résulter par la désexcitation des électrons qui sont excités dans l'ion de praséodyme. il situait entre 590 et 850 nm. Par ailleurs.

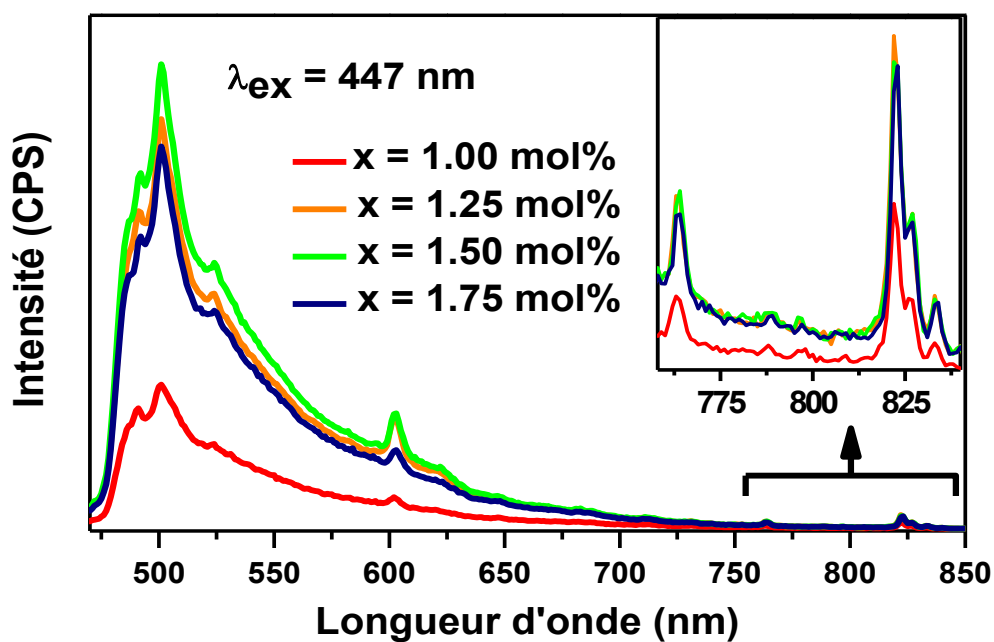
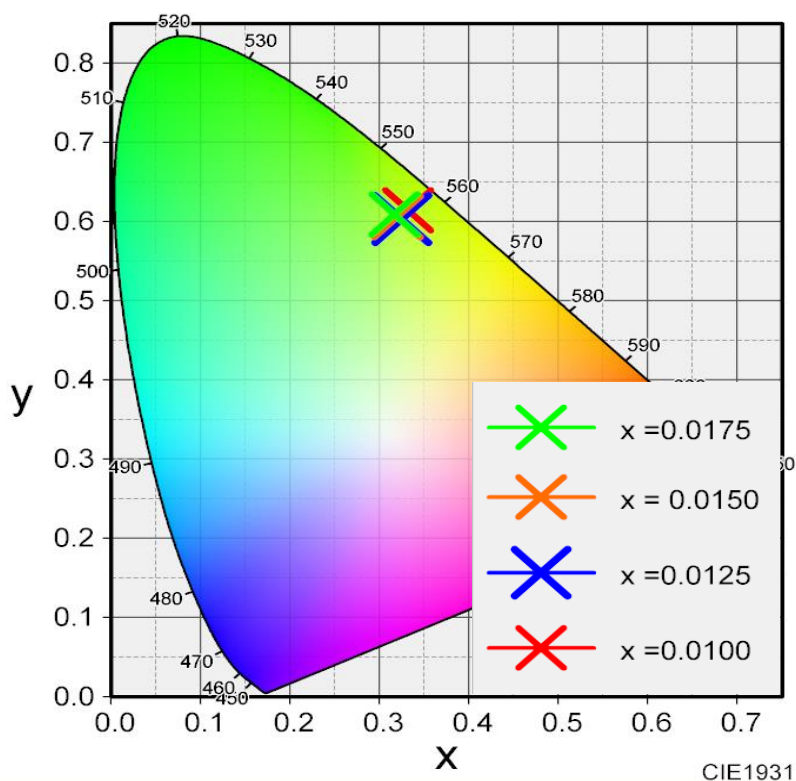


Figure IV.17 : Spectre d'émission du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+} + y\text{Ce}^{3+}$ ($x=1\text{mol\%}$ et $y=1, 1.25, 1.5$ et $1.75 \text{ mol\%}$).

IV.6.2. Paramètres colorimétriques et diagramme de chromaticité

Le diagramme au figure IV.18 montre que la couleur de la lumière résultant de l'excitation de $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Pr}^{3+} + y\text{Ce}^{3+}$ est verte avec les coordonnées de chromaticité suivantes : (0.332, 0.614), (0.325, 0.603), (0.320, 0.606) et (0.317, 0.609) pour les concentrations 1, 1.25, 1.5 et 1.75 mol% de Ce^{3+} respectivement.



IV.6.3. Température de couleur

Les valeurs de la température de couleur proximale T_{cp} du $K_2ZnP_2O_7 : Pr^{3+} + Ce^{3+}$ sont : 5520, 5636, 5718 et 5767 K pour les concentrations 1, 1.25, 1.5 et 1.75 mol% du cérium respectivement, ces valeurs montrent que la lumière résulte est froide.

IV.7. Conclusion

Des différentes techniques ont été utilisées pour étudier les propriétés structurales et luminescentes des nouveaux luminophores préparés par le dopage du $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ par les terres rares. Les résultats ont démontré que $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ et $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$ peuvent émettre une lumière de les couleurs orange, rouge et vert moyennant des excitations 369, 467 et 447 nm respectivement. Ces luminophores sont thermiquement stables et cristallisent dans la structure quadratique. Ces propriétés donnent une capacité d'application au niveau des technologies de diodes électroluminescentes (DEL) ou des lasers.

Références bibliographiques

- [1] K.-Y. Yeh, W.-R. Liu, J. Mater. Res. Bull. 80 (2016) 127–134.
- [2] C. De Mello Donegá, A. Meijerink, G. Blasse, J. Phys. Chem. Solids. 56 (1995) 673–685.
- [3] F. Erragh, A. Boukhari, A. Sadel, E.M. Holt, J. Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 54 (1998) 1373–1376.
- [4] A.E. Lapshin, M.A. Petrova, J. Glas. Phys. Chem. 38 (2012) 491–503.
- [5] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, J. Chem. Phys. 49 (1968) 4447–4449.
- [6] J.A. Wani, N.S. Dhoble, S.J. Dhoble, J. Opt. (Stuttg). 127 (2016) 11927–11931.
- [7] K. Munirathnam, G.R. Dillip, B. Ramesh, S.W. Joo, B.D. Prasad Raju, J. Phys. Chem. Solids. 86 (2015) 170–176.
- [8] J. Juárez-Batalla, A.N. Meza-Rocha, G. Muñoz H., I. Camarillo, U. Caldiño, J. Opt. Mater. (Amst). 58 (2016) 406–411.
- [9] P. Li, Z. Wang, Z. Yang, Q. Guo, J. Solid State Chem. 220 (2014) 227–231.
- [10] D.L. Dexter, J.H. Schulman, J. Chem. Phys. 22 (1954) 1063–1070.
- [11] G. Blasse, A. Bril, J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 1067.
- [12] Z. ZZ, J. Materials express : an international journal on multidisciplinary materials research (2014).
- [13] Y. Kojima, K. Aoyagi, T. Yasue, J. Lumin. 115 (2005) 13–18.
- [14] R. Guan, L. Cao, Y. You, Y. Cao, J. Nanomater. 2015 (2015) 1–8.
- [15] L. Zhou, W. Zhou, R. Shi, C. Liu, Y. Huang, Y. Tao, H. Liang, J. Lumin. 177 (2016) 178–183.
- [16] A. Guille, A. Pereira, G. Breton, A. Bensalah-Ledoux, B. Moine, J. Appl. Phys. 111 (2012) 043104.
- [17] H.S. Jang, W. Bin Im, D.C. Lee, D.Y. Jeon, S.S. Kim, J. Lumin. 126 (2007) 371–377.

Chapitre V

*Etude des Propriétés Luminescentes
des Diphosphates Dopés aux Métaux
de Transition*

V.1. Introduction

Dans ce chapitre, on va présenter les résultats des diffractions de rayons X (DRX) et de luminescence du potassium zinc diphosphate $K_2ZnP_2O_7$ dopé par deux métaux de transition Mn^{2+} et Co^{2+} . L'appareil du spectrofluoromètre Perkin-Elmer LS-50B (Centre de recherche nucléaire d'Alger) a été utilisée pour étudier la luminescence des échantillons et les mesures ont été effectuées à température ambiante. Rappelant que ces composés sont stable thermiquement jusqu'à $652^\circ C$ selon les résultats d'analyse calorimétrique qui est présenté au chapitre IV figure IV.4, ainsi que la méthode de préparation de ces composés fut le traitement thermique.

V.2. Diffraction de rayons X (DRX)

Les composés du $K_2ZnP_2O_7 : xMn^{2+}$ et du $K_2ZnP_2O_7 : xCo^{2+}$ où $x=0.5, 1, 1.25$ et 1.5 mol% cristallisent dans la phase quadratique avec le groupe d'espace $P4_2/mnm$. Les paramètres de la maille (a, b, c et le volume V) de la structure du chaque échantillon sont présentés dans le tableau V.1. Ces paramètres ont été identifiés par le logiciel X'Pert High Score, Nous avons utilisé la diffraction de rayons X (DRX) avec les conditions de la mesure présentées au chapitre III. Les diffractogrammes de $K_2ZnP_2O_7 : xMn^{2+}$ et $K_2ZnP_2O_7 : xCo^{2+}$ sont montrés dans les figures V.1 et V.2 respectivement. Ils sont identiques à ceux des fiches du JCPDS ; 34-0442 de $K_2ZnP_2O_7$.

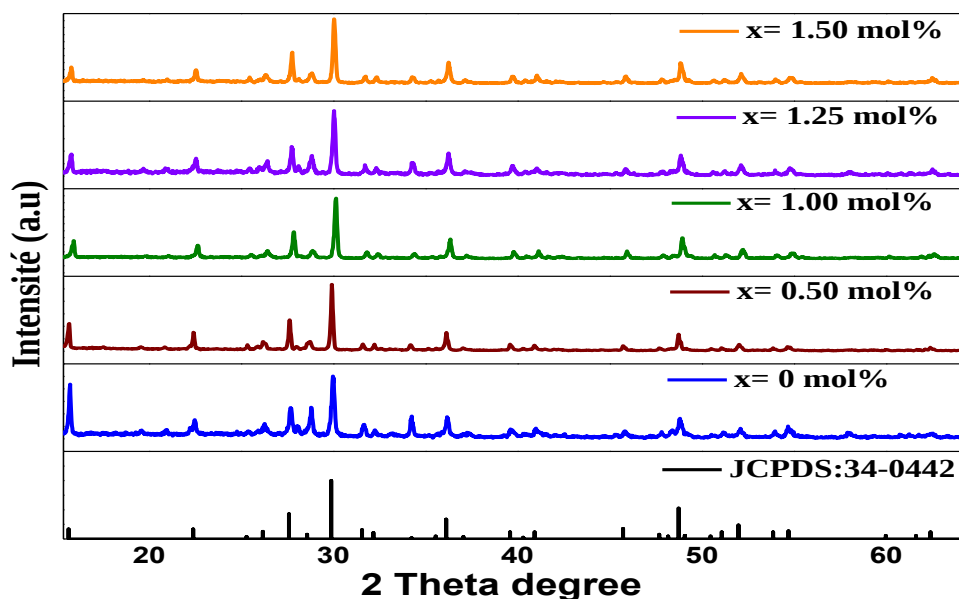


Figure V.1 : Les diagrammes de DRX du $K_2ZnP_2O_7 : xMn^{2+}$.

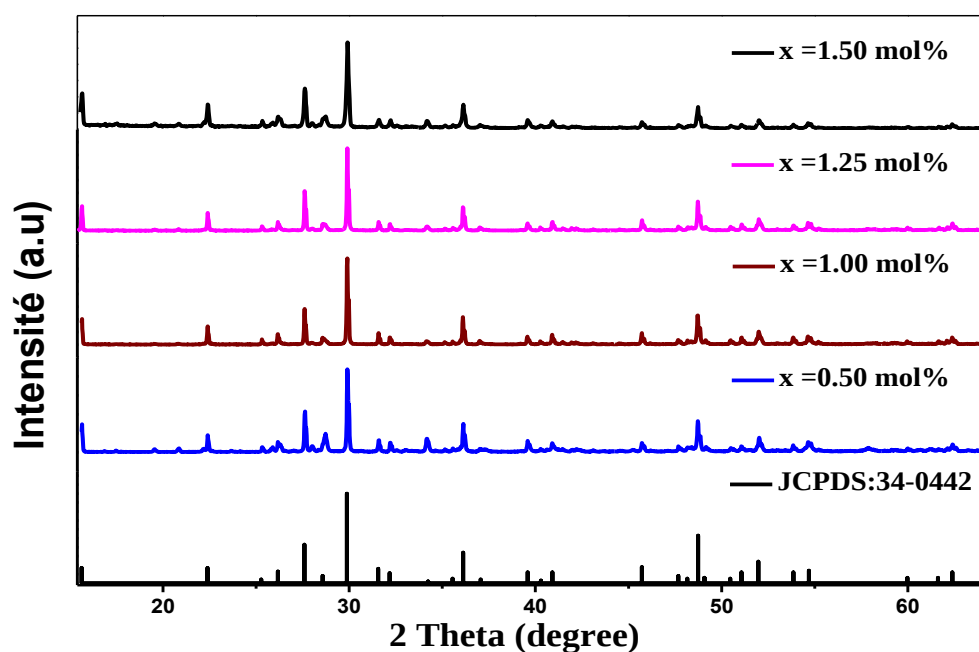


Figure V.2 : Les diagrammes de DRX du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Co}^{2+}$.

	x (mol%)	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Mn}^{2+}$	x=0.5	7.859	11.327	699.68
	x=1	7.855	11.316	698.36
	x=1.25	7.853	11.275	695.37
	x=1.5	7.849	11.248	693.25
$\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Co}^{2+}$	x=0.5	7.819	11.163	682.61
	x=1	7.730	11.391	681.05
	x=1.25	7.724	11.298	680.37
	x=1.5	7.703	11.219	678.10

Tableau V.1 : les paramètres de la maille des $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Mn}^{2+}$ et $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Co}^{2+}$.

Par ailleurs, dans le matériau hôte $K_2ZnP_2O_7$, le manganèse Mn^{2+} ($r=0.80\text{\AA}$, CN=4)^[1] peut occuper le site de l'atome du zinc ($r= 0.74\text{\AA}$; CN= 4)^[1], pour cela un décalage vers les petite angles est observé dans la figure V.1, dans la figure V.3 suivante ce décalage est montrés par une flèche pointillée.

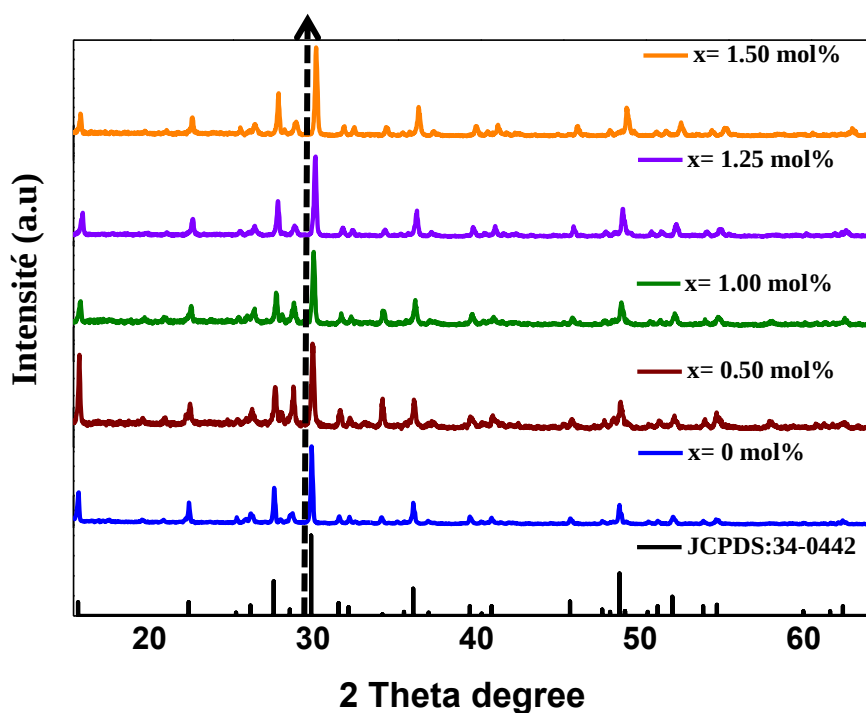


Figure V.3 : Décalage des raies de diffraction en fonction de x des diagrammes de DRX du $K_2ZnP_2O_7: xMn^{2+}$

De plus, le décalage des raies de diffraction vers les grands angles est observé pour DRX du $K_2ZnP_2O_7: xCo^{2+}$, figure I.V.2 Ceci est lié au fait que l'atome du cobalt peut occuper le même site du zinc dû aux valeurs des rayons ioniques de cobalt ($r=0.72\text{\AA}$, CN=4)^[2] et de zinc ($r= 0.74\text{\AA}$; CN= 4)^[1].

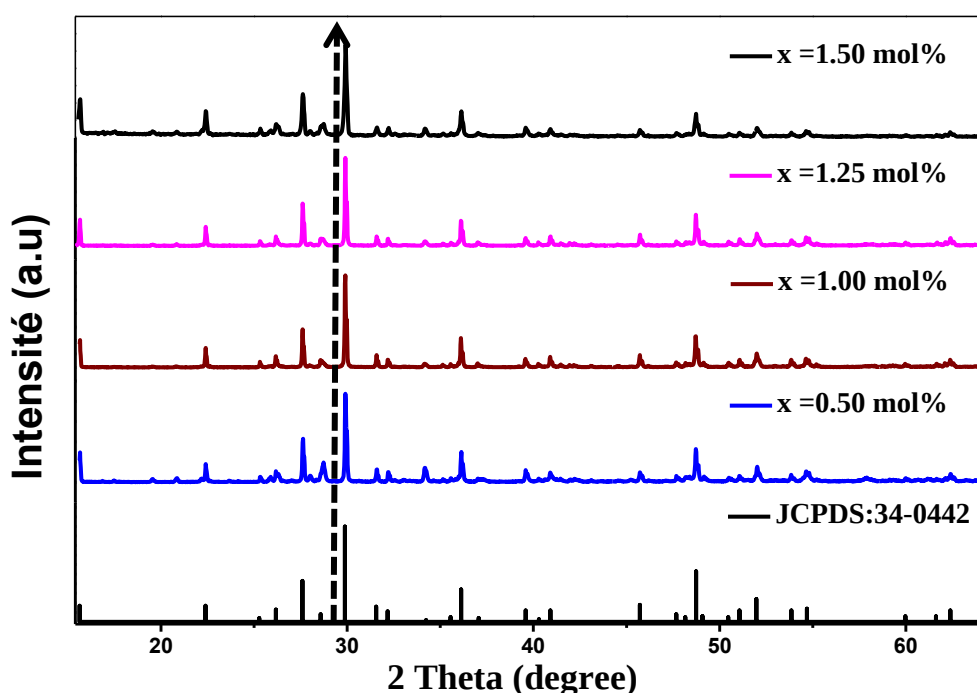


Figure V.4 : Décalage des raies de diffraction en fonction de x des diagrammes de DRX du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7: x\text{Co}^{2+}$

V.3. Etude des propriétés luminescentes du système $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$

V.3.1. Analyse et discussion des spectres de photoluminescence

V.3.1.1. Spectre d'excitation

Figure V.5 présente le spectre d'excitation du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$, qui a été enregistré à température ambiante sous une longueur d'onde d'excitation égale à 425 nm. Ce spectre contient d'une large bande dans la gamme de 230-500 nm composée de cinq pics différents à 360, 384, 425, 439 and 470 nm correspondant aux transitions ${}^6\text{A}_1(6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}(4\text{D})$, ${}^6\text{A}_1(6\text{S}) \rightarrow {}^2\text{T}_2(4\text{D})$, ${}^6\text{A}_1(6\text{S}) \rightarrow [{}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}(4\text{G})]$, ${}^6\text{A}_1(6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2(4\text{G})$ et ${}^6\text{A}_1(6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(4\text{G})$ respectivement. L'intensité maximale est située à 425 nm de transition ${}^6\text{A}_1(6\text{S}) \rightarrow [{}^4\text{A}_1, {}^4\text{E}(4\text{G})]$ qui est la longueur d'onde d'excitation.

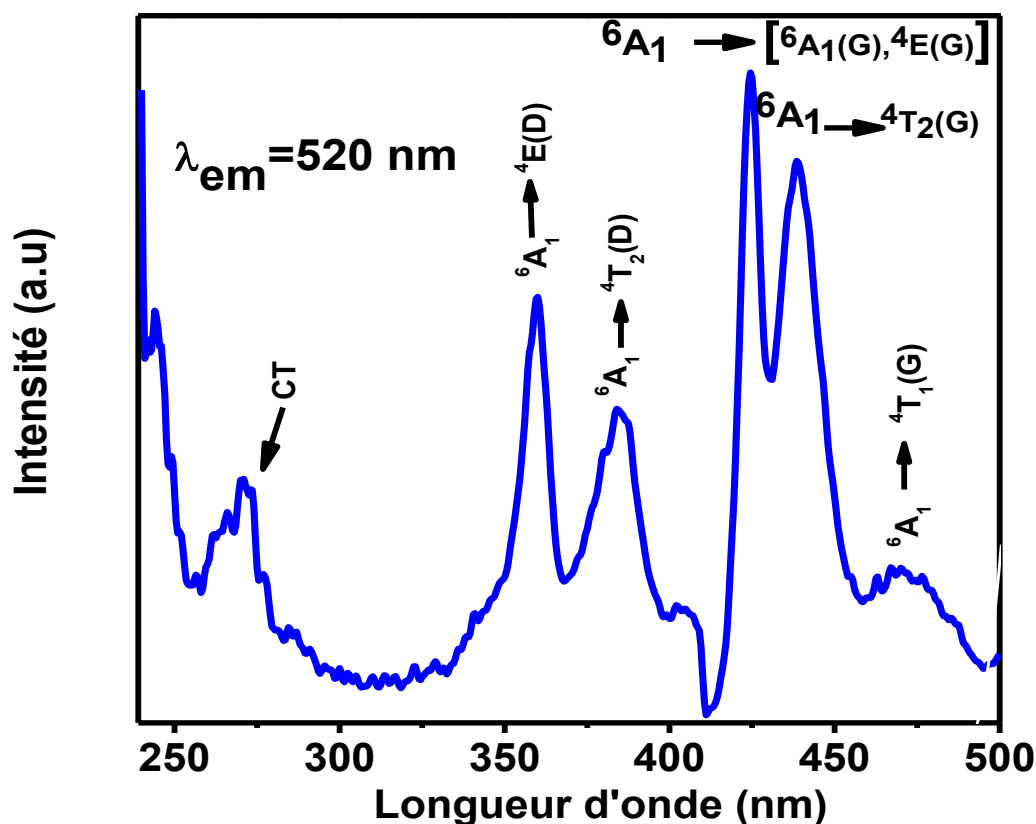


Figure V.5 : Spectre d'excitation du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Mn}^{2+}$

V.3.1.2. Spectre d'émission

Généralement, dans les phosphates la longueur d'onde d'excitation du Mn^{2+} entre de 400 et 420 nm [3-4] et sa longueur d'émission est située entre 540 et 620 nm [5-7]. En outre, la distance de transfert critique R_c est égale à 32.18 Å (3.2 nm) pour 1 mol% donc pas de transfert de charge dans ce cas.

Un spectre d'émission du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Mn}^{2+}$ ($x=1\text{mol}\%$) a été enregistré à température ambiante sous une longueur d'onde d'excitation égale à 425 nm, figure V.6. Dans ce spectre on trouve un seul pic large situé à 520 nm dans la gamme de 450-650nm.

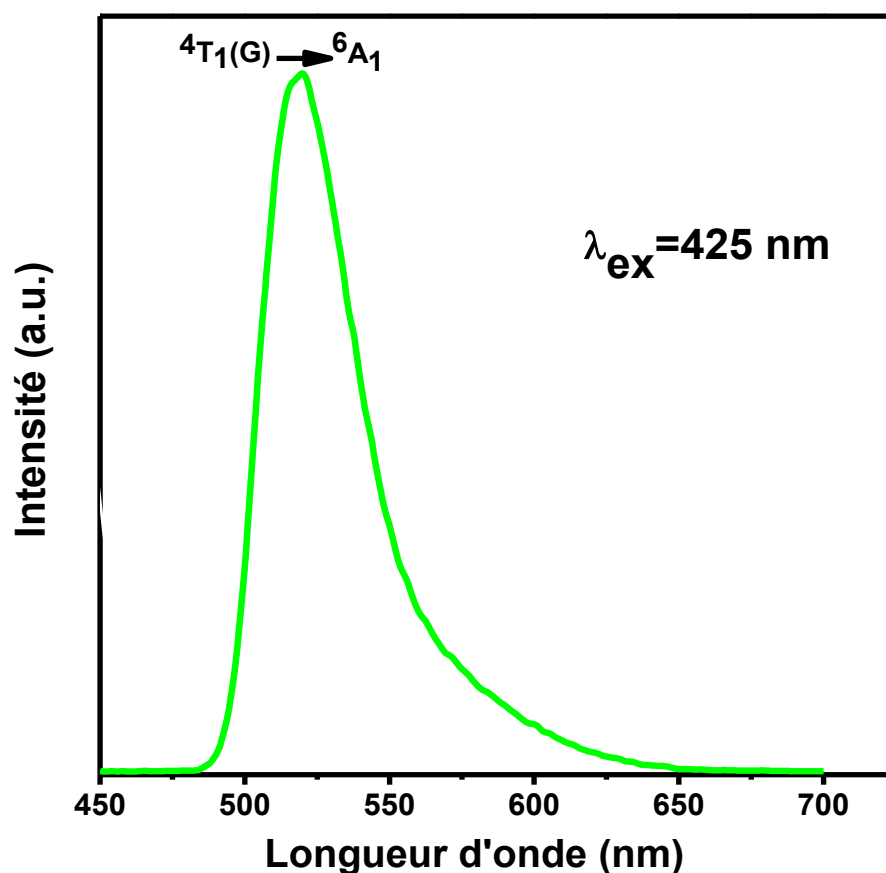


Figure V.6 : Spectre d'émission du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Mn}^{2+}$ (1 mol%).

V.3.1.3. Effet de la concentration

L'influence de la concentration du phosphore (dopant) sur l'intensité de la luminescence est présentée dans la figure V.7. Cette intensité augmenta dans la gamme des concentrations 0.5 mol% jusqu'à 1 mol%, puis elle diminue dans la gamme 1 à 1.5 mol%. Le maximum d'intensité correspond à la concentration 1 mol%. Tous les spectres ont été enregistrés après une excitation du 425nm.

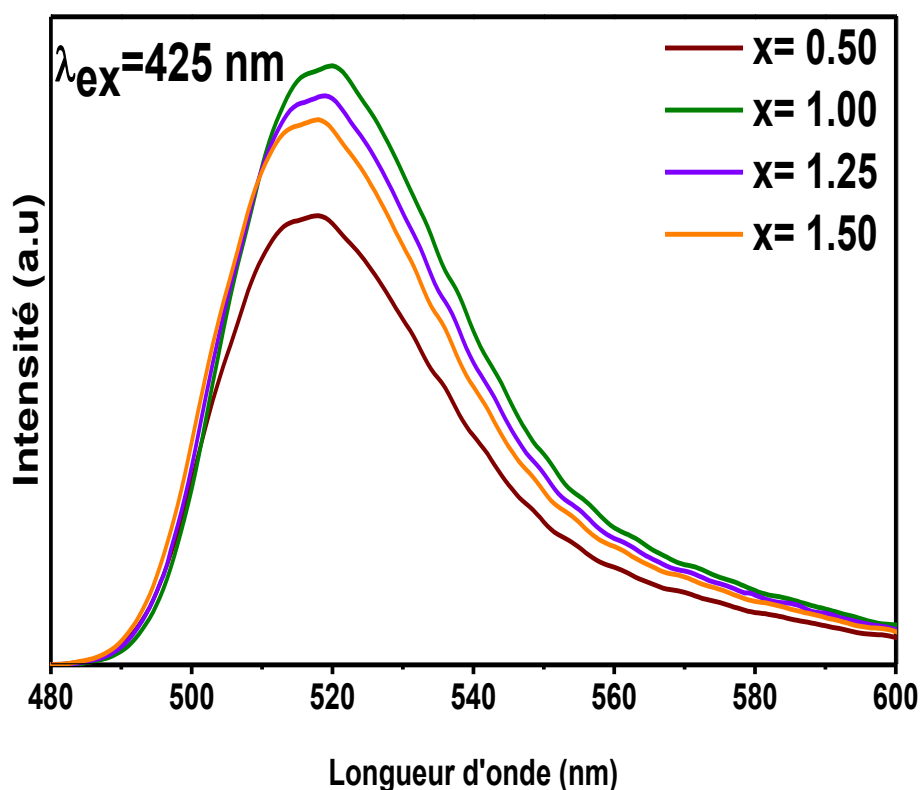


Figure V.7 : Spectre d'émission du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Mn}^{2+}$ ($x=0.5, 1, 1.25$ et $1.5 \text{ mol\%}$).

V.3.2. Déclin de luminescence

Les profils du déclin de luminescence du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Mn}^{2+}$ sont montrés dans la figure V.8 pour les concentrations ($x = 1, 1.25$ et $1.75 \text{ mol\%}$). Ils ont été mesurés à température ambiante pour la transition de $^4\text{T}_1(\text{G})$ à $^6\text{A}_1$ qui correspond la valeur de longueur d'onde 502 nm sous une excitation de valeur 425 nm, les valeurs de la durée de vie de luminescence sont 9.8193, 9.8146 et 9.8101 des concentrations 1, 1.25 et 1.5 mol% respectivement. Ces valeurs sont similaires à celles trouvées par Yan, Jing, et al ^[8] et Zhou, Jun, et al ^[9].

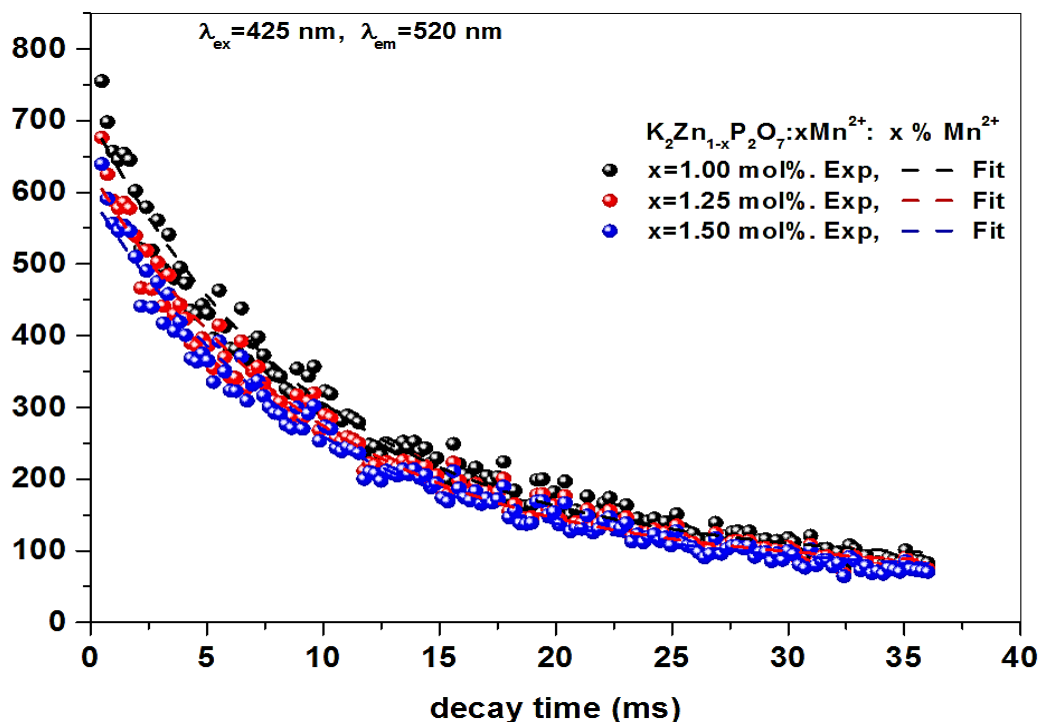


Figure V.8 : Profils du déclin de luminescence du $K_2ZnP_2O_7 : Mn^{2+}$.

V.3.3. Paramètres colorimétriques et diagramme de chromaticité

Le digramme de chromaticité de la figure V.9 montre que la couleur de la lumière qui résulte de l'excitation du $K_2ZnP_2O_7 : Mn^{2+}$ est verte, nous avons tracé seulement le point correspond à la concentration 1 mol% car toutes les autres valeurs des coordonnées chromaticité sont très proches. (0.222, 0.695), (0.231, 0.697), (0.232, 0.696) et (0.222, 0.697). Ces coordonnées de chromaticité correspondent aux concentrations 0.5, 1, 1.25 et 1.5 mol% respectivement.

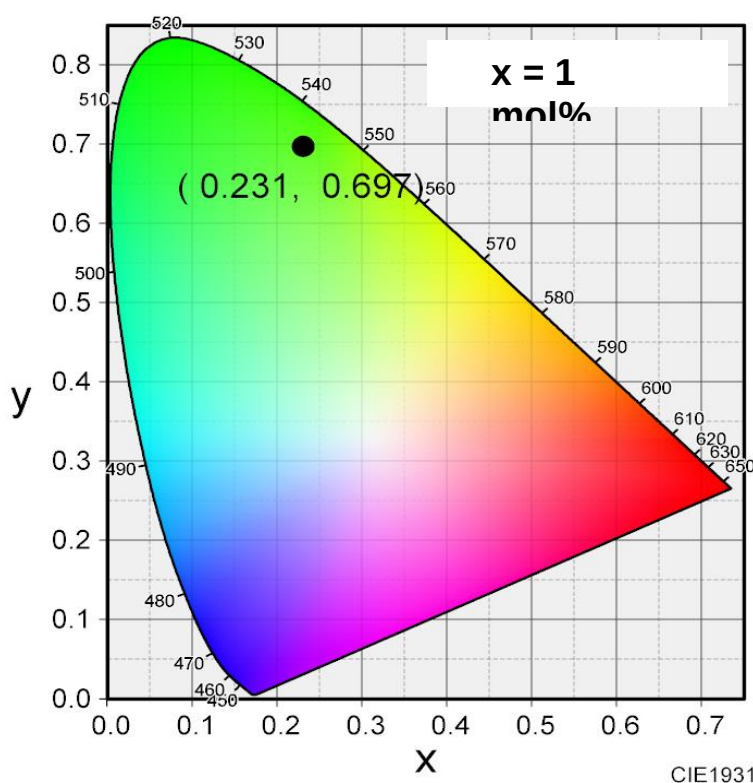


Figure V.9 : Diagramme de chromaticité du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Mn}^{2+}$.

V.3.4. Température de couleur

Les valeurs de la température de couleur proximale T_{cp} de $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Mn}^{2+}$ sont 7163, 7009, 6996, 7156 K pour $x=0.5, 1, 1.25$ et 1.5 respectivement, ce qui les classent dans la gamme de lumière froide [22. Chapitre III].

V.4. Etude des propriétés luminescentes du système $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Co}^{2+}$

V.4.1. Analyse et discussion des spectres de photoluminescence

V.4.1.1. Spectre d'excitation

Le spectre d'excitation a été enregistré à température ambiante. Il est présenté dans la figure V.10. Dans ce spectre on observe quatre pics à 259, 262, 272 et 332 nm qui correspondent aux transitions $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^2\text{A}_1(^2\text{G})$, $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{P})$, et $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow [^4\text{A}_2(^4\text{F}), t_2^2, e]$. la longueur d'onde d'excitation utilisée est 272 nm qui correspond la transition $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{P})$.

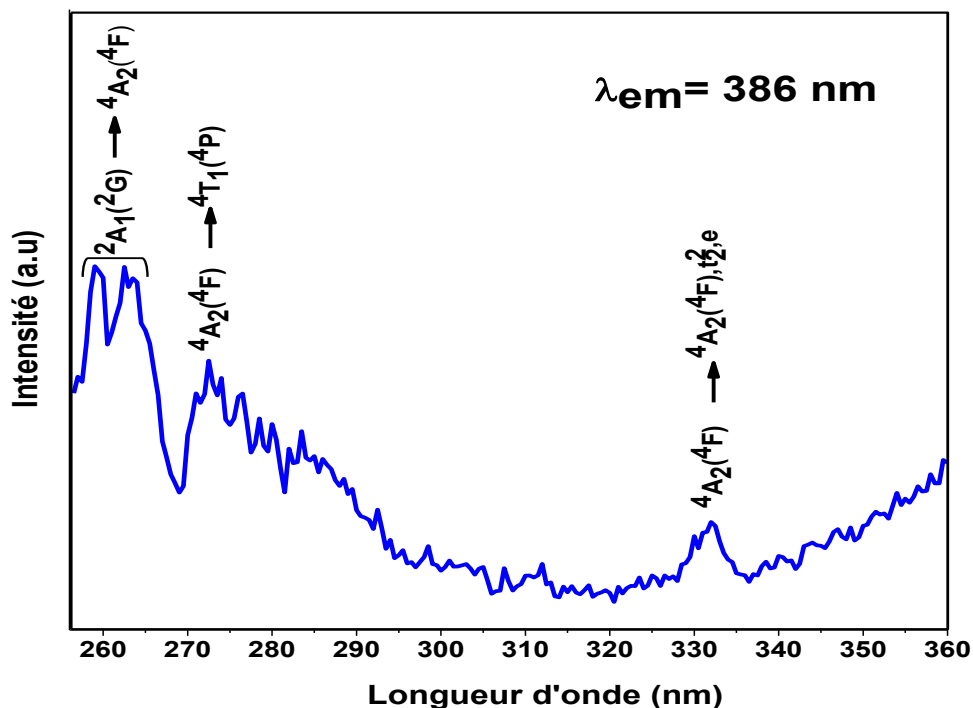


Figure V.10 : Spectre d'excitation du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Co}^{2+}$

V.4.1.2. Spectre d'émission

Les spectres d'émission du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{xCo}^{2+}$ ($x=0.5, 1, 1.25$ et 1.5 mol%) sont présentés dans la figure V.11. Ils indiquent qu'il y a une saturation d'un détecteur pour les concentrations 0.5 et 1 mol% mais ces deux spectres sont les plus grand, et la longueur d'onde d'émission est 386 nm, pour les autres concentrations les spectres sont détectés d'une façon normale. Par ailleurs, et selon la valeur de la distance de transfert critique R_c qu'est égale à 3.1 nm pour 1 mol%, le phénomène de transfert de charge n'est pas prouvé.

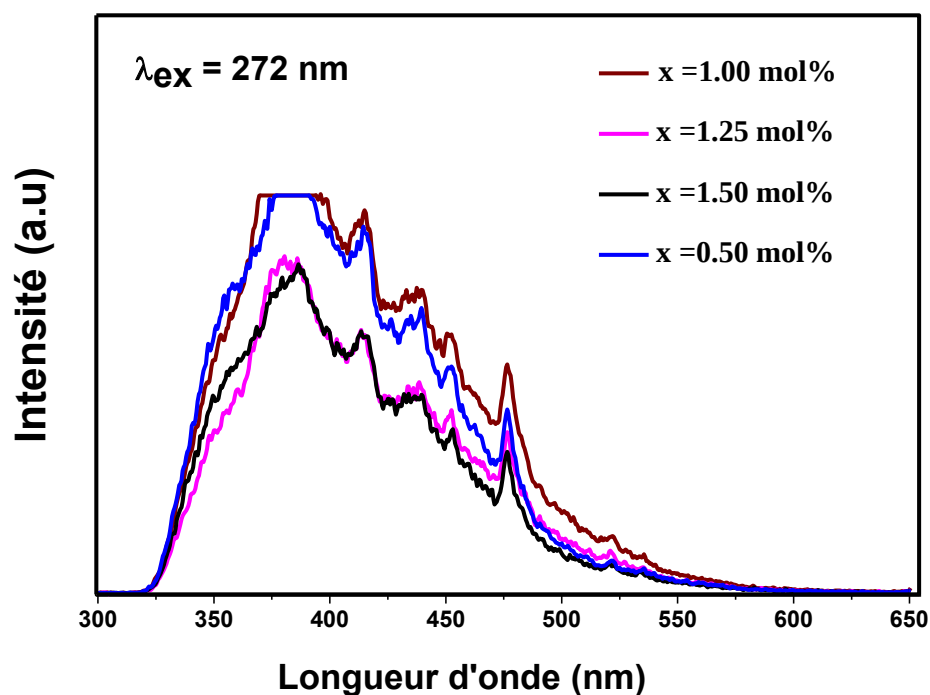


Figure V.11 : Spectre d'émission du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : x\text{Co}^{2+}$ ($x=1, 1.25, 1.5$ et $1.75 \text{ mol\%}$).

V.4.2. Paramètres colorimétriques et diagramme de chromaticité

Les coordonnées de chromaticité relatives aux concentrations 0.5, 1, 1.25 et 1.5 sont (0.155, 0.095), (0.156, 0.073), (0.155, 0.094) et (0.157, 0.082) respectivement. Elles sont indiquées dans le diagramme de chromaticité de la figure V.12 qui montre que la lumière obtenue est de couleur bleue.

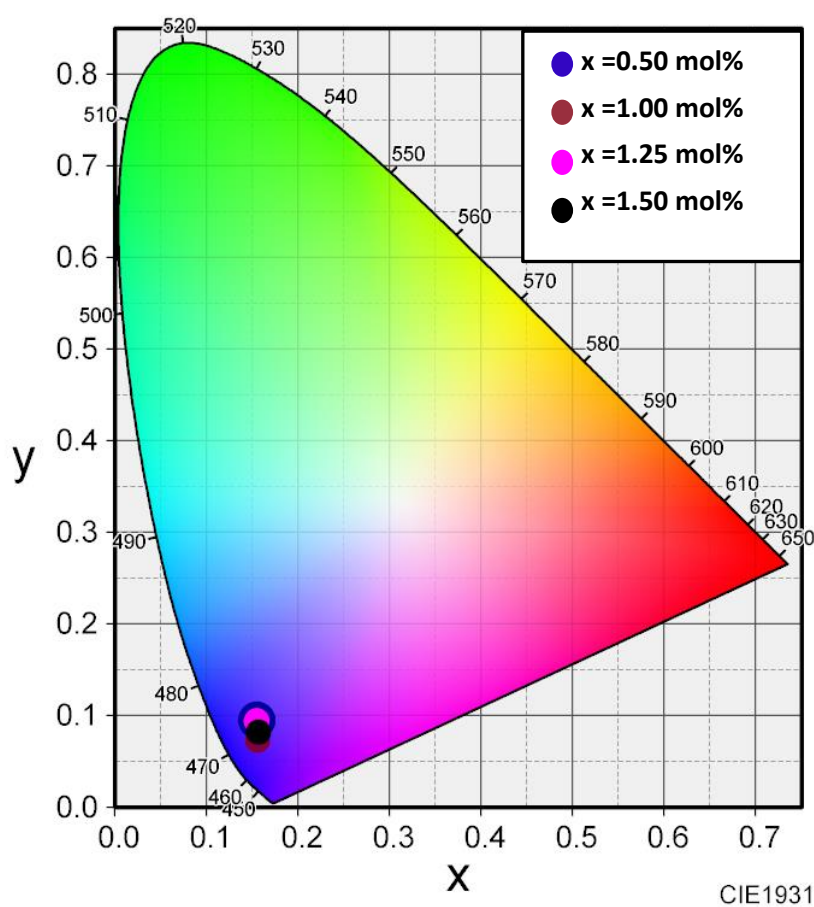


Figure V.12 : Diagramme de chromaticité du K₂ZnP₂O₇:xCo²⁺

V.4.3. Température de couleur

2288, 1750, 2250 et 1884 K sont les valeurs des températures de la couleur proximale (T_{cp}) relatives aux concentrations 0.5, 1, 1.25 et 1.5 mol% respectivement. Ces valeurs indiquent que l'excitation du K₂ZnP₂O₇:Co²⁺ résulte en une lumière chaude.

V.5. Conclusion

Nous avons synthétisés deux luminophores par le dopage du potassium zinc diphosphate ($\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$) par les deux métaux de transition manganèse (Mn^{2+}) et cobalt (Co^{2+}) qui peuvent émettre des lumières différentes malgré l'utilisation du même hôte. Le premier phosphore résulté est $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Mn}^{2+}$ qui émit une lumière froide de couleur verte et le deuxième $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7 : \text{Co}^{2+}$ qui émit une lumière chaude de couleur bleu. Les longueurs d'excitation utilisées sont 425 et 272 nm respectivement.

Références bibliographiques

- [1] S.T. Breviglieri, É.T.G. Cavaleiro, G.O. Chierice, J. Thermochim. Acta. 356 (2000) 79–84.
- [2] Q.-H. Zhang, J. Wang, C.-W. Yeh, W.-C. Ke, R.-S. Liu, J.-K. Tang, M.-B. Xie, H.-B. Liang, Q. Su, J. Acta Mater. 58 (2010) 6728–6735.
- [3] Y.-K. Kim, S. Choi, H.-K. Jung, J. Lumin. 130 (2010) 60–64.
- [4] F. Xiao, E.H. Song, Q.Y. Zhang, J. Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 122 (2014) 343–347.
- [5] S. Ye, Z.-S. Liu, J.-G. Wang, X.-P. Jing, J. Mater. Res. Bull. 43 (2008) 1057–1065.
- [6] B.V. Kumar, M. Vithal, J. Phys. B Condens. Matter. 407 (2012) 2094–2099.
- [7] M.H. Wan, P.S. Wong, R. Hussin, H.O. Lintang, S. Endud, J. Alloys Compd. 595 (2014) 39–45.
- [8] J. Yan, M.G. Brik, C. Liu, D. Hou, W. Zhou, B. Zhang, Y. Huang, Y. Tao, H. Liang, J. Opt. Mater. (Amst). 43 (2015) 59–65.
- [9] J. Zhou, Y. Wang, B. Liu, Y. Lu, J. Alloys Compd. 484 (2009) 439–443.

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion Générale

L'objectif général de ce travail était l'étude des propriétés optiques des diphosphates dopés aux ions de terres rares et métaux de transition. La luminescence est la propriété fondamentale qui a été étudiée dans cette thèse. Nous avons utilisé $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ comme des matériaux hôtes et les ions de terres rares utilisés pour le dopage sont Tb^{3+} , Pr^{3+} et Ce^{3+} . D'autre part les métaux de transition utilisés pour la même fin sont Mn^{2+} et Co^{2+} . Conformément aux rapports bibliographiques antérieurs, nous avons utilisé la méthode du traitement thermique pour la préparation des échantillons.

Les principaux résultats de cette étude de résumé comme suit :

- ✱ Les deux matériaux $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ nécessitent généralement un long temps de frittage de l'ordre de 36 h pour $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et 23 h pour $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Dans notre recherche nous avons réussi à diminuer le temps et la température de frittage qui sont passés à 12 h pour $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et 3 heures pour $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ avec une température de 620 °C pour $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. la stabilité thermique de ce dernier composé a été démontrée moyennant la technique d'analyse thermique différentielle couplée à la technique d'analyse thermogravimétrique (ATD/ATG) et la technique de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les résultats enregistrés montrent une perte de masse de ~0,60% entre 50°C et 657°C et un début de fusion à 662°C. Par ailleurs, l'analyse par diffraction RX (DRX) montre que tous les composés préparés ont la même structure cristalline, ce sont des isomorphes cristallisant dans la structure quadratique avec le groupe d'espace $P4_2/mnm$.
- ✱ Des nouveaux luminophores ont été successivement préparés au cours de cette recherche :
 - La lumière orange chaude a été obtenue par l'excitation du luminophore $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ où la longueur d'onde d'excitation utilisée est 369 nm. L'analyse des spectres d'excitation et d'émission montre que la longueur d'excitation et la longueur d'émission correspondent aux transitions $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$ et $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ respectivement. La longueur d'onde

- d'émission est de 599 nm. La durée de vie est de l'ordre de la milliseconde.
- Le $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ donne une lumière rouge froide pour une longueur d'onde d'excitation de 467 nm et correspondant à la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1$.
- Une lumière verte froide a été enregistrée pour $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$ sous une longueur d'onde d'excitation égale à 447 nm.
- Le luminophore $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ émet une lumière froide de couleur verte sous une excitation 425 nm. Cette lumière est de longueur d'onde égale à 520 nm. Les transitions sont $^6\text{A}_1(6\text{S}) \rightarrow [^4\text{A}_1, ^4\text{E}(^4\text{G})]$ et $^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1$ pour l'excitation et l'émission respectivement. la durée de vie de la luminescence est 9.81ms.
- une lumière chaude de couleur bleue a été observée lors de l'excitation du $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Co}^{2+}$ à 272 nm. Les spectres d'excitation et d'émission montrent que l'excitation correspond à la transition $^4\text{A}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{P})$ et la longueur d'onde d'émission est de 386 nm.

Dans cette étude nous avons préparé cinq nouveaux luminophores à base de phosphate comme des hôtes et avec différents dopants. Ces luminophores peuvent être utilisés comme matrice pour lasers ou des émetteurs dans les applications en électroluminescence.

Résumé

L'étude de l'effet d'insertion, à faibles concentrations des ions de terre et des métaux de transition sur les propriétés optiques des pyrophosphates fait l'objectif principal des études présentées dans cette thèse. Les ions de terre et les métaux de transition utilisés dans cette recherche sont Tb^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Mn^{2+} et Co^{2+} et les pyrophosphates choisis sont $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ et $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. Pour la préparation des échantillons étudiés nous avons utilisé la méthode du traitement thermique comme décrite dans la bibliographie. Les composés obtenus ont été caractérisés par diffraction de rayons X (DRX). Les résultats obtenus montrent que tous les composés sont des isomorphes à la phase quadratique. Seul le composé $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ pur est caractérisé par l'analyse thermique et démontre une bonne stabilité thermique. Les propriétés optique étudiées sont la luminescence à température ambiante et la durée de vie de luminescence a été étudiée pour $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ et $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$, les résultats obtenus montrent que $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$, $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}+\text{Pr}^{3+}$, $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ et $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Co}^{2+}$ peuvent émettre de lumières orange à 599nm, rouge à 644nm, vers à 503 nm, vert à 520nm et bleu à 386 nm respectivement.

Mots clés : optiques, pyrophosphates, DRX, thermique, quadratique, luminescence.

Abstract

Effect of the low concentrations of rare earth ions and transition metals on the optical properties of pyrophosphates is the main objective of the presented work in this thesis. The rare earth ions and transition metals were used in this search are Tb^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Mn^{2+} and Co^{2+} and the host crystals pyrophosphates are $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$. According to the literature, for the preparation of the studied samples we used solid state reaction method in air atmosphere. The obtained products were characterized by X-ray diffraction (XRD), the results showed that all compounds are isomorphic (tetragonal phase). Only the pure $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ compound is characterized by thermal analysis which is demonstrated their stability. The optical property studied is the luminescence at room temperature, the luminescence lifetime was studied only for $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ and $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$, the results obtained show that $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$, $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}+\text{Pr}^{3+}$, $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ and $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7:\text{Co}^{2+}$ can emit orange at 599nm, red at 644nm, at 503nm, green at 520nm and blue at 386nm respectively.

Keywords: optical, pyrophosphates, XRD, thermal, tetragonal, luminescence.