



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Physique des polymères

Par :

Mr Mohammed Salah Eddine HAMROUN

Sur le thème

**Etude des propriétés structurales et optiques des matériaux inorganiques
orthosilicates (Lu, Y)₂SiO₅ dopés par l'ion lanthanide
trivalent Ce³⁺ synthétisés par voie sol-gel**

Soutenue publiquement 06/11/2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BOUSSAID Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr KEFFOUS Aissa	Directeur de Recherche	CRTSE Alger	Examineur
Mr DIAF Majid	Professeur	Université de Annaba	Examineur
Mr KOTBI Mohamed	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr GUERBOUS Lakhdar	Directeur de Recherche	CRNA Alger	Directeur de thèse
Mr BENSAFI Abdelhamid	Professeur	Université de Tlemcen	Co-Directeur de thèse

*Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Au nom de Dieu Le Clément et Le Miséricordieux

Louange à ALLAH Le Tout puissant

A mes très chers parents

A ma femme et mon fils

A mon frère et mes sœurs

A tous ceux qui me sont chers

Mohammed Salah Eddine

Remerciements

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

*Mon directeur de thèse Monsieur **Lakhdar Guerbous -Directeur de Recherche** au centre de recherche nucléaire d'Alger- a été un formidable superviseur qui m'a aidé chaque fois que j'en avais besoin ; il m'a également appris à adopter une attitude optimiste en tout temps et, sans cela, je m'en suis rendue compte, on ne peut faire avancer la recherche. J'ai pu tirer profit de ces années de doctorat pour approfondir mes connaissances scientifiques et dépasser mes limites de persévérance et d'autonomie.*

*Je remercie vivement Monsieur **Abdelhamid Bensafi, M. Conférence A** à l'université de Abou Bakr Belkaid TLEMCEM, pour m'avoir donné aide de réaliser ce travail, je le remercie beaucoup pour ses accueils chaleureux.*

*Je remercie vivement monsieur **Mr. Abdelhak Boussaid**, Professeur à l'université de Abou Bakr Belkaid TLEMCEM, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Mes remerciements vont également à **Mr. Mohamed Kotbi** Professeur à l'université de Abou Bakr Belkaid TLEMCEM pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.*

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

*Je suis honoré par la présence de **Mr. KEFFOUS Aissa**, Directeur de Recherche au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE), qui a accepté de participer au jury de cette thèse.*

Je tiens aussi à remercier Mrs Allaoua Boukrika, Taibech Mohamed, Hemmous Messaoud, et tous les membres du centre de recherche CRNA qu'ils ont également contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de cette thèse.

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Notions générales sur les matériaux scintillateurs

1. Les caractéristiques des matériaux scintillateurs	5
1.1. Le rendement lumineux ou rendement de scintillation	6
1.2. La densité	6
1.3. Le déclin de scintillation	7
1.4. La longueur d'onde d'émission	7
1.5. Dommages par radiation	7
1.6. La stabilité mécanique, chimique et thermique	8
1.7. Coût, développement	8
2. Les différents types de scintillateurs	8
3. Propriétés d'un meilleur scintillateur	9
4. Mécanismes de scintillation	10
5. Les terres rares	11
5.1. Configuration électronique des terres rares	12
5.2. Transitions 5d-4f des lanthanides	14
6. Les propriétés des matrices étudiées	17
6.1. La structure cristalline	17
6.2. Diagramme de phase de $TR_2O_3-SiO_2$	21
Références	23

Chapitre II : Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation

Introduction	26
1. La chimie du procédé sol-gel	26
2. Les précurseurs	29

3. Elaboration des poudres de Y_2SiO_5 dopés cérium (Ce^{3+})	29
4. Elaboration des poudres de Lu_2SiO_5 dopés cérium (Ce^{3+})	31
5. Elaboration des poudres de $(LuY)_2SiO_5$ dopés cérium (Ce^{3+})	33
6. description des matériels utilisés dans la synthèse	35
7. Techniques de caractérisation	37
7.1. Diffraction des rayons X	37
7.1.1. Introduction	37
7.1.2. Le principe de fonctionnement	37
7.1.3. Conditions d'analyse de nos échantillons par DRX	38
7.2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	40
7.3. Microscopie électronique à balayage	41
7.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	43
7.5. Photoluminescence Stationnaire	44
7.5.1 Définition et principe	44
7.5.2. Description du spectromètre	45
7.5.3. Méthode de mesure des spectres d'émission et d'excitation de la luminescence	48
Références	50

Chapitre III : Etude des orthosilicates d'Yttrium Y_2SiO_5

1. Introduction	52
2. Effet des complexes sur les propriétés structurales et de luminescences de la phase $Y_2SiO_5: Ce^{3+}$	54
2.1. Étude par la technique de Diffraction des rayons X (DRX)	54
2.2. Morphologie des poudres de $Y_2SiO_5: Ce^{3+}$	58
2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)	60
2.4. Photoluminescence stationnaire	63
2.5. Colorimétrie	67

2.6. Couplage électron-phonon dans $X1-Y_2SiO_5: Ce^{3+}$	69
3. Effet de la température sur la phase $X1-Y_2SiO_5: Ce^{3+}$	74
3.1. Étude par la technique de Diffraction des rayons X (DRX)	74
3.2. Analyse thermique (DSC)	76
3.3. Photoluminescence stationnaire.....	77
4. Etude de la phase $X2-Y_2SiO_5: Ce^{3+}$	80
4.1. Étude par la technique de Diffraction des rayons X (DRX)	80
4.2. Morphologie de la phase $X2-Y_2SiO_5: Ce^{3+}$	82
4.3. Photoluminescence stationnaire	83
5. Conclusion	87
Références	88

Chapitre IV : Etude des orthosilicates de Lutécium Lu_2SiO_5

Introduction	90
1. Analyse DRX	91
2. Analyse thermique DSC	94
3. Morphologie des poudres de $Lu_2SiO_5: Ce^{3+}$	95
4. Energie d'activation de la croissance cristalline	97
5. Analyse photoluminescence stationnaire	99
6. Etude des orthosilicates de type $(Lu_{1-x}Y_x)_2SiO_5$ dopé Cérium	103
6.1. Analyse DRX	103
6.2. Morphologie des poudres de $(LuY)_2SiO_5: Ce^{3+}$	105
6.3. Analyse photoluminescence stationnaire des poudres de $(LuY)_2SiO_5: Ce^{3+}$	107
7. Conclusion	110
Références	111

Conclusion générale	112
----------------------------------	------------

Liste des figures

Figure I.1. Scintillateur et photo-détecteur	9
Figure I.2. Mécanismes de scintillation	10
Figure I.3. Probabilité de présence des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5s, 5p et 6s des ions trivalents de terres rares (TR^{3+})	13
Figure I.4. Schémas des niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} (a) libre, (b) au sein d'une matrice à large bande interdite, (c) au sein d'une matrice à faible bande interdite	15
Figure I.5. a) spectres d'émission $(Y_{1-x}Ce_x)_2SiO_5$ de Bosze et al. [35] et b) schéma de la structure cristalline de Y_2SiO_5	18
Figure I.6. Des schémas illustrant le tétra et octaèdre SiO_4 et YO_6 structures de Y_2SiO_5	18
Figure I.7. polyèdres de Lu1 et Lu2 dans Lu_2SiO_5 (image du haut) et la coordination du sphère de O5 d'oxygène non lié au silicium	20
Figure 1.8. Diagramme de phase de $TR_2O_3-SiO_2$ (TR = Lu, Y)	22
Figure II.1. Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin	27
Figure II.2. Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol – gel	28
Figure.II.3. Représentation schématique du procédé de synthèse de $(Y_{1-x}Ce_x)_2SiO_5$	30
Figure.II.4. Représentation schématique du procédé de synthèse de $(Lu_{1-x}Ce_x)_2SiO_5$.	32
Figure.II.5. Représentation schématique du procédé de synthèse $(Lu_{1-x}Y_x)_{2-z}Ce_zSiO_5$.	34
Figure II.6.a. Les solutions des échantillons d'orthosilicates en cours d'agitation et de séchage sur les plaques chauffantes	35
Figure II.6.b. Microbalance	35
Figure II.6.c. Le four utilisé pour le recuit thermique des échantillons	36
Figure II.6.d. Les Xéro-gels des échantillons d'orthosilicates après séchage	36
Figure II.6. Diffraction des rayons X.	38
Figure II.7. Géométrie de détection du diffractomètre	39
Figure II.8. Photo de l'appareil DRX utilisé type X'Pert Philips	39
Figure II.9. Photo de l'appareil d'analyse thermique par DSC SetsysEv1500c.	41

Figure II.10. Ensemble des radiations émises lors de l'interaction électron-matière	42
Figure II.11. Photo du Microscope à balayage électronique (MEB) utilisé	42
Figure II.12. Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR.	44
Figure II.13. Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B.	45
Figure III.14. Schéma optique du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B	47
Figure II.15 : Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL-Winlab	47
Figure.III.1. Diffractogrammes X des échantillons de X1-Y ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ préparés avec différents complexes EG, PEG et PVA	55
Figure III.2. Graphes de Williamson–Hall des poudres X1-YSO:Ce élaborées à différents complexes organiques (EG, PEG, PVA). Les droites obtenues sont tracées après ajustement des points expérimentaux	57
Figure III.3. Morphologie MEB des surfaces des poudres de Y ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ synthétisées par différents complexes organiques (a) EG, (b) PEG et (c) PVA	59
Figure III.4. Spectre FTIR de X1-YSO:Ce ³⁺ a) Non recuit, b) Recuit à 1050 °C et c) Région élargie	62
Figure III.5.(a). Spectres d'émissions des échantillons de EG, PEG, PVA:YSO:Ce ³⁺ 1% at , (b) Spectres d'émission normalisés	65
Figure III.6. Spectres d'excitation normalisés des échantillons de EG, PEG, PVA:YSO:Ce ³⁺ 1% at	66
Figure .III.7. Fonction de chromatique selon (CIE) en 1964	67
Figure III.8. Intersection énergétique entre le spectre d'émission et d'absorption à basse température sur le modèle des courbes de configuration	70
Figure III.9.(a, b, c). L'intersection entre le spectre d'excitation et d'émission de (EG, PEG, PVA:YSO:Ce ³⁺ 1% at). La ligne Zéro phonon et déplacement Stokes sont indiqués.	73
Figure III.10. Les spectres DRX des échantillons de X1-Y ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ en fonction de la température de recuit 800, 900, 950, 1000, 1050 °C pendant 4h	75
Figure III.11. Courbe de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) d'un xérogel du Y ₂ SiO ₅ :Ce.	76
Figure III.12. a- Spectres d'émission des échantillons de X1-YSO:Ce ³⁺ 1% at en fonction de la température, -b- Spectres d'émissions normalisés.	78

Figure III.13. Variation de l'intensité d'émissions en fonction de la température de recuit des échantillons de X1-Y ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ 1% at	79
Figure III.14. spectres d'excitation en fonction de la température de recuit des échantillons de Y ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ 1% at	79
Figure III.15. Diffractogramme DRX de l'échantillon X2-Y ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ et la fiche JCPDS N° 00-36-1476 de la phase monoclinique Y ₂ SiO ₅	81
Figure III.16. Morphologie de l'échantillon X2-Y ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ avec deux grossissements 2 et 5µm	82
Figure III.17. Spectres d'émissions et d'excitation de l'échantillon X2-Y ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ 1% at a- émission, b- excitation	84
Figure III.18. Spectres d'émission des deux phases X1-Y ₂ SiO ₅ :Ce et X2-Y ₂ SiO ₅ :Ce	85
Figure III.19. Spectres d'émission Normalisés des deux phases X1-Y ₂ SiO ₅ :Ce et X2-Y ₂ SiO ₅ :Ce	85
Figure III.20. Spectres d'excitation normalisés des deux phases X1-Y ₂ SiO ₅ :Ce et X2-Y ₂ SiO ₅ :Ce	86
Figure III.21. Niveaux d'énergie de cérium dans les deux phases X1 et X2 de la matrice Y ₂ SiO ₅	86
Figure IV.1. Diffractogramme DRX des échantillons de Lu ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ en fonction de la température de recuit 1100, 1200, 1300, 1400 °C	92
Figure IV.2. Analyse Williamson–Hall de Lu ₂ SiO ₅ :Ce recuit à différentes températures. Les droites obtenues sont tracées après ajustement des points expérimentaux	93
Figure IV.3. Courbe de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) d'un xérogel du Lu ₂ SiO ₅ :Ce.	94
Figure IV.4.a,b,c,d. Morphologie des échantillons de Lu ₂ SiO ₅ :Ce 1% sous l'effet du recuit thermique: non recuit, 1100, 1200, 1400 °C	96
Figure IV.5. Courbe de ln(D)= f(1000/T) de la fonction de Scott. les deux droites d'ajustement pour chaque phase sont tracées	98
Figure IV.6 –a- Spectres d'émission des échantillons de LSO:Ce ³⁺ 1% at. 1100, 1200, 1300,1400°C , -b- Spectres d'émission normalisés.	100
Figure IV.7. Effet de la température sur la luminescence de LSO:Ce ³⁺ 1% at	101
Figure IV.8. Photos des poudres de Lu ₂ SiO ₅ :Ce 1% sous excitations U-V (λ=366 nm)	101

Figure IV.9. Spectres d'excitation en fonction de la température de recuit des échantillons de $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+} 1\%$ at	102
Figure IV.10. Diffractogramme DRX des échantillons de $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ en fonction du pourcentage atomique de l'atome de Y.	104
Figure IV.11. Morphologie MEB des échantillons de $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ Avec différents pourcentages atomiques de l'atome de Y, a) 5% Y, b) 10% Y, c) 15% Y, d) 20% Y	106
Figure IV.12. Spectres d'émission des échantillons de $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ en fonction du pourcentage atomique de l'atome de Y.	108
Figure IV.13. Spectres d'émission normalisés des échantillons de $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ en fonction du pourcentage atomique de l'atome de Y.	108
Figure IV.14. Spectres d'émission des échantillons de $\text{X}_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$, Lu_2SiO_5 et $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5$ dopés 1% Ce^{3+}	109

Liste des tableaux

Tableau I.1. Famille des lanthanides du tableau du Mendeleïev	11
Tableau I.2. Structure électronique des terres rares et des ions +III correspondants	14
Tableau I.3. Les coordinations terres rares dans les ions d'oxyde dans les orthosilicates	19
Tableau I.4. paramètres structurels et physiques de Lu ₂ SiO ₅ à deux paramètres monocliniques	21
Tableau III.1. Taille des grains et paramètres cristallographiques des échantillons du YSO:Ce	38
Tableau III.2. Les paramètres d'interaction électron-phonon de (EG, PEG, PVA):YSO:Ce ³⁺	73
Tableau III.3. Taille des grains et paramètres cristallographiques des échantillons de X1-Y ₂ SiO ₅ :Ce recuit à 950, 1000, 1050 °C	75
Tableau III.4. Taille des grains et paramètres cristallographiques de l'échantillon de X2-Y ₂ SiO ₅ :Ce recuit à 1250 °C	81
Tableau IV.1. Taille des grains et paramètres cristallographiques des échantillons de Lu ₂ SiO ₅ :Ce	93
Tableau IV.2. Taille des cristallites des deux phases Lu ₂ SiO ₅ et Lu ₂ Si ₂ O ₇ en fonction de la température	97
Tableau IV.3. Taille des cristallites et paramètres cristallographiques des échantillons de (LuY) ₂ SiO ₅ :Ce	104

Introduction générale

En 1895, Röntgen découvre les rayons X grâce à la fluorescence visible de $K_2Pt(CN)_4$ sur une plaque de verre. L'utilisation de ce nouveau rayonnement, indécélable à l'œil, trouve alors son essor grâce au développement de matériaux luminescents qui absorbent efficacement les rayons X. C'est le début des scintillateurs [1].

Les matériaux scintillateurs sont utilisés dans de nombreux domaines, comme l'imagerie médicale, la physique des hautes énergies, l'exploration géophysique et la sécurité dans les aéroports [1]. L'amélioration des performances des photodétecteurs, des systèmes informatiques pour l'analyse d'image, ainsi que la volonté de repousser les limites de tous les systèmes de détection, font que la recherche sur le développement de nouveaux matériaux est actuellement très active. En optique moderne, les ions des terres rares ne cessent d'impressionner les scientifiques par leurs multiples applications. Il y a un nombre incroyable d'applications pour les matériaux activés aux ions terres rares et une grande partie de la technologie optique de pointe d'aujourd'hui et les innovations futures comptent sur leurs propriétés uniques [2].

Notre étude sur les propriétés optiques, et structurales des matériaux dopés par des terres rares, y compris la spectroscopie, la luminescence et les propriétés des transitions électronique $5d - 4f$ du cérium (Ce) pour des températures à 300 K. Une connaissance approfondie des propriétés de la structure électronique des matériaux optiques de terres rares activés est nécessaire pour guider la recherche de nouveaux matériaux qui satisfont à toutes les exigences telles que les lasers stables, les phosphores, les scintillateurs et les autres applications qui ne cessent d'émerger avec ce développement technologique considérable qui marque notre époque.

Ce travail de thèse est consacré à l'élaboration par voie sol-gel des nouveaux matériaux et à l'étude de leurs potentialités dans le domaine de la scintillation. Les matériaux inorganiques d'orthosilicates sont très denses et apparaissent prometteurs pour des applications dans le domaine de la scintillation. Notre choix s'est porté sur Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 et $(Lu_x Y_{1-x})_2SiO_5$ dopés aux ions des terres rares. Ce type de matériaux inorganiques qui sont considérés comme stables et récents se présentent sous forme de poudre polycristalline de couleur blanche. Nous avons choisi d'utiliser principalement comme activateur l'ion de cérium (Ce). Le choix du cérium comme ion activateur (Ce^{3+}) provient du fait qu'il contient un seul électron actif sur la couche 4f, conduisant à une simple structure des niveaux d'énergie par rapport aux autres ions terres rares. Les fortes valeurs des sections efficaces des

transitions interconfigurationnelles d'excitation et d'émission 4f-5d, permises à l'ordre dipolaires électriques, ajoutent un paramètre de choix supplémentaire pour l'ion Ce^{3+} . En plus, les niveaux simples de Ce^{3+} , peuvent être utilisés pour élaborer des modèles, afin d'étudier la décomposition de la configuration excitée 5d et la variation de la position de ses niveaux dans des sites de symétries ponctuelles différentes. Ces matériaux élaborés, ont été aussi analysés par plusieurs techniques de caractérisation expérimentales à savoir, la photoluminescence, La calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la DRX, la Microscopie électronique à Balayage, la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier. Cette recherche a été menée au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger département des Lasers.

Ce travail de thèse est constitué de quatre chapitres :

- Le premier chapitre s'attachera à décrire les caractéristiques physiques des matériaux scintillateurs, leur propriétés optiques et structurales et aussi le processus physique de scintillation ainsi les propriétés optiques des terres rares, configuration électronique, leurs niveaux d'énergie et des processus fondamentaux nécessaires à la compréhension des phénomènes étudiés.
- Le deuxième chapitre est dédié à la description des différentes matrices étudiées et à la méthode d'élaboration Sol-Gel des différentes poudres polycristallines d'orthosilicate de type Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 et $(Lu_x Y_{1-x})_2SiO_5$ ainsi les techniques d'analyse d'enregistrement des spectres d'absorption FTIR, d'émission, d'excitation, diffraction par rayons X (DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la morphologie par microscope électronique à balayage (MEB).
- Le troisième chapitre est consacré à l'ensemble des résultats obtenus sur les échantillons de Y_2SiO_5 dopé 1% d'ion Cérium. Nous vérifions, tout d'abord, leurs structures par DRX et leurs températures de fusion et de cristallisation par DSC ainsi la morphologie par microscope électronique à balayage (MEB). Ensuite, nous entamons l'enregistrement des spectres d'absorption FTIR sur spectrophotomètre. Nous sondons ensuite, le potentiel d'émission de nos échantillons par l'enregistrement des spectres d'excitation qui présentent les bandes à exciter pour obtenir l'émission voulue.

- Le quatrième chapitre est consacré en première partie à l'étude des poudres luminophores de type Lu_2SiO_5 dopé 1% d'ion Cérium en utilisant presque les mêmes techniques d'analyses du troisième chapitre. Les propriétés structurales et optiques de ce matériau seront étudiées en fonction du traitement thermique (température de recuit). En deuxième partie, on fait introduire l'atome d'yttrium (Y) dans la matrice de Lu_2SiO_5 avec différents pourcentages atomiques, dans l'espoir d'augmenter l'intensité d'émission et tout en gardant une forte densité de l'échantillon, et on refait les mêmes étapes d'études structurales et de luminescence comme précédemment sur ces échantillons de type orthosilicates $(\text{Lu}_x \text{Y}_{1-x})_2\text{SiO}_5$ 1% d'ion Cérium.

Références

- [1]. Ludivine Pidot. Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI. 2004
- [2]. Laouamri-Cheddadi Amel. Thèse doctorat, Université Badji- Mokhtar- Annaba. 2014.

***Chapitre - I - Notions générales sur les matériaux
scintillateurs***

1. Les caractéristiques des matériaux scintillateurs

Les matériaux scintillateurs sont utilisés pour la détection des particules “hautes” énergies en les convertissant en lumières ultra-violette, visible ou infra-rouge dont les longueurs d’ondes correspondent aux domaines de sensibilité des différents photodétecteurs (photomultiplicateur, photodiode, film photographique, caméra CCD, silicium amorphe...). L’utilisation de ce type de matériaux remonte à la découverte des rayons X par Röntgen (1895). A cette époque le scintillateur utilisé était le ZnS sous forme de poudre polycristalline. Depuis, les systèmes utilisant des radiations ionisantes se sont développés et les performances requises des matériaux scintillateurs ont évolué avec les nouveaux domaines d’application. De plus, l’amélioration des performances des photodétecteurs, des systèmes informatiques pour l’analyse d’image, ainsi que la volonté de repousser les limites de tous les systèmes de détection, font que cette recherche très ancienne demeure extrêmement active, il suffit pour s’en convaincre de se reporter aux différents compte-rendus de conférences portant sur ce sujet depuis dix ans [1-5].

Les matériaux scintillateurs sont utilisés dans de nombreux domaines, comme l’imagerie médicale, la physique des hautes énergies, l’exploration géophysique, la sécurité dans les aéroports... En particulier, la tomographie à émission de positons (TEP) est une technique d’imagerie médicale particulièrement intéressante car elle permet de suivre *in-vivo* un métabolisme par injection de produits radio-pharmaceutiques. Le développement récent des infrastructures et des radio-pharmaceutiques liés aux TEP a fortement dynamisé le secteur, qui devrait connaître une forte croissance ces prochaines années. Sachant qu’un appareil de TEP requiert environ 10 000 cm³ de cristaux scintillateurs, la découverte et le développement de nouveaux matériaux pour la détection des rayonnements gamma constituent donc des enjeux économiques importants.

En tomographie, le matériau scintillateur est soumis à des irradiations γ ; plusieurs étapes consécutives vont ensuite conduire à l’émission finale. Le processus de scintillation peut être divisé en trois étapes qui conditionnent quelques-uns des critères de choix d’un bon scintillateur : un fort pouvoir d’absorption du rayonnement, lié à la densité du matériau notamment, une réponse rapide et un rendement lumineux élevé.

La recherche sur les matériaux scintillateurs est d'autant plus active qu'ils constituent l'un des facteurs limitant des systèmes d'imagerie. La description des différents paramètres caractéristiques d'un matériau scintillateur est présentée ci-dessous :

1.1. Le rendement lumineux ou rendement de scintillation

Il correspond à la quantité de photons de scintillation émis pour une excitation d'un photon d'énergie donnée. Dans la suite nous utilisons soit le terme "rendement lumineux" soit le terme "rendement de scintillation" indifféremment pour désigner ce rendement dont l'unité communément utilisée est le "nombre de photons/MeV". En règle générale, toutes les applications recherchent le rendement lumineux le plus élevé possible. Cependant, si pour certaines d'entre elles, le rendement est le critère le plus important, pour d'autres il relève plutôt du "confort" d'utilisation. Il est à noter que la mesure de ce rendement est extrêmement délicate et sujette à des cautions dans le cas des échantillons du laboratoire. Sa mesure dépend fortement des conditions de détection du faisceau émis (on ne mesure que les photons qui sortent du matériau suite à une excitation par un photon γ d'une énergie donnée). Cette détection de lumière dépend de la qualité du matériau (effet d'autoabsorption de la lumière), des états de surfaces (pertes à la réflexion), de la forme et des dimensions du scintillateur. Pour deux échantillons présentant un rendement interne équivalent, on peut obtenir une grande variation de la mesure du rendement de scintillation. Ce paramètre influence la qualité de la mesure de l'énergie du photon γ à détecter (résolution énergétique). Ce rendement interne doit le plus possible être linéaire, homogène dans le matériau, n'évoluant ni avec le temps ni avec la température [6].

1.2. La densité

Ce paramètre conditionne la probabilité d'interaction des photons de haute énergie par unité de longueur du matériau. On parlera ainsi de longueur d'atténuation d'un matériau à une énergie donnée. Néanmoins, à densité égale, un matériau à Z_{eff}^d élevé favorisera l'effet photoélectrique par rapport à l'effet Compton.

1.3. Le déclin de scintillation

Il correspond au temps moyen d'émission lumineuse associé à l'absorption d'un photon haute énergie. En général, la complexité des processus de transferts d'énergie mis en jeu rend le déclin de fluorescence non exponentiel et l'unité généralement utilisée est le temps

écoulé pendant l'émission d'un pourcentage fixé de la lumière totale émise (par exemple 500 ns pour l'émission de 90 % de la totalité de la lumière). Cette grandeur est importante pour toutes les techniques utilisant le comptage, car un déclin de scintillation trop lent limite la fréquence de détection. Les méthodes d'imagerie utilisant l'intégration du signal de scintillation (caméra CCD par exemple) nécessitent moins une scintillation rapide (la ms est un ordre de grandeur souvent acceptable). Néanmoins, ces techniques sont très sensibles aux phénomènes de post-luminescence (scintillation retardée très lente) car elles mettent en jeu des doses d'irradiation plus élevées. Il arrive donc que des matériaux continuent à scintiller quelques minutes après l'excitation et ce, avec une fraction de l'intensité initiale faible mais cependant détectable [6].

1.4. La longueur d'onde d'émission

Elle doit correspondre au maximum de sensibilité du photodétecteur désiré. Le choix est souvent économique ou technique. Par exemple les caméras CCD sensibles dans l'UV sont beaucoup plus onéreuses que celles sensibles dans le visible.

1.5. Dommages par radiation

Ces effets correspondent à une modification du rendement lumineux observé lors des irradiations avec des doses très élevées. Ces dommages peuvent apparaître sous plusieurs formes. La plus fréquente est la diminution du coefficient de transmission du cristal dans le domaine de fluorescence du matériau. Lorsqu'ils sont soumis à des fortes doses d'irradiation, les matériaux entraînent la diminution du rendement de scintillation. Ces radiations peuvent aussi engendrer des dommages qui modifient le rendement intrinsèque du matériau. Dans certains cas, l'irradiation préalable peut même augmenter le rendement de scintillation.

1.6. La stabilité mécanique, chimique et thermique

Le matériau doit avoir le pouvoir de résister aux contraintes mécaniques qui peuvent être énormes dans les grands appareillages. L'hygroscopie des matériaux rend leur manipulation plus délicate, et s'ils sont scellés dans des enveloppes étanches, cela réduit la compacité d'un système ainsi que l'angle solide de détection. Enfin dans certains cas, le rendement de scintillation peut dépendre de la température. Alors Il y a lieu de contrôler soigneusement la température ce qui accroît d'autant le prix et la complexité du système.

1.7. Coût, développement

Un échantillon du laboratoire de quelques millimètres peut posséder les meilleures qualités de scintillation possibles, il est sans intérêt (du point de vue de l'application) s'il est impossible de le produire de taille raisonnable et de façon reproductible. C'est pourquoi, la perspective d'un développement industriel doit être intégrée dans les objectifs de la recherche. Si l'appareillage utilisé nécessite une grande quantité de matériaux scintillateurs, le coût de la matière première ainsi que le coût d'élaboration du scintillateur peuvent être des paramètres déterminants [6].

2. Les différents types de scintillateurs

Les matériaux scintillateurs peuvent être :

a. *Organiques* :

Ils sont constitués par des polymères sous forme massive, ce qui représente un grand avantage du point de vue de coût de fabrication, mais leur faible densité n'en fait pas de bons candidats pour la détection de particules haute énergie (rayons X, γ) [7].

b. *Inorganiques* :

- Polycristallins (poudres, massifs et films) : Ils sont largement utilisés dans les écrans de télévision (luminophores). Ces scintillateurs ont rendu possible l'obtention des photographies du corps humain depuis la découverte des rayons X en 1895.
- Monocristallins (matériaux massifs) : Ils sont utilisés dans l'imagerie médicale nucléaire et la physique des hautes énergies.

3. Propriétés d'un meilleur scintillateur

Quand un rayonnement ionisant interagit avec la matière, il y a excitation ou ionisation d'un grand nombre d'atomes et de molécules et quand ces derniers retournent à leurs états fondamentaux, il y a création possible d'un centre de luminescence (point d'émission de lumière lors d'une recombinaison $e^- - h^+$) qui conduit à une émission possible de photons dans le domaine du visible ou proche de celui-ci (UV) on dit qu'il y a radioluminescence, luminescence ou scintillation. Le nombre de photons émis N_{hy} proportionnel E_{abs} dans le matériau.

Un des détecteurs les plus répandus pour la détection des particules est basé sur ce principe : détecteur à scintillation ou photoscintillateur. La lumière émise est convertie en impulsion électrique par un photomultiplicateur (PM) ou une photodiode (figure I.1).

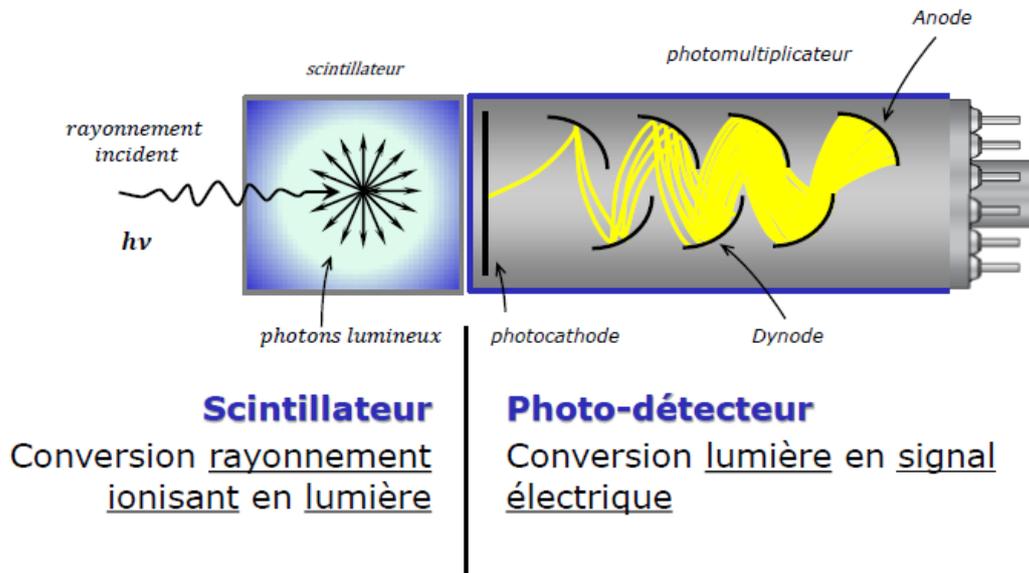


Figure I.1. Scintillateur et photo-détecteur

Un bon scintillateur doit répondre aux conditions suivantes :

- La conversion de l'énergie cinétique du rayonnement ionisant en photons détectables doit avoir une efficacité élevée.
- Le nombre de photons émis doit être α à l'énergie déposée par le rayonnement ionisant dans le milieu.
- Le matériau doit être transparent à la longueur d'onde de sa propre lumière de scintillation.
- Le temps de vie du centre de luminescence doit être nul ou au moins extrêmement faible.
- L'impulsion de lumière doit être aussi courte que possible.
- L'indice de réfraction du matériau doit être proche de celui du verre ($n \approx 1.5$) pour éviter une réflexion totale à l'interface entre le scintillateur et le photomultiplicateur dont l'enveloppe est en verre.
- Le matériau doit être chimiquement et mécaniquement stable, facile à produire et peu cher.

4. Mécanismes de scintillation

Lorsqu'un matériau scintillateur est soumis à des irradiations, plusieurs étapes consécutives vont conduire à l'émission finale. La figure I.2. illustre le mécanisme de scintillation pour les scintillateurs inorganiques qui est déterminé par la structure électronique en bande du réseau cristallin.

- Excitation créée par une particule ionisante permet de faire passer un e^- dans la bande de conduction,
- Outre la formation de paires e^- - trous libres, des paires faiblement liées appelées excitons sont également créées.
- Les paires e^- - trous libres et les excitons peuvent migrer librement dans le cristal et être capturés par des impuretés (ionisation d'un atome d'impureté)
- Recombinaison: émission de lumière ou transformation en chaleur
- Piégeage possible ("afterglow")

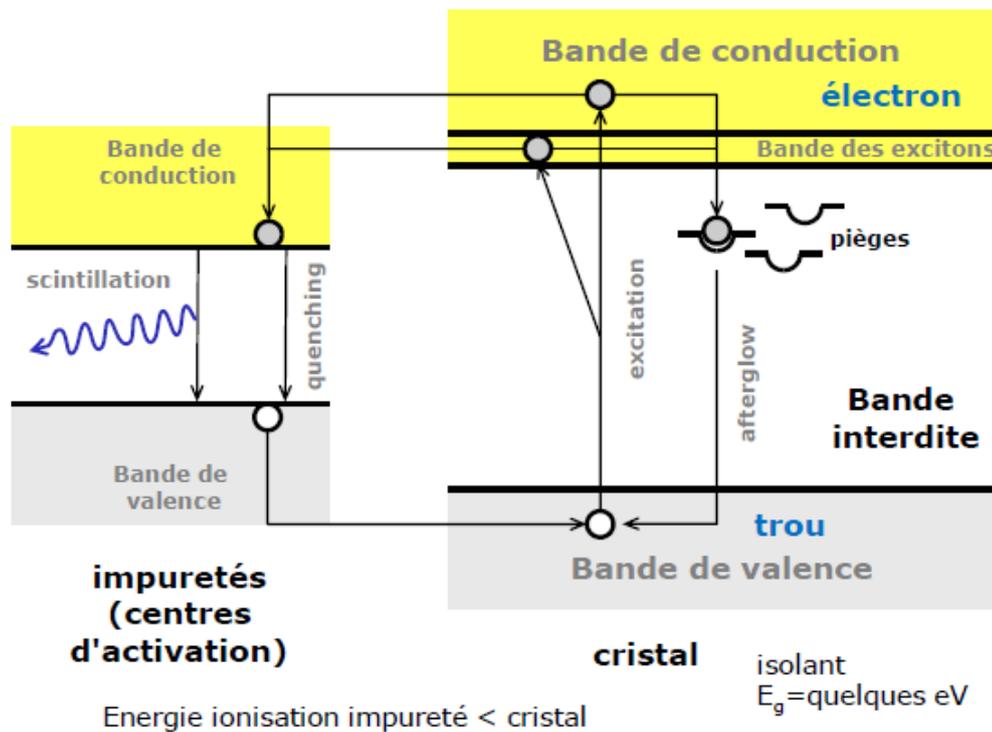


Figure I.2. Mécanismes de scintillation

5. Les terres rares

Les terres rares, regroupent les 15 éléments métalliques présentant un numéro atomique compris entre $Z = 57$ et $Z = 71$ (tableau I .1), situés tous dans une même ligne du tableau périodique, auquel on ajoute les éléments voisins, l'yttrium (Y), lanthane (La) et le scandium (Sc). Notons que cette dénomination est impropre en raison de la relative abondance de ces éléments qui représentent 0,016 % de la croûte terrestre (10 fois plus que le plomb et mille fois plus que l'argent).

Les terres rares peuvent remplir trois rôles dans les phénomènes de luminescence qui vont nous intéresser :

- Absorbeur : cet ion absorbe les photons incidents dans le matériau luminescent
- Émetteur : cet ion émet les photons finaux du phénomène de luminescence
- Sensibilisateur : cet ion optionnel a pour rôle d'améliorer la capture des photons incidents et de transmettre l'énergie à l'absorbeur

Sc
Y
La

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Tableau I.1. Famille des lanthanides du tableau du Mendeleïev

5.1. Configuration électronique des terres rares

Les atomes des terres rares sont caractérisés par la structure électronique du Xénon à laquelle s'ajoutent deux électrons 5s, six électrons 5p, n électrons 4f et éventuellement un électron 5d pour les atomes de Cérium, Gadolinium et Lutétium. Leur configuration électronique s'écrit alors : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^n$ (et éventuellement $5d^1$), elle peut aussi s'écrire sur la base de la configuration électronique du Xénon comme suit :



Ces atomes de terres rares ne se différencient donc pas par la structure électronique de leurs couches externes (5s et 5p) mais par le remplissage progressif de la couche $4f^n$ où n prend toutes les valeurs de 1 à 14. C'est d'ailleurs cette propriété qui justifie le fait que les lanthanides soient regroupés dans le tableau périodique en une seule case. Le degré d'oxydation le plus fréquemment observé pour ces atomes est le degré 3+ qui correspond en notation condensée à la configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^N$, N variant de 1 à 14. Notons toutefois qu'il existe certains ions de terre rare à l'état divalent (Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} , Dy^{2+} et Tm^{2+}) ou à l'état tétravalent (Ce^{4+}). Ces ions présentent des propriétés optiques intéressantes, notamment par la présence de larges bandes d'émission dans le cas des ions divalents.

La grande originalité des ions des terres rares réside dans la faible expansion radiale des orbitales 4f (Figure I.3). Ces orbitales 4f sont, en effet écrantées de l'environnement par les orbitales $5s^2 5p^6$, ce qui leur confère des propriétés plus proches des atomes dans un gaz que des atomes dans un solide. Le tableau I.2 donne les couches successives des ions trivalents terres rares ainsi que la dénomination de leurs niveaux de base. En effet, en raison de la faible expansion radiale de ces orbitales, il apparaît que les niveaux électroniques 4f sont faiblement affectés par leur environnement. Cette caractéristique a conduit F Auzel [24] à qualifier les ions des terres rares "des îlots de physique atomique en physique du solide". La couche 4f est écrantée par les couches extérieures 5s (sur laquelle se trouvent deux électrons) et 5p (6 électrons) [25].

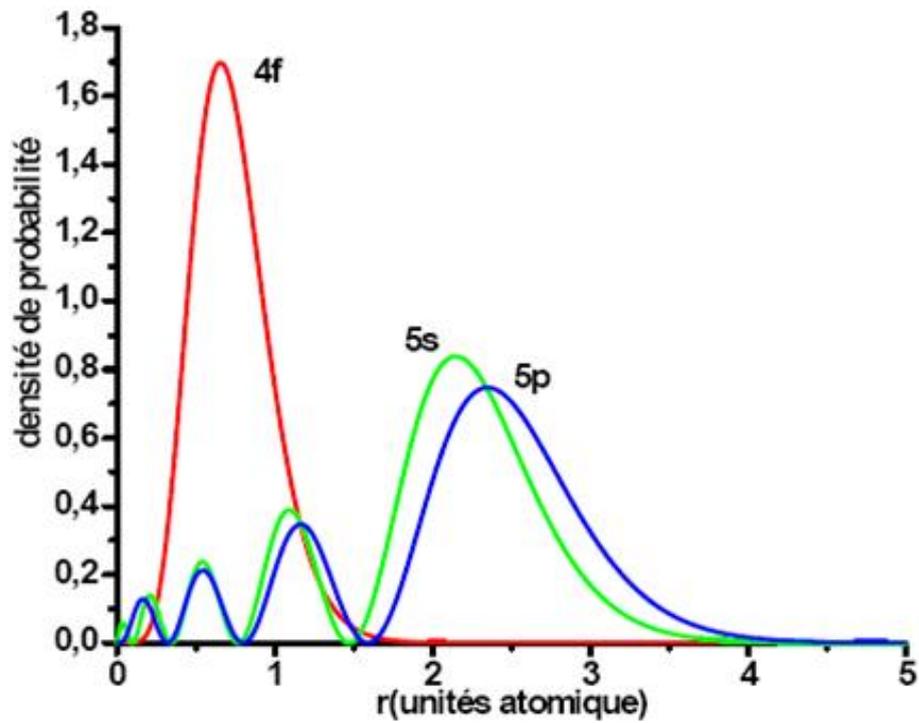


Figure I.3. Probabilité de présence des électrons en fonction de leur distance au noyau pour les orbitales 4f, 5s, 5p et 6s des ions trivalents de terres rares (TR^{3+}) [25].

Elément	Configuration électronique	
	atome	ion (+III)
Scandium (Sc)	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Ar]
Yttrium (Y)	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]
Lanthane (La)	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]
Cérium (Ce)	[Xe] 4f ² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹
Praséodyme (Pr)	[Xe] 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ²
Néodyme (Nd)	[Xe] 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ³
Prométhium (Pm)	[Xe] 4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁴
Samarium (Sm)	[Xe] 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁵
Europium (Eu)	[Xe] 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁶
Gadolinium (Gd)	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷
Terbium (Tb)	[Xe] 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁸
Dysprosium (Dy)	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹
Holmium (Ho)	[Xe] 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰
Erbium (Er)	[Xe] 4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹¹
Thulium (Tm)	[Xe] 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹²
Ytterbium (Yb)	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	[Xe] 4f ¹³
Lutétium (Lu)	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴

$[Ar] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
 $[Kr] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$
 $[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

Tableau I.2. Structure électronique des terres rares et des ions +III correspondants. [25].

5.2. Transitions 5d-4f des lanthanides

Dans ce travail, on s'intéresse uniquement aux matériaux de cette dernière famille, et notamment dopé par l'ion de cérium (Ce³⁺). Ils représentent un bon compromis entre réponse rapide et rendement lumineux élevé. Cet ion lanthanide possède un électron célibataire, qui, à l'état fondamental, se trouve dans le niveau 4f¹ et, à l'état excité, dans le niveau 5d¹ (Figure I.4.a). Le couplage spin-orbite (SO) entraîne un éclatement de l'état fondamental 4f¹ en deux niveaux ²F_{5/2} et ²F_{7/2}, séparés d'environ 2 000 cm⁻¹. Selon la symétrie du champ cristallin (Δ), la configuration 5d¹ peut donner de deux à cinq niveaux ²D. Ces niveaux d'énergie se situent idéalement dans la bande interdite de la matrice hôte (Figure I.4.b). Les photons émis par transition 5d¹ - 4f¹, permise de spin et de symétrie, ne seront donc pas réabsorbés par le matériau. L'écart énergétique entre le niveau fondamental 4f¹ et le premier niveau excité 5d¹

étant supérieur à 2,5 eV [26], une émission non-radiative par relaxation multiphonon est très peu probable. Une efficacité lumineuse élevée est donc attendue.

En revanche, pour certains matériaux, la luminescence du cérium n'est pas observée. C'est le cas de $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ ou encore $\text{LaAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$. Le premier état excité $5d^1$ de l'ion Ce^{3+} se situe au même niveau que le bas de la bande de conduction de la matrice (Figure I.4.c), si bien que l'excitation de l'ion Ce^{3+} conduit à son auto-ionisation. L'électron excité est délocalisé dans la bande de conduction, il peut éventuellement être piégé par une impureté ou un défaut mais en aucun cas ne conduit à l'émission du Ce^{3+} . Ce phénomène de délocalisation de l'électron dans la bande de conduction a été mis en évidence par des mesures de photoconductivité [27]. Par conséquent, la position relative des niveaux $5d$ de l'ion Ce^{3+} par rapport à la bande interdite de la matrice est un paramètre important pour mieux comprendre les mécanismes de scintillation et les propriétés qui en découlent. Cette position relative est liée à la largeur de la bande interdite E_{VC} de la matrice (Figure I.4.c) et à l'écart énergétique entre le niveau fondamental $4f^1$ et le premier niveau excité $5d^1$ du cérium.

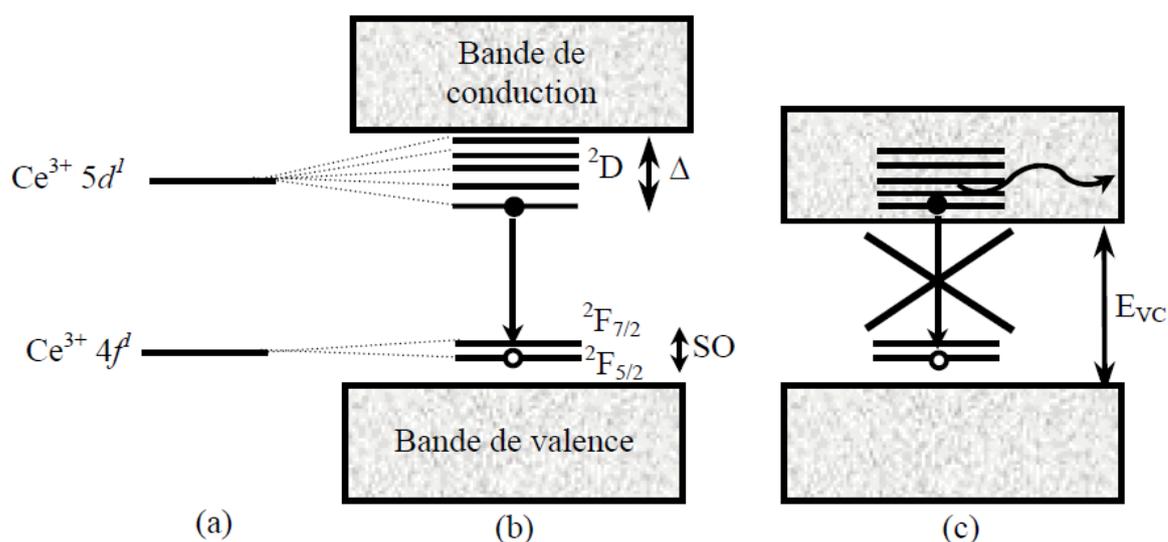


Figure I.4. Schémas des niveaux d'énergie de l'ion Ce^{3+} (a) libre, (b) au sein d'une matrice à large bande interdite, (c) au sein d'une matrice à faible bande interdite.

Cette famille de composés est actuellement utilisée dans de nombreuses applications, notamment en catalyse, métallurgie, magnétisme et naturellement en optique.

Dans cette dernière application, les terres rares sont utilisées pour leurs propriétés électroniques permettant l'obtention d'émissions intenses allant de l'ultra-violet (UV) à l'infrarouge (IR) moyen. Parmi ces émissions, deux cas doivent cependant être distingués:

Dans le cas d'une transition intraconfigurationnelle entre niveaux $4f$, les raies observées sont fines et leur position en longueur d'onde dépend peu de leur environnement. Cette propriété provient de la très faible interaction entre l'environnement et les électrons $4f$ qui se traduit par une très faible influence du champ cristallin par rapport à la répulsion coulombienne et au couplage spin orbite.

Dans le cas d'une transition interconfigurationnelle $4f-5d$, les bandes d'absorption et d'émission sont beaucoup plus larges et présentent une variation importante de leur position en fonction de la matrice hôte. Cette différence provient du fait que les orbitales $5d$ sont très sensibles aux variations d'environnement. On retrouve alors un comportement voisin des métaux de transitions.

En optique, ces deux propriétés différentes sont mises à profit dans de nombreuses applications, Nous pouvons citer par exemple :

- Les lasers solides basés sur les monocristaux ou les fibres optiques.
- Les phosphores.
- Les cristaux et nanocristaux de scintillateurs.
- Les dispositifs magnéto-optiques.
- Les matériaux photosensibles (photochromisme).

6. Les propriétés des matrices étudiées

6.1. La structure cristalline

$R_2SiO_5:Ce$ ($R=Lu, Y$) et autres luminophores d'oxyde, ont une meilleure stabilité thermique et chimique par rapport à certains sulfures qui sont actuellement utilisés dans certains écrans d'affichages. $R_2SiO_5:Ce$ a une structure cristalline très compliquée et son mécanisme de luminescence nécessite intenses recherches pour comprendre pleinement ce phénomène. De littérature, les orthosilicates avec des terres rares de grand rayon ionique (La-Tb) cristallisent dans une structure de type X1 monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ [28], alors pour qu'ils ont un petit rayon ionique (Dy-Lu, Sc) ont une structure de type X2 avec le groupe spatial $C2/c$ [29]. On peut dire que la matrice Lu_2SiO_5 étudiée dans ce travail cristallise seulement dans la structure X2 avec le groupe d'espace $C2/c$. Certains rapports décrivent la structure LSO dans la structure $I2/a$, un système qui représente le même groupe d'espace cristallographique avec un autre ensemble d'axes [30]. Les structures X1 et X2 de l'autre matrice étudiée Y_2SiO_5 sont obtenues lorsque on fait le recuit au dessous et au dessus de $1190\text{ }^\circ\text{C}$, respectivement [31]. Dans chacune de ces deux phases, il existe deux sites possibles de Y^{3+} dans la matrice Y_2SiO_5 [28, 29]. Ces deux sites sont apportés à la différence des nombres de coordination (CN).

Au cours du procédé de préparation de $Y_2SiO_5:Ce$, l'ion activateur de Ce^{3+} (rayon de 0,106 nm) peut facilement substituer l'ion Y^{3+} (rayon de 0,093 nm) résultant donc deux sites cristallographiques différents occupés par Ce^{3+} . Les notations A1 et A2 sont données pour les deux sites de la phase X1 avec CN (Nombres de Coordination) 9 et 7. B1 et B2 sont désignés à la phase X2 avec CN 6 et 7. A1 avec le CN de 9 signifie qu'il y a 8 sont des atomes d'oxygène liés à l'yttrium et de silicium et un seul qui est lié seulement à l'yttrium (tableau I.3). CN 7 signifie que quatre atomes d'oxygène sont liés l'un à l'yttrium et de silicium et 3 sont liés seulement à l'yttrium. Les deux B1 et B2 ont deux atomes d'oxygènes qui ne sont pas liés à l'yttrium [32].

La Luminescence dans $Y_2SiO_5:Ce$ produite en raison de la transition caractéristique de l'ion Ce^{3+} . Y_2SiO_5 a une large bande interdite d'environ 7,4 eV (isolant), le dopage avec un activateur tel que « Ce » crée une structure de niveau d'énergie à l'intérieur de l'intervalle de la bande interdite de la matrice et la transition 5d à 4f a lieu.

Le fractionnement du niveau d'énergie « 4f » dans les niveaux d'énergie $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ est dû à l'électron de 4f dans le Ce^{3+} ayant la capacité de présenter un spin +1/2 et -1/2 [33, 34].

Cela crée l'attente d'un spectre lumineux avec deux pics principaux dans la région bleue (entre 400 et 500 nm). Les propriétés luminescentes et la structure cristalline complexe de la poudre de $Y_2SiO_5:Ce$ sont montrés sur la figure I.5 et I.6.

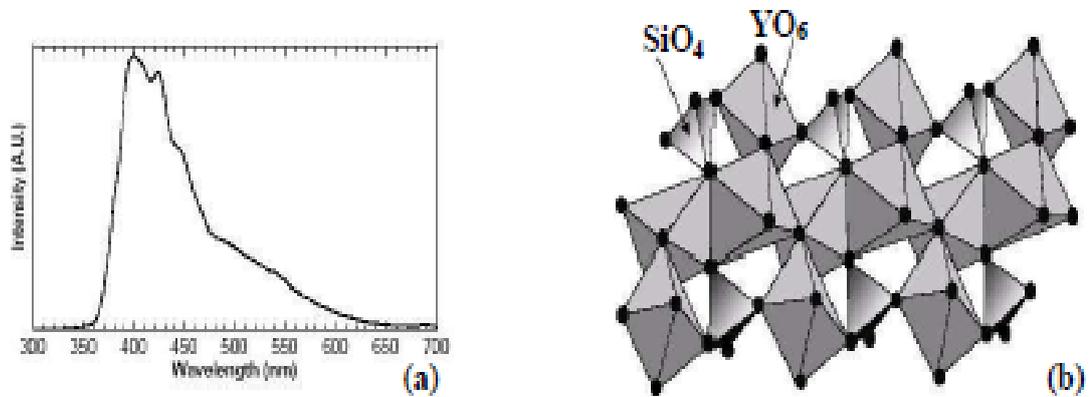


Figure I.5. a) spectre d'émission $(Y_{1-x}Ce_x)_2SiO_5$ de Bosze et al. [35] et b) schéma de la structure cristalline de Y_2SiO_5 [36].

La figure I.6 montre les structures tétra et octaèdre de SiO_4 et YO_6 qui forme la structure cristalline monoclinique de la matrice Y_2SiO_5 comme on le voit d'après la Fig. 5b.

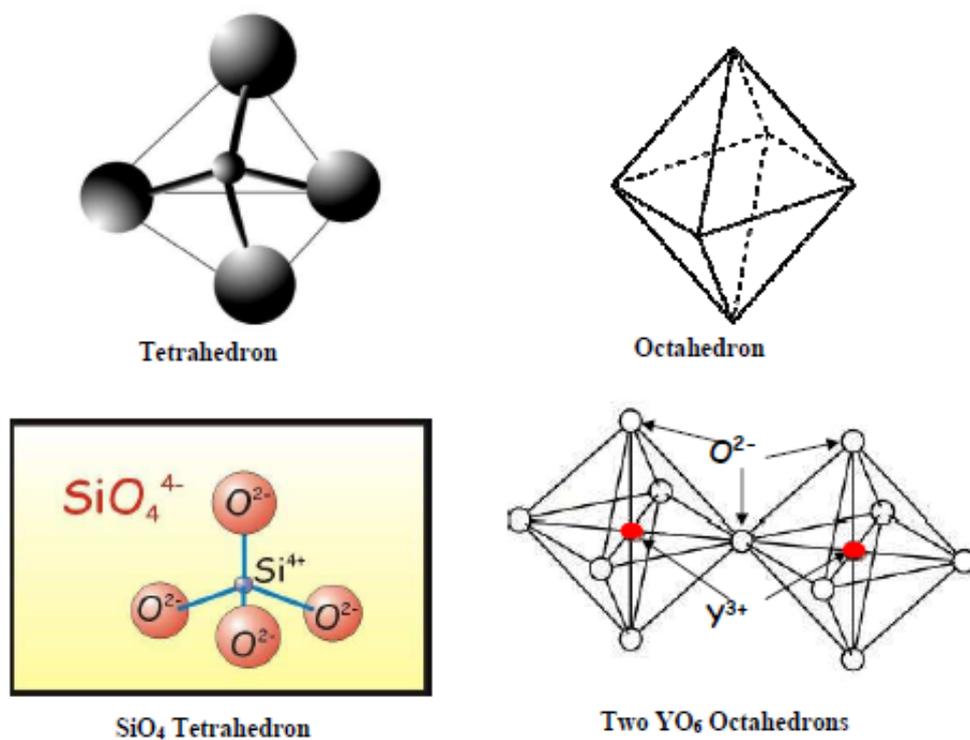


Figure I.6. Schémas illustrant le tétra et octaèdre SiO_4 et YO_6 structures de Y_2SiO_5 [37, 38, 39].

	<i>Structure - X1- Y₂SiO₅</i>		<i>Structure - X2- Y₂SiO₅</i>	
	Site A1	Site A2	Site B1	Site B2
Nombre total de coordination	9	7	7	6
Nombre des atomes de silicium et d'yttrium liés aux atomes d'oxygènes	8	4	5	4
Nombres des atomes d'yttrium liés aux atomes d'oxygènes	1	3	2	2

Tableau I.3. Les coordinations terres rares dans les ions d'oxyde des orthosilicates [29]

Dans les deux structures X1 et X2 de R₂SiO₅ (R = Lu, Y), il ya deux sites de terres rares à très faible point de symétrie (C1). La coordination des ions de terres rares à l'oxyde est assez différente dans ces sites.

Les ions de Lutétium occupent deux sites cristallographiques (Lu1, Lu2) avec le point de symétrie C1 et nombre de coordination 7 pour Lu1 et 6 pour Lu2 (figure I.7). Ces sites sont faciles à atteindre pour dopants de terres rares [30].

Les paramètres structuraux et physiques des deux types de Lu₂SiO₅ monocliniques et les distances interatomiques sélectionnés sont présentés dans le tableau I.4.

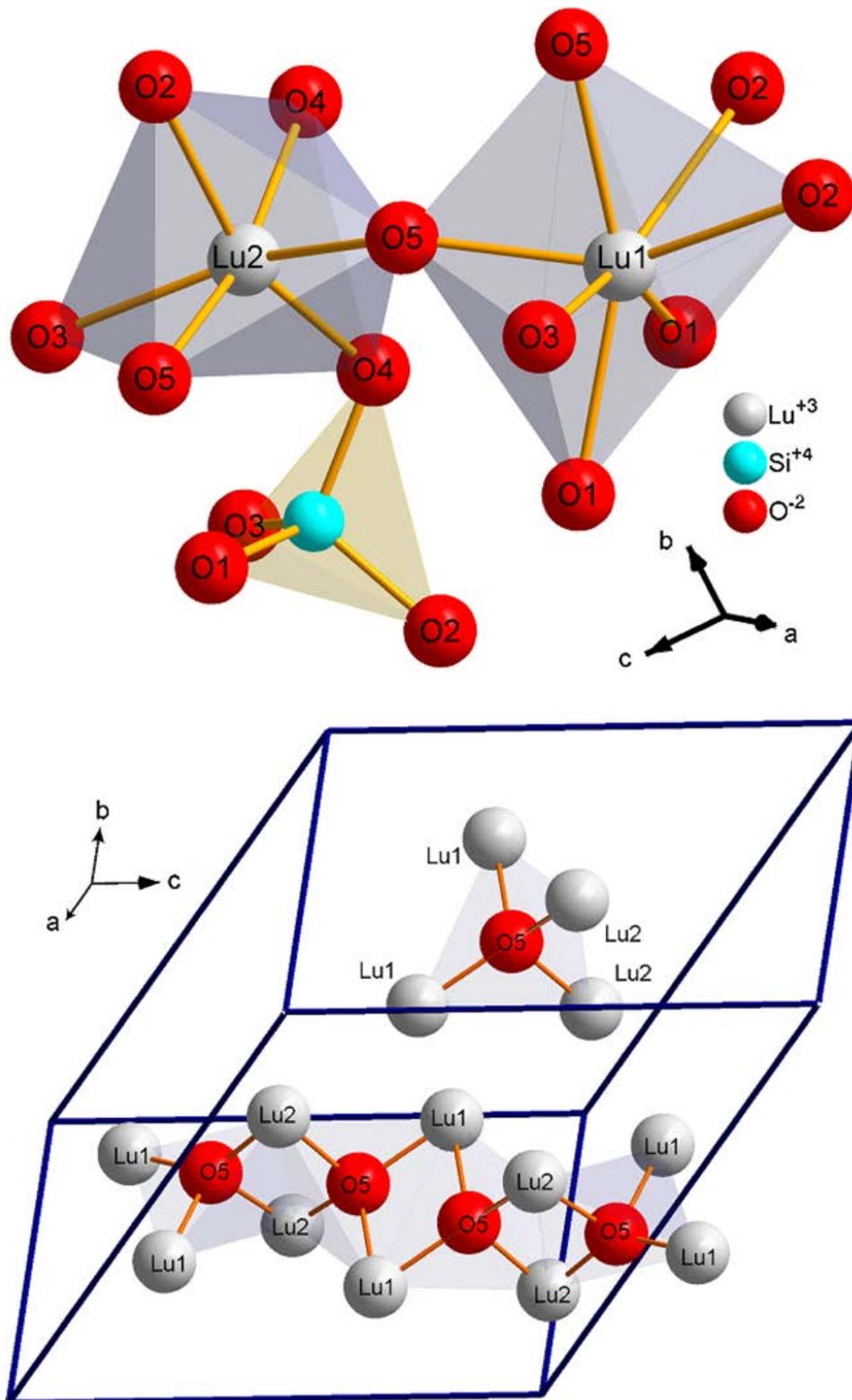


Figure I.7. polyèdres de Lu1 et Lu2 dans Lu₂SiO₅ (image du haut) et la coordination du sphère de O5 d'oxygène non lié au silicium [30]

Structure	(Lu ₂ O) (SiO ₅)	(Lu ₂ O) (SiO ₅)
Groupe d'espace	C2/c	I2/a
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Paramètres du maille (Å)	a = 14.277(4) b = 6.6398(4) c = 10.2465(6) β = 122.224(1)°	a = 10.2550(2) b = 6.6465(2) c = 12.3626(4) β = 102.422(1)°
Volume (Å ³)	821.74	822.91(4)
Densité (g cm ⁻³)	7.4	7.3
Sites Lu /(CN)	Lu1 (CN=7), Lu2 (CN=6)	Lu1 (CN=6), Lu2 (CN=7)
Point de symétrie	C1	C1

Tableau. I.4. paramètres structurels et physiques de Lu₂SiO₅ à deux paramètres monocliniques [30]

6.2. Diagramme de phase de TR₂O₃-SiO₂

Les silicates d'yttrium et le lutétium ont diagramme de phase semblable qui est représenté sur la Figure.1.8. Il résulte de la Fig.1.8 que les deux composés stœchiométriques, TR₂SiO₅ et TR₂Si₂O₇ (TR = Y, Lu), sont stables à température ambiante. Deuxième conclusion importante est la présence de la région avec une miscibilité limitée de SiO₂ et TR₂Si₂O₇ qui est une condition favorable à la préparation du nanocomposite TR₂Si₂O₇ dans la matrice de silice [40].

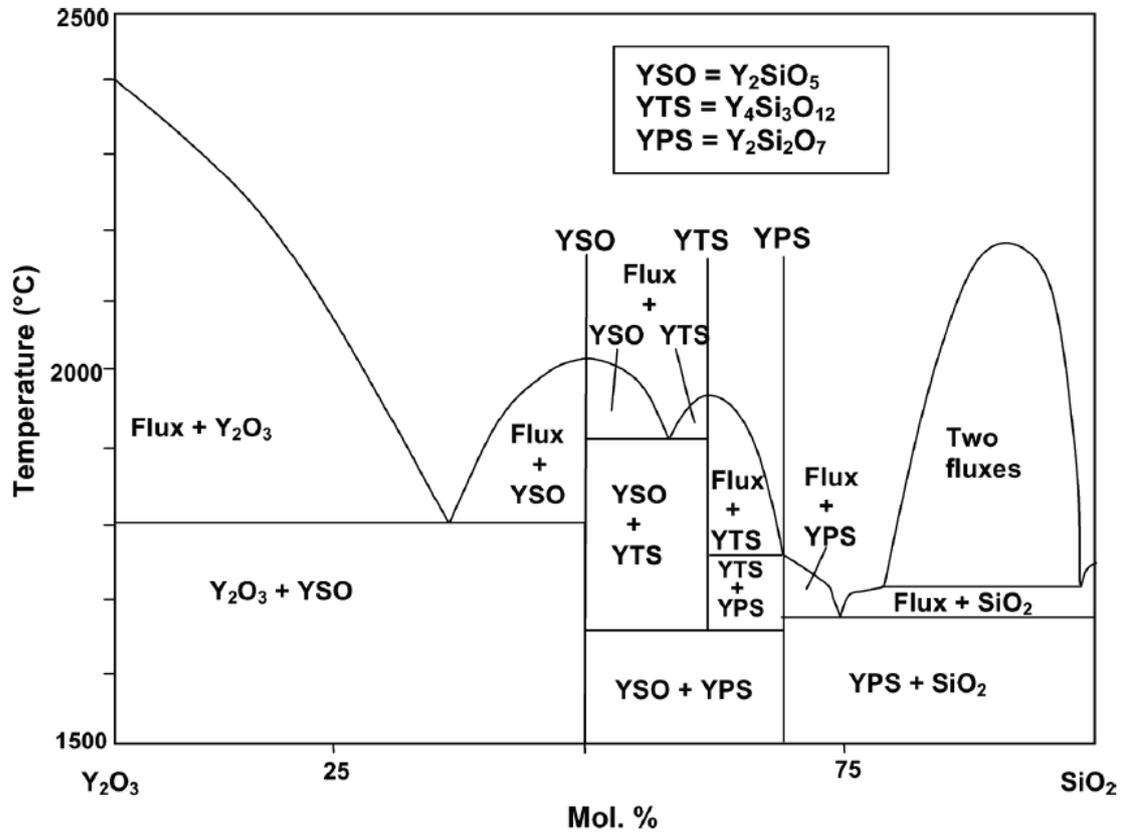


Figure 1.8. Diagramme de phase de $TR_2O_3-SiO_2$ ($TR = Lu, Y$) [40].

Références

- [1]. Mark B. Goldberg. Heavy scintillator for scientific and industrial applications : Proceedings of the crystal 2000 international workshop. Chamonix, France, 2000.
- [2]. S. E. Derenzo, W. W. Moses, M. J. Weber, and A. C. West. Materials research society : Symposium proceedings. San Francisco, California, 1994.
- [3]. C. Dujardin, A. Garcia-Murillo, C. Pédrini, C. Madej, C. Goutaudier, A. Koch, A. G. Petrosyan, K. L. Ovanesyan, G. O. Shirinyan, and M. J. Weber. Proc. of the Fifth Int. Conf. on Inorg. Scint. and their Appl. V. V. Mikhailin, 1999.
- [4]. Y. S. Lu, C. S. Mao, and X. W. Tang. Proceedings of the international conference on inorganic scintillators and their applications. Shangai, P. R. China, 1997.
- [5]. S. Schweizer, U. Rogulis, S. Assmann, and J. M. Spaeth. Proceedings of the fifth international conference on inorganic scintillators and their applications. Moscow, Russia, 1999.
- [6]. Antonieta GARCIA MURILLO. Thèse doctorat Université Claude Bernard Lyon I. 2002
- [7]. G. F. Knoll. Radiation detection and Measurement. John Wiley, New York, 1989.
- [8]. F. De Notaristefani, P. Lecoq, and M. Schneegans. Scintillators for Scientific and Industrial Applications. Editions Frontières, 1993.
- [9]. Blasse G. and Grabmaier B.C., Luminescent materials, Springer Verlag (1994) Ch.9
- [10]. Knoll G.F., Radiation detection and measurement, 3rd edition, J. Wiley & Sons (2000) Ch.2&10
- [11]. Pedrini C., Dujardin C., Gâcon J.C., Belsky A.N., Vasil'ev A.N. and Petrosyan A.G., Rad. Eff. Def. Solids, 154 (2001) 277.
- [12]. Rodnyi P.A., Dorenbos P. and² van Eijk C.W.E., Phy. Stat. Sol., B187 (1995) 15.
- [13]. Bartram R.H. and Lempicki A., J. Lumin. 68 (1996) 225.
- [14]. Williams R.T. and Song K.S., J. Phys. Chem. Solids, 51, No. 7 (1990) 679 The Self-Trapped Exciton
- [15]. Harwig T., Kellendonk F. and Slappendel S., J. Phys. Chem. Solids, 39 (1978) 675
- [16]. Hayes W. and Stoneham A.M., Defects and defect processes in nonmetallic solids, J. Wiley & Sons (1985) Ch.5
- [17]. Blasse G. and Grabmaier B.C. Luminescent materials, Springer Verlag (1994) Ch.3.
- [18]. Viana B., Actualité chimique, 3 (2002) 107. Matériaux scintillateurs pour rayons X et gamma.

- [19]. Rodnyi P.A., Sov. Phys. - Solid state, 34, No. 7 (1992) 1053.
- [20]. Van Eijk C.W.E., Rad. Eff. Def. Solids, 119-121 (1991) 9.
- [21]. Laval M., Moszynski M., Allemand R., Cormoreche E., Guinet P., Odru R. and Vacher J., Nucl. Instr. and Meth., 206, No. 1-2 (1983) 169.
- [22]. Aleksandrov Y.M., Makhov V.N., Rodnyi P.A., Syreishchikova T.I. and Yakimenko M.N., Sov. Phys. - Solid state, 26, No. 9 (1984) 1734.
- [23]. Ludivine PIDOL. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 2004.
- [24]. F. Auzel, Techniques de l'ingénieur, E (1980).
- [25]. FARTAS Reda. Thèse de doctorat de l'université Badji-Mokhtar-Annaba, 2014.
- [26]. Dorenbos P., J. Lumin., 91 (2000) 155.
- [27]. Yen W.M., Raukas M., Basun S.A., van Schaik W. and Happek U., J. Lumin., 69 (1996) 287
- [28]. Elizabeth (Liza) Coetsee. Thèse doctorat University of the Free State. Republic of South Africa. 2010.
- [29]. Tuomas Aitasalo, Jorma Holsa, Mika Lastusaari, Janne Niittykoski, Fabienne Pelle. Optical Materials 27 (2005) 1511–1515.
- [30]. G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki, P. Solarz, M. Berkowski. Appl Phys B (2010) 99: 285–297.
- [31]. J. Ito, H. Johnson, Am. Miner. 53 (1968) 1940.
- [32]. Elizabeth (Liza) Coetsee. philosophiae doctor, University of the Free State Republic of South Africa, 2010.
- [33]. Y. Shen, N. Xu, W. Hu, X. Xu, J. Sun, Z. Ying and J. Wu, Solid State Electron, 52 (2008) 1833.
- [34]. K. Sturm, S. Fahler and H. Krebs, Appl. Surf. Sci, 154-155 (2000) 462.
- [35]. Krebs, M. Weisheit, J. Faupel, E. Suske, T. Scharf, C. Fuhse, M. Stormer, K. Sturm, M. Seibt, H. Kijewski, D. Nelke, E. Panchenko and M. Buback, B. Kramer, Advances in Solid State Physics, Springer Berlin/Heidelberg, 43 (2003) 101.
- [36]. M. Liu, B. Y. Man, C. S. Xue, H. Z. Zhuang, H. C. Zhu, X. Q. Wei and C. S. Chen, Appl. Phys. A, 85 (2006) 83.
- [37]. H. Long, G. Yang, A. Chen, Y. Li and P. Lu, Thin Solid Films, 517 (2008) 745.

[38]. T. Scharf and H. U. Krebs, *Appl. Phys. A*, 75 (2002) 551.

[39]. X. L. Tong, D. S. Jiang, L. Liu, Z. M. Liu, M. Z. Luo, *Optics Communications*, 270 (2007) 356.

[40]. Martin Nikl, Daniel Nižňanský, Jakub Ruzicka, Carla Cannas and Takayuki Yanagida. *Nanotechnology and Nanomaterials*. Chapitre 9, book edited by Abbass Hashim. 2011

*Chapitre - II - Elaboration des échantillons
et techniques de caractérisation*

Introduction

Ce chapitre présente en détails les protocoles de synthèse par voie sol-gel des poudres de Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 et $(LuY)_2SiO_5$ dopés par l'ion de terre rare Cérium (Ce^{3+}). La chimie du procédé sol-gel utilisée dans l'élaboration des échantillons, les protocoles de synthèse des solutions de ces poudres, les différents types de matrices élaborés dopés Cérium (Ce^{3+}) et les techniques de caractérisation des échantillons sont décrits dans ce chapitre.

1. La chimie du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration de matériaux inorganiques sous forme de poudres et de films. Ce procédé qui s'est développé d'une façon importante au cours des dix dernières années, principalement pour l'obtention de films de haute qualité optique, consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment à partir des "sols", des "gels", d'où le nom du procédé. Un traitement thermique est ensuite nécessaire à la densification et à l'obtention du matériau inorganique sous différentes formes : monolithes, poudres ou films selon l'application envisagée [1].

La méthode sol-gel présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs soulignons la haute qualité optique, le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau utilisé dans des applications diverses. Parmi celles-ci citons les couches optiques et protectrices [2], les membranes [3], les matériaux ferroélectriques [4], super-conducteurs [5], ou électro-optiques [6], les capteurs [7] et les guides des ondes optiques [8], [9]. Cette dernière application concerne un des domaines d'étude développé d'une manière privilégiée au quelques laboratoires du monde.

Les températures généralement utilisées dans ce procédé sont plus basses que celles utilisées dans les autres méthodes (réaction à l'état solide [10]). Cela est possible, grâce à la présence de pores extrêmement petits, de taille nanométrique, contrôlables dans les gels séchés, mais aussi grâce à la grande homogénéité des composantes du gel intimement liées.

Le procédé sol-gel permet aussi le dépôt des films de composition et d'épaisseur différentes et l'utilisation de substrats de nature diverse, de taille et de géométrie complexe. La haute pureté des matériaux élaborés par ce procédé vient du fait que la synthèse n'utilise pas d'étape de

broyage et de pressage de poudre. Schématiquement la synthèse du précurseur en solution s'effectue à partir de réactions d'hydrolyse et de condensation [11] :

1. Soit de précurseurs de type cation métallique dispersés en solution aqueuse (L'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse)
2. Soit d'alcoxydes métalliques dispersés dans un solvant organique.

L'utilisation de précurseurs de type alcoxyde a fait l'objet d'un grand nombre d'études et a présenté un intérêt considérable pour la préparation des oxydes dès les années 50 [12]. Ces précurseurs seront utilisés dans le cadre de ce travail. Les propriétés chimiques des composés organométalliques sont largement décrites par Bradley et al. [13].

Les alcoxydes des métaux ont été largement étudiés par divers auteurs [14], parmi les quels Bradley [15] et Mehrotra [16]. Madzdiyasi et al.[18], et Mehrotra [17] ont caractérisé quelques alcoxydes des terres rares, néanmoins l'étude des propriétés des alcoxydes de lanthanides est très réduite.

Les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la figure II.1.

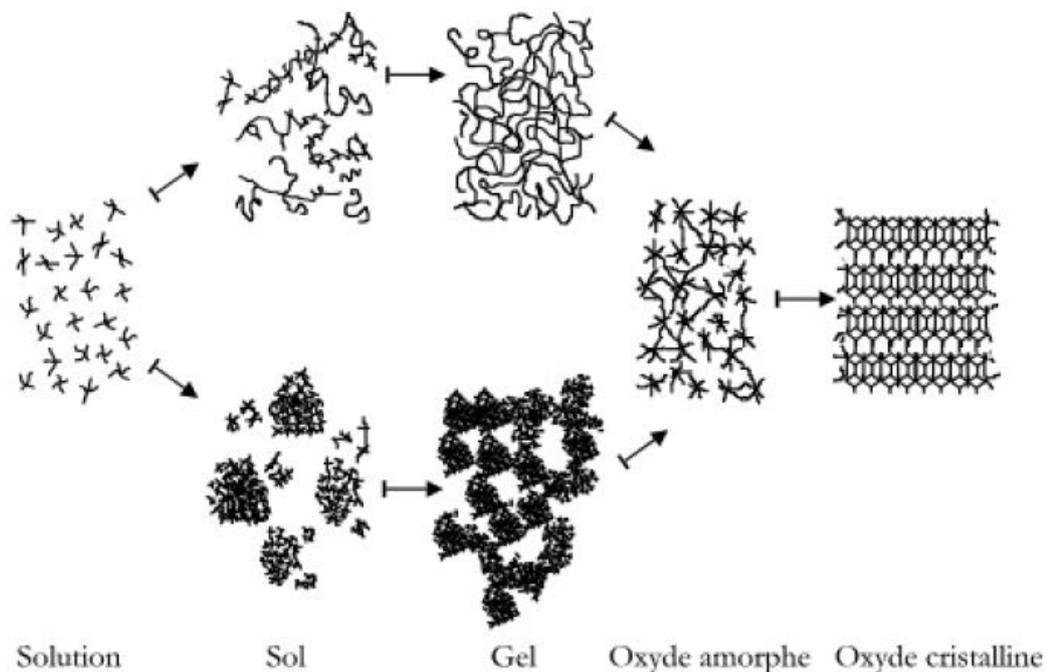


Figure II.1. Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin,[19]

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

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique. L'incorporation de colorants, de semiconducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores, ...

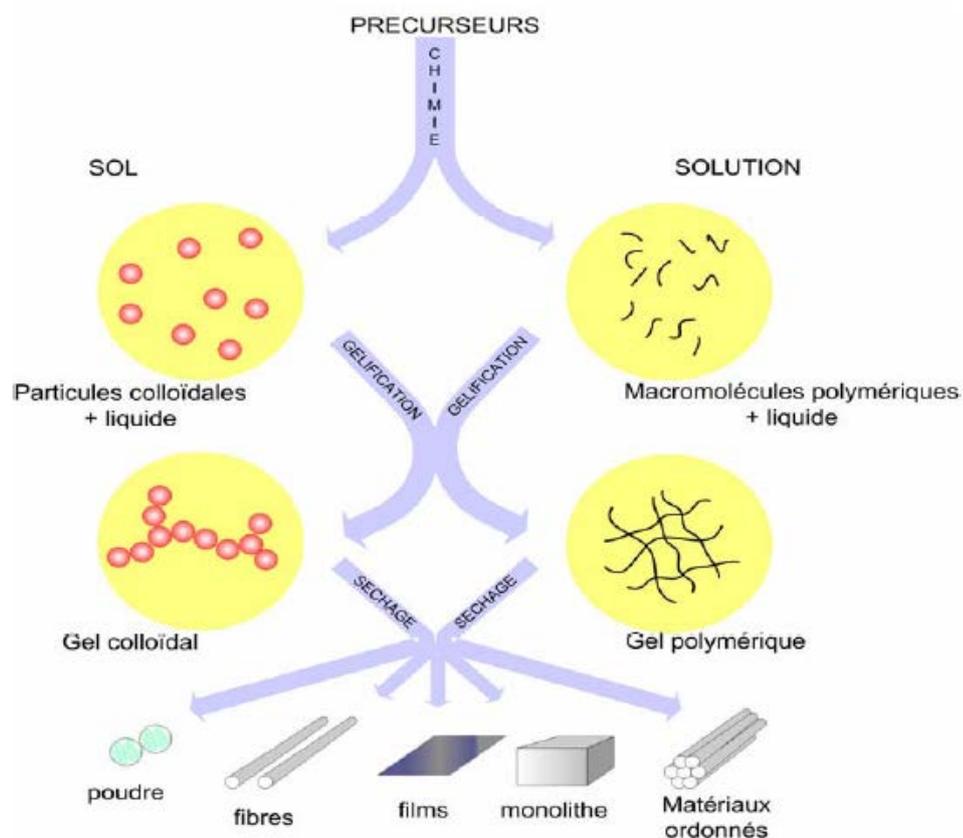


Figure II.2. Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol – gel [19]

2. Les précurseurs

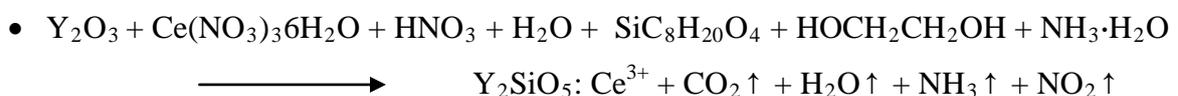
Les précurseurs utilisés pour la synthèse de matériaux par voie sol-gel sont de deux types : des précurseurs inorganiques et des précurseurs métal-organiques. Quelle que soit sa nature, le précurseur est dissout avant d'être hydrolysé puis subit une polymérisation pour former les liaisons M-O-M.

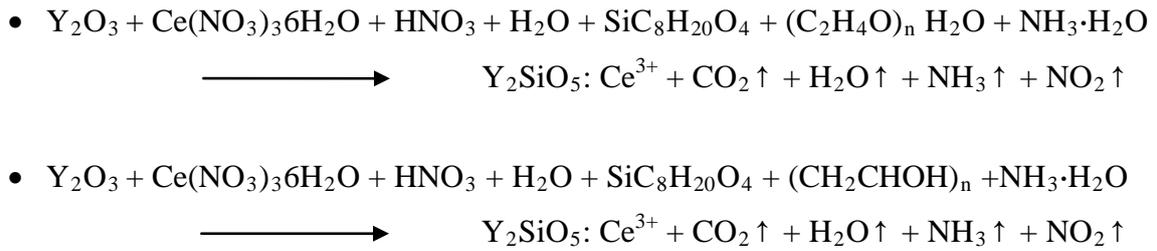
Pour les précurseurs inorganiques (les sels de type cation métallique), l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse.

Les précurseurs métal-organiques les plus couramment utilisés sont les alcoxydes métalliques dispersés dans un solvant organique (généralement l'alcool parent de l'alcoxyde). L'hydrolyse consiste à remplacer les ligands alcoxydes (-OR) par des ligands hydroxyles (-OH). Les réactions de condensation des ligands hydroxyles produisent des oligomères ou des polymères composés de liaisons de M-O-M ou M- μ (OH)-M.

3. Elaboration des poudres de Y_2SiO_5 dopés cérium (Ce^{3+})

Les poudres de $Y_2SiO_5: Ce^{3+}$ 1 at% ($Y_{1.98}Ce_{0.02}SiO_5$) sont préparées en utilisant procédé sol-gel assisté par des polymères. L'oxyde d'yttrium (Y_2O_3 , 99,999%, Fluka-Chemika) et le nitrate du cérium (III) hexahydraté ($(Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$, 99%, Biochem Chemopharma) ont été dissous dans 100 ml d'eau dé-ionisée et 3 ml d'acide nitrique (HNO_3). Après l'agitation de la solution à température ambiante on ajoute le Tetraethyl orthosilicate (TEOS, $SiC_8H_{20}O_4$, 99.0%, Sigma-Aldrich) précurseur de silicium. L'éthylène glycol EG (Fluka), le polyéthylène glycol PEG 400 (Fluka) et le polyalcool vinylique (PVA) ayant un degré de polymérisation de 4200 et un poids moléculaire de 205 kDa ont été utilisés comme complexants pour fournir la réaction de combustion. Après agitation des solutions des produits précédents pendant 1 h à température ambiante, on ajuste le pH de la solution à 7 pour chaque échantillon par l'ajout de la solution d'ammoniac. On refait encore l'agitation jusqu'à ce que le gel soit obtenu. Le séchage est effectué à 80 °C pendant 2 jours. Enfin, les poudres ont été introduites dans un four et chauffées 1050 °C à l'air pendant 4h. les réactions chimiques pendant la synthèse sont :





La procédure d'élaboration des nanocristallites de $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SiO}_5$ est schématisée sur la figure II.3.

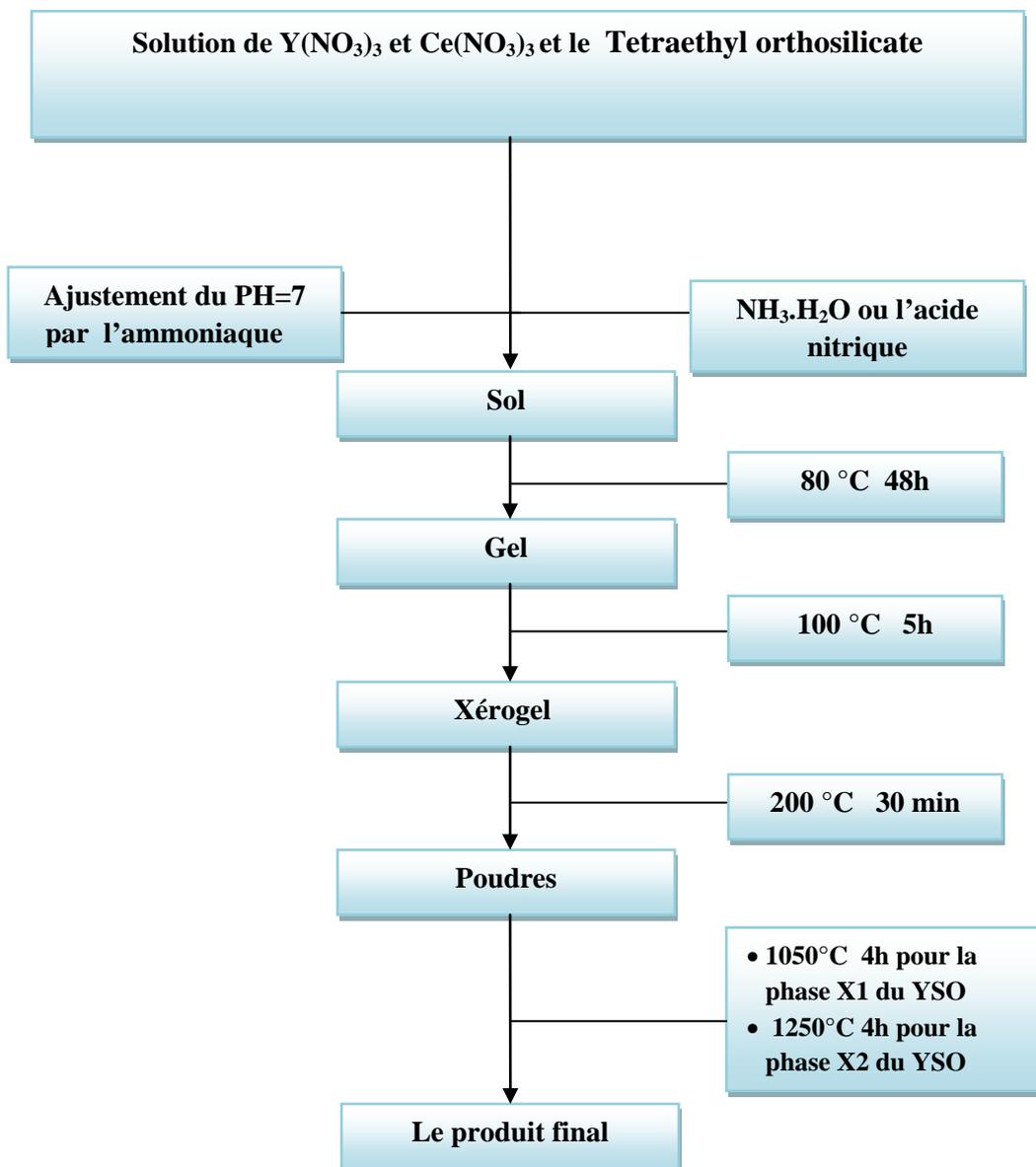
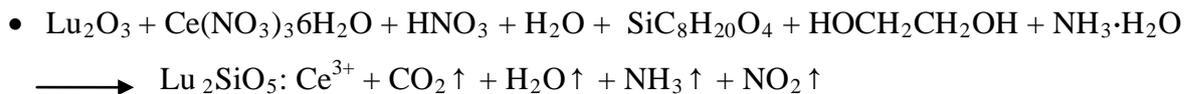


Figure II.3. Représentation schématique du procédé de synthèse de $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SiO}_5$

4. Elaboration des poudres de Lu_2SiO_5 dopés cérium (Ce^{3+})

Les échantillons de poudre de Lu_2SiO_5 : 1 at% Ce^{3+} ($\text{Lu}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiO}_5$) sont préparés en utilisant le procédé sol-gel comme dans le cas précédent et assisté par un seul complexe organique de monomère d'Éthylène glycol EG (Fluka). Alors, on utilise aussi comme précurseurs : l'oxyde de lutécium (Lu_2O_3 , 99,999%) et le Cérium (III) hexahydraté de nitrate ($(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_0$, 99%, Biochem Chemopharma). On les dissous dans 100 ml d'eau dé-ionisée et 3 ml d'acide nitrique (HNO_3). Après l'agitation de la solution à température ambiante on ajoute de Tetraethyl orthosilicate (TEOS, $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$, 99.0%, Sigma–Aldrich) précurseur de silicium. Comme dans le cas précédent, après agitation des solutions des produits précédents pendant 1 h à température ambiante, on ajuste le pH de la solution à 7 pour chaque échantillon par l'ajout de la solution d'ammoniac. On refait encore l'agitation jusqu'à ce que le gel soit obtenu. Le séchage est effectué à 80 °C pendant 2 jours. Enfin, les poudres ont été introduites dans un four et chauffées dans l'air à 1100, 1200, 1300, 1400 °C pendant 4 h. les réactions chimiques pendant la synthèse sont :



La procédure d'élaboration des nanocristallites de $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SiO}_5$ est schématisée sur la figure II.4.

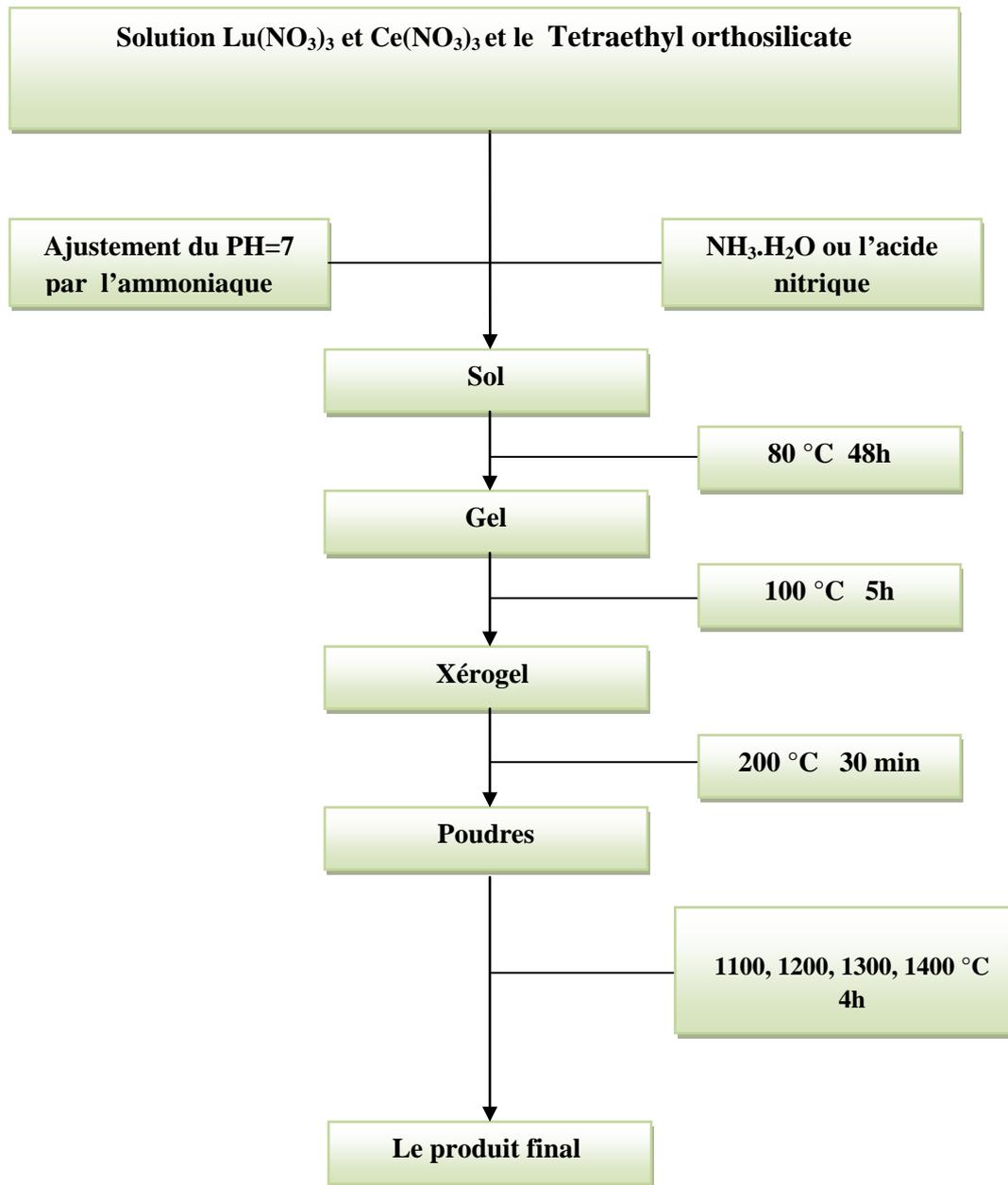


Figure.II.4. Représentation schématique du procédé de synthèse de $(Lu_{1-x}Ce_x)_2SiO_5$.

5. Elaboration des poudres de $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5$ dopés cérium (Ce^{3+})

En fixant le pH de la solution et la concentration du dopant Ce^{3+} et on fait incorporer avec différents pourcentages atomiques l'atome d'yttrium dans la matrice Lu_2SiO_5 pour obtenir la structure $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5$ dopée Ce^{3+} . Les échantillons de poudre de $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SiO}_5$: 1 at% Ce^{3+} sont préparés en utilisant le procédé sol-gel comme dans les cas précédents. On utilise les précurseurs: yttrium (III) hexahydraté de nitrate ($(\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, 99%, Sigma–Aldrich), L'oxyde de lutécium (Lu_2O_3 , 99,999%) et le Cérium (III) hexahydraté de nitrate ($(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, 99%, Biochem Chemopharma). On les dissous aussi dans 100 ml d'eau dé-ionisée et 3 ml d'acide nitrique l'acide (HNO_3). Après l'agitation de la solution à température ambiante on ajoute de Tetraethyl orthosilicate (TEOS, $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$, 99.0%, Sigma–Aldrich) précurseur de silicium. Nous avons préparé 4 échantillons pour chaque pourcentage « x » de l'atome de « Y » (x=5 %, 10%, 15%, 20%) dans la matrice. On a agité la solution pendant 1 h à température ambiante. Le pH a été ajusté à 7 par addition lente d'une solution d'ammoniac et en agitant jusqu'à ce que le gel a été obtenu. Le séchage est effectué à 80 ° C pendant 2 jours. Enfin, les poudres ont été introduites dans un four et chauffées 1200 °C à l'air pendant 4 h.

La procédure d'élaboration des nanocristallites de $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SiO}_5$ est schématisée sur la figure II.5.

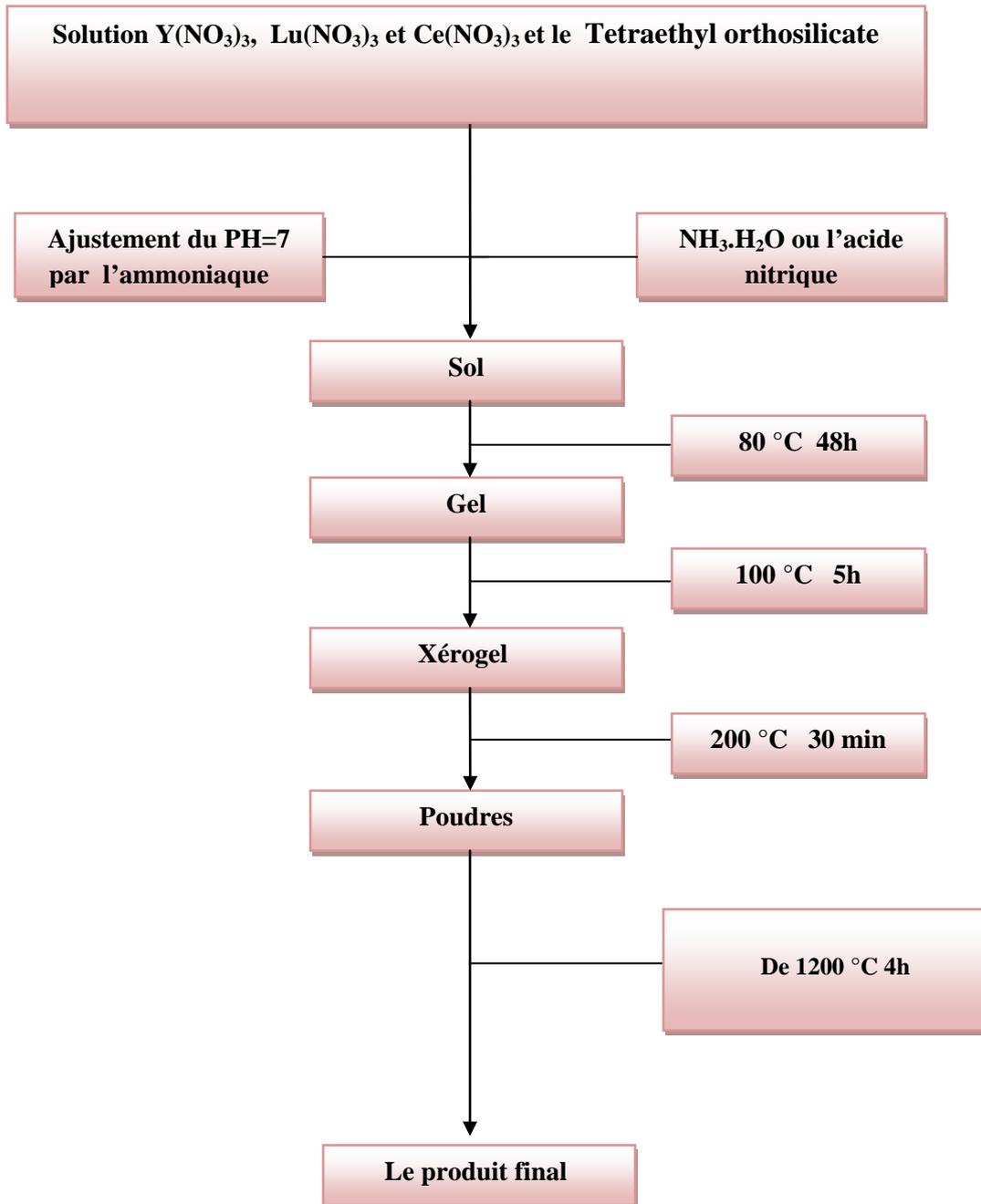


Figure.II.5. Représentation schématique du procédé de synthèse $(Lu_{1-x}Y_x)_{2-z}Ce_{2z}SiO_5$.

6. Description des matériels utilisés dans la synthèse

L'importance dans notre travail et plus particulièrement dans la synthèse Sol-Gel des échantillons est qu'elle n'est pas une méthode couteuse et qui exige des matériels lourds pour la production de solutions sources à l'échelle du laboratoire, on utilise un microbalance de précision, des béchers, des agitateurs magnétique dotés par des plaques chauffantes permettant l'agitation sont nécessaires et aussi un four pour les traitements thermiques (Figure II.6.a.b.c.d).



Figure II.6.a. Les solutions des échantillons d'orthosilicates en cours d'agitation et de séchage sur les plaques chauffantes



Figure II.6.b. Microbalance



Figure II.6.c. Le four utilisé pour le recuit thermique des échantillons



Figure II.6.d. Les Xéro-gels des échantillons d'orthosilicates après séchage

7. Techniques de caractérisation

7.1. Diffraction des rayons X

7.1.1. Introduction

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par des rayons X permet de connaître sa nature cristallographique [20]. Par ailleurs, elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. Elle se décline sous différents principes et techniques.

7.1.2. Le principe de fonctionnement

La technique est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X monochromatique de manière constructive par les plans réticulaires d'un matériau cristallin. La condition d'interférence constructive est donnée par la loi de Bragg.

Pour une série de plans réticulaires parallèle équidistante de distance interréticulaire d_{hkl} dont les indices de Miller (hkl). Un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X frappe les plans selon un angle d'incidence θ_{hkl} . Chaque plan réfléchissant seulement une petite fraction du rayonnement. La différence de marche entre les rayons réfléchis par deux plans consécutifs est :

$$2d \sin\theta$$

D'après la loi de Bragg :

« Une interférence constructive entre ces rayons réfléchis apparaît quand la différence de marche est un multiple entier de la longueur d'onde λ ». L'équation de Bragg peut s'écrire simplement sous la forme :

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n \lambda$$

Avec :

d : est la distance interatomique

λ : est la longueur d'onde des rayons X

θ : est l'angle d'incidence

n : est l'ordre de la réflexion (n étant entier)

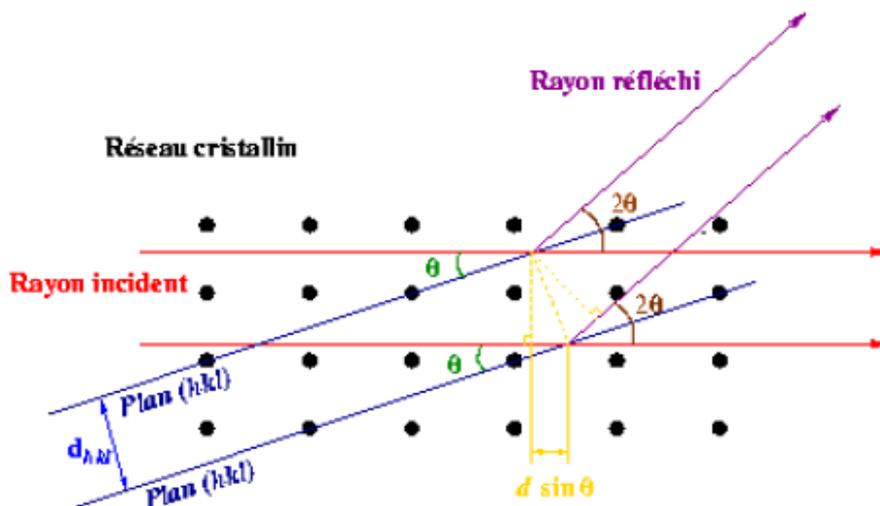


Figure II.6. Diffraction des rayons X.

Afin de ne laisser passer que les raies K_{α} moyenne, le diffractomètre est muni d'un filtre monochromateur. Un équipement électronique permet la conversion signal-spectre lors de la saisie. Après amplification et intégration, on obtient un diagramme $I(2\theta)$ alors que la surface mesurée au dessus du fond continu est proportionnelle à l'intensité I .

Par comparaison avec une base de données (fiches JCPDS-ICDD dans lesquels sont répertoriés tous les composés connus avec leur caractéristiques), en utilisant les raies (pics) de diffraction les plus intenses, le logiciel High score plus identifie le composé concerné. En général, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue, parfois on connaît le réseau cristallin, et on peut guider le logiciel en lui indiquant les éléments ou les renseignements structuraux déjà connus [21].

7.1.3. Conditions d'analyse de nos échantillons par DRX

L'échantillon à analyser est placé au centre du goniomètre et irradié par faisceau de rayons X monochromatique. Les enregistrements radio cristallographiques ont été effectués au centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) à l'aide d'un diffractomètre X'Pert de Philips équipé d'une anode en cuivre (figure II.7 et II.8). Le filtre de Nickel permet de filtrer la raie K_{α} de cuivre de longueur d'onde égale à 1.54 \AA . Les valeurs de la tension

d'accélération et du courant dans le filament du tube à rayons X sont choisies égales à 45 KV et 40 mA. Les échantillons sont balayés dans la plage de 10° - 70° avec un pas de 0.02° .

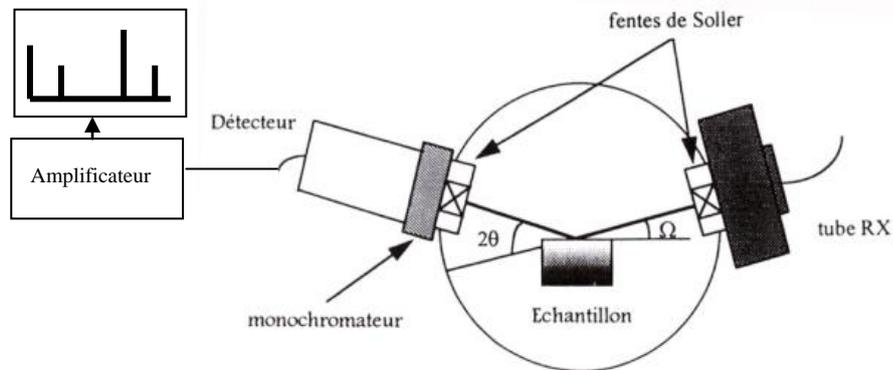


Figure II.7. Géométrie de détection du diffractomètre

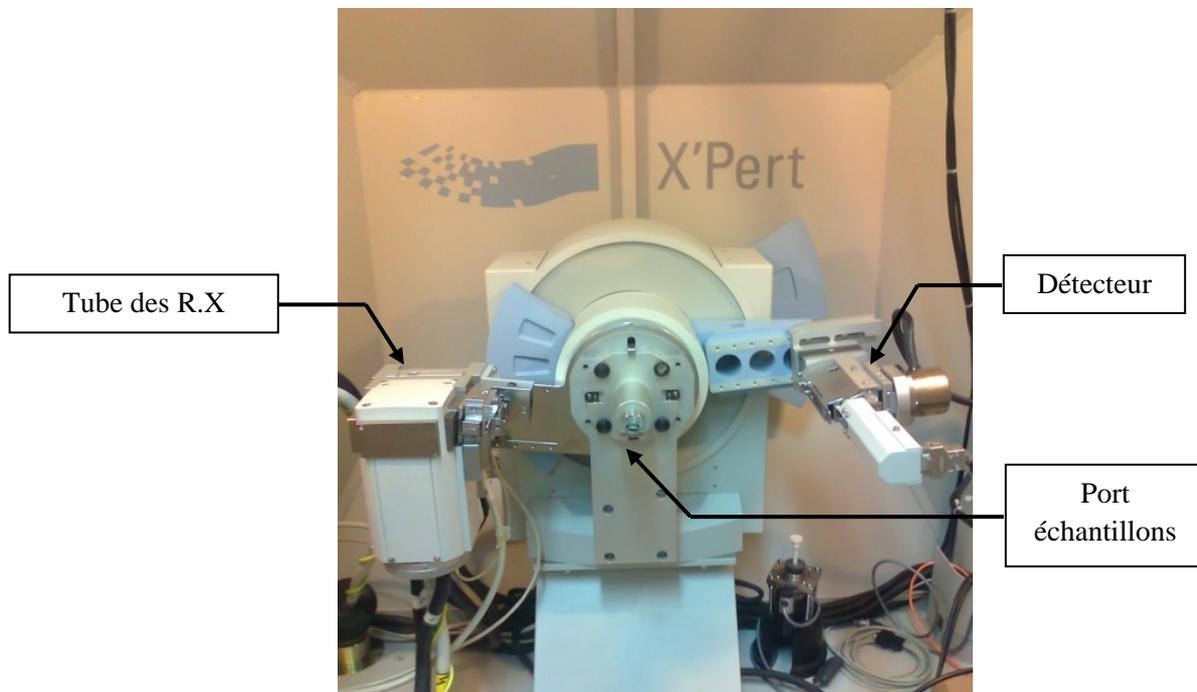


Figure II.8. Photo de l'appareil DRX utilisé type X'Pert Philips

7.2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

C'est une technique d'analyse thermique (initialement inventée par PerkinElmer). Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. La température de chauffe, fournie par une résistance électrique, varie linéairement.

Elle permet de déterminer les transitions de phase :

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

Les mesures sont réalisées au centre de recherche nucléaire de Bérine (CRNB) avec un appareil de type DSC SetsysEv1500c.

Instrumentation (voir la figure II.9). L'enregistrement a été effectué dans les conditions suivantes :

1. L'analyse a été effectuée sur une quantité de $m(\text{Lu}_2\text{SiO}_5) = 59.52 \text{ mg}$ et $m(\text{Y}_2\text{SiO}_5) = 44.06 \text{ mg}$ en utilisant un creuset d'alumine Al_2O_3 .
2. une gamme de température de 30 °C à 1200 °C .
3. Une vitesse de chauffage de 10 °C/min .



Figure II.9. Photo de l'appareil d'analyse thermique par DSC SetsysEv1500c.

7.3. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ [22].

Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

Les enregistrements d'observation morphologique ont été effectués au centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA). Les figure II.10 et II.11 ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes

ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

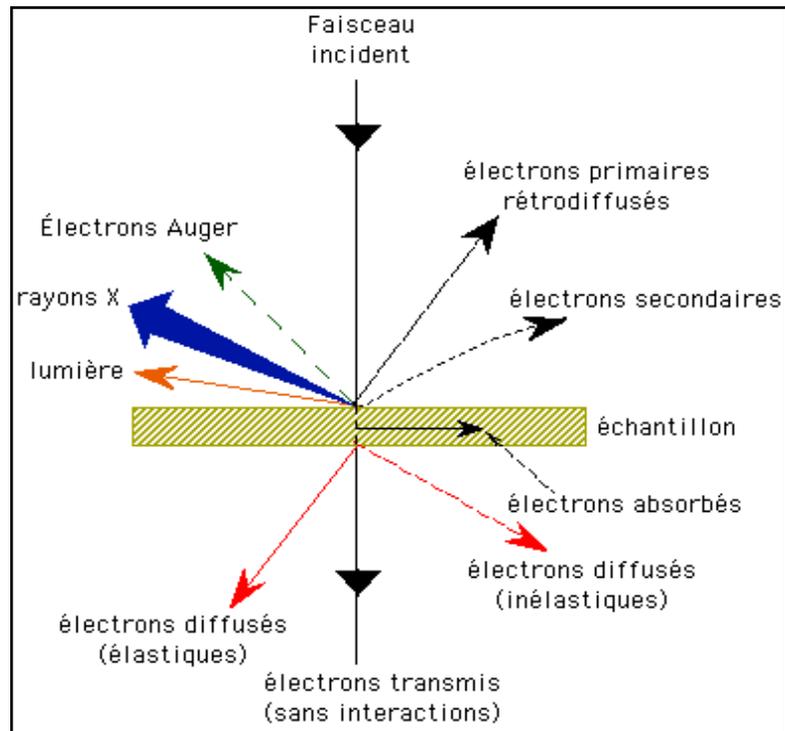


Figure II.10. Ensemble des radiations émises lors de l'interaction électron-matière [23].

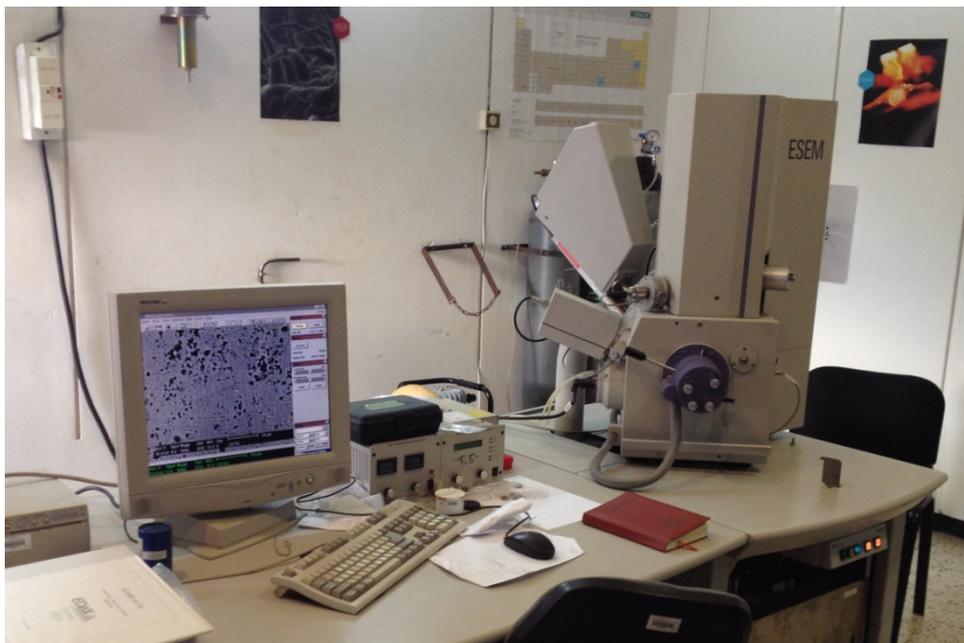


Figure II.11. Photo du Microscopie à balayage électronique (MEB) utilisé

7.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements chimiques présents dans le matériau.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leurs masses. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue au centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge. Les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités d'absorption sont mesurées. Le schéma du dispositif expérimental d'étude en spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier FTIR (Perkin-Elmer 2000) est présenté sur la figure II.12. La région infrarouge est divisée en trois parties : le proche IR ($15600\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$), le moyen IR ($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$) et l'IR lointain ($400\text{ cm}^{-1} - 40\text{ cm}^{-1}$). Chacune dispose de sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise sera enregistrée. L'ensemble des bandes observées dans un spectre infrarouge, permet l'identification des liaisons qui constituent le matériau analysé à partir des tables de référence [1].

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) sera particulièrement exploité dans ce travail, car c'est dans cette région qu'ont lieu les vibrations fondamentales des molécules étudiées. La spectroscopie du proche infrarouge (MIR) est une spectroscopie d'absorption. Les liaisons chimiques absorbent le rayonnement du MIR à des longueurs d'onde spécifiques dépendant de leur nature et de leur conformation.

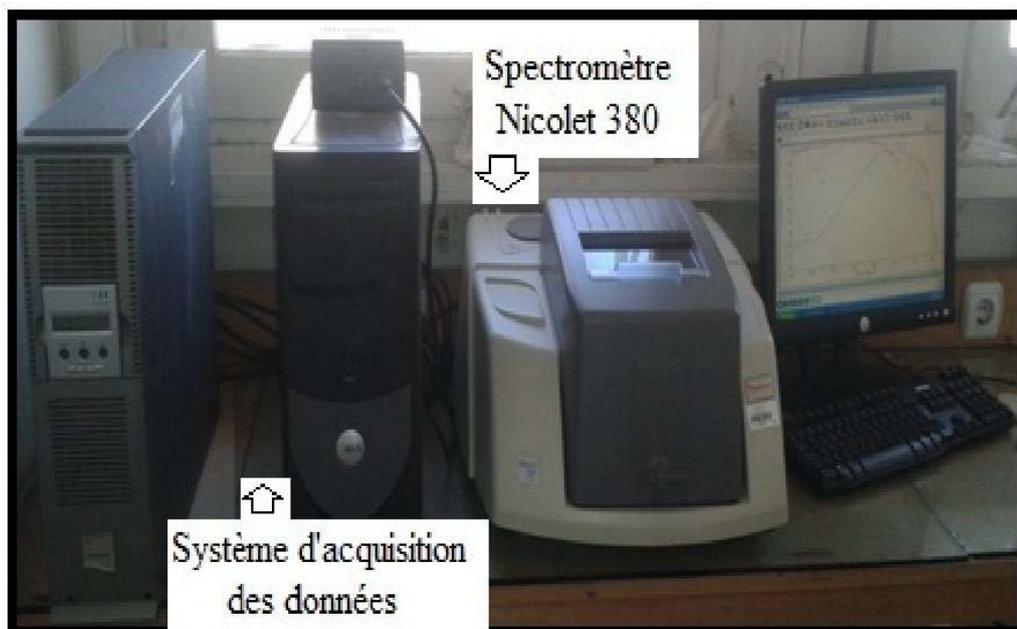


Figure II.12. Schéma de principe du spectrophotomètre FTIR .

7.5. Photoluminescence Stationnaire

Photoluminescence Stationnaire. Elle consiste principalement à enregistrer les spectres d'excitation et d'émission de luminescence à l'aide d'un appareil ou instrumentation de mesure appelé « spectromètre de luminescence Perkin-Elmer **LS50B** », piloté par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé **FL-WinLab**. Nous avons effectué ces expériences dans le laboratoire de la division des techniques nucléaires DTN, département de laser au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger CRNA. Les spectres obtenus et les données, seront stockés sur l'ordinateur, puis traités au moyen du logiciel graphique OriginLab v8.6.

7.5.1 Définition et principe

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être provoquée par différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence), des rayons X (roentgeno-luminescence ou luminescence X), des électrons accélérés (cathodo-luminescence), des particules α et β (radio-luminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence). La luminescence peut prendre naissance dans toutes les formes de matière : Condensée ou non, organique ou

inorganique, cristalline ou amorphe. Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases : l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. L'Excitation et l'émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse : la fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation (τ de l'ordre de 10^{-8} s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long (τ pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours).

7.5.2. Description du spectromètre

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B (Figure II.13).

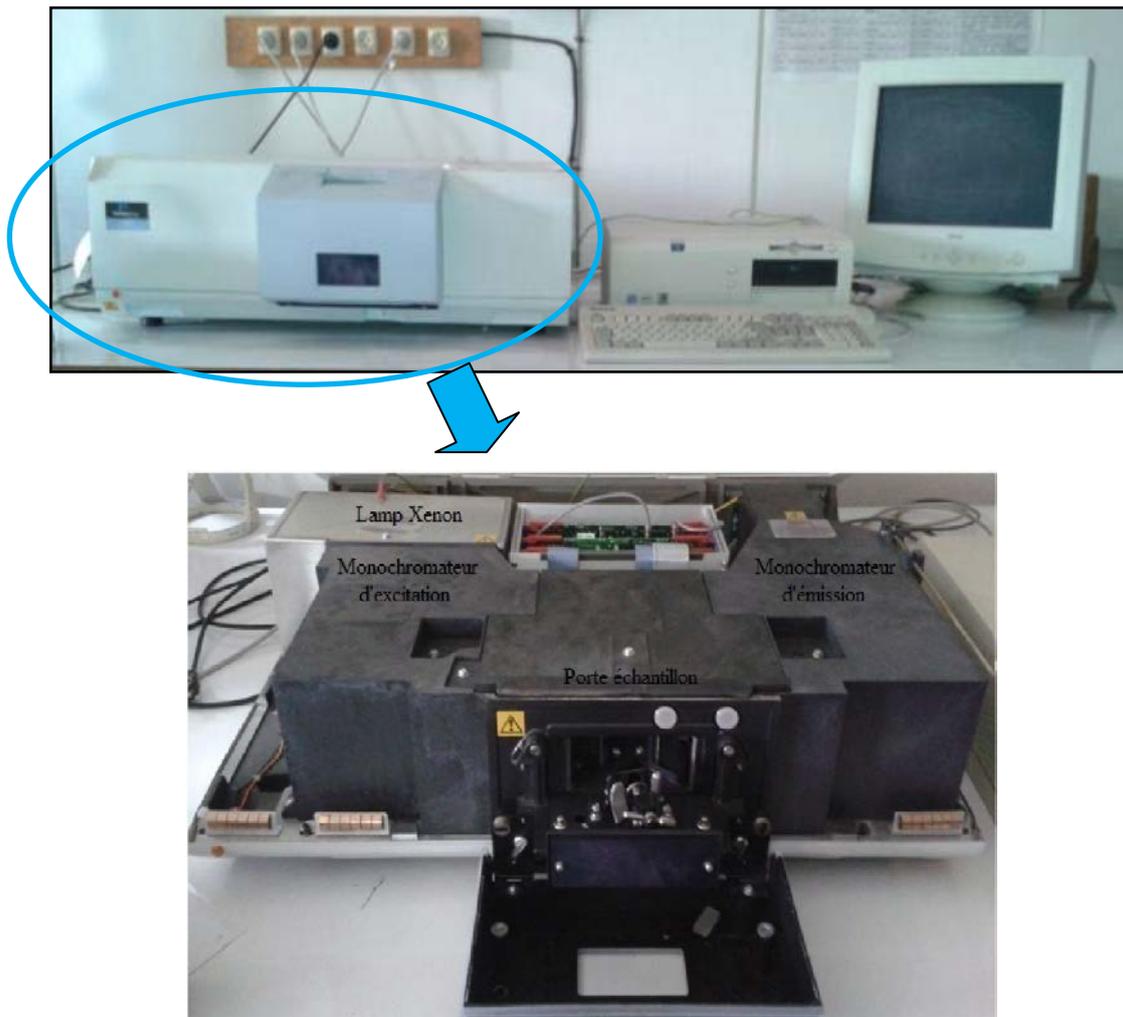


Figure II.13. Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B.

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. Le schéma optique de l'appareil est illustré sur la figure II.14. La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente (beam splitter). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur.

L'intensité du faisceau excitateur, nécessaire à la détermination du rendement quantique η , est mesurée à l'aide de la photodiode de référence. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal digital. Des circuits électroniques spécifiques assurent la connexion entre la partie optique de l'appareil et le micro-ordinateur. Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL-Winlab (Figure II.15).

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

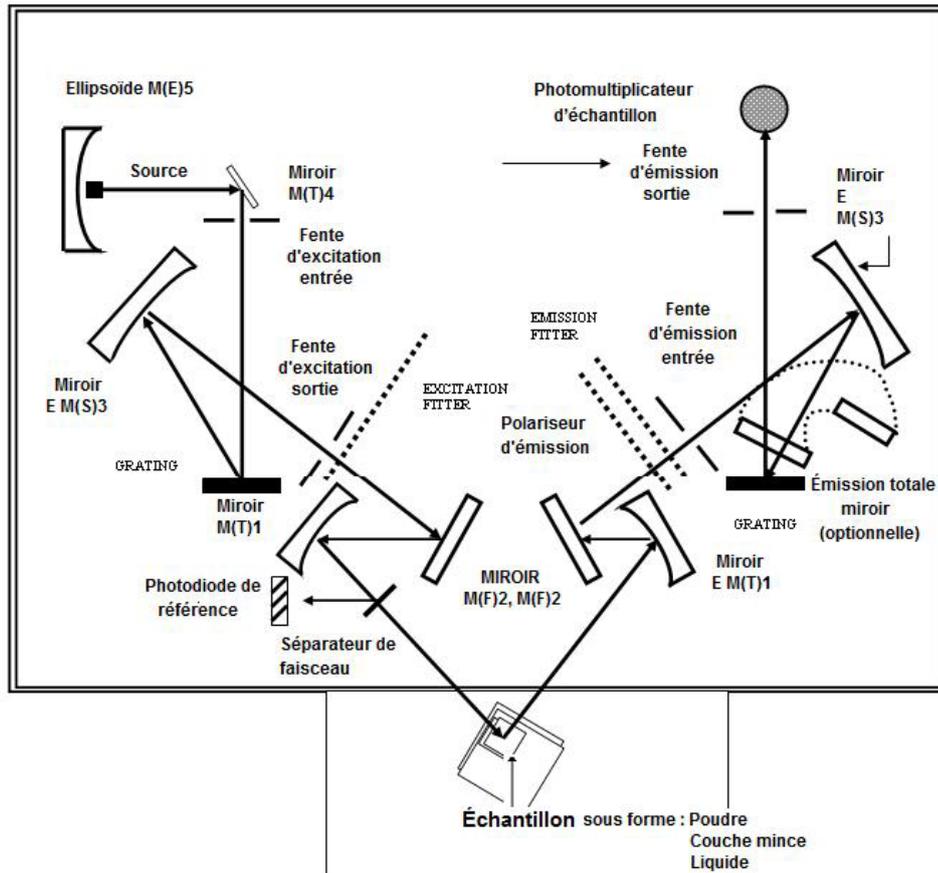


Figure III.14. Schéma optique du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B

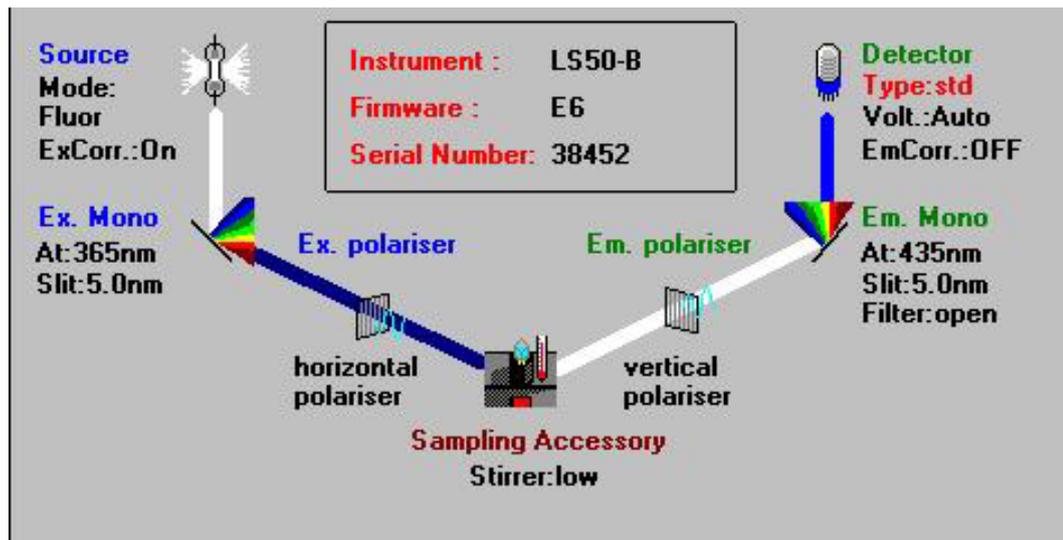


Figure II.15 : Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL-Winlab.

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

On appelle spectre d'émission (ou spectre de luminescence) la variation de l'intensité de l'émission (contenue dans un intervalle unitaire de longueur d'onde) en fonction de la longueur d'onde de cette émission. Lors de la mesure de ce spectre, la longueur d'onde du rayonnement excitateur doit être fixe. Pour mesurer le spectre d'émission, on commence par fixer la longueur d'onde excitatrice désirée à l'aide du monochromateur d'excitation et on effectue un balayage dans le domaine spectral qui nous intéresse au moyen du monochromateur d'émission. Le rendement quantique de la luminescence est le rapport du nombre de photons émis par l'échantillon au nombre de photons absorbés. Comme le cristal retourne à l'état fondamental en restituant l'énergie d'excitation sous forme lumineuse ou thermique, il y a compétition entre les transitions radiatives et non radiatives. Soit P_r et P_{nr} le nombre des transitions radiatives et non radiatives par unité de temps. Le rendement quantique [21] est défini par :

$$\eta = \frac{P_r}{(P_r + P_{nr})} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}}$$

Où :

τ_{exp} : Est la durée de vie expérimental

τ_{rad} : Est la durée de vie radiative

L'intensité de la luminescence est proportionnelle à $h\nu$ qui dépend de la température. On admet que P_r est sensiblement indépendant de la température, alors que P_{nr} croît avec la température.

Ceci nous amène à définir le spectre d'excitation qui joue un rôle incontournable dans l'étude des phénomènes de luminescence. Le spectre d'excitation est la variation du rendement quantique de la luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation, la longueur d'onde d'émission étant fixée. Par conséquent, le spectre d'excitation donne l'efficacité de l'excitation de l'émission, c'est-à-dire qu'il nous indique ou est ce qu'il faut exciter pour observer l'émission en question. Il est important de signaler la différence entre le spectre d'excitation de la luminescence et le spectre d'absorption. Ce dernier indique toutes les absorptions du cristal qui conduisent à l'atténuation du faisceau incident, alors que le premier n'enregistre que l'absorption qui mène à une émission radiative. Par conséquent la

comparaison de ces deux spectres pour le même échantillon peut fournir des informations importantes sur les processus de désexcitation non radiative.

On mesure le spectre d'excitation en fixant la longueur d'onde d'émission et en effectuant un balayage à l'aide du monochromateur d'excitation. L'appareil utilisé permet de couvrir un domaine spectral large s'étendant de 200 nm à 900 nm. Le logiciel de fonctionnement de l'appareil permet de régler de nombreux paramètres intervenant lors des mesures : la vitesse de balayage, les largeurs des fentes des monochromateurs (2.5, 5, 10 nm) et la tension du photomultiplicateur etc. Ce spectromètre est doté d'un accessoire qui nous a permis de mesurer les spectres de luminescence des échantillons de formes diverses (poudres, monocristallin, couches minces, liquides). Les spectres ont été corrigés pour la dépendance en longueur d'onde de l'efficacité de détection par une courbe de correction délivrée par le constructeur de l'appareil. Les spectres d'émission sont tracés en tant qu'énergie émise relative par intervalle constant d'énergie comme recommandé pour les larges bandes d'émission [23].

Références

- [1]. Antonieta Garcia Murillo, thèse doctorat. Université Claude Bernard Lyon I. 2002.
- [2]. O de Sanctis and L. Gomez. *J. Non-Cryst. Solids*, 121 :338, 1990.
- [3]. C. Yu and L. C. Klein. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(9) :338, 1992.
- [4]. G. H. Haertling. *J. Vac. Sci. Technol.*, A9(3) :414, 1991.
- [5]. G. Kordas. *J. Non-Cryst. Solids*, 121 :436, 1990.
- [6]. G. Brambilla, P. Gerontopoulos, and D. Neri. *Ener. Nucl.*, 17 :217, 1970.
- [7]. G. Yi and M. Sayer. *Ceram. Bull.*, 70(7) :1173, 1991.
- [8]. J. Mugnier, B. Varrel, M. Bahtat, C. Bovier, and J. Serughetti. *J. Mat. Sci. Lett.*, 11 :875, 1992.
- [9]. M. Ferrari, R. Campostrini, G. Carturan, and M. Montagna. *Phyl. Magazine B*, 65 :251, 1992.
- [10]. F. Lequèvre. Couches minces optiques sol-gel: PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon I, 2001.
- [11]. Guanghua Yi and Michel Sayer. *Ceram. Bull.*, 70(7) :1173, 1991.
- [12]. D. L. Segal. *J. Non-Cryst. Sol.*, 63 :183, 1984.
- [13]. G. Wilson and A. Patel. *Mat. Sci. and Technol.*, 9 :937, 1993.
- [14]. D. C. Bradley, R. C. Mehotra, and D. P. Gaur. *Metal Alcoxides*. Academic Press, London, 1981.
- [15]. L. M. Brown and K. S. Mazdidasni. *Inorg. Chem.*, 9(12) :2783, 1970.
- [16]. D. C. Bradley. *Advan. Chem. Ser.*, 23 :10, 1959.
- [17]. R. C. Mehrotra. *Inorg. Chim. Acta*, 1 :99, 1967.
- [18]. K. S. Mazdidasni, C. T. Lynch, and J. S. Smith. *Inorg. Chem.*, 5 :342, 1966.
- [19]. M. VILLANUEVA-IBANEZ. Thèse doctorat, universite Claude Bernard – Lyon 1, 2005.
- [20]. Méthode Spectrométriques d'analyse et de Acterisation Diffraction X, Axe « Génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne pp 7-8.
- [21]. B. Allaoua. Thèse doctorat, Université de Jijel. 2014.

[22]. J-P. Eberhart, "Analyse structurale et chimique des matériaux", ed. Dunod, Paris (1997), chp.58.

[23]. C. Lgessus, « Microscopie électronique à balayage », Techniques de l'ingénieur, Ed CNRS, France, vol P1 (1995) p 865.

Chapitre – III- Etude des orthosilicates d'Yttrium
 Y_2SiO_5

1. Introduction

Le développement des nanomatériaux inorganiques luminescentes était un sujet de beaucoup de recherche au cours des dernières décennies. Un intérêt particulier a déjà été porté sur des substances inorganiques luminescentes dopées avec des ions des terres rares qui trouvent des applications pratiques dans différents dispositifs d'affichage tels que scintillateurs, affichage à émission de champ (FED), les écrans plats, panneau d'affichage à plasma, des capteurs et lasers solides [1]. Récemment, des nano-cristaux des terres rares dopés ont été étudiés comme candidats à être utilisés aussi comme phosphores dans les écrans luminescents avancés, amplificateurs, haut-conversion, et l'imagerie des systèmes biologiques [2, 3]. Les propriétés de luminescence des ions trivalents de cérium (Ce^{3+}) insérés dans une grande variété des matrices hôtes a reçu un intérêt considérable [4-7]. Il est connu que Ce^{3+} présente un seul électron optiquement actif et présente la structure la plus simple au niveau de l'énergie entre les ions des terres rares trivalents. Par conséquent, il est particulièrement approprié pour être utilisé en tant que modèle pour étudier l'effet de l'environnement cristallin sur les propriétés de luminescence [4].

Parmi ces matériaux, oxyorthosilicates (R_2SiO_5) dopé cérium (Ce^{3+}) qui ont fait l'objet des études intensives pour plusieurs applications telles que la cathode-luminescence et phosphores stockage ainsi que scintillateurs [8, 9]. En outre, le matériau « Y_2SiO_5 (silicate d'yttrium) » présente une excellente efficacité de luminescence et une bonne stabilité chimique [10]. Il présente une luminescence efficace en raison de la large bande de luminescence de l'ion Ce^{3+} , qui est due au réseau de la matrice stable et rigide. Actuellement, on pense que, pour parvenir à la mise au point de matériaux scintillateurs, il est important de contrôler leur préparation à l'échelle nanométrique [11-13]. De nombreuses méthodes ont été utilisées pour la synthèse de ces matériaux lumineux. Le procédé sol-gel est considéré maintenant comme une approche alternative à faible coût pour synthétiser de nouveaux matériaux inorganiques nanostructurés

dopés par les ions des terres rares sous formes de poudres et couches minces. Cette méthode est devenue très populaire en raison de sa diversité de synthèse : meilleure pureté, faible température de traitement, fournir une distribution uniforme de l'agent dopant à l'intérieur de la matrice et la possibilité de contrôler la taille et la morphologie des particules [12]. Les polymères organiques sont plus forts que les combustibles, ils sont capables de fournir une température élevée pour la réaction de combustion et, par conséquent fournir un nanomatériau bien cristallisé.

Il est bien connu que la structure de la matrice de Y_2SiO_5 cristallise dans deux structures monocliniques, en fonction de la température de cristallisation, une phase à basse température $X_1-Y_2SiO_5$ et une autre phase à haute température $X_2-Y_2SiO_5$ [14]. Il est rapporté aussi que l'intensité lumineuse de la phase $X_1-Y_2SiO_5$: Ce^{3+} est beaucoup plus faible que celle de la phase $X_2-Y_2SiO_5$: Ce^{3+} [15].

Dans cette partie du travail, nous rapportons sur l'élaboration des échantillons des orthosilicates d'yttrium de phase $X_1-Y_2SiO_5$ dopées Ce^{3+} en ajoutant de l'éthylène glycol (monomère) (EG), le polyéthylène glycol (PEG) et de l'alcool de polyvinyle (PVA) comme des complexes organiques assistés au procédé sol-gel et aussi pour voir l'effet de ces derniers sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques.

En seconde étape on fait varier la température de recuit pour voir son influence sur la cristallisation et la formation de la phase $X_1-Y_2SiO_5$ élaboré par un seul complexe.

En dernière étape on augmente la température de recuit pour atteindre la deuxième phase d'orthosilicates d'yttrium type $X_2-Y_2SiO_5$ dopé ions de Ce^{3+} et de faire une étude structurale et spectroscopique pour comparer entre les deux phases.

2. Effet des complexes sur les propriétés structurales et de luminescences de la phase X1- $Y_2SiO_5 : Ce^{3+}$

2.1. Étude par la technique de Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes DRX des trois poudres de $Y_{1.98}Ce_{0.02}SiO_5$ (Y_2SiO_5 : 1% at Ce^{3+}) synthétisées par le procédé sol-gel avec différents complexes organiques (EG, PEG, PVA) sont présentés sur la Figure III.1. Les résultats montrent qu'on a la formation d'une phase X1- Y_2SiO_5 conforme avec la fiche JCPDS N° 00-52-1810 de la phase monoclinique X1- Y_2SiO_5 du groupe d'espace $P2_1/c$ formée à basse température. Dans cette structure, il existe deux sites cristallographiques non équivalents de faible symétrie Y^{3+} qui diffèrent par la coordination de l'oxygène: 7 et 9. En outre, l'échantillon préparé avec complexe de monomère EG induit une formation de phase X1- Y_2SiO_5 et d'une phase parasite nommée $Y_2Si_2O_7$. Pour l'échantillon préparé par polymère PEG, deux phases parasites ont été observées Y_2O_3 et $Y_2Si_2O_7$. Dans le cas de l'échantillon synthétisé par polymère de PVA on voit la formation d'une phase pure de X1- Y_2SiO_5 et il n'y a aucune trace des phases parasites de Y_2O_3 ou de $Y_2Si_2O_7$. Les diffractogrammes DRX montrent que des complexes organiques introduits lors de l'élaboration affectent le processus de cristallisation des poudres de X1- $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$.

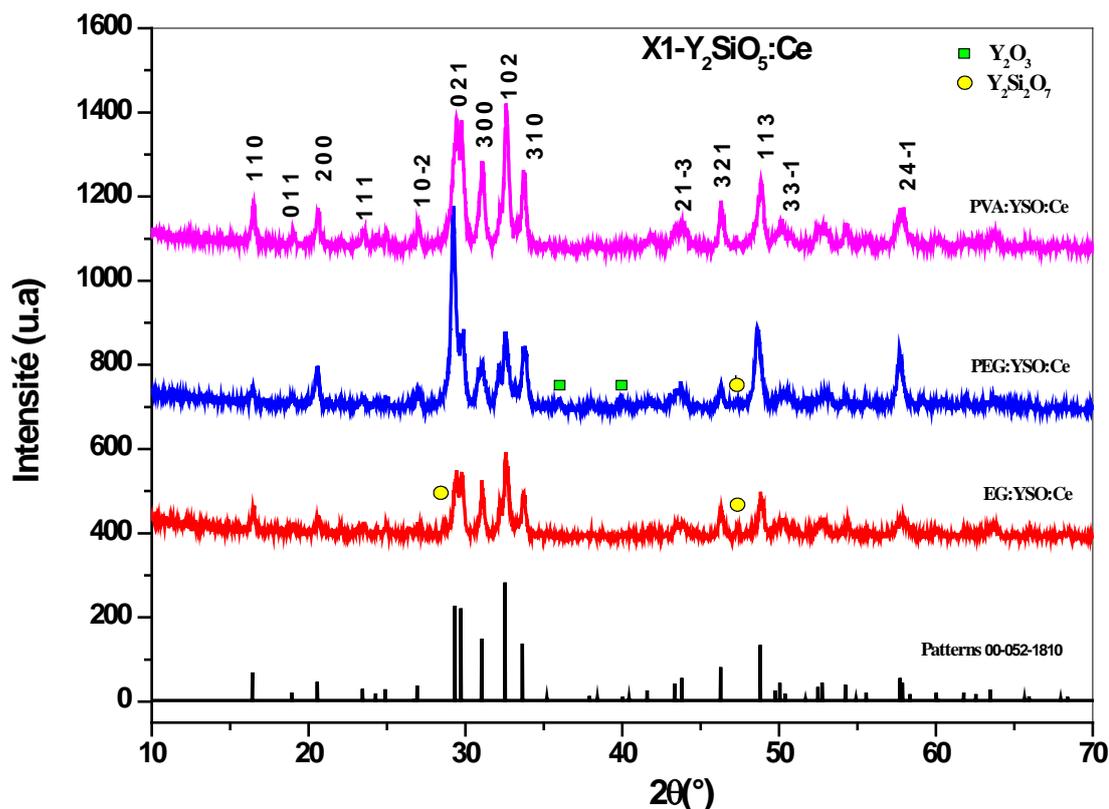


Figure.III.1. Diffractogrammes X des échantillons de $X1-Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ préparés avec différents complexes EG, PEG et PVA.

Pour plus de détails, nous avons effectué les calculs des paramètres cristallographiques : les paramètres de maille, la taille des grains (cristallites) et la contrainte pour chaque type des échantillons par les deux méthodes de Scherrer (sans apport des contraintes) et Williamson-Hall (prend en considération les contraintes). L'élargissement instrumental (β_{hkl}) a été corrigé et qui correspond à chaque pic de diffraction des échantillons de X1-YSO: Ce en utilisant la relation [12]:

$$\beta_{hkl} = \left[(\beta_{hkl})_{Measured}^2 - (\beta_{hkl})_{Instrumental}^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

La taille moyenne des nanocristallines a été calculée en utilisant la formule de Scherrer (2):

$$D_{sh} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}, \quad (2)$$

Avec β_{hkl} est le maximum de la largeur de a mi-hauteur du pic (FWHM) corrigé du profil de diffraction pur en radians, k est le facteur de forme (0,9), λ est la longueur d'onde des rayons X (0,154056 nm), θ est l'angle de diffraction, et D_{hkl} est le diamètre moyen de la cristallite.

La taille moyenne des cristallites (D_{sh}) et les paramètres cristallographiques sont calculés et énumérés dans le tableau III. 1.

Il est connu que β_{hkl} , dans la formule Scherrer, peut être interprété en termes de contrainte de réseau et la taille cristalline. La contrainte du réseau cristallin généré par la température de recuit est déterminée à partir de la relation Williamson-Hall [16]:

$$\beta_{hkl} \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D_{W-H}} + \frac{\eta \sin \theta}{\lambda} \quad (3)$$

Où D_{W-H} est la taille de cristallite efficace sur le modèle Williamson-Hall et η est la contrainte efficace. La contrainte est calculée à partir de la pente de droite obtenue après faitage des points expérimentaux de $\beta ((\cos \theta) / \lambda)$ en fonction de $(\sin)/\lambda$. La taille efficace des cristallites de chaque échantillon est calculée à partir de l'intersection de la droite avec l'axe $\beta((\cos \theta)/\lambda)$ comme le montre la Figure III.2.

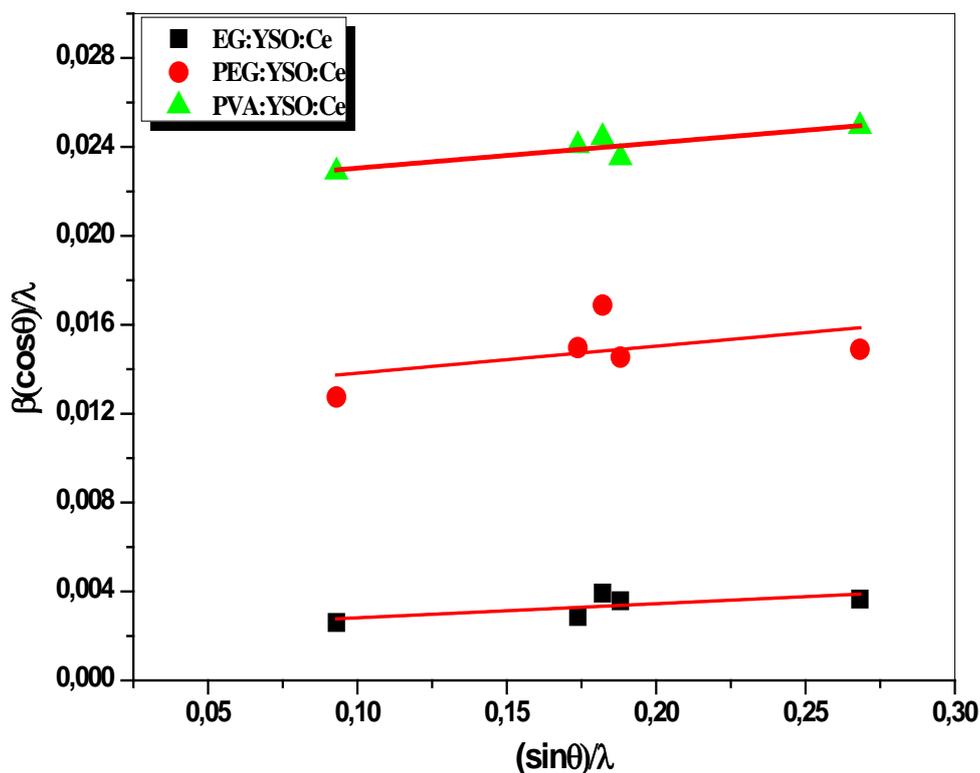


Figure III.2. Graphes de Williamson–Hall des poudres XI-YSO:Ce élaborées à différents complexes organiques (EG, PEG, PVA). Les droites obtenues sont tracées après faitage des points expérimentaux

D'après le tableau III. 1, il est important de noter qu'il n'y a pas un grand changement dans les paramètres cristallographiques comme le volume de la maille ...etc pour chaque échantillon. Il est connu que la taille des cristallites calculée avec le modèle Williamson-Hall, qui prend en compte les contraintes de déformations, est supérieure à celle de Scherrer. En outre, à partir du tableau III.1, on peut constater aussi que la taille des cristallites calculée par la formule de Scherrer de l'échantillon préparé avec complexe de EG est plus grande par rapport aux deux autres échantillons. Après calcul des tailles des cristallites par la formule de Williamson-Hall, l'échantillon du complexe de polymère PVA, présente la plus grande taille des cristallites par rapport à EG et PEG. Cette différence est due à la contribution de micro-contrainte. En effet, dans le cas de l'échantillon de EG, nous avons une faible micro-contrainte par rapport à celle de l'échantillon élaboré avec PVA. On peut penser que les phases parasites sont responsables aux changements des tailles des cristallites en cas de EG et

PEG. L'échantillon préparé avec polymère PVA est de faible contrainte par rapport à PEG malgré que ses cristallites sont de grandes tailles. Ensuite, d'autres facteurs peuvent être responsables de ce phénomène, autre que la taille des cristallites, tels que les défauts de surface. Autrement dit, l'échantillon préparé par monomère EG présente plus de défaut de surface que les autres polymères (PEG et PVA).

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	β (°)	D _{sh} (nm)	D _{w-h} (nm)	ξ
EG.YSO :Ce	8.98	7.01	6.627	399.68	106.49	25	45	0.00635
PEG.YSO :Ce	9.02	6.98	6.61	399.21	106.74	16	38	0.01227
PVA.YSO :Ce	9.03	6.96	6.63	399.38	106.72	21	52	0.01136

Tableau III.1. Taille des grains et paramètres cristallographiques des échantillons du YSO:Ce

2.2. Morphologie des poudres de $Y_2SiO_5: Ce^{3+}$

Il est connu que les particules lumineuses de forme sphérique présentent une efficacité de luminescence très élevée, ce qui est important pour le succès de nombreuses applications. En effet, ces particules minimisent la diffusion de la lumière sur leurs surfaces et donc, amélioration de l'efficacité de la lumière, l'émission et la luminosité de ce matériau [17]. La morphologie des particules des poudres de $YSO:Ce^{3+}$, préparés avec monomère EG et polymères de PEG et PVA sont présentés sur les figures III. 3 (a-c). La poudre préparée avec monomère EG révèle des particules agglomérées ayant une morphologie irrégulière libre de pores. L'échantillon par polymère PEG, présente des tailles des particules moins denses avec une morphologie irrégulière et une distribution asymétrique. Aussi, il semble qu'il favorise

une structure ouverte avec des espaces interstitiels et de quelques microns de diamètre. Ces particules forment des petits agrégats irréguliers. L'échantillon par polymère PEG, l'observation de MEB de l'échantillon montre la disposition des particules agglomérats de distribution étroite et de taille de quelques dizaines de microns avec morphologie poreuse. Enfin, ces résultats indiquent que la morphologie des particules de Y_2SiO_5 dépendent fortement du type de monomère et de polymère introduis lors de l'élaboration.

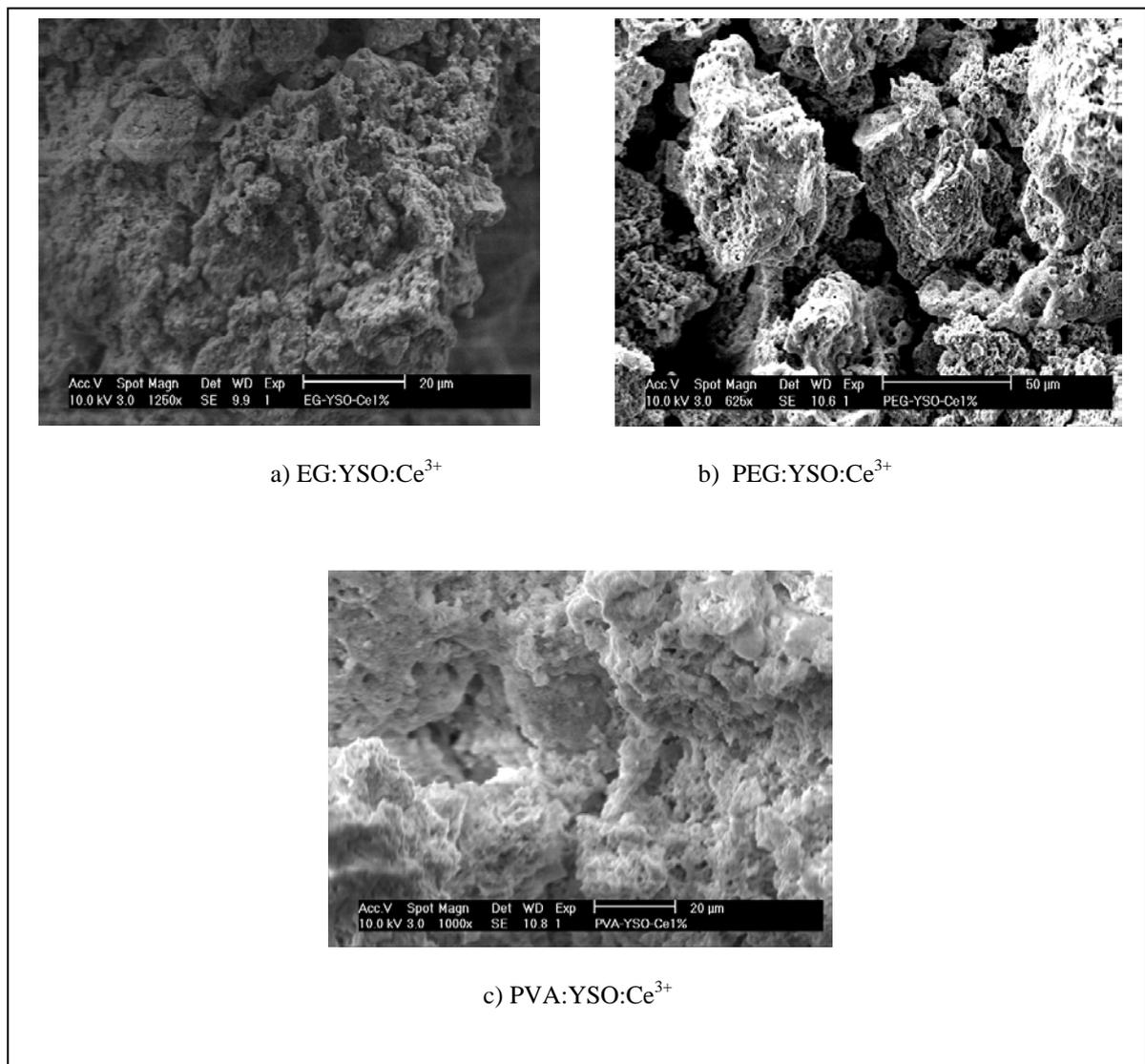
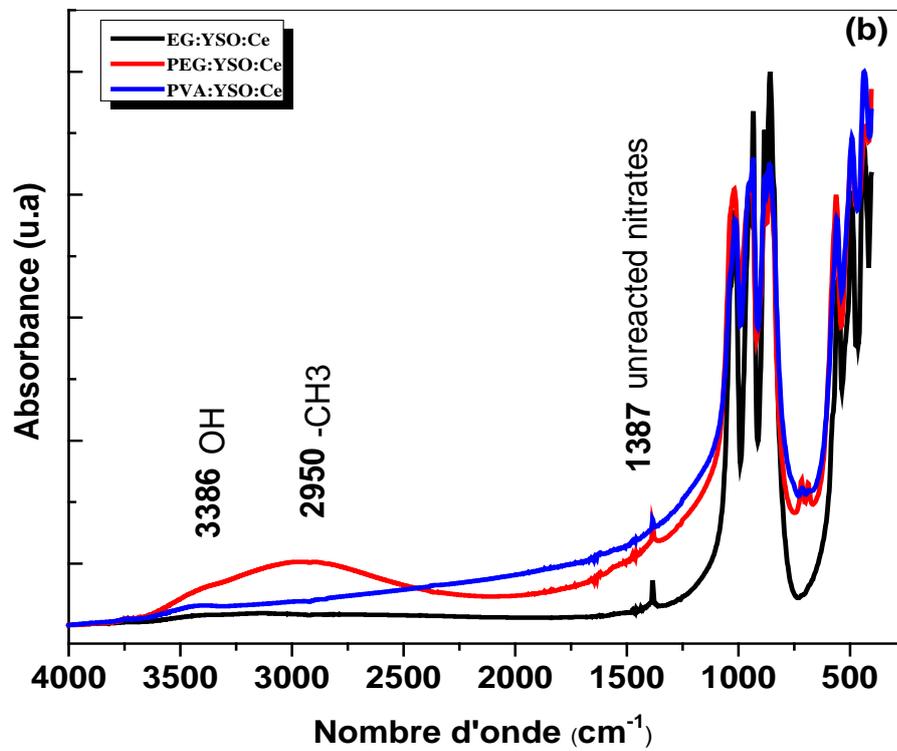
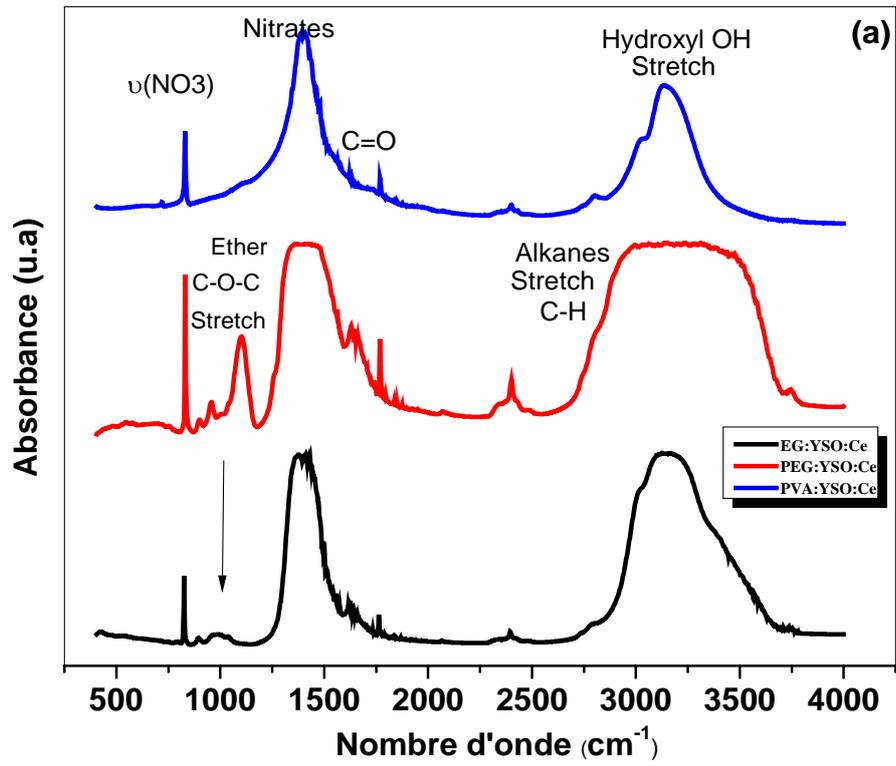


Figure III.3. Morphologie MEB des surfaces des poudres de $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ synthétisées par différents complexes organiques (a) EG, (b) PEG et (c) PVA

2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Il est bien connu que la technique FTIR est une méthode efficace pour révéler les vibrations des liaisons chimiques. Les spectres infrarouges des échantillons préparés (secs) sont présentés sur la figure III. 4. (a). Ils présentent deux principales régions d'absorption: la première centrée dans la gamme $2500-3600\text{ cm}^{-1}$ affectés au mode de liaison des groupes OH; la seconde région dans la gamme de $400-2000\text{ cm}^{-1}$ provient d'absorption des résidus organiques tels que les nitrates et les carbonates [18]. En effet, on observe que l'échantillon préparé avec PVA ne présente pas la vibration des carbonates autour de 1000 cm^{-1} et présente des bandes étroites de OH et des groupes de nitrates par rapport à celui de l'échantillon préparé par le polymère PEG qui présente des bandes plus larges.

Les spectres infrarouges des échantillons des poudres de $YSO:Ce^{3+}$ calcinés à $1050\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h sont représentés sur la figure III.4. (b). Nous pouvons observer que, après le traitement thermique, les pics d'absorption de composés organiques tels que OH et NO_3 sont totalement absents, sauf que l'échantillon préparé avec PVA présente l'absorption large bande OH. Tous les spectres infrarouges possèdent les mêmes caractéristiques que les silicates inorganiques qui se caractérisent par une bande d'absorption très intense centrée autour de 1100 cm^{-1} , et dans certains cas apparaissent comme des bandes multiples (figure III.4 (c)). En effet, quatre pics d'absorption bien différenciés attribués aux vibrations des liaisons de SiO_4 à 1020 , 953 , 883 et 858 cm^{-1} , suggérant la formation de silicate bien cristallisé sont observés. De plus, les bandes de vibrations observées à 435 et 562 cm^{-1} sont aussi de SiO_4 [9]. Le pic d'absorption à 490 cm^{-1} est dû à la vibration de liaison Y-O. On peut observer la différence entre les résultats dans ce cas. En effet, l'échantillon préparé avec un monomère EG présente absorption de pic très marqué et très intense SiO_4 par rapport à celle des polymères.



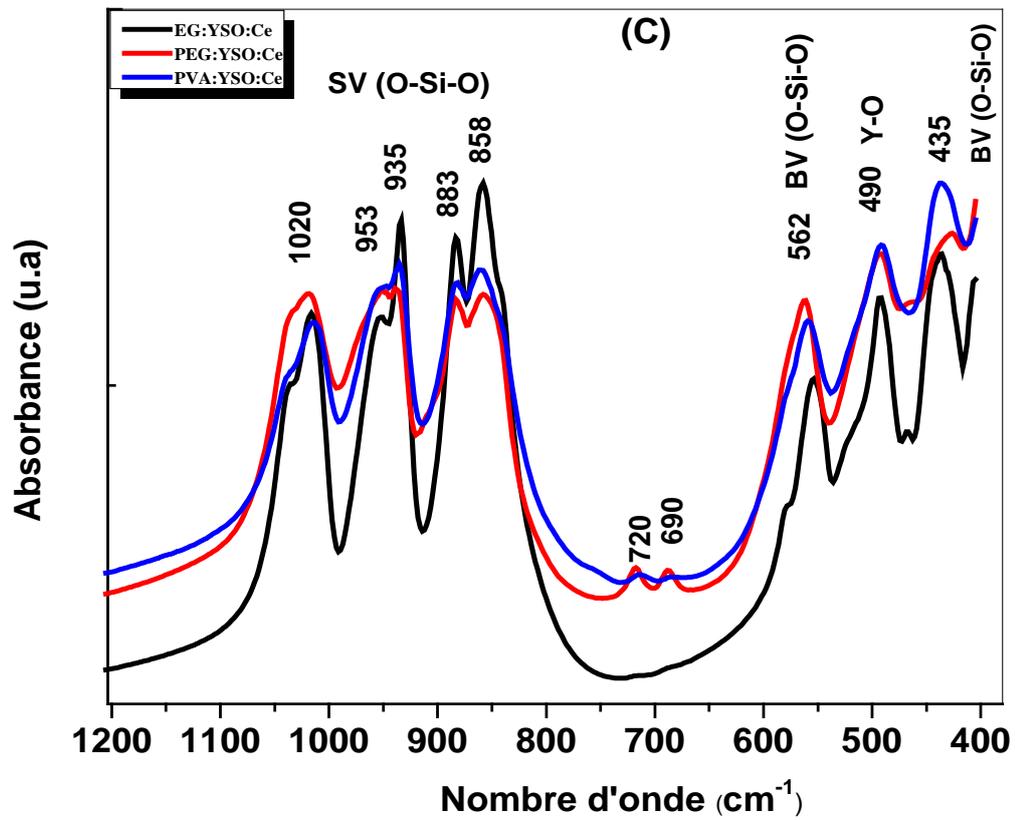


Figure III.4. Spectre FTIR de XI-YSO:Ce³⁺ a) Non recuit, b) Recuit à 1050 °C et c) Région élargie.

2.4. Photoluminescence stationnaire

Les spectres d'émission des échantillons $X1-Y_2SiO_5 :Ce^{3+}$ élaborés avec différents complexes organiques EG, PEG et PVA, mesurés sous une longueur d'onde d'excitation de 360 nm sont représentés sur la Figure III.5.(a). Ces spectres d'émission sont constitués par une intense bande d'émission bleu-violet asymétrique dans la gamme de longueur d'onde entre 370 à 540 nm avec une intensité maximale environ de 420 nm. On peut observer que cette large bande peut être déconvoluée en deux sous-bandes. Ces deux bandes sont attribuées à la transition de l'élément le plus faible du champ cristallin de la configuration 5d pour les deux niveaux d'énergie de l'état fondamental $^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$ de Ce^{3+} , séparés par environ 2000 cm^{-1} de l'énergie en raison de couplage spin-orbite [6, 19]. Il est bien montré que l'intensité d'émission de l'échantillon préparé par monomère d'éthylène glycol EG présente une émission intense par rapport aux autres échantillons obtenus avec des polymères de PEG et PVA, qui peuvent être liées à la plus petite valeur de micro-contrainte et peut être aussi due à la présence d'une faible concentration des défauts de surface.

Les spectres de photoluminescence d'excitation et d'émission normalisés à température ambiante des échantillons de YSO dopés Ce^{3+} obtenus avec différents complexes EG, PEG et PVA, après calcination à $1050\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h sont présentés sur les figures III.5.(b) et III.6. On notera qu'aucun décalage de spectres d'émission observés en fonction du changement des différents complexes. Les spectres d'excitation sont mesurés suivis pour une longueur d'onde d'émission de 420 nm, ce qui correspond à la transition $5d \rightarrow 4f$ ($^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$) de l'ion Ce^{3+} . Les spectres d'excitation sont constitués par deux bandes d'absorption; une bande large et intense localisée à environ 360 nm et une autre bande de faible intensité centrée à 270 nm. Ces deux bandes sont attribuées aux transitions entre l'état fondamental 4f ($^2F_{5/2}$) et le premier et deuxième niveau excité de configuration 5d ($5d_1$ et $5d_2$) de l'ion Ce^{3+} .

A partir des spectres d'excitation, on peut observer que l'échantillon préparé avec monomère EG présente un petit décalage par rapport à ceux des deux polymères de PEG et PVA. En effet, la différence d'énergie entre les niveaux $5d_1$ et $5d_2$ de l'échantillon avec EG est supérieure à celle des échantillons de PEG et PVA. Ce résultat indique que le champ cristallin est plus élevé dans l'échantillon préparé par EG. Par conséquent, l'échantillon préparé avec le monomère EG présente la plus haute redshift spectroscopique par rapport à ceux qui sont préparés par PEG et PVA. Ce décalage vers le rouge (redshift) est un phénomène conduisant à l'évolution de spectre d'émission en direction de la longueur d'onde la plus élevée. Dans le

cas de l'échantillon préparé avec EG on a pas observé ce décalage (figure III.5.(b)). En effet, selon le modèle Dorenbos [20] quand un ion de terre rare activateur est intégré dans un cristal hôte; son niveau 5d est abaissé par rapport à sa position dans l'ion libre par une quantité visée à redshift spectroscopique. Ce décalage vers le rouge est une combinaison de deux effets: (i) l'énergie moyenne de la configuration 5d de l'activateur incorporée dans le cristal est déplacée en direction de plus faible énergie par rapport à l'ion libre et ce qui est principalement due à la forme sphérique de l'hamiltonien du champ cristallin de termes $k = 0$, (ii) les niveaux 5d sont divisés en différentes composantes du champ cristallin (champ de cristal de fractionnement "du SCF), en raison des termes de champ de cristal $k \neq 0$. En outre, selon Blasse et al [21], il ya deux cas dont l'émission est de plus faible énergie: i) si le niveau le plus bas de 5d est exceptionnellement bas, ii) si le décalage de Stokes de l'émission est exceptionnellement élevé.

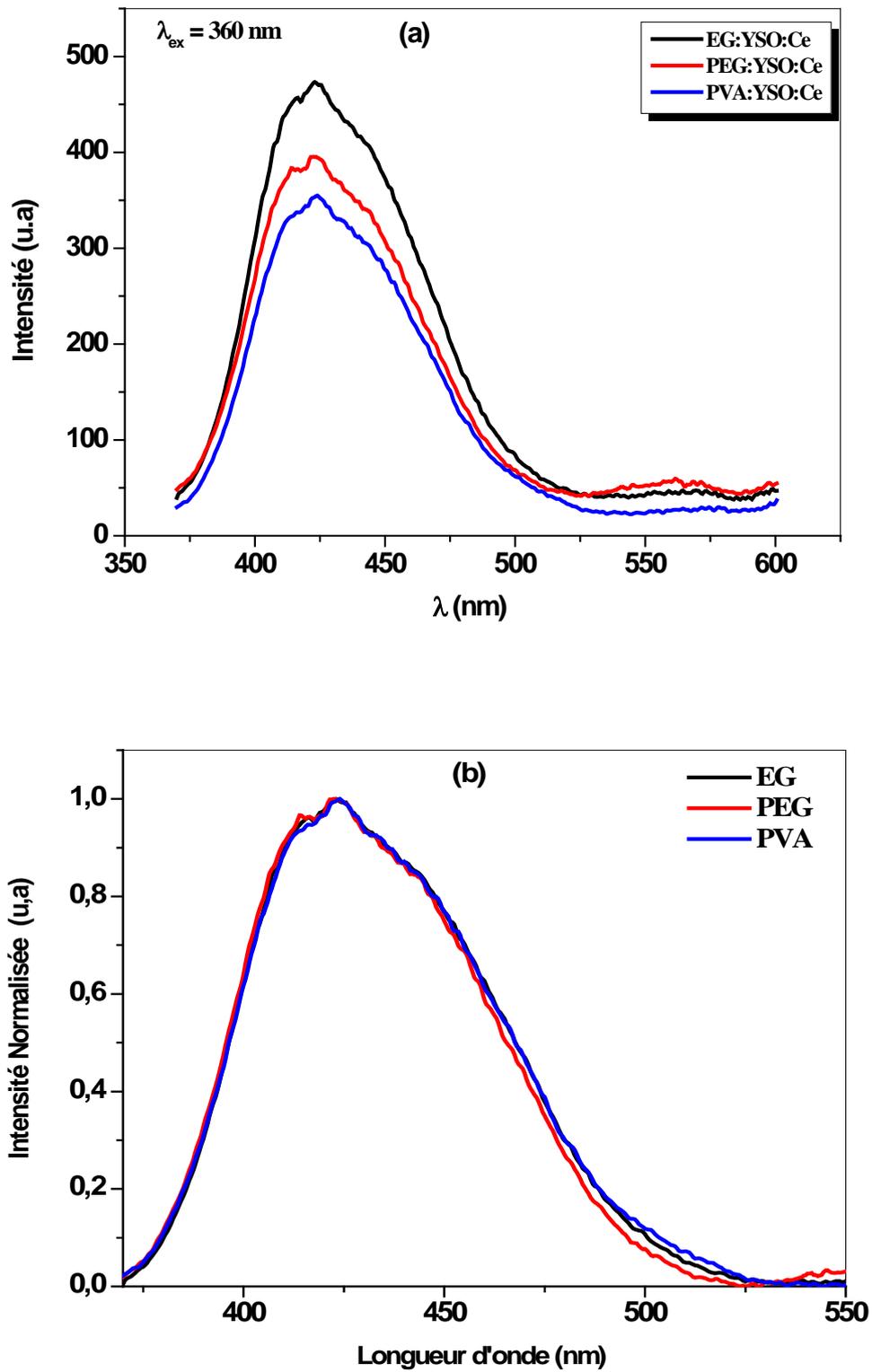


Figure III.5.(a). Spectres d'émissions des échantillons de EG, PEG, PVA:YSO:Ce³⁺ 1% at ,
(b) Spectres d'émission normalisés

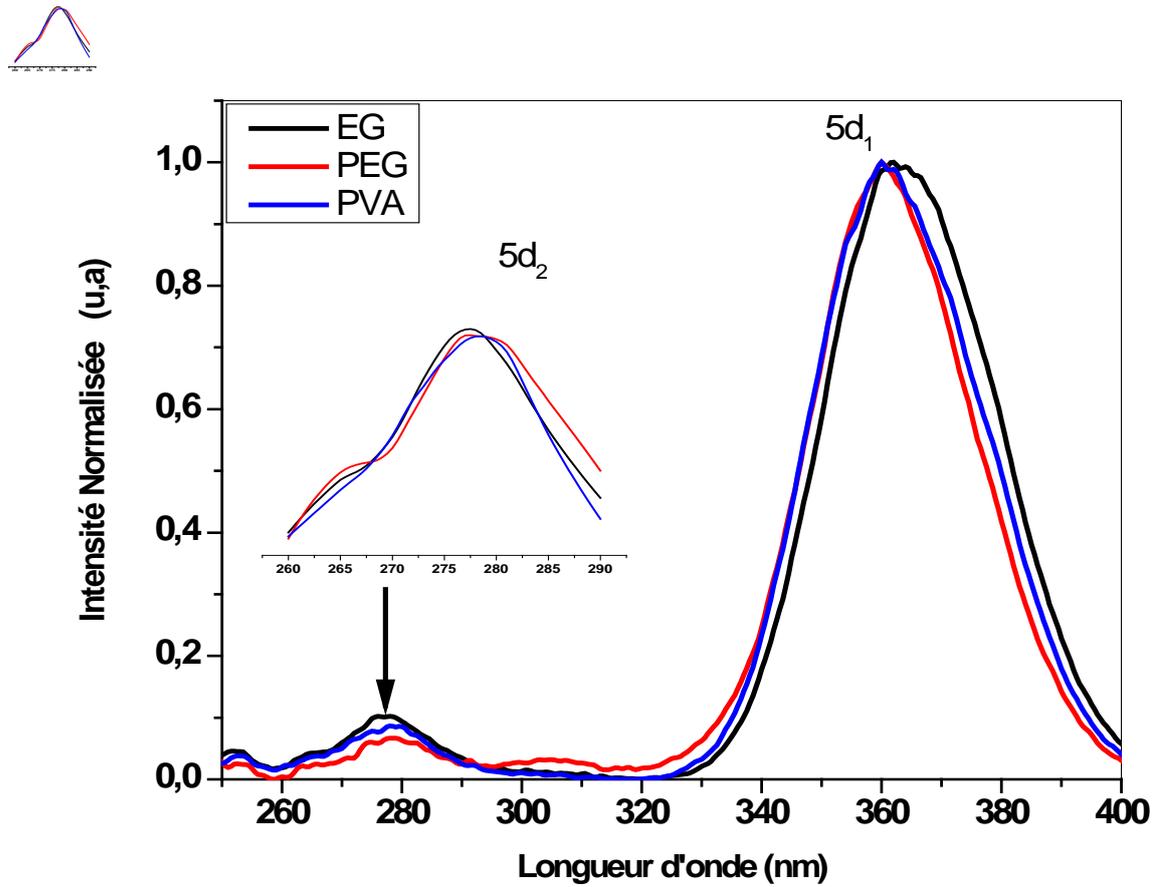


Figure III.6. Spectres d'excitation normalisés des échantillons de EG, PEG, PVA:YSO:Ce³⁺ 1% at

2.5. Colorimétrie

Une fois l'analyse spectrale de l'émission lumineuse effectuée, il est possible de quantifier la couleur de cette lumière. Nous utilisons pour cela la convention de la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE). La couleur se quantifie par les coordonnées chromatiques (x,y,z) qui sont obtenues par le spectre de la photoluminescence avec les intensités $I(\lambda)$ en utilisant la relation (4-6) [22]:

$$X = k \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

$$Y = k \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (5)$$

$$Z = k \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (6)$$

Avec $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ et $z(\lambda)$ des fonctions de référence tabléées par CIE en 1964 (figure III.7) et les spectres $I(\lambda)$ à caractériser.

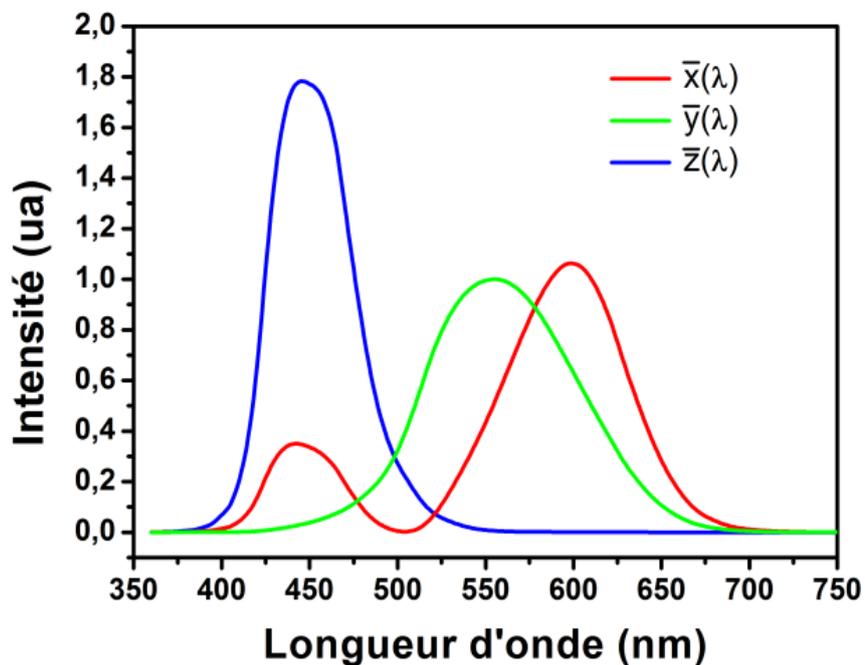


Figure .III.7. Fonction de chromaticité selon (CIE) en 1964 [22]

Le diagramme utilisé n'est qu'en deux dimensions il s'agit en fait d'une projection du diagramme avec la condition $X_{CIE} + Y_{CIE} + Z_{CIE} = 1$

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

$$X_{CIE} = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (7)$$

$$y_{CIE} = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (8)$$

$$Z_{CIE} = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (9)$$

Une fois les coordonnées placées sur le diagramme de chromaticité, la couleur de chaque émission est donc quantifiée. La recombinaison du spectre visible reposant sur la combinaison des trois couleurs primaires, celles-ci doivent obéir aux normes fixées:

Bleu : $X_{CIE} < 0.15$ et $y_{CIE} < 0.06$

Vert : $X_{CIE} < 0.21$ et $y_{CIE} < 0.71$

Rouge : $X_{CIE} < 0.65$ et $y_{CIE} < 0.35$

Les valeurs des coordonnées chromatiques de la poudre de $YSO:Ce^{3+}$ bleu phosphore sous excitation UV ($\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$) a été estimée à partir de 19 système CIE. Les valeurs des paramètres CIE pour les trois échantillons sont $x = 0,175$ et $y = 0,7$, ce qui peut indiquer que ces luminophores peuvent être sélectionnés comme un candidat potentiel de l'application pour les LED (Light Emitting Diode).

2.6. Couplage électron-phonon dans $X1-Y_2SiO_5: Ce^{3+}$

Il est bien connu que les ions des terres rares de la sous couche 4f sont bien protégés et l'interaction d'électrons-vibration (vibronique) à l'intérieur de cette sous couche est négligeable, ce qui conduit à ce que les intensités des transitions vibroniques accompagnant celles des transitions intraconfigurationnelles 4f-4f sont petites. Dans le cas contraire, les transitions interconfigurationnelles 4f-5d donnent naissance aux larges bandes vibroniques dont les formes sont étroitement liées à une interaction vibronique dans la sous couches 5d. Nous utiliserons les descriptions de la mécanique quantique en fonction de la configuration unique basée aussi sur l'hypothèse que la fréquence du mode de vibration actif reste la même dans les deux états électroniques, et la anharmonicité est négligée (Figure III.8).

Nous allons aussi négliger l'interaction Jahn-Teller qui peut être actif dans la sous couche « d » et peut conduire à une complication essentielle de la bande vibronique.

En effet, les deux quantités : le facteur de Huang-Rhys « S » et l'énergie efficace des phonons $\hbar\omega$ sont en relation à la différence entre la première excitation et les bandes d'émission correspondant; c-à-d le déplacement de Stokes, comme suit [4, 23]:

$$\Delta E = (2S - 1)\hbar\omega \quad (10)$$

La deuxième équation décrivant la largeur Γ (T) à mi-hauteur (FWHM), nécessaire pour extraire les valeurs de S et $\hbar\omega$ à partir des données spectrales expérimentales indiquées, comme suit [4, 23]:

$$\Gamma(T) = 2.35\hbar\omega \sqrt{S \operatorname{coth}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} \quad (11)$$

En utilisant les équations (2) et (3), nous pouvons trouver le facteur Huang-Rhys « S » et l'énergie de phonon « $\hbar\omega$ » pour les matériaux étudiés. Pour extraire le déplacement de Stokes (définie comme la différence d'énergie entre les maximums d'intensités des spectres normalisés d'émission et d'excitation), la ligne de phonon zéro de position (ZPL) (défini comme la position d'intersection entre les intensités normalisées d'émission et d'excitation), on utilise la figure III.9.(a, b, c) qui présente les spectres l'excitation et l'émission normalisés. Le tableau III.2, donne les paramètres spectroscopiques : le facteur S Huang-Rhys (ce

paramètre est proportionnelle au décalage de Stokes) et l'énergie efficace de phonon $\hbar\omega$, qui sont les deux principales paramètres décrivant le couplage électron-phonon.

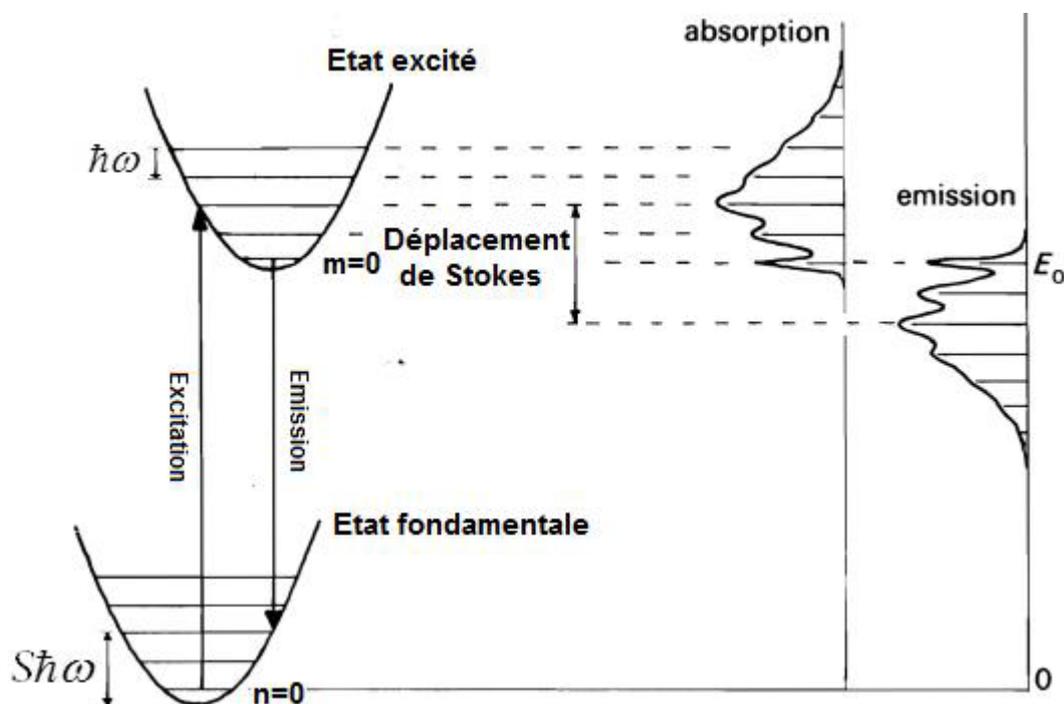
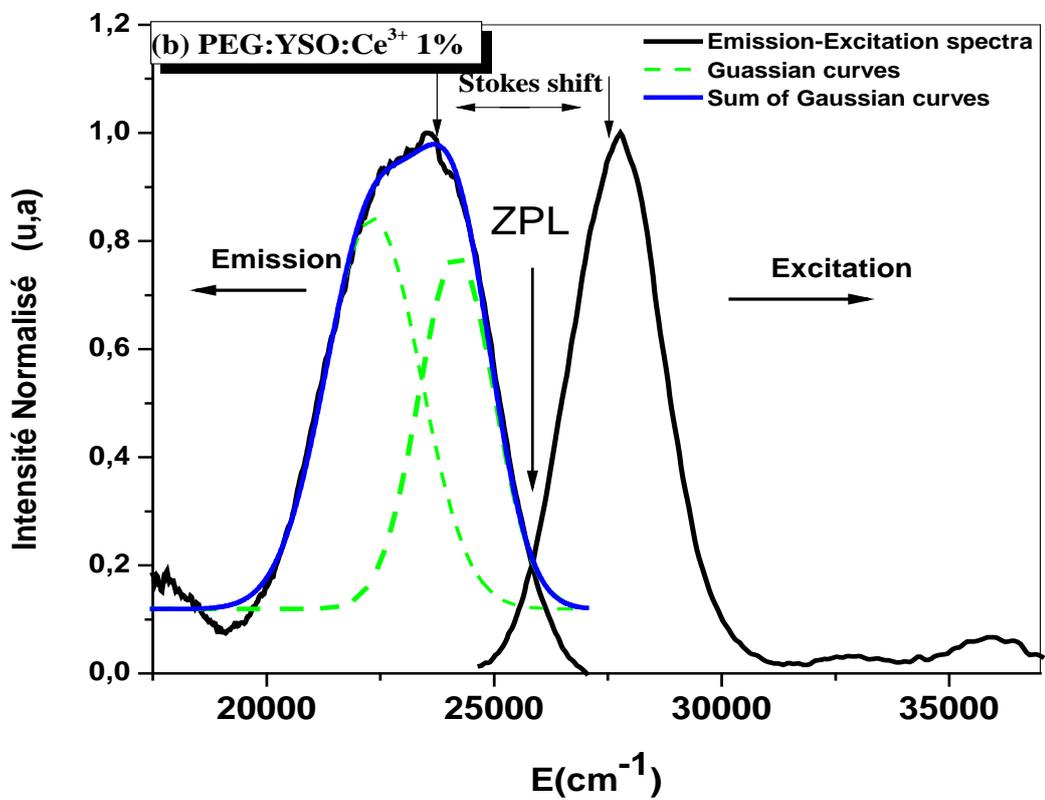
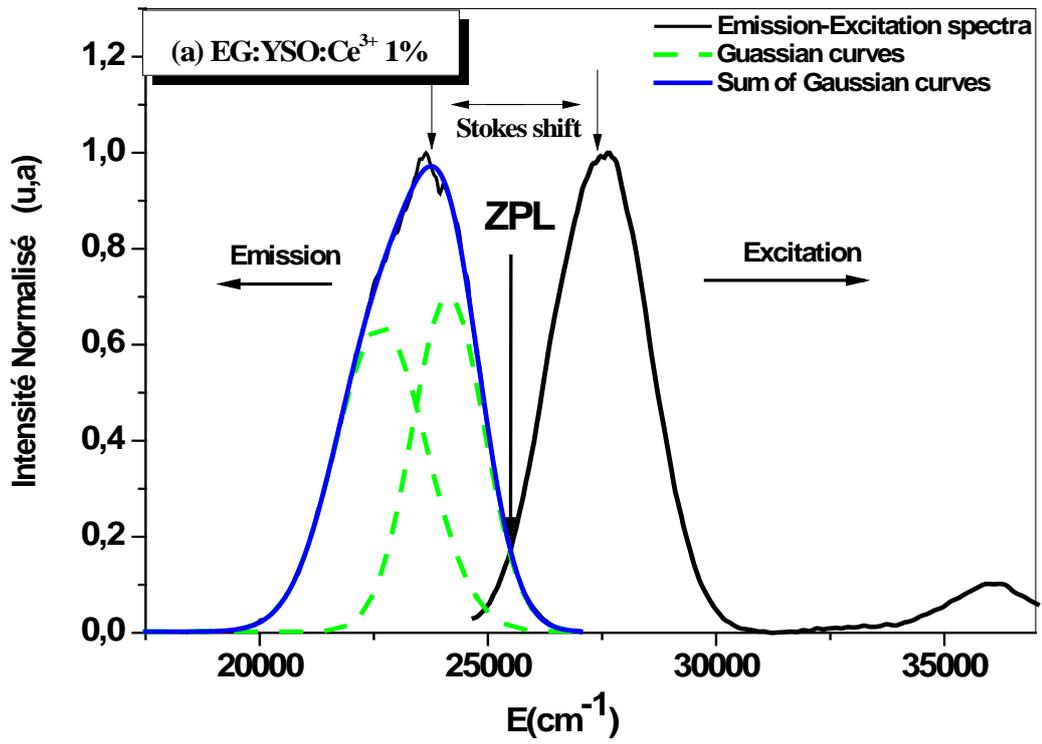


Figure III.8. Intersection énergétique entre le spectre d'émission et d'absorption à basse température sur le modèle des courbes de configuration [24]

Pour tous les échantillons les valeurs de S sont comprises entre 1 et 5, qui révèlent le cas de couplage intermédiaire [18]. En outre, la valeur de S correspondant à échantillon préparé avec monomère EG est plus élevée par rapport aux autres valeurs des échantillons préparés par des polymères PEG et PVA. Cela peut indiquer que la force de couplage de l'électron du Ce^{3+} dans les échantillons préparés par PEG et le PVA est plus faible que celle de l'échantillon préparé par EG. Malgré cela, il est difficile d'établir une corrélation entre le déplacement de Stokes avec les changements dans l'environnement local de l'ion Ce^{3+} parce qu'après l'excitation, les valeurs obtenues sont influencés par plusieurs différents mécanismes de relaxation 4f-5d. En effet, l'excitation d'un électron de 4f à 5d entraîne une forte variation de la résistance de la liaison Ce-O due à la grande interaction entre les orbitaux autour 5d avec les liaisons environnants d'oxygène. Par conséquent, la raison possible pour laquelle le facteur

de Huang-Rhys « S » de EG est supérieure à celle de PEG et PVA est peut être liée à la distance entre « Ce » et « O ». En effet, dans l'échantillon EG, l'ion Ce^{3+} se situe dans polyèdre à Ce-O plus grande que celle dans le PEG et le PVA. En outre, les sites de maille dans des échantillons de PEG et PVA ont un plus grand espace pour Ce^{3+} et donc plus faible intensité de champ cristallin, moins de chevauchement entre les nuages d'électrons et faibles interactions qui sont observés dans les spectres d'excitation, et le champ cristallin dans de échantillon de EG est supérieure à celle des polymères. Les mêmes observations ont été faites récemment par Ding et al [25].



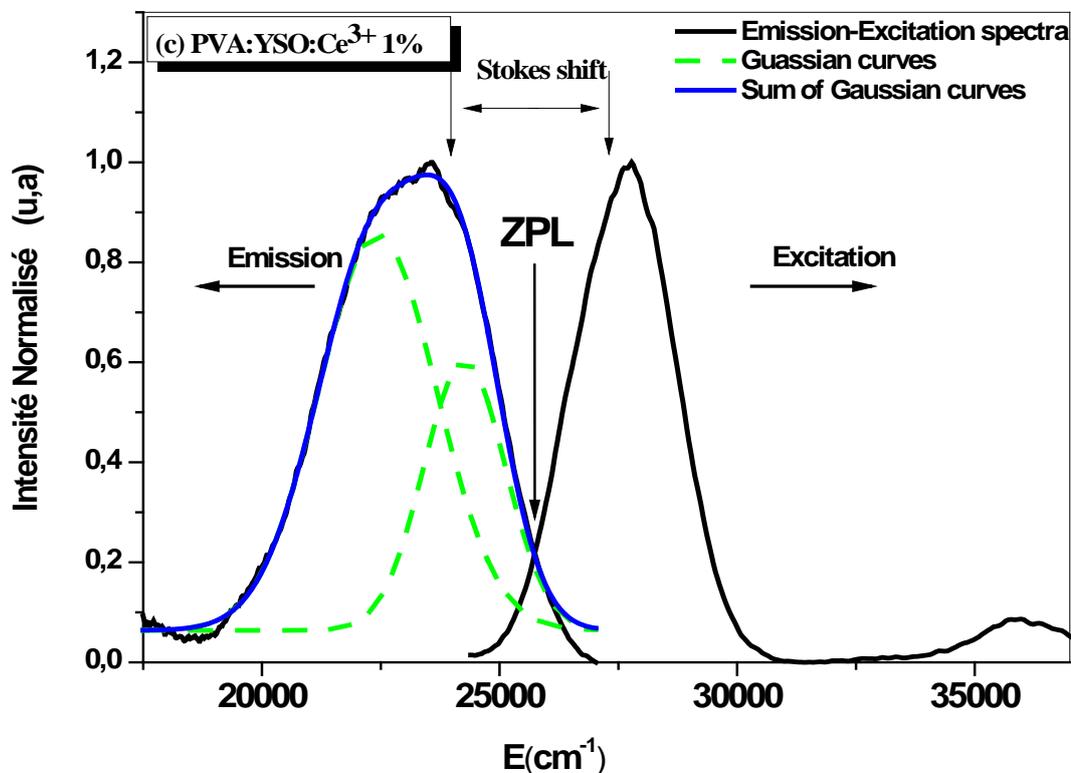


Figure III.9.(a, b, c). Intersection entre le spectre d'excitation et d'émission de (EG, PEG, PVA:YSO:Ce³⁺ 1% at). La ligne Zéro phonon et déplacement Stokes sont indiqués.

Paramètres spectroscopiques YSO: 1 at % Ce ³⁺	EG	PEG	PVA
ΔE_S (Stokes shift) (cm ⁻¹)	3997	4260	4201
E_{ZPL} Zero Line position (cm ⁻¹)	25493	25830	25738
S (Huang-Rhys)	3.53	2.4	2.34
$\hbar\omega$ effective phonon energy (cm ⁻¹)	660	1124	1140

Tableau III.2. Les paramètres d'interaction électron-phonon de (EG, PEG, PVA):YSO:Ce³⁺

3. Effet de la température sur la phase $X1-Y_2SiO_5: Ce^{3+}$

3.1. Étude par la technique de Diffraction des rayons X (DRX)

Les poudres de formulation $X1-Y_{1.98}SiO_5:Ce_{0.02}$ obtenues par le procédé sol-gel ont été recuits à différentes températures afin de déterminer les meilleures conditions du traitement thermique conduisant à une phase pure. Les diffractogrammes X obtenus sont présentés sur la figure III.10. D'après ces résultats, on remarque que l'échantillon traité à 800 °C pendant 4 heures, présente une large bande de faible intensité centrée autour de 30° (2 θ) qui traduit la structure amorphe. Pour un traitement thermique à 900 °C, nous remarquons naissance des pics moins intenses. Dans ce cas là on peut dire qu'on a le début de formation de la structure cristalline de la matrice $X1-Y_2SiO_5$. A partir de la température 950 °C, nous avons des pics plus étroits et mieux définis qui définissent la phase $X1-Y_2SiO_5$; nous constatons que la cristallinité augmente avec la température de recuit thermique. Le traitement thermique de 4 heures à 1050 °C, conserve la même structure de la phase Y_2SiO_5 , ce qui prouve qu'on a une phase stable jusqu'à cette température. Par contre Carla Cannas et al [26] ont étudié les propriétés des poudres de $X1-Y_2SiO_5$ dopées aux ions de Eu^{3+} (Europium) élaborées par le procédé sol-gel ; Ils ont varié la température de recuit de 900 à 1300 °C et ont trouvé que 1000 °C correspond à la température de début de cristallisation.

Nous avons pu déterminer la taille des cristallites de nos échantillons en fonction de la température du traitement thermique à partir des diffractogrammes X, et nous avons basé sur l'équation de Scherrer et l'approche de Williamson-Hall. Les calculs de D_{Sch} ont été réalisés à partir du pic de diffraction correspondant au plan (2 0 -2) du $X1-Y_2SiO_5$ en raison de sa forte intensité. Aussi, pour le calcul de DW-H nous avons utilisé les cinq premiers pics les plus intenses de la phase $X1-Y_2SiO_5$. Le tableau III.3 regroupe les valeurs de la taille moyenne des cristallites, les paramètres cristallographiques calculés pour les échantillons recuits à différentes températures.

D'après les résultats montrés sur le tableau III.3, nous constatons que la taille des cristallites et les paramètres cristallographiques n'ont pas beaucoup changé en fonction de la température de recuit thermique dans l'intervalle 900-1050 °C, pour cela on dit que nous avons une phase stable dans cet intervalle de température.

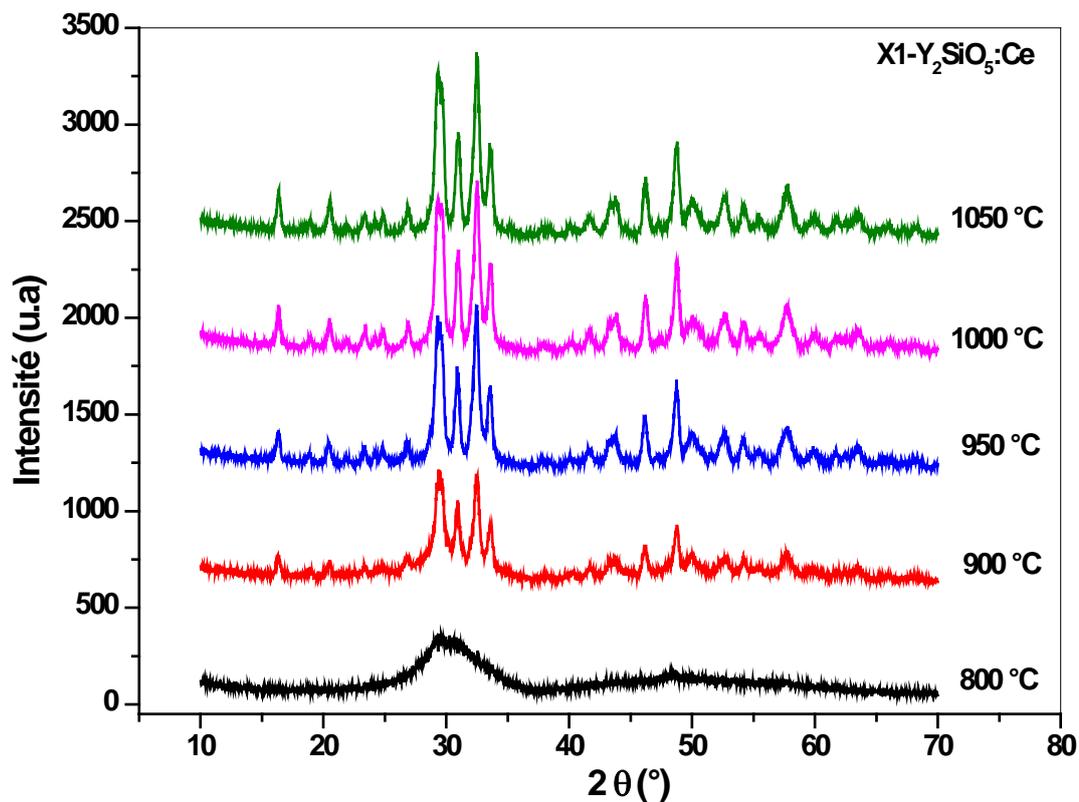


Figure III.10. Spectres DRX des échantillons de $X1-Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ en fonction de la température de recuit 800, 900, 950, 1000, 1050 °C pendant 4h.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	β (°)	D _{sh} (nm)	D _{w-h} (nm)	ξ
YSO :Ce 950 °C	9.01	6.935	6.665	398.87	106.77	28,6	41.66	0.012
YSO :Ce 1000 °C	9.01	6.92	6.66	398.52	106.71	30,9	41.66	0.011
YSO :Ce 1050 °C	9	6.96	6.65	399.42	106.53	28,7	41.92	0.013

Tableau III.3. Taille des grains et paramètres cristallographiques des échantillons de $X1-Y_2SiO_5:Ce$ recuit à 950, 1000, 1050 °C

3.2. Analyse thermique (DSC)

Afin de déterminer les températures de fusion et de cristallisation, nous avons réalisé une analyse thermique (DSC) sur un gel sec (xérogel) du $Y_2SiO_5:Ce$. Le résultat est présenté sur la figure III.11. Les conditions expérimentales de mesure sont détaillées dans le chapitre II paragraphe 6.5.

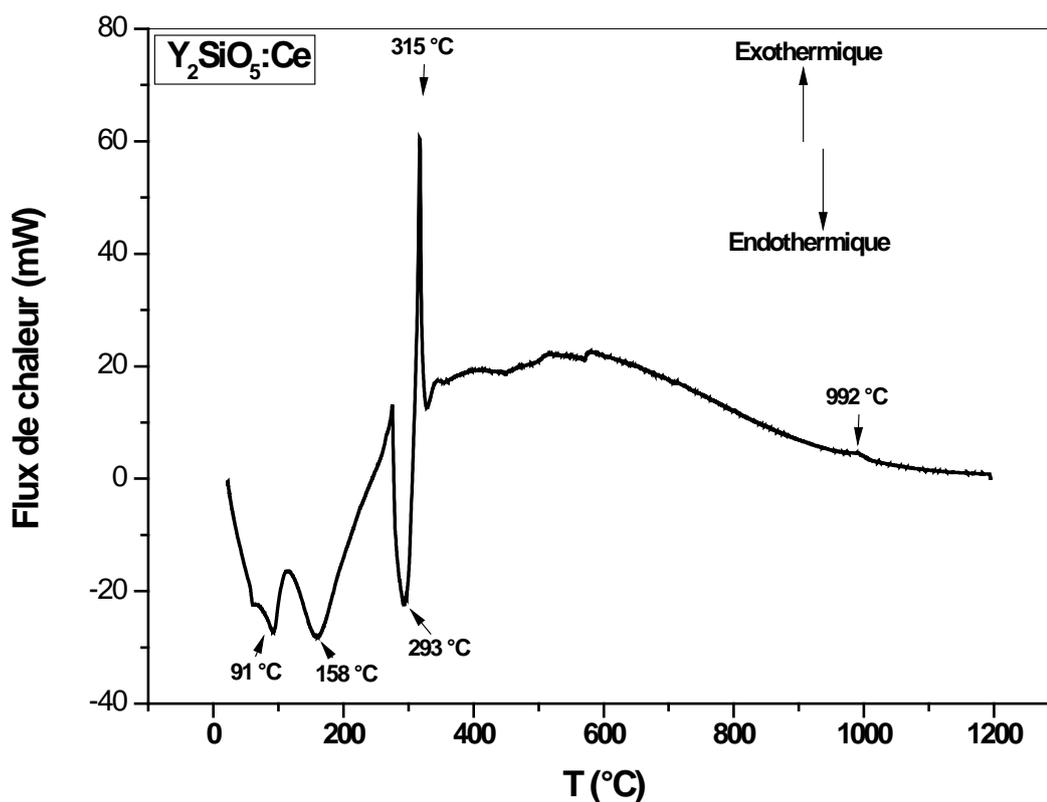


Figure III.11. Courbe de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) d'un xérogel du $Y_2SiO_5:Ce$.

D'après la courbe montrée sur la figure III.9, les premiers pics exothermiques et endothermiques de 80°C - 315°C est due à l'évaporation de l'eau et au dégazage de la matière organique. Le pic exothermique généré au 992 °C est correspond à la cristallisation de l'échantillon vers la structure $X1-Y_2SiO_5$, cette résultat est aussi confirmée par Zuhair S. Khan et al [27].

3.3. Photoluminescence stationnaire

La figure III.12 montre les spectres d'émission mesurés sous une longueur d'onde d'excitation 360 nm des poudres luminophores de formulation $X1-Y_2SiO_5:Ce$ préparées par le procédé sol-gel et recuit à différentes températures 800, 900, 950, 1000, 1050 °C pendant 4 heures. A partir de la figure III.12.a nous pouvons remarquer clairement que l'échantillon recuit à 800 °C ne présente aucune émission, ce qui est évident et peut être expliqué par le fait que la structure de l'échantillon est restée amorphe à cette température de recuit et ce qui est aussi confirmé par la technique DRX. A partir de 900 °C la cristallisation de la matrice $X1-Y_2SiO_5$ commence à avoir lieu. A ce stade, la bande large correspondant à la transition $5d \rightarrow 4f$ caractéristique de l'émission de l'ion Ce^{3+} dans la matrice Y_2SiO_5 commence à s'affiner, traduisant qu'un grand pourcentage de la matière a été cristallisé à cette température.

Nous avons constaté que l'intensité d'émission de nos échantillons augmente progressivement avec la température du traitement thermique (figure III.13), et qui est d'une intensité maximale à la température 1050 °C. On peut expliquer ce phénomène, d'une part par l'amélioration du degré de cristallisation (cristallinité) et une meilleure substitution des ions Ce^{3+} dans les sites Y^{3+} dans le réseau cristallin avec l'augmentation de la température. D'autre part, à des basses températures de recuit le réseau cristallin est assez désordonné (amorphe) et aussi peut présenter des centres poisons qui dissipent la lumière en l'occurrence des molécules NO_3 et OH , ce qui conduit à un affaiblissement de l'émission du matériau.

Les spectres de photoluminescence d'émission normalisés de l'échantillon $X1-Y_2SiO_5$ dopées Ce^{3+} obtenus avec différentes températures de recuit thermique 800, 900, 950, 1000, 1050 °C pendant 4 heures sont présentés dans la figure III.12.b. On notera qu'aucun décalages des spectres d'émission sont inscrits en fonction de la température.

Comme il a été déjà mentionné dans le paragraphe « 2. 4 », la figure III.14 montre les spectres d'excitation mesurés suivis d'onde d'émission 420 nm, et qui correspond à la transition interconfigurationnelle $5d \rightarrow 4f$ ($^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$) de Ce^{3+} . Les spectres d'excitation sont constitués par deux bandes d'absorption; une large bande localisée à environ 360 nm et une faible bande centrée à 276 nm. A partir des spectres d'excitation enregistrés, on remarque que l'échantillon recuit à 900 °C présente un petit décalage par rapport aux autres échantillons. Mais dans ce cas, on ne peut rien conclure, par ce qu'on n'a pas encore atteint la phase pure de la structure $X1-Y_2SiO_5:Ce$.

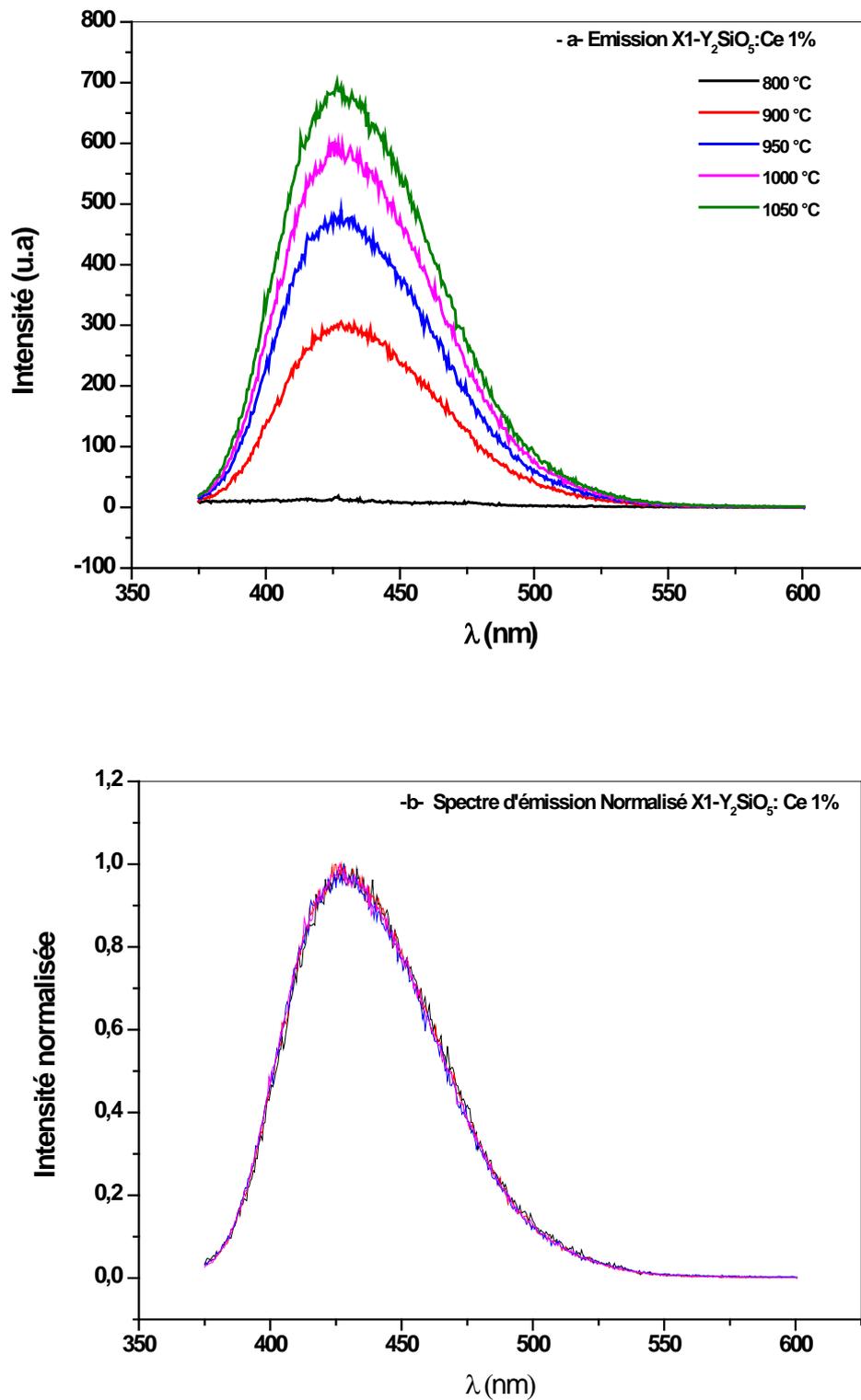


Figure III.12. **a-** Spectres d'émission des échantillons de X1-YSO:Ce³⁺ 1% at en fonction de la température, **-b-** Spectres d'émissions normalisés.

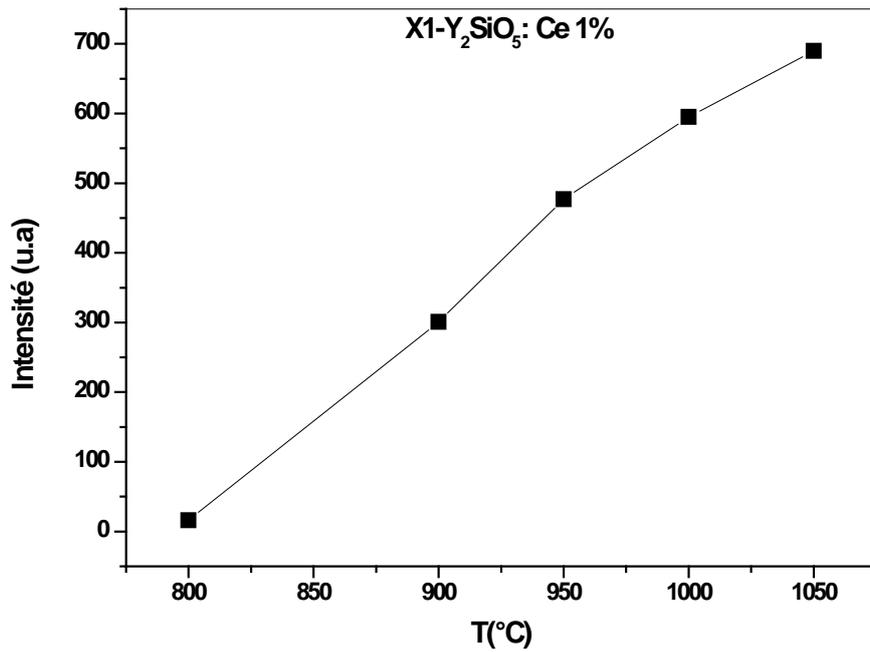


Figure III.13. Variation de l'intensité d'émissions en fonction de la température de recuit des échantillons de $X1-Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ 1% at

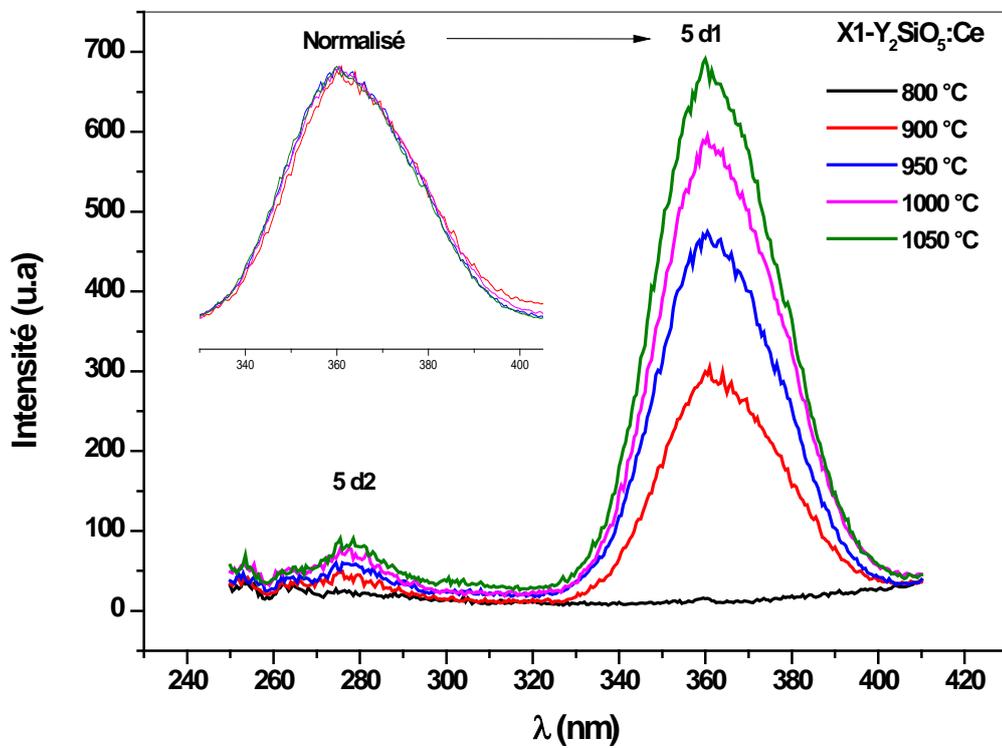


Figure III.14. spectres d'excitation en fonction de la température de recuit des échantillons de $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ 1% at

4. Etude de la phase X2- Y_2SiO_5 : Ce^{3+}

La structure de la matrice de Y_2SiO_5 cristallise dans deux phases monocliniques, en fonction de la température de recuit, une phase X1- Y_2SiO_5 à basse température, monoclinique du groupe d'espace $P2_1/c$ et une autre phase X2- Y_2SiO_5 à haute température du groupe d'espace $C2/c$, celle qui nous intéresse dans cette partie du travail.

4.1. Étude par la technique de Diffraction des rayons X (DRX)

Comme nous l'avons mentionné précédemment, nous nous sommes intéressés à la structure de la matrice X2- Y_2SiO_5 . L'échantillon étudié présente une phase pure dopé avec des ions Ce^{3+} (à une concentration molaire nominale de 1%). Nous avons enregistré un spectre de diffraction X sur notre échantillon élaboré par la méthode Sol-Gel et recuit thermiquement à 1250 °C pendant 4h. Ce spectre ou diffractogramme présenté sur la figure III.13 est bien cristallisé et composé de raies fines qui ont été indexées conformément à la phase monoclinique du groupe d'espace $C2/c$ en s'entraînant du fichier JCPDS N° 00-036-1476 correspondant à la matrice X2- Y_2SiO_5 . En outre, deux pics correspondant à la phase parasite Y_2SiO_7 sont observés sur le spectre de diffraction X. Ces résultats ont été observés aussi par plusieurs auteurs [28,29].

Nous avons calculés les tailles des nanocristallites de notre échantillon en utilisant la méthode de Scherrer à partir du pic de diffraction correspondant au plan (2 0 2) et $2\theta = 25.18^\circ$ du X2- Y_2SiO_5 et aussi par la méthode de Williamson-Hall à partir des cinq premiers pics les plus intenses. D'après les résultats de calculs donnés sur le tableau III.4 des paramètres cristallographiques et tailles des nanocristallites par les deux méthodes, nous avons constaté que :

- La taille des cristallites par Williamson-Hall égale à 88 nm et 84 nm de Scherrer. cette différence est à cause de l'introduction de l'effet des contraintes.
- L'échantillon de phase X2- Y_2SiO_5 :Ce (recuit à 1250 °C) présente des tailles des cristallites plus grandes en comparant avec les échantillons de phase X1- Y_2SiO_5 :Ce (~ 45 nm). Ceci est en raison de la température du traitement thermique de X2- Y_2SiO_5 :Ce et qui la donne une croissance importante par rapport au X1- Y_2SiO_5 :Ce .
- Le volume de la maille de l'échantillon X2- Y_2SiO_5 :Ce (853 \AA^3) est aussi plus grand que celui dans le cas des échantillons de phase X1- Y_2SiO_5 :Ce (399 \AA^3) : tout simplement la structure est différente entre les deux phase.

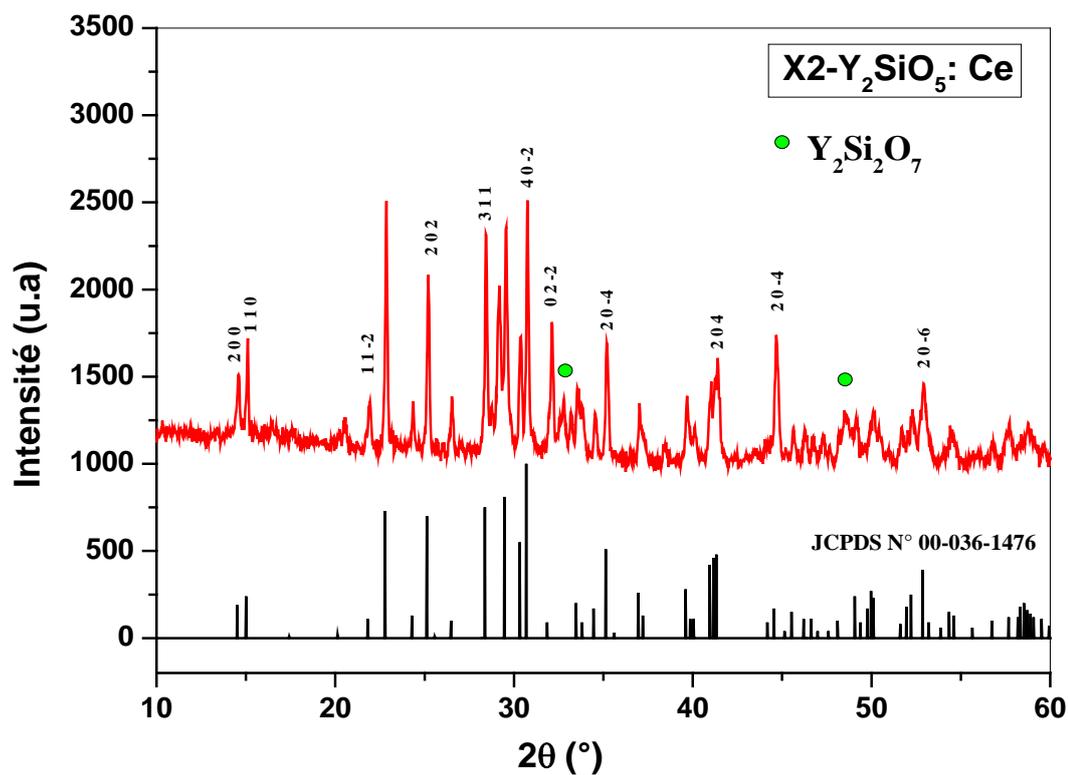


Figure III.15. Diffractogramme DRX de l'échantillon $X_2-Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ et la fiche JCPDS N° 00-36-1476 de la phase monoclinique Y_2SiO_5 .

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	β(°)	D _{sh} (nm)	D _{w-h} (nm)	ξ
X ₂ -Y ₂ SiO ₅ :Ce 1250 °C	12.5	6.73	10.41	853.91	102.65	84	88	8E-4

Tableau III.4. Taille des grains et paramètres cristallographiques de l'échantillon de $X_2-Y_2SiO_5:Ce$ recuit à 1250 °C

4.2. Morphologie de la phase $X_2-Y_2SiO_5: Ce^{3+}$

La morphologie des particules de la poudre de $X_2-Y_2SiO_5$ dopé Ce^{3+} élaborée par la méthode Sol-Gel est présentée sur les figures III. 16. La poudre préparée révèle des particules ayant des formes irrégulières libres de pores et une distribution asymétrique. Sur l'image à droite d'agrandissement de $2\mu m$, on peut voir des architectures irrégulières et qui montrent évidemment la cristallisation de la poudre.

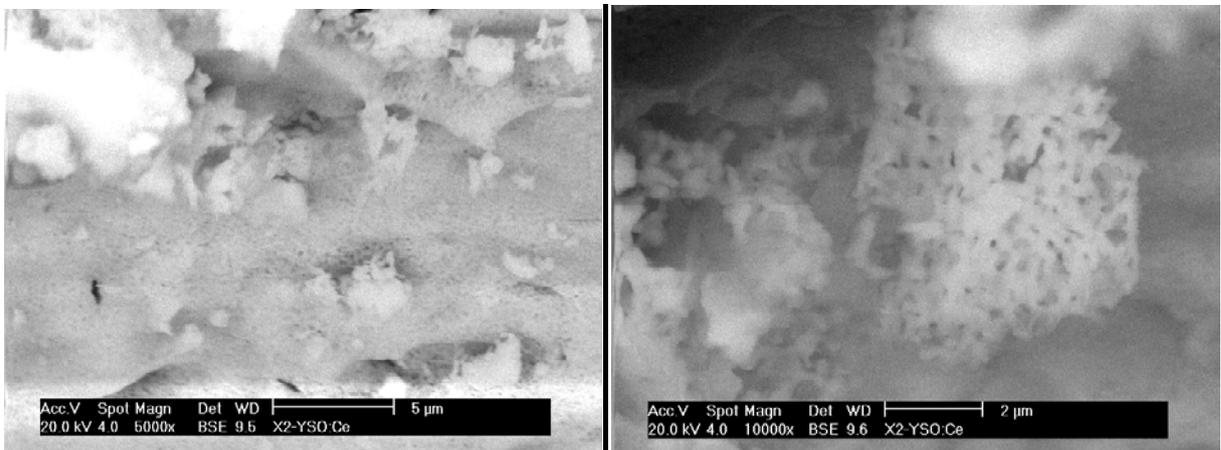


Figure III.16. Morphologie de l'échantillon $X_2-Y_2SiO_5: Ce^{3+}$ avec deux agrandissements 2 et $5\mu m$

4.3. Photoluminescence stationnaire

Nous avons réalisé le spectre d'émission de notre échantillon $X_2-Y_2SiO_5$ dopé Ce^{3+} sous une longueur d'onde d'excitation de 345 nm (correspond au niveau 5d1), le spectre d'émission présenté sur la figure III.17.(a). Nous remarquons que ce spectre d'émission est constitué d'une bande d'émission large et asymétrique centrée à environ de 420 nm. Cette bande confirme bien la caractéristique des transitions entre le niveau excité le plus bas 5d1 vers les deux niveaux $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ de la configuration fondamentale 4f du Ce^{3+} dans la matrice $X_2-Y_2SiO_5$ [30].

Le spectre d'excitation de l'échantillon $X_2-Y_2SiO_5$ dopé Ce^{3+} dans le domaine 250-450 nm mesuré par une longueur d'onde d'émission de 420 nm à une température ambiante est représenté sur la figure III.17.(b). On y observe deux bandes d'absorption : une bande très intense et très large dont le maximum d'intensité se situe à 360 nm et une autre bande d'intensité beaucoup plus faible à 300 nm. Ces bandes sont attribuées aux transitions dipolaires électriques permises par le spin à partir du niveau fondamental 4f ($^2F_{5/2}$) vers les états excités 5d. Sous l'effet du champ cristallin, on a une levée de dégénérescence de la configuration 5d en 5 sous-niveaux: les deux sous-niveaux les plus bas, que nous appellerons niveaux 5d₁, 5d₂ (noté aussi niveaux $^2D_{3/2}$ et $^2D_{5/2}$).

Lorsque nous comparons les résultats d'émission de $X_2-Y_2SiO_5 : Ce^{3+}$ avec celle de l'échantillon de $X_1-Y_2SiO_5 : Ce^{3+}$ en se référant à la figure III.18, nous constatons qu'il y a un accord très acceptable avec les résultats obtenus par E.J. Bosze et al [29] qui ont étudiés l'émission des deux phases de Y_2SiO_5 dopés cérium.

On remarque clairement que l'intensité de luminescence de la phase $X_1-Y_2SiO_5 : Ce^{3+}$ est beaucoup plus faible que celle de $X_2-Y_2SiO_5 : Ce$ [31] et un décalage vers les hautes énergies (redshift) pour ce dernier (figure III.19 et III.20). Ceci est dû à la présence de Ce^{3+} dans différents sites cristallographique de la matrice Y_2SiO_5 et que le centre de gravité des niveaux excités 5d et les bandes d'émission de Ce^{3+} sont à des énergies plus faibles dans $X_1-Y_2SiO_5$ que $X_2-Y_2SiO_5$ (figure III.21). Cela peut être attribué à l'effet de covalence des liaisons Ce-O. Parce que le nombre de coordination des cations (CN = 7, 9) dans $X_1-Y_2SiO_5$ est plus grand que celui (CN = 6, 7) dans $X_2-Y_2SiO_5$ [32]. En outre, le réseau cristallin de $X_2-Y_2SiO_5$ est plus rigide que celui de $X_1-Y_2SiO_5$ ce qui rend aussi une différence d'intensité de luminescence entre eux. Xiao Qin et al [33] ont étudié aussi l'émission de l'euporium dans les deux phases de la matrice Y_2SiO_5 où ils ont trouvé une intense luminescence dans le cas de $X_2-Y_2SiO_5 : Eu$.

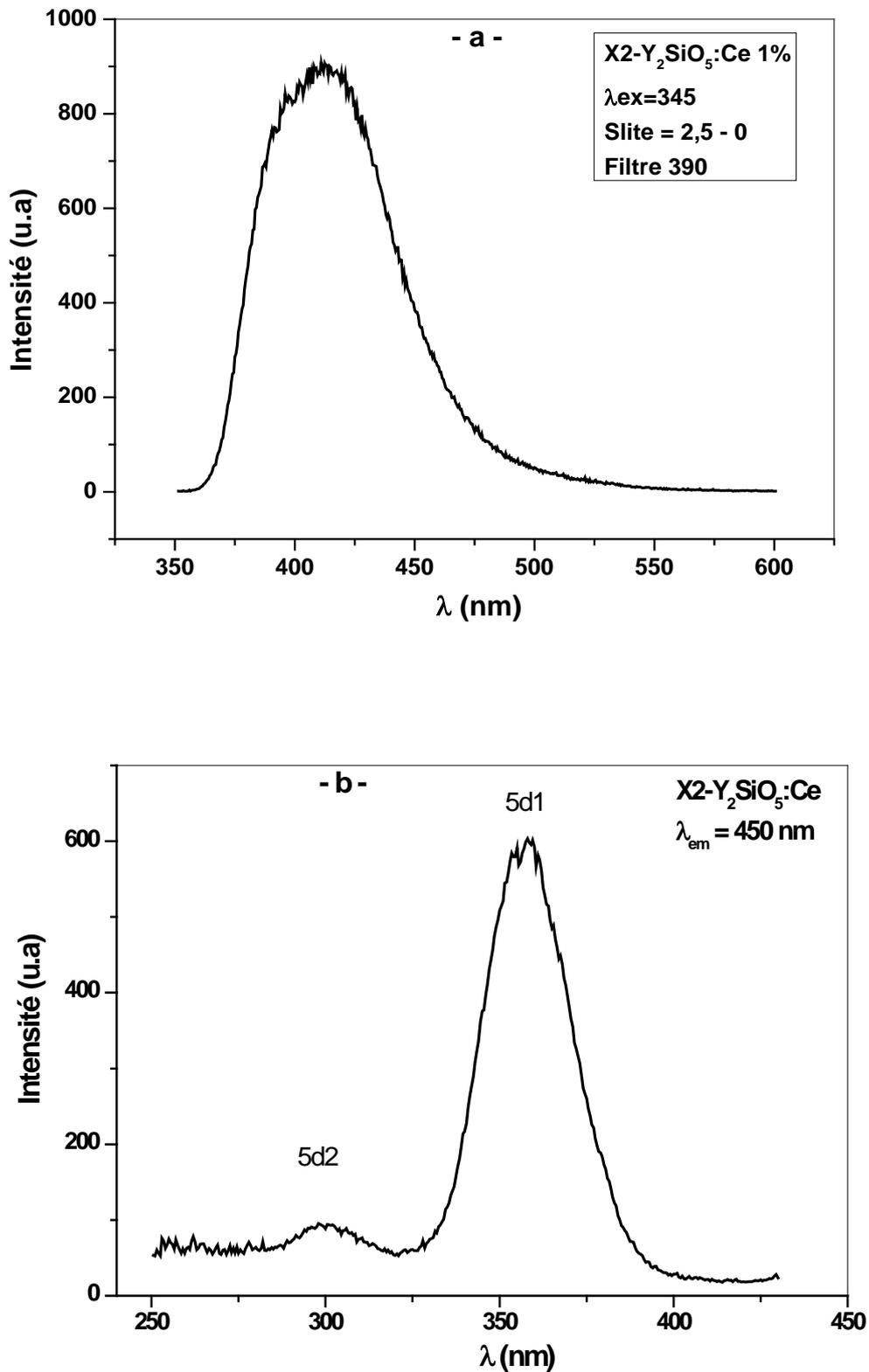


Figure III.17. Spectres d'émission et d'excitation de l'échantillon $X2-Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ 1% at
a- émission, b- excitation

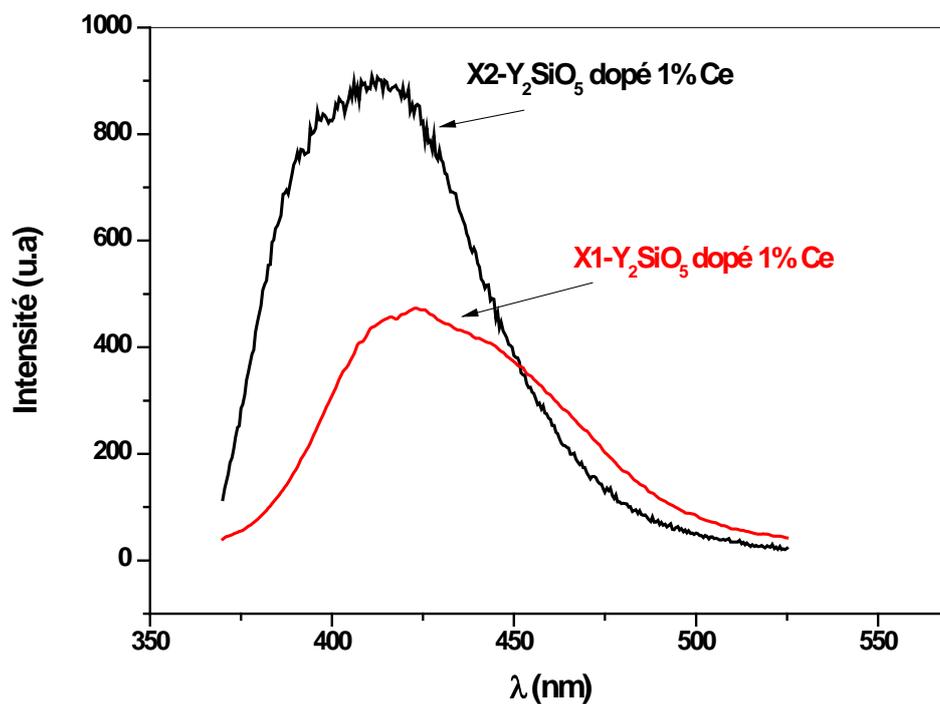


Figure III.18. Spectres d'émission des deux phases $X1-Y_2SiO_5:Ce$ et $X2-Y_2SiO_5:Ce$

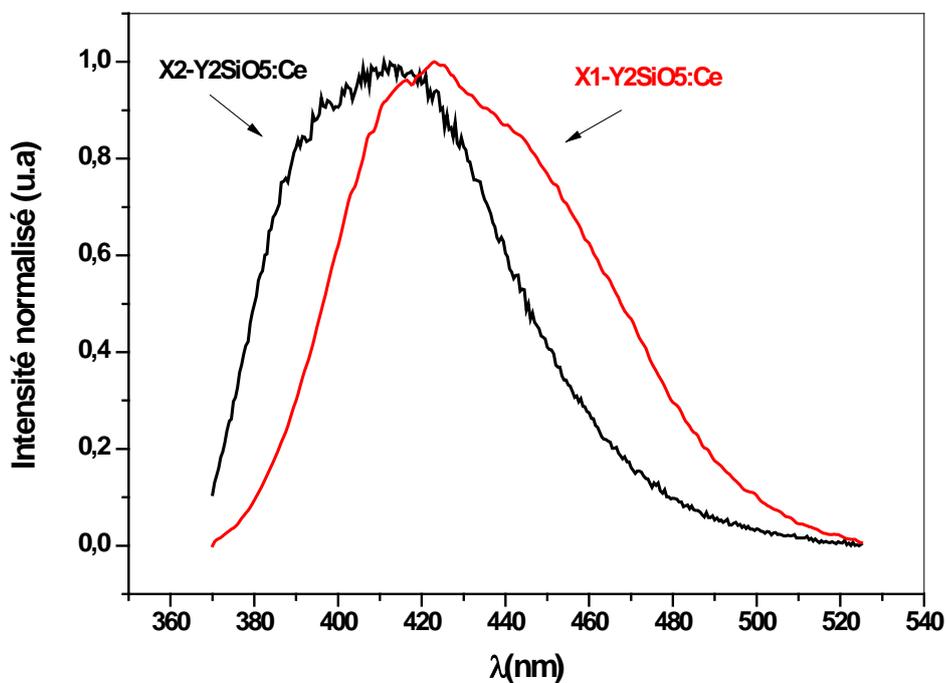


Figure III.19. Spectres d'émission Normalisés des deux phases $X1-Y_2SiO_5:Ce$ et $X2-Y_2SiO_5:Ce$

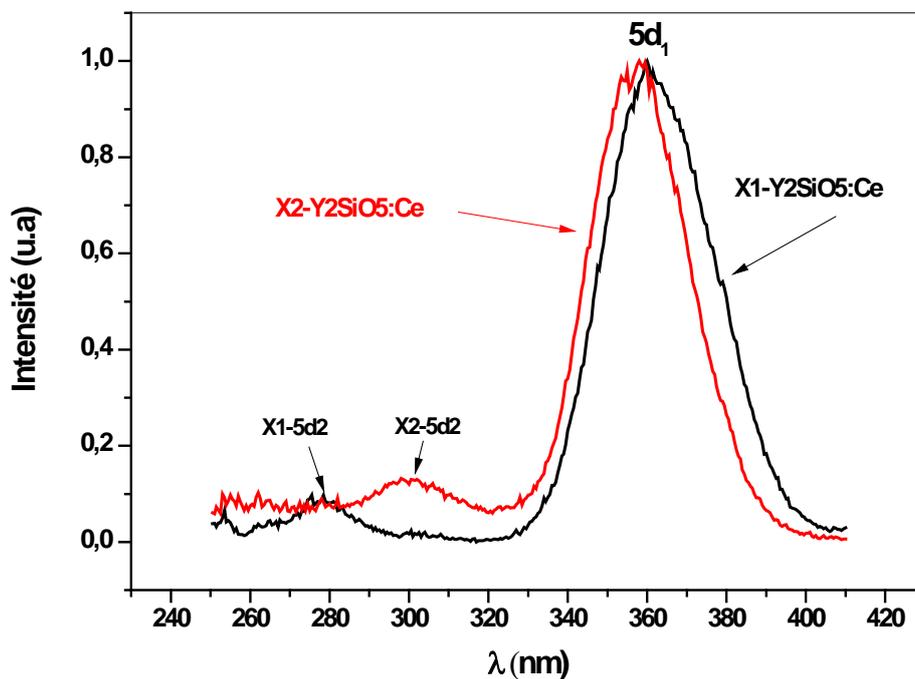


Figure III.20. Spectres d'excitation normalisés des deux phases $X1-Y_2SiO_5:Ce$ et $X2-Y_2SiO_5:Ce$

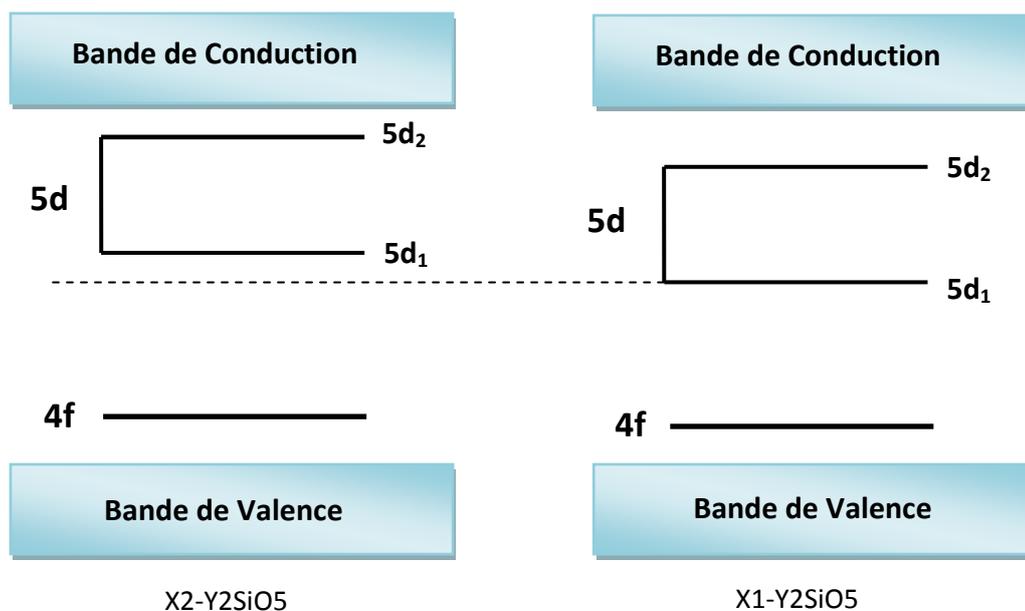


Figure III.21. Niveaux d'énergie de cérium dans les deux phases X1 et X2 de la matrice Y_2SiO_5

5. Conclusion

L'éthylène glycol (EG-monomère), le polyéthylène glycol (PEG-polymère) et l'alcool de polyvinyle (PVA-polymère) sont utilisés pour la synthèse par procédé sol-gel des poudres de $X_1-Y_2SiO_5: Ce^{3+}$ de structure monoclinique à température de recuit de 1050 °C. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) montre que le gel sec (xérogel) est transformé directement à la phase pure du $X_1-Y_2SiO_5: Ce^{3+}$ dès que la température atteint 992 °C et aucunes phases intermédiaires ne sont produites. La taille des cristallites a été trouvée égale à 45 nm pour l'échantillon préparé par monomère EG, 38 nm et 52 nm pour les polymères de PEG et PVA respectivement. La taille des cristallites est plus grande dans le cas de l'échantillon $X_1-Y_2SiO_5: Ce^{3+}$. Les images MEB montrent que les particules sont de forme et de tailles irrégulières. Après excitation UV (360 nm correspondant à la transition $4f (^2F_{5/2}) \rightarrow 5d_1$), des échantillons de $X_1-Y_2SiO_5: Ce^{3+}$, l'émission PL a été observée dans la gamme des bleus-violet-UV avec une longueur d'onde d'émission de 370 à 540 nm. On constate que les valeurs de S se trouvent entre 1 et 5, ce qui révèle un cas de couplage intermédiaire. Le redshift spectroscopique le plus élevé dans l'échantillon EG compense la faible valeur du décalage de Stokes. L'émission est plus intense dans le cas l'échantillon préparé par complexe organique d'éthylène glycol (EG). Le réseau cristallin de $X_2-Y_2SiO_5$ est plus rigide que celui de $X_1-Y_2SiO_5$ et l'intensité lumineuse de la phase $X_1-Y_2SiO_5: Ce$ est beaucoup plus faible que celle de la phase $X_2-Y_2SiO_5: Ce^{3+}$.

Références

- [1]. S. Shionoya and W. Yen, Phosphor Handbook CRC Press, New York (1999).
- [2]. L. Guerbous and A. Boukerika, J. Nanomater. Volume 2015, Article ID 617130, 10 pages.
- [3]. Saha, Paramita Saha Chowdhury, and Amitava Patra, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 2699-2702.
- [4]. L. Guerbous, M. Seraiche , O.Krachni, J. Lumin. 134 (2013) 165–173.
- [5]. L. Guerbous and O. Krachni , J. Mod Optic. 53 (2006) 2043–2053.
- [6]. A. Boukerika , L. Guerbous , N. Brihi. J Alloy. Compd. 614 (2014) 383–388.
- [7]. A. Boukerika , L. Guerbous , Opt. Mater . 40 (2015) 14–19.
- [8]. Yogita Parganiha, Jagjeet Kaur, Vikas Dubey, K.V.R. Murthy, Mat. Sci. Semicon. Proc. 31(2015)715–719.
- [9]. L.E. Muresan, B.F. Oprea , A.I. Cadis , I. Perhaita , O. Ponta . J Alloy. Compd, 615 (2014) 795–803.
- [10]. Q. Lu, J. Li , Opt. Mater. 33 (2011) 381–384.
- [11]. J. M. Nedelec, , J. Nanomater , Volume 2007 (2007), Article ID 36392, 8 pages.
- [12]. A. Boukeriha and L. Guerbous J. Lumin, 145 (2014)148–153.
- [13]. L Lamiri, L Guerbous, M Samah, A Boukerika and S. Ouhenia, Luminescence. In press 2015 (published online: 31 MAR 2015)
- [14]. Jun Lin, Qiang Su, Hongjie Zbang and Shubin Wang, Mater. Res. Bull. 31 (1996)189-196.
- [15]. H. Jiao, F. Liao, S. Tian, X. Jing, J. Electrochem. Soc. 151 (7) (2004) 39.
- [16]. G. K. Williamson, W.H. Hall, Acta. Metall. 1 (1953) 22.
- [17]. M. K. Devaraju, S.Yin and T. Sato, J. Cryst. Growth, 311 (2009) 580.

- [18]. Yi Yang, Cheng Liu Ping Mao and Lian-Jun Wang, *J. Nanomater.* Volume 2013, Article ID 427370, 6 pages.
- [19]. S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, *Adv. Powder. Technol.* 23 (2012) 324–327.
- [20]. P. Dorenbos, *J. Lumin.* 91 (2000) 91.
- [21]. G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
- [22]. L. Lyes. Thèse doctorat université de Béjaia. 2015.
- [23]. M. Nazarov, B. Tsukerblat, D. Y. Noh, *J. Phys. Chem. Solids.* 69 (2008) 2605–2612.
- [24]. S. Mourad. Mémoire magister Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene. 2012.
- [25]. D. Ding, B. Liu, Y. Wu, J. Yang, G. Ren, J. Chen, *J. Lumin.* 154, 260–266 (2014).
- [26]. Carla Cannas, Marina Mainas, Anna Musinu, Giorgio Piccaluga, Adolfo Speghini, Marco Bettinelli. *Optical Materials* 27 (2005) 1506–1510.
- [27]. Zuhair S. Khan, Asghar Ali, Zahid Nazir, Xueqiang Cao. *Journal of Non-Crystalline Solids* 432 (2016) 540–544.
- [28]. Huan Jiao, Lingqi Wei, Na Zhang, Ming Zhong, Xiping Jing. *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 185–189.
- [29]. E.J. Bosze, G.A. Hirata, L.E. Shea-Rohwer, J. McKittrick. *Journal of Luminescence* 104 (2003) 47–54.
- [30]. Tuomas Aitasalo, Jorma Holsa, Mika Lastusaaria, Janina Legendziewicz, Janne Niittykoski, Fabienne Pellé. *Optical Materials* 26 (2004) 107–112.
- [31]. M.S.E. Hamroun, L. Guerbous, A. Bensafi. *Appl. Phys. A* (2016) 122:321.
- [32]. Jun Lin, Qiang Su, Hongjie Zbang and Shubin Wang. *Materials Research Bulletin*, Vol. 31, No. 2, pp. 189-196, 1996.
- [33]. Xiao Qin, Yiguang Ju, Stefan Bernhard, Nan Yao. *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1440–1449.

Chapitre – IV- Etude des orthosilicates de Lutécium
Lu₂SiO₅

Introduction

Afin de réaliser des dispositifs optiquement actifs, on utilise des matériaux dopés avec des ions de terres rares. La nature du dopant fixe beaucoup des paramètres du composant. Les éléments des terres rares sont très utilisés en raison de leurs grands nombres de transitions, qui couvrent un domaine spectral s'étendant du proche ultraviolet à l'infrarouge. Ils possèdent aussi une surprenante insensibilité spectrale à la matrice hôte dans laquelle ils sont introduits.

Depuis sa découverte par Melcher et Schweitzer en 1992 [1,2], l'orthosilicate de lutétium Lu_2SiO_5 (LSO) présente un grand intérêt en tant que matériau scintillant. En effet, ce matériau dopé avec des ions Ce^{3+} donne un scintillateur qui affiche un haut rendement de scintillation (27300 photons / MeV), un court temps de décroissance (40 ns) et une densité élevée (7,4 g/cm³). Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour les applications d'imagerie médicale et d'autres domaines. LSO semble être un scintillateur prometteur. On remplace maintenant BGO, un scintillateur classique, en tomographie par émission de positrons (PET). Généralement, LSO est préparé comme monocristal, mais il est difficile de produire un monocristal de haute qualité et la concentration maximale atteignable de dopage ionique est assez faible. Nous avons donc décidé de faire la synthèse de ce matériau par une voie douce originale de la chimie ; Le procédé sol-gel, qui permet de produire LSO à faible coût avec un contrôle de la nanostructure des matériaux et de parvenir à une forte concentration de dopage ionique, sans aucune modification de la composition du matériau [3].

Ce chapitre de thèse est consacré à la présentation des résultats expérimentaux ainsi qu'aux discussions relatives aux propriétés structurales et spectroscopiques des poudres luminophores du Lu_2SiO_5 et $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5$ dopés ions Ce^{3+} synthétisées par le procédé sol-gel. Pour cela, nous avons étudié et discuté l'influence des paramètres de synthèse comme la température de recuit sur la pureté de la phase synthétisée et l'effet d'incorporer l'atome d'yttrium (Y^{3+}) dans la matrice Lu_2SiO_5 sur la cristallinité, la taille des cristallites et les microcontraintes. A la lumière de ces paramètres, nous avons aussi évalué les propriétés de la luminescence de ces poudres en étudiant les spectres d'excitation et d'émission de l'ion Ce^{3+} dans les deux matrices Lu_2SiO_5 et $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5$.

1. Analyse DRX

La diffraction de rayons X sur une poudre donne accès à la phase du matériau mais également, lorsque les diffractomètres possèdent une bonne résolution instrumentale, à la microstructure de l'échantillon par une analyse fine des profils de raies de diffraction.

Les diffractogrammes superposés de la figure IV.1 montrent l'indexation des poudres $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ élaborées par la méthode sol-gel et recuits à différentes températures : 1100, 1200, 1300, 1400 °C et qui présentent une structure C2/c monoclinique (JCPDS No. 00-041-0239).

D'après les spectres enregistrés, on remarque qu'à une température de 1100 °C une cristallisation de la poudre à la structure Lu_2SiO_5 est observée. Ce résultat est déjà observé par Dae-Yong Shin et al [4]. A la température de calcination 1200 °C, tous les pics de diffraction deviennent plus nets et plus forte en raison de l'augmentation de la cristallinité et de la croissance de la taille des cristallites. On enregistre aussi des pics de la phase parasite $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (JCPDS No. 00-35-0326) sur les diffractogramme DRX des échantillons. Ces pics de la phase $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ sont plus prononcés, intenses et nombreux dans les cas des poudres recuit à 1100 °C et 1400 °C et moins dans l'échantillon recuit à 1300 °C. Pour l'échantillon recuit à 1200 °C, il y a qu'un seul pic correspond cette phase parasite $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. En effet, la température de recuit thermique de 1200 °C donne la bonne pureté de la phase Lu_2SiO_5 comparant aux autres.

Les paramètres de maille, la taille des grains et la contrainte pour chaque type d'échantillons sont calculés à partir des spectres de diffraction des rayons X et à l'aide du logiciel Highscoreplus en utilisant les deux méthodes : de Scherrer à partir du pic de diffraction correspondant au plan (202) et $2\theta = 25.58^\circ$ (sans apport des contraintes) et de Williamson-Hall à partir des cinq premiers pics les plus intenses. Les résultats de calcul sont donnés sur le tableau IV.1. La contrainte est calculée à partir de la pente de droite obtenue après ajustement des points expérimentaux de β ($(\cos \theta) / \lambda$) en fonction de $(\sin)/\lambda$. La taille effective des cristallites pour chaque échantillon est calculée à partir de l'intersection de la droite avec l'axe $\beta((\cos \theta)/\lambda)$ comme le montre la Figure IV.2.

D'après les résultats du tableau IV.1, on remarque que l'échantillon recuit à 1200 °C a un volume de maille plus grand ($V=822.9 \text{ \AA}^3$) par rapport aux autres échantillons. En outre, la

taille des cristallites calculée avec les modèles Williamson-Hall et Scherrer est supérieure dans le cas des échantillons recuits à 1200°C et 1400 °C. Il est important de noter que la température de recuit thermique de 1200 °C donne une bonne cristallisation de la phase X2- Lu_2SiO_5 avec faible pourcentage de la phase parasite.

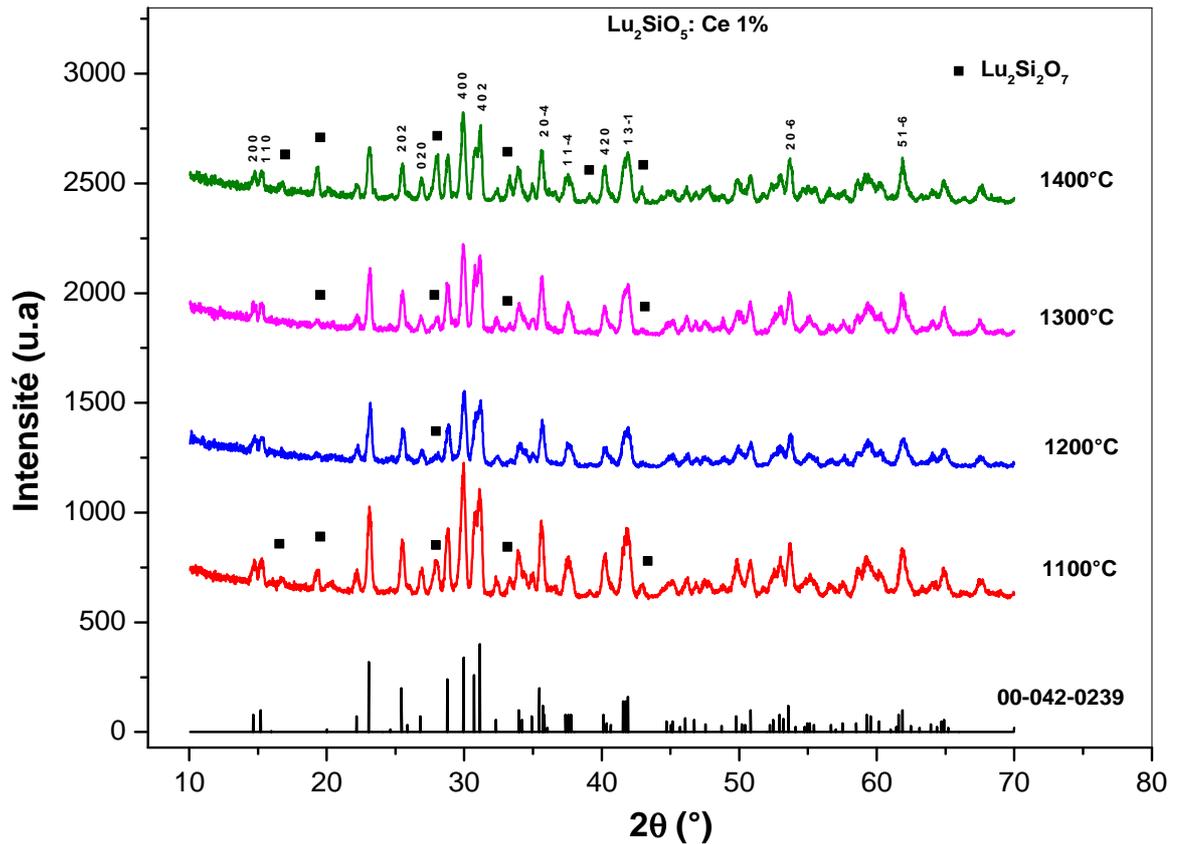


Figure IV.1. Diffractogramme DRX des échantillons de $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ en fonction de la température de recuit 1100, 1200, 1300, 1400 °C

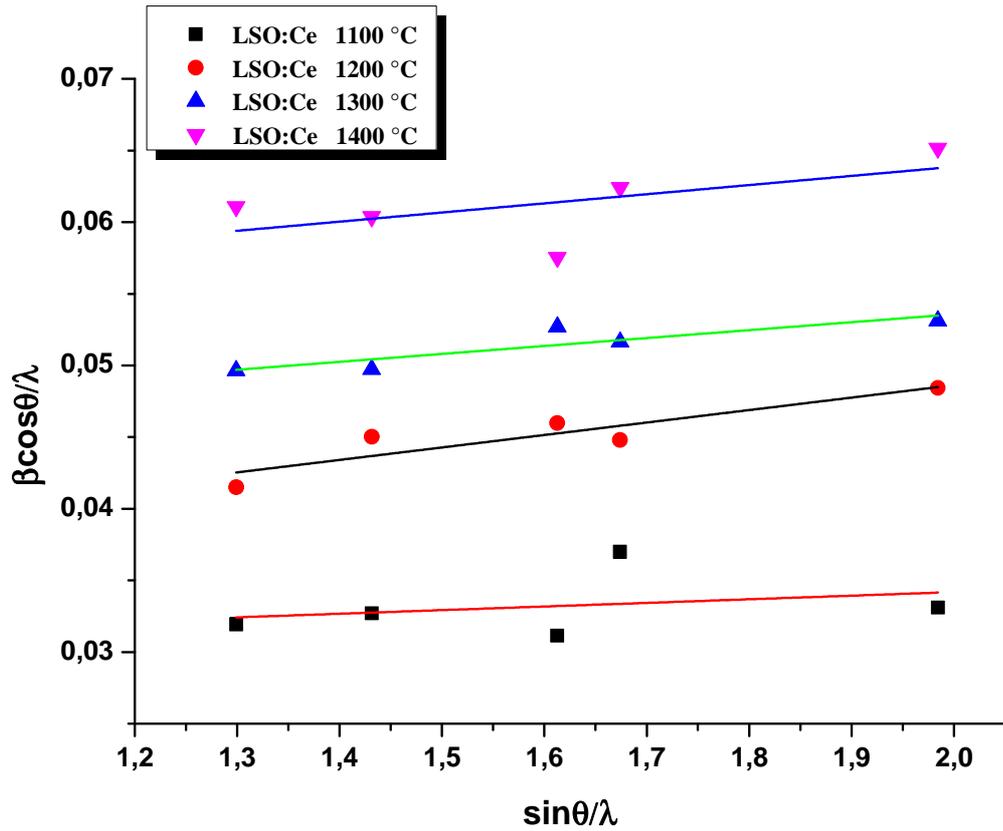


Figure IV.2. Analyse Williamson–Hall de $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ recuit à différentes températures. Les droites obtenues sont tracées après ajustement des points expérimentaux

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	β (°)	D _{sh} (nm)	D _{w-h} (nm)	ξ
LSO :Ce 1100 °C	12.31	6.64	10.26	816.8	103.12	35	34	0.0025
LSO :Ce 1200 °C	12.33	6.66	10.26	822.9	102.68	39	47	0.0087
LSO :Ce 1300 °C	12.31	6.64	10.25	815.97	102.99	37	44	0.0055
LSO :Ce 1400 °C	12.3	6.64	10.21	813.27	102.96	42	47	0.0063

Tableau IV.1. Taille des grains et paramètres cristallographiques des échantillons de $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$

2. Analyse thermique DSC

L'évolution de la poudre du $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ de l'état amorphe (xérogel) à l'état cristallin a été étudié par analyse thermique DSC. Cette étude donne des informations sur la cristallisation d'orthosilicate de lutétium.

Sur la figure IV.3, les premiers pics endothermiques observés dans l'intervalle de température 140-203 °C, sont attribués à l'élimination des espèces adsorbées, telles que les molécules d'eau ou d'alcool [5]. Les autres pics observés à environ 360-500 °C, sont attribués à la décomposition des nitrates et des radicaux organiques.

Le dernier pic exothermique fortement observé à 1000 °C est correspond à la cristallisation de la phase Lu_2SiO_5 .

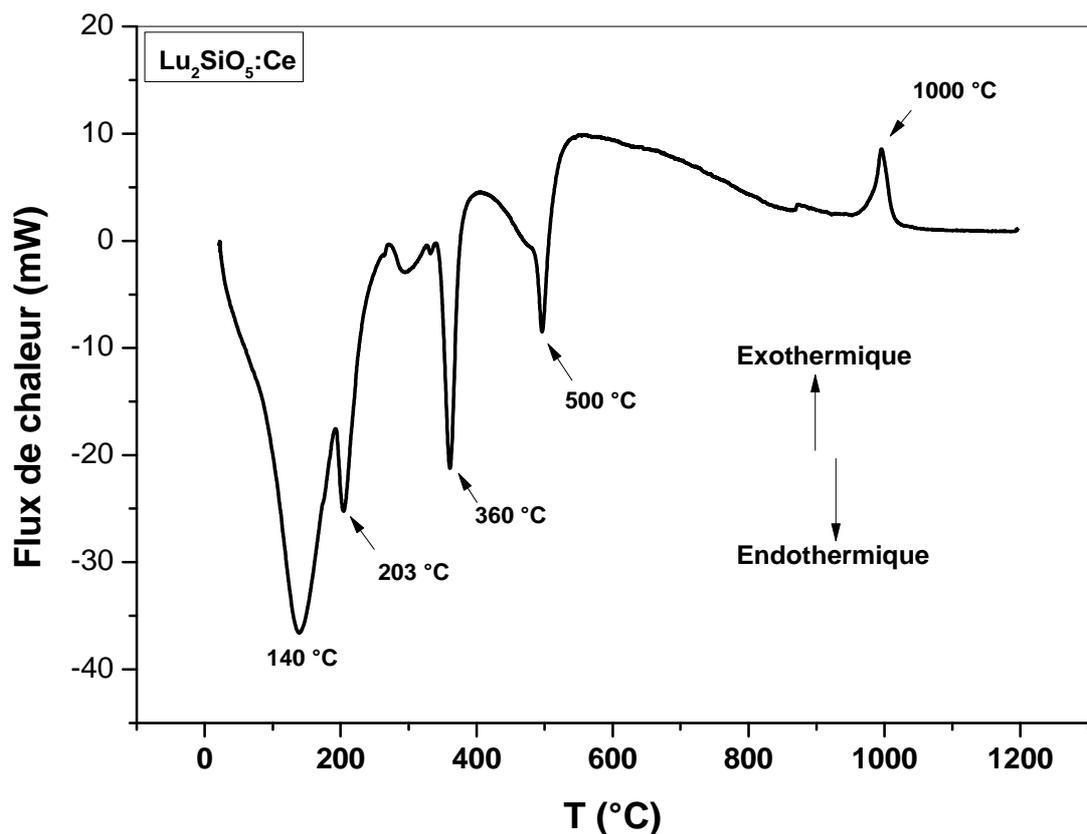


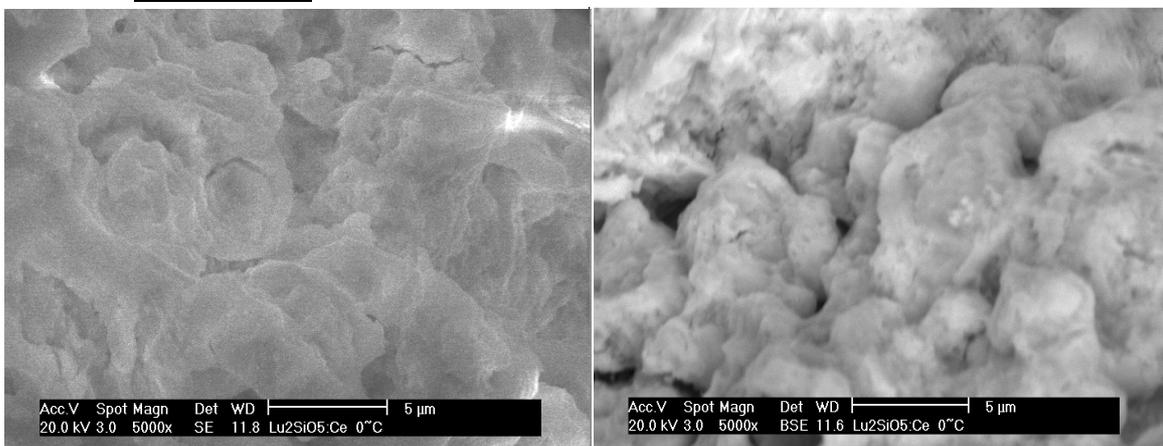
Figure IV.3. Courbe de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) d'un xérogel du $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$.

3. Morphologie des poudres de Lu_2SiO_5 : Ce^{3+}

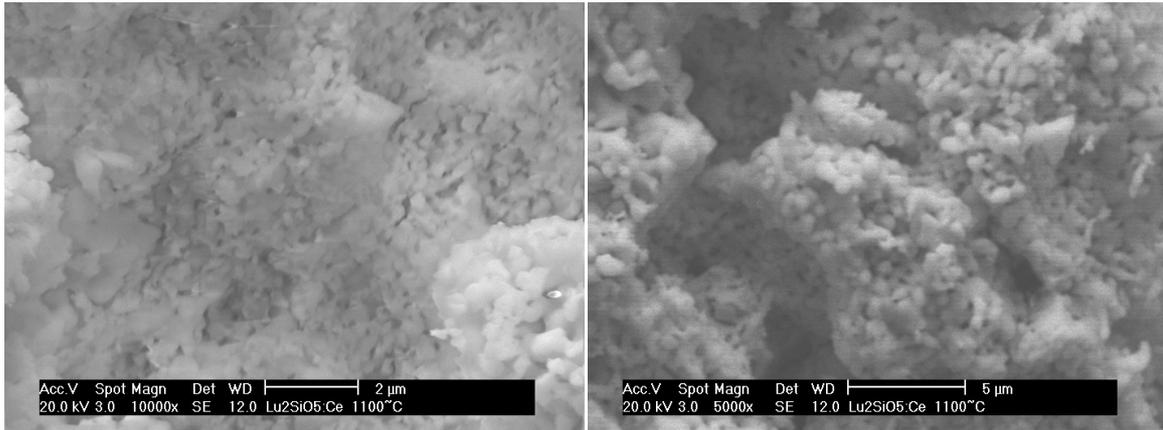
Afin de déterminer l'influence du traitement thermique sur la morphologie de nanoparticules formées, nous avons fait une analyse MEB sous agrandissements 2 et $5\mu\text{m}$ pour chaque type d'échantillon.

La figure IV.4 illustre la morphologie des poudres de Lu_2SiO_5 dopé 1% Ce^{3+} non recuit et recuits à 1100, 1200 et 1400 °C durant 4 h. Pour l'échantillon non recuit, on remarque qu'il n'existe aucune forme ou architecture régulière et qui se traduit par la structure amorphe de la poudre. Dans le cas de l'échantillon recuit à 1100 °C, il y a la formation des particules (particule : ensemble des cristallites ou des grains) de très petites tailles environ 200 nm ($0.2\mu\text{m}$) de formes sphériques. L'échantillon recuit à 1200 °C, montre la formation des particules de tailles plus grandes par rapport à celles de l'échantillon précédent, environ 400 nm ($0.4\mu\text{m}$) et de forme ellipsoïdale. Dans le cas de l'échantillon recuit à température 1400 °C, il est bien clair que les particules sont séparés et qui sont des agglomérats de forme sphérique de l'ordre de $1.5\mu\text{m}$ de tailles plus grandes par rapport aux cas des autres échantillons. D'après les images de morphologie MEB des échantillons montrées sur les figures IV.4.a-b-c-d, on peut bien constater que la taille des particules augmente avec la température du recuit thermique.

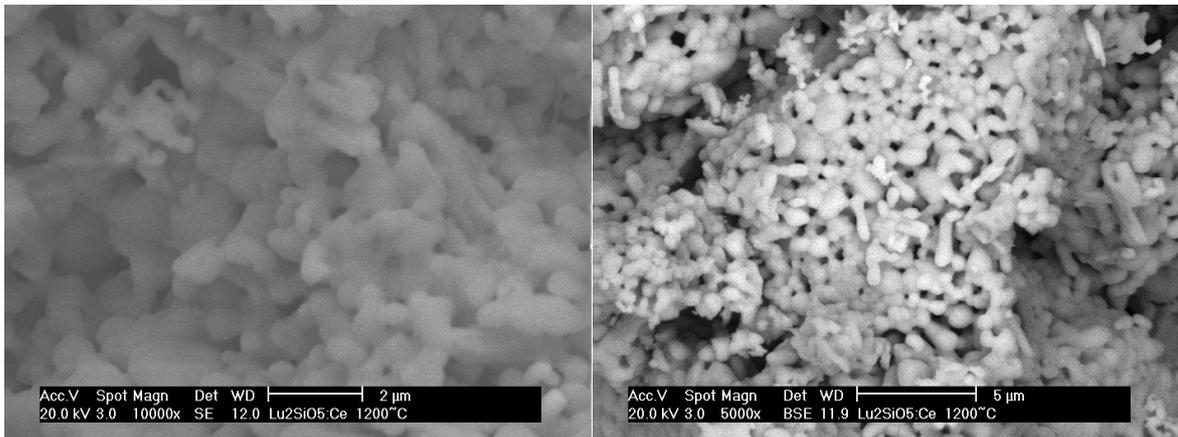
- **a- Non recuit**



- **b- Recuit à 1100 °C**



- **c- Recuit à 1200 °C**



- **d- Recuit à 1400 °C**

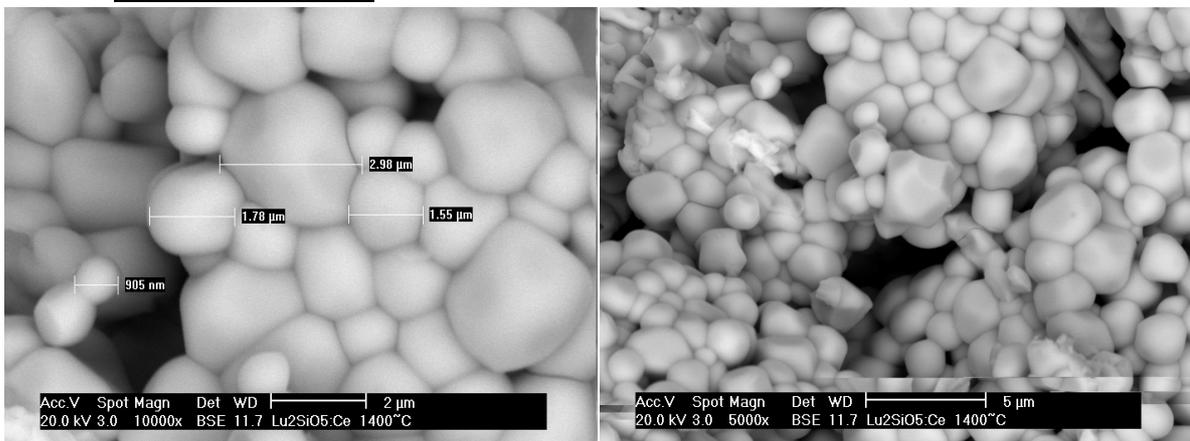


Figure IV.4.a,b,c,d. Morphologie des échantillons de $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 1% sous l'effet du recuit thermique: non recuit, 1100, 1200, 1400 °C

4. Energie d'activation de la croissance cristalline

Pour décrire approximativement le taux de croissance des nano-cristaux lors de la calcination (traitement thermique) des échantillons de Lu_2SiO_5 dopés Ce^{3+} , on se réfère à l'équation de Scott [6] donnée ci-dessous dans les conditions de croissance des nano-cristallites :

$$D = C \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1)$$

Où D est la taille des cristallites, C est une constante obtenue après ajustement des droites de la courbe $\ln(D) = f(1000/T)$, E est l'énergie d'activation de la croissance cristalline (énergie de Scott), R est la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) et T est la température absolue.

D'après l'équation (1) précédente on peut arriver à l'équation de la droite $\ln(D) = f(1000/T)$ suivant :

$$\ln(D) = \ln(C) + \left(\frac{-E}{R 1000}\right) \left(\frac{1000}{T}\right) \quad (2)$$

De cette dernière équation (2) on peut tirer l'énergie de Scott après calcul de la pente des droites de la courbe $\ln(D) = f(1000/T)$ (figure IV.5) pour chaque intervalle de température. D'après les spectres DRX des échantillons de Lu_2SiO_5 dopés Ce^{3+} (figure IV.1) on remarque aussi qu'il y a une phase parasite de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et qui évolue aussi avec la température de recuit. A cet effet pour bien comprendre le phénomène qui se déroule, on est arrivé à calculer les tailles des grains de cette phase parasite pour chaque température de recuit. Le tableau IV.2 donne les tailles des grains des deux phases

T (°C)	1100	1200	1300	1400
D (nm) de Lu_2SiO_5	34	47	44	47
D (nm) de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	23	27	32	28

Tableau IV.2. Taille des cristallites des deux phases Lu_2SiO_5 et $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en fonction de la température

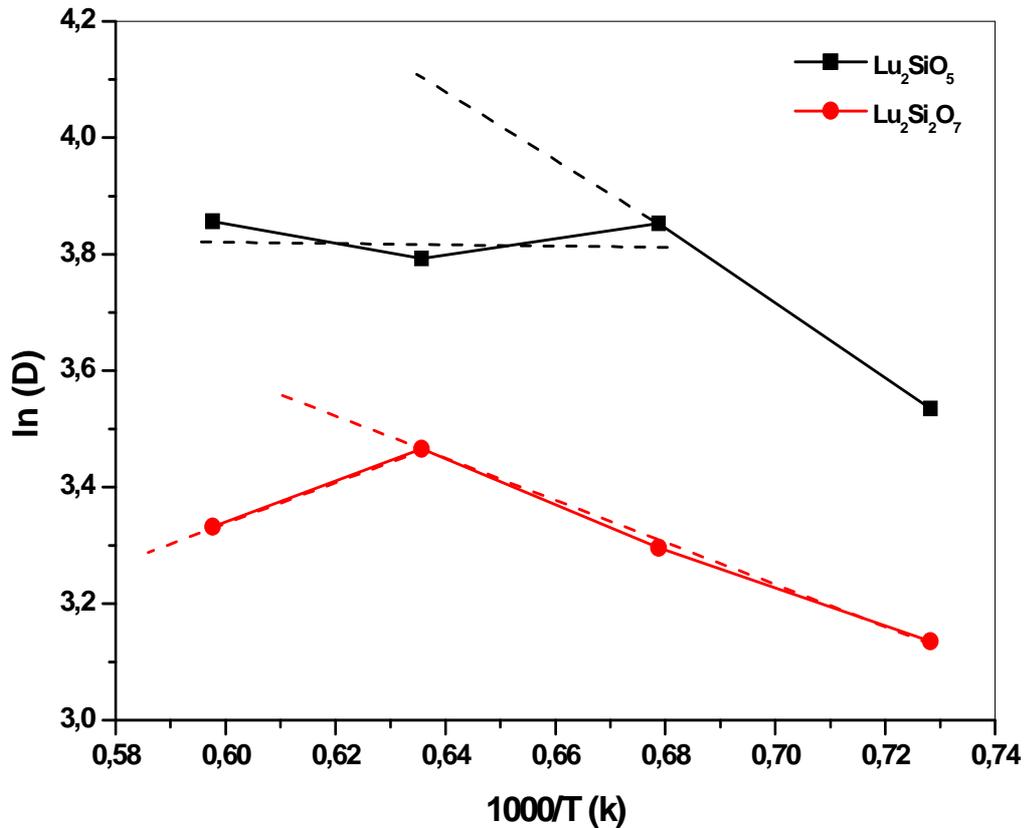


Figure IV.5. Courbe de $\ln(D) = f(1000/T)$ de la fonction de Scott $D = C \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$ les deux droites d'ajustement pour chaque phase sont tracées

Dans l'intervalle de la température 1100 – 1200 °C ; l'énergie d'activation de la structure Lu_2SiO_5 est $E_{\text{Scott}} = 53\,459$ J/mol et de 1100 – 1300 °C, l'énergie d'activation de la structure $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est 29 579 J/mol. A partir de ces deux valeurs, on peut dire que dans cette gamme de température la croissance cristalline de l'échantillon Lu_2SiO_5 se fait plus rapidement que celle et la phase parasite $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Dans l'intervalle de la température 1200 – 1400 °C ; l'énergie d'activation de la structure Lu_2SiO_5 est de faible valeur $E_{\text{Scott}} = 79$ J/mol. Dans ce cas on déduit que la croissance est devenue plus en plus faible, ce qui correspond à des valeurs des tailles des cristallites presque constantes. L'énergie diminue dans le cas de phase parasite $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ qui présente une valeur négative, ce qui nous laisse pensé la Lu_2SiO_5 consomme plus de la matière que celle du parasite en et avec l'augmentation la température une décomposition de cette phase est probable.

5. Analyse photoluminescence stationnaire

Nous avons enregistré les spectres d'émission des poudres de Lu_2SiO_5 dopées 1% de cérium et recuits à différentes températures 1100, 1200, 1300, 1400 °C. L'excitation des échantillons a été faite sous une longueur d'onde $\lambda = 356$ nm pour chaque échantillon et à température ambiante (figure IV.6.a). Tous les spectres sont marqués par une bande intense à 410 nm qui est attribuée à l'émission du cérium dans la matrice des orthosilicates de lutécium et qui correspond évidemment à la transition $5d \rightarrow 4f$ qui émet dans le bleu-violet. Ce résultat est en concordance avec celui de C. Mansuy et al [3] qui ont étudiés l'émission de cérium avec différent pourcentage dans la matrice Lu_2SiO_5 recuit à 1200 °C préparés par différentes méthode et recettes sol-gel.

D'après les spectres d'émission enregistrés, on peut constater facilement que intensité d'émission dans le cas de l'échantillon recuit à 1200 °C est plus élevée par rapport aux autres échantillons. Dans ce cas on n'enregistre pas l'augmentation de l'émission en fonction de la température comme précédemment dans le cas du $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$. L'intensité d'émission commence à augmenter de 1100 à 1200 °C puis elle commence à diminuer (figure IV.7).

L'échantillon recuit à 1400 °C présente une faible intensité d'émission par rapport aux autres échantillons, ceci est due peut être à la phase parasite ($\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) existante dans la structure. La figure IV.6.b montre les spectres d'émission normalisés, on peut constater qu'il y a un pas un décalage en longueur d'onde dans l'émission des échantillons.

Pour la figure IV.9 qui présente les spectres d'excitation en mode normal et normalisés. Un petit déplacement vers les petites longueurs d'ondes (blueshift) est observé avec l'augmentation de la température. En effet, ce décalage vers les petites longueurs d'onde traduit par le déplacement du niveau 5d la plus haute énergie ce qui est en relation avec l'effet du champ cristallin.

La figure IV.8 montre les photos des poudres de $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 1% sous excitations d'une lampe U-V ($\lambda=366$ nm) dans l'obscurité. L'échantillon non recuit ne montre aucune émission ce qui est expliqué tout simplement que la structure est amorphe. En effet les autres échantillons émettent dans le violet.

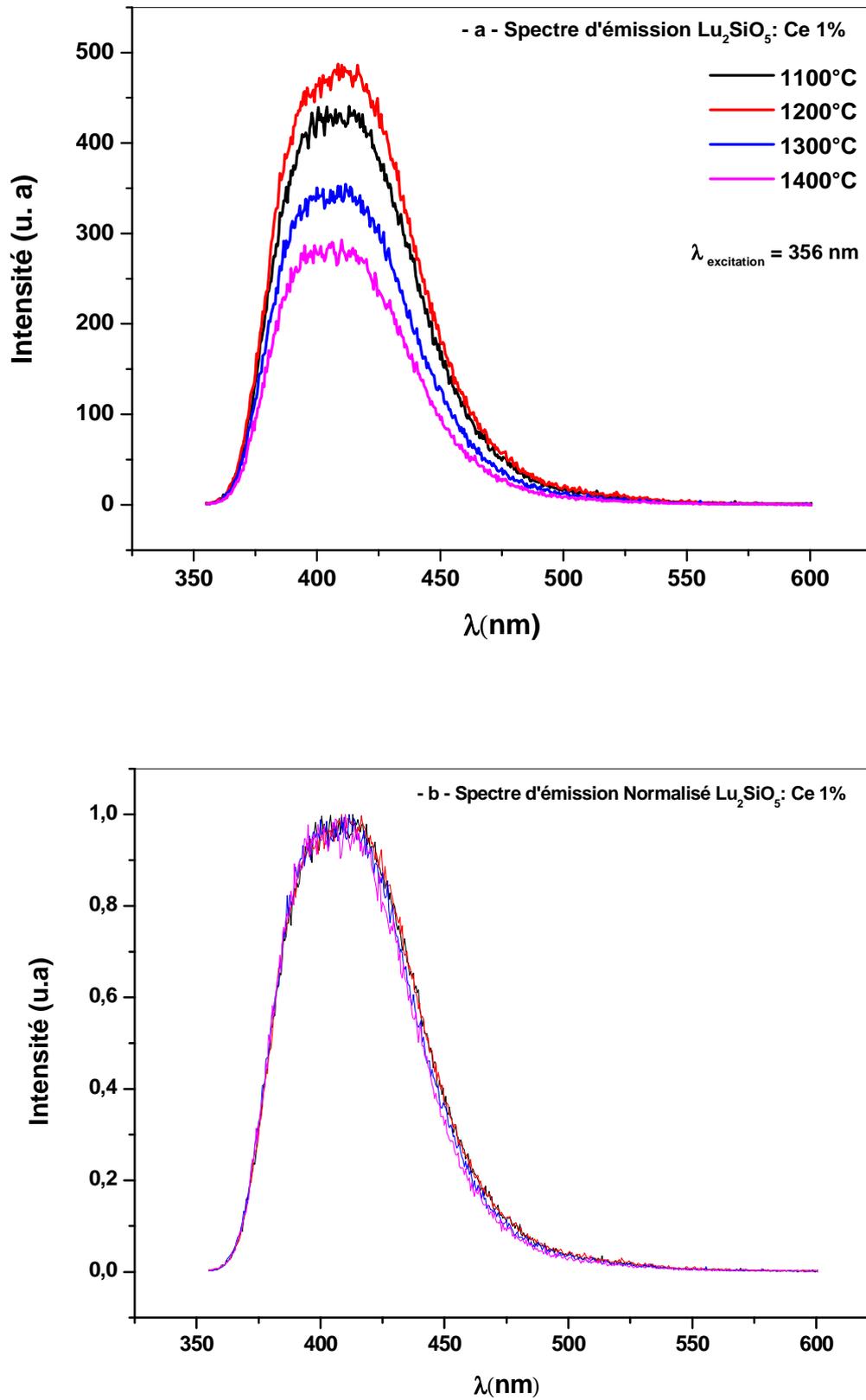


Figure IV.6 -a- Spectres d'émission des échantillons de $\text{LSO}:\text{Ce}^{3+}$ 1% at. 1100, 1200, 1300, 1400°C, -b- Spectres d'émission normalisés.

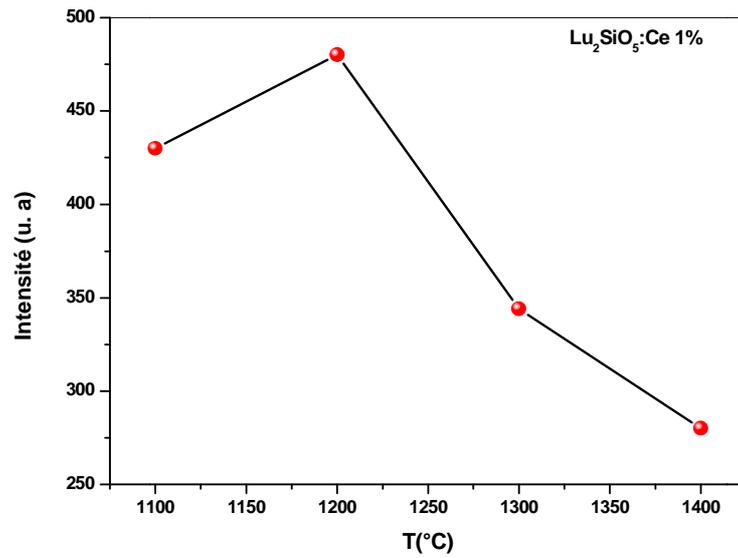


Figure IV.7. Effet de la température sur la luminescence de $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 1% at

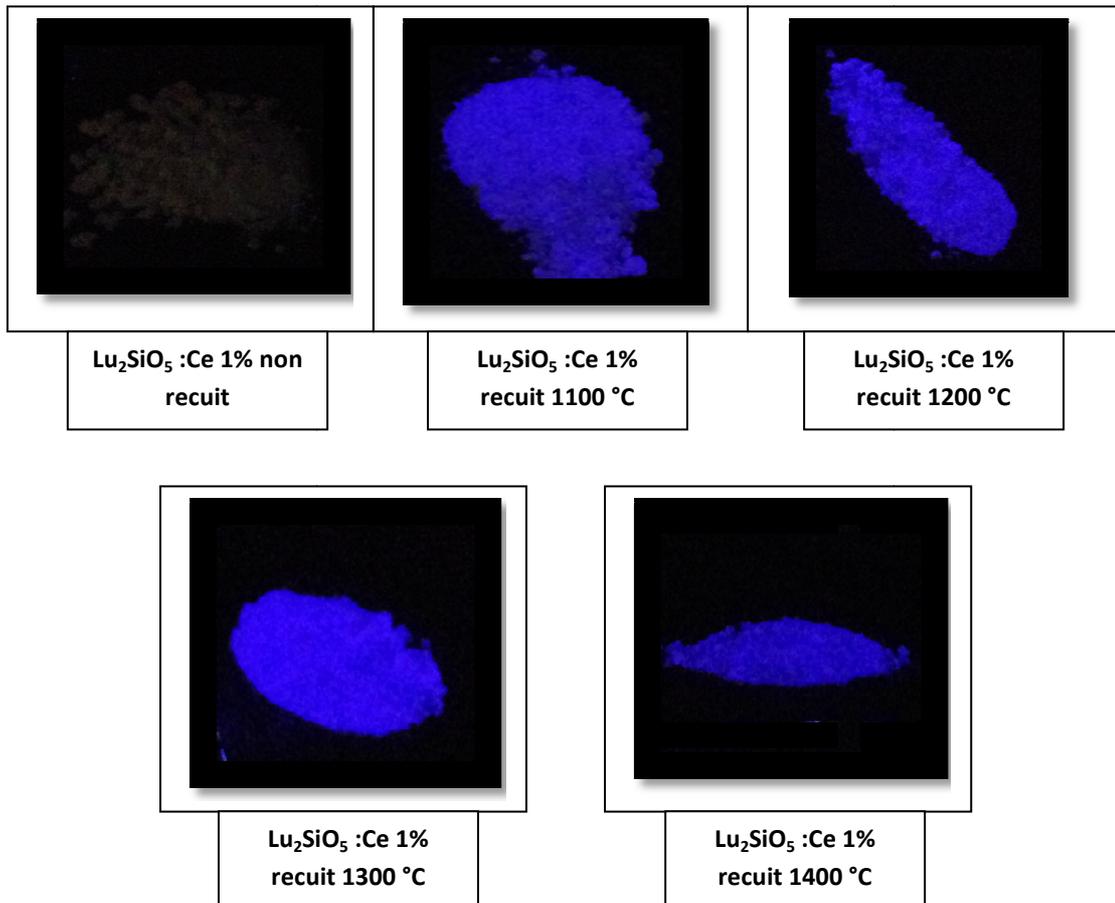


Figure IV.8. Photos des poudres de $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 1% sous excitations U-V ($\lambda=366$ nm)

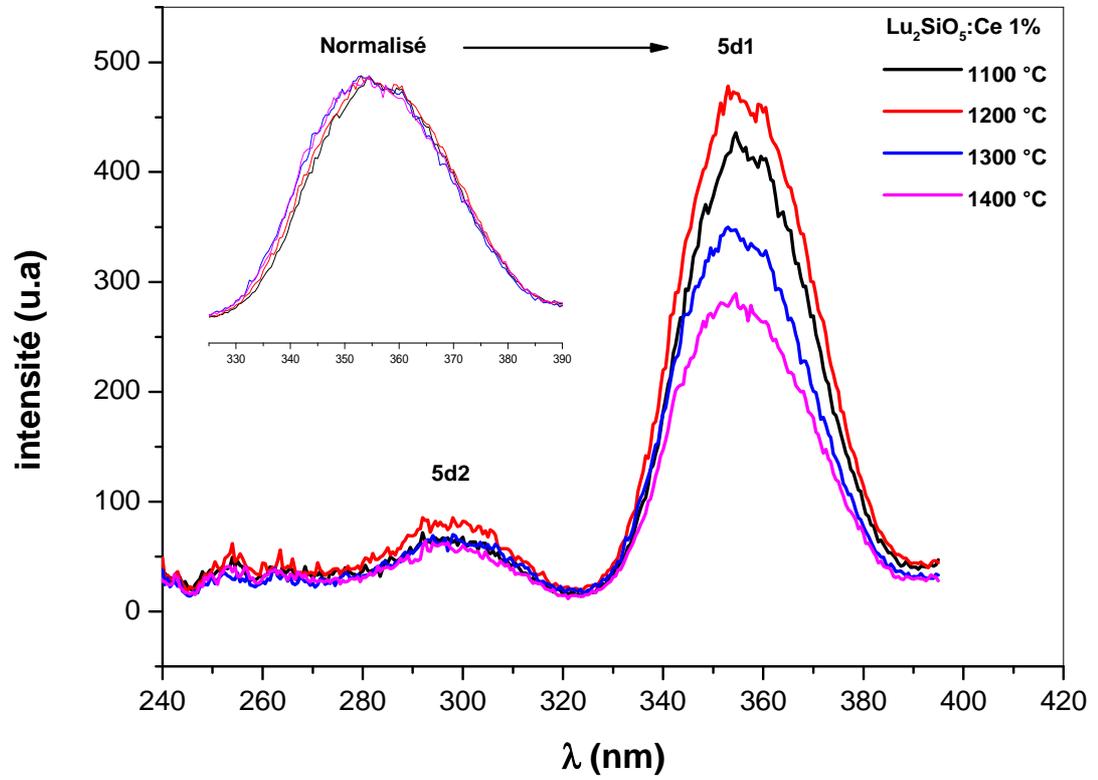


Figure IV.9. Spectres d'excitation en fonction de la température de recuit des échantillons de $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 1% at

6. Etude des orthosilicates de type $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SiO}_5$ dopé Cérium

Dans cette partie du travail, nous présentons les propriétés structurales et optiques des ortho-silicates type $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SiO}_5$ dopé 1 % de Ce^{3+} élaborés par la méthode Sol-Gel. On fait cette étude avec différents pourcentages atomiques de l'atome de l'yttrium ($x=5, 10, 15, 20\%$) afin de déterminer, si possible, le meilleur pourcentage atomique de l'atome d'yttrium conduisant à une phase pure et une intense luminescence sans perdre de la densité du matériau LSO. Les échantillons sont recuits à une même température de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (qui a donné meilleure luminescence pour $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$). La diffraction des rayons X, la Morphologie par microscopie de balayage électronique MEB et la photoluminescence PL sont utilisées pour les analyses structurales et optiques de ces échantillons. Les résultats sont discutés et comparés avec les résultats des autres structures cristallographiques.

6.1. Analyse DRX

De la même manière que pour les échantillons de $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SiO}_5$ dopé 1 % de Ce^{3+} , nous avons enregistré les diffractogrammes DRX présentés sur la figure IV.10. Nous constatons que nous avons la cristallisation des échantillons recuits à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ dans la phase monoclinique du groupe d'espace C2/c suivant la fiche JCPDS N° 00-041-0239. On remarque aussi la présence des pics des phases parasites $\text{X1-Y}_2\text{SiO}_5$, $\text{X2-Y}_2\text{SiO}_5$ et $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ dans chaque diffractogramme. P.C. Ricci et al [7] ont trouvés des résultats similaires sur une poudre de $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SiO}_5$ dopé Ce^{3+} élaborée par sol-gel. Les échantillons de 5% et 20% Y, donne une structure plus proche de la phase Lu_2SiO_5 et montre aussi moins de pics des phases parasites par rapport aux autres échantillons. Les pics des phases parasites sont plus intenses dans le cas des échantillons de 10% et 15% de Y.

Les tailles des cristallites par les deux méthodes de Scherrer et Williamson-Hall, les paramètres de maille, le volume de la maille et les contraintes du réseau des échantillons sont donnés dans le tableau IV.3. Les tailles des cristallites calculées par méthode de W-H sont plus grandes par rapport à celle de Scherrer. Autrement dit que les contraintes de réseau sont plus importantes dans ce cas de $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SiO}_5$ dopé Ce^{3+} . Les échantillons de 5% et 20% Y ont des grandes valeurs de $D_{\text{W-H}}$ par rapport aux autres échantillons. D'après les diffractogrammes DRX et les résultats du tableau IV.3, nous constatons que : lorsque il y a beaucoup de pics des phases parasites, on enregistre des petites tailles des cristallites de $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SiO}_5$ dopé Ce^{3+} .

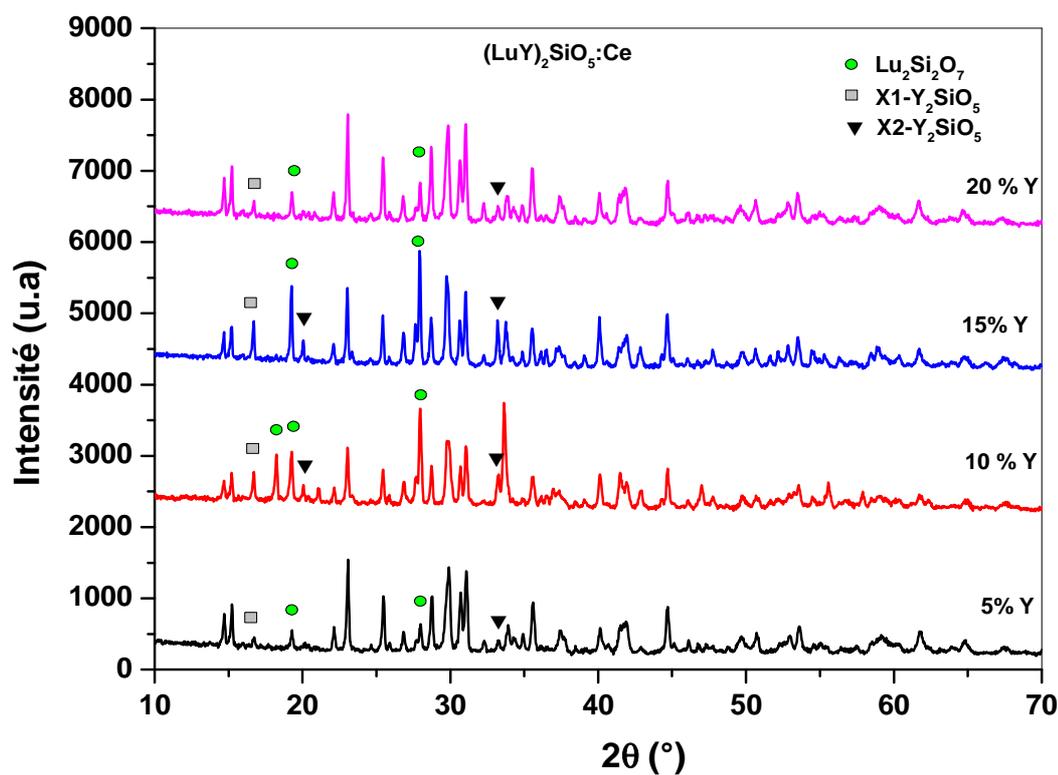


Figure IV.10. Diffractogramme DRX des échantillons de $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ en fonction du pourcentage atomique de l'atome de Y.

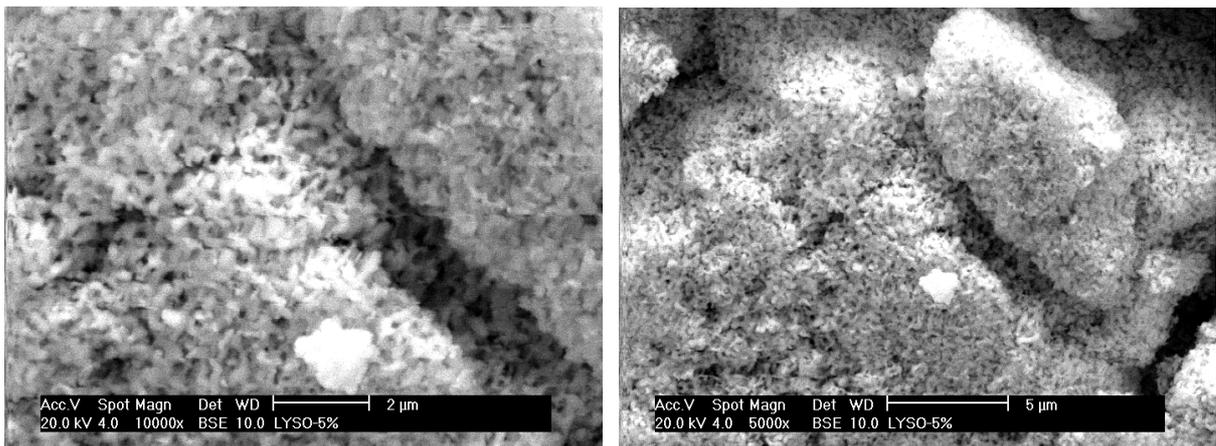
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å ³)	β (°)	D _{sh} (nm)	D _{w-h} (nm)	ξ
$(\text{LuY})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 5% Y	12.34	6.64	10.27	822	102.5	60	138	0.061
$(\text{LuY})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 10% Y	12.36	6.65	10.27	823	102.5	67	77	0.0025
$(\text{LuY})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 15% Y	12.34	6.64	10.27	820	103	64	86	0.0024
$(\text{LuY})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 20% Y	12.37	6.64	10.24	822	102.35	70	117	0.0043

Tableau IV.3. Taille des cristallites et paramètres cristallographiques des échantillons de $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$

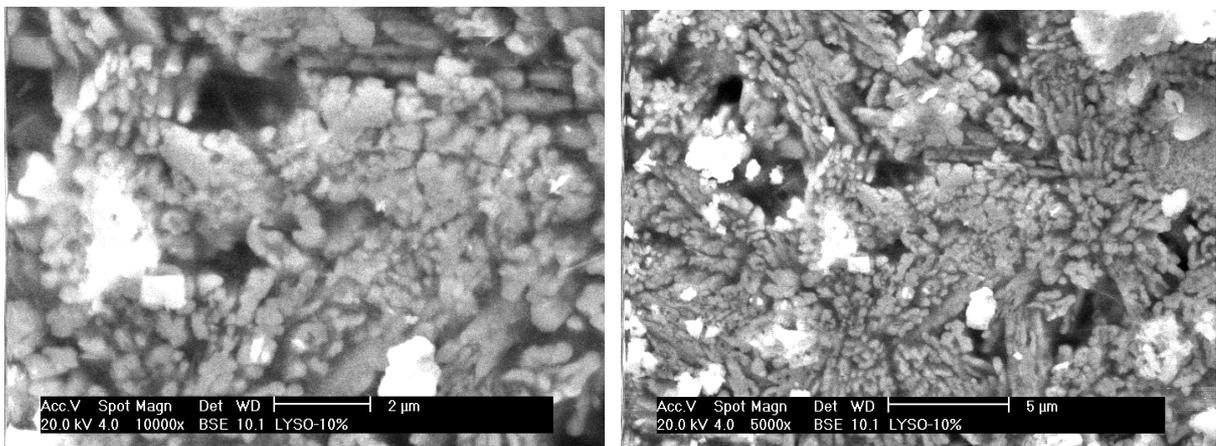
6.2. Morphologie des poudres de $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}$

Afin de pouvoir connaître l'influence d'incorporer l'atome d'yttrium (Y) dans la matrice Lu_2SiO_5 sur la morphologie des nanoparticules formées des poudres recuits à 1200 °C, nous avons utilisé un microscope à balayage électronique MEB (figure IV.11). Les deux échantillons de 5% Y et 20% Y présentent des particules d'architecture aléatoire et de petites tailles qui sont presque égales entre eux. Dans l'échantillon de 10% Y, on remarque qu'on a des particules de forme bâtonnets et de grande tailles par rapport aux échantillons précédents. Dans le cas de l'échantillon de 15% Y, nous avons des particules de forme ellipsoïdale avec des tailles variant entre 1 et 2 μm .

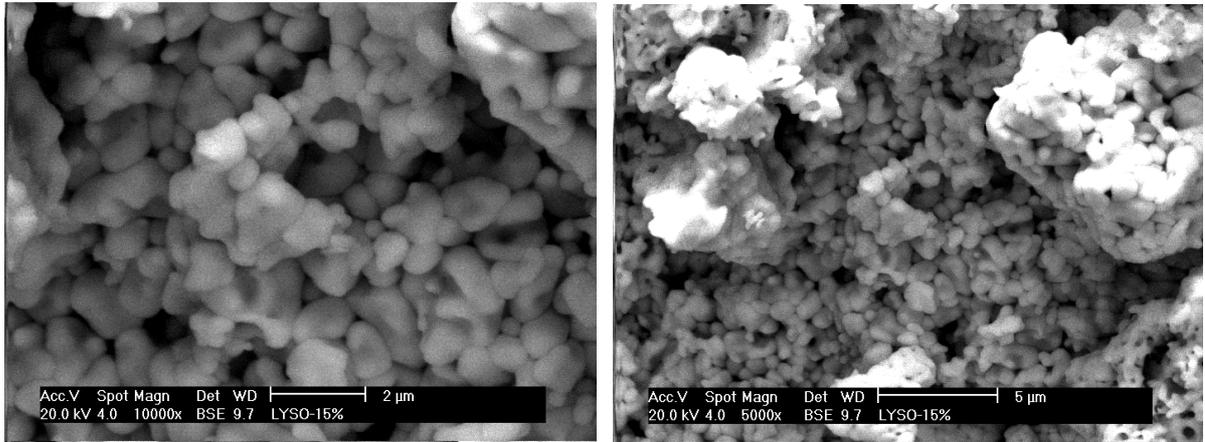
a- $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}$ 5% de l'atome Y.



b- $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}$ 10% de l'atome Y.



c- $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}$ 15% de l'atome Y.



d- $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}$ 20% de l'atome Y.

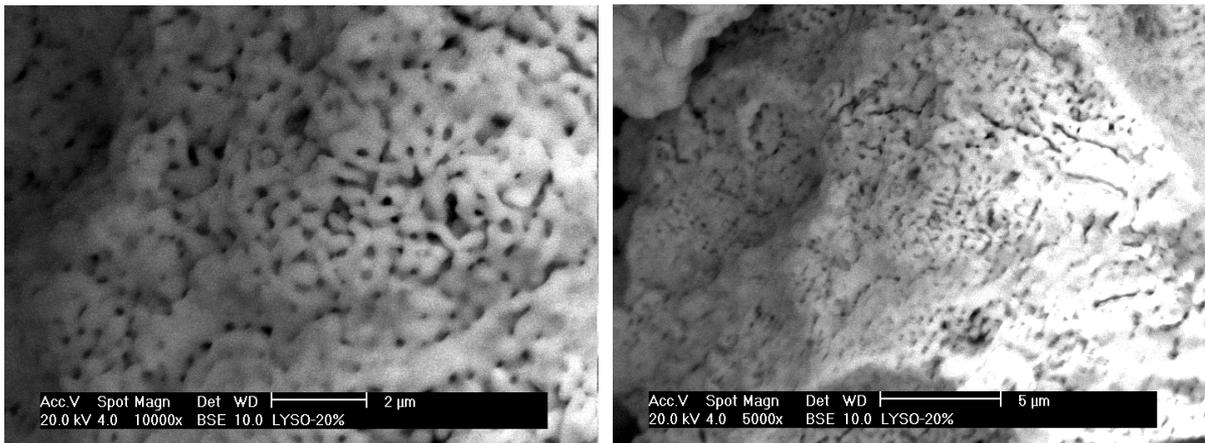


Figure IV.11. Morphologie MEB des échantillons de $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}$
Avec différents pourcentages atomiques de l'atome de Y,
a) 5% Y, b) 10% Y, c) 15% Y, d) 20% Y

6.3. Analyse photoluminescence stationnaire des poudres de $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}$

Nous avons enregistré à température ambiante, les spectres d'émission de la matrice $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5$ dopé 5%, 10%, 15%, 20% de Y et 1% de Ce^{3+} dans le domaine spectral 350 - 600 nm.

Le spectre global d'émission enregistré à température ambiante est illustré sur la figure IV.12. Ces spectres sont essentiellement de formes gaussiennes centrées à un maximum d'intensité de 400 nm.

L'échantillon qui présente la plus grande intensité lumineuse est celui qui correspond à un taux de dopage de 15% de l'atome d'yttrium. Donc il est important de noter le pourcentage de 15% Y est une valeur critique de l'émission de Ce^{3+} dans $(\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{SiO}_5$ élaboré par sol-gel.

Les spectres d'émission de $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5$ dopé 1% Ce^{3+} sont normalisés et comparés à ceux du Lu_2SiO_5 dopé 1% Ce^{3+} (0% de Y): les résultats présentés de la figure IV.13 indiquent que les propriétés d'émission des ions de Ce^{3+} dans la matrice $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5$ sont conservées, mais avec léger décalage vers le rouge du pic d'émission. En ce qui concerne l'émission enregistrée, il est connu que les ions cérium peuvent remplacer les éléments de TR^{3+} (Lu et Y dans ce cas) dans deux sites non équivalents [7]. Le petit décalage vers le rouge du pic d'émission dans les échantillons polycristallins de $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ peut être attribué à une autre contribution des émissions des deux sites du cérium.

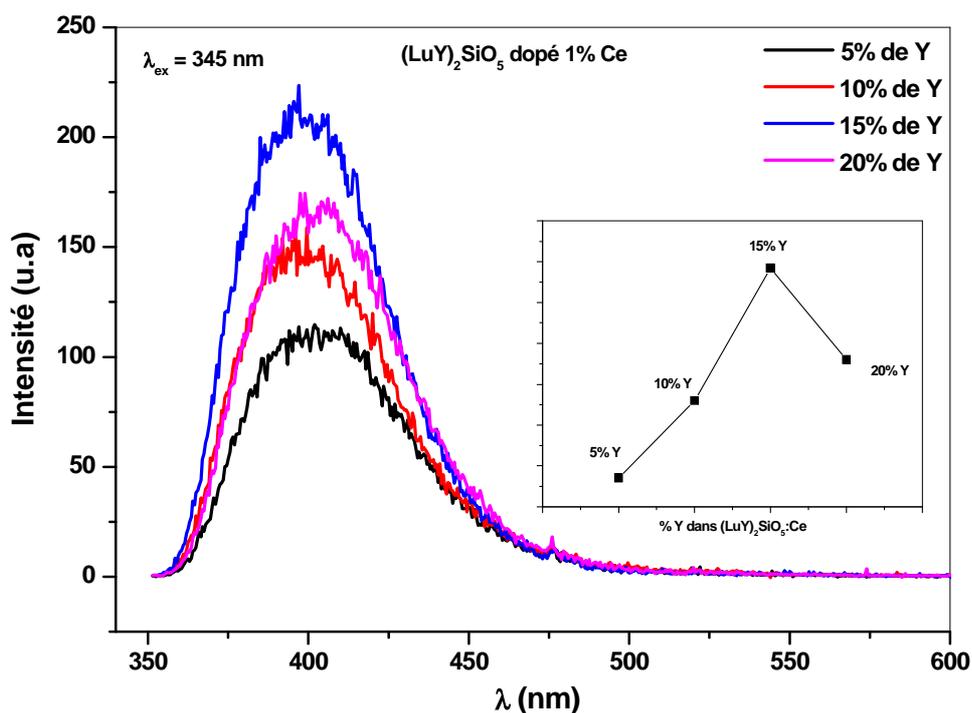


Figure IV.12. Spectres d'émission des échantillons de $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}$ en fonction du pourcentage atomique de l'atome de Y.

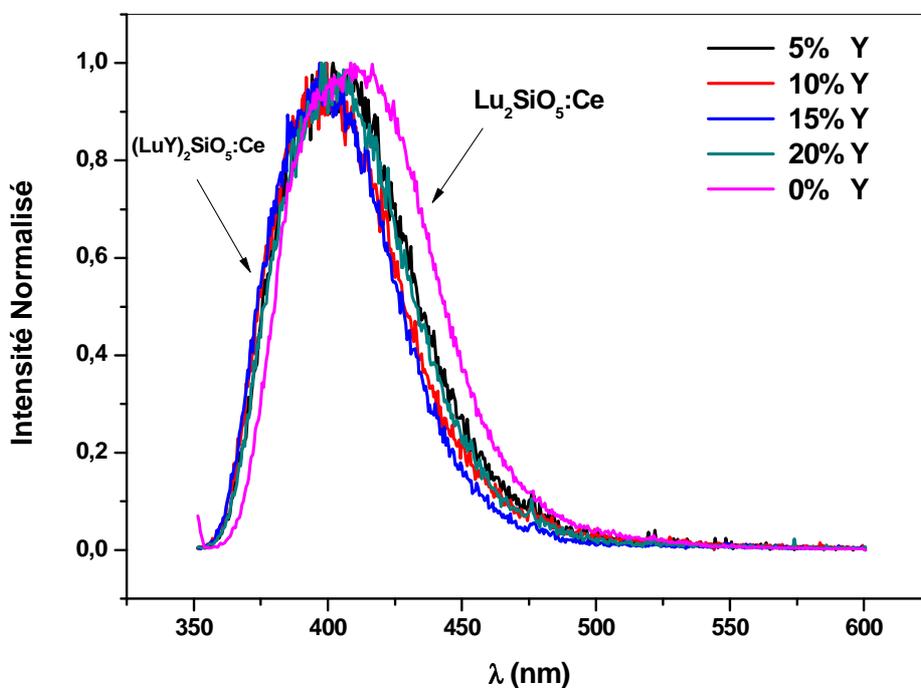


Figure IV.13. Spectres d'émission normalisés des échantillons de $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5: \text{Ce}^{3+}$ en fonction du pourcentage atomique de l'atome de Y.

Sous excitation UV du niveau 4f à la longueur d'onde $\lambda = 345 \text{ nm}$, nous avons enregistré, dans les mêmes conditions, les spectres d'émission de l'ion de Ce^{3+} dans les matrices $\text{X}_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$, Lu_2SiO_5 et $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5$ (15% Y) dans le domaine spectral 350 – 550 nm illustrés sur la Figure IV.14 également pour la comparaison. Toutes les bandes observées se rapportent aux transitions 4f – 5d de l'ion cérium. Il est important de noter que l'intensité de $\text{X}_2\text{-YSO}$ est plus implorante que celle de $\text{X}_2\text{-LSO}$ qui est plus important aussi que $\text{X}_2\text{-(LuY)SO}$. Ce résultat nous laisse conclure que l'incorporation des ions Y^{3+} dans LSO n'est pas bénéfique de point de vue émission et la structure LSO présente lui même l'intérêt dans le phénomène de scintillation.

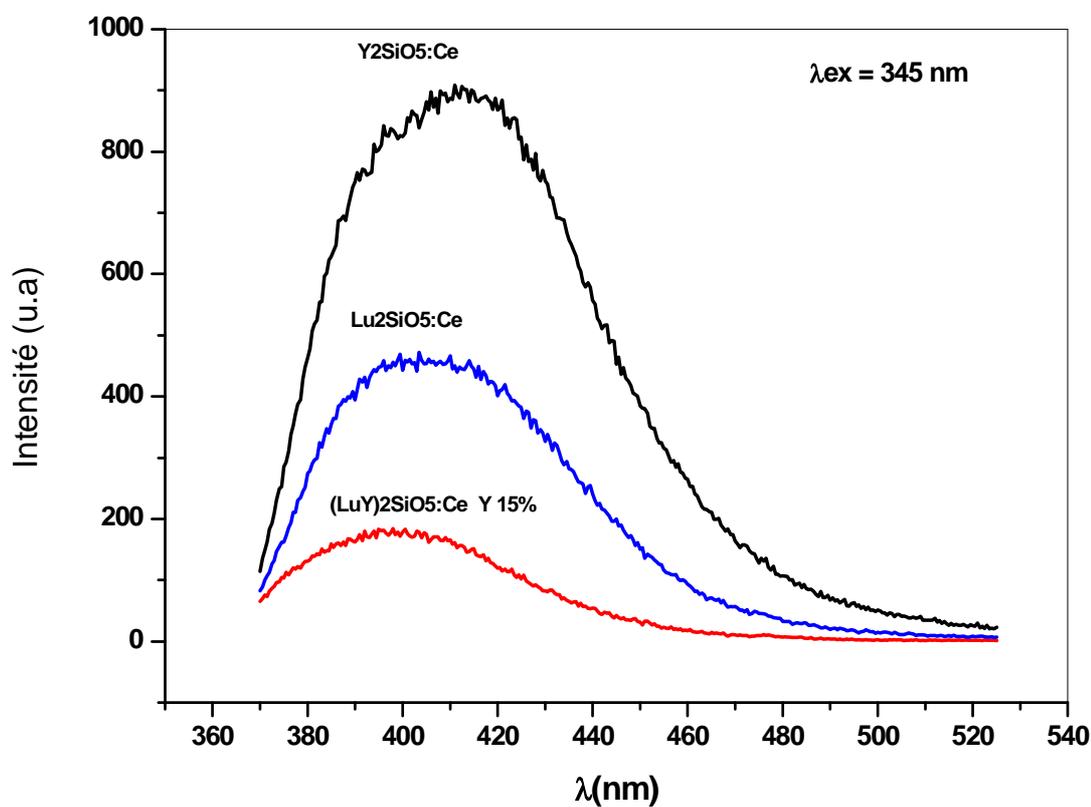


Figure IV.14. Spectres d'émission des échantillons de $\text{X}_2\text{-Y}_2\text{SiO}_5$, Lu_2SiO_5 et $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5$ dopés 1% Ce^{3+}

7. Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence les propriétés structurales et optiques des composés Lu_2SiO_5 et $(\text{LuY})_2\text{SiO}_5$ dopés 1% Ce^{3+} et leurs conséquences sur diverses propriétés physiques. En particulier, la technique DRX confirme que la matrice Lu_2SiO_5 dopée par les ions de Ce^{3+} obtenue est bien cristallisée dans la phase X2- Lu_2SiO_5 après le traitement thermique de 1200 °C pendant 4 heures. De plus, cette température de cristallisation a été confirmée par les analyses thermiques (DSC) menées sur un gel sec du Lu_2SiO_5 .

Les propriétés optiques des matrices Lu_2SiO_5 dopées Ce^{3+} ont été étudiées à différentes températures de recuit sous excitation $\lambda=356$ nm, l'échantillon recuit à 1200 °C conduit à une intense luminescence liée aux transitions d'émission entre le niveau excité 5d et le niveau 4f ($^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$) d'ion Ce^{3+} .

La concentration d'ion d'yttrium incorporé dans la matrice Lu_2SiO_5 afin d'obtenir le matériau le plus performant ($(\text{LuY})_2\text{SiO}_5$ dopé Ce^{3+}) en terme d'intensité lumineuse a été optimisée. Par contre, comparant au LSO, cette insertion des ions Y^{3+} , n'a pas d'intérêt de point de vue intensité d'émission et LSO reste le mieux.

Références

- [1]. C.L. Melcher and J.S. Schweitzer, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 314 212. (1992)
- [2]. C.L. Melcher and J.S. Schweitzer, U.S. Patents 4,958,080; 5,-025,151; 5,660,627.
- [3]. C. Mansuy, C. Dujardin, R. Mahiou and J.M. Nedelec. Optical Materials 31 1334-1336. (2009)
- [4]. Dae-Yong Shin, Guozhong Cao, Kyung-Nam Kim. Current Applied Physics 11 S309-S312. (2011)
- [5]. Qi Lu, Qian Liu, Qinhua Wei, Guanghui Liu, Jiandong Zhuang. Ceramics International 39 8159–8164. (2013)
- [6]. L. Lamiri, L. Guerbous, M. Samah, A. Boukerika, S. Ouheniab. Luminescence pages 1336–1343. (2015)
- [7]. P.C. Ricci, C.M. Carbonaro, L. Stagi, A. Anedda, F. Ferrari, D. Capsoni, A. Magistris. Journal of Non-Crystalline Solids. Pages 1908-1911. (2011)

Conclusion générale

Conclusion générale

Les matériaux destinés à la scintillation connaissent des développements importants principalement liés à l'imagerie haute résolution. C'est en direction de cette application que nous avons réalisé ce travail consacré à l'étude des orthosilicates d'yttrium et de lutécium dopés avec des ions cérium.

L'intérêt de la voie sol-gel réside en effet dans sa souplesse de mise en œuvre lorsqu'il s'agit de réaliser des matériaux de bonne qualité optique dopés d'une manière homogène avec des ions de terre rare. De même, à partir des sols synthétisés, nous avons pu obtenir des poudres polycristallines dont l'étude nous a facilité la mise au point des protocoles d'élaboration et de traitement thermique des échantillons scintillateurs.

Dans ce travail de thèse, nous avons réussi de trouver les bonnes conditions et les meilleurs paramètres (Le complexant organique, les températures de recuit ...) de synthèse par le procédé Sol-Gel des poudres de (X1 et X2)-Y₂SiO₅, Lu₂SiO₅ et (LuY)₂SiO₅ dopés Ce³⁺ qui influent sur la structure et la luminescence de ces poudres. Nous avons confirmé leur bonne cristallinité en entreprenant une étude destinée à la détermination précise de leurs paramètres cristallographiques.

En première partie de ce travail de thèse, nous avons démontré l'influence de plusieurs paramètres de synthèse sur les propriétés structurales et spectroscopiques des poudres luminophores des orthosilicates d'yttrium dopés Ce³⁺ (Y₂SiO₅:Ce³⁺). En particulier, nous avons pu atteindre la phase pure et la bonne cristallinité de la matrice monoclinique X1-Y₂SiO₅ dopée Ce³⁺ après un traitement thermique à 1050 °C pendant 4 heures et ce qui est démontré par les études structurales sur les diffractogrammes X.

La taille des cristallites a été trouvée égale à 45 nm pour l'échantillon préparé par monomère EG 38 nm et 52 nm pour les polymères de PEG et PVA respectivement. Les images MEB montrent que les particules sont de formes et de tailles irrégulières. Après excitation UV (360 nm correspondant à la transition 4f (²F_{5/2}) → 5d1), l'émission PL a été observée dans la gamme des bleus-violet-UV avec une longueur d'onde d'émission de 370 à 540 nm. On constate que les valeurs de S se trouvent entre 1 et 5, ce qui révèle un cas de couplage intermédiaire. Le redshift spectroscopique le plus élevé dans l'échantillon EG compense la

faible valeur du décalage de Stokes. L'émission est plus intense dans le cas de l'échantillon préparé par complexe organique d'éthylène glycol (EG).

De même, nous avons également synthétisé l'échantillon de phase $X_2-Y_2SiO_5$ et on a trouvé que le réseau cristallin de $X_2-Y_2SiO_5$ est plus rigide que celui de $X_1-Y_2SiO_5$ et l'intensité lumineuse de la phase $X_1-Y_2SiO_5:Ce$ est beaucoup plus faible que celle de la phase $X_2-Y_2SiO_5:Ce^{3+}$.

La deuxième partie du travail a mis en évidence les propriétés structurales et optiques des composés Lu_2SiO_5 et $(Lu_{1-x}Y_x)_2SiO_5$ dopés Ce^{3+} et leurs conséquences sur diverses propriétés physiques. En particulier, la matrice Lu_2SiO_5 dopée par les ions de Ce^{3+} a été obtenue de phase pure après un traitement thermique à $1200^\circ C$ pendant 4 heures comme il est démontré par le traitement des diffractogrammes des rayons X (DRX). De plus, cette gamme de température de cristallisation a été confirmée par les analyses thermiques (DSC) menées sur un gel sec du LSO:Ce. Les propriétés optiques des matrices Lu_2SiO_5 dopées Ce^{3+} ont été étudiées avec différentes températures de recuit sous excitation $\lambda=356$ nm, l'échantillon recuit à $1200^\circ C$ conduit à une intense luminescence liée aux transitions d'émission entre le niveau excité 5d et le niveau 4f ($^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$) d'ion Ce^{3+} .

La concentration d'ions d'yttrium à incorporer dans la matrice Lu_2SiO_5 afin d'obtenir le matériau $(LuY)_2SiO_5$ dopé Ce^{3+} le plus performant en terme d'intensité lumineuse a été optimisée.

L'objectif qui consistait à réaliser des poudres denses des orthosilicates dopés Ce^{3+} a bien été atteint et leur qualité optique a permis de le vérifier.

Luminescent spectroscopy and structural properties of Ce³⁺-doped low-temperature X₁–Y₂SiO₅ material prepared by polymer-assisted sol–gel method

M. S. E. Hamroun^{1,2} · L. Guerbous¹ · A. Bensafi²

Received: 8 July 2015 / Accepted: 22 October 2015
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract Cerium (Ce³⁺)-doped monoclinic X₁–Y₂SiO₅ (YSO)-type oxyorthosilicates powders were prepared by monomer and polymer-assisted sol–gel method. The present work aims to study the influence of ethylene glycol (EG) monomer, polyethylene glycol (PEG) polymer and polyvinyl alcohol (PVA) polymer, as fuels and nucleating agents for the crystallization, on structural and luminescence properties of the Ce³⁺ (xCe = 0.01)-doped Y₂SiO₅. The X-ray diffraction technique, field emission scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and steady photoluminescence have been used to characterize the samples. It is found that the types of fuels affect the phase purity and luminescent characteristics of phosphors. All samples exhibit intense violet-blue asymmetric emission band in the range of 370–540 nm with a maximum intensity centered at around 420 nm assigned to the 5d → 4f (2F_{5/2}, 2F_{7/2}) interconfigurational transitions of Ce³⁺ ion in YSO nanomaterial. Finally, the vibronic coupling parameters are estimated and discussed.

1 Introduction

The development of inorganic luminescent nanomaterials has been a matter of great research in recent decades. A particular interest has been already focused on inorganic

luminescent materials doped with rare-earth ions that find practical applications in different display devices such as scintillators, field emission display (FED), flat panel displays, plasma display panel, sensors and solid lasers [1]. Recently, rare-earth-doped nanocrystals have been investigated as candidates to be used also as phosphors in advanced luminescent displays, amplifiers, up-conversion and imaging of biological systems [2, 3]. The luminescence properties of trivalent cerium ion (Ce³⁺) inserted in a large variety of hosts have received a considerable interest [4–7]. It is known that Ce³⁺ presents only one optically active electron and exhibits the simplest energy-level structure among all trivalent rare-earth ions. Therefore, it is particularly suitable for use as a model to investigate the effect of the crystalline environment on the luminescence properties [4].

Among these materials, cerium (Ce³⁺)-doped rare-earth (R) oxyorthosilicates (R₂SiO₅) host materials have been the subject of intensive studies for several applications such as cathode luminescence and storage phosphors as well as scintillators [8, 9]. Furthermore, Y₂SiO₅ (yttrium silicate) material presents high visible-light transparency, excellent luminescence efficiency and chemical stability [10]. In addition, it shows an efficient luminescence due to the parity-allowed wide band luminescence of the Ce³⁺ ion as well as due to the stable and rigid silicate host lattice. Actually, it is believed that for reaching the development of scintillating materials, it is important to control their preparation on nanoscale [11–13]. Many methods have been successfully used to synthesize oxyorthosilicates nanopowders, ranging from solid-state reaction to the soft chemical methods. Indeed, to develop and prepare silicate-based nanophosphors precipitation, sol–gel, hydrothermal and solution combustion techniques have been used [9]. Among oxyorthosilicates (R₂SiO₅), Y₂SiO₅-doped Ce³⁺ is

✉ L. Guerbous
guerbous@yahoo.fr

¹ Laser Department, Nuclear Research Centre of Algiers (CRNA), 02 Boulevard Frantz Fanon, P.O. Box. 399, 16000 Algiers, Algeria

² Macromolecular Research Laboratory, Faculty of Sciences, Abou Bekr Belkaid University, P.O. Box 119, 13000 Chetouane, Tlemcen, Algeria

considered as a blue phosphor candidate for some optical devices. However, it is very difficult to prepare phosphor, satisfying the requirements of FED equipments until now. It is well shown that the structure Y_2SiO_5 contains non-silicon-bonded oxygen as well isolated SiO_4 tetrahedral. It crystallizes in two monoclinic polymorphs, depending on the crystallization temperature, the X_1 —low-temperature phase and X_2 —high-temperature phase [14]. It is reported that the luminescent intensity of X_1 – Y_2SiO_5 :Ce is much weaker than that of X_2 – Y_2SiO_5 :Ce³⁺ [15].

The sol–gel method has been now considered as a low-cost alternative approach to synthesizing novel nanostructured inorganic materials that doped rare-earth ions in powders and films forms. This method has become very popular due to its versatility, better purity, low processing temperature, and the possibility of controlling the size and morphology of particles [12]. Specifically, one of the most important features of doped sol–gel materials is their ability to provide uniform distribution of the dopant within the liquid host phase. Furthermore, in this method, glasses and rigid oxide powders can be obtained by drying and shrinking of irreversible gels, formed by reaction of precursors solutions. Furthermore, it is known that the solution combustion technique is very important, generally used to synthesize inorganic oxides compounds. It possesses several advantages such as short reaction time, homogeneity of phosphors, low synthesis temperature and energetically economic. In addition, the involvement of the polymers in the sol–gel can be regarded as a combination of the sol–gel and combustion technique. The polymers as strong organic fuels are capable of supplying a high temperature to the rapid flue reaction and consequently provide a well-crystallized nanomaterial.

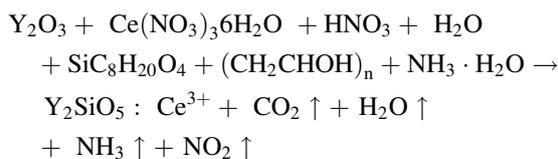
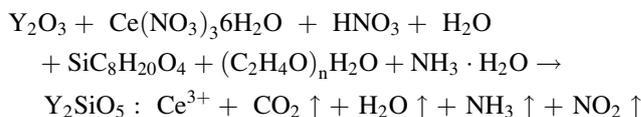
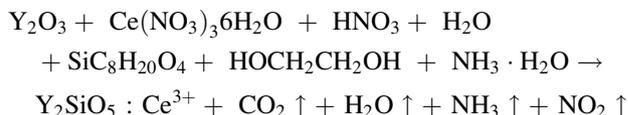
Recently, polyethylene glycol has been used as a polymer-assisted sol–gel method to synthesize rare-earth-doped $(Lu_{0.8}Y_{0.15})_2SiO_5$ solid solution nanocrystalline powders [16]. Also, this method has already been used to successfully synthesize Zn_2SiO_4 :Mn²⁺ green silicate nanophosphors powders [17].

In this paper, we report the preparation of X_1 -Ce-doped Y_2SiO_5 silicate nanophosphors powders by ethylene glycol (EG) monomer, polyethylene glycol (PEG) and polyvinyl alcohol (PVA) polymer-assisted sol–gel process. We aim also to study the influence of the monomer and polymers on structural, morphological and photoluminescence spectra of Ce³⁺ ions in low-temperature X_1 – Y_2SiO_5 nanocrystals. Special attention was given to the electron-vibrational interaction of the 5d states of the Ce³⁺ ions with its silicate vibrating environment. The Huang–Rhys factor, energy of an effective phonon interacting with the Ce³⁺ 5d states and the zero-phonon line (ZPL) position are determined and analyzed.

2 Experimental

2.1 Samples preparation

The Y_2SiO_5 : 1 at.% Ce³⁺ ($Y_{1.98}Ce_{0.02}SiO_5$) powder samples were prepared using simple polymer-assisted sol–gel method. The yttrium oxide (Y_2O_3 , 99,999 %, Fluka Chemika) and cerium (III) nitrate hexahydrate ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 0, 99 %, Biochem Chemopharma) were dissolved in 100 ml of deionized water and 3 ml of nitric acid (HNO_3). After the mixed solution was stirred at room temperature, we add tetraethyl orthosilicate (TEOS, $SiC_8H_{20}O_4$, 99.0 %, Sigma-Aldrich) precursor of silicate. Ethylene glycol EG (Fluka), polyethylene glycol PEG 400 (Fluka) and polyvinyl alcohol (PVA) with a degree of polymerization of 4200 and molecular weights MW of 205 kDa were used as complexants to provide the combustion reaction. In the resulting solution, we added an organic complex (EG, PEG, PVA) in 1:1 mass ratio to the expected mass of the final product and stirred for 1 h at room temperature. The pH was adjusted to 7 by slowly adding ammonia solution and stirring until gel was obtained. Drying is performed at 120 °C for 2 days. Finally, the powders were introduced in a furnace and heated in air at 1050 °C for 4 h. The scheme of the synthesis is shown as below:



2.2 Characterization

The phase identification and the related properties of the nanopowders were investigated by X-ray diffraction (XRD) technique with a PAN analytical X'Pert (Philips) PRO using CuK_α radiation ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) operated at 45 kV and 40 mA. Symmetric (θ – θ) scans were performed from 10° to 90° 2 θ with a step width of 0.02°. All the data were processed by X'Pert High Score plus software with commercial databases (FWHM deduction and peak identification). The infrared spectra were recorded in the range

of 400–4000 cm⁻¹ with a Nicolet-IR 380 Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer. The photoluminescence spectra were carried out using Perkin-Elmer (LS-50B) luminescence spectrometer using Xe lamp with excitation wavelength at room temperature. The emission spectra are plotted as relative emitted energy per constant energy interval as recommended for broad emission bands [18].

3 Results and discussion

3.1 XRD study

The XRD patterns of Y_{1.98}Ce_{0.02}SiO₅ (Y₂SiO₅: 1 at.% Ce³⁺) synthesized by the sol-gel method with different organic complexes solution (EG, PEG, PVA) are shown in Fig. 1. They are in good accordance with the low-temperature monoclinic X₁-Y₂SiO₅ type, with space group monoclinic P2₁/c (JCPDS N° 00-52-1810 Card). In this structure, there are two crystallographic non-equivalent low-symmetry Y³⁺ sites which differ in the oxygen coordination: 7 and 9. In addition, the sample prepared with EG monomer induces a formation of Y₂SiO₅ monoclinic phase and the Y₂Si₂O₇ parasite phase. For sample prepared by PEG polymer, two parasites phases such as Y₂O₃ (JCPDS N° 01-071-0049) and Y₂Si₂O₇ (JCPDS N° 00-021-1460) are observed. Sample synthesized with PVA polymer presents well a pure Y₂SiO₅ phase, and there is no trace of the

Y₂O₃ phase or Y₂Si₂O₇ parasites. The XRD patterns show that the organic complexes introduced during the elaboration affect the structure and crystallization process of the Y₂SiO₅: Ce samples powders.

For more complete investigation, we have performed the calculations of the crystallite size and lattice parameters for each type of powder sample. The significance of the broadening of peaks evidences grain refinement along with the large strain associated with the powder. The instrumental broadening (β_{hkl}) was corrected, corresponding to each diffraction peak of YSO: Ce material using the relation [12]: $\beta_{\text{hkl}} = \left[(\beta_{\text{hkl}})_{\text{Measured}}^2 - (\beta_{\text{hkl}})_{\text{Instrumental}}^2 \right]^{1/2}$. The average nanocrystalline size was calculated using Debye-Scherrer's formula: $D_{\text{sh}} = \frac{k\lambda}{\beta_{\text{hkl}} \cos \theta}$, where β_{hkl} is the full half width maximum (FWHM) of the pure diffraction profile in radians, k is shape factor (0.9), λ is the wavelength of the X-rays (0.154056 nm), and θ is the diffraction angle. The average crystallite size (D_{sh}) and crystallographic parameters are calculated and listed in Table 1. It is known that β_{hkl} , in the Scherrer's formula, can be interpreted in terms of lattice strain and crystalline size. The crystal lattice strain generated by the annealing temperature is determined from the Williamson-Hall relationship [19]:

$$\beta_{\text{hkl}} \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D_{\text{W-H}}} + \frac{\eta \sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

where $D_{\text{W-H}}$ is the effective crystallite size on Williamson-Hall model and η is the effective strain. The strain is calculated from the slope of the plot of $\beta((\cos \theta)/\lambda)$ against $(\sin \theta)/\lambda$, and the effective crystallite size for each sample is calculated from the intercept to $\beta((\cos \theta)/\lambda)$ axis as shown in Fig. 2.

From Table 1, it important to note that there is no change in the observed cell and volume parameters with the type of complexant. It is known that the crystallite size calculated with Williamson-Hall model, which takes into account the strains, is larger than that of Debye-Scherrer. Furthermore, from Table 1, it is found that the crystallite size calculated by Debye-Scherrer's formula shows that sample prepared with EG complexant is larger than that in the case of the other polymers as PEG and PVA complexants. Otherwise, from Williamson-Hall formula, sample with complex PVA presents the largest crystallite size than EG and PEG. This difference is due to the micro-strain contribution. Indeed, sample with EG presents the

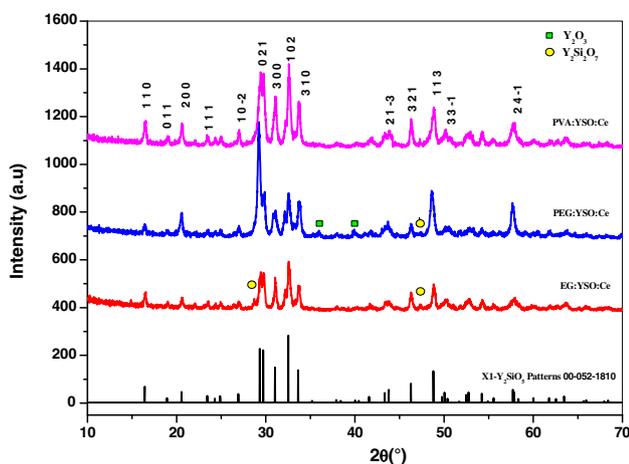


Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of Y₂SiO₅:Ce³⁺ with EG, PEG and PVA organic complexes

Table 1 Crystallite size and crystallographic parameters of samples

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	β (°)	D_{sh} (nm)	$D_{\text{W-H}}$ (nm)	ξ
EG.YSO:Ce	8.98	7.01	6.627	399.68	106.49	25	45	0.00635
PEG.YSO:Ce	9.02	6.98	6.61	399.21	106.74	16	38	0.01227
PVA.YSO:Ce	9.03	6.96	6.63	399.38	106.72	21	52	0.01136

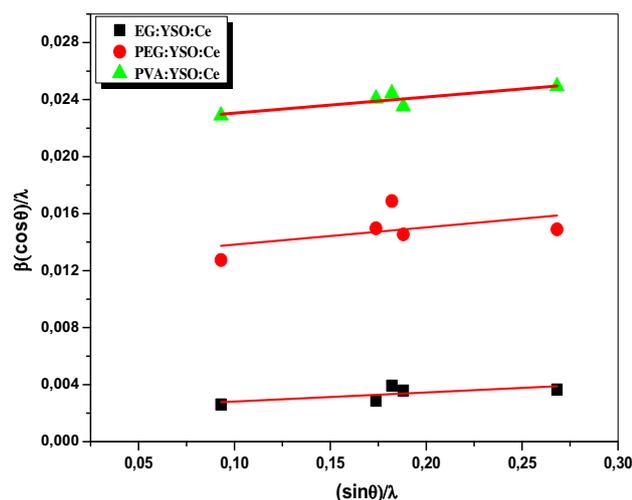


Fig. 2 The Williamson–Hall analysis of YSO:Ce at different organic complexes (EG, PEG, PVA). Fitting to the data, the strain is extracted from the slope and the crystalline size is extracted from the y-intercept of the fit

smallest micro-strain compared to that of PVA one. Furthermore, one can think that the parasites phases are responsible for the smallest monoclinic phase crystallite sizes in EG and PEG cases. Despite that EG monomer presents the big crystallite size compared to that of PEG polymer, the corresponding micro-strain is the smallest one. The sample prepared with PVA presents the smallest micro-strain compared to the PEG despite the largest crystallite size. Then, other factors can be responsible for this phenomenon, other than crystallite size, such as surface defects. We believe that for EG monomer, sample presents more surface defect compared with the other polymers (PEG and PVA).

3.2 Morphology of $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ powders

It is known that the phosphor particles with spherical shape present high luminescence efficiency, which is important

for the success of many applications. In fact, phosphor particles with a spherical shape minimize light scattering on their surfaces and therefore improve the efficiency of light, emission and the brightness of such phosphor [20]. The particle morphologies of YSO: Ce^{3+} powders, prepared with EG monomer and PEG, PVA polymers, are depicted in Fig. 3a–c. The powder prepared with EG monomer reveals agglomerate particles with irregular morphology free of pores. For PEG polymer, the sample presents less dense and broad asymmetrical particle size distribution, with irregular morphology. Also, it appears to favor an open structure with interstitial spaces and few microns in diameter. These particles form small irregular aggregates. For PVA polymer, SEM observation of the sample is characterized by arrangements of agglomerate particles' narrow size distribution ranging from few to tens of microns with some porous morphology. Finally, these results indicate that the morphology of Y_2SiO_5 particles depends strongly on the type of monomer and polymer.

3.3 Infrared spectroscopy (FTIR) analysis

It is well known that FTIR technique is an effective method to reveal the composition of products. The infrared spectra of as-prepared (dried) samples are shown in Fig. 4a. It presents two main absorption regions: The first one centered in the range $2500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ assigned to the stretching mode of OH groups; the second region in the range $400\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ originates from organic compositions such as absorption nitrates and carbonates [21]. It is important to note that in this stage, it exists a difference between FTIR spectra of different dried samples. Indeed, it is observed that PVA sample does not present carbonates around 1000 cm^{-1} and shows narrow bands of OH and nitrates groups compared to that of the sample prepared by PEG polymer which presents the broadest bands.

The infrared spectra of YSO: Ce^{3+} powder samples calcined at $1050\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h are shown in Fig. 4b. We can

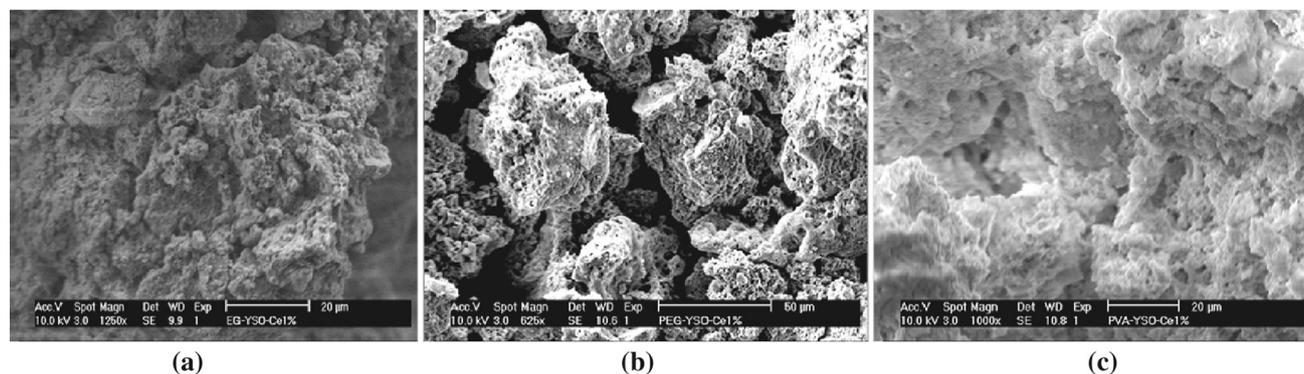


Fig. 3 Plan view FEGSEM images of $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ powders; **a** EG:YSO: Ce^{3+} , **b** PEG:YSO: Ce^{3+} , **c** PVA:YSO: Ce^{3+}

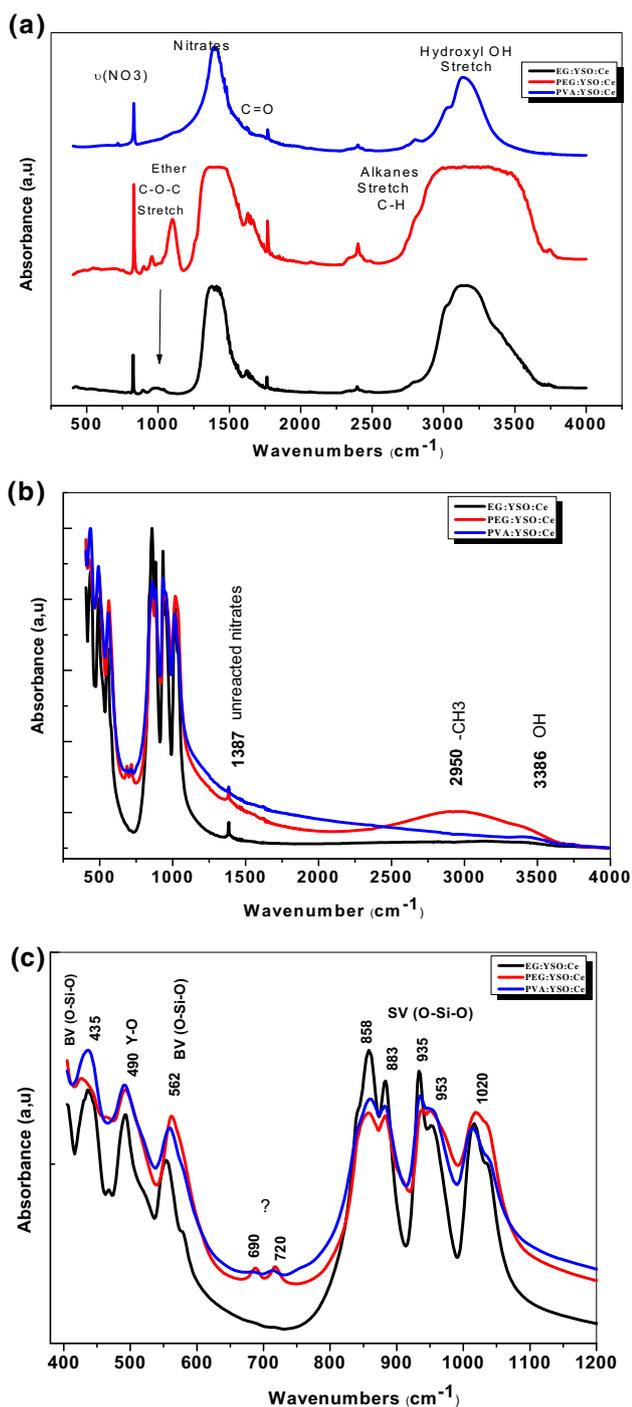


Fig. 4 Infrared spectra YSO:Ce³⁺ of **a** as-prepared, **b** annealed at 1050 °C **c** enlarged region

observe that after heating, the absorption peaks from organic compounds such as OH, and NO₃ are completely absent, except that sample prepared with PVA presents the OH absorption broad band. All infrared spectra possess the same inorganic silicates characteristic as strong band centered around 1100 cm⁻¹ that in some cases appear as

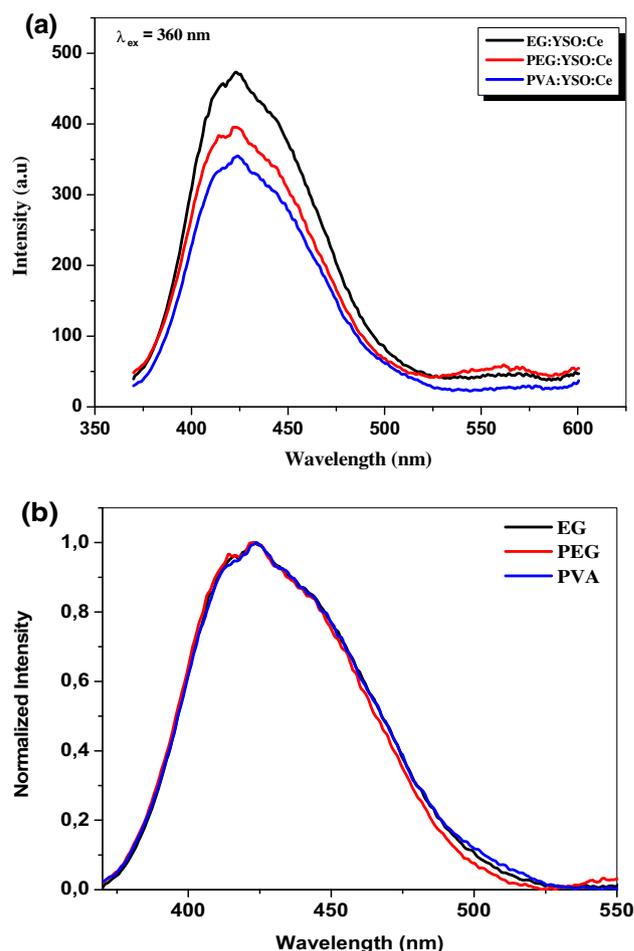


Fig. 5 **a** Emission spectra for different organic complexes EG:YSO:Ce, PEG:YSO:Ce, PVA:YSO:Ce 1 at.% Ce³⁺, **b** normalized emission spectra

multiple bands (Fig. 4c). Indeed, four well-differentiated absorption peaks assigned to stretching bands of SiO₄ at 1020, 953, 883 and 858 cm⁻¹, suggesting that the formation of well-crystallized silicate is observed. Furthermore, the bending bands of SiO₄ at 562 and 435 cm⁻¹ are observed [9]. The absorption peak at 490 cm⁻¹ is due to bonding vibrations of Y-O bonds. One can observe differences between samples. Furthermore, the FTIR spectrum of EG sample emphasizes more crystallization of the silicate host lattice formation due to the fact that the broadband between 800 and 1100 cm⁻¹ becomes more structured than PEG and PVA samples.

3.4 Steady photoluminescence

The emission spectra measured under excitation wavelength 360 nm are shown in Fig. 5a. The emission spectra are constituted by intense violet-blue asymmetric emission band in the range of 370–540 nm with a maximum

intensity at around 420 nm. One can observe that this broadband may be adjusted in two sub-bands. These two bands are attributed to the transition from the lowest crystal field component of 5d configuration to the two ground-state energy levels ${}^2F_{5/2}$ and ${}^2F_{7/2}$ of Ce^{3+} , separated by around 2000 cm^{-1} energy due to spin–orbit coupling [6, 22]. It has been observed that the emission intensity of sample prepared by EG presents an intense emission compared to the samples obtained with PEG and PVA polymers, which may be related to the smallest micro-strain value and may also be due to the presence of low concentration of surface defects.

The normalized room temperature photoluminescence emission and excitation spectra of Ce-doped YSO samples, obtained with different complexes EG, PEG and PVA after calcination at $1050\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h are, shown in Figs. 5b and 6. Note that no shifts of emission spectra are registered under change of the different complexes. The excitation spectra are measured by monitoring 420 nm emission wavelength, corresponding to $5d \rightarrow 4f$ (${}^2F_{5/2}$, ${}^2F_{7/2}$) interconfigurational transition of Ce^{3+} . The excitation spectra are constituted by two absorption bands, a strong broad band localized at around 360 nm and a weak band centered at 270 nm, which can be attributed to transitions from the 4f (${}^2F_{5/2}$) ground state to the first and second excited level of 5d1 and 5d2 configuration of Ce^{3+} .

From the excitation spectra, one can observe that sample prepared with EG monomer presents a small shift compared to those of two polymers PEG and PVA. Indeed, the energy difference between 5d₁ and 5d₂ levels for EG is higher than the PEG and PVA samples. This result indicates that the crystal field splitting strength is higher in sample prepared by EG than those prepared by PEG and

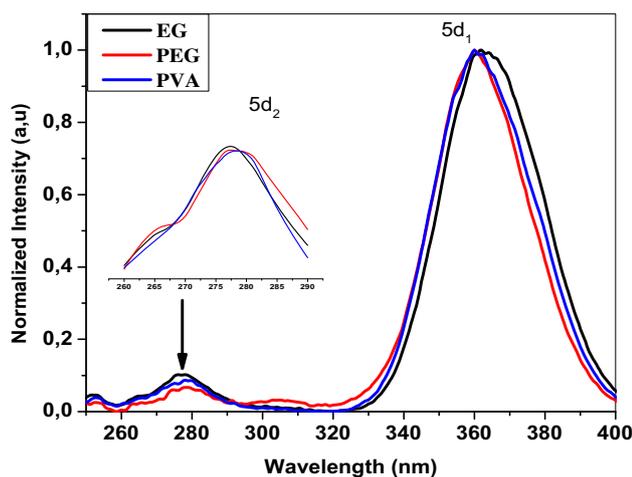


Fig. 6 Normalized excitation spectra for different organic complexes EG:YSO:Ce, PEG:YSO:Ce, PVA:YSO: 1 at.% Ce^{3+}

PVA. Consequently, the sample prepared with EG monomer presents the highest spectroscopic redshift compared to those prepared by PEG and PVA. These increases in the spectroscopic redshift phenomenon lead to the shift of emission spectra toward the higher wavelength in sample prepared with EG which is not observed in Fig. 5b (emission spectra). Indeed, according to Dorenbos model [23] when a rare-earth activator ion is embedded in a host crystal, its 5d level is lowered relative to its position in the free ion by a quantity referred to as spectroscopic redshift. This spectroscopic redshift is a combination of two effects: (1) The average energy of the 5d configuration of the activator embedded in the crystal is shifted toward lower energy relative to the free ion mainly due to the spherical $k = 0$ terms in the crystal field Hamiltonian, (2) the 5d levels are split into different crystal field components (crystal field splitting, cfs), due to the $k \neq 0$ crystal field terms. Furthermore, according to Blasse et al. [24], there are two cases in which the emission will be at higher energy (red shifted): if the lowest 5d level lies exceptionally low, and if the Stokes shift of the emission is exceptionally large.

The values of chromaticity coordinates of the blue YSO: Ce^{3+} powder phosphor under UV excitation ($\lambda_{ex} = 360\text{ nm}$) have been estimated from 19 CIE system. The values of CIE parameters for three samples are $x = 0.175$ and $y = 0.7$, which can indicate that the phosphors can be selected as a potential candidate for light-emitting diodes (LEDs) application.

3.5 Electron–phonon coupling in $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$

It is well known that rare-earth ions 4f-shells are well shielded and the electron-vibrational (vibronic) interaction within this shell is negligible, which leads to that the intensities of the vibronic satellites corresponding to 4f–4f intraconfigurational transitions are small. On the contrary, 4f–5d interconfigurational transitions give rise to the broad vibronic bands whose shapes are closely related to a significant vibronic interaction in 5d-shells. We will use the quantum-mechanical descriptions based on the single-configuration coordinate model based also on the assumption that the frequency of the active vibrational mode remains the same in both electronic states, and the anharmonicity is neglected. We will also neglect the Jahn–Teller interaction that can be active in the d-shell and can lead to an essential complication of the vibronic band.

In fact, the two quantities Huang–Rhys S and effective phonon energy $\hbar\omega$ are related to the difference between the first excitation and corresponding emission bands, i.e., the Stokes shift, as follows [4, 25]:

$$\Delta E = (2S - 1)\hbar\omega \quad (2)$$

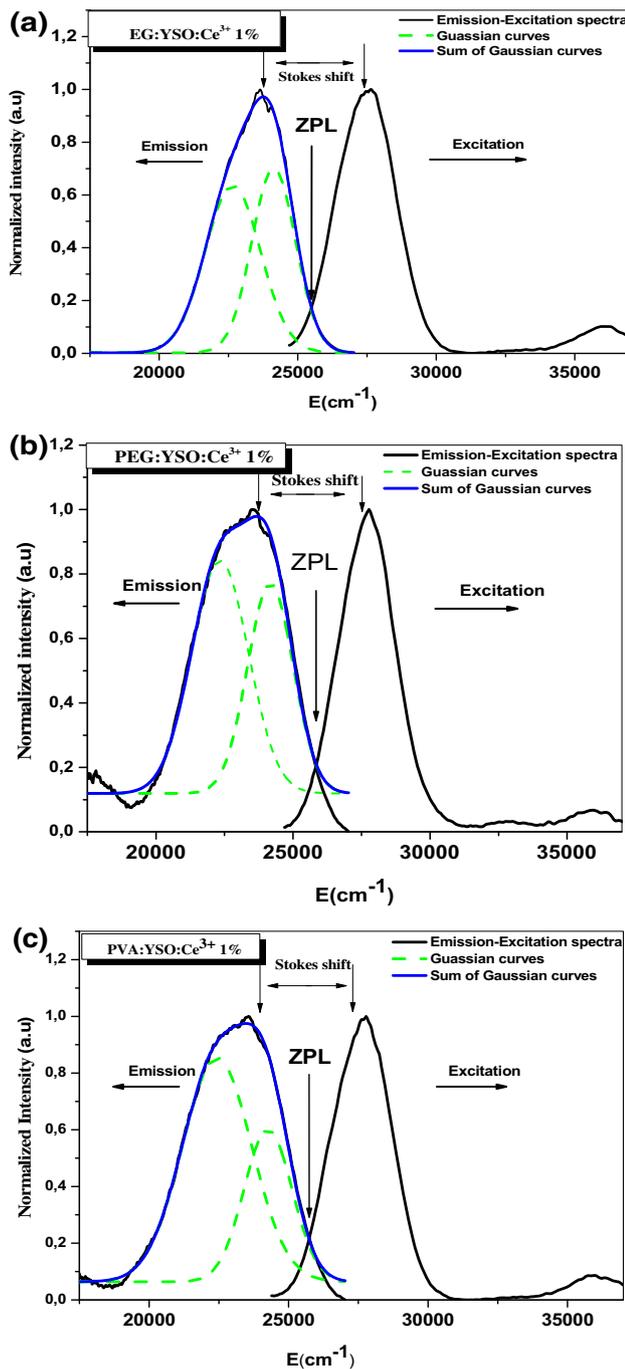


Fig. 7 a–c Comparison of normalized experimental excitation (monitoring the emission band maximum wavelength), emission (upon 5d excitation) spectra. Zero-phonon line and Stokes shift are indicated

Table 2 The main parameters of electron–phonon interaction for (EG, PEG, PVA):YSO:Ce³⁺

Spectroscopic parameters YSO: 1 at.% Ce ³⁺	EG	PEG	PVA
ΔE_S (Stokes shift) (cm ⁻¹)	3997	4260	4201
E_{ZPL} zero line position (cm ⁻¹)	25493	25830	25738
S (Huang-Rhys)	3.53	2.4	2.34
$\hbar\omega$ effective phonon energy (cm ⁻¹)	660	1124	1140

The second equation, describing the full width $\Gamma(T)$ at half maximum (FWHM), required for extracting the values of S and $\hbar\omega$ from the experimental spectral data reads [4, 25]:

$$\Gamma(T) = 2.35\hbar\omega \sqrt{\text{Scoth}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} \quad (3)$$

Using Eqs. (2) and (3), we can find the Huang–Rhys factor (S) and phonon energy $\hbar\omega$ for the investigated materials. To extract the Stokes shift (defined as the difference in energy between the maximums of normalized intensities of emission and excitation spectra) and the zero-phonon line (ZPL) position (defined as the intersection position in normalized intensities of emission and excitation), we display together in Fig. 7a–c the normalized excitation and emission spectra. We present in Table 2 the spectroscopic parameters, the Huang–Rhys factor S (this parameter is proportional to the Stokes shift) and effective phonon energy $\hbar\omega$, which are the two main ones describing the electron–phonon coupling.

For all samples, the values of S are found between 1 and 5, which reveals the intermediate coupling case [18]. In addition, the value of S corresponding to sample prepared with EG monomer is higher compared to the values of samples prepared by PEG and PVA polymers. This can indicate that the coupling strength of Ce³⁺ with PEG and PVA to lattice is weaker than that of EG to lattice. Despite that, it is difficult to correlate the Stokes shift with the changes in local environment of Ce³⁺ ions because after the excitation, the values obtained are influenced by several different mechanisms of 4f–5d state relaxation, and roughly, the results were supported by the small value of phonon energy despite the fact that EG sample has smaller Stokes shift. Indeed, excitation of a 4f electron to a 5d state results a strong change in the Ce–O bond strength due to the large interaction of the 5d orbitals with the surrounding oxygen ligands. Consequently, the possible reason why the S in EG is higher than that for PEG and PVA can be related to the distance between Ce–O. In fact, in EG sample, Ce³⁺ ion lies in polyhedron with Ce–O larger than that in PEG and PVA. Furthermore, lattice site in PEG and PVA samples has larger space for Ce³⁺ and hence weaker crystal field strength, less overlap of electron cloud and weaker interactions which are observed in excitation spectra, and the crystal field in EG is higher than that in polymers. Same

observations have been made very recently by Ding et al. [26].

4 Conclusion

Ethylene glycol (EG) monomer, polyethylene glycol (PEG) polymer and polyvinyl alcohol (PVA) polymer are used to synthesize monoclinic low-temperature $X_1\text{-}Y_2\text{SiO}_5\text{:Ce}^{3+}$ nanophosphors by sol-gel process. The crystallites size was found to be 45 nm for sample prepared by EG monomer and 38 and 52 nm for PEG and PVA polymers, respectively. The FEGSEM images show the formation of particles with irregular shapes and sizes. Upon UV excitation [360 nm corresponding to $4f\ (^2F_{5/2}) \rightarrow 5d1$ transition], the PL emission was observed in near-UV-violet-blue range with emission wavelength 370–540 nm. It is found that the values of S are found between 1 and 5, which reveals an intermediate coupling case. The highest spectroscopic redshift in EG sample compensates the small value of the Stokes shift.

References

1. S. Shionoya, W. Yen, in *Phosphor Handbook* (CRC Press, New York, 1999)
2. L. Guerbous, A. Boukerika, J. Nanomater. Article ID 617130 (2015)
3. P.S. Chowdhury, A. Patra, J. Phys. Chem. B **109**, 2699–2702 (2005)
4. L. Guerbous, M. Seraiche, O. Krachni, J. Lumin. **134**, 165–173 (2013)
5. L. Guerbous, O. Krachni, J. Mod. Opt. **53**, 2043–2053 (2006)
6. A. Boukerika, L. Guerbous, N. Brihi, J. Alloys Compd. **614**, 383–388 (2014)
7. A. Boukerika, L. Guerbous, Opt. Mater. **40**, 14–19 (2015)
8. Y. Parganiha, J. Kaur, V. Dubey, K.V.R. Murthy, Mater. Sci. Semicond. Process. **31**, 715–719 (2015)
9. L.E. Muresan, B.F. Oprea, A.I. Cadis, I. Perhaita, O. Ponta, J. Alloys Compd. **615**, 795–803 (2014)
10. Q. Lu, J. Li, Opt. Mater. **33**, 381–384 (2011)
11. J.M. Nedelec, J. Nanomater. volume 2007, Article ID 36392 (2007)
12. A. Boukerika, L. Guerbous, J. Lumin. **145**, 148–153 (2014)
13. L. Lamiri, L. Guerbous, M. Samah, A. Boukerika, S. Ouhenia, Structural, morphological and steady state photoluminescence spectroscopy studies of red Eu^{3+} -doped Y_2O_3 nanophosphors prepared by the sol-gel method. Luminescence **30**(8), 1336–1343 (2015)
14. J. Lin, S. Qiang, H. Zbang, S. Wang, Mater. Res. Bull. **31**, 189–196 (1996)
15. H. Jiao, F. Liao, S. Tian, X. Jing, J. Electrochem. Soc. **151**(7), 39 (2004)
16. Z. Antić, R. Krsmanović, M. Marinović-Cincović, M. Mitrić, M.D. Dramicanin, Radiat. Meas. **45**, 475–477 (2010)
17. S.R. Lukić, D.M. Petrović, M.D. Dramićanin, M. Mitrić, L. Daćanin, Scr. Mater. **58**, 655–658 (2008)
18. G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer, Berlin, 1994)
19. G.K. Williamson, W.H. Hall, Acta Metall. **1**, 22 (1953)
20. M.K. Devaraju, S. Yin, T. Sato, J. Cryst. Growth **311**, 580 (2009)
21. Y. Yang, C.L.P. Mao, L.-J. Wang, J. Nanomater. Article ID 427370 (2013)
22. S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, Adv. Powder Technol. **23**, 324–327 (2012)
23. P. Dorenbos, J. Lumin. **91**, 91 (2000)
24. G. Blasse, A. Brill, J. Chem. Phys. **47**, 5139 (1967)
25. M. Nazarov, B. Tsukerblat, D.Y. Noh, J. Phys. Chem. Solids **69**, 2605–2612 (2008)
26. D. Ding, B. Liu, Y. Wu, J. Yang, G. Ren, J. Chen, J. Lumin. **154**, 260–266 (2014)

ملخص

العمل المقدم في هذه الأطروحة هو مكرس لدراسة الخواص التركيبية و الضوئية للمساحيق من نوع $(R = Y \text{ uo } Lu)$ R_2SiO_5 مطعم بايونات Ce^{3+} . هذه العينات تم صنعها على شكل مساحيق نانومترية بواسطة تقنية صول-جال. تأثير $R_2SiO_5^{3+}$ مطعم بايونات عوامل التحضير مثل: نوع المادة العضوية، درجة حرارة المعالجة و نسبة ذرة Y في القالب درست وناقشت كذلك. الخصائص الفيزيائية للمساحيق الفوسفورية درست باستعمال تقنيات توصيف مثل انعراج الاشعة السينية XRD، المعالجة الحرارية CSD، المجهر الالكتروني الماسح MEB، المطيافية تحت الحمراء RITF و تقنية الفوتوضوئية LP.

Abstract

The work presented in this thesis is devoted to the study of structural and spectroscopic properties of powders orthosilicates kind R_2SiO_5 ($R = Y$ or Lu) doped cerium ions (Ce^{3+}). These samples were synthesized in the form of nanometric powders by sol-gel method. The influence of synthesis parameters such as the type of the organic complex, the annealing temperature and the percentage of the yttrium ion in the matrix formed on the phase and the luminescence properties were studied and discussed. The physical characteristics of the phosphor powders were studied using the characterization techniques such as: X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscope (SEM), infrared spectroscopy (FTIR) and photoluminescence spectroscopy (PL).

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse est consacré à l'étude des propriétés structurales et spectroscopiques des poudres d'orthosilicates type R_2SiO_5 ($R = Y$ ou Lu) dopés par les ions de cérium (Ce^{3+}). Ces échantillons ont été synthétisés sous forme de poudres nanométriques par la méthode sol-gel. L'influence des paramètres de synthèse tels que : le type du complexe organique, la température de recuit et le pourcentage de l'ion d'yttrium dans la matrice sur la phase formée et les propriétés de luminescence ont été étudiés et discutés. Les caractéristiques physiques des poudres luminophores ont été étudiées en utilisant les techniques de caractérisation tels que : la diffraction des rayons X (DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), le microscope à balayage électronique (MEB), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la spectroscopie de photoluminescence (PL).