



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité : Physique des matériaux

Par :

**M<sup>me</sup> BARKA Wissam**

Sur le thème

---

**« Elaboration et caractérisation des matériaux  
scintillateurs polycristallins et nano-composites à base  
des polymères »**

---

Soutenue publiquement le 18 Décembre 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

|                                      |                        |                       |                       |
|--------------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Mr. HAMOUNI Mohammed                 | Professeur             | Université de Tlemcen | Présidente            |
| Mr. HAMROUN Mohammed<br>Salah Eddine | MRA                    | CRAPC Tipaza          | Directeur de thèse    |
| M <sup>me</sup> .HADJOU BELAID Zakia | MCA                    | Université de Tlemcen | Co-Directeur de thèse |
| Mr. GUERBOUS Lakhdar                 | Directeur de recherche | CRNA Alger            | Examineur             |
| Mr. BOUDRAA Kamel Eddine             | Professeur             | Université de Saida   | Examineur             |
| Mr. HAREK Yahia                      | Professeur             | Université de Tlemcen | Examineur             |

*Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, Pôle universitaire « ROCADE »*

# **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), au département de physique, à la Faculté des sciences, de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.*

*Mon directeur de thèse **Monsieur HAMROUN Mohammed Salah Eddine**, Maître de recherche A au CRAPC Tipaza 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 **Madame HADJOU BELAID Zakia**, Maître de recherche A à l'université Abou bekr BELKAID Tlemcen pour m'avoir donné aide de réaliser ce travail, je le remercie beaucoup pour ses accueils chaleureux.*

*Je remercie vivement **Monsieur HAMOUNI Mohammed**, Professeur à l'université de Abou Bakr Belkaid TLEMCEM, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Je souhaite aussi remercier chaleureusement **Monsieur Lakhdar Guerbous**, Directeur de Recherche au CRNA et **Monsieur BOUDRAA Kamel Eddine**, Professeur à l'université de Saïda pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être des examinateurs.*

*Je remercie Monsieur le **Professeur HAREK Yahia** (Université de Tlemcen) qui a accepté de participer au jury de cette thèse.*

*Je tiens à exprimer ma sincère gratitude et à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué, chacune à sa manière, à la réalisation de cette thèse.*

# ***DEDICACE***

*Je dédie ce travail en signe de reconnaissance :*

***À mes très chers parents***

***À mon mari,***

***À ma petite fille***

***À mon frère et ma sœur,***

***À ma belle-famille,***

***À toute ma famille,***

***À tous ceux qui me sont chers***

# Sommaire

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Introduction générale</i> .....                                                | 1  |
| <b><i>Chapitre I : Etude bibliographique</i></b>                                  |    |
| 1. Les matériaux scintillateurs.....                                              | 5  |
| 1.1. Introduction.....                                                            | 5  |
| 1.2. Caractéristiques des matériaux scintillateurs.....                           | 6  |
| 1.2.1. Caractéristiques physiques.....                                            | 7  |
| 1.2.2. Caractéristiques lumineuses.....                                           | 8  |
| 1.3. Le processus de scintillation.....                                           | 9  |
| 1.3.1. L'absorption du photon.....                                                | 9  |
| 1.3.2. Effet photoélectrique.....                                                 | 9  |
| 1.3.3. Effet Compton.....                                                         | 10 |
| 1.3.4. Création de paires électron-trou (e-trous) .....                           | 11 |
| 1.3.5. Transfert vers les centres émetteurs et recombinaison.....                 | 11 |
| 1.3.6. La luminescence.....                                                       | 11 |
| 1.3.7. Effet de piégeage des charges.....                                         | 12 |
| 1.4. Les différents matériaux scintillateurs.....                                 | 12 |
| 1.5. Fluorescence et Phosphorescence.....                                         | 13 |
| 1.6. Domaine d'applications.....                                                  | 14 |
| 1.7. Les terres rares .....                                                       | 17 |
| 1.7.1. Structure électronique des terres rares.....                               | 19 |
| 1.7.2. Hamiltonien de l'ion libre.....                                            | 20 |
| 1.7.3. Les règles de sélection.....                                               | 21 |
| 1.7.4. Concept général sur les métaux de terre rares le cérium et l'euporium..... | 22 |
| 1.7.5. Mécanisme de transfert d'énergie.....                                      | 24 |
| 1.8. Propriété structurale de la matrice $Gd_2SiO_5$ .....                        | 26 |
| 2. Les nanocomposites scintillateurs à base des polymères.....                    | 29 |
| 2.1. Introduction aux nanocomposites scintillateurs à base de polymères.....      | 29 |
| 2.2. Choix des polymères.....                                                     | 30 |
| 2.3. Les performances des nanocomposites scintillateurs à base des polymères..... | 30 |

## ***Chapitre II : Synthèse des matériaux et méthodes de caractérisations***

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Matériaux utilisés.....                                                                | 43 |
| 2. Méthode de synthèse des nanoparticules.....                                            | 45 |
| 2.1. Procédé Sol-gel.....                                                                 | 45 |
| 2.1.1. Généralités.....                                                                   | 45 |
| 2.1.2. Les précurseurs.....                                                               | 47 |
| 2.1.3. Les facteurs influençant sur le procédé Sol-Gel.....                               | 48 |
| 2.2. Synthèse des poudres luminophores du GSO : $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ ..... | 49 |
| 3. Méthode d'élaboration des matériaux nano-composites.....                               | 52 |
| 3.1. La voie in situ.....                                                                 | 52 |
| 3.2. La voie ex situ.....                                                                 | 53 |
| 3.3. Elaboration des films de polymères dopé par GSO : $\text{Eu}^{3+}$ .....             | 53 |
| 4. Les techniques de caractérisation.....                                                 | 57 |
| 4.1. La diffraction des rayons X (DRX).....                                               | 57 |
| 4.2. Le microscope électronique à balayage (MEB).....                                     | 62 |
| 4.3. Spectroscopie de Photoluminescence.....                                              | 64 |
| 4.4. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....                                 | 68 |
| 4.5. Spectroscopie UV-Visible.....                                                        | 69 |
| 4.6. Le Zetasizer Nano.....                                                               | 71 |

## ***Chapitre III : Etude des orthosilicates de gadolinium $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$***

|                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Etude de l'effet du codopage de $\text{Ce}^{3+}$ et $\text{Eu}^{3+}$ sur la matrice $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ ..... | 76 |
| 1.1. Caractérisation structurale par DRX.....                                                                          | 76 |
| 1.2. Morphologie des poudres de GSO:Eu,Ce.....                                                                         | 81 |
| 1.3. Étude de photoluminescence.....                                                                                   | 82 |

## ***Chapitre IV : Etude des nanocomposites de $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ : $\text{Eu}^{3+}$ à base des polymères***

|                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.Caractérisation structurale des films composites par DRX.....                             | 90 |
| 2.Etude de la morphologie.....                                                              | 92 |
| 3.Étude photoluminescence.....                                                              | 93 |
| 3.1. Effet de la concentration des nanoparticules GSO : $\text{Eu}^{3+}$ dans polymère..... | 93 |

|                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2. Effet du volume de chloroforme dans la solution PS/GSO.....                                                       | 94  |
| 4.Caractérisation des films nanocomposite par la spectroscopie UV-Visible.....                                         | 98  |
| 4.1. L'absorbance en fonction de concentration de GSO : $\text{Eu}^{3+}$ incorporé dans la matrice de polymère PS..... | 98  |
| 4.2. Effet de concentration des nanoparticules sur les propriétés optiques.....                                        | 100 |
| 5.Étude de la stabilité thermique des films nanocomposites PS/GSO.....                                                 | 103 |
| 6.Evaluation globale de la distribution de la taille des nanoparticules par Zetasizer Nano.....                        | 105 |
| <i>Conclusion générale</i> .....                                                                                       | 109 |
| <i>Publications et communications</i>                                                                                  |     |

## ***Table de figures***

|                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure I.1: Histoire de la découverte des principaux matériaux scintillateurs inorganiques.....                                     | 6  |
| Figure I.2: une représentation simple de l'effet photoélectrique.....                                                               | 10 |
| Figure I.3: Effet Compton, l'électron externe est éjecté et le photon est dévié avec perte d'énergie.....                           | 10 |
| Figure I. 4 : Mécanisme de scintillation d'un scintillateur.....                                                                    | 12 |
| Figure I.5: Diagramme de Perrin-Jablonski simplifié.....                                                                            | 14 |
| Figure I. 6 : Spectres d'émission de quelques lanthanides.....                                                                      | 20 |
| Figure I.7 : Schéma des niveaux d'énergie de cérium et europium.....                                                                | 24 |
| Figure I.8: Les voisins les plus proches de $Gd^{3+}$ dans la structure $Gd_2SiO_5$ .....                                           | 28 |
| Figure I.9: Représentations schématiques de la structure monoclinique de GSO selon les axes.....                                    | 28 |
| Figure II.1 : Préparation des oxydes : le procédé Sol-Gel.....                                                                      | 47 |
| Figure II. 2 : Illustration schématique de la préparation de nanopoudres GSO : $Eu^{3+}$ , $Ce^{3+}$ par la méthode sol-gel.....    | 51 |
| Figure II. 3 : a) La solution (Sol), b) Le gel sec (Xérogel), c) la poudre GSO.....                                                 | 52 |
| Figure II. 4 : Techniques d'élaboration des nano-composites par la voie du solvant.....                                             | 52 |
| Figure II. 5 : a) Moule en téflon, b) Film nano-composite (PS/GSO).....                                                             | 54 |
| Figure II.6: Organigramme représentant le protocole de préparation des nano-composites PS/GSO.....                                  | 55 |
| Figure II.7 : Schéma représentant l'application de la loi de Bragg.....                                                             | 58 |
| Figure II.8 : : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) (faisceau incident).....               | 59 |
| Figure II.9 : Une droite du diagramme de Williamson et Hall.....                                                                    | 61 |
| Figure II.10: Ensemble des radiations émises lors de l'interaction électron-matière.....                                            | 62 |
| Figure II.11: Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B (du CRNA/Alger) .....                                                | 65 |
| Figure II.12: Schéma optique du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50.....                                                | 66 |
| Figure II.13: Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL-Winlab..... | 67 |
| Figure II.14: Calorimétrie différentielle à balayage (DSC TA instrument Q2000).....                                                 | 69 |
| Figure II. 15 : Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.....                                                              | 70 |

|                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure III.1: Diagrammes XRD : (a) GSO : X% $\text{Eu}^{3+}$ , 1% $\text{Ce}^{3+}$ et (b) GSO : X% $\text{Ce}^{3+}$ , 1% $\text{Eu}^{3+}$ .....                                                               | 79  |
| Figure III. 2 : Variation du volume de la cellule unitaire des matrices hôtes GSO avec la concentration de dopage $\text{Ce}^{3+}$ et $\text{Eu}^{3+}$ .....                                                  | 81  |
| Figure III. 3 : (a, b) Images SEM de GSO : $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ et (c) profils EDAX.....                                                                                                       | 82  |
| Figure III. 4 : Spectres d'excitation de l'échantillon GSO : 1% $\text{Eu}^{3+}$ , 1% $\text{Ce}^{3+}$ .....                                                                                                  | 84  |
| Figure III. 5 : Spectres d'émission du $\text{Ce}^{3+}$ sous deux longueurs d'onde d'excitation de 360 et 250 nm.....                                                                                         | 84  |
| Figure III.6: Spectres d'émission des échantillons préparés $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ : $\text{Ce}^{3+}$ (1%), $\text{Eu}^{3+}$ (1, 2, 3 et 4%) enregistrés à une longueur d'onde d'excitation de 250 nm..... | 86  |
| Figure III.7 : Spectres d'émission des échantillons préparés $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ : (0,5, 1,5, 2%) $\text{Ce}^{3+}$ , 1% $\text{Eu}^{3+}$ .....                                                          | 87  |
| Figure IV.1 : Diagrammes DRX du poudre GSO : $\text{Eu}^{3+}$ et les films nanocomposites avec différentes matrices polymères.....                                                                            | 91  |
| Figure IV.2 : Micrographies MEB : a) GSO : $\text{Eu}^{3+}$ , b) GSO/PS 20 wt % mag 6000, c) GSO/PS 20 wt % mag 3000.....                                                                                     | 92  |
| Figure IV.3 : Les spectres d'émission des films nanocomposites avec différent concentration de GSO : $\text{Eu}^{3+}$ .....                                                                                   | 94  |
| Figure IV.4 : Effet de volume de chloroforme sur l'émission de GSO : $\text{Eu}^{3+}$ dans la matrice de polymère PS.....                                                                                     | 97  |
| Figure IV.5 : a) film PS/GSO synthétisé à $V_{chl} = 4\text{ml}$ , b) film PS/GSO synthétisé à $V_{chl} = 1\text{ml}$ .....                                                                                   | 96  |
| Figure IV.6 : Les spectres d'émission des films nanocomposites de 20% GSO : $\text{Eu}^{3+}$ à base de polymère PS et PMMA.....                                                                               | 98  |
| Figure IV.7 : : La variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour le Polystyrène PS pur et les échantillons dopés au PS.....                                                                | 99  |
| Figure IV.8 : L'absorbance et le coefficient d'absorption optique des films PS/GSO en fonction de la concentration de GSO : $\text{Eu}^{3+}$ .....                                                            | 100 |
| Figure IV.9 : La transmittance et la densité optique des films PS/GSO en fonction de la concentration de GSO : $\text{Eu}^{3+}$ .....                                                                         | 101 |
| Figure IV.10 : Mesure de l'opacité des films PS/GSO en fonction de la concentration de GSO : $\text{Eu}^{3+}$ .....                                                                                           | 103 |

Figure IV.11 : La variation de la température de la transition vitreuse  $T_g$  des films PS/GSO en fonction de la concentration des nanoparticules GSO :  $\text{Eu}^{3+}$  .....104

Figure IV.12 : **a)** la distribution de taille des nanoparticules GSO :  $\text{Eu}^{3+}$  dans le chloroforme sans filtration, **b)** avec filtration, **c)** GSO :  $\text{Eu}^{3+}$  stables à -35.3 Mv en analyse du potentiel zêta.....106

## ***Liste des tableaux***

Tableau I.1: Caractéristiques des matériaux scintillateurs.....13

Tableau I.2 : Application des terres rares.....18

Tableau II.1 : Principales caractéristiques des produits chimiques utilisés.....50

Tableau II. 2 : Les nano-composites PS/GSO préparés avec différents teneurs en GSO :  $\text{Eu}^{3+}$  dans le solvant.....55

Tableau II.3: Les mesures approuvées pour la préparation du film nano-composite PMMA/GSO.....55

Tableau II.4 : Les mesures approuvées pour la préparation du film nano-composite (PS/PMMA) /GSO.....56

Tableau II.5 : Les masses des produits utilisés dans la synthèse des nano-composites.....56

Tableau III.1: Paramètres cristallographiques et taille des cristallites du  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  : 1%  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  (0,5, 1,5, 2%).....78

Tableau III. 2 : Paramètres cristallographiques et taille des cristallites du  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  : 1%  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  (1, 2, 3, 4%).....78

Tableau III.3 : Les rayons ioniques et les coordinations des terres rares dans les ions d'oxyde dans les orthosilicates.....80

Tableau IV. 1 : Paramètres cristallographiques et taille des cristallites du  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  :  $\text{Eu}^{3+}$  ....91

# *Introduction générale*

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

En 1895, le physicien allemand Wilhelm Conrad Röntgen réalise une découverte capitale en observant l'émission de rayons X, un type de rayonnement invisible à l'œil nu, lors de l'exposition du composé  $K_2Pt(CN)_4$ , un matériau luminescent, à ces rayons. Cette observation marque un tournant majeur, car elle démontre que les rayons X peuvent exciter certains matériaux, provoquant ainsi l'émission de lumière visible. Cette propriété sera exploitée avec l'avènement des scintillateurs, des matériaux capables d'absorber les rayons X et de restituer cette énergie sous forme de lumière [1]. Les scintillateurs deviennent des outils essentiels pour la détection et l'analyse des rayons X, ouvrant la voie à des applications variées dans des domaines tels que l'imagerie médicale [2], la physique nucléaire [3] et la détection des radiations. Cette découverte marque le début d'une révolution dans les techniques de détection et les technologies basées sur la luminescence.

Dans les approches actuelles, les ions des terres rares jouent un rôle clé en tant que dopants, en raison de leurs propriétés électroniques distinctives, qui optimisent les performances des matériaux scintillateurs. Ces dopants permettent ainsi d'améliorer l'efficacité, la résolution énergétique et la stabilité des scintillateurs, renforçant leurs performances dans une large gamme d'applications de détection [4].

Ce travail de thèse est dédié à l'étude des matériaux luminescents de type orthosilicate de gadolinium ( $Gd_2SiO_5$ ) dopés avec des ions de terres rares et élaborés par la méthode sol-gel. Nous avons choisi ce type de matériaux en raison de ses excellentes propriétés, de sa réponse rapide à la scintillation, de son rendement lumineux élevé et de sa bonne résistance aux radiations [5]. Ce type de matériau inorganique se présente sous forme de poudre polycristalline de couleur blanche. Nous avons principalement utilisé les ions cérium ( $Ce^{3+}$ ) et europium ( $Eu^{3+}$ ) comme activateurs, en raison de leur capacité à produire une luminescence intense sur une large

gamme de longueurs d'onde. Notre étude porte sur les caractéristiques optiques et structurales de ces matériaux dopés, incluant la spectroscopie de luminescence et l'analyse des transitions électroniques 5d–4f et 4f–4f. Les matériaux ainsi élaborés ont été soumis à diverses techniques de caractérisation expérimentales, telles que la photoluminescence, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de photoluminescence (PL), la spectroscopie UV-visible et Zetasizer Nano (ZS). Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire de recherche sur les macromolécules (LRM) de l'Université de Tlemcen et du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). Ce travail de thèse est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre se concentrera sur la description des propriétés physiques des matériaux scintillateurs, en abordant leurs caractéristiques optiques et structurales, ainsi que le processus physique de scintillation. Ce chapitre traitera également des propriétés optiques des terres rares, de leur configuration électronique, de leurs niveaux d'énergie, et des processus fondamentaux nécessaires pour comprendre les phénomènes étudiés. La deuxième section décrira de manière générale les matériaux nanocomposites scintillateurs et leurs diverses applications, en particulier ceux à base de polystyrène (PS) et de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qui sont parmi les polymères les plus utilisés dans les nanocomposites scintillateurs en raison de leurs propriétés spécifiques et de leurs nombreuses applications.
- Le deuxième chapitre sera dédié à la présentation de la matrice étudiée ainsi qu'à la méthode de fabrication sol-gel des poudres polycristallines d'orthosilicate de gadolinium ( $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ ) dopées avec du cérium et de l'euprécium à différents pourcentages. Ce chapitre abordera également les différentes techniques de caractérisation structurale, morphologique et optique, telles que la diffraction des rayons X (DRX), le microscope électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de

photoluminescence (PL) pour enregistrer les spectres d'émission et d'excitation, ainsi que la spectroscopie UV-visible, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et le Zetasizer Nano (ZS).

- Le troisième chapitre présentera l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors de la caractérisation des matériaux fabriqués, avec différentes concentrations de ( $\text{Ce}^{3+}$ ) et ( $\text{Eu}^{3+}$ ) incorporées dans la matrice  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ . Nous commencerons par examiner leurs structures à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), puis leur morphologie via microscope électronique à balayage (MEB). Enfin, nous étudierons le potentiel d'émission de nos échantillons en enregistrant les spectres d'excitation, mettant en évidence les bandes à exciter pour obtenir l'émission souhaitée.
- Le quatrième chapitre est consacré aux résultats obtenus sur les films nanocomposites de la poudre  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  dopée à 2 % d'ions europium, renforcée à différentes concentrations dans les matrices de polymères polystyrène et polyméthacrylate de méthyle. Nous analyserons d'abord leurs structures par DRX, puis leurs températures de transition vitreuse par DSC et leur morphologie par MEB. Ensuite, nous enregistrerons les spectres d'absorption UV-visible, ainsi que les spectres d'émission par PL. Enfin, nous étudierons le potentiel zêta et la distribution de la poudre dans les films de polymères à l'aide du Zetasizer Nano (ZS).

## **Références bibliographiques**

- [1] Ludivine Pidol. Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI.
- [2] Pauwels, R. (2020). History of dental radiography: Evolution of 2D and 3D imaging modalities. *Med Phys Int*, 8(1), 235-77.
- [3] Koch, L., & Lesueur, R. (1958). Quelques résultats concernant les scintillateurs gazeux et leurs états condensés. *J. phys. radium*, 19(1), 103-105.
- [4] Parganiha, Y., Kaur, J., Dubey, V., Shrivastava, R., & Chandrakar, D. (2016). Violet blue emission and thermoluminescence glow curve analysis of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ :  $\text{Ce}^{3+}$  phosphor. *Optik*, 127(15), 6243-6252, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.04.064>.
- [5] Gyo Lee, W., Hoon Lee, D., Kyun Kim, Y., Kyung Kim, J., & Woo Park, J. (2008). Growth and Characteristics of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  Crystal Doped  $\text{Ce}^{3+}$ . *Journal of Nuclear Science and Technology*, 45(sup5), 572-574, <https://doi.org/10.1080/00223131.2008.10875919>.

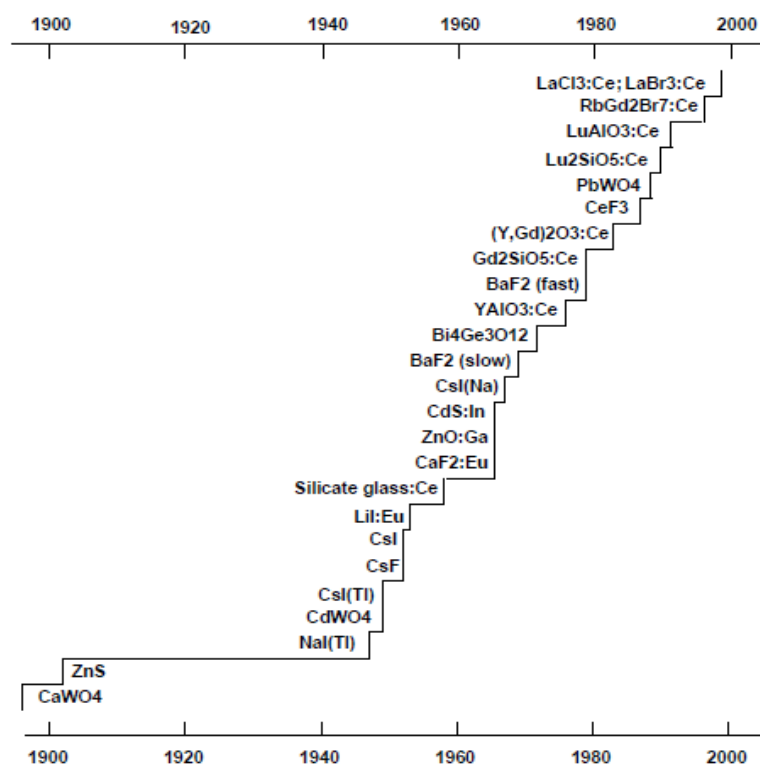
## 1. Les matériaux scintillateurs

### 1.1. Introduction

Les matériaux scintillants sont connus avec avantage par la luminescence dans la partie visible ou ultra-violet (UV) du spectre lumineux après l'absorption du rayonnement ionisant. Les photons émis par le scintillant sont amplifiés par des photodétecteurs conventionnels (photomultiplicateurs (PM), caméra numérique (CCD), diodes à avalanche (ADP), etc.). L'histoire des matériaux scintillateurs remonte à la découverte de leurs propriétés luminescentes sous l'influence des rayonnements ionisants au début du XXe siècle. Un aperçu de l'évolution historique de ces matériaux est fourni ci-dessous :

- **La découverte initiale :** Les premières observations de luminescence induite par les radiations remontent à la fin du XIXe siècle, lorsque le physicien français Henri Becquerel découvrit la radioactivité en 1896. Cela a ouvert la voie à l'étude systématique des matériaux luminescents [1,2].
- **Découverte et développement des premiers cristaux inorganiques :** Dans les années 1910 et 1940, le  $\text{CaWO}_4$  [3] et  $\text{ZnS}$  [4] ont été utilisés comme première génération de scintillateurs pour découvrir la radioactivité et la détection visuelle de la scintillation.
- **Utilisation dans la détection des rayonnements :** Pendant la seconde guerre mondiale, la deuxième génération de scintillateurs, tels que le  $\text{NaI (Tl)}$  [5], le  $\text{CsI (Tl)}$  [6], le  $\text{CaF}_2 (\text{Eu})$  [7] et le  $\text{CdWO}_4$  [8], a été mise au point. Le  $\text{CaF}_2$  et le  $\text{CdWO}_4$  sont respectivement connus sous le nom de fluorine et de scheelite en minéralogie [9]. Les halogénures alcalins purs et activés tel que le brome ou l'iode, qui est ionisé par les rayonnements ionisants ont été largement utilisés dans les compteurs Geiger-Müller [10] et les applications militaires et de surveillance.

- **Expansion des applications** : La troisième génération témoigne des nouvelles recherches afin de développer des nouveaux matériaux scintillateurs [11]. Les activateurs  $\text{Ce}^{3+}$  incorporant dans les matériaux, à savoir  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}$  (LSO : Ce) [12],  $\text{LYSO} : \text{Ce}$  [13] et  $\text{Gd}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$  (GAGG : Ce) [14]. Jusqu'à présent,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CdWO}_4$ , BGO,  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}$  (GSO : Ce) [15], LSO : Ce,  $\text{LaBr}_3 : \text{Ce}$ , GAGG : Ce,  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$  (LuAG : Ce),  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}$  et des films épais de CsI (Tl) sont largement commercialisés [16], cela permis d'émergence des nouvelles applications dans le domaine médical, la physique des hautes énergies, l'exploration géophysique...



**Figure I.1** : Histoire de la découverte des principaux matériaux scintillateurs inorganiques [17].

## 1.2. Caractéristiques des matériaux scintillateurs

Un bon scintillateur doit avoir des principales caractéristiques physiques et lumineuses qui sont expliquées en détail dans cette partie.

### 1.2.1. Caractéristiques physiques

#### a) La densité

Est un paramètre très important dans le pouvoir d'arrêt du matériau au rayonnement à détecter et qui définissait la capacité du matériau à absorber l'énergie de la radiation incidente stimulée par la longueur d'atténuation. Donc on peut dire que la masse des atomes mise en jeu dans les scintillants lorsque le numéro atomique  $Z_{eff}$  est élevé ainsi qu'une forte densité induira une diffusion importante de la lumière émise [18].

#### b) Dommage par radiation

Affecter le rendement lumineux lors d'irradiations avec des doses très élevées qui entraînent à une perte de transmission optique (la diminution du coefficient de transmission du cristal) dans le domaine de fluorescence du matériau.

#### c) La stabilité mécanique, thermique et chimique

Dans lequel la fragilité mécanique est importante dans le cas des matériaux de très grandes structures donnant lieu à de fortes contraintes. La stabilité thermique est éventuellement peut dépendre le rendement de scintillation en fonction de la température. Ce paramètre est critique lorsque le détecteur est soumis à des fluctuations thermiques lors de son fonctionnement. Enfin dans certains cas, les scintillateurs sont hygroscopiques qui peut impacter la compacité d'un détecteur ; cela rend la manipulation plus délicate [18].

#### d) Coût et capacité de production

Le coût de la matière première et l'élaboration du scintillateur est très important lorsque de grands volumes des matériaux sont nécessaires surtout les éléments critiques par exemple les terres rares peut devenir déterminant. La capacité de production de grandes quantités peut être considérée comme l'un des critères de sélection des scintillateurs [18].

**e) Mise en forme**

La différence dans les applications existantes nécessite plusieurs types de format de matériel scintillant. En effet, on utilise des cristaux de tailles très variées avec un indice de réfraction proche de celui du verre ( $n=1,5$ ) pour permettre un bon couplage du scintillateur avec le détecteur [19].

**f) La résolution en énergie**

Représente la capacité d'un scintillateur à émettre un certain nombre de photons par quantité d'énergie absorbée. Utilisant pour toutes les applications qui visent à mesurer une différenciation des énergies d'excitation d'une source de rayonnements ionisants. Parfois le nombre de photons émis par un scintillateur n'est pas toujours proportionnel à l'énergie déposée dans le matériau cela dû à la très forte densité de charge qui induit des effets non-linéaires [20,21].

**1.2.2. Caractéristiques luminescentes****a) Rendement de scintillation**

Le rendement de scintillation correspondre au nombre de photons émis par unité d'énergie du rayonnement ionisant absorbé. L'unité communément utilisée est le « nombre de photons/MeV ». Dans le domaine de l'imagerie X, on utilise parfois le nombre de photon par KeV. En règle générale le rendement lumineux le plus élevé est le plus recherché dans toutes les applications existant pour une amélioration intrinsèque du matériau. Sa mesure dépend fortement des conditions de détection de la lumière émise provenant de l'interaction avec ces rayons  $\gamma$  individuels monochromatiques, avec le scintillateur couplé au photodétecteur. Cette détection de la lumière dépend de la qualité du matériau latéral auto absorbé, des conditions de surface (pertes de réflexion) et de la configuration géométrique du scintillateur [18].

**b) La longueur d'onde d'émission**

La longueur d'onde d'émission représente l'efficacité de conversion photons/électrons et la sensibilité spectrale du photodétecteur. Elle représente en général la position du maximum d'intensité du spectre d'émission.

**c) Le déclin de scintillation**

Est la réponse temporelle de scintillation contrôlée par la rapidité de l'impulsion lumineuse produite due à l'interaction avec une particule ionisante. Cette grandeur est importante pour toutes les techniques utilisant le comptage, car elle a un effet sur la fréquence de détection lorsque la durée de vie scintillation trop lent. En utilisant l'intégration du signal de scintillation dans le domaine d'imagerie ce qui nécessite une scintillation rapide estimée en « ms » ou moins. Néanmoins le post-luminescence (scintillation très lente) est un phénomène critique pour ces techniques sensibles car elles mettent en jeu des doses d'irradiation plus élevées permettant au matériau scintille quelques minutes après l'excitation [22].

**1.3. Le processus de scintillation**

Le processus de scintillation permet de convertir l'énergie d'une particule ionisante interagissant avec la matière en énergie lumineuse. Tel que l'absorption d'un photon  $\gamma$  de quelques centaines de keV donne lieu à l'émission de plusieurs milliers de photons de quelques eV. Le mécanisme de scintillation peut se diviser en trois grandes étapes [23,24] :

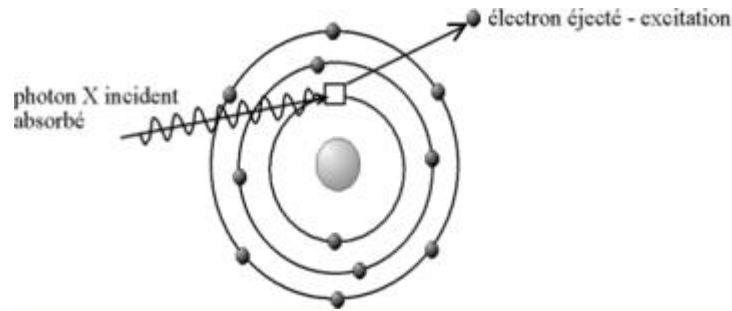
**1.3.1. L'absorption du photon**

L'interaction primaire entre la particule et le matériau scintillateur génère de l'ionisation par l'effet photoélectrique et l'effet Compton.

**1.3.2. Effet photoélectrique**

A l'échelle de l'atome, lorsqu'un photon incident de l'énergie  $E = h\nu$  heurte un matériau, un électron l'absorbe puis il est arraché de sa couche électronique et promu très haut dans la

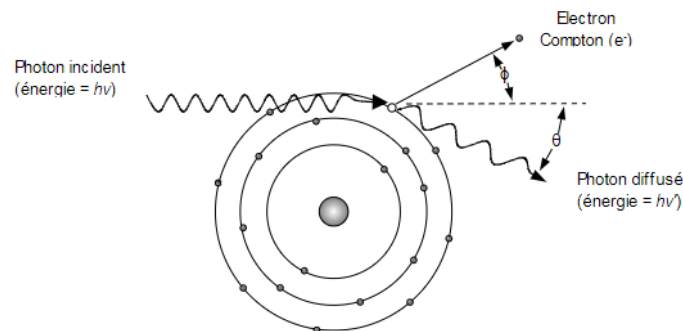
bande de conduction. Pour avoir une énergie cinétique  $E_c$  correspondante à la différence entre l'atome dans un état excité. La relaxation de l'atome se traduit par l'émission d'un électron dit Auger (effet Auger) ou par fluorescence X accompagné par la libération d'énergie équivalent à l'énergie de liaison d'une des couches électroniques du matériau va pouvoir être absorbé à son tour [25].



**Figure I.2 :** une représentation simple de l'effet photoélectrique.

### 1.3.3. Effet Compton

Les photons énergétiques interagissent avec des électrons faiblement liés du milieu par une collision entre eux, donnant lieu à l'éjection de cet électron et à la création d'un photon diffusé. Le photon cède une énergie située entre quelques centaines de KeV à quelques MeV à l'électron et le photon diffusé. L'énergie d'un électron lié de la cible est de quelques eV [26].



**Figure I.3 :** Effet Compton, l'électron externe est éjecté et le photon est dévié avec perte d'énergie.

#### 1.3.4. Création de paires électron-trou (e-trous)

Est un phénomène de la nature où l'énergie est directement convertie en matière. La production des paires est effectuée lorsque l'énergie électromagnétique du photon doit être supérieure à 1.022 MeV qui est équivalent à la masse au repos de deux électrons, permettant à l'un de ces deux électrons à excité de la bande de valence à la bande de conduction, laissant une position manquante chargée positivement (trou). Ces deux porteurs de charges qui sont responsables de la création du courant électrique dans les matériaux scintillateurs.

Le processus de thermalisation permet la relaxation en énergie des porteurs de charges. Les électrons migrent vers le minimum de la bande de conduction et les trous vers le maximum de la bande de valence dans un temps à l'ordre de la picoseconde, ceci est dû à l'interaction des charges avec les photons pour atteindre un équilibre thermique, soit  $E_{e-} = k.T$ , avec  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température du milieu [27].

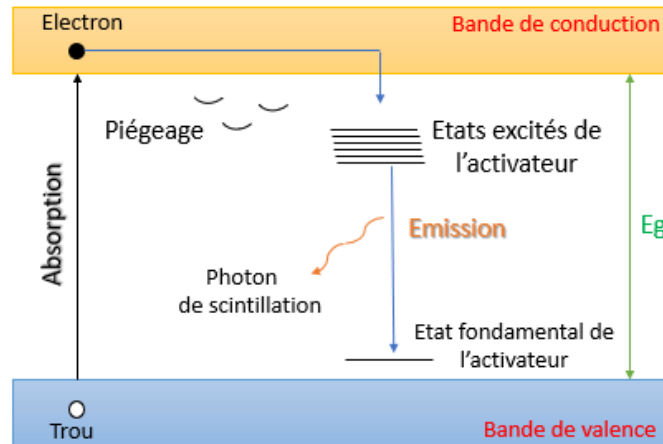
#### 1.3.5. Transfert vers les centres émetteurs et recombinaison

La recombinaison des électrons de la bande de la conduction avec les trous de la bande de valence produit une émission d'un photon par un transfert des charges vers les centres émetteurs ce qu'on appelle la transition bande à bande. Notons que les e-trous libres et les excitons qui sont changés librement leur position dans le cristal peuvent être capturés par des impuretés (piégeage électronique) cela provoque un retardement de la diffusion des charges, tel que certains matériaux présentent une augmentation du déclin de scintillation qui dû à ce processus [28,29].

#### 1.3.6. La luminescence

La luminescence représente la dernière étape du mécanisme de scintillation. Il existe plusieurs types des centres luminescences dans les scintillateurs. On peut citer la luminescence intrinsèque, cette dernière est engendrée par un des composants principaux de la matrice, par

contre la luminescence extrinsèque est due à la présence d'un défaut. Il s'agit souvent d'un ion activateur (dopant) dopé en faible quantité dans le matériau [30].



**Figure I.4 :** Mécanisme de scintillation d'un scintillateur.

### 1.3.7. Effet de piégeage des charges

Un scintillateur peut être caractérisé par des défauts susceptibles d'affecter les propriétés optiques de la scintillation. Les pièges électroniques profonds se produisent au cours de la migration des porteurs des charges dans les bandes de valence et de conduction due à la structure cristalline du matériau, le retardement de la recombinaison des paires ou un déclin de scintillation lente qui entraîne une extinction de luminescence « quenching ». D'autres types des pertes peuvent apparaître liés à la concentration du dopant, à la surface, et à la température et pour cela, une étude a été réalisée afin de stabiliser ce phénomène de piégeage par le principe de la thermoluminescence [29, 31].

### 1.4. Les différents matériaux scintillateurs

Les matériaux scintillateurs peuvent être organiques ou inorganiques, monocristallins ou polycristallins. En comparant le mécanisme de scintillation entre les deux types, la fluorescence dans les cristaux inorganiques se produit en considération de la structure du réseau cristallin, mais la scintillation dans les matériaux organiques aboutit des transitions

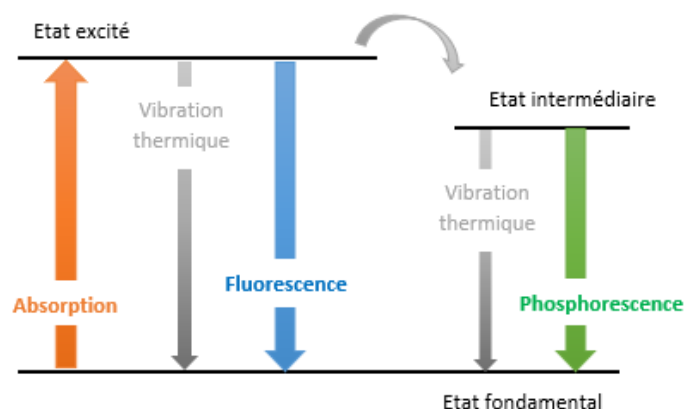
dans les niveaux d'énergie d'une seule molécule [32,33]. Le Tableau I.1 regroupe quelque matériaux scintillateurs utilisés pour la détection de rayonnements  $\gamma$ , caractérisés par leurs paramètres et leurs propriétés spécifiques [34].

**Tableau I.1 :** Caractéristiques des matériaux scintillateurs.

| Matériaux<br>scintillateur                                 | Emission<br>$\lambda$ (nm) | Rendement de<br>scintillation<br>(Photons/MeV) | Durée de vie<br>( $\mu$ s) |
|------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------|----------------------------|
| CdWO <sub>4</sub>                                          | 480                        | 14000                                          | 5                          |
| Bi <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>            | 480                        | 9000                                           | 0.3                        |
| CsI : Tl                                                   | 560                        | 55000                                          | 1                          |
| (Y, Gd) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu                   | 610                        | 35750                                          | 1000                       |
| Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : Tb (Gadox)              | 543                        | 78000                                          | 0.5                        |
| Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> : Ce (YAG)  | 550                        | 9000                                           | 0.06                       |
| Lu <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> : Ce (LAG) | 300, 510                   | 3000/ 1000                                     | 0,1                        |
| Lu <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (LSO)                     | 440                        | 25000                                          | 0.04                       |
| Gd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (GSO)                     | 440                        | 9000                                           | 0.06                       |
| CeF <sub>3</sub>                                           | 310, 340                   | 4000                                           | 0.04                       |
| Gd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> : Ce                      | 430                        | 10000                                          | 56000                      |

### 1.5. Fluorescence et Phosphorescence

Les matériaux fluorescents et phosphorescents sont soumis au même phénomène de photoluminescence, c'est-à-dire à une émission de lumière résultant d'une absorption de lumière. La différence entre eux réside dans les niveaux de la désexcitation telle que le passage d'électron dans le phénomène de fluorescence est instantané de l'ordre nanoseconde et plus rapide que la phosphorescence. Cela est dû à l'état intermédiaire quel électron atterrit en premier avant le niveau fondamental selon le diagramme de Perrin-Jablonski [35]. Le processus total prend un temps, parfois plusieurs heures. On peut aussi parler du fait que ces objets phosphorescents peuvent scintiller dans le noir en l'absence de lumière dessus.



**Figure I.5 :** Diagramme de Perrin-Jablonski simplifié [35].

## 1.6. Domaine d'applications

Les matériaux scintillateurs sont utilisés dans plusieurs secteurs, comme la santé, la sécurité dans les aéroports et du territoire, la physique des hautes énergies et l'exploration géophysique... Le scintillateur utilisé est généralement couplé avec un détecteur des photons, sous réserve que ce dernier soit d'accord avec les caractéristiques du scintillateur utilisé et avec les contraintes liées à l'application.

### 1.6.1. La santé

La tomographie par émission de positons (TEP) est une méthode d'imagerie médicale qui permet de suivre l'activité métabolique d'un organe. Le principe est d'injecter au patient un produit contient des molécules devenir radioactif (les émetteurs de positons sont des isotopes radioactifs ( $^{11}\text{C}$ ,  $^{13}\text{N}$ ,  $^{15}\text{O}$ ,  $^{18}\text{F}$ .) qui peuvent facilement être incorporés aux molécules, sans altérer leurs propriétés biologiques). Deux photons de 511 KeV sont émis simultanément à cause de la désintégration radioactive au sein des tissus dont la trajectoire de ces photons est détectée par une d'une série de couronnes de détecteurs élémentaires répartis en anneau autour du patient [36] permet de localiser le lieu de leur émission. Une image 3D faisant apparaître en couleurs les zones spécifiques du corps dans lequel ces molécules s'accumulent pour l'aide au diagnostic.

Les détecteurs utilisés sont constitués d'un ou plusieurs cristaux scintillateurs, couplés à un ou plusieurs tubes photomultiplicateurs (PM). Leur rôle consiste à arrêter le rayonnement, à déterminer l'énergie du photon incident et le moment où il a été détecté. La densité, la résolution en énergie et la résolution temporelle des détecteurs conditionnent les performances des différents instruments.

Du point de vue du scintillateur, pour obtenir une bonne résolution spatiale et une bonne efficacité de détection, le matériau doit posséder un fort pouvoir d'absorption, un temps de vie rapide pour minimiser les coïncidences aléatoires et un bon rendement de scintillation pour faciliter l'analyse des photons incidents. L'orthosilicate de lutécium LSO ( $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}$ ) présente de bonnes propriétés pour la réalisation d'un tomographe à haute résolution et haute sensibilité [37] ou son analogue le LYSO où une partie du lutécium est substituée par de l'yttrium, le germanate de bismuth (BGO) le plus dense qui possède un grand numéro atomique effectif ( $Z_{\text{eff}}$ ), l'orthosilicate de gadolinium (GSO) et l'iodure de sodium dopé au thallium  $\text{NaI}(\text{Tl})$  sont légèrement moins denses que le BGO et enfin Le lutétium aluminium pérovskite (LuAp) est un scintillateur en développement, prometteur puisqu'il est caractérisé notamment par une densité élevée [38,39].

### 1.6.2. Détection de particules

Les scintillateurs sont utilisés dans les détecteurs de particules qui étudient les interactions de particules élémentaires, tels que les détecteurs de particules dans les expériences de physique des hautes énergies et les détecteurs de neutrinos dans la recherche en physique des particules [40].

### 1.6.3. Sécurité et contrôle des frontières

Ils sont utilisés dans les équipements de détection de rayonnements pour la sécurité et le contrôle des frontières, aidant à détecter les matières radioactives potentiellement dangereuses.

### 1.6.4. La géophysique

Les matériaux scintillateurs sont utilisés pour détecter le rayonnement naturel émis par les éléments radioactifs présents dans les roches et le sol. Grâce à cette détection, il est possible de cartographier les concentrations d'uranium, de thorium et de potassium dans la formation, ce qui facilite l'exploration et la cartographie des gisements minéraux [41].

### 1.6.5. Les cellules photovoltaïques

Les matériaux luminescents basés sur les mécanismes d'upconversion (UC) et de downconversion (DC) jouent un rôle prometteur dans l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques. Ces mécanismes permettent de surmonter certaines limitations inhérentes à l'efficacité des cellules photovoltaïques conventionnelles, notamment la perte d'énergie liée au spectre solaire.

#### *a. Matériaux luminescents pour l'upconversion :*

- Les matériaux dopés aux ions lanthanides (comme l'erbium  $[\text{Er}^{3+}]$  et l'ytterbium  $[\text{Yb}^{3+}]$ ) sont fréquemment utilisés. Ces ions présentent des transitions électroniques efficaces dans l'infrarouge proche.
- Ces matériaux sont placés sous les cellules photovoltaïques pour convertir la lumière infrarouge en lumière visible, rendant ces photons exploitables par des cellules photovoltaïques classiques (comme celles en silicium).

*b. Matériaux pour la downconversion :*

- Les phosphores dopés avec des terres rares (comme le gadolinium [ $Gd^{3+}$ ] et le terbium [ $Tb^{3+}$ ]) ou les matériaux semi-conducteurs à points quantiques (quantum dots) sont utilisés pour absorber les photons UV ou bleus.
- Ces matériaux sont positionnés en couche supérieure ou intégrés dans des encapsulant optiques pour protéger la cellule tout en augmentant son efficacité.

**1.7. Les terres rares**

Les terres rares sont des composés métalliques appartiennent à la famille des lanthanides de numéro atomique compris entre  $Z = \{57-71\}$  du tableau périodique auxquels il faut ajoutez-le yttrium (Y) et le scandium (Sc), abondants dans la croûte terrestre. Ils sont utilisés dans un grand nombre de procédés de fabrication de pointe, comme l'électronique en raison de leurs propriétés luminescentes et catalytiques [42,43] (Tableau I.2).

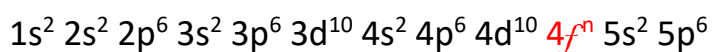
L'incorporation de nanoparticules dopées aux ions de terres rares dans un matériau offre de nombreuses applications innovantes dans le domaine photonique [44,45]. Le choix d'une nanoparticule doit être adapté dans sa composition chimique par rapport aux propriétés optiques recherchées, en considérant que ces luminophores sont principalement des matériaux solides inorganiques de matrice hôte d'ions TR affichent dans la gamme spectrale les différentes bandes d'émission allant proche du UV à l'infrarouge.

**Tableau I.2 : Application des terres rares.**

| Terre rares légères              | L'utilisation                                                                                                                    | Terre rares lourds               | L'utilisation                                                               |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| Lanthane (La)<br>(A=139, Z=57)   | Moteurs hybrides,<br>alliages métalliques                                                                                        | Terbium (Tb)<br>(A=159, Z=65)    | Luminophores, aimants permanents.                                           |
| Cérium (Ce)<br>(A=140, Z=58)     | Catalyseur automobile,<br>raffinage du pétrole,<br>alliages métalliques.                                                         | Dysprosium (Dy)<br>(A=162, Z=66) | Aimants permanents,<br>Moteurs hybrides.                                    |
| Praséodyme (Pr)<br>(A=141, Z=59) | Aimants                                                                                                                          | Erbium (Er)<br>(A=167, Z=68)     | Luminophores                                                                |
| Néodyme (Nd)<br>(A=144, Z=60)    | Catalyseur automatique,<br>raffinage du pétrole,<br>disques durs dans les ordinateurs portables,<br>écouteurs, moteurs hybrides. | Yttrium (Y)<br>(A=88.9, Z=39)    | Couleur rouge, lampes fluorescentes, céramique, agent d'alliage métallique. |
| Samarium (Sm)<br>(A=150, Z=62)   | Aimants                                                                                                                          | Holmium (Ho)<br>(A=164.9, Z=67)  | Coloration du verre, lasers.                                                |
| Europium (Eu)<br>(A=152, Z=63)   | Couleur rouge pour les écrans de télévision et d'ordinateur                                                                      | Thulium (Tm)<br>(A=169, Z=69)    | Unités de radiographie médicale.                                            |
| Gadolinium (Gd)<br>(A=157, Z=64) | Aimants                                                                                                                          | Lutétium (Lu)<br>(A=175, Z=71)   | Catalyseurs dans le raffinage du pétrole.                                   |
|                                  |                                                                                                                                  | Ytterbium (Yb)<br>(A=173, Z=70)  | Lasers, alliages d'acier.                                                   |

### 1.7.1. Structure électronique des terres rares

Les propriétés optiques des terres rares sont majoritairement gouvernées par les transitions électroniques dues à la couche interne 4f alors cette dernière est caractérisée par des électrons incomplets malgré la plénitude des couches 5s,5p précédentes. L'insertion des éléments TR dans une matrice s'ionisent sous forme trivalentes ( $\text{TR}^{3+}$ ) correspond à la configuration électronique du xénon au repos  $[\text{Xe}]-4f^n$  :



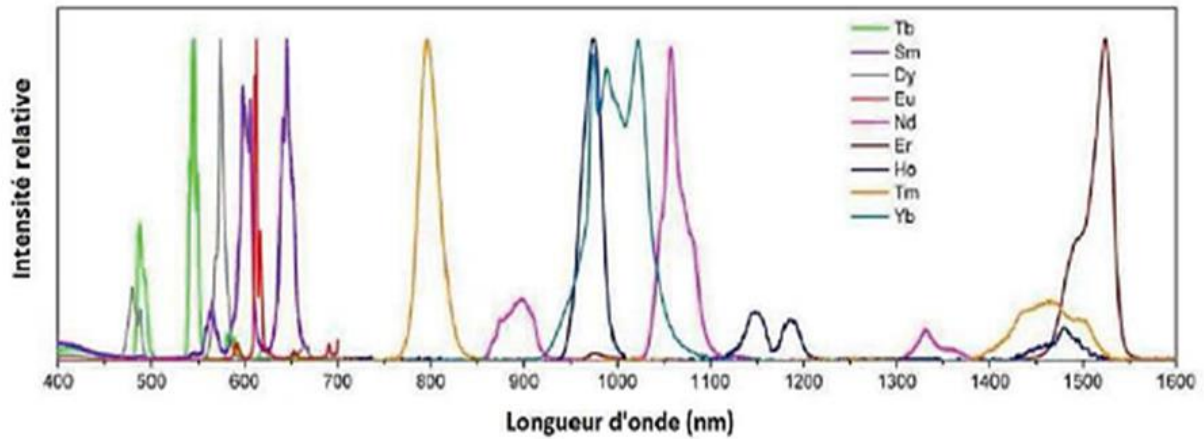
$n$  : est le nombre d'électrons sur la couche 4f variant de 0 à 14.

On se trouve les états d'ionisation divalent et tétravalent de degré d'oxydation respectivement  $2^+, 4^+$  présentent des propriétés optiques intéressantes par exemple le cérium et le terbium ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$ ), l'ytterbium et l'euporium ( $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ).

L'émission produite par les ions de terres rares trivalents est une émission étroite, intense et adéquate. En effet, les électrons de valence de la couche 4f sont écrantés par les couches 5s et 5p ce qui le rend donc une couche interne relativement invariante et protégée de diverses perturbations et du champ cristallin des ions qui l'entourent.

Il peut y avoir des ions lanthanides trivalents dans une matrice cristalline de deux façons : la première sous forme de composant de la matrice non fluorescent, quand l'ion est doté d'une couche 4f vide ( $\text{La}^{3+}$ ,  $4f^0$ ), saturés ( $\text{Lu}^{3+}$ ,  $4f^{14}$ ) ou semi-rempli ( $\text{Gd}^{3+}$ ,  $4f^7$ ). La deuxième forme comme un activateur luminescent pour chaque ion trivalent a un nombre d'électrons différent ( $n \neq 0, 7, 14$ ) dans sa configuration  $4f^n$ , qui se distingue par une émission d'un rayonnement quasi-monochromatique.

La couleur de la lumière émise par les ions de terres rares cela varie d'un ion à l'autre dans la gamme visible ou proche IR jusqu'à l'UV (Figure I.6). Par exemple :  $\text{Eu}^{3+}$  émet une lumière rouge et  $\text{Tb}^{3+}$  du vert. Ce qui concerne la luminescence des ions  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$  se produire dans le proche de l'IR [46-48].



**Figure I.6 :** Spectres d'émission de quelques lanthanides [49].

### 1.7.2. Hamiltonien de l'ion libre

En première approximation, la position des niveaux d'énergie est dominée par l'équation de Schrödinger  $H\Psi = E\Psi$ . Le paramètre  $\Psi$  représente la fonction d'onde de l'ion et  $E$  est l'énergie du niveau considéré, donc l'expression de l'Hamiltonien qui décrit les interactions entre les électrons de la couche 4f s'écrit de la forme suivante :

$$H = H_{conf} + H_{ee} + H_{so} + H_{cc} \quad (1)$$

$H_{conf}$  Représente l'hamiltonien de configuration, il se rapporte à l'énergie cinétiques des  $n$  électrons, additionnés à leur énergie potentielle dans le champ du noyau de charge  $Z$ .

$H_{ee}$  Représente l'interaction électrostatique (ou coulombienne) entre les électrons qui résulte la séparation de la couche 4f en différents niveaux séparés d'environ  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Ces niveaux sont déterminés par  $^{2S+1}L$   $(2S+1) (2L+1)$  fois dégénéré où  $L$  est le moment angulaire orbital

donné par :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (2)$$

$S$  est le moment cinétique de spin donné par :

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (3)$$

La somme sur  $i$  traduit l'ensemble des électrons de l'orbite estimée.  $L$  est un nombre entier égal à 0, 1, 2, 3, ... correspondant aux symboles S, P, D, F, ...  $S$  spin total résultant de couplage entre spins ( $S = 0, n, n/2$ ).

**$H_{so}$**  Il décrit le couplage spin-orbite c'est-à-dire l'interaction magnétique entre le moment orbital électronique  $L$  et le moment cinétique des spins magnétiques  $S$  de chaque électron « couplage de Russel Sanders ». Cette interaction résultant un moment angulaire total  $J=L+S$  conduit à une décomposition en terme spectroscopique  $^{2S+1}L_J$  en  $2S+1$  niveaux si  $S < L$  ou  $2L+1$  si  $S > L$ .

**$H_{cc}$**  Est une interaction supplémentaire explique le cas de l'ion incorporé dans une matrice cristalline, soumis au champ cristallin des ions qui l'entourent.

### 1.7.3. Les règles de sélection

Généralement les transitions radiatives dans les ions de terres rares se font entre états « 4f » de type dipolaire électrique et magnétique [50,51]. Dans le cas d'un ion isolé, Laporte défini en 1924 [52] une règle qui interdit la transition dipolaire électrique entre les niveaux de même parité 4f-4f. L'ensemble des règles de sélections imposées inclut les nombres quantiques  $L$ ,  $S$ ,  $J$  et  $M$  sont les suivantes :

$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta M = 0, \pm 1$$

Il existe certaines transitions faiblement autorisées par les règles de sélection appelées « les transitions électroniques dipolaire forcées » [50,51,53]. Par exemple, dans le cas des ions  $\text{Eu}^{3+}$ , la bande de luminescence la plus intense correspond généralement à la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Cette transition est interdite par les règles de sélection sur  $\Delta S$  et  $\Delta J$ . La raison est due forcément au mélange des états 4f avec d'états de parité opposée, induite par le champ

cristallin. Donc on peut dire qu'il y a une possibilité des transitions électroniques entre états de parité différente. Par contre dans le cas des transitions dipolaires magnétiques, les règles de sélection sont autorisées entre états de même parité et à l'intérieur de la même configuration ( $\Delta L = 0, \Delta S = 0$  et  $\Delta J = 0, \pm 1$ ) sans l'interférence du champ cristallin au cours de la relaxation.

#### 1.7.4. Concept général sur les métaux de terre rares le cérium et l'eupromium

##### 1.7.4.1. Le cérium

Découvert en 1803 par de certain chercheur en même temps, symbolisé Ce et de numéro atomique 58, la masse atomique est  $M=140.1$  u. Sa structure cristallographique est cubique à faces centrées.

Le cérium peut prendre à l'état ionique deux degrés d'oxydation  $3^+$  et  $4^+$ , les ions trivalents  $Ce^{3+}$  sont optiquement actif qui ne possède qu'un seul électron sur la couche 4f  $Ce^{3+}$  [ $4f^1 5s^2 5p^6$ ]. La transition électronique la plus intéressante poser entre les niveaux 5d et 4f, le niveau fondamentale 4f est éclaté en deux sous-niveaux  $^2F_{5/2}$  et  $^2F_{7/2}$  séparés par une énergie d'environ  $2000\text{ cm}^{-1}$  sous l'effet de couplage spin-orbite [54,55].

Ces transitions étant autorisées par les règles de sélection, la luminescence attendue est plus intense avec une durée de vie très courte de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes. En peu avoir d'autres avantage tels que :

- Une haute énergie correspond à une émission idéale dans le domaine violet- bleu 350-450 nm utilisée dans les applications de l'éclairage.
- Une forte absorption dans le domaine Ultraviolet [56].

##### 1.7.4.2. L'eupromium

Il est apparu en 1896 par le scientifique Demarçay comme une substance contaminant inconnue dans des certains échantillons de samarium. Après quelques années il a été isolé en tant qu'un élément distinct et ajouté au tableau périodique, symbolisé Eu et de numéro

atomique 63, la masse atomique est  $M = 151.964$  u. Sa structure cristallographique est cubique centrée moins dense et plus volatil des terres rares [57, 58].

L'ion de  $\text{Eu}^{3+}$  possède 60 électrons : 54 électrons dans les mêmes couches saturées de l'atome de Xénon et 6 électrons dans la couche 4f  $[\text{Xe}] 4f^6$ . De nombreux composés d'euporium (III) présentent une photoluminescence intense, due aux transitions  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0 - 6$ ) de l'état excité  $^5D_0$  vers les niveaux  $J$  du terme fondamental  $^7F$ . Sa lumière de la couleur rouge est utilitaire dans certaines applications ; on peut citer : le  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  dans les lampes fluorescentes. L'apparition de la couleur rouge dans les télévisions due à la présence du luminophore rouge  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$  intégré dans leurs tubes à rayons cathodiques.

On peut justifier le choix de cet ion dans les travaux de cette thèse par le fait que ces niveaux fondamental et émetteurs son non dégénérés. De plus son propre spectre d'émission est facilement à interpréter en termes des structures [58].

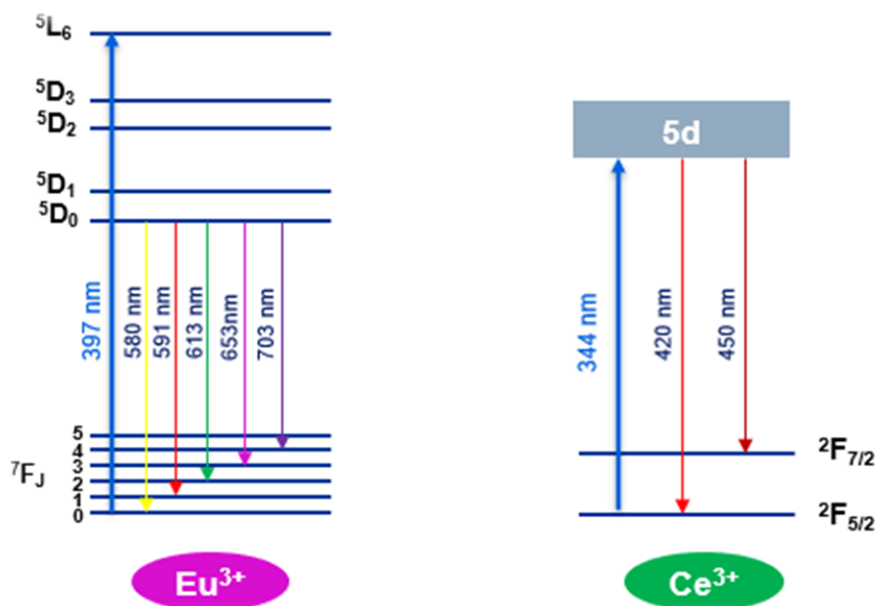
- ***Spectre d'émission d'euporium***

L'ion d'euporium possède trois transitions principales les plus intenses qui décrire la photoluminescence essentielle :

- ***La transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$***  : est une transition dipolaire électrique apparaît toujours lorsqu'elle est permise par la symétrie de site observée et occupé par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , elle est autorisée par les effets de couplage  $J$  [59,60].
- ***La transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$***  : est une transition dipolaire magnétique. Bien que l'intensité du pic soit largement indépendante de l'environnement de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Il convient de souligner que l'invariabilité de l'intensité de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  ne concerne que l'intensité totale intégrée de cette transition et non aux intensités individuelles des composantes du champ cristallin [61]. Néanmoins, l'intensité de cette transition bande est utilisée pour calibrer les différents spectres de luminescence de l'euporium (III) [60].

- **La transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$**  : appelée « une transition hypersensible » respecter les règles de sélection [62], responsable de la lumière rouge située à 620 nm environ observée, son intensité est beaucoup plus influencée par la symétrie locale de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  où la force du champ cristallin est étroitement liée [60,63].

Dans le cas où la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  est faible, il est évident que la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  est dominante et que la couleur de luminescence est orange [64], Comme par exemple  $\text{YF}_3 : \text{Eu}^{3+}$  [65] et  $\text{CeO}_2 : \text{Eu}^{3+}$  [66].



**Figure I.7** : Schéma des niveaux d'énergie de cérium et europium

### 1.7.5. Mécanisme de transfert d'énergie

Dans le cas de deux ions de terres rares distincts incorporés dans une matrice hôte, il est possible qu'un mécanisme de transfert d'énergie coopératif par une conversion photonique entre eux. Ce phénomène est plus probable en cas de concentration importante des terres rares et qui dépend de la distribution des électrons entre les niveaux des différents ions [67].

Lors de transfert d'énergie, un ion donneur ou ce qu'on appelle donneur « D » transfère son énergie vers un autre ion dit activateur (ou accepteur) « A », ou l'énergie émise par l'ion « D » et la capacité d'absorption de l'ion « A » doit être proportionnelle et égale soit au niveau de nombre des ions interagissant au transfert, soit au niveau des populations des ions si le nombre ou la nature des ions donneurs et accepteurs est différente [68,69].

Dans le cas des ions extrêmement proches l'un de l'autre en termes de distances en présence d'une forte concentration en ions luminescents ce qui a été précédemment mentionné sur le non « concentration quenching » [70,71].

Les transferts d'énergies possibles sont :

**a) Transfert résonnant radiatif :** se fait lorsque les photons émis par le donneur D est absorbé par l'activateur A. On peut donc prévoir une modification du spectre d'émission de D en fonction de la concentration de A.

**b) Transfert résonnant non radiatif :** il est possible avant l'émission du donneur avec un transfert d'énergie direct dans le cas des interactions multipolaires. Deux cas particuliers de transfert d'énergie peut se produire, le transfert non résonnant assisté par des photons lorsque les ions se trouvent dans un état excité intermédiaire et le transfert par une relaxation croisée entre deux ions identiques.

**b.1.Interactions multipolaires :** Les interactions multipolaires font référence aux forces entre les molécules ou ions qui dépendent des moments multipolaires (dipolaire, quadripolaire, etc.). Ces interactions peuvent favoriser le transfert d'énergie, surtout lorsque les systèmes sont proches les uns des autres, ce qui permet à l'énergie de se transférer d'un système excité à un autre sans émission de photons.

**b.2.Transfert non résonnant assisté par des photons :** Ce mécanisme décrit un cas où l'énergie est transférée entre deux ions, mais avec une étape supplémentaire : l'ion excité (donneur) passe par un état excité intermédiaire, et cette transition est aidée par l'absorption

d'un photon. En d'autres termes, l'énergie n'est pas transférée directement du donneur au receveur, mais plutôt via un état excité intermédiaire qui facilite ce transfert d'énergie. Ce phénomène est "non résonnant" car il ne dépend pas d'une résonance exacte entre l'état du donneur et celui du receveur, mais plutôt d'un état intermédiaire.

**b.3. Transfert par relaxation croisée entre deux ions identiques :** La relaxation croisée est un phénomène qui se produit lorsque deux ions ou molécules identiques échangent de l'énergie sans émission radiative. Plus précisément, l'énergie peut être transférée d'un ion excité à un autre ion identique dans un état excité. Ce processus est appelé "relaxation croisée" car il implique la relaxation de l'un des ions excités, ce qui conduit à une répartition de l'énergie entre les deux ions identiques. Ce type de transfert se produit souvent dans des systèmes où les ions sont très proches, ce qui permet un échange d'énergie direct.

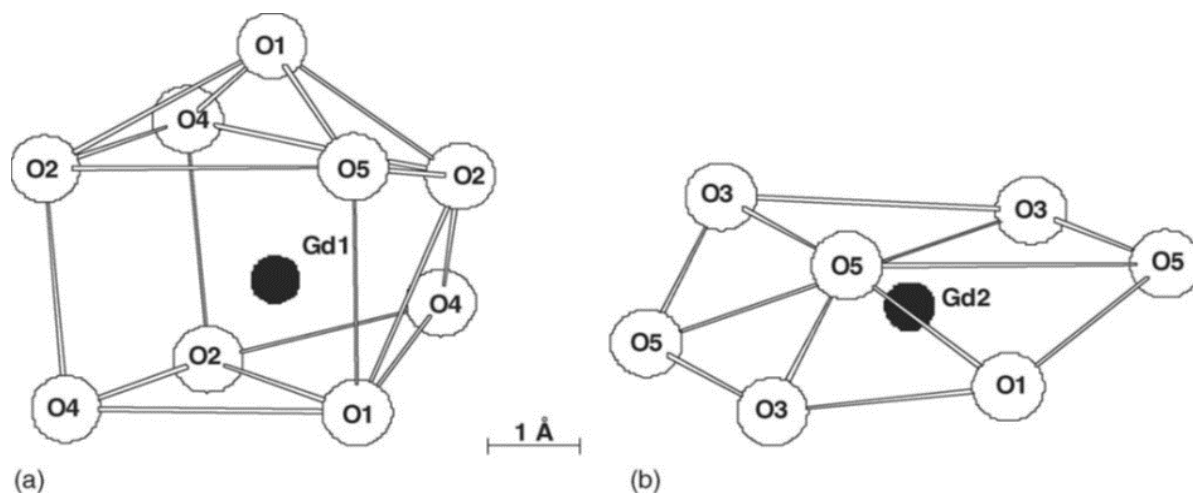
### 1.8. Propriété structurale de la matrice $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$

Les orthosilicates ont suscité l'intérêt des chercheurs dus à leur stabilité chimique et de la possibilité d'incorporer de fortes concentrations d'ions de terres rares [72,73]. Cela a été confirmé par Toropov et al [74] leurs propriétés photoniques singulières qui favorise plusieurs applications en tant que laser [75,76], détecteurs des rayons gamma ou scintillateurs [77]. Le silicate de gadolinium ( $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ , GSO), est un bon candidat pour l'utilisation de luminophores excités par l'UV en raison de leurs excellentes propriétés, de leur temps de décroissance rapide, de leur rendement lumineux élevé et de leur bonne dureté aux rayonnements [78]. Ils sont également utiles pour les revêtements de barrière environnementale (EBC) et les guides d'ondes. Avec sa large bande interdite ( $\sim 6,1$  eV) [79] la bande de transfert de charge (CTB) du  $\text{Gd}^{3+}$  favorise les processus de transfert vers les niveaux d'énergie de l'élément dopé [80]. Le silicate de gadolinium présente trois phases principales, à savoir l'oxyorthosilicate monoclinique  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  (GSO), le diorthosilicate orthorhombique  $\text{Gd}_2\text{-Si}_2\text{O}_7$  (GPS) et le silicate hexagonal de type apatite  $\text{Gd}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  (GSAP), pour un rapport molaire Gd:Si de

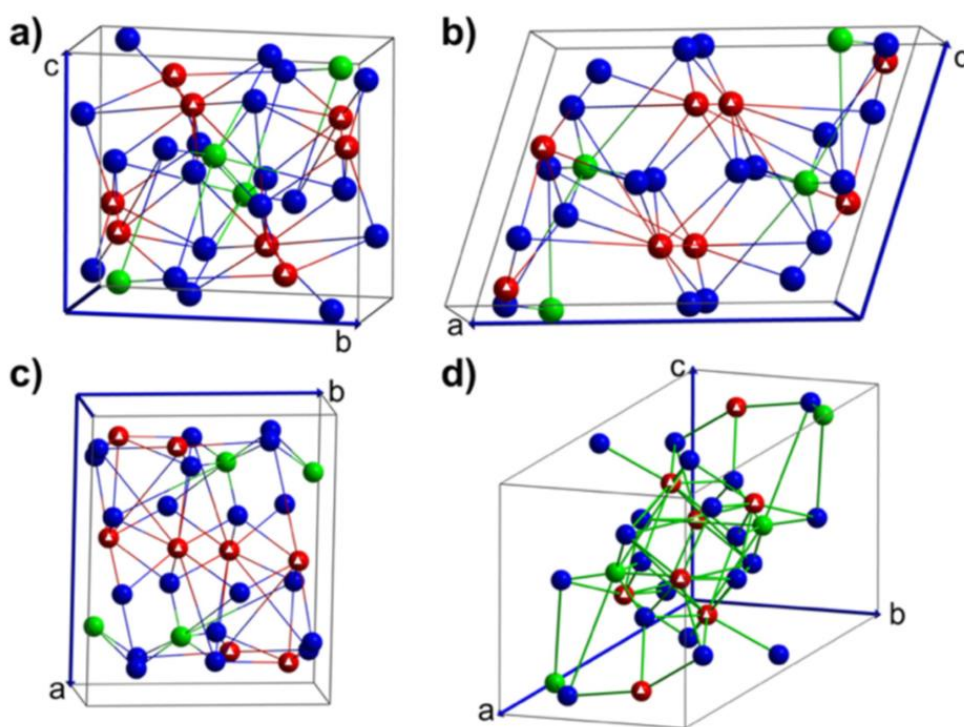
2:1, 1:1 et 1,6:1, respectivement. Parmi ces éléments, le silicate qui ressemble à l'apatite (GSAP) est le plus stable [81].

Dans cette étude de la thèse, nous avons mis l'accent sur la structure monoclinique de  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  : Ce, Eu avec le groupe d'espace spatial  $P2_1/c$  et une énergie du gap 2.76 eV. D'après les informations citées dans les références [82,83], le GSO présente deux sites  $\text{Gd}^{3+}$  différents, sont coordonnés par 7 et 9 ions oxygènes figure (I.7). Le premier site présente une coordination de neuf atomes d'oxygène, dont huit sont liés au silicium et un est non lié (oxygène libre). Le deuxième site, quant à lui, présente une coordination de sept atomes d'oxygène, avec quatre liés au silicium et trois oxygènes libres.

Pour l'arrangement des atomes dans une cellule unitaire, la figure (I.8) montre des représentations schématiques de la structure monoclinique GSO le long des axes a, b, c et [1,1,1], dessinées par le logiciel CaRIne Crystallography [75,84] dans lesquelles les atomes de Gd, O et Si sont notés en rouge bleu et vert, respectivement.



**Figure I.8:** Les voisins les plus proches de  $Gd^{3+}$  dans la structure  $Gd_2SiO_5$  : (a) neuf sites coordonnés en oxygène sont indiqués à gauche ; (b) sept sites coordonnés en oxygène sont indiqués sur la droite [83].



**Figure I.9 :** Représentations schématiques de la structure monoclinique de GSO selon les axes  $a$  (a),  $b$  (b),  $c$  (c) et  $[1,1,1]$  (d), dessinées par le logiciel CaRIne Crystallography [84]. Les atomes de Gd, O et Si sont notés en rouge bleu et vert, respectivement.

## **2. Les nanocomposites scintillateurs à base des polymères**

### **2.1. Introduction aux nanocomposites scintillateurs à base de polymères**

Les nanocomposites à base des polymères sont considérés comme un domaine clé pour le développement de nouveaux matériaux destinés à des applications spécifiques [85], notamment les catalyseurs, les textiles fonctionnels, les matériaux biomédicaux, les capteurs, les actionneurs et les matériaux pour la conversion et le stockage de l'énergie. Ces matériaux composites ont fait l'objet de recherches approfondies pour améliorer et/ou affiner leurs propriétés physiques et chimiques par la présence des quantités adaptées de micro- ou nanocharges dans une matrice de polymère simple ou de copolymère [86].

Les nanocomposites scintillants sont devenus très populaires ces dernières années. Car ils peuvent combiner les propriétés mécaniques des polymères avec les propriétés optiques des scintillateurs en tant que détecteurs peu coûteux et efficaces pour les rayonnements ionisants [87,88]. D'autre part, les scintillateurs en plastique peuvent être facilement moulés et traités. Il est plus aisé de fabriquer des détecteurs à grande échelle que des scintillateurs inorganiques. Un autre avantage est qu'ils ont des constantes de temps de décroissance courtes, typiquement de 1 à 2 ns, ce qui rend les scintillateurs en plastique adaptés aux applications nécessitant une réponse rapide [89,90].

Une dispersion des nanomatériaux dans une matrice polymère continue atteignent un mélange à l'échelle du nanomètre maintient certains états condensés des composés individuels par exemple les structures de bande et les caractéristiques photoluminescentes. Généralement l'utilisation d'une technique de mélange conventionnelle entraîne souvent une agglomération et une séparation de phase dans le nanocomposite ce qui réduit son uniformité et sa transparence. Par conséquent, la stratégie visant à fabriquer des nanocomposites à haute teneur en nanomatériaux et avec une transparence appropriée constitue un défi majeur [91,92].

Les nanoparticules scintillantes les plus couramment utilisées dans la synthèse des nanocomposites sont à base d'oxydes de métaux tels que l'oxyde de zinc (ZnO) [93], l'oxyde de zinc-cadmium (CdZnO) [94], l'oxyde de zinc-cérium (ZnO : Ce) [95], et d'autres matériaux tels que les halogénures alcalins dopés aux terres rares [96].

## **2.2. Choix des polymères**

Certains matériaux polymères conventionnels largement utilisés dans la fabrication des scintillateurs en plastique. Ils ont généralement possédé une dispersion optique élevée et une grande biréfringence avec un indice de réfraction élevé et d'une excellente résistance aux rayonnements. On peut citer à titre d'exemple les polymères couramment utilisés : le polystyrène (PS) [97], le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) [98] que nous avons utilisé dans la synthèse des échantillons étudiés dans ce travail. Comme il y a le polythiophène (PT) comme polymère aromatique conjugué [99], le polyvinyltoluène (PVT) [100] et le poly (vinylidène fluoride) (PVDF) [101].

## **2.3. Les performances des nanocomposites scintillateurs à base des polymères**

Les nanoparticules scintillateurs dans une matrice de polymère présentent plusieurs avantages :

### **2.3.1. Flexibilité de conception**

Les polymères offrent une grande flexibilité de conception, permettant le développement de détecteurs dans une variété de formes et de tailles adaptées à différentes applications, des dispositifs médicaux compacts aux systèmes de détection industriels de grande taille.

### **2.3.2. Résistance mécanique**

Le polymère augmente la résistance mécanique du détecteur à scintillation, le rendant plus robuste et moins susceptible d'être endommagé et déformé pendant l'utilisation et le transport.

**2.3.3. Compatibilité avec les processus de fabrication**

Les polymères peuvent être intégrés dans divers processus de fabrication tels que le moulage par injection, l'extrusion et le moulage par compression, permettant la production à grande échelle de détecteurs à scintillation.

**2.3.4. Propriétés d'atténuation des rayonnements**

Certains polymères peuvent également avoir des propriétés d'atténuation des rayonnements qui contribuent à réduire les effets indésirables des rayonnements sur les utilisateurs et l'environnement.

## **Références bibliographiques**

- [1] Ginoux, J. M. (2022). *Hasard et erreur dans les grandes découvertes scientifiques*. Editions Ellipses.
- [2] Miśkowiec, P. (2023). Name game: the naming history of the chemical elements: part 2—turbulent nineteenth century. *Foundations of Chemistry*, 25(2), 215-234, <https://doi.org/10.1007/s10698-022-09451-w>.
- [3] Edison, T. A. (1896). Communication to Lord Kelvin. *Nature*, 53, 470-474.
- [4] Crookes, W. (1903). The emanations of radium. *Proceedings of the Royal Society of London*, 71(467-476), 405-408, <https://doi.org/10.1098/rspl.1902.0116>.
- [5] Sakai, E. (1987). Recent measurements on scintillator-photodetector systems. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 34(1), 418-422, DOI: 10.1109/TNS.1987.4337375.
- [6] Holl, I., Lorenz, E., & Mageras, G. (1988). A measurement of the light yield of common inorganic scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 35(1), 105-109, DOI: 10.1109/23.12684.
- [7] Shimizu, Y., Minowa, M., Suganuma, W., & Inoue, Y. (2006). Dark matter search experiment with CaF<sub>2</sub> (Eu) scintillator at Kamioka Observatory. *Physics Letters B*, 633(2-3), 195-200, <https://doi.org/10.1016/j.physletb.2005.12.025>.
- [8] Grabmaier, B. C. (1984). Crystal scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 31(1), 372-376, DOI: 10.1109/TNS.1984.4333280.
- [9] Yanagida, T. (2018). Inorganic scintillating materials and scintillation detectors. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, 94(2), 75-97, <https://doi.org/10.2183/pjab.94.007>.
- [10] Labeyrie, J., Weill, J., & Benoit, A. (1953). Electronic detectors of nuclear radiations (No. CEA-R--251). Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives-CEA.
- [11] Lei, L., Wang, Y., Kuzmin, A., Hua, Y., Zhao, J., Xu, S., & Prasad, P. N. (2022). Next generation lanthanide doped nanoscintillators and photon converters. *ELight*, 2(1), 1-24, <https://doi.org/10.1186/s43593-022-00024-0>.

- [12] Melcher, C. L., & Schweitzer, J. S. (1992). Cerium-doped lutetium oxyorthosilicate: a fast, efficient new scintillator. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 39(4), 502-505, DOI: 10.1109/23.159655.
- [13] Pidol, L., Kahn-Harari, A., Viana, B., Virey, E., Ferrand, B., Dorenbos, P., ... & van Eijk, C. W. (2004). High efficiency of lutetium silicate scintillators, Ce-doped LPS, and LYSO crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 51(3), 1084-1087, DOI: 10.1109/TNS.2004.829542.
- [14] Kamada, K., Endo, T., Tsutumi, K., Yanagida, T., Fujimoto, Y., Fukabori, A., ... & Nikl, M. (2011). Composition engineering in cerium-doped (Lu, Gd)<sub>3</sub>(Ga, Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> single-crystal scintillators. *Crystal Growth & Design*, 11(10), 4484-4490, <https://doi.org/10.1021/cg200694a>.
- [15] Jia, Z., Xue, M., Zhang, Y., & Peng, H. (2023). Study of the Properties of GSO: Ce for Applications in Dual-bolometers. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, DOI: 10.1109/TNS.2023.3266768.
- [16] Williams, R. T., Wolszczak, W. W., Yan, X., & Carroll, D. L. (2020). Perovskite quantum-dot-in-host for detection of ionizing radiation. *ACS nano*, 14(5), 5161-5169, <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c02529>.
- [17] Weber, M. J. (2002). Inorganic scintillators: today and tomorrow. *Journal of Luminescence*, 100(1-4), 35-45, [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00423-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00423-4).
- [18] Dujardin, C. (2018). Inorganic scintillating materials. *Électronique, Photonique, Optique Photonique*, Tech. Rep., Techniques de l'ingénieur, Saint-Denis, France.
- [19] Knoll, G. F. (2010). Radiation detection and measurement. John Wiley & Sons.
- [20] Bizarri, G., Cherepy, N. J., Choong, W. S., Hull, G., Moses, W. W., Payne, S. A., ... & Williams, R. T. (2009). Progress in studying scintillator proportionality: Phenomenological model. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 56(4), 2313-2320, DOI: 10.1109/TNS.2009.2022625.
- [21] Serre, D., Doyeux, K., Le Rouzic, G., Barrau, C., Hapdey, S., Tyłski, P., ... & Imbert, L. (2021). Apport des caméras CZT grand champ 2D et 3D dans l'évolution des pratiques cliniques. *Médecine Nucléaire*, 45(4), 234-239, <https://doi.org/10.1016/j.mednuc.2021.06.135>.

- [22] Montbarbon, E. (2017). Etude des phénomènes photophysiques de la discrimination entre neutrons rapides et photons gamma dans les scintillateurs plastiques (Doctoral dissertation, Université Paris Saclay (COMUE)).
- [23] Patton, G. (2015). Étude des effets mémoire dans les matériaux scintillateurs (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [24] Yanagida, T. (2018). Inorganic scintillating materials and scintillation detectors. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, 94(2), 75-97.
- [25] Meessen, A. (1961). Théorie de l'effet photoélectrique des métaux. *J. phys. radium*, 22(5), 308-320, DOI : 10.1051/jphysrad :01961002205030800.
- [26] Curien, H. (1955). Un artifice pour l'étude de l'effet Compton dans les cristaux. *Journal de Physique et le Radium*, 16(6), 494-495, DOI : 10.1051/jphysrad :01955001606049401.
- [27] Gektin, A. V., Belsky, A. N., & Vasil'ev, A. N. (2013). Scintillation efficiency improvement by mixed crystal use. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 61(1), 262-270, DOI : 10.1109/TNS.2013.2277883.
- [28] A. Belsky, Ivanovskikh, Vasilev, Joubert, & Dujardin, 2013 ; Papadopoulos, 1997.
- [29] Nguyen, T. P. (2020). Introduction à l'électronique organique 1: Matériaux et processus physiques (Vol. 1). ISTE Group.
- [30] Blasse, G., Grabmaier, B. C., Blasse, G., & Grabmaier, B. C. (1994). A general introduction to luminescent materials (pp. 1-9). Springer Berlin Heidelberg.
- [31] Bos, A. J. (2006). Theory of thermoluminescence. *Radiation measurements*, 41, S45-S56, <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.003>.
- [32] Mauritzson, N. (2023). Neutron-Induced Scintillation in Organics. Department of Physics, Faculty of Science, Lund University.
- [33] Nick Connor, scintillateur organique, radiation-dosimetry, 2020.
- [34] De Notaristefani, F., Lecoq, P., & Schneegans, M. (Eds.). (1993). Heavy Scintillators for Scientific and Industrial Applications: Proceedings of the "Cristal 2000" International Workshop. Atlantica Séguier Frontières.

- [35] Piard, J., Guibert, C., Aucoin, O., Renouard, É., & Vayer, F. (2017). L'émission de fluorescence et phosphorescence au lycée : c'est possible ! Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 111(996), 861-893.
- [36] Koeppe, R. A., & Hutchins, G. D. (1992, July). Instrumentation for positron emission tomography: tomographs and data processing and display systems. In *Seminars in nuclear medicine* (Vol. 22, No. 3, pp. 162-181). WB Saunders, [https://doi.org/10.1016/S0001-2998\(05\)80144-8](https://doi.org/10.1016/S0001-2998(05)80144-8).
- [37] Pamisa, D. R. S., & Quiñones, C. T. J. (2023, November). a-Si EPID Modeling in GATE for Monte Carlo Investigation on the Optical Properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: Tb and Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: Ce Scintillators. In *Materials Science Forum* (Vol. 1102, pp. 133-139). Trans Tech Publications Ltd, <https://doi.org/10.4028/p-0LSvwa>.
- [38] Zanzonico, P. (2022). Instrumentation for Positron Emission Tomography. *Nuclear Oncology: From Pathophysiology to Clinical Applications*, 263-280, [https://doi.org/10.1007/978-3-031-05494-5\\_37](https://doi.org/10.1007/978-3-031-05494-5_37).
- [39] De Dreuille O, Maszelin P, Foehrenbach H, Bonardel G et Gaillard JF. (2002). Principe et technique de la tomographie par émission de positons (TEP). *Encycl Méd Chir* (Editions Scientifiques et Médicales Elsevier SAS, Paris, tous droits réservés). Radiodiagnostic - Principes et techniques d'imagerie, 35-310-A-10, 22 p.
- [40] Estre, N., Eck, D., Moutet, F., Payan, E., Sardet, A., Gaggiano, R., & Van Geet, M. (2023). Identification de matériaux par tomodensitométrie haute-énergie dans des objets bétonnés. *Proc. Journées COFREND 2023 in NDT*.
- [41] Hoisington, R. D., Whiteside, M., & Herndon, J. M. (2023). Détection sans équivoque du rayonnement solaire ultraviolet 250-300 nm (UV-C) à la surface de la Terre. *European Journal of Applied Sciences*—Vol, 11(2), DOI :10.14738/aivp.112.14429.
- [42] Dushyantha, N., Batapola, N., Ilankoon, I. M. S. K., Rohitha, S., Premasiri, R., Abeysinghe, B & Dissanayake, K. (2020). The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. *Ore Geology Reviews*, 122, 103521, <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103521>.
- [43] Goodenough, K. M., Wall, F., & Merriman, D. (2018). The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations. *Natural Resources Research*, 27, 201-216, <https://doi.org/10.1007/s11053-017-9336-5>.

- [44] Sato, M., Kim, S. W., Shimomura, Y., Hasegawa, T., Toda, K., & Adachi, G. (2016). Rare earth-doped phosphors for white light-emitting diodes. In Handbook on the physics and chemistry of rare earths (Vol. 49, pp. 1-128). Elsevier, <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2016.03.001>.
- [45] Gupta, S. K., Sudarshan, K., & Kadam, R. M. (2021). Optical nanomaterials with focus on rare earth doped oxide: A Review. Materials Today Communications, 27, 102277, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102277>.
- [46] Binnemans, K. (2009). Lanthanide-based luminescent hybrid materials. Chemical reviews, 109(9), 4283-4374, <https://doi.org/10.1021/cr8003983>.
- [47] Zhang, J., Wu, S., Lu, X., Wu, P., & Liu, J. (2019). Lanthanide-boosted singlet oxygen from diverse photosensitizers along with potent photocatalytic oxidation. ACS nano, 13(12), 14152-14161, <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06840>.
- [48] Chauhan, A., Kumar, A., Singh, G., Solovev, A. A., Xiong, J., Liu, X., & Mohan, B. (2024). Photonic properties and applications of multi-functional organo-lanthanide complexes: Recent advances. Journal of Rare Earths, 42(1), 16-27, <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.02.006>.
- [49] Petoud, S., Cohen S.M., Bünzli, J-C. G and Raymond, K. N. (2003). Stable Lanthanide Luminescence Agents Highly Emissive in Aqueous Solution: Multidentate 2-Hydroxyisophthalamide Complexes of  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ . Journal of the American Chemical Society, 125(44): p.13324-13325, <https://doi.org/10.1021/ja0379363>.
- [50] Pekgözlü, İ. (2024). Luminescence Properties of  $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ : M (M=  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ , and  $\text{Tb}^{3+}$ ). Journal of Applied Spectroscopy, 1-4, <https://doi.org/10.1007/s10812-024-01675-2>.
- [51] Van Vleck, J. H. (1937), The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. Journal of Physical Chemistry. 41(1): p. 67-80, 1937, <https://doi.org/10.1021/j150379a005>.
- [52] Laporte, O. (1924) Die Struktur des Eisenspektrums, Zeitschrift für Physik, vol. 23, p. 135.
- [53] Kaminskii, A. A. (1981). Laser Crystals - Their Physics and Properties. Springer Series in Optical Sciences. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 470, <https://doi.org/10.1007/978-3-540-34838-2>.

- [54] Blasse, G., Grabmaier, B.C. (1994). *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>.
- [55] Chen, X., Li, X., Chen, X., Yang, Z., Ou, X., Hong, Z., ... & Yang, H. (2022). Flexible X-ray luminescence imaging enabled by cerium-sensitized nanoscintillators. *Journal of Luminescence*, 242, 118589, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118589>.
- [56] Thill, A. S., Lobato, F. O., Vaz, M. O., Fernandes, W. P., Carvalho, V. E., Soares, E. A., ... & Bernardi, F. (2020). Shifting the band gap from UV to visible region in cerium oxide nanoparticles. *Applied Surface Science*, 528, 146860, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146860>.
- [57] Haynes, W. M. (Ed.). (2016-2017). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press. Vol. 97, 2643.
- [58] Fneich, H. (2018). *Matériaux luminescents à base de silice dopés d'ions de terres rares* (Doctoral dissertation, Université Montpellier).
- [59] Binnemans, K., & Görller-Walrand, C. (1996). Application of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion for site symmetry determination. *Journal of rare earths*, 14(3), 173-180.
- [60] Binnemans, K. (2015). Interpretation of europium (III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1-45, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [61] Görller-Walrand, C., Fluyt, L., Ceulemans, A., & Carnall, W. T. (1991). Magnetic dipole transitions as standards for Judd–Ofelt parametrization in lanthanide spectra. *The Journal of chemical physics*, 95(5), 3099-3106, <https://doi.org/10.1063/1.460867>.
- [62] Gupta, S. (2023). Exotic rare earth-based materials for emerging spintronic technology. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 99.
- [63] Costa, I. F. D., Blois, L., Carneiro Neto, A. N., Teotonio, E. E. D. S., Brito, H. F. D., Carlos, L. D., ... & Malta, O. L. (2023). Reinterpreting the Judd–Ofelt parameters based on recent theoretical advances. *Luminescent Materials: Fundamentals and Applications*; Brik, MG, Srivastava, AM, Eds, 19-62. <https://doi.org/10.1515/9783110607871-002>.
- [64] Chi, F., Wei, X., Zhou, S., Chen, Y., Duan, C., & Yin, M. (2018). Enhanced  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  transition and optical thermometry of garnet type  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  phosphors. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5(6), 1288-1293, <https://doi.org/10.1039/C8QI00199E>.

- [65] Jia, K., Bi, Z., Liu, Y., & Lyu, Y. (2021). Electronic structure, morphology-controlled synthesis, and luminescence properties of  $\text{YF}_3: \text{Eu}^{3+}$ . *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 98(3), 497-507, <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05536-8>.
- [66] Van Hai, N., Hien, D. T., Linh, N. T. K., Hoan, B. T., Tu, N. M., & Van, H. N. (2023). Blue-excited red emission of  $\text{CeO}_2: \text{Eu}^{3+}, \text{Al}^{3+}$  cubic phosphor: influence of  $\text{Al}^{3+}$  ion doping and Judd-Ofelt theory. *Journal of Luminescence*, 263, 120047, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120047>.
- [67] Cruz, M. E., Sedano, M., Castro, Y., Pascual, M. J., Fernández, J., Balda, R., & Durán, A. (2022). Rare-earth doped transparent oxyfluoride glass-ceramics: processing is the key. *Optical Materials Express*, 12(9), 3493-3516, <https://doi.org/10.1364/OME.462684>.
- [68] Dexter, D. L. (1957). Possibility of Luminescent Quantum Yields Greater than Unity *Physical Review*. 108(3): p. 630-633, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.630>.
- [69] AITMELLAL, O. (2022). Développement et étude de matériaux fonctionnels pour application en énergie : Synthèse, caractérisation structurale et luminescente de  $\text{LaPO}_4$  dopé aux terres rares et aux métaux de transition.
- [70] Cintas, D., An, P., Awe, C., Barbeau, P. S., de Souza, E. B., Hedges, S., ... & Thompson, W. G. (2021). Quenching Factor consistency across several NaI (Tl) crystals. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 2156, p. 012065). IOP Publishing, DOI 10.1088/1742-6596/2156/1/012065.
- [71] Dubov, V., Kuznetsova, D., Kamenskikh, I., Komendo, I., Malashkevich, G., Ramanenka, A., ... & Korzhik, M. (2023, May). On the Quenching Mechanism of Ce, Tb Luminescence and Scintillation in Compositionally Disordered (Gd, Y, Yb)  $3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  Garnet Ceramics. In *Photonics* (Vol. 10, p. 615). MDPI, <https://doi.org/10.3390/photonics10060615>.
- [72] Strzęp, A., Ryba-Romanowski, W., & Berkowski, M. (2014). Effect of temperature and excitation wavelength on luminescent characteristics of  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Gd}_2\text{SiO}_5$  solid solution crystals co-doped with  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$ . *Journal of luminescence*, 153, 242-244, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.03.050>.
- [73] Strzęp, A., Głowacki, M., Szatko, M., Potrząsaj, K., Lisiecki, R., & Ryba-Romanowski, W. (2020). Spectroscopic properties of thulium doped ( $\text{Lu}_{0.25}\text{Gd}_{0.75}$ )  $2\text{SiO}_5$  (LGSO) single

crystals. Journal of Luminescence, 220, 116962, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116962>.

[74] Toropov, N.A., Bondar', I.A. (1959) Lanthanum silicate  $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_3$ . Russ Chem Bull 8, 528–530, <https://doi.org/10.1007/BF00917716>.

[75] Rey-García, F., Sedrine, N. B., Soares, M. R., Fernandes, A. J. S., Lopes, A. B., Ferreira, N. M., ... & Costa, F. M. (2017). Structural and optical characterization of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  crystalline fibres obtained by laser floating zone. Optical Materials Express, 7(3), 868-879, <https://doi.org/10.1364/OME.7.000868>.

[76] Gao, M., Zhang, P., Luo, L., Guo, R., & Wang, Y. (2021). Structural and optical characterization of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ :  $\text{Tb}^{3+}$  crystal obtained by optical floating zone method. Optik, 225, 165814, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165814>.

[77] Kantuptim, P., Kato, T., Nakauchi, D., Kawaguchi, N., & Yanagida, T. (2022). Ce concentration dependence on scintillation properties of Ce-doped yttrium pyrosilicate single crystal. Radiation Physics and Chemistry, 197, 110160, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110160>.

[78] Gyo Lee, W., Hoon Lee, D., Kyun Kim, Y., Kyung Kim, J., & Woo Park, J. (2008). Growth and Characteristics of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  Crystal Doped  $\text{Ce}^{3+}$ . Journal of Nuclear Science and Technology, 45(sup5), 572-574, <https://doi.org/10.1080/00223131.2008.10875919>.

[79] Parganiha, Y. Kaur, J. Dubey, N. Dubey, V. Shrivastava, R. Dhoble, S.J. and Swart, H.C. Luminescence and structural properties of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ : $\text{Eu}^{3+}$  phosphors synthesized from the modified solid-state method, Ceramics International, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.054>.

[80] Hernández-Adame, L. Méndez-Blas, A. Ruiz-García, J. Vega-Acosta, J. R. Medellín-Rodríguez, F. J and Palestino, G. (2014). Synthesis, characterization, and photoluminescence properties of Gd:Tb oxysulfide colloidal particles, Chemical Engineering Journal. 258, 136–145, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.067>.

[81] Bondar, I. A. (1982). Rare-earth silicates. ceramics international, 8(3), 83-89, [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(82\)90022-0](https://doi.org/10.1016/0272-8842(82)90022-0).

- [82] Zeming, Qi. Chaoshu, Shi. Zhang, G. Han, Z and Hung, H.H. (2003). Preparation and characterization of nanocrystalline  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ : Ce, *Physica Status Solidi*, 195, <https://doi.org/10.1002/pssa.200305922>.
- [83] Dramićanin, M. D., Jokačić, V., Viana, B., Antic-Fidancev, E., Mitrić, M., & Andrić, Ž. (2006). Luminescence and structural properties of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ :  $\text{Eu}^{3+}$  nanophosphors synthesized from the hydrothermal obtained silica sol. *Journal of alloys and compounds*, 424(1-2), 213-217, DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.10.086.
- [84] CaRIne Crystallography software, (2016). <http://carine.crytalography.pagesperso-orange.fr>.
- [85] Gibson, R. F. (2010). A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. *Composite structures*, 92(12), 2793-2810, <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2010.05.003>.
- [86] Luan, J., Wang, S., Hu, Z., & Zhang, L. (2012). Synthesis techniques, properties and applications of polymer nanocomposites. *Current Organic Synthesis*, 9(1), 114-136, <https://doi.org/10.2174/157017912798889161>.
- [87] Liu, C., Hajagos, T. J., Kishpaugh, D., Jin, Y., Hu, W., Chen, Q., & Pei, Q. (2015). Facile single-precursor synthesis and surface modification of hafnium oxide nanoparticles for nanocomposite  $\gamma$ -ray scintillators. *Advanced Functional Materials*, 25(29), 4607-4616, <https://doi.org/10.1002/adfm.201501439>.
- [88] Osman, A. F., El Balaa, H., El Samad, O., Awad, R., & Badawi, M. S. (2023). Assessment of X-ray shielding properties of polystyrene incorporated with different nano-sizes of PbO. *Radiation and Environmental Biophysics*, 62(2), 235-251, <https://doi.org/10.1007/s00411-023-01017-4>.
- [89] Koshimizu, M. (2020). Composite scintillators based on polymers and inorganic nanoparticles. *Functional Materials Letters*, 13(06), 2030003, <https://doi.org/10.1142/S1793604720300030>.
- [90] V.P. Savchyn, A.I. Popov, O.I. Aksimentyeva, H. Klym, Y.Y. Horbenko, V. Serga, A. Moskina, I. Karbovnyk (2016). Cathodoluminescence characterization of polystyrene- $\text{BaZrO}_3$  hybrid composites, *Low Temp. Phys.* 42 597–600, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4959020>.

- [91] Cai, W., Chen, Q., Cherepy, N., Dooraghi, A., Kishpaugh, D., Chatziioannou, A., ... & Pei, Q. (2013). Synthesis of bulk-size transparent gadolinium oxide–polymer nanocomposites for gamma ray spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(10), 1970-1976, <https://doi.org/10.1039/C2TC00245K>.
- [92] Lü, C., & Yang, B. (2009). High refractive index organic–inorganic nanocomposites: design, synthesis and application. *Journal of Materials Chemistry*, 19(19), 2884-2901, <https://doi.org/10.1039/B816254A>.
- [93] Ehsan, M. F., Barai, H. R., Islam, M. M., Susan, M. A. B. H., Joo, S. W., & Miran, M. S. (2023). ZnO nanocomposites supported by acid-activated kaolinite as photocatalysts for the enhanced photodegradation of an organic dye. *Materials Today Communications*, 36, 106563, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106563>.
- [94] Carulli, F., Cova, F., Gironi, L., Meinardi, F., Vedda, A., & Brovelli, S. (2022). Stokes Shift Engineered Mn: CdZnS/ZnS Nanocrystals as Reabsorption-Free Nanoscintillators in High Loading Polymer Composites. *Advanced Optical Materials*, 10(13), 2200419, <https://doi.org/10.1002/adom.202200419>.
- [95] Alamdari, S., Ara, M. H. M., & Tafreshi, M. J. (2022). Synthesize and optical response of ZnO/CdWO<sub>4</sub>: Ce nanocomposite with high sensitivity detection of ionizing radiations. *Optics & Laser Technology*, 151, 107990, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.107990>.
- [96] Kawady, N. A., Elkattan, M., Salah, M., & Galhoum, A. A. (2022). Fabrication, characterization, and gamma ray shielding properties of PVA-based polymer nanocomposite. *Journal of Materials Science*, 57(24), 11046-11061, <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07213-9>.
- [97] Tafreshi, M. J., & Alamdari, S. (2022). Facile synthesis of ZnO/CWO nanocomposite with brilliant enhanced optical response. *Applied Radiation and Isotopes*, 180, 110050, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2021.110050>.
- [98] Ismail, A. M., Elmoulaa, N. G., El Shazly, R. M., & Ashry, A. (2023). Impact of BaTiO<sub>3</sub> on the structural, optical, and nuclear radiation shielding parameters of poly (methyl methacrylate) nanocomposites as transparent shielding material. *Radiation Physics and Chemistry*, 111100, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.111100>.
- [99] Gugushe, A. S., Mpupa, A., & Nomngongo, P. N. (2019). Ultrasound-assisted magnetic solid phase extraction of lead and thallium in complex environmental samples using magnetic

multi-walled carbon nanotubes/zeolite nanocomposite. *Microchemical Journal*, 149, 103960, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.060>.

[100] Rajakrishna, K., Dhanasekaran, A., Yuvaraj, N., Ajoy, K. C., & Jose, M. T. (2023). Epoxy Based Scintillators for Beta Radiation Detection. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, DOI: 10.1109/TNS.2023.3281971.

[101] Zakaly, H. M., Abulyazied, D. E., Issa, S. A., Alrowaily, A. W., Saudi, H. A., & Abomostafa, H. M. (2023). Optical, microhardness, and radiation shielding properties of rare earth doped strontium barium titanate polyvinylidene fluoride nanocomposites. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-14, <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02564-5>.

*Chapitre II :*  
*Synthèse des matériaux et*  
*techniques de caractérisations*

Au cours de cette thèse, plusieurs méthodes et techniques d'analyse ont été utilisées pour préparer et caractériser les différents matériaux étudiés. La description des protocoles de synthèse des nanoparticules est le sujet principal de la première partie de ce chapitre dont lequel nous allons découvrir la méthode Sol-gel pour la synthèse de la poudre  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  dopée par les ions de terre rares Cérium ( $\text{Ce}^{3+}$ ) et Europium ( $\text{Eu}^{3+}$ ) et l'élaboration des matériaux composites à base d'une matrice polymère. En seconde partie, les techniques de caractérisation chimiques, structurale et optiques seront exposées.

## **1. Matériaux utilisés**

### **1.1. Les oxydes de terres rares**

#### **1.1.1. L'oxyde de gadolinium**

L'oxyde de gadolinium, de formule chimique  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , est un composé inorganique utilisé comme matière première pour divers composés fluorescents, notamment dans les réacteurs nucléaires, les catalyseurs, les lasers et les matériaux magnétiques. Il joue un rôle important en tant qu'agent de contraste potentiel pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) [1], ce qui en fait un élément crucial dans le domaine médical pour améliorer la visualisation des tissus.

#### **1.1.2. L'oxyde d'euporium**

L'oxyde d'euporium  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  se présente sous la forme de poudre jaune ou blanc cassé, utilisé dans la fabrication de verres optiques, de matériaux céramiques. Sa capacité à émettre de la lumière rouge lorsqu'ils sont excités les rend précieux dans la production d'écrans, de téléviseurs, de lampes fluorescentes et d'autres dispositifs optoélectroniques [2].

### **1.2. Le nitrate de cérium (III) hexahydraté**

Le nitrate de cérium (III) hexahydraté est un composé contenant des ions cérium et nitrate. Sa formule chimique est  $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O})$ . Il apparaît généralement sous forme de cristaux

ou de poudre jaune pâle à blanche. Il est utilisé dans la synthèse de matériaux luminescents, de catalyseurs et dans d'autres processus chimiques où le cérium est nécessaire [3].

### **1.3. L'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS)**

L'orthosilicate de tétraéthyle est un composé chimique de formule  $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ , liquide incolore et inflammable, utilisés comme précurseurs dans le procédé Sol-Gel, ce qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel finalement composé de silice [4]. Il est sensible à l'humidité et doit donc être manipulé avec précaution dans des environnements secs ou inertés.

### **1.4. Les polymères utilisés**

#### **1.4.1. Alcool polyvinylique (PVA)**

Le PVA est utilisé comme une matrice solide [5] ou comme un agent complexant dans des certains types des scintillateurs [6]. Il est connu pour être relativement stable chimiquement et résistant à la combustion.

#### **1.4.2. Le polystyrène (PS)**

Le polystyrène (PS) est un polymère dérivé du pétrole dont la formule de base est solide à température ambiante, pâteux à 120 °C, liquide à partir de 150 °C et auto-inflammable à environ 490 °C. Il est soluble dans divers hydrocarbures chlorés et aromatiques, diverses huiles essentielles. Il est fabriqué sous pression dans four fermé. L'un des plastiques industriels les plus courants dans la vie quotidienne tels que le coffrage des ordinateurs, les boîtiers de CD, les emballages alimentaires (comme les pots de yaourt), Isolation thermique des bâtiments... etc.

Les avantages de l'utilisation du PS dans les nano-composites scintillateurs sont les suivants : son faible coût, sa bonne résistance à la détérioration thermique et à la lumière, sa non biodégradabilité, sa flexibilité et sa grande transparence sur une large gamme de spectres (excellentes propriétés optiques de l'indice de réfraction : 1,57–1,60) de plus, il présente une

absorption maximale de la lumière dans la plage de 250 nm à 300 nm. Le PS peut absorber les rayons UV-B de la lumière du soleil [7,8].

### **1.4.3. Le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA)**

Le PMMA est un polymère amorphe hautement transparent appelé parfois verre acrylique, car il est considéré comme une alternative légère au verre, devient liquide à partir de 160 °C et est combustible, sa rétraction au moulage est faible à cause de sa rigidité, soluble dans les solvants purs (chloroforme). Les billes de PMMA peuvent s'utiliser dans différentes applications : Comme adjuvant pour des enduits destinés à produire différents effets décoratifs, les lentilles de contact, dans les secteurs de l'automobile (recouvrement des phares de voiture), de la cosmétique et de la médecine (greffes faciales, par exemple) [9,10]. Les propriétés électriques peuvent être fortement affectées par l'absorption d'humidité. Sa résistance à l'arc électrique est excellente (résistance à la stérilisation gamma et UV) avec un indice de réfraction d'environ 1,49.

## **2. Méthode de synthèse des nanoparticules**

Dans la synthèse des nanoparticules, nous avons employé la méthode Sol-gel, comme expliqué dans le paragraphe suivant.

### **2.1. Procédé Sol-gel**

#### **2.1.1. Généralités**

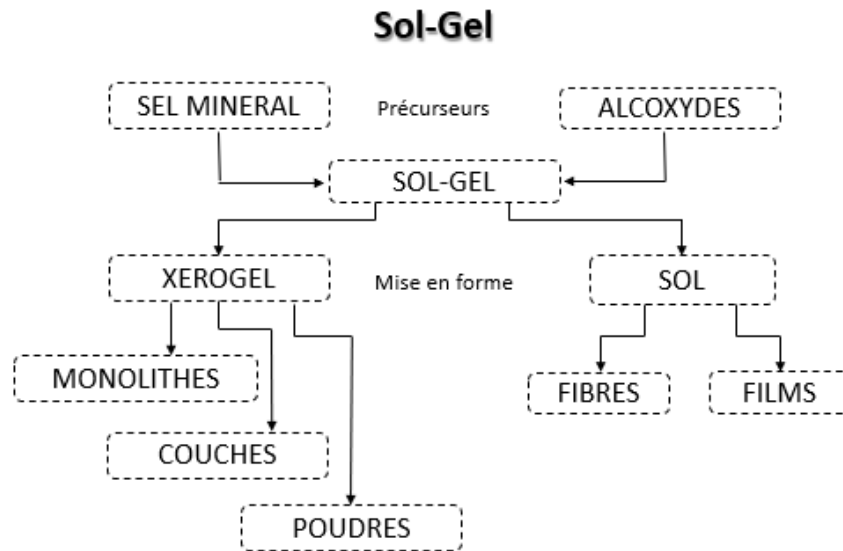
Depuis des siècles, les matériaux inorganiques tels que le verre ou la céramique, ont été préparés par une méthode classique à partir de sources solides en appliquant des procédures à très haute température de plusieurs centaines ou milliers de degrés car les précurseurs sont sous forme de poudres et réagissent soit à l'état solide, soit à l'état fondu pour former la composition ciblée [11,12].

Dernièrement, des nouveaux dispositifs modernes dans le domaine électronique ou optique demandant des formes et des tailles spécifiques des matériaux en céramique, c'est là que

réside un grand problème, donc les inconvénients des conditions de réaction traditionnelles à l'état solide sont les suivants :

- Des températures élevées et des durées de réaction prolongées sont nécessaires en raison de la nécessité du déplacement d'ions à travers une substance solide ou de la formation de masses fondues.
- Souvent, les morphologies spécifiques telles que les films minces ou les matériaux à porosité ajustée ne sont pas accessibles avec la méthode classique.

Le processus sol-gel se prête particulièrement bien à la production de matériaux homogènes grâce à la grande variété d'oxydes pouvant être élaborés sous différentes configurations tels que des poudres, des films, des fibres et des monolithes présentant des performances optiques de haute qualité [13,14]. Il est employé pour la préparation de matériaux inorganiques à des températures très basses ( $<100^{\circ}\text{C}$ ) en utilisant des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ « le sol », est une solution stable de particules colloïdales dans un liquide. Ces particules peuvent adopter une structure amorphe ou cristalline. Vient ensuite « la gélification » c'est la formation d'un réseau d'oxydes « le gel » sur une période de temps (temps de gel) en formant des liaisons chimiques covalentes entre les particules du sol. Après une étape de séchage, des traitements thermiques successifs sont appliqués pour éliminer les composés organiques et transformer la substance en un matériau oxyde inorganique. Les diverses phases de la synthèse sol-gel sont représentées de manière schématique sur la figure (II.1).



**Figure II.1 :** Préparation des oxydes : le procédé Sol-Gel.

La méthode Sol-Gel présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs soulignons la pureté exceptionnelle et l'uniformité des solutions, attribuables au mélange moléculaire des différents composants à l'état liquide, la haute qualité optique, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules ainsi que la création de matériaux qui ne peuvent être obtenus par d'autres méthodes est possible grâce à cette synthèse. Il est important de souligner que ce processus entraîne une contraction du matériau lors du traitement thermique et requiert l'utilisation de précurseurs relativement onéreux.

La grande variété de matériaux obtenus par voie sol-gel rend ces matériaux indispensables dans de nombreuses applications principalement dans le domaine optique comme par exemple les semiconducteurs, les membranes [15], les guides des ondes optiques, les capteurs [16], les particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, ...

### 2.1.2. Les précurseurs :

Il existe deux types de précurseurs utilisés dans la synthèse des matériaux par la méthode sol-gel : les précurseurs inorganiques et les précurseurs métal-organiques [17] ; qu'il soit de nature inorganique ou métal-organique. Le précurseur est dissous, puis subit une hydrolyse et une polymérisation pour former les liaisons M-O-M.

Concernant les précurseurs inorganiques, tels que les sels de type cation métallique, l'hydrolyse s'effectue par la modification du pH de la solution aqueuse. C'est pourquoi l'ajout d'un catalyseur est essentiel, pouvant être acide, basique ou nucléophile. Cette addition modifie le pH du milieu, impactant ainsi la structure finale du matériau.

Dans notre recherche, nous privilégierons l'utilisation d'un catalyseur basique, favorisant ainsi la nucléation, où le métal électropositif attire les anions HO<sup>-</sup> et établit des liaisons M-O-M par condensation. Suite à la gélification, on obtient une solution colloïdale qui présente une structure poreuse avec une taille de pores contrôlable. Par contre le pH acide accélère la réaction d'hydrolyse et ralentit la condensation, ce qui favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique donnant après gélification une structure ouverte (non contrôlable).

Globalement on peut conclure que :

- Un milieu acide favorise ( $v_{\text{hydrolyse}} \gg v_{\text{condensation}}$ ).
- Un milieu basique accélère la condensation ( $v_{\text{hydrolyse}} = v_{\text{condensation}}$ ), où  $v$  représente la vitesse de la réaction.

### 2.1.3. Les facteurs influençant sur le procédé Sol-Gel

La configuration des espèces condensées est influencée par les vitesses de réaction relatives de chaque précurseur en solution. Les réactivités des divers précurseurs peuvent être régies par plusieurs paramètres physico-chimiques décrits ci-dessous [18] :

**a. La température**

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

**b. La nature des solvants**

Les solvants facilitent la création d'une solution uniforme avec une viscosité sous contrôle.

**c. Le taux d'hydrolyse**

C'est le rapport entre les moles d'eau ajoutée et les moles de métal M. L'influence sur les vitesses de réaction relatives d'hydrolyse et de condensation semble être assez complexe. En effet, l'eau ajoutée n'est généralement pas entièrement consommée et les molécules d'eau restantes sont décomposées. La régénération lors de la condensation et la génération par estérification doivent également être prises en compte. Une quantité importante de groupes OH liés au métal peut gêner la polymérisation et provoquer une précipitation.

**2.2. Synthèse des poudres luminophores du GSO :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$** 

Nous allons maintenant décrire les différentes étapes de la synthèse conduisant à l'obtention des poudres luminophores  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  dopées par les ions de  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ .

**2.2.1. Eléments chimiques intervenant dans la préparation des solutions**

Une variété de composés sont utilisés pour préparer la solution de départ. Chacun de ces composés est important pour la préparation de la solution précurseur. En effet, des changements de composition ou un dosage insuffisant peuvent rendre la solution inutilisable. Le tableau II.1 résume les principales propriétés des produits utilisés pour synthétiser les poudres de GSO :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Tableau II.1:** Principales caractéristiques des produits chimiques utilisés.

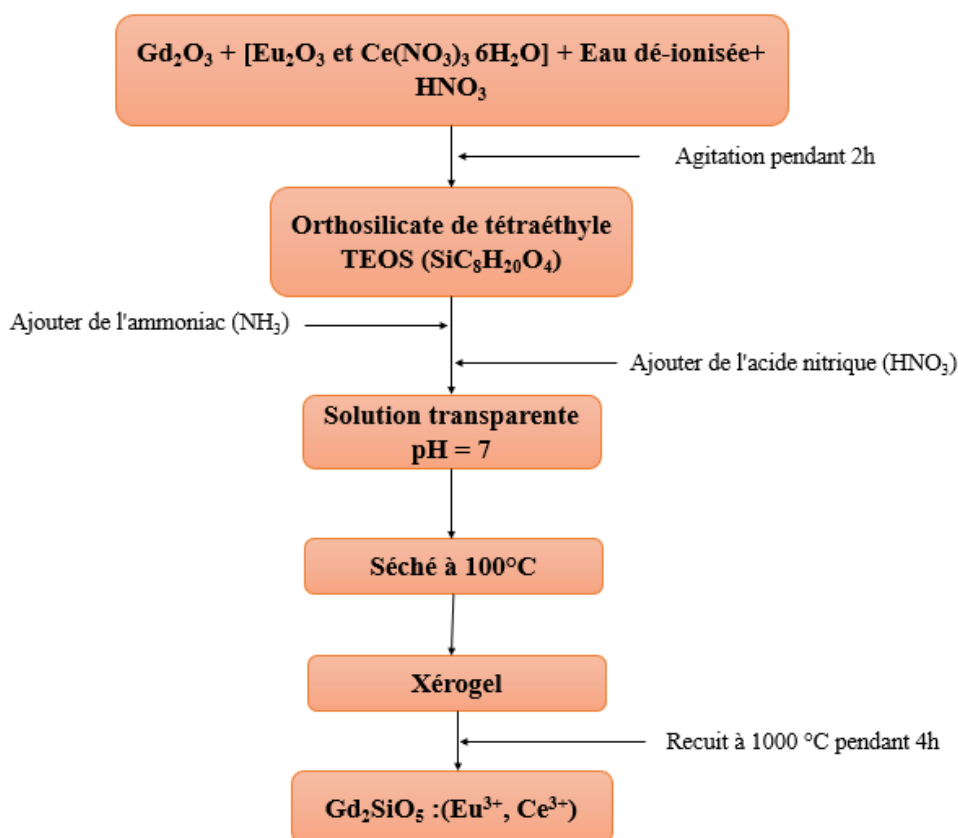
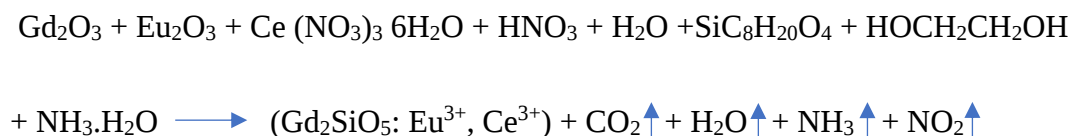
| Produit                             | Formule chimique                                       | Pureté |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------|
| Oxyde de gadolinium                 | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                         | 99.9%  |
| Oxyde d'euporium                    | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                         | 99.99% |
| Nitrate de cérium                   | Ce (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O | 99.0%  |
| Acide nitrique                      | HNO <sub>3</sub>                                       | 100%   |
| Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) | SiC <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>        | 99.0%  |
| Alcool polyvinylique (PVA)          | (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) n                    | 89.0%  |
| Ammoniaque                          | NH <sub>4</sub> OH                                     | 100%   |

### 2.2.2. Préparation des solutions pour la synthèse des nanoparticules de GSO : Eu<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>

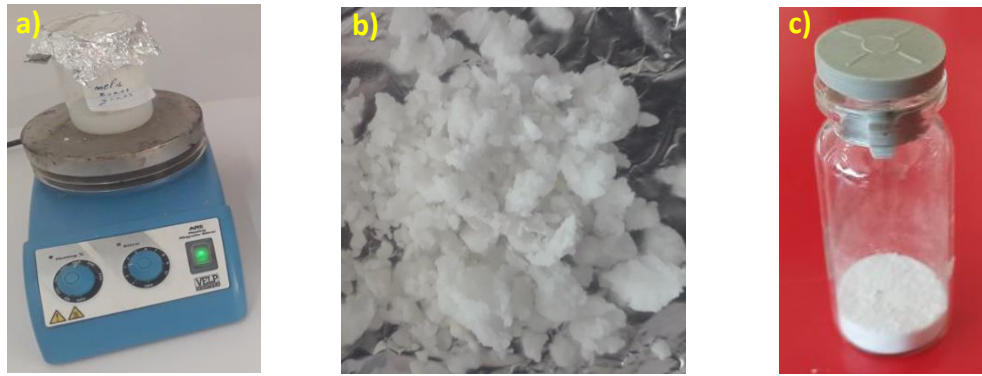
La méthode employée dans cette recherche pour élaborer les poudres de phosphore d'Oxyorthosilicate de Gadolinium Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> dopées au Ce<sup>3+</sup> et Eu<sup>3+</sup> de la composition Gd<sub>(1-(x+y))</sub>2 SiO<sub>5</sub> est illustrée dans la figure (II.2). Les différentes concentrations dans cette étude partent d'une combinaison d'une concentration fixe d'euporium y (1 % en mole) et de diverses concentrations de cérium x (0.5, 1.5, 2 % en mole). Ensuite, les rôles de x (1 mol%) et y (1, 2, 3, 4 mol%) sont échangés pour identifier le facteur le plus déterminant en termes d'intensité d'émission.

Les oxydes de gadolinium (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et d'euporium (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ainsi que le nitrate de cérium hexahydraté (Ce (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O), ont été dissous dans 100 ml d'eau désionisée et 3 ml d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>). Après agitation de la solution mixte à température ambiante pendant 2 heures, l'Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS, SiC<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>), précurseur du silicate, a été ajouté. Un complexe organique d'alcool polyvinylique (PVA, pureté 89%) a été incorporé dans la solution obtenue pour induire la réaction de combustion dans un rapport massique de 1 par

rapport à la masse attendue du produit final, suivi d'une agitation pendant une heure à température ambiante comme elle montre la Figure (II.3.a). Le pH a été ajusté à 7 en ajoutant progressivement une solution d'ammoniaque, puis la solution a été agitée sous une température de 100°C jusqu'à la formation du gel. Le séchage a été réalisé sur une plaque chauffante pendant plusieurs heures. Enfin, le gel sec (ou xérogel) (Figure II.3.b) a été placé dans un creuset de céramique et calciné dans un four sous air à 1000°C pendant quatre heures afin d'obtenir une poudre de phase cristallisée et de couleur blanche (Figure II.3.c). La réaction chimique durant la synthèse est présentée ci-dessous :



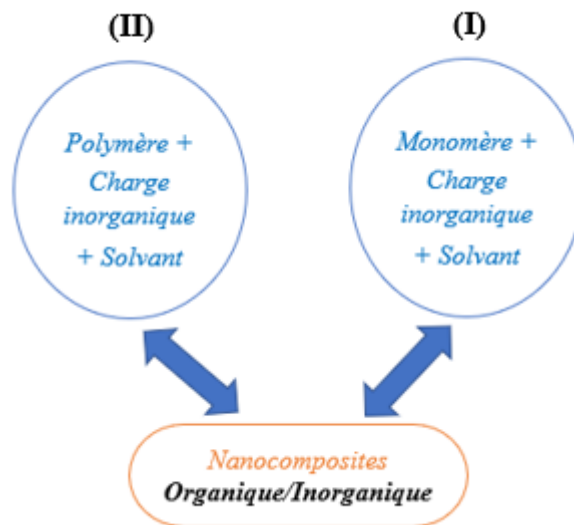
**Figure II.2 :** Illustration schématique de la préparation de nanopoudres GSO : Eu<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> par la méthode sol-gel.



**Figure II.3 :** a) La solution (Sol), b) Le gel sec (Xérogel), c) la poudre GSO.

### 3. Méthode d'élaboration des matériaux nano-composites

La fabrication de nano-composites dans des solvants s'effectue selon différents procédés (Figure II.4). L'accent principal est mis sur le développement de nano-composites à base de polymères solubles dans les solvants organiques.



**Figure II.4 :** Techniques d'élaboration des nano-composites par la voie du solvant.

#### 3.1. La voie in situ (I)

Des particules inorganiques de dimensions nanométrique sont dispersées dans une solution de monomère puis polymérisées à l'aide de l'une des méthodes de polymérisation conventionnelles. L'avantage inhérent de cette méthode réside dans la capacité de greffer des

polymères à la surface des particules [19]. Nous nous concentrons particulièrement sur la deuxième méthode de synthèse (II).

### 3.2. La voie ex situ (II)

Le polymère et les nanoparticules sont tous deux dissous ou dispersés dans le solvant, favorisant parfois une dispersion fine des charges au sein de la matrice polymère. Compte tenu de la force de cisaillement générée dans la solution de charge/polymère pendant le processus de mélange, qui est nettement inférieure à celle induite dans la masse fondue du polymère mélangé en l'absence de solvants, cela diminue la propension à l'agglomération des particules [19,20].

### 3.3. Elaboration des films de polymères dopé par GSO : $\text{Eu}^{3+}$

L'élaboration de nano-composites à base des polymères peut être réalisée selon deux approches distinctes : en utilisant un milieu solvant ou en effectuant le processus dans un polymère fondu. Dans cette section, nous allons synthétiser quelques protocoles couramment employés pour incorporer des nanoparticules de GSO :  $\text{Eu}^{3+}$  qui est déjà synthétisé par la voie sol-gel à base de Polystyrène (PS), Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et un mélange entre les deux (PS/PMMA) en utilisant la méthode du milieu solvant.

#### 3.3.1. Préparations de film de Polystyrène pur

La préparation des matériaux polymères sous forme des films mince se fait par la manière suivante :

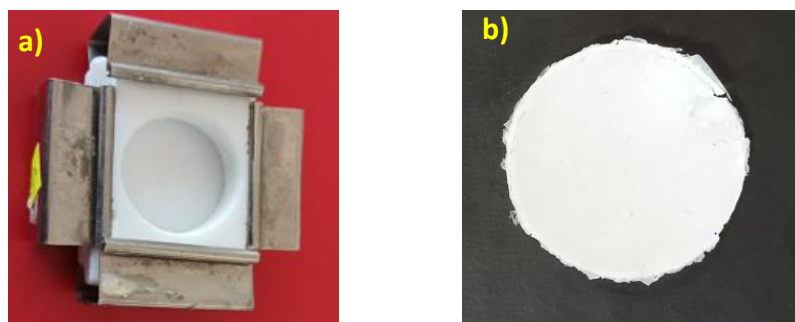
Premièrement, une certaine quantité de granulés de polystyrène et un volume de chloroforme sont mélangées dans un bécher et placés sous agitation magnétique à température ambiante jusqu'à dissolution complète du PS.

Le dépôt de couches minces a été réalisé sur le substrat (moule en téflon) (Figure II.5.a), qui a été simplement recouvert de la solution précédente et laissé à l'air libre jusqu'à évaporation

complète du solvant. Grâce à cette méthode, nous avons pu développer un film polymère avec l'épaisseur requise, lesquelles se forment uniformément sur toutes les surfaces du substrat.

### 3.3.2. Dopage de film PS par les nanoparticules de GSO : $\text{Eu}^{3+}$

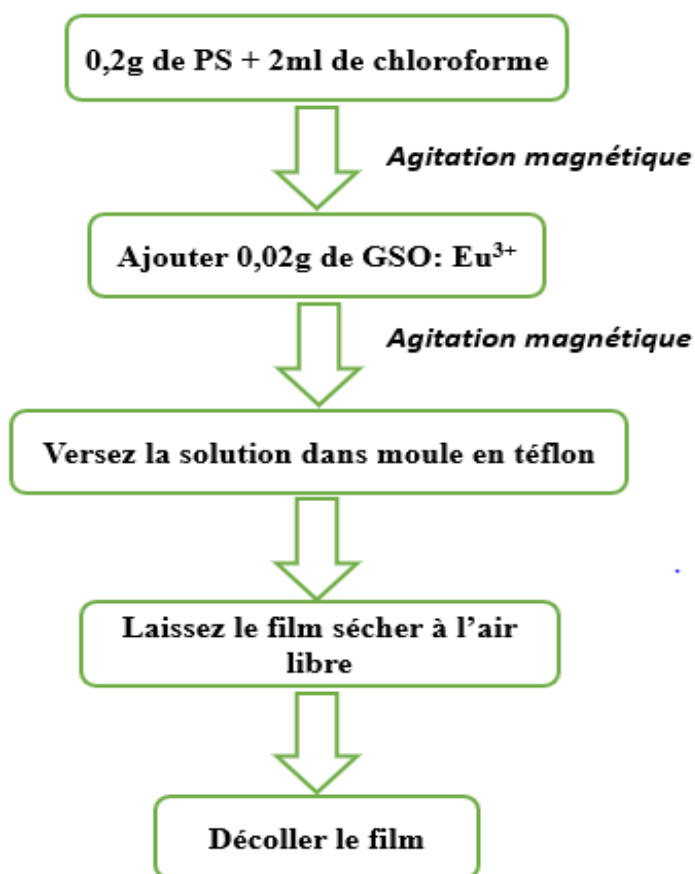
Afin de doppler la solution (PS + chloroforme) avec des nanoparticules de GSO :  $\text{Eu}^{3+}$  et de préparer les nano-composites de PS/GSO, la poudre synthétisée est introduite dans la solution de polystyrène (PS) précédente, puis agitée pendant 2 heures. Ensuite, cette solution est versée dans le moule et laisse sécher à l'air pendant une journée. Le résultat obtenu est un film mince non opaque (Figure II.5.b).



**Figure II.5 :** a) Moule en téflon, b) Film nano-composite (PS/GSO).

Nous avons suivi le même protocole pour la préparation de films composites pour différents pourcentages de GSO dans la matrice PS et à base du deuxième polymère PMMA afin de voir l'effet des différents polymères sur les propriétés structurales et optique des films composites.

La figure (II.6) résume ce protocole pour la préparation du nano-composite PS /GSO.



**Figure II.6 :** Organigramme représentant le protocole de préparation des nano-composites PS/GSO.

**Tableau II.2 :** Les nano-composites PS/GSO préparés avec différents teneurs en GSO : Eu<sup>3+</sup> dans le solvant.

| Echantillons | PS (g) | GSO (g) | Chloroforme (ml) |
|--------------|--------|---------|------------------|
| Pur          | 0.2    | 0       | 2                |
| 10%          | 0.2    | 0.02    | 2                |
| 20%          | 0.2    | 0.04    | 2                |
| 30%          | 0.2    | 0.06    | 2                |

**Tableau II.3 :** Les mesures approuvées pour la préparation du film nano-composite PMMA/GSO.

| Echantillon | PMMA (g) | GSO (g) | Chloroforme (ml) |
|-------------|----------|---------|------------------|
| 20 %        | 0.2      | 0.04    | 2                |

### 3.3.3. Elaboration de nano-composite à base d'un mélange de polymères (PS/PMMA) /GSO

Les polymères ont été mélangés en présence des nanoparticules de GSO dans le chloroforme pendant une période de 2 heures, selon les mesures illustrées dans le tableau (II.4). L'objectif de cette étude est de vérifier si l'intensité lumineuse d'un film composé d'une matrice de copolymères subit des variations.

**Tableau II.4 :** Les mesures approuvées pour la préparation du film nano-composite (PS/PMMA) /GSO.

| Echantillon | PS (g) | PMMA (g) | GSO (g) | Chloroforme (ml) |
|-------------|--------|----------|---------|------------------|
| 20%         | 0.1    | 0.1      | 0.04    | 2                |

### 3.3.4. Effet du volume de chloroforme sur la distribution des charges dans le polymère

Dans cette partie du travail, la variation du volume de chloroforme a été réalisée en maintenant la masse de polystyrène et la masse des nanoparticules GSO constantes pour deux échantillons de concentrations  $C_1 = 0.05\text{g/ml}$  et  $C_2 = 0.2\text{g/ml}$ .

Le tableau (II.5) récapitule l'ensemble des paramètres des produits employés dans la synthèse.

**Tableau II.5 :** Les masses des produits utilisés dans la synthèse des nano-composites

| Concentration d'échantillons (g/ml) | PS (g) | GSO (g) | Chloroforme (ml) |
|-------------------------------------|--------|---------|------------------|
| 0.05                                | 0.2    | 0.04    | 4                |
| 0.2                                 | 0.2    | 0.04    | 1                |

#### 4. Les techniques de caractérisation

La seconde partie de ce chapitre décrit les méthodes de caractérisation utilisées et les principes de base des techniques. On distingue, la diffraction des rayons X (DRX) utilisée pour identifier les phases, la microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour examiner la microstructure et l'EDAX est utilisée pour confirmer la présence de composants structuraux majeurs. La technique de photoluminescence (PL) a été utilisée pour étudier les propriétés optiques ainsi la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour mesurer les différences d'échange thermique et enfin le zetasizer nano (ZN) pour mesurer la taille et le potentiel zêta des particules et leur charge électrique en solution.

##### 4.1. La diffraction des rayons X (DRX)

###### 4.1.1. Introduction

C'est la méthode la plus fréquemment utilisée pour décrire la structure des matériaux cristallins, elle repose sur l'utilisation des rayons X, dont la longueur d'onde est de l'ordre de la distance interatomique ( $1\text{\AA}$ ) qui permet d'accéder à des informations sur l'arrangement atomique des matériaux étudiés. Elle offre la possibilité de surveiller comment les phases évoluent en fonction de diverses conditions expérimentales, telles que la température de recuit, la pression, la composition, etc. L'échantillon soumis à la diffraction des rayons X peut se présenter sous la forme d'un massif, d'une couche, ou de poudre.

###### 4.1.2. Le principe de fonctionnement

Quand les rayons X parviennent aux plans cristallins, ils interagissent soit avec les nuages électroniques des atomes formant ces plans, soit ils passent sans obstruction et peuvent poursuivre leur trajet vers le plan suivant. La distance entre les plans du réseau est appelée distance inter-réseau et est exprimée par  $d_{hkl}$  où les indices de Miller  $hkl$  indiquent la direction considérée au sein du matériau. Un faisceau parallèle et monochromatique de rayons X frappe

les plans selon un angle d'incidence  $\theta_{hkl}$ . Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline.

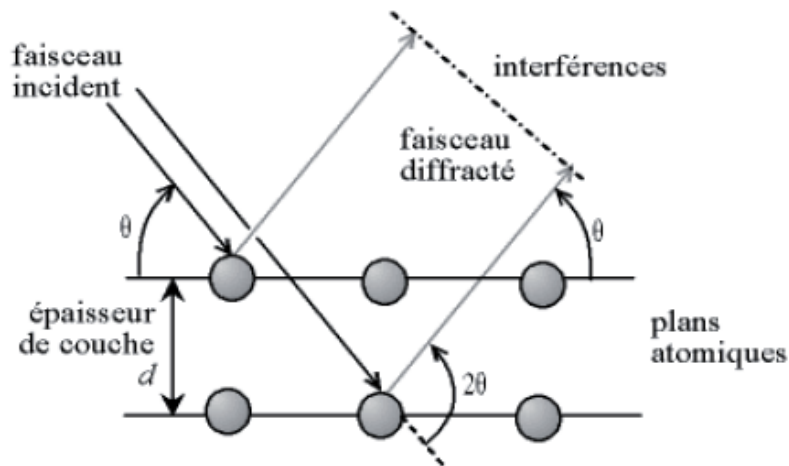
D'après la loi de Bragg [21] :

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

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (1)$$

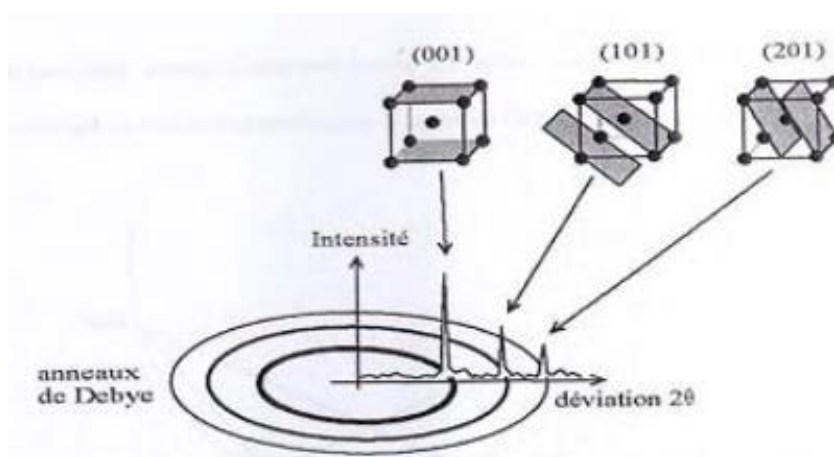
$$\text{Avec : } d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

- $d_{hkl}$ : distance inter-réticulaire entre deux plans successifs d'une famille de plans  $hkl$ .
- $a_0$ : paramètre de maille du cristal.
- $2\theta$  : angle de diffraction ou angle de Bragg.
- $n$  : ordre de plan de réflexion (nombre entier).
- $\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé.



**Figure II.7:** Schéma représentant l'application de la loi de Bragg [19.22].

En vertu de la loi de Bragg, chaque pic de diffraction peut être attribué à un plan atomique fictif. Ces plans sont identifiés par des indices de Miller ( $hkl$ ). Ainsi, les indices ( $hkl$ ) peuvent être associés aux pics de diffraction, un processus connu sous le nom d'indexation des pics.



**Figure II.8:** Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan ( $hkl$ ) (faisceau incident) [19].

En comparant les raies de diffraction les plus intenses avec une base de données telle que les fiches JCPDS-ICDD, qui répertorient tous les composés connus avec leurs caractéristiques, le logiciel High score plus identifie le composé en question. En règle générale, la composition chimique de l'échantillon n'est pas totalement inconnue. Parfois, on a connaissance du réseau cristallin, et on peut orienter le logiciel en lui fournissant des informations sur les éléments ou la structure déjà connus [23].

#### 4.1.3. Conditions d'analyse

Les analyses DRX ont été réalisées au laboratoire de l'université de Tlemcen. L'appareil utilisé est un diffractomètre Rigaku Miniflex 600 avec une source de rayonnement Cu Ka, une longueur d'onde de  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  et une tension d'accélération de 40 kV avec un courant de 15 mA. Les échantillons sont balayés dans la plage de  $10^\circ - 70^\circ$ , avec un pas de déplacement de  $0,02^\circ$ .

#### 4.1.4. Détermination de la taille des cristallites

Plusieurs méthodes ont été proposées pour déterminer la taille moyenne des cristallites, prenant en compte ou non les effets des contraintes. Certaines des méthodes les plus couramment utilisées incluent la méthode Scherrer, la méthode Williamson-Hall, la méthode Halder Wagner et la méthode Warren-Averbach. Dans cette étude, nous accordons une attention particulière à la méthode de Scherrer et Williamson-Hall, et les principes pertinents sont discutés dans la section suivante.

##### 4.1.4.1. Méthode de Scherrer

La méthode Debye-Scherrer est la plus simple à utiliser et fournit une échelle qui ignore les contraintes et la taille des cristallites est sous-estimée la taille des cristallites. Dans cette méthode, la taille des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense. En utilisant les équations suivantes (3) et (4) [24-26], nous avons pu déterminer le diamètre cristallin moyen  $D_{sh}$  pour tous les échantillons.

$$\beta_{hkl} = \sqrt{(\beta_{hkl})_{exp}^2 + (\beta_{hkl})_{ins}^2} \quad (3)$$

$$D_{sh} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta)} \quad (4)$$

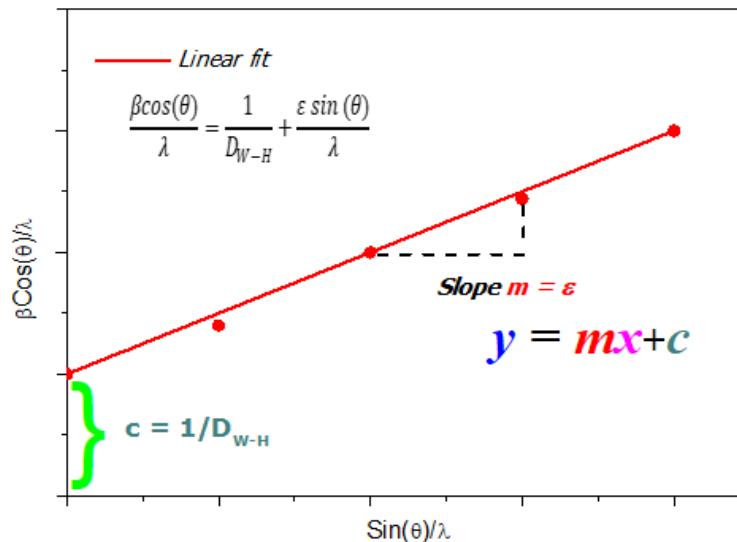
Où  $k$  est le facteur de forme (0,9),  $\beta_{hkl}$  est la largeur du profil de diffraction pur en radians,  $\beta_{exp}$  (mesurée) est la largeur intégrale calculée directement à partir du pic de diffraction et  $\beta_{ins}$  (instrumentale) représente la contribution de l'instrument à la largeur observée.,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X (0,15418 nm) et  $\theta$  l'angle de diffraction.

#### 4.1.4.2. Méthode de Williamson-Hall

Une grande partie de la recherche indique que la méthode de Williamson-Hall est la plus précise qui permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et des micro-contraintes. Elle consiste à considérer que toutes des contributions ont un caractère Lorentzien c'est-à-dire les largeurs intégrales correspondantes sont linéairement additives. Williamson et Hall ont proposé la formule suivante (5) [27,28].

$$\frac{\beta \cos(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{D_{W-H}} + \frac{\varepsilon \sin(\theta)}{\lambda} \quad (5)$$

Par conséquent, pour extraire simultanément les valeurs de taille des cristallites  $D_{W-H}$  et de micro-contraintes ( $\varepsilon$ ), les modifications de  $\beta \cos\theta/\lambda$  de tous les pics de diffraction doivent être tracées en fonction de  $\sin\theta/\lambda$  (voir la Figure II.9). En extrapolant une droite du diagramme de Williamson et Hall, on peut obtenir un axe à l'origine qui correspond à l'inverse de la taille moyenne des cristallites,  $1/D_{W-H}$  (nm). En revanche, la pente est proportionnelle au taux de micro-contraintes  $\varepsilon$  (%).

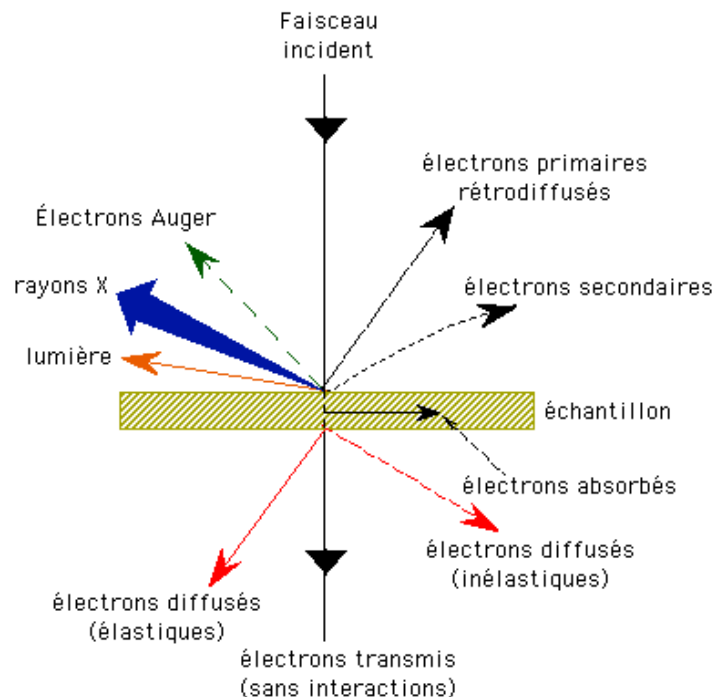


**Figure II.9:** Une droite du diagramme de Williamson et Hall.

#### 4.2. Le microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB), également connue sous le nom de « microscopie électronique à balayage », est une méthode puissante d'analyse de la topographie des surfaces. Elle repose principalement sur la détection d'électrons secondaires générés par l'impact d'un faisceau d'électrons primaires très étroit qui balaie la surface à inspecter. Cette technique permet d'acquérir des images avec une résolution et une profondeur de champ profonde, souvent inférieures à 5 nm [29].

De plus, d'autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon sont exploitées : la formation d'électrons rétrodiffusés, l'absorption des électrons primaires, voire l'émission de photons X et, dans certains cas, l'émission de photons quasi visibles. Chacune de ces interactions est souvent importante pour la topographie et la composition de la surface. La figure (II.10) représente l'ensemble d'électrons réémis lors de l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon, et ces électrons sont générés simultanément, permettant à la fois l'observation et l'analyse d'un objet sélectionné.



**Figure II.10:** Ensemble des radiations émises lors de l'interaction électron-matière [30].

On distingue plusieurs types d'électrons réémis :

➤ ***Emission d'électrons secondaires***

Lorsque des électrons d'énergie réduite (<50 eV) interagissent avec l'échantillon, des électrons sont expulsés par ionisation. Ces électrons secondaires, générés à proximité de la surface, sont les seuls détectés, ce qui permet d'obtenir des images à haute résolution (3-5 nm).

➤ ***Emission d'électrons rétrodiffusés***

Les électrons entrent dans l'échantillon dès qu'ils sont accélérés dans la colonne. Leur voyage à travers la matière entraîne différents niveaux de perte d'énergie. Leurs trajectoires seront aléatoires, et certains pourront revenir à la surface et être découverts après avoir quitté l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés ont une énergie plus élevée et peuvent provenir de couches plus profondes, ce qui entraîne une résolution d'image moins précise que celle des électrons secondaires (6 à 10 nm).

➤ ***Émission d'électrons Auger***

Ce sont des électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur (utilisé en analyse élémentaire) et du type de liaison chimique.

➤ ***Émission de rayons X***

Le faisceau d'électrons a suffisamment d'énergie pour ioniser les couches profondes d'atomes, émettant des rayons X. La résolution spatiale de l'analyse dépend de l'énergie détectée dans le faisceau de rayons X, du type de matériau et de la fluorescence secondaire. Généralement plus que des micromètres. Ce type de rayons X fournit des informations chimiques qualitatives et quantitatives sur les atomes cibles (analyse EDS : Energy Dispersive Spectroscopy).

### 4.3. Spectroscopie de Photoluminescence [23]

La photoluminescence, est une technique optique puissante pour caractériser les matériaux semiconducteurs et isolants, implique l'excitation des électrons de la bande de valence d'un semi-conducteur à l'aide d'un laser dont l'énergie excède le gap. Cela les fait passer de la bande de valence à la bande de conduction, créant des paires électrons-trous qui se recombinent, émettant ainsi des photons. La mesure de cette énergie révèle la nature de la recombinaison. Notre configuration expérimentale, utilisant le spectromètre de luminescence Perkin-Elmer LS50B, piloté par un logiciel FL-WinLab sur un ordinateur, permet la collecte et le traçage des photons émis pour obtenir le spectre d'émission du matériau. Ces expériences ont été menées au laboratoire du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA), avec les données stockées et traitées via le logiciel graphique OriginLab pro 8.5.

#### 4.3.1. Principe de fonctionnement

Concernant le principe de fonctionnement, le substrat est placé dans un cryostat sous ultra vide et à basse température. Un laser, agissant comme source d'excitation, focalise un faisceau lumineux sur l'échantillon à travers une lentille. Après la désexcitation, le matériau émet des photons qui sont diffractés vers un monochromateur, sélectionnant les longueurs d'onde une par une. Ensuite, le faisceau est dirigé vers un détecteur, transformant la lumière en un signal électrique, permettant ainsi de tracer le spectre d'émission de l'échantillon.

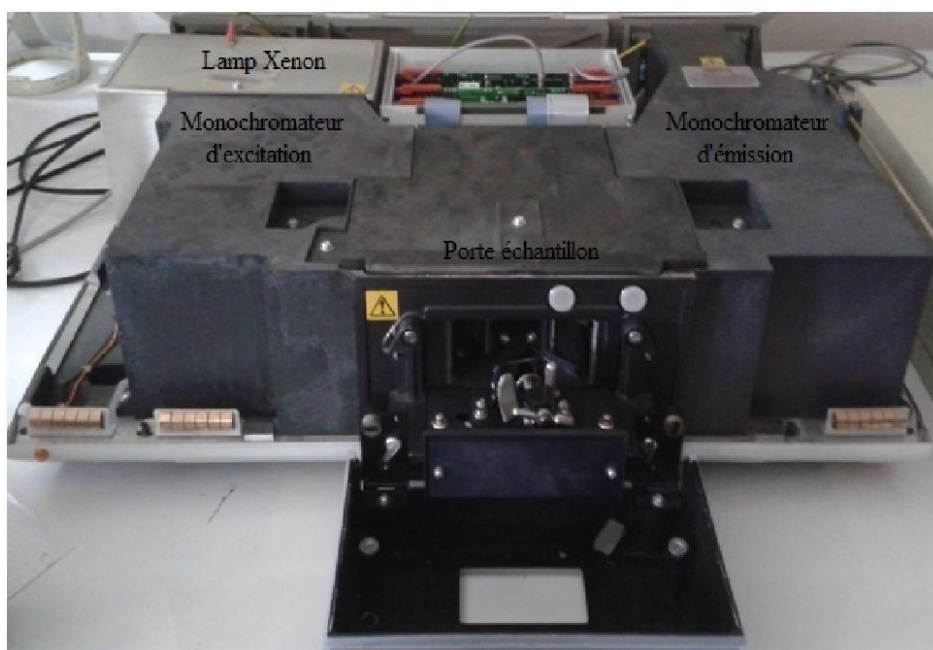
Deux types d'émission lumineuse peuvent être distingués : la fluorescence, caractérisée par une émission presque instantanée suivant l'excitation ( $\tau$  d'environ  $10^{-8}$  s), et la phosphorescence, où l'émission persiste pendant un laps de temps plus long ( $\tau$  allant de la fraction de seconde à plusieurs jours).

Diverses sources de lumière servent de stimuli, notamment des lasers, des photodiodes, ainsi que des lampes telles que des arcs au xénon et des lampes à vapeur de mercure. Les lasers

produisent une lumière de haute intensité sur une plage de longueurs d'onde étroite, généralement inférieure à 0,01 nm, éliminant ainsi le besoin de monochromateurs ou de filtres d'excitation. Cependant, cette méthode présente l'inconvénient d'une variation limitée de la longueur d'onde du laser. En revanche, les lampes à vapeur de mercure émettent un rayonnement linéaire et produisent une lumière proche de la longueur d'onde maximale.

#### 4.3.2. Description du spectromètre

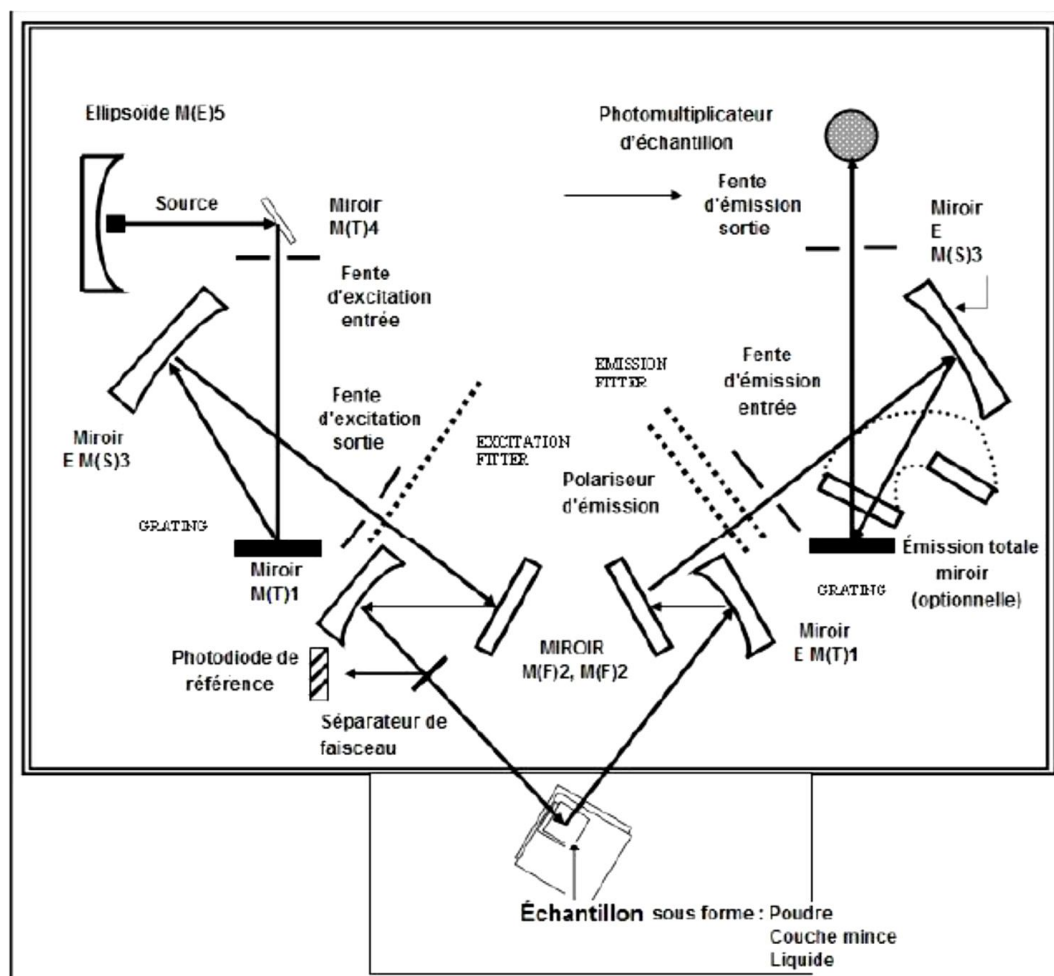
Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B (Figure II.11).



**Figure II.11 :** Spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50B (du CRNA/Alger).

Cet instrument représente une configuration spectroscopique entièrement automatisée composée de deux éléments interdépendants : une unité optique et une unité de contrôle de mesure et de traitement des données. Le schéma optique du dispositif est présenté sur la figure (II.12). La source lumineuse est une lampe au xénon d'une puissance de 150 W, et le faisceau lumineux émis par cette lampe est focalisé dans la fente d'entrée du monochromateur d'excitation, qui sert à sélectionner la longueur d'onde d'excitation d de l'échantillon. Une

partie du faisceau de sortie est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) à l'aide d'une plaque translucide (séparateur de faisceau). Le rayonnement lumineux émis par l'échantillon est dirigé vers un monochromateur à luminescence. Après avoir sélectionné la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par un tube photomultiplicateur.

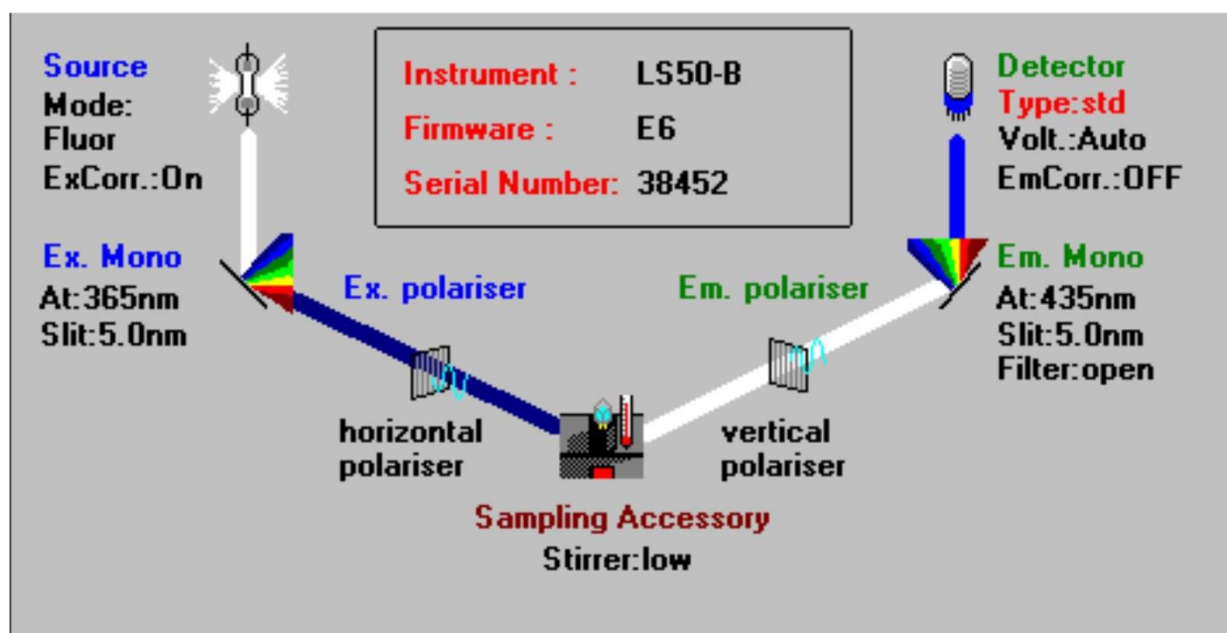


**Figure II.12:** Schéma optique du spectromètre de luminescence Perkin Elmer LS 50.

L'intensité du faisceau d'excitation nécessaire pour déterminer le rendement quantique  $\eta$  est mesurée à l'aide d'une photodiode de référence. Les signaux électriques analogiques provenant de tubes photomultiplicateurs sont convertis en signaux numériques. Un circuit électronique spécifique assure la liaison entre la partie optique de l'appareil et le micro-

ordinateur. Les différentes mesures sont gérées par un micro-ordinateur doté du logiciel spécial FL-Winlab (Fig. II.13).

Avant d'effectuer des mesures, certains paramètres doivent être ajustés comme l'ouverture de la fente des deux monochromateurs, la vitesse de balayage spectral et le temps de réponse de l'appareil. La résolution spectrale est affectée par la largeur de la fente et augmente à mesure que la fente devient plus petite. Cependant, l'utilisation de fentes très étroites peut réduire la quantité d'énergie atteignant le tube photomultiplicateur, ce qui peut introduire du bruit et dégrade la qualité spectrale.



**Figure II.13 :** Les différentes icônes de commande des paramètres expérimentaux de mesure des spectres par le logiciel FL-Winlab.

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

Le spectre d'émission, également appelé spectre de luminescence, décrit la variation de l'intensité d'émission en fonction de la longueur d'onde de l'émission sur un intervalle unitaire de longueur d'onde. Lors de la mesure de ce spectre, la longueur d'onde du rayonnement d'excitation reste constante. Pour obtenir un spectre d'émission, il faut définir d'abord la longueur d'onde d'excitation souhaitée avec un monochromateur d'excitation, puis effectuer

un balayage sur la plage spectrale d'intérêt avec un monochromateur d'émission. Le spectre d'excitation est mesuré en réglant la longueur d'onde d'émission et en balayant avec un monochromateur d'excitation.

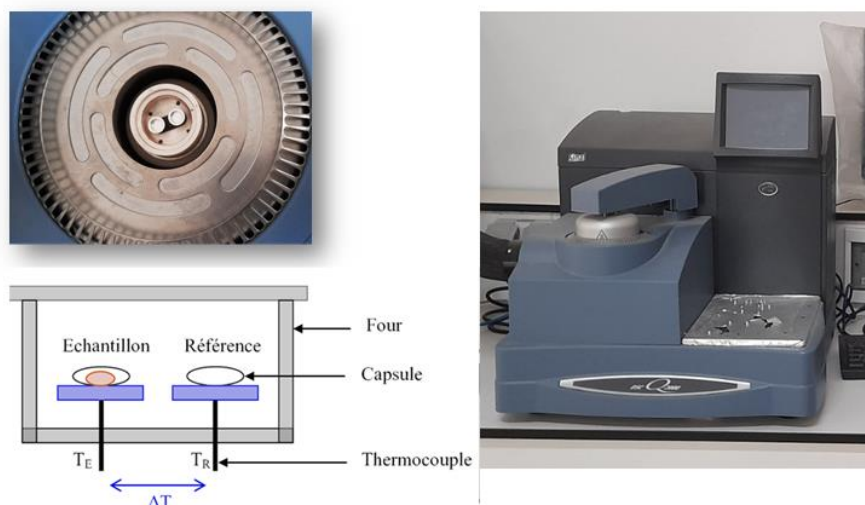
Le dispositif utilisé couvre une large gamme spectrale de 200 nm à 900 nm. Le logiciel d'exploitation de l'appareil peut être utilisé pour définir un certain nombre de paramètres qui se produisent pendant la mesure, tels que la vitesse de balayage, la largeur de fente du monochromateur (2,5, 5 et 10 nm) et la tension du tube photomultiplicateur. Cela permet d'enregistrer les spectres d'émission d'échantillons de formes diverses (poudre, monocristal, couche mince).

#### **4.4. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une méthode d'analyse thermique qui mesure les variations de flux de chaleur liées aux changements physiques et chimiques d'un matériau en fonction de la température. Elle implique l'analyse comparative des flux de chaleur entre un échantillon et une référence pendant des cycles de chauffage ou de refroidissement contrôlés. Elle permet de déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des polymères, verres métalliques et liquides ioniques, la température de fusion et température de cristallisation comme elle peut mesurer l'enthalpie de la transition pour déterminer le taux de réticulation d'un polymère particulier.

L'analyse thermique de nos composites a été effectuée au niveau de laboratoire de recherche sur les macromolécules (LRM) à l'Université de Tlemcen à l'aide d'un appareil de calorimétrie différentielle à balayage Q2000 (TA Instruments, Co, Inc, USA) (voir la Figure II.14) équipé d'un bloc de refroidissement (RCS-90). Cette technique nous a permis de mesurer les températures de transition vitreuse des différents films nano-composites préparés et qui sont déterminées par un logiciel fourni avec la DSC.

Afin d'examiner les propriétés thermiques des films composites, nous avons réalisé un cycle de chauffage à une vitesse de 3°C/min dans une plage de température allant de 10°C à 175°C.



**Figure II. 14 :** Calorimétrie différentielle à balayage (DSC TA instrument Q2000).

#### 4.5. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible, également appelée spectrométrie UV-visible, est une méthode d'analyse basée sur l'interaction des photons ayant des longueurs d'onde situées dans les domaines de l'ultraviolet (200 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 800 nm) ou du proche infrarouge (800 nm - 1400 nm) (voir la Figure II.15). Lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement dans ces plages de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes peuvent subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les échantillons analysés sont généralement sous forme de solutions, bien qu'ils puissent aussi être gazeux et, plus rarement, solides.

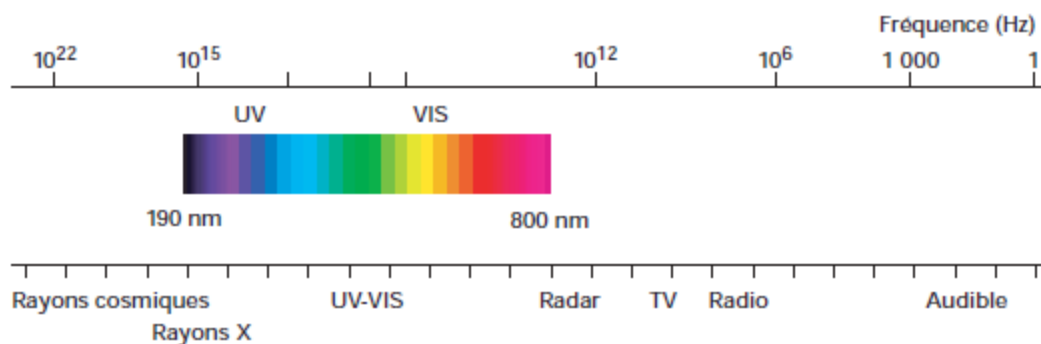
Dans cette application, le rayonnement UV-VIS peut être considéré comme une onde électromagnétique porteuse d'une énergie  $E$  qui lui est liée par sa relation à sa fréquence  $\nu$  [31] :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (6)$$

Avec  $h$  : la constante de Planck ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s).

$c$  : La vitesse de la lumière dans le milieu où se propage l'onde ( $c = 3 \cdot 10^8$  m/s dans le vide),

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement, exprimée habituellement en nanomètres (nm).



**Figure II.15:** Domaine spectral du rayonnement électromagnétique.

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde spécifique. Un monochromateur permet de générer une lumière monochromatique à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette dont la longueur d'onde est sélectionnée par l'utilisateur. Une lumière incidente monochromatique d'intensité  $I_0$  traverse une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité  $I$  de la lumière transmise. La valeur affichée par un spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde testée. Les spectrophotomètres peuvent être utilisés pour mesurer instantanément l'absorption à des longueurs d'onde spécifiques ou pour créer des spectres d'absorption (spectrophotomètres à balayage). Dans cette étude, on a utilisé un spectrophotomètre de type Analytik jena Specord 200 plus.

#### 4.6. Le Zetasizer Nano

La technique Zetasizer est une méthode analytique utilisée pour déterminer la distribution granulométrique des particules en suspension dans un liquide [32]. Parce que c'est un aspect important qui doit être pris en compte dans de nombreuses applications. Par exemple, dans les applications médicales, une distribution étroite de la taille des nanoparticules peut être importante pour garantir une administration uniforme des médicaments. Cette technique permet la mesure du potentiel zêta, mesure du potentiel électrique à la surface des particules en suspension dans un liquide [33]. Également appelé potentiel électrocinétique ou potentiel de surface.

La distribution de la taille des particules a été effectuée à 25 °C en utilisant un instrument Malvern Zetasizer Nano ZS qui fonctionne généralement selon les étapes suivantes :

##### 4.6.1. Préparation de l'échantillon

Une masse de 2mg de la poudre GSO :  $\text{Eu}^{3+}$  sont dispersées dans un volume de 5ml de chloroforme sous une agitation jusqu'à l'homogénéité de la solution. Ensuite la solution a été placée dans un bain ultrason pendant 1h. Il est important de bien disperser les particules pour obtenir des mesures précises.

##### 4.6.2. Mesure de la distribution de taille des particules

L'échantillon est placé dans la cellule de mesure Zetasizer. La lumière laser traverse l'échantillon et la diffusion de la lumière est mesurée. En analysant les modèles de diffusion, Zetasizer peut déterminer la distribution granulométrique des particules dans un échantillon.

##### 4.6.3. Mesure du potentiel zêta

Zetasizer utilise la technique de diffusion dynamique de la lumière pour mesurer le potentiel de charge des particules, également appelé potentiel zêta. Cela nous permet de comprendre la stabilité des suspensions colloïdales.

## Références bibliographiques

- [1] Tran, D., Cren, P., & Capdeville, A. (2017). Pulmonaire non cardiogénique fatal après injection de gadolinium. *Annales françaises de médecine d'urgence*, 7(6), 396, DOI:10.1007/s13341-017-0798-1.
- [2] Xu, H., Sun, Q., An, Z., Wei, Y., & Liu, X. (2015). Electroluminescence from europium (III) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 293, 228-249, <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.018>.
- [3] Huang, J., Zhang, X., Fang, T., Liu, B., Lv, T., & Mao, Z. (2020). Effect of La content on infrared radiation performance of lanthanum-cerium oxides for high temperature application. *Optical Materials*, 108, 110211, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110211>.
- [4] Fneich, H. (2018). Matériaux luminescents à base de silice dopés d'ions de terres rares (Doctoral dissertation, Université Montpellier).
- [5] Abulyazied, D. E., Saudi, H. A., Zakaly, H. M., Issa, S. A., & Henaish, A. M. A. (2022). Novel nanocomposites based on polyvinyl alcohol and molybdenum nanoparticles for Gamma irradiation shielding. *Optics & Laser Technology*, 156, 108560, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108560>.
- [6] Andrade, A. B., & Valerio, M. E. (2014). Structural and optical properties of the nanopowder of the  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$  produced by sol gel route. *Radiation measurements*, 71, 55-60, <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.04.014>.
- [7] Hamroun, M. S. E., Bachari, K., Guerbous, L., Berrayah, A., & Mechernene, L. (2019). Structural and optical properties of LSO scintillator-polymer composite films. *Optik*, 187, 111-116, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.05.022>.
- [8] Rabie, S. T., Mahran, A. M., Kamel, E. M., & Abdel Hamid, N. H. (2008). Photodegradation of polystyrene stabilized with uracil derivative. *Journal of applied sciences research*, 4(12), 2015-2026.
- [9] Ali, U., Karim, K. J. B. A., & Buang, N. A. (2015). A review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*, 55(4), 678-705, <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>.

- [10] Taguenang, J. M., Kassu, A., Ruffin, P. B., Brantley, C., Edwards, E., & Sharma, A. (2008). Reversible UV degradation of PMMA plastic optical fibers. *Optics communications*, 281(8), 2089-2092, <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2007.12.031>.
- [11] Zarzycki, J. (1982). *Les verres et l'état vitreux*. Elsevier Masson.
- [12] Livage, J., Beteille, F., Roux, C., Chatry, M., & Davidson, P. (1998). Sol-gel synthesis of oxide materials. *Acta materialia*, 46(3), 743-750, [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00255-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00255-3).
- [13] Livage, J., Henry, M., & Sanchez, C. (1988). Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in solid state chemistry*, 18(4), 259-341, [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2).
- [14] Yang, H., Zhu, M., & Li, Y. (2023). Sol-gel research in China: a brief history and recent research trends in synthesis of sol-gel derived materials and their applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 106(2), 406-421, <https://doi.org/10.1007/s10971-022-05750-y>.
- [15] Junaidi, J., Sulistiani, W., Efridahniar, Y., Pratiwi, I., Firdaus, I., Manurung, P., & Karo, P. K. (2023). Synthesis and Characterization of Ag/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Based on Rice Husk Silica Using Sol-Gel Method. *Journal of Nano Research*, 78, 31-42, <https://doi.org/10.4028/p-54swgk>.
- [16] Alsalme, A., & Alsaedi, H. (2023). Fabrication of selective and sensitive hydrazine sensor using sol-gel synthesized mose2 as efficient electrode modifier. *Crystals*, 13(2), 161, <https://doi.org/10.3390/cryst13020161>.
- [17] Thompson, A., Linsky, Z. M., & Welch, L. A. (2023). A fluorescent enhancement method for footwear impressions in ice melt products. *Canadian Society of Forensic Science Journal*, 1-9, <https://doi.org/10.1080/00085030.2023.2240667>.
- [18] Villanueva-Ibañez, M. (2005). HfO<sub>2</sub> et SrHfO<sub>3</sub> dopés terres rares réalisés par procédé sol-gel : analyses structurales, propriétés optiques et potentialités en scintillation (Doctoral dissertation, Lyon 1).
- [19] Bessi, A. (2019). Synthèse et caractérisations d'un composite à base de polymère (Doctoral dissertation, Université Mohamed Kheider-Biskra).

- [20] Tanahashi, M. (2010). Development of fabrication methods of filler/polymer nanocomposites: With focus on simple melt-compounding-based approach without surface modification of nanofillers. *Materials*, 3(3), 1593-1619, <https://doi.org/10.3390/ma3031593>.
- [21] Patterson, A. L. (1939). The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical review*, 56(10), 978, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [22] Serna, F., Lagneau, J., & Carpentier, J. M. (2014). La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. *Chim. Nouv*, 1-12.
- [23] Hamroun, M.S.E. (2016). Etude des propriétés structurales et optiques des orthosilicates (Lu, Y)<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> dopés par l'ion lanthanide trivalent Ce<sup>3+</sup> synthétisés par voie sol-gel. Doctoral dissertation, Université de Tlemcen.
- [24] Hamroun, M. S. E., Guerbous, L., & Bensafi, A. (2018). Photoluminescence spectroscopy and structural characterization of Ce<sup>3+</sup>-doped LYSO nanocrystalline powders. *Optik*, 158, 1548-1552, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.01.034>.
- [25] Boukerika, A., & Guerbous, L. (2014). Annealing effects on structural and luminescence properties of red Eu<sup>3+</sup>-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanophosphors prepared by sol-gel method. *Journal of luminescence*, 145, 148-153, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.07.037>.
- [26] Hassanzadeh-Tabrizi, S. A. (2011). Low temperature synthesis and luminescence properties of YAG: Eu nanopowders prepared by modified sol-gel method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21(11), 2443-2447, [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61034-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61034-0).
- [27] Al-Hazmi, G. H., El-Desouky, M. G., & El-Bindary, A. A. (2022). Synthesis, characterization and microstructural evaluation of ZnO nanoparticles by William-Hall and size-strain plot methods. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 36(4), 815-829, DOI: 10.4314/bcse.v36i4.8.
- [28] Abdulrahman, N. A., & Haddad, N. I. (2020). Braggs, Scherre, Williamson-Hall and SSP analyses to estimate the variation of crystallites sizes and lattice constants for ZnO nanoparticles synthesized at different temperatures. *NeuroQuantology*, 18(1), 53, DOI:10.14704/nq.2020.18.1.NQ20107.

- [29] Fu, B., Jiang, H., Che, Y., Yang, H., & Luo, Z. (2020). Microanatomie du corps vertébral lombaire au moyen de la microscopie électronique à balayage. *Revue de Chirurgie Orthopédique et Traumatologique*, 106(4), 412, <https://doi.org/10.1016/j.rcot.2020.03.015>.
- [30] C. Lgessus, « Microscopie électronique à balayage », *Techniques de l'ingénieur*, Ed CNRS, France, vol P1 (1995) p 865.
- [31] D Benedetto, Philippe Breuil, *Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible*, *Techniques de l'Ingenieur*, 2595 (2007)
- [32] Shan, S., Wang, W., Liu, D., Zhao, Z., Shi, W., & Cui, F. (2020). Remarkable phosphate removal and recovery from wastewater by magnetically recyclable La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. *Journal of hazardous materials*, 397, 122597, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122597>.
- [33] Dembek, M., Bocian, S., & Buszewski, B. (2022). Solvent influence on zeta potential of stationary phase—mobile phase interface. *Molecules*, 27(3), 968, <https://doi.org/10.3390/molecules27030968>.

*Chapitre III :*  
*Etude des orthosilicates de*  
*gadolinium  $Gd_2SiO_5$*

Au cours des dernières années, la recherche sur les matériaux luminescents inorganiques a considérablement progressé. Les terres rares (RE) sont largement reconnues pour leur utilisation répandue dans ces matériaux [1]. Récemment, les nanocristaux dopés aux terres rares ont émergé comme des candidats prometteurs pour servir de luminophores dans diverses applications avancées telles que les écrans luminescents, les amplificateurs, la conversion ascendante, l'imagerie des systèmes biologiques [2], les diagnostics médicaux nucléaires, les lampes fluorescentes sans mercure, les détecteurs de rayons gamma, de rayons X, ainsi que pour la surveillance des neutrons thermiques [3]. Parmi ces matériaux, l'oxyorthosilicate de gadolinium dopé aux terres rares,  $Gd_2SiO_5 : RE$ , occupe une place particulièrement importante en raison de ses excellentes propriétés, de son temps de décroissance rapide, de son haut rendement lumineux et de sa bonne résistance aux radiations. En outre, il trouve également des applications dans les revêtements de barrière environnementale (EBC) et les guides d'ondes. L'intérêt suscité par l'invention de la lumière blanche, obtenue par la combinaison de luminophores rouge, vert et bleu avec des puces dans l'ultraviolet proche, est immense et se manifeste dans de multiples domaines d'application. Des matériaux co-dopés tels que les nanostructures de  $BiPO_4$  et de  $Gd_2SiO_5$  se révèlent extrêmement prometteurs pour leurs applications pratiques en optoélectronique, en étiquetage anti-contrefaçon et en bio-imagerie multicolore [4].

L'objectif principal de ce travail est de présenter l'amélioration des propriétés de photoluminescence et structurales du scintillateur d'orthosilicate de gadolinium co-dopé  $Ce^{3+}$  et  $Eu^{3+}$   $Gd_2SiO_5$  (GSO : Eu, Ce) élaboré par la méthode sol-gel avec différentes concentrations de ces éléments de terres rares. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage (MEB), La microanalyse à rayons X dispersive en énergie (EDX) et spectroscopie de photoluminescence

## 1. Etude de l'effet du Co-dopage de $Ce^{3+}$ et $Eu^{3+}$ sur la matrice $Gd_2SiO_5$

### 1.1. Caractérisation structurale par DRX

Les diffractogrammes des rayons X (DRX) des échantillons de  $Gd_2SiO_5$  : X%  $Ce^{3+}$ , Y%  $Eu^{3+}$  synthétisés par procédé sol-gel et recuits à 1000 °C avec différentes concentrations d'euprimum et de cérium sont présentés sur les figures (III.1.a), et (III.1.b) respectivement. Les résultats montrent que les poudres cristallisent dans la structure  $Gd_2SiO_5$  monoclinique du groupe d'espace  $P2_1/c$ , et ses pics sont indexés conformément à la fiche ICSD 00-040-0287. Par ailleurs, on note également la présence de pics attribués à des phases indésirables de  $Gd_{4.87}(SiO_4)_3O$ .

Il est également observé que, pour les échantillons dopés au cérium, l'intensité des pics décroît à mesure que le pourcentage de dopant augmente. À mesure que le dopage au  $Ce^{3+}$  augmente, les intensités maximales de DRX diminuent, ce qui suggère une cristallinité réduite, probablement due à la perturbation de la structure cristalline par le  $Ce^{3+}$ .

Afin de comprendre l'évolution des paramètres structuraux en fonction des pourcentages de co-dopage en  $Ce^{3+}$  et  $Eu^{3+}$ , la taille cristallite moyenne et les paramètres de maille ont été déterminés. En se basant sur l'équation de Debye-Scherrer, nous avons pu déterminer les tailles cristallites  $D_{sh}$  de tous les échantillons en utilisant l'équation (1) ci-dessous [9] :

$$D_{sh} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (1)$$

Où  $k$  est le facteur de forme (0,9),  $\beta_{hkl}$  est la largeur du profil de diffraction pur en radians,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X (0,15418 nm),  $\theta$  est l'angle de diffraction. Les résultats

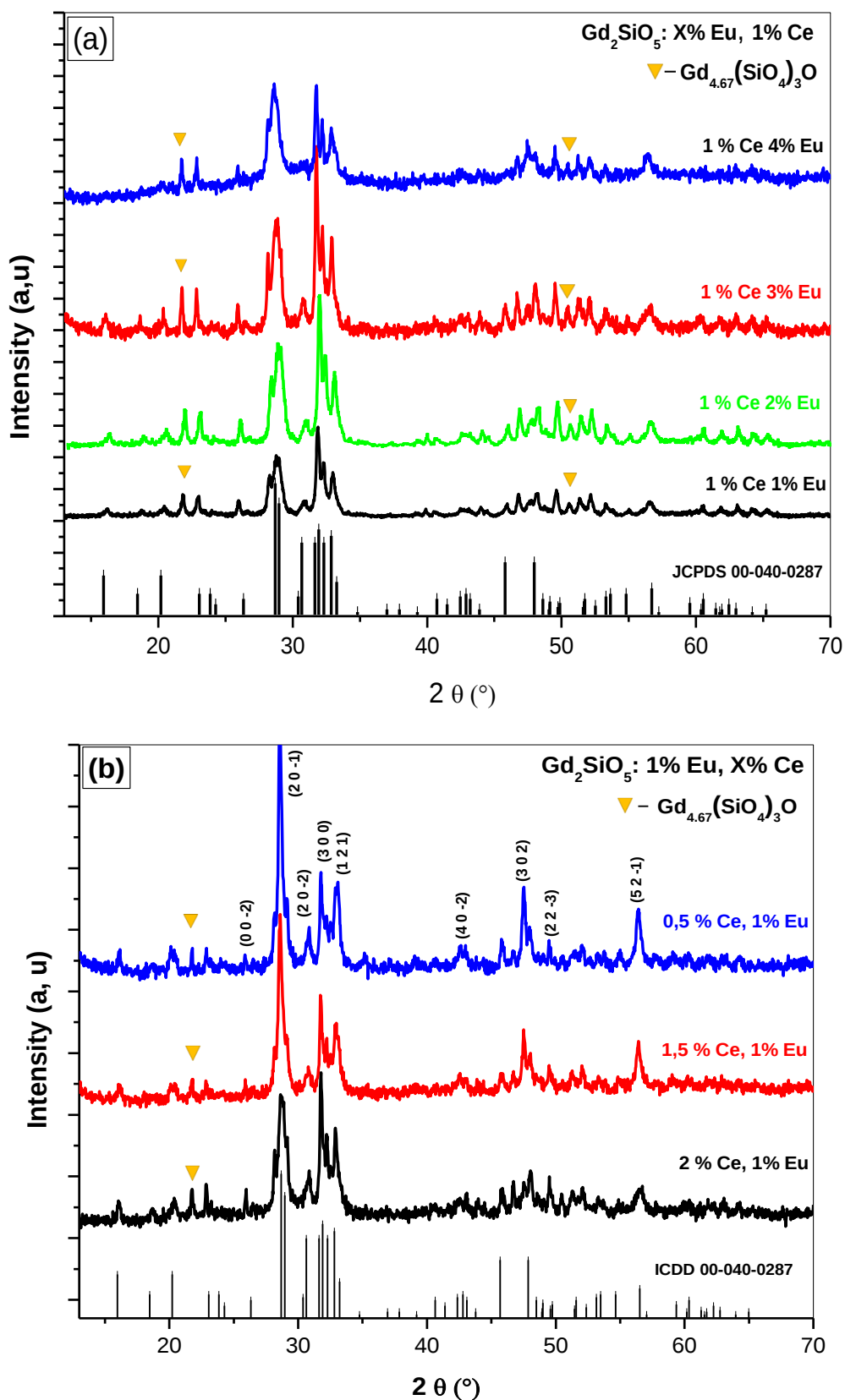
obtenus indiquent que les poudres polycristallines ont une taille moyenne allant de 11 nm à 12 nm. Les paramètres cristallographiques des échantillons sont donnés dans les Tableaux 1 et 2.

**Tableau III.1 :** Paramètres cristallographiques et taille des cristallites du  $Gd_2SiO_5$  : 1%  $Eu^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  (0,5, 1,5, 2%).

|                        | GSO: 1% $Eu^{3+}$<br>$Ce^{3+}$ (0.5%) | GSO: 1% $Eu^{3+}$<br>$Ce^{3+}$ (1.5%) | GSO: 1% $Eu^{3+}$<br>$Ce^{3+}$ (2%) |
|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Crystallite size (nm)  | 12.2                                  | 11.5                                  | 12.1                                |
| $a$                    | 9.11                                  | 9.08                                  | 9.11                                |
| $b$                    | 7                                     | 7.08                                  | 7.09                                |
| $c$                    | 6.79                                  | 6.80                                  | 6.78                                |
| $V$ ( $\text{\AA}^3$ ) | 414.12                                | 416.7                                 | 417.8                               |

**Tableau III.2 :** Paramètres cristallographiques et taille des cristallites du  $Gd_2SiO_5$  : 1%  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  (1, 2, 3, 4%).

|                        | GSO: 1% $Ce^{3+}$<br>$Eu^{3+}$ (1%) | GSO: 1% $Ce^{3+}$<br>$Eu^{3+}$ (2%) | GSO: 1% $Ce^{3+}$<br>$Eu^{3+}$ (3%) | GSO: 1% $Ce^{3+}$<br>$Eu^{3+}$ (4%) |
|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Crystallite size (nm)  | 11.2                                | 11.3                                | 11.0                                | 11.2                                |
| $a$                    | 9.12                                | 9.14                                | 9.07                                | 9.06                                |
| $b$                    | 7                                   | 7.14                                | 7.06                                | 7.08                                |
| $c$                    | 6.78                                | 6.77                                | 6.84                                | 6.85                                |
| $V$ ( $\text{\AA}^3$ ) | 420.52                              | 419.60                              | 418.52                              | 417.29                              |



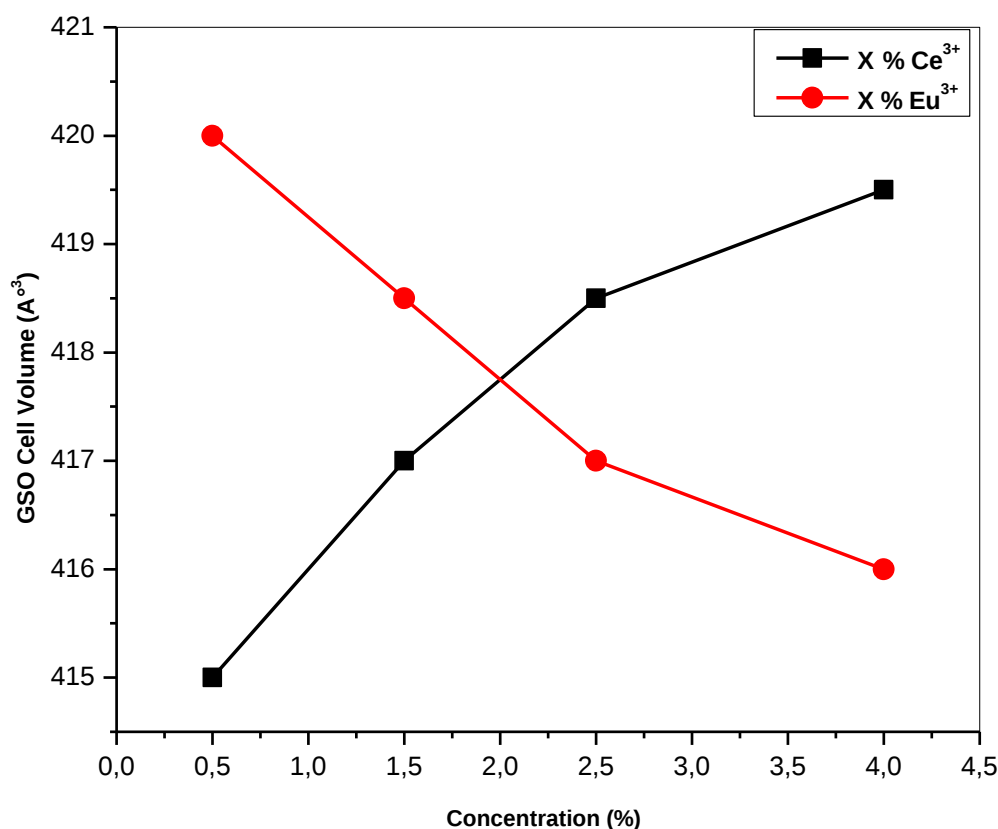
**Figure III.1** : Diagrammes XRD : (a) GSO : X%  $Eu^{3+}$ , 1%  $Ce^{3+}$  et (b) GSO : X%  $Ce^{3+}$ , 1%  $Eu^{3+}$ .

De la littérature, dans la matrice monoclinique  $Gd_2SiO_5$  avec le groupe spatial P21/c (14), ils existent deux sites de Gd, l'un à 9 coordonnées et l'autre à 7 coordonnées. Le rayon ionique des lanthanides dans l'environnement à 9 et 7 coordonnées est : Gd : 0.938 et 1.000 Å, Ce : 1.010 et 1.070 Å, Eu : 0.947 et 1.010 Å [5,6]. Ces informations sont regroupées dans le tableau III.3.

**Tableau III.3 :** Les rayons ioniques et les coordinations des terres rares dans les ions d'oxyde dans les orthosilicates

| Les ions de terres rares            | $Gd^{3+}$ |         | $Ce^{3+}$ |         | $Eu^{3+}$ |         |
|-------------------------------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
|                                     | Site A1   | Site A2 | Site A1   | Site A2 | Site A1   | Site A2 |
| <b>Nombre total de coordination</b> | 9         | 7       | 9         | 7       | 9         | 7       |
| <b>Rayon ionique (Å)</b>            | 0.938     | 1.000   | 1.010     | 1.070   | 0.947     | 1.010   |

Les résultats illustrés dans la Figure III.2 mettent en évidence l'impact du dopage par les ions de terres rares  $Ce^{3+}$  et  $Eu^{3+}$  sur le volume de maille de la structure  $Gd_2SiO_5$ . On remarque une augmentation du volume cellulaire de  $Gd_2SiO_5$  à mesure que la concentration en cérium augmente, ce qui suggère une substitution efficace des sites  $Gd^{3+}$  par des sites  $Ce^{3+}$ . Cette constatation peut être expliquée par le fait que le rayon ionique du  $Ce^{3+}$  est plus grand que celui du  $Gd^{3+}$  et de l' $Eu^{3+}$  [7]. En revanche, la réduction du volume cellulaire de la matrice  $Gd_2SiO_5$  avec l'augmentation de la concentration en ions  $Eu^{3+}$  s'explique par le rayon ionique plus petit de l'euprium par rapport au cérium, ce qui conduit à son occupation des sites  $Gd^{3+}$  et  $Ce^{3+}$ .

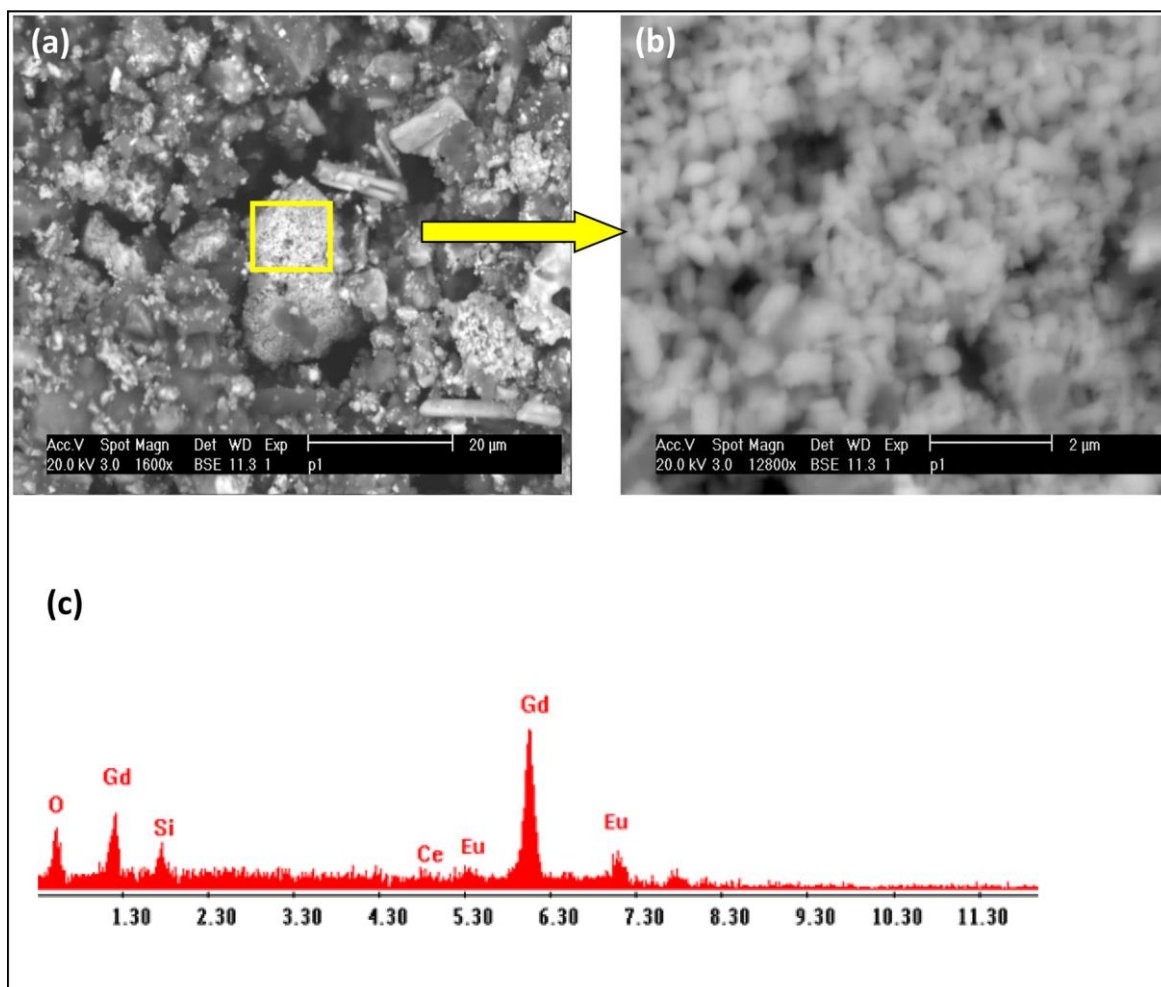


**Figure III.2 :** Variation du volume de la cellule unitaire des matrices hôtes GSO avec la concentration de dopage  $Ce^{3+}$  et  $Eu^{3+}$ .

### 1.2. Morphologie des poudres de GSO : $Eu^{3+}$ , $Ce^{3+}$

Il est connu que les particules lumineuses sphériques ont 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 améliorent ainsi l'efficacité lumineuse, l'émission et la luminosité de ce matériau [8]. Les figures (III.3.a) et (III.3.b) montrent la morphologie des échantillons de GSO :  $Eu^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  recuits à 1000 °C avec un grossissement de 20 et 2 kX, dans lesquelles on observe la formation de particules agglomérées et une large distribution asymétrique de la taille des particules, avec une morphologie irrégulière exempte de pores. La figure (III.3.c) montre les profils EDAX de l'échantillon GSO :  $Eu^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ , qui confirment la présence des principaux constituants Gd, Si, O, Eu et Ce dans les

nanophosphores dopés aux lanthanides respectifs. Aucun élément supplémentaire ne fait partie de la composition requise de la poudre.



**Figure III.3 :** (a, b) Images SEM de GSO :  $Eu^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  et (c) profils EDAX.

### 1.3. Étude de photoluminescence

Il est très important d'augmenter la concentration d'extinction de l'émission d'euporium dans le  $Gd_2SiO_5$  et également l'intensité de l'émission d' $Eu^{3+}$  par le co-dopage de  $Ce^{3+}$  dans la structure  $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$ . La figure (III.4) montre les spectres d'excitation PL des échantillons GSO : 1%  $Eu^{3+}$ , 1%  $Ce^{3+}$  enregistrés dans la gamme 200-550 nm, en gardant la longueur d'onde d'émission constante à 620 nm. Une forte bande large localisée entre 200 et 300 nm est centrée

à environ 250 nm, ce qui peut être attribué aux transitions de charge de l'atome d'oxygène  $O^{2-}$  aux ions  $Eu^{3+}$  [9,10]. Cependant, à partir du spectre d'excitation d' $Eu^{3+}$ , on peut déduire la longueur d'excitation permettant d'obtenir une intensité d'émission maximale des échantillons. En fait, pour observer la contribution des ions  $Ce^{3+}$  dans le GSO : Eu, nous avons enregistré une émission du  $Ce^{3+}$  sous deux longueurs d'onde d'excitation de 360 et 250 nm, comme indiqué dans la figure (III.5). Les spectres d'émission sont constitués d'une bande asymétrique et d'une émission bleue-violette intense dans la gamme de 360-550 nm centrée sur 420 nm, qui peut être attribuée à la transition  $5d \rightarrow 4f$  de  $Ce^{3+}$  dans le GSO [11]. Une intensité d'émission significative est observée dans le cas de  $\lambda_{ex} = 360$  nm par rapport à  $\lambda_{ex} = 250$  nm. Ces résultats indiquent que les ions  $Ce^{3+}$  peuvent être excités par la lumière incidente d'une longueur d'onde de 250 nm en raison de la division du niveau d'énergie [12].

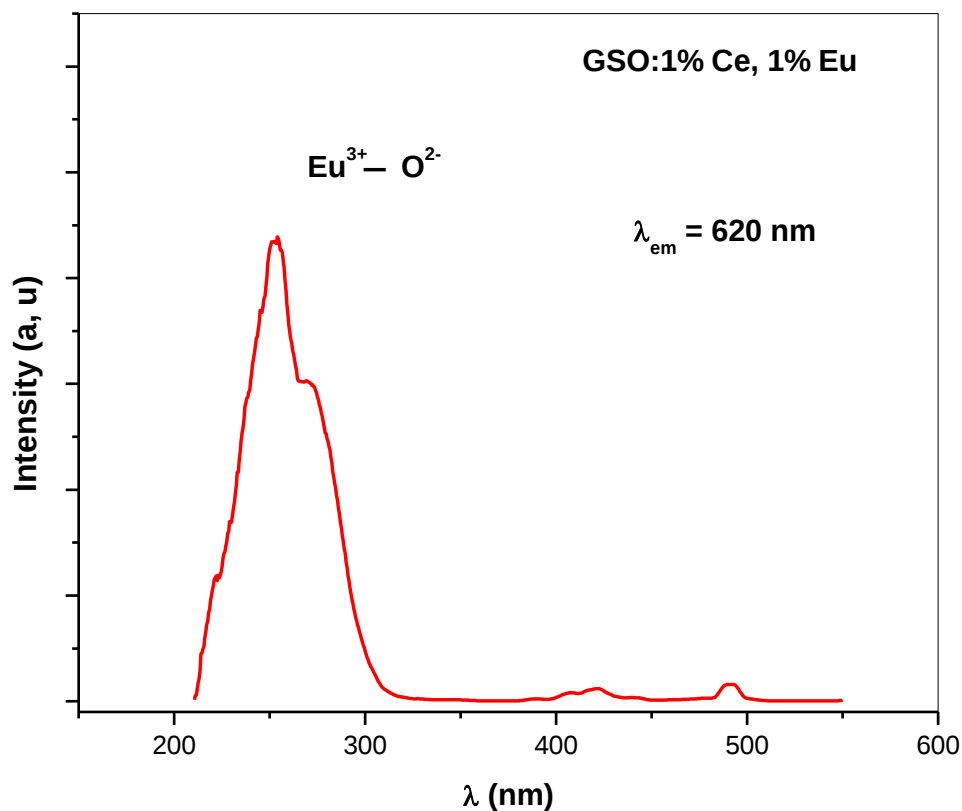


Figure III.4 : Spectres d'excitation de l'échantillon GSO : 1%  $Eu^{3+}$ , 1%  $Ce^{3+}$ .

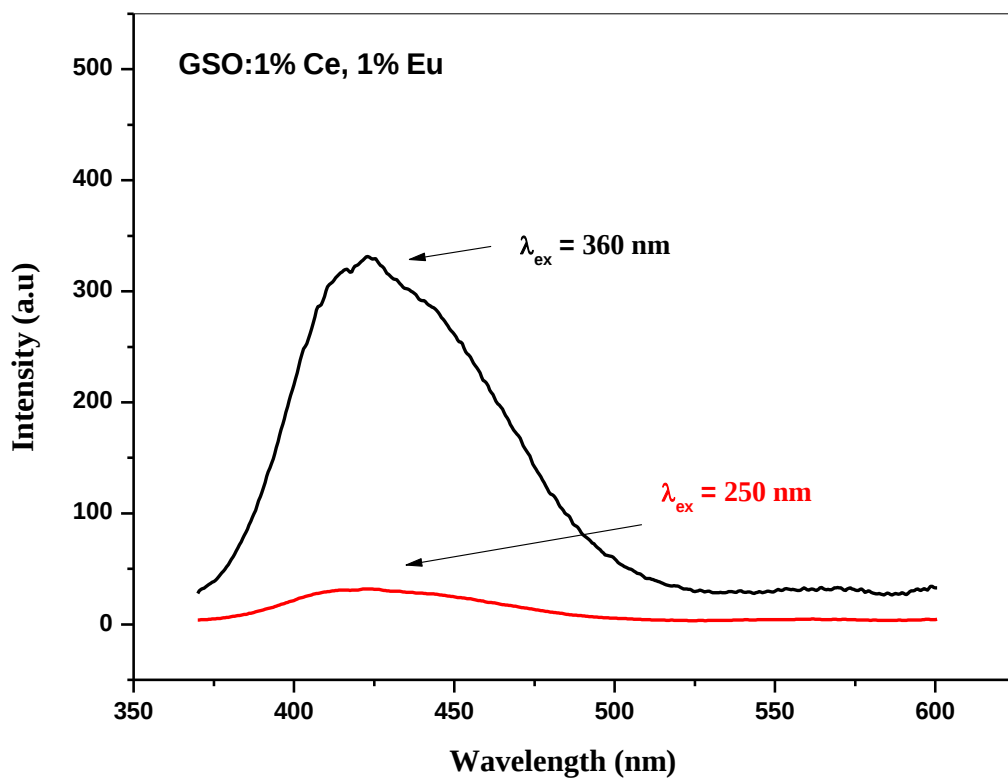


Figure III.5 : Spectres d'émission du  $Ce^{3+}$  sous deux longueurs d'onde d'excitation de 360 et 250 nm.

### 1.3.1. Transfert d'énergie et effet de concentration sur l'intensité luminescence

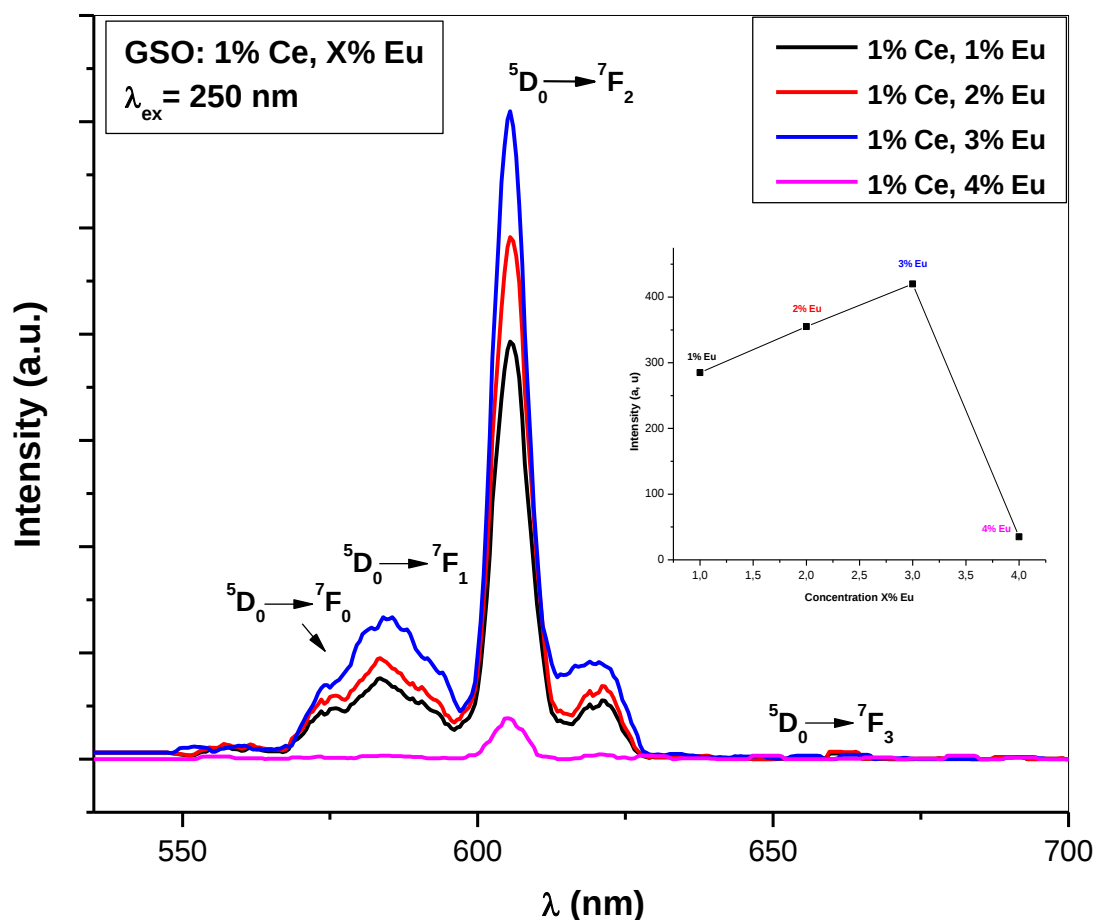
La figure (III.6) montre les spectres d'émission PL des échantillons préparés  $Gd_2SiO_5 : Ce^{3+}$  (1%),  $Eu^{3+}$  (1, 2, 3 et 4%) enregistrés sous excitation à 250 nm. Les spectres d'émission des nanopoudres sont dominés par des pics allant de 366 à 622 nm, c'est-à-dire de la région UV à la région rouge, avec différentes intensités, ce qui est dû à l'émission de l'état excité à haute énergie  $^5D_0$  vers des niveaux à plus basse énergie  $^7F_J$  ( $J = 1, 2, 3, \dots$ ) de  $Eu^{3+}$  [3,13]. Le pic d'émission de  $Eu^{3+}$  dans le  $Gd_2SiO_5$  correspond à l'état excité  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (613 nm) et les pics faibles correspondent à  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  (577 nm) et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (585 nm). On remarque que la position de tous les pics est la même quelle que soit la concentration du dopant, mais l'intensité varie avec la variation de la concentration en  $Eu^{3+}$ . Cependant, l'intensité maximale de l'émission est observée à une concentration de 3%  $Eu^{3+}$  et après cela, une diminution de l'intensité des bandes est remarquée. Cette diminution est causée par l'extinction de la concentration en  $Eu^{3+}$ , ce qui signifie une augmentation du transfert d'énergie de transition non radiatif entre les paires  $Eu^{3+}$  et qui dépend également de la distance moyenne ( $R_C$ ) entre les ions europium [14,15]. Ce paramètre de transfert d'énergie  $R_C$  est donné dans l'équation (3) comme suit [16,17] :

$$R_C = 2 \left( \frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

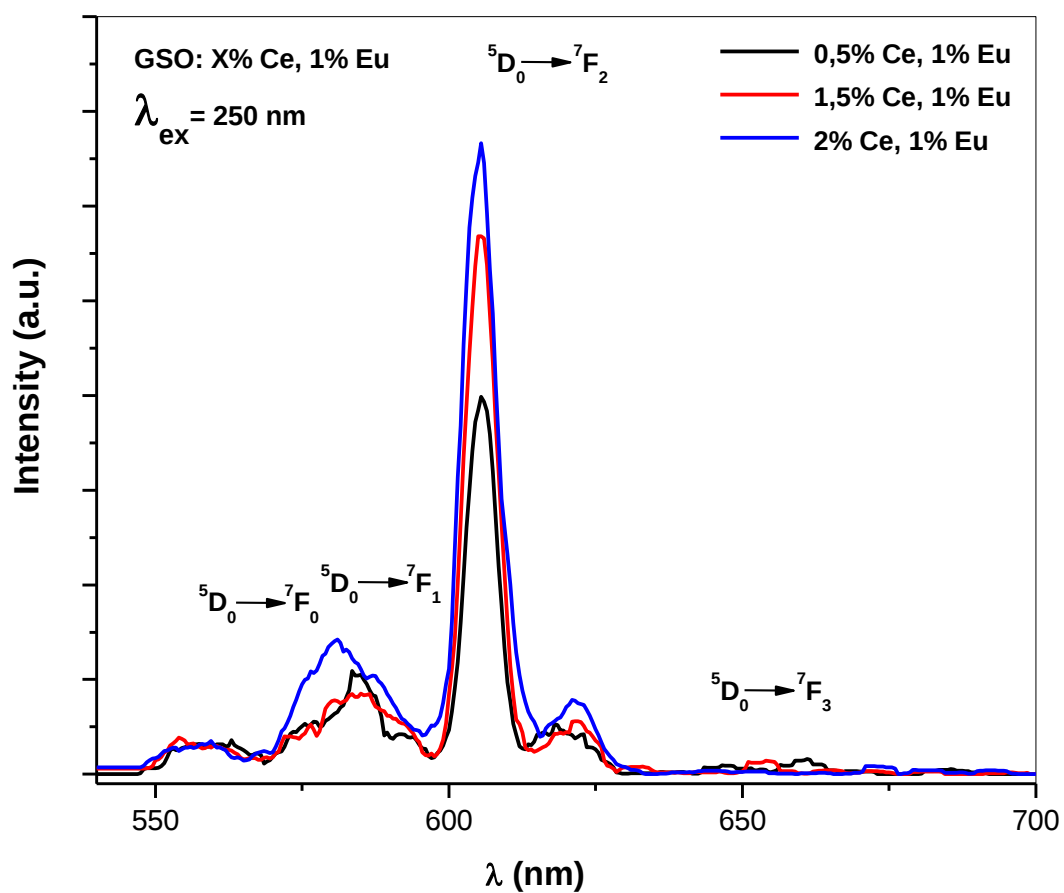
Où  $V$  est le volume de la cellule unitaire cristallographique,  $X_c$  la concentration critique de  $Eu^{3+}$  et  $Ce^{3+}$  et  $N$  le nombre de sites du réseau qui peuvent être occupés par les ions activateurs.

Dans ce cas,  $N = 2$ ,  $V \sim 416 \text{ \AA}^3$  et  $X_c$  de  $Ce^{3+}$  et  $Eu^{3+}$  dans l'hôte GSO est de 0,04. Les valeurs  $R_C$  calculées pour  $Eu^{3+}$  et  $Ce^{3+}$  sont de  $21,5 \text{ \AA}$ , ce qui est supérieur à  $4 \text{ \AA}$  indiquant un mécanisme d'interaction multipolaire électrique pour le transfert d'énergie entre les ions  $Ce^{3+}$  et  $Eu^{3+}$ .

La figure (III.7) représente les spectres d'émission, mesurés sous une longueur d'onde d'excitation de 250 nm, obtenus avec différentes concentrations de  $Ce^{3+}$  dans le GSO : 1%  $Eu^{3+}$ . D'après ces résultats, on peut facilement constater que l'intensité d'émission de  $Eu^{3+}$  dans le GSO augmente relativement avec la concentration de dopage des ions  $Ce^{3+}$ , ce qui confirme qu'une fraction de l'énergie des ions  $Ce^{3+}$  est transférée aux ions  $Eu^{3+}$  par relaxation croisée le long du chemin entre le niveau supérieur  $5d$  de  $Ce^{3+}$  et niveau excité  $^5D_3$  de  $Eu^{3+}$ .



**Figure III.6 :** Spectres d'émission des échantillons préparés  $Gd_2SiO_5 : Ce^{3+}$  (1%),  $Eu^{3+}$  (1, 2, 3 et 4%) enregistrés à une longueur d'onde d'excitation de 250 nm.



**Figure III.7 :** Spectres d'émission des échantillons préparés  $Gd_2SiO_5$  : (0,5, 1,5, 2%)  $Ce^{3+}$ , 1%  $Eu^{3+}$ .

## Références bibliographiques

- [1] Parganiha, Y., Kaur, J., Dubey, V., Shrivastava, R., & Chandrakar, D. (2016). Violet blue emission and thermoluminescence glow curve analysis of  $Gd_2SiO_5: Ce^{3+}$  phosphor. *Optik*, 127(15), 6243-6252, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.04.064>.
- [2] Hamroun, M. S. E., Guerbous, L., & Bensafi, A. (2016). Luminescent spectroscopy and structural properties of  $Ce^{3+}$ -doped low-temperature  $X_1-Y_2SiO_5$  material prepared by polymer-assisted sol-gel method. *Applied Physics A*, 122, 1-8, <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9790-7>.
- [3] Singh, S., & Singh, D. (2020). Synthesis and spectroscopic investigations of trivalent europium-doped  $M_2SiO_5$  ( $M = Y$  and  $Gd$ ) nanophosphor for display applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(7), 5165-5175, <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03076-5>.
- [4] Singh, S., Lakshminarayana, G., Sharma, M., Dao, T. D., Chen, K., Wada, Y., ... & Nagao, T. (2015). Excitation Induced Tunable Emission in  $Ce^{3+}/Eu^{3+}$  Codoped  $BiPO_4$  Nanophosphors. *Journal of Spectroscopy*, 2015, <https://doi.org/10.1155/2015/493607>.
- [5] Zeming, Qi. Chaoshu, Shi. Zhang, G. Han, Z and Hung, H.H. (2003). Preparation and characterization of nanocrystalline  $Gd_2SiO_5: Ce$ , *Physica Status Solidi*, 195, <https://doi.org/10.1002/pssa.200305922>.
- [6] Dramićanin, M. D., Jokačić, V., Viana, B., Antic-Fidancev, E., Mitrić, M., & Andrić, Ž. (2006). Luminescence and structural properties of  $Gd_2SiO_5: Eu^{3+}$  nanophosphors synthesized from the hydrothermal obtained silica sol. *Journal of alloys and compounds*, 424(1-2), 213-217, DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.10.086.
- [7] Tang, H., Zhang, T., Li, R., Chen, Y., & Li, F. (2021). Luminescence enhancement of  $La_4Ti_9O_{24}: Eu^{3+}$  red-emitting phosphors via cation-substitution of M (Ga, Nb, Ta, Zr, Al) ions. *Journal of Solid State Chemistry*, 302, 122431, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122431>.
- [8] Devaraju, M. K., Yin, S., & Sato, T. (2009). Solvothermal synthesis, controlled morphology and optical properties of  $Y_2O_3: Eu^{3+}$  nanocrystals. *Journal of crystal growth*, 311(3), 580-584, <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.09.139>.
- [9] Bedyal, A. K., Ramteke, D. D., Kumar, V., & Swart, H. C. (2019). Excitation wavelength and  $Eu^{3+}/Tb^{3+}$  content ratio dependent tunable photoluminescence from  $NaSrBO_3: Eu^{3+}/Tb^{3+}$  phosphor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 11714-11726, <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01533-4>.

- [10] Ahemen, I., & Dejene, F. B. (2018). Spectroscopic investigation of  $Ce^{3+}/Eu^{3+}$  co-doped  $Li_2BaZrO_4$  nanocrystalline phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 2436-2445, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.019>.
- [11] Hamroun, M. S. E., Bachari, K., Guerbous, L., Berrayah, A., & Mechernene, L. (2019). Structural and optical properties of LSO scintillator-polymer composite films. *Optik*, 187, 111-116, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.05.022>.
- [12] Shi, Y., Pan, Y. B., Feng, X. Q., Li, J., & Guo, J. K. (2010). Fabrication and luminescence study of Ce (3+)-doped YAG transparent ceramics. *J. Inorgan. Mater*, 25(2), 125-128, doi: 10.3724/SP.J.1077.2010.00125.
- [13] Shakampally K, Rao P M and Murthy K V R 2017 IJRASET 5 1735.
- [14] Li, M., Wang, L., Ran, W., Deng, Z., Shi, J., & Ren, C. (2017). Tunable luminescence in  $Sr_2MgSi_2O_7$ :  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  phosphors based on energy transfer. *Materials*, 10(3), 227, <https://doi.org/10.3390/ma10030227>.
- [15] Kim, J., & Kim, Y. J. (2020). Synthesis and luminescence properties of  $Lu_3Al_5O_{12}$ :  $Ce^{3+}$  with  $Ga^{3+}$  substitution. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 57, 85-90, <https://doi.org/10.1007/s43207-019-00007-x>.
- [16] Zhao, Y., Lin, C. C., Wei, Y., Chan, T. S., & Li, G. (2016). Energy transfer induced improvement of luminescent efficiency and thermal stability in phosphate phosphor. *Optics Express*, 24(4), 4316-4330, <https://doi.org/10.1364/OE.24.004316>.
- [17] Wang, X. R., & Song, X. Q. (2017). White Light Emitting Eu III and Tb III Doped Lanthanide Coordination Polymers Based on in Situ Formed Nitrilotriacetic Anion. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 27, 850-860, <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0526-8>.

*Chapitre IV :*  
*Etude des nanocomposites de*  
 *$Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$  à base des*  
*polymères*

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux issus de la synthèse des films nanocomposites à base de polymères PS et PMMA, avec les différentes concentrations de  $Gd_2SiO_5$  dopé par l'ion lanthanide europium  $Eu^{3+}$ . Pour caractériser ces échantillons, plusieurs techniques ont été utilisées notamment la diffraction des rayons X (DRX), le MEB, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la spectroscopie UV-Visible, la spectroscopie de photoluminescence (PL) et le Zetasizer nano (ZS) pour examiner les propriétés physicochimies des échantillons préparés.

### 1. Caractérisation structurale des films composites par DRX

La figure (IV.1) montre les résultats de diffraction des rayons X des nanoparticules de  $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$  (GSO : Eu) sous forme des poudres et des films composites avec une concentration fixe 20% des nanoparticules dans les matrices de polymères PS, PMMA et un mélange de (50% PS/50% PMMA). Les poudres GSO :  $Eu^{3+}$  montrent une structure monoclinique et un groupe d'espace  $P2_1/c$  suivant la fiche JCPDS N° 00-040-0287. La taille des cristallites est calculée à l'aide des méthodes de Scherrer et Williamson-Hall. Les paramètres cristallographiques sont présentés dans le tableau ci-dessous (IV.1).

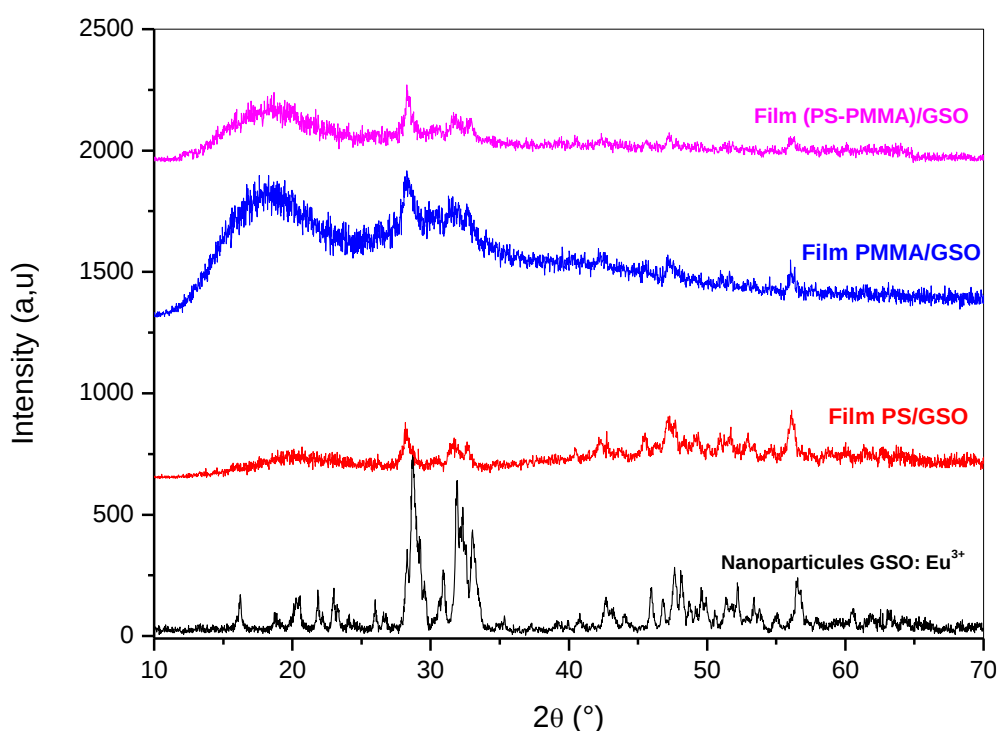
L'incorporation des nanoparticules dans les différentes matrices polymères utilisées a montré l'apparition d'un pic plus large à environ  $2\theta = 20^\circ$  par rapport au GSO :  $Eu^{3+}$  seul, indiquant que les nanocomposites remplis de GSO :  $Eu^{3+}$  constituent une phase de polymère amorphe et une phase de nanoparticules cristallines. Ce large pic est associé à la modification des propriétés du matériau à base de polymère en raison de l'introduction de groupes le long des chaînes, pouvant former des liaisons hydrogène inter et intra-chaînes [1].

De plus la présence des autres pics correspondant au GSO :  $Eu^{3+}$ , confirme ainsi l'incorporation réussie des nanoparticules dans les polymères. Il convient de noter que les intensités des pics pour tous les composites n'atteignent pas les intensités des pics des nanoparticules pures en raison de faibles réflexions ce qui provoque la structure ordonnée [2], de la modification de la structure cristalline de la matrice lors de l'interaction matrice-particule et de la diminution de

la taille des particules qui peut également augmenter le nombre de défauts cristallins, tels que les dislocations et les lacunes, ce qui provoque une perturbation de la diffraction des rayons X.

**Tableau IV.1** : Paramètres cristallographiques et taille des cristallites du  $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$

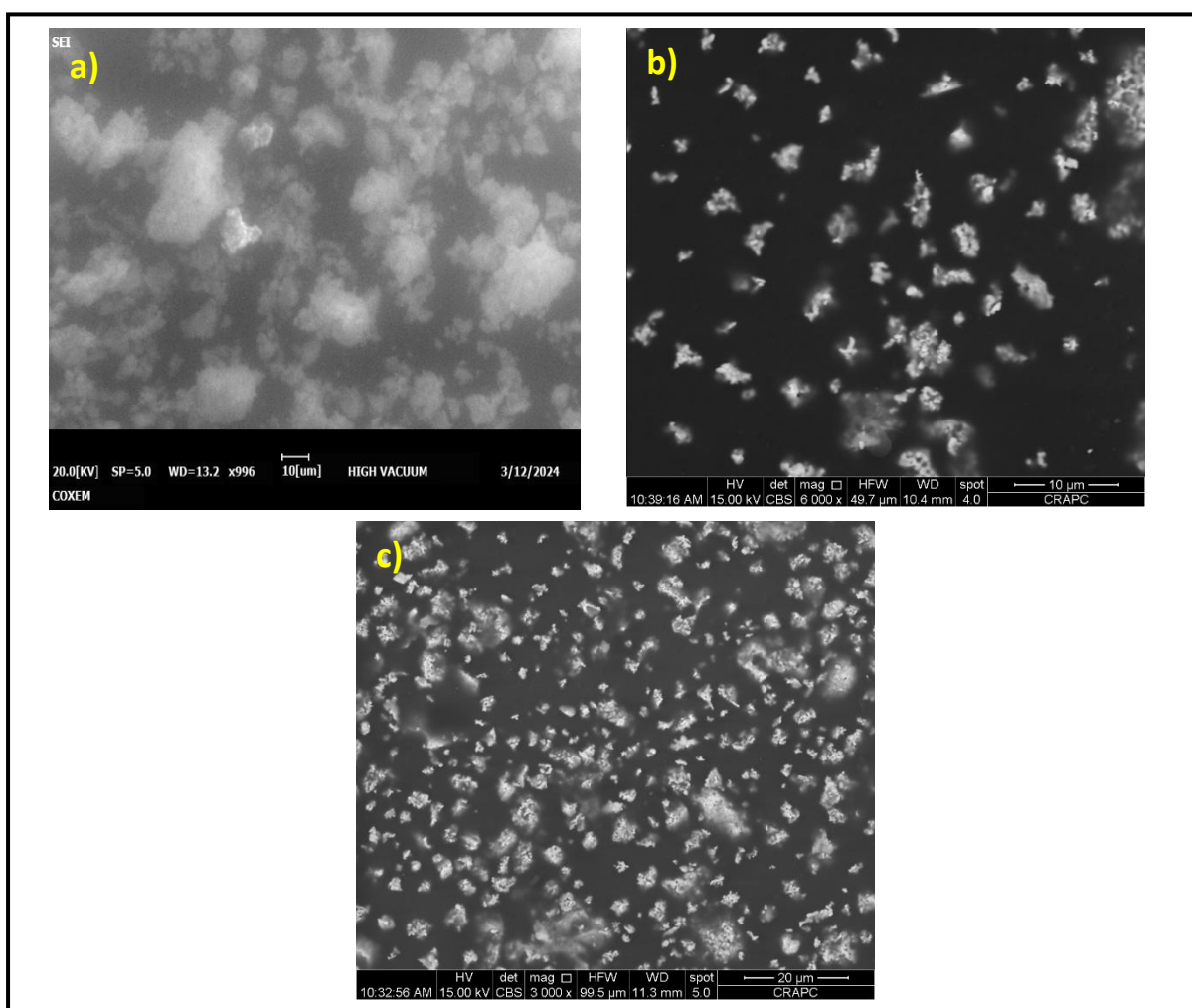
| Nanoparticules              | Gd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> : Eu <sup>3+</sup> |                       |                     |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Taille des cristallites     | D <sub>sh</sub> (nm)                                | D <sub>W-H</sub> (nm) |                     |
|                             | 23                                                  | 30                    |                     |
| La contrainte ε             | Négligeable                                         | 0.00268               |                     |
| Les paramètres de la maille |                                                     |                       |                     |
| a (Å)                       | b (Å)                                               | c (Å)                 | v (Å <sup>3</sup> ) |
| 9.13                        | 7.06                                                | 6.74                  | 415.02              |



**Figure IV.1** : Diagrammes DRX du poudre  $GSO : Eu^{3+}$  et les films nanocomposites avec différentes matrices polymères.

## 2. Etude de la morphologie

Les figures IV.2 (a) et (b) présentent des images MEB typiques de la poudre  $Gd_2SiO_5$  dopée par l'ion d'euporium et des films nanocomposites de la matrice de polymère PS chargée de ces nanoparticules, avec un grossissement de (10 et 20)  $\mu m$ . Les observations révèlent la formation de particules agglomérées de nanopoudre, accompagnée d'une distribution de taille asymétrique et d'une morphologie irrégulière. La taille des nanocristaux a été estimée à environ 21 nm, ce qui est cohérent avec les tailles calculées par l'équation de Scherrer. La morphologie des films synthétisés de GSO :  $Eu^{3+}$  intégrés dans la matrice polymère de polystyrène montre une distribution uniforme et bien définie des nanoparticules, ce qui explique l'homogénéité de leur intégration dans la matrice de PS.

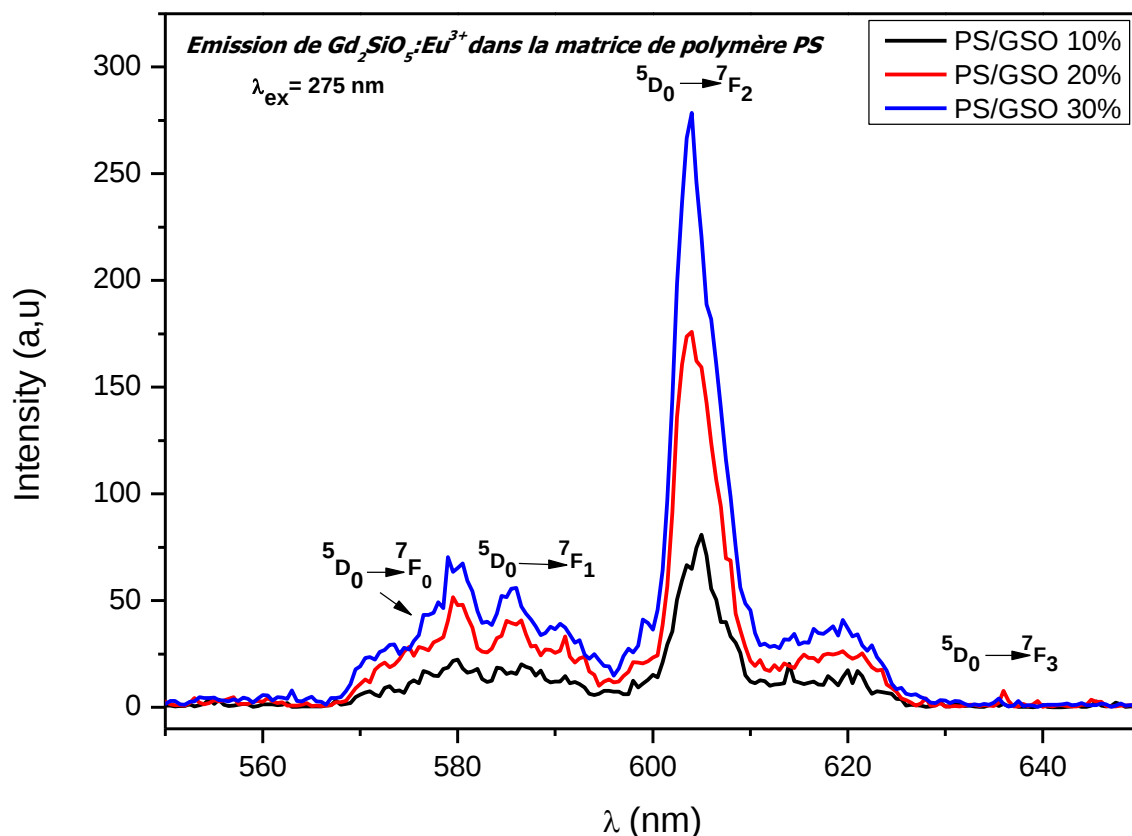


**Figure IV.2 :** Micrographies MEB : **a)**  $GSO : Eu^{3+}$ , **b)** GSO/PS 20 wt % mag 6000, **c)** GSO/PS 20 wt % mag 3000.

### 3. Étude photoluminescence

#### 3.1. Effet de la concentration des nanoparticules GSO : $Eu^{3+}$ dans polymère :

Les spectres d'émission des films composites GSO/PS de différentes concentrations (10 %, 20 %, 30 %) sous une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{ex} = 275$  nm sont présentés sur la Figure (IV.3). Ces spectres exhibent principalement une forme similaire à une combinaison de gaussiennes à distribution aléatoire, avec une intensité maximale centrée autour d'une longueur d'onde de 604 nm. L'apparition des pics est en corrélation avec les états excités  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  et  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , confirmant que la luminescence rouge de ces matériaux résulte de l'activation de l'ion  $Eu^{3+}$  dans la matrice des orthosilicates de gadolinium GSO, correspondant clairement à la transition  $5d \rightarrow 4f$ . Il est à noter que l'intensité de la luminescence est influencée par la taille et la concentration pondérale des nanoparticules de  $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$  intégrées dans les films de polystyrène [3,4,5]. Dans ce contexte, les nanoparticules présentent une taille comprise entre 22 et 30 nm, sans impact significatif sur l'émission car la taille et la forme des nanoparticules peuvent être optimisées pour maximiser l'émission de lumière. Par exemple, des nanoparticules de taille spécifique peuvent résonner avec la longueur d'onde de la lumière incidente, augmentant ainsi l'efficacité de la luminescence [6]. Donc la concentration massique entre le polymère et les nanoparticules est à considérer. Il est aisé de remarquer que l'intensité de l'émission augmente proportionnellement à la concentration massique des nanoparticules de GSO incorporées dans le polymère en raison de la plénitude croissante de centres émetteurs de lumière dans le matériau composite, mais ces porteurs de charges doivent être bien distribués afin d'obtenir une structure cristalline uniforme, avec moins de défauts, pour réduire les pertes d'énergie et le transfert par une relaxation croisée due à la recombinaison non radiative des ions de  $Eu^{3+}$  parce qu'ils sont identiques dans les niveaux d'énergie. De plus à des concentrations plus élevées, la diffusion de la lumière peut être plus efficace, ce qui entraîne une augmentation de la collecte de lumière.



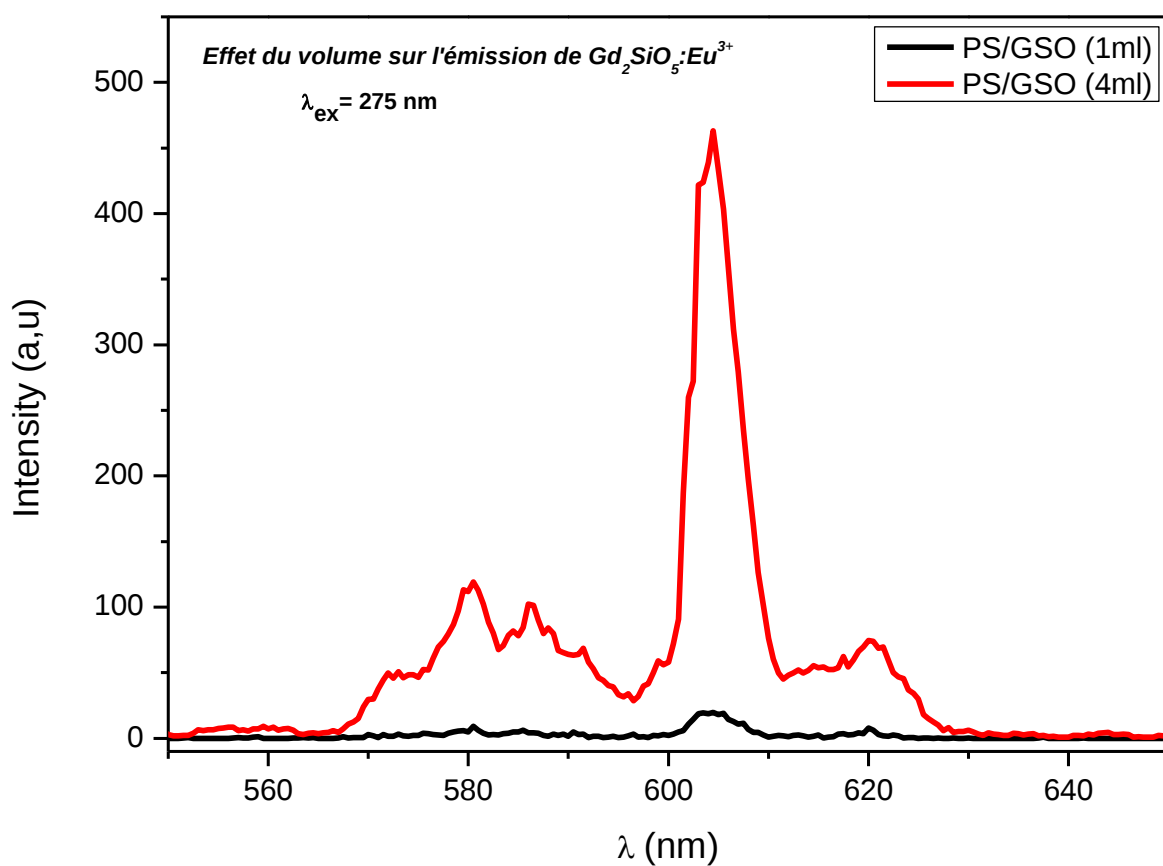
**Figure IV.3 :** Les spectres d'émission des films nanocomposites avec différent concentration de GSO :  $Eu^{3+}$ .

### 3.2. Effet du volume de chloroforme sur la solution PS/GSO.

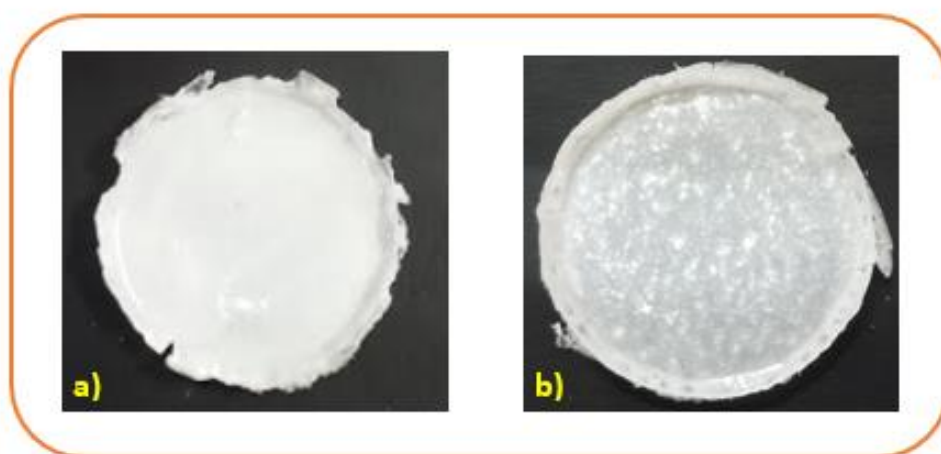
La figure (IV.4) présente les spectres d'émission des films nanocomposites de GSO :  $Eu^{3+}$  dopé dans la matrice de polymère PS, synthétisés par la voie ex situ où le polymère et les nanoparticules sont mélangés dans des volumes du chloroforme différent ( $V = 1\text{ml}$ ,  $V = 4\text{ml}$ ). Le but de cette expérience est d'étudier l'effet du volume de solvant sur l'intensité des films nanocomposites. D'après les résultats obtenus, nous avons observé que le volume du solvant est plus important dans la synthèse des nanocomposites, sa présence en quantité adéquate peut favoriser une meilleure dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère ou dans le matériau hôte (Figure IV.5.a), ainsi une répartition plus uniforme des charges dans le film final, ce qui conduit à une émission de GSO :  $Eu^{3+}$  d'intensité plus élevée (spectre PL,  $V = 4\text{ ml}$ ). En

revanche, un volume insuffisant peut entraîner une agrégation des nanoparticules (Figure IV.5.b), ce qui compromettrait les propriétés finales du nanocomposite et alors une faible intensité produite (Spectre PL,  $V = 1\text{ml}$ ).

Lors de la synthèse de nanocomposites, la quantité de solvant peut affecter divers aspects du processus, comme la vitesse de réaction, en effet, les réactions peuvent être accélérées ou ralenties par le volume et peuvent être mieux contrôlées par la quantité de solvant. Elle permet également d'ajuster la taille et la morphologie des nanoparticules pour éviter la floculation et les précipitations. Par conséquent, il est essentiel que les chercheurs ajustent soigneusement la quantité de solvant pour qu'elle corresponde aux objectifs spécifiques de la synthèse et aux propriétés souhaitées du nanocomposite [7.8].



**Figure IV.4 :** Effet de volume de chloroforme sur l'émission de GSO :  $Eu^{3+}$  dans la matrice de polymère PS.

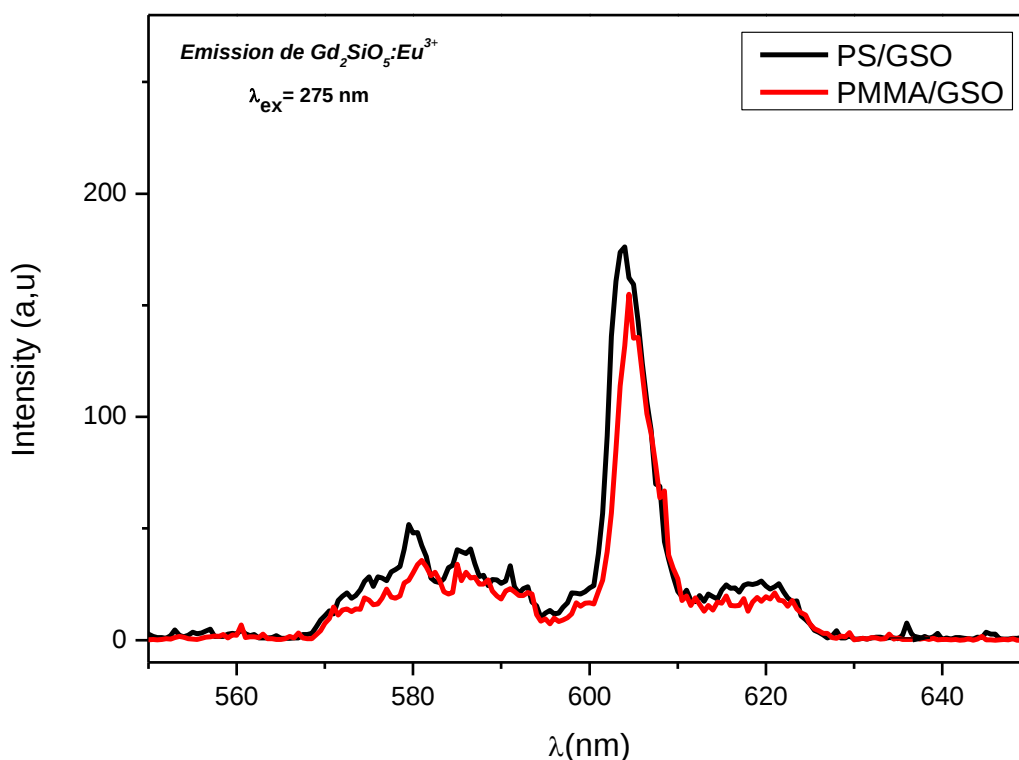


**Figure IV.5 :** a) film PS/GSO synthétisé à  $V_{chl} = 4 \text{ ml}$ , b) film PS/GSO synthétisé à  $V_{chl} = 1 \text{ ml}$ .

Par la technique de la photoluminescence, nous avons comparé l'intensité d'émission de l'euporium entre deux films composites de PS et PMMA dopés avec la poudre GSO :  $Eu^{3+}$ , comme illustré dans la figure (IV.6).

Les résultats obtenus montrent que le film de PS présente la meilleure intensité d'émission, en raison des facteurs d'influence suivants :

- **Absorption UV** : Le PS présente une meilleure capacité d'absorption des rayons UV que le PMMA, notamment pour les longueurs d'onde plus courtes ( $< 300$  nm).
- **Transmittance UV** : Le PMMA, quant à lui, offre une meilleure transmission des rayons UV par rapport au PS.



**Figure IV.6** : Les spectres d'émission des films nanocomposites de 20% GSO :  $Eu^{3+}$  à base de polymère PS et PMMA.

#### 4. Caractérisation des films nanocomposite par la spectroscopie UV-Visible.

##### 4.1. L'absorbance en fonction de concentration de GSO : $Eu^{3+}$ incorporé dans la matrice de polymère PS.

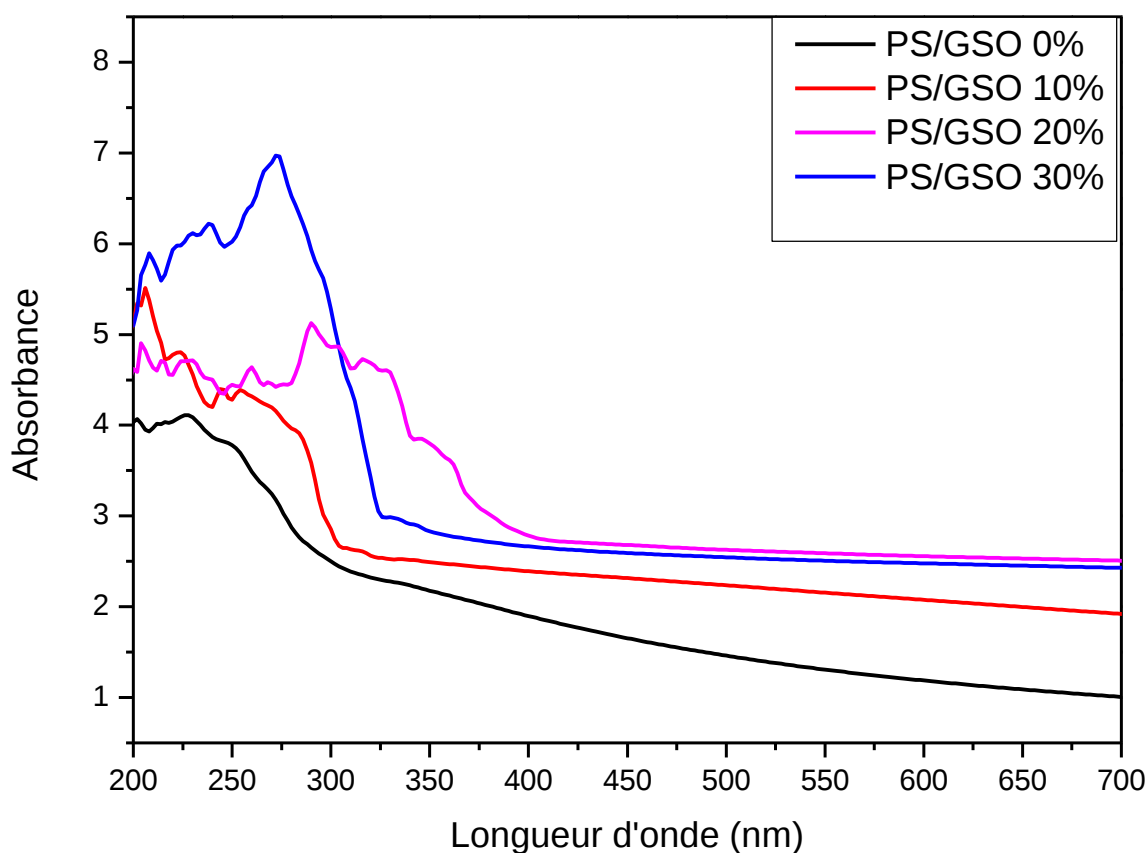
La variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour le polystyrène (PS) pur et les échantillons dopés au PS est illustrée dans la Figure (IV.7). La diminution du spectre d'absorption dans la plage de 230-700 nm pour le PS pur est liée à la bande interdite du PS, avec un déplacement vers des longueurs d'onde plus élevées. Pour les échantillons contenant des nanoparticules de GSO, il est intéressant de noter qu'il existe un pic intense apparaît dans chaque spectre dans la région de la longueur d'onde entre 200 et 300 nm ce qui montre que les nanoparticules et leurs amas présentent une bande d'absorption caractéristique dans la région ultraviolette [9]. Dans le domaine visible, pour les longueurs d'onde de 400 à 700 nm, aucun pic d'absorption n'est observé cela peut être dû à la structure cristalline, où les électrons dans les orbitales atomiques ne sont pas autorisés à effectuer des transitions d'énergie dans la plage de longueurs d'onde du spectre visible ou la composition chimique tels que les oxydes métalliques sont souvent caractérisés par une faible absorption dans le visible. Pour étudier l'effet de la concentration de GSO dans les films composites, nous avons sélectionné une longueur d'onde fixe de  $\lambda = 272$  nm, qui appartient à la région 200-300 nm, car l'absorption dans ce domaine est élevée et nous avons suivi l'évolution de l'absorbance et le coefficient d'absorption optique  $\alpha$  en fonction de la concentration des nanoparticules (figure IV.8). Pour calculer  $\alpha$ , en utilisant la formule suivante [10] :

$$\alpha_{(\lambda)} = 2.303 \frac{A}{d} \quad (1)$$

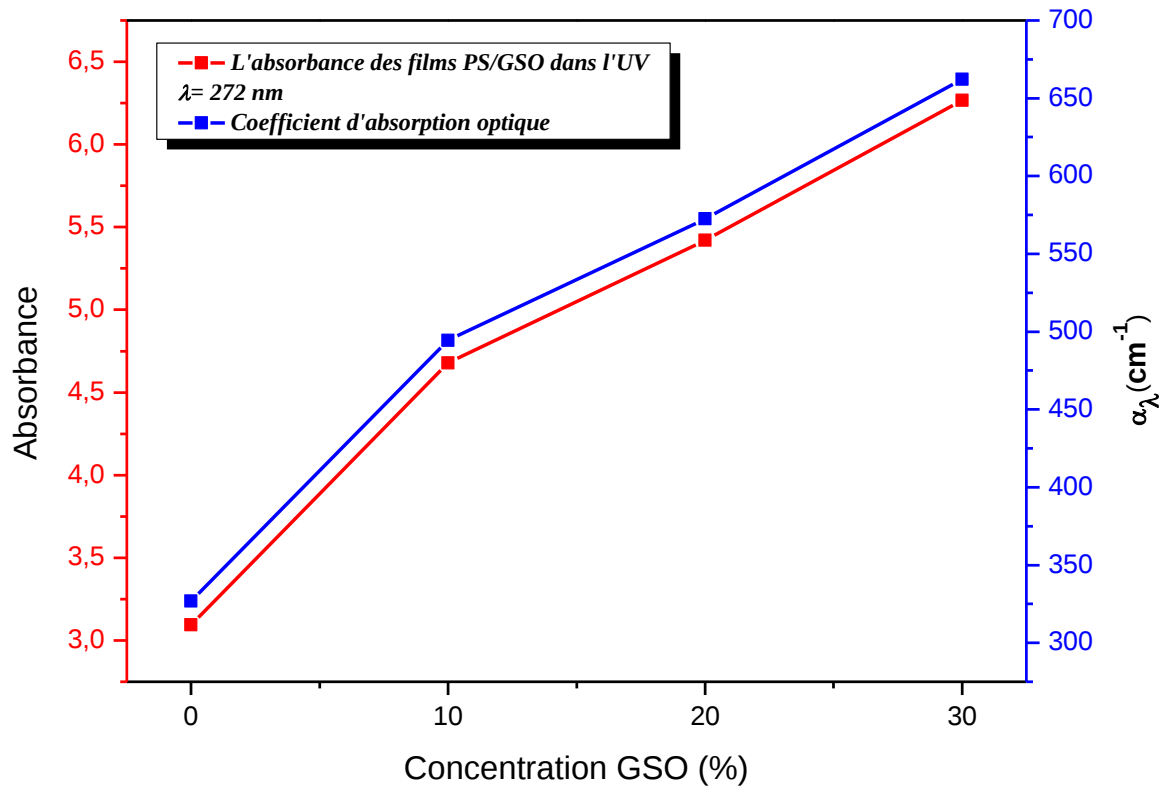
Où A est l'absorbance et d l'épaisseur du film.

L'accroissement de l'absorbance en fonction de l'augmentation de la concentration dépend de l'énergie de la bande interdite (gap) c'est-à-dire que l'incorporation de nanoparticules peut

modifier la structure électronique du matériau composite, entraînant une variation de l'énergie du gap. Donc nous avons constaté d'après les références [10, 11, 12, 13] que l'introduction de nanoparticules peut induire des états électroniques localisés près du bord de la bande interdite, ce qui peut réduire l'énergie du gap effectif du matériau composite. Cela signifie que les matériaux ayant un gap étroit absorbent généralement plus de lumière. L'augmentation du coefficient d'absorption optique indique la capacité des films à absorber la lumière UV.



**Figure IV.7 :** La variation de l'absorption en fonction de la longueur d'onde pour le Polystyrène PS pur et les échantillons dopés au PS.



**Figure IV.8 :** L'absorbance et le coefficient d'absorption optique des films PS/GSO en fonction de la concentration de GSO :  $Eu^{3+}$ .

## 4.2. Effet de concentration des nanoparticules sur les propriétés optiques

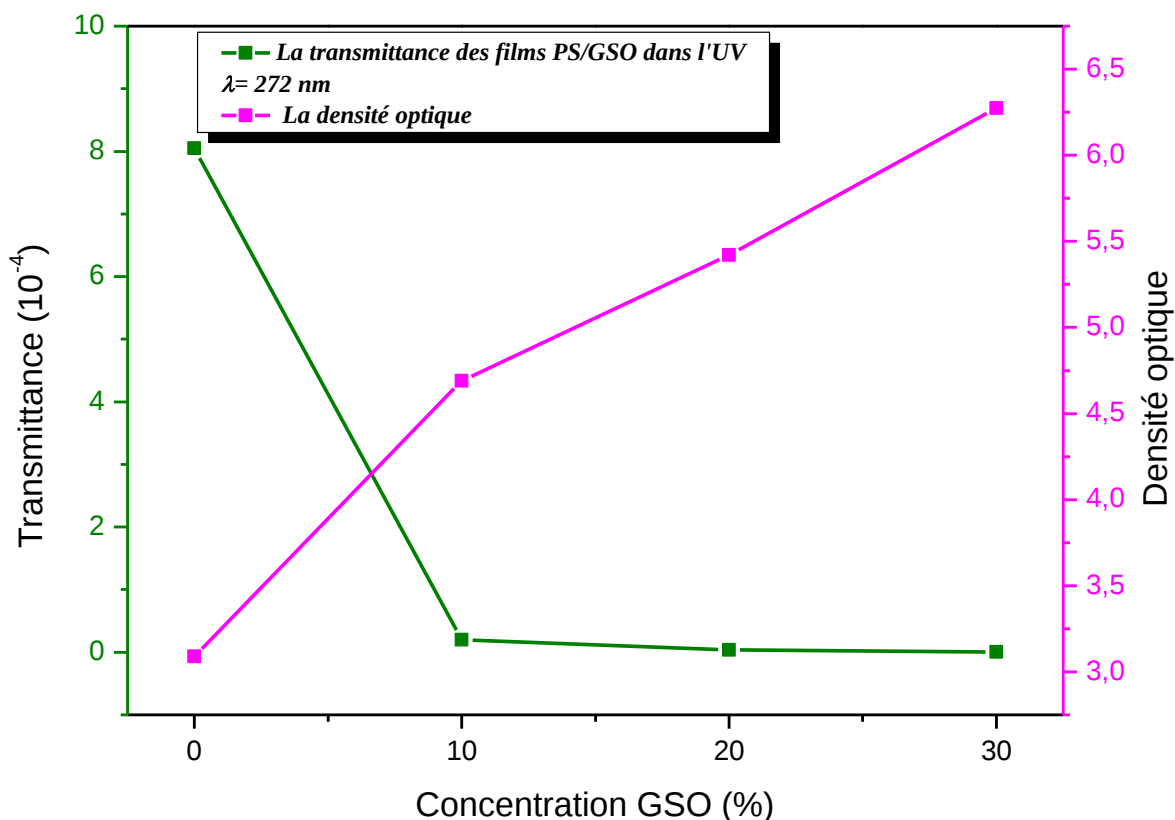
### 4.2.1. La transmittance et la densité optique

Pour vérifier le degré d'atténuation de la lumière qui se produit causé par l'absorption de nos échantillons, nous avons mesuré la transmittance  $T$  lors de l'ajout des nanoparticules de GSO :  $Eu^{3+}$  dans la matrice de PS (voir la figure IV.9). La densité optique  $D$  calculée à partir de la relation (2) est également utilisée pour évaluer la qualité et les performances des matériaux nanocomposites dans les applications optiques ainsi que l'opacité ou la transparence [14,15].

$$\begin{cases} D = -\log_{10} T \\ T = 10^{-D} \end{cases} \quad (2)$$

L'augmentation de la densité optique et la diminution de la transmittance des films nanocomposites scintillateurs résultent de la concentration des nanoparticules fluorescentes incorporées dans la matrice polymère, lesquelles absorbent et diffusent les rayonnements

incidents. En outre la modification de l'indice de réfraction lors de l'ajout des nanoparticules peut entraîner une augmentation de la réflexion et une diminution de la transmittance [13,16].



**Figure IV.9 :** La transmittance et la densité optique des films PS/GSO en fonction de la concentration de GSO :  $Eu^{3+}$ .

#### 4.2.2. L'opacité

L'opacité OP est souvent utilisée pour quantifier la capacité d'un film à bloquer la lumière. La mesure de l'opacité des films composites, est effectuée par l'incorporation progressive des nanoparticules de  $GSO : Eu^{3+}$  (0,10,20,30%), ce qui conduit à une amélioration de l'opacité (figure IV.10), ce que nous avons pu observer à l'œil nu en raison de la transparence de la matrice de polymère PS.

L'opacité du film a été calculée comme suit [17] :

$$OP = \frac{Abs_{600}}{x} \quad (4)$$

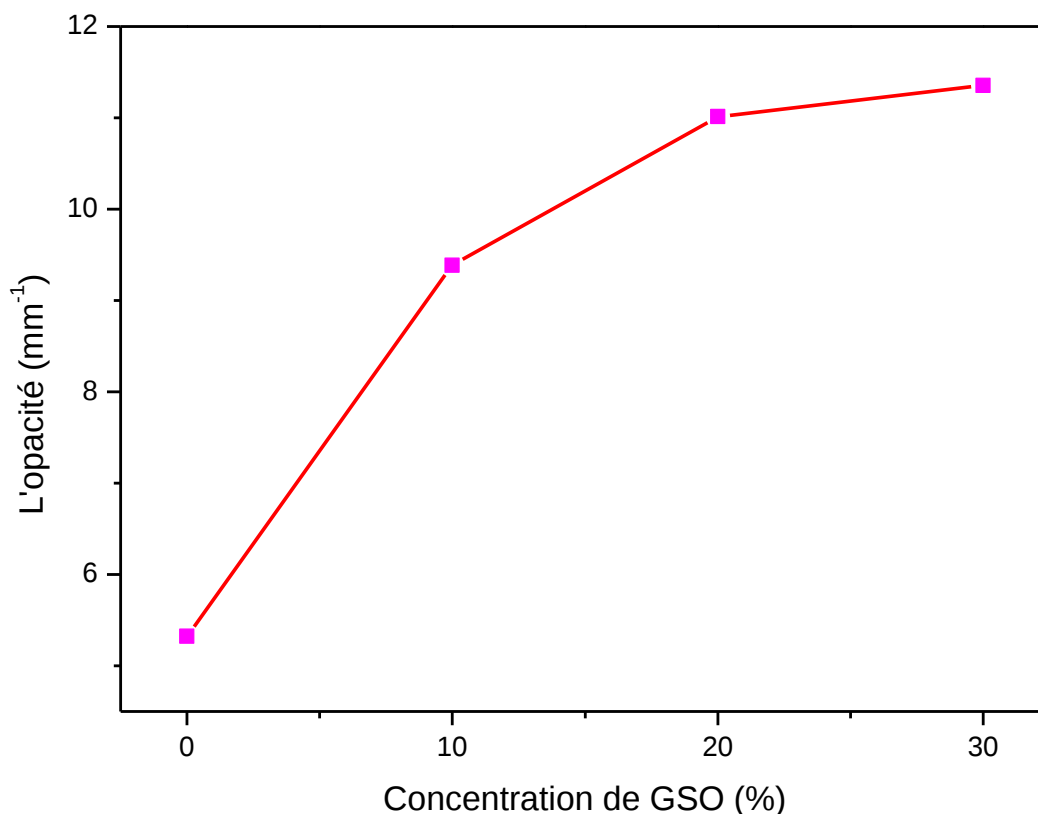
Où  $Abs_{600}$  est l'absorbance du film à une longueur d'onde de 600 nm et  $x$  l'épaisseur du film (mm).

L'intérêt de cette étude réside dans le fait que l'opacité joue un rôle crucial dans les nanocomposites scintillateurs citer notamment :

- La protection contre la lumière ambiante car l'exposition à la lumière environnante peut interférer avec les radiations ionisantes lors de l'utilisation dans les dispositifs de détection, ce qui entraîne une réduction de l'efficacité de détection et élevé la rétrodiffusion qui peut produire une perte d'énergie et une dégradation de la résolution spatiale et temporelle dans les applications de détection.
- Pour contrôler la géométrie et l'uniformité de la distribution de la poudre dans le matériau composite.

L'évolution de l'opacité des films nanocomposites en fonction de la concentration des nanoparticules de GSO :  $Eu^{3+}$  est expliquée par deux phénomènes qui se produisent au sein du matériau : une absorption accrue due à la présence des nanoparticules dans le film, ce qui entraîne une diminution de la quantité de lumière transmise, comme nous l'avons observé précédemment (figure IV.9). Le deuxième phénomène réside dans l'augmentation de la diffusion de la lumière dans plusieurs directions, ce qui empêche sa transmittance.

En résumé, ces paramètres sont interconnectés : Plus un film est opaque, plus son absorbance et sa densité optique sont élevées, et la lumière est moins transmise à travers lui.

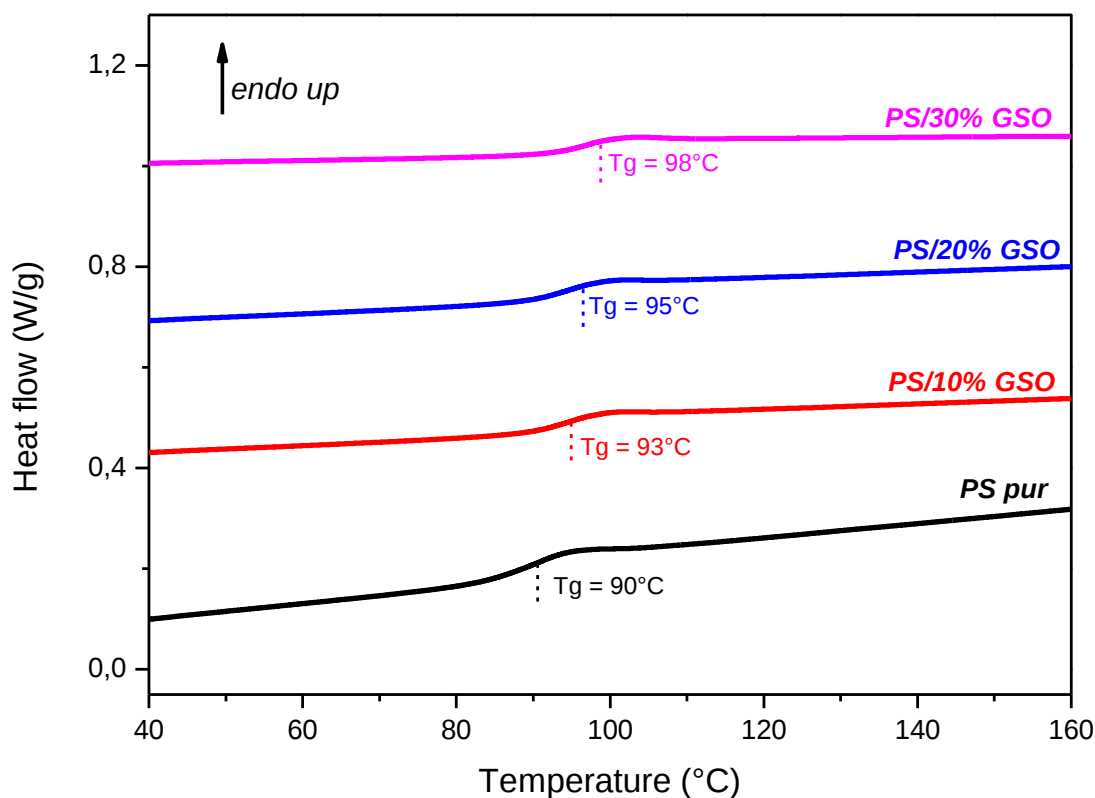


**Figure IV.10 :** Mesure de l'opacité des films PS/GSO en fonction de la concentration de GSO :  $Eu^{3+}$ .

### 5. Étude de la stabilité thermique des films nanocomposites PS/GSO

Par la technique de DSC nous avons étudié l'une des propriétés thermiques qui représenté la température de la transition vitreuse ( $T_g$ ) des films nanocomposites en raison que le polymère utilisé comme une matrice de nos nanoparticules synthétisée est un polymère amorphe. La figure (IV.11) montre les courbes DSC des films nanocomposites chargés par GSO :  $Eu^{3+}$  de concentration différente dans un balayage de température de 40 à 160 °C. Généralement la transition vitreuse est la température à laquelle un matériau amorphe passe d'un état dur à un état suffisamment mou ce qui facilite sa déformation de manière significatif sous contrainte. Mais dans les matériaux nanocomposites la présence des nanoparticules peut influencer sur

cette température, c'est ce que nous avons remarqué dans nos analyses où l'augmentation de la transition vitreuse est proportionnelle à l'augmentation de la concentration des nanoparticules de GSO :  $Eu^{3+}$  incorporées. Cette croissance est due au renforcement mécanique des charges nanométriques conduite à la formation d'une structure qui limite la mobilité des chaînes polymères. Les interactions entre les charges et la matrice de polymère est un point très important qui peuvent modifier les propriétés de la matrice comme la réticulation et les interactions intermoléculaires où les nanoparticules peuvent confiner les chaînes de polymères, ce qui rend plus difficile pour le matériau d'atteindre la transition vitreuse.



**Figure IV.11** : La variation de la température de la transition vitreuse  $T_g$  des films PS/GSO en fonction de la concentration des nanoparticules GSO :  $Eu^{3+}$ .

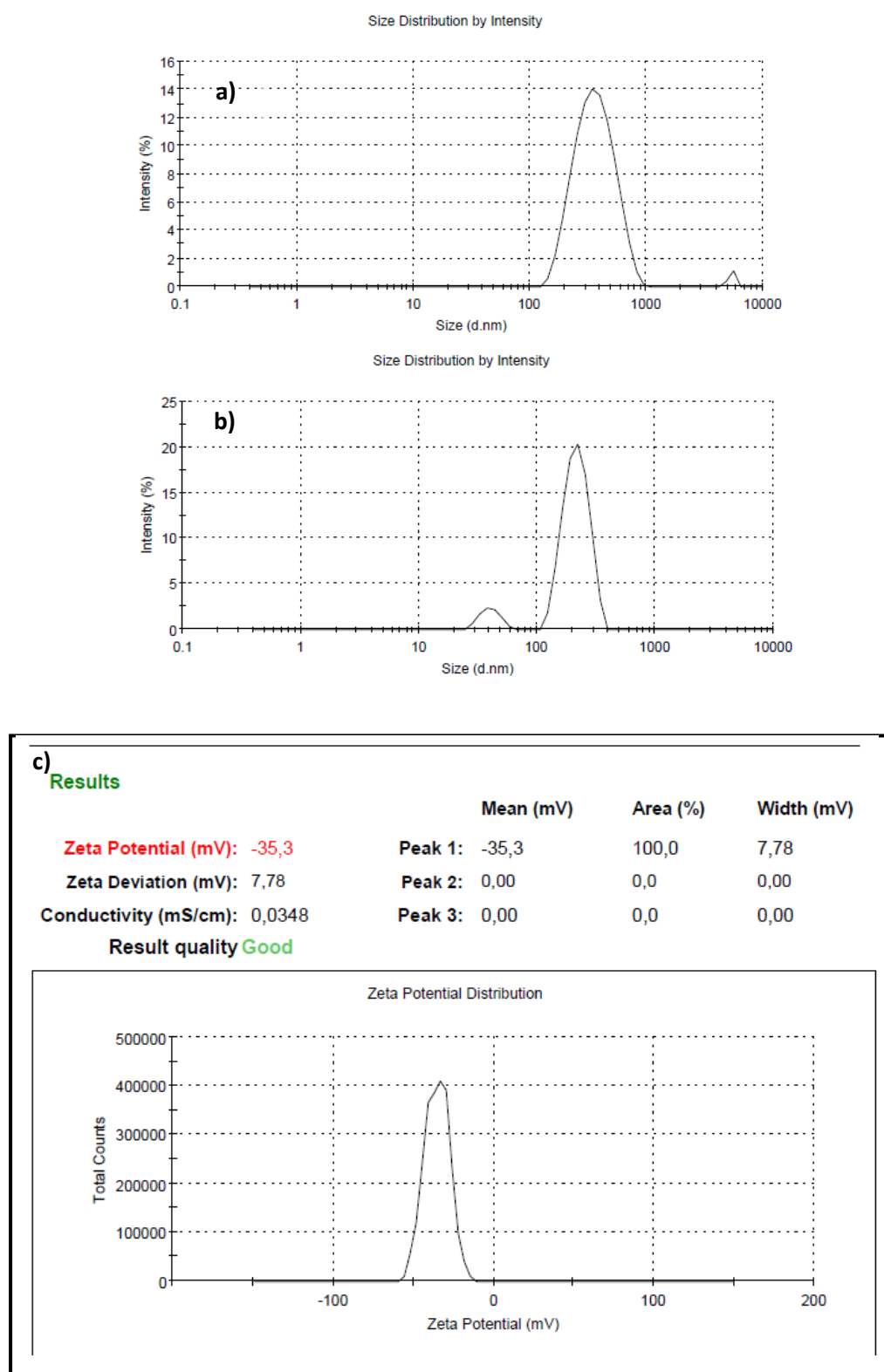
## 6. Evaluation globale de la distribution de la taille des nanoparticules par Zetasizer Nano

D'après les résultats obtenus par le MEB (figure IV.2), nous avons observé une distribution non homogène de la taille des nanoparticules (formation de petits agrégats). Afin de confirmer la présence de ces petits agrégats, nous avons envisagé d'utiliser la technique Zetasizer nano. Dont ce but nous avons déterminé de manière approximative la taille des nanoparticules de GSO :  $Eu^{3+}$  en suspension dans un liquide (chloroforme) avec et sans filtration ainsi que leur potentiel de charge électrique, appelé potentiel zêta.

La figure (IV.12.a) montre la distribution de taille des nanoparticules GSO :  $Eu^{3+}$  dans le chloroforme sans filtration. Deux populations différentes des nanoparticules apparaissent. Ces deux bandes sont caractérisés par un diamètre moyen pondéré par l'intensité de (377 et 5368 nm) respectivement avec un indice de polydispersité de 0,30 (supérieur à 0.2 polydispersé / inférieur à 0.2 monodispersé) ; ce qui confirme les résultats trouvés par le MEB.

Pour éviter la formation de ces agrégats, nous avons utilisé la filtration de la solution colloïdale afin d'obtenir une taille homogène. Après la filtration deux autres populations ont été observés dans la figure (IV.10.b). Il est noté que ces pics de la population n'étaient pas reproductibles dans la première figure (IV.12.a) car leur taille est de (40 et 217) nm avec une polydispersité de 0.36, ce qui indique que la filtration minimise la taille des nanoparticules dans le chloroforme.

La magnitude du potentiel zêta dans la figure (IV.12.c) donne une indication de la stabilité potentielle du colloïde. Il convient de noter que les particules dont le potentiel zêtas plus positifs que +30mV ou plus négatives que -30mV sont considérées comme stables [18,19]. C'est ce que nous avons trouvé dans nos résultats où un potentiel zêta élevé de même type de charge électrique (négatif) indique une forte répulsion entre les particules avec une bonne stabilité (-35,3 mV), ce qui peut contribuer à maintenir la dispersion des particules dans le liquide et empêcher leur aggrégation ou leur sédimentation.



**Figure IV.12 :** a) la distribution de taille des nanoparticules GSO :  $Eu^{3+}$  dans le chloroforme sans filtration, b) avec filtration, c) GSO :  $Eu^{3+}$  stables à -35.3 mV en analyse du potentiel zêta.

## Références bibliographiques

- [1] Gaur, M. S., Singh, P. K., Suruchi, & Chauhan, R. S. (2013). Structural and thermal properties of polysulfone-ZnO nanocomposites. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 111, 743-751, <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2357-8>.
- [2] El-Zaher, N. A., Melegy, M. S., & Guirguis, O. W. (2014). Thermal and structural analyses of PMMA/TiO<sub>2</sub> nanoparticles composites. *Natural Science*, 2014, DOI:10.4236/ns.2014.611083,
- [3] Vistovskyy, V. V., Zhyshkovych, A. V., Chornodolskyy, Y. M., Myagkota, O. S., Gloskovskii, A., Gektin, A. V., ... & Voloshinovskii, A. S. (2013). Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 114(19), <https://doi.org/10.1063/1.4831953>.
- [4] Vistovskyy, V., Malyy, T., Pushak, A., Vas'Kiv, A., Shapoval, A., Mitina, N., ... & Voloshinovskii, A. (2014). Luminescence and scintillation properties of LuPO<sub>4</sub>-Ce nanoparticles. *Journal of luminescence*, 145, 232-236, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.07.027>.
- [5] Hamroun, M. S. E., Bachari, K., Guerbous, L., Berrayah, A., & Mechernene, L. (2019). Structural and optical properties of LSO scintillator-polymer composite films. *Optik*, 187, 111-116, <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.05.022>.
- [6] Stranik, O., Nooney, R., McDonagh, C., & MacCraith, B. D. (2007). Optimization of nanoparticle size for plasmonic enhancement of fluorescence. *Plasmonics*, 2, 15-22, <https://doi.org/10.1007/s11468-006-9020-9>.
- [7] Li, C., Li, S., Tian, L., Zhang, J., Su, B., & Hu, M. Z. (2019). Covalent organic frameworks (COFs)-incorporated thin film nanocomposite (TFN) membranes for high-flux organic solvent nanofiltration (OSN). *Journal of Membrane Science*, 572, 520-531, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.11.005>.
- [8] Li, T., Senesi, A. J., & Lee, B. (2016). Small angle X-ray scattering for nanoparticle research. *Chemical reviews*, 116(18), 11128-11180, <https://doi.org/10.1038/ncomms5053>.
- [9] Abdullah, O. G., Aziz, S. B., Omer, K. M., & Salih, Y. M. (2015). Reducing the optical band gap of polyvinyl alcohol (PVA) based nanocomposite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 5303-5309, <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3067-3>.

- [10] O.G. Abdullah, B.K. Aziz, D.M. Salh, Structural and optical properties of PVA:  $Na_2S_2O_3$  polymer electrolytes films. *Indian J. Appl. Res.* 3, 477–480 (2013), DOI:10.15373/2249555X/NOV2013/153.
- [11] Sahu, D. R. (2010). Properties of doped ZnO thin films grown by simultaneous dc and RF magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering: B*, 171(1-3), 99-103, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.03.080>.
- [12] L. A. Goodman, *RCA Rev*, 35, 613(1974).
- [13] Mousa, E., Hafez, Y., & Nasr, G. M. (2021). Optical study on PVA/PEG blend doped with nano-silica. *Journal of Electronic Materials*, 50, 2594-2604, <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08785-z>.
- [14] Goodman, J. W. (2005). *Introduction to Fourier optics*. Roberts and Company publishers.
- [15] Lambert, J. H. (1760). *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*. sumptibus vidvae E. Klett, typis CP Detleffsen.
- [16] Haghighi, H., Gullo, M., La China, S., Pfeifer, F., Siesler, H. W., Licciardello, F., & Pulvirenti, A. (2021). Characterization of bio-nanocomposite films based on gelatin/polyvinyl alcohol blend reinforced with bacterial cellulose nanowhiskers for food packaging applications. *Food Hydrocolloids*, 113, 106454, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106454>.
- [17] Liu, J., Huang, J., Hu, Z., Li, G., Hu, L., Chen, X., & Hu, Y. (2021). Chitosan-based films with antioxidant of bamboo leaves and ZnO nanoparticles for application in active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 189, 363-369, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.136>.
- [18] Meléndrez, M. F., Cárdenas, G., & Arbiol, J. (2010). Synthesis and characterization of gallium colloidal nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346(2), 279-287, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.069>.
- [19] [ Pannerselvam, B., Durai, P., Thiyagarajan, D., Song, H. J., Kim, K. J., Jung, Y. S., ... & Rangarajulu, S. K. (2020). Facile synthesis of silver nanoparticles using Asian spider flower and it's in vitro cytotoxic activity against human breast carcinoma cells. *Processes*, 8(4), 430, <https://doi.org/10.3390/pr8040430>.

# *Conclusion Générale*

## **CONCLUSION GÉNÉRALE**

Les matériaux scintillateurs ont connu des avancées significatives, notamment grâce à leurs nombreuses applications dans des domaines variés et d'une grande utilité. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre recherche, centrée sur l'étude des orthosilicates de gadolinium dopé aux ions de cérium et d'euprium. La méthode sol-gel s'est révélée être une approche particulièrement avantageuse, grâce à sa flexibilité et à sa capacité à produire des matériaux de haute qualité optique, avec une incorporation homogène des ions de terres rares. En partant des sols synthétisés, nous avons pu élaborer des poudres polycristallines, un jalon important dans le développement de scintillateurs performants.

La méthodologie adoptée dans ce travail de thèse vise à optimiser les propriétés des nanomatériaux étudiés. Cela implique une analyse approfondie de l'effet des différentes concentrations des ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  sur leurs caractéristiques structurales (microstructure, phases formées, taille des cristallites, paramètres de maille, etc.) et optiques (concentration optimale, émissions sous excitation UV, décalage des bandes d'émission vers le bleu ou le rouge, etc.).

L'étude des propriétés structurales des poudres de GSO : ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ), après un recuit thermique à 1000 °C pendant 4 heures, réalisée à l'aide de la DRX, a confirmé la cristallisation des échantillons dans la phase monoclinique  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ . La taille des cristallites a été estimée à environ 11-12 nm. Par ailleurs, les images obtenues par MEB montrent une morphologie irrégulière, dépourvue de pores.

L'étude par photoluminescence et sous excitation UV (250 nm), les poudres étudiées présentent une large bande d'émission dans la gamme de 366 à 622 nm avec une intensité maximale de 613 nm, caractéristique de la transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . D'autre part, l'intensité d'émission de  $\text{Eu}^{3+}$  dans le GSO augmente relativement avec la concentration de

dopage de ions  $\text{Ce}^{3+}$ , ce qui confirme qu'une fraction de l'énergie des ions  $\text{Ce}^{3+}$  est transférée aux ions  $\text{Eu}^{3+}$  par relaxation croisée le long du chemin entre le niveau supérieur 5d de  $\text{Ce}^{3+}$  et niveau excité  $5D^3$  de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Cette étude a également exploré l'impact des nanoparticules de  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5 : \text{Eu}^{3+}$  sur les propriétés des matrices polymères, en utilisant une méthode ex-situ pour élaborer des films minces homogènes de polystyrène (PS), de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de leur mélange (PS/PMMA). Les nanocomposites, contenant des nanoparticules dans des proportions de 0 à 30 %, ont montré deux phases distinctes : une phase amorphe de polymère et une phase cristalline de nanoparticules (taille estimée entre 22 et 30 nm).

Les analyses par photoluminescence révèlent une augmentation de l'intensité lumineuse proportionnelle à la concentration en nanoparticules, grâce à un plus grand nombre de centres émetteurs. L'analyse thermique indique que le dopage au GSO :  $\text{Eu}^{3+}$  améliore la stabilité thermique et la rigidité des films nanocomposites, tandis qu'une concentration élevée de nanoparticules (30 %) favorise une absorption accrue de la lumière UV, attribuée à une bonne distribution et uniformité des charges électriques.

*Publications et  
communications*

## **Communications**

1. Wissam Barka, Mohammed Salah Eddine Hamroun, Lahcene Mechernene, STRUCTURAL AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  NANO PHOSPHORS SYNTHESIZED BY SOL GEL METHOD, 1<sup>st</sup> International Conference on Chemical Maters and Environment Preservation IC-CMEP'22 February 22 – 23, 2022, Ouargla, ALGERIA.
2. W. Barka, M.S.E. Hamroun, N. Sefiane, R. Chebout, K. Bachari, THE OPTICAL PROPERTIES OF GADOLINIUM ORTHOSILICATE NANOPOWDERS DOPED WITH RARE EARTH IONS. The International Conference on Applied Science and Engineering (ICASE-22).
3. Wissam Barka, Mohammed Salah Eddine Hamroun, Lahcene Mechernene, STRUCTURAL AND OPTICAL STUDY OF SCINTILLATING MATERIALS FROM GSO TYPE DOPED WITH  $\text{Ce}^{3+}$  AND  $\text{Eu}^{3+}$ , 1<sup>st</sup> NATIONAL ONLINE CONFERENCE IN MATERIALS PHYSICS. CNLPM'22, 9 Juin 2022, Eltarf, ALGERIA.
4. W. Barka, M.S.E. Hamroun, N. Sefiane, M. Arbia, ELABORATION AND CHARACTERIZATION OF A POLYCRYSTALLINE  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  MATRIX DOPED WITH  $\text{Ce}^{3+}$  AND  $\text{Eu}^{3+}$  IONS, National Seminar of Physics, Chemistry and Their Applications (NSPCA'23), Mohamed El Bachir El Ibrahimi University Bordj-Bou-Arreridj, March 6th-7th, 2023.
5. Wissam Barka, Mohammed Salah Eddine Hamroun, Lahcene Mechernene, Development and characterization of polycrystalline scintillator nanomaterials, 1<sup>st</sup> International Conference on Renewable Materials and Energies ICRME2022, October 26-27, 2022, OUARGLA-ALGERIA.

6. Naima Sefiane, Mohammed Salah Eddine Hamroun, Zakia Hadjou Belaid, Wissam Barka, Photoluminescence Characteristic of  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  Co-doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  Phosphor Prepared by Sol-Gel Method, The First National Conference of Materials Sciences and Renewable Energy CMSRE23 on November 22-23, 2023 in Relizane, Algeria.



# Photoluminescence and structural properties of $\text{Ce}^{3+}$ and $\text{Eu}^{3+}$ Co-doped $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ phosphor powders

WISSAM BARKA<sup>1</sup>, MOHAMMED SALAH EDDINE HAMROUN<sup>1,2,\*</sup> ,  
LAHCENE MECHERNENE<sup>1</sup>, AHMED GUENANOU<sup>2</sup>, CHIKH MELKAOU<sup>2</sup>,  
FOUZIA TOUAHRA<sup>2</sup>, LAKHDAR GUERBOUS<sup>3</sup>, REDOUANE CHEBOUT<sup>2</sup>  
and KHALDOUN BACHARI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Macromolecular Research Laboratory, Faculty of Sciences, Abou Bekr Belkaid University, Tlemcen, Algeria

<sup>2</sup>Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques, BP 384, Zone Industrielle, Bou-Ismaïl, 42004 Tipaza, Algeria

<sup>3</sup>Nuclear Research Centre of Algiers (CRNA), 02 Boulevard Frantz Fanon, P.O. Box 399, 16000 Algiers, Algeria

\*Author for correspondence (ms.hamroun@gmail.com; msalah.hamroun@crapc.dz)

MS received 18 May 2023; accepted 16 June 2023

**Abstract.** The main objective of this work is to present the enhancement of photoluminescence (PL) and structural properties of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  co-doped gadolinium orthosilicate  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  (GSO:Eu, Ce) scintillator elaborated by sol–gel method with different concentration of these rare-earth elements. The samples were characterized by X-ray diffraction, field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) and PL spectroscopy. XRD results confirm the crystallization of samples annealed at 1000°C for 4 h to the monoclinic  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  structure. The crystallographic parameters show that  $\text{Eu}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$  incorporated into  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  changes its structure. FE-SEM micrograph results show rod-shaped particles and EDAX spectra confirm the presence of the main constituent elements of the structure. PL showed that two emission peaks dominate the fluorescence spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  and the emission intensity increases relatively with the doping concentration of  $\text{Ce}^{3+}$  ions.

**Keywords.**  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ ; cerium; europium; sol–gel synthesis; co-doped; photoluminescence.

## 1. Introduction

In the last few years, the development of inorganic luminescent materials has been a matter of great research. Rare earths (RE) are well-known for their extensive use in luminescent materials [1]. Recently, rare-earth-doped nanocrystals have been investigated as candidates to be used as phosphors in advanced luminescent displays, amplifiers, up-conversion and imaging of biological systems [2], nuclear medical diagnostics, Hg-free fluorescent lamps, gamma ray, lasers, X-ray detectors and thermal neutron monitoring [3]. Among these materials, gadolinium oxyorthosilicate doped with rare-earth  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5\text{:RE}$  are an important class of materials because of their excellent properties, fast decay time, high light yield and good radiation hardness [4]. It is also useful for environmental barrier coatings (EBCs) and waveguides [5]. The invention of white light by combining red, green and blue phosphors with chips in the near ultraviolet has given great interest in many applications [6]. These co-doped materials such as  $\text{BiPO}_4$  and  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  nanostructures are very promising materials for their

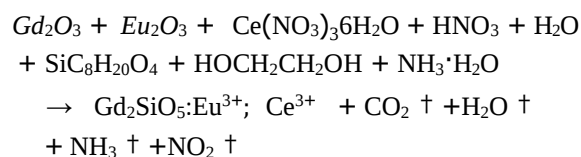
practical applications in optoelectronics, anti-fake labels and bio-labels and multicolour bio-imaging [7, 8]. The aim of the current work is to show that the structural properties of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  host matrices change with  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions substitution and the emission of  $\text{Eu}^{3+}$  ions could be efficiently changed by varying the concentration of the co-doped  $\text{Ce}^{3+}$  ions in  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}$ .

## 2. Experimental

### 2.1 Samples preparation

$\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ : X at%  $\text{Eu}^{3+}$  and Y at%  $\text{Ce}^{3+}$  (GSO:Eu, Ce) powder samples were prepared by sol–gel method. The gadolinium (III) oxide ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , Sigma-Aldrich, 99.9% purity), europium (III) oxide ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , Sigma-Aldrich, 99.99% purity) and cerium (III) nitrate hexahydrate ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Biochem Chemopharma, 0, 99% purity) were dissolved in 100 ml of de-ionized water and 3 ml of nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ). After the mixed solution was stirred at

room temperature for 2 h, we added tetraethyl orthosilicate (TEOS,  $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ , 99.0%, Sigma-Aldrich) precursor of silicate. In the resulting solution, we added an organic complex polyvinyl alcohol (PVA, 89% purity) in a 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 stirred until the gel was obtained. Drying was performed at  $120^\circ\text{C}$  for 2 days. Finally, the powders were introduced in a furnace and heated in air at  $1000^\circ\text{C}$  for 4 h for each sample. The schematic representation of the sol-gel process used for the synthesis is shown in figure 1. The chemical reaction during the synthesis:



## 2.2 Characterization of $\text{GSO}:\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$

The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Rigaku Miniflex 600 diffractometer from a Cu K $\alpha$  radiation source with a wavelength of  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  and an accelerating voltage of 40 kV with a

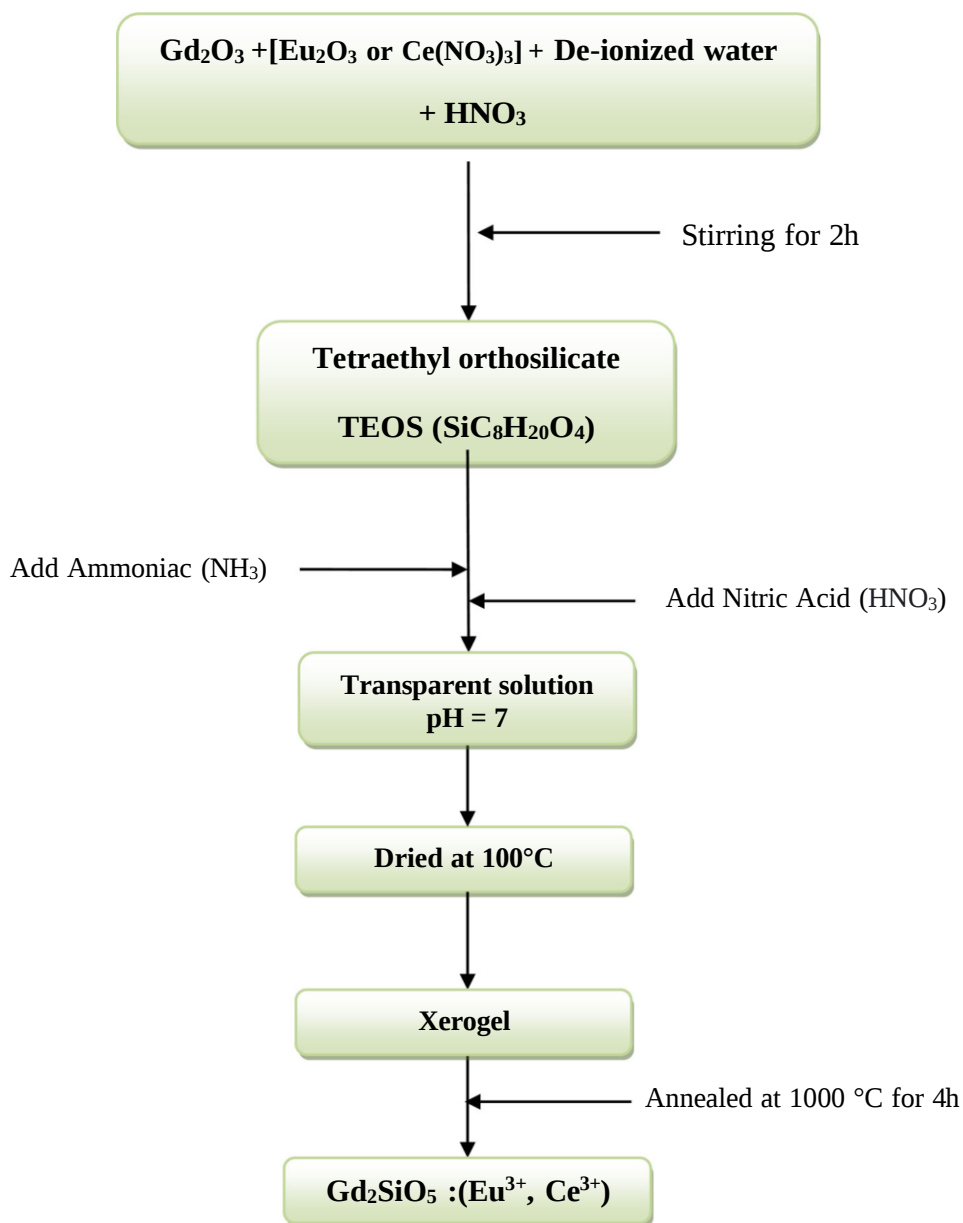


Figure 1. A schematic illustration for preparing  $\text{GSO}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  nanopowders by sol-gel method.

current of 15 mA for 2 h values ranging between  $10^\circ$  and  $70^\circ$  with a displacement step of  $0.02^\circ$ . The morphology and elemental composition of the nanopowder samples have been verified by scanning electron microscopy (SEM, Philips XL-30 type). Optical analyses were investigated by photoluminescence (PL) (Perkin-Elmer LS-50B) using a xenon lamp at room temperature in order to get the excitation and emission spectra of different samples.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 XRD analysis

The XRD diffractograms of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ : X%  $\text{Eu}^{3+}$ , Y%  $\text{Ce}^{3+}$  synthesized by the sol-gel process with different concentrations of europium and cerium are presented respectively in figure 2a and b. The results show that we have narrower and better-defined peaks that define the  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$

monoclinic system with space group  $P2_1/c$  in accordance with the ICSD card No. 00-040-0287. Moreover, we also note that the presence of peaks attributed to unwanted phases of  $\text{Gd}_{4.87}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ . In order to understand the evolution of the structural parameters based on the percentages of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  co-doping, average crystallite size and unit cell parameters were determined. Based on the Debye-Scherrer's equation, we were able to determine crystallite sizes  $D_{sh}$  of all samples using equation (1) [9]:

$$D_{sh} = \frac{kk}{b_{hkl} \cos h} \quad (1)$$

where  $k$  is the shape factor (0.9),  $b_{hkl}$  the width of the pure diffraction profile in radians,  $k$  the wavelength of the X-rays (0.15418 nm) and  $h$  the diffraction angle. The average crystallite sizes of all samples were 11–12 nm. The crystallographic parameters of the samples are given in tables 1 and 2.

In monoclinic  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  with  $P2_1/c$  (14) space group, there are two types of Gd, one is 6-coordinate and the other is 7-coordinate. The ionic radius of lanthanides in the 6th and 7th coordinate environment are Gd: 0.938 and 1.000 Å, Ce: 1.010 and 1.070 Å, Eu: 0.947 and 1.010 Å.

The cell volume of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  shows a linear dependence on the  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions (figure 3). An increase in cell volume of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  is observed with an increase in cerium, which indicates the good substitution of  $\text{Ce}^{3+}$  in  $\text{Gd}^{3+}$  sites. This result is due to the fact that the ionic radius of  $\text{Ce}^{3+}$  is larger compared to  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  [10]. However, a decrease in the cell volume of the  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  matrix with  $\text{Eu}^{3+}$  ions concentration, is due to the ionic radius of europium being smaller than that of cerium, which occupies the sites of  $\text{Gd}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$ .

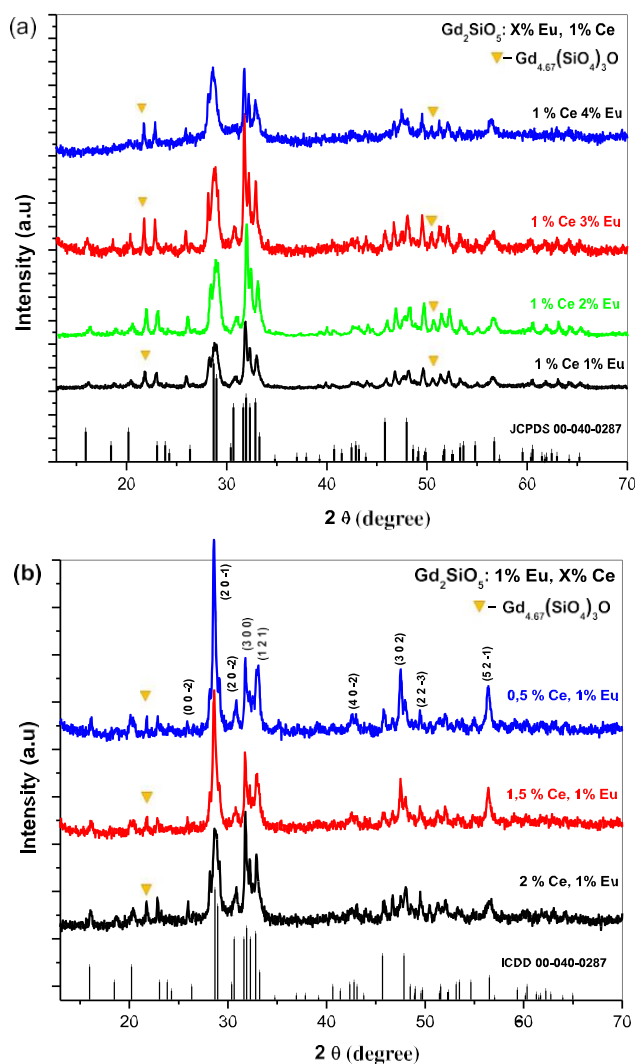


Figure 2. XRD patterns: (a)  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ : X%  $\text{Eu}^{3+}$ , 1%  $\text{Ce}^{3+}$  and (b)  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ : X%  $\text{Ce}^{3+}$ , 1%  $\text{Eu}^{3+}$ .

#### 3.2 Morphology

It is known that spherical light particles have very high luminescence efficiency, which is important for the success of many applications. Indeed, these particles minimize the diffusion of light on their surfaces and thus, improving the efficiency of light, emission and luminosity of this material [11]. Figure 4a and b shows the SEM images of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ :Eu, Ce samples annealed at  $1000^\circ\text{C}$  with a magnification of 20 and 2 kX, in which we have the formation of agglomerate particles and broad asymmetrical particle size distribution, with irregular morphology free of pores. Figure 4c shows the EDAX profiles of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ :Ce sample, which confirm the presence of the main constituents Gd, Si, O, Eu and Ce in the respective lanthanide-doped nanophosphors. No additional elements are part of the required powder composition.

#### 3.3 Photoluminescence study

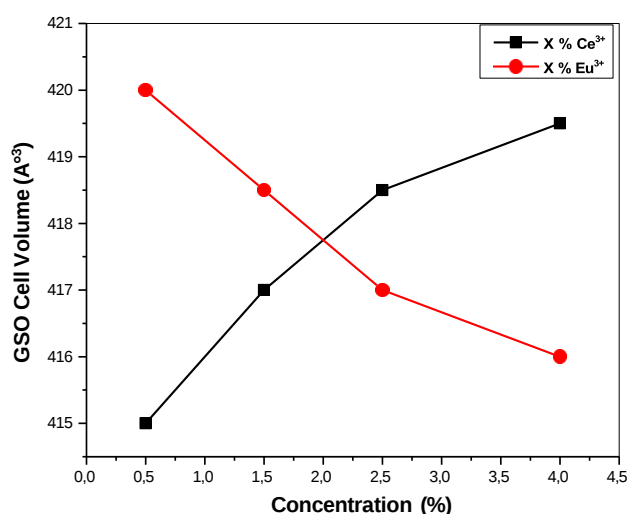
It is very important to increase the quenching concentration of europium emission in  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  and also the emission

Table 1. Crystallographic parameters and crystallite size of the Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: 1% Eu<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> (0.5, 1.5, 2%).

|                            | GSO: 1% Eu <sup>3+</sup><br>Ce <sup>3+</sup> (0.5%) | GSO: 1% Eu <sup>3+</sup><br>Ce <sup>3+</sup> (1.5%) | GSO: 1% Eu <sup>3+</sup><br>Ce <sup>3+</sup> (2%) |
|----------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Crystallite size (nm)      | 12.2                                                | 11.5                                                | 12.1                                              |
| <i>a</i>                   | 9.11                                                | 9.08                                                | 9.11                                              |
| <i>b</i>                   | 7                                                   | 7.08                                                | 7.09                                              |
| <i>c</i>                   | 6.79                                                | 6.80                                                | 6.78                                              |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> ) | 414.12                                              | 416.7                                               | 417.8                                             |

Table 2. Crystallographic parameters and crystallite size of the Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>: 1% Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> (1, 2, 3, 4%).

|                            | GSO: 1% Ce <sup>3+</sup><br>Eu <sup>3+</sup> (1%) | GSO: 1% Ce <sup>3+</sup><br>Eu <sup>3+</sup> (2%) | GSO: 1% Ce <sup>3+</sup><br>Eu <sup>3+</sup> (3%) | GSO: 1% Ce <sup>3+</sup><br>Eu <sup>3+</sup> (4%) |
|----------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Crystallite size (nm)      | 11.2                                              | 11.3                                              | 11.0                                              | 11.2                                              |
| <i>a</i>                   | 9.12                                              | 9.14                                              | 9.07                                              | 9.06                                              |
| <i>b</i>                   | 7                                                 | 7.14                                              | 7.06                                              | 7.08                                              |
| <i>c</i>                   | 6.78                                              | 6.77                                              | 6.84                                              | 6.85                                              |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> ) | 420.52                                            | 419.60                                            | 418.52                                            | 417.29                                            |

Figure 3. Variation of unit cell volume of GSO host matrices with doping concentration (0.5, 1 and 1.5%) Ce<sup>3+</sup> and (2, 3 and 4%) Eu<sup>3+</sup>.

intensity of Eu<sup>3+</sup> by the co-doping of Ce<sup>3+</sup> in the structure Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sup>3+</sup>. Figure 5 shows the PL excitation spectra of GSO: 1% Eu<sup>3+</sup>, 1% Ce<sup>3+</sup> samples recorded in the range 200–550 nm, keeping the emission wavelength constant at 620 nm. A strong broadband localized from 200 to 300 nm centred at approximately 250 nm, which can be attributed to transitions of charge from the O<sup>2-</sup> ligand atom to the Eu<sup>3+</sup> ions [12, 13]. However, from the excitation spectrum of Eu<sup>3+</sup>, we can deduce the excitation length to have a maximum emission intensity of samples. In fact, to see the

contribution of the Ce<sup>3+</sup> ions in GSO:Eu, we recorded an emission of the Ce<sup>3+</sup> under two excitation wavelengths 360 and 250 nm given in figure 6. The emission spectra are constituted by an asymmetric band and intense blue–violet emission in the range of 360–550 nm centered at 420 nm, which can be attributed to transition 5d ? 4f of Ce<sup>3+</sup> ions in GSO [14]. A significant emission intensity in the case of  $k_{ex} = 360$  nm compared to  $k_{ex} = 250$  nm. These results indicate that Ce<sup>3+</sup> ions can be excited by the incident light of 250 nm wavelength due to the energy level splitting [15].

Figure 7 shows PL emission spectra of the prepared samples Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce<sup>3+</sup> (1%), Eu<sup>3+</sup> (1, 2, 3 and 4%) recorded at 250 nm excitations. The emission spectra of nanopowders are dominated by peaks from 366 to 622 nm, i.e., UV to red region with different intensities which is due to the emission from higher energy excited state <sup>5</sup>D<sub>0</sub> to lower energy levels <sup>7</sup>F<sub>*J*</sub> (*J* = 1, 2, 3, ...) of Eu<sup>3+</sup> [3, 16]. Strong emission peak with good intensity of Eu<sup>3+</sup> in Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> corresponds to <sup>5</sup>D<sub>0</sub> ? <sup>7</sup>F<sub>2</sub> (613 nm) red emission and weak peaks corresponds to <sup>5</sup>D<sub>0</sub> ? <sup>7</sup>F<sub>0</sub> (577 nm) and <sup>5</sup>D<sub>0</sub> ? <sup>7</sup>F<sub>1</sub> (585 nm) orange emission. We notice that the position of all the peaks is the same whatever is the concentration of dopant, but the intensity varies with variation in Eu<sup>3+</sup> concentration. However, maximum emission intensity is observed at a concentration of 3 at% Eu<sup>3+</sup> and after that, a decrease in intensity of bands is noticed. This decrease is caused by the extinction of the Eu<sup>3+</sup> concentration, which means an increase in the non-radiative transition energy transfer between the Eu<sup>3+</sup> pairs and which also depends on the average distance (*R<sub>c</sub>*) between the

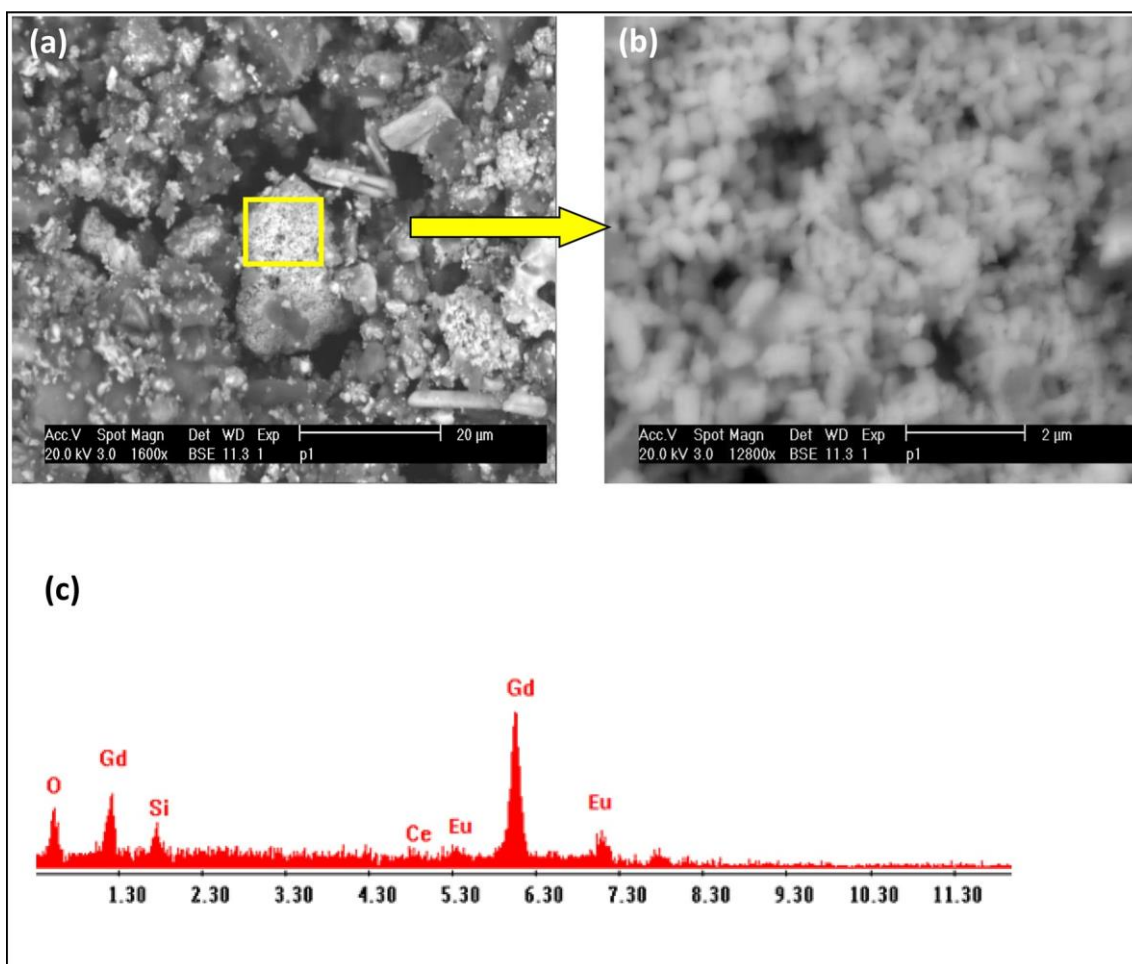


Figure 4. (a, b) SEM images of GSO:Eu<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> and (c) EDAX profiles.

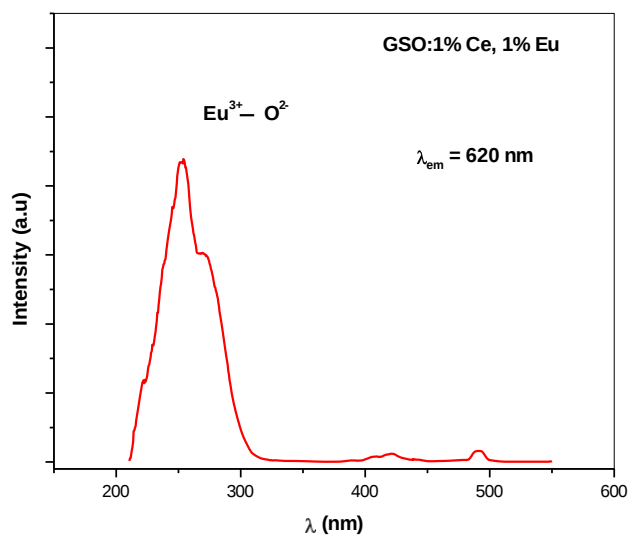


Figure 5. Excitation spectra of GSO: 1% Eu<sup>3+</sup>, 1% Ce<sup>3+</sup> sample.

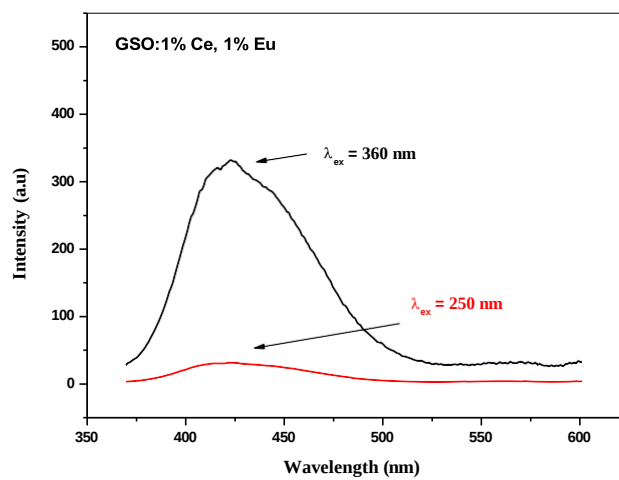


Figure 6. Emission spectra of the Ce<sup>3+</sup> under two excitation wavelengths 360 and 250 nm.

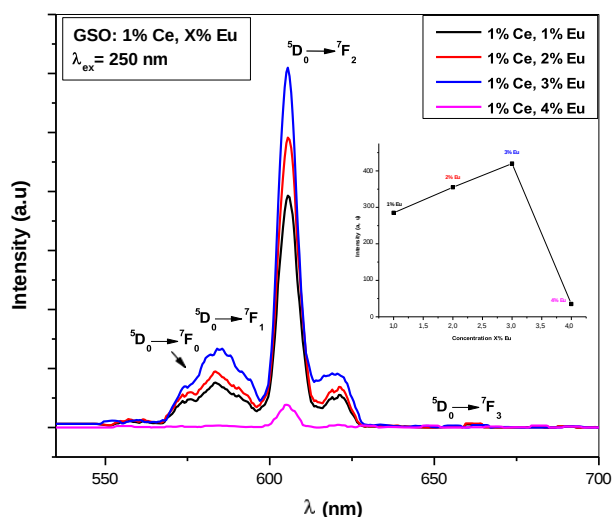


Figure 7. Emission spectra of the prepared samples  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$  (1%),  $\text{Eu}^{3+}$  (1, 2, 3 and 4%) recorded at 250 nm excitation wavelength.

europium ions [17, 18]. This parameter of energy transfer  $R_c$  is given in equation (2) as follows [19, 20]:

$$R_c = 2 \frac{3V}{4\pi X_c N}^{1/3} \quad (2)$$

where  $V$  is the volume of the crystallographic unit cell,  $X_c$  the critical concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  and  $N$  the number of lattice sites that can be occupied by the activator ions.

In this work,  $N = 2$ ,  $V = 416 \text{ \AA}^3$  and  $X_c$  of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in the GSO host is 0.04. The calculated  $R_c$  values for  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  is  $21.5 \text{ \AA}$ , which is greater than  $4 \text{ \AA}$  indicating an electric multipolar interaction mechanism for energy transfer between  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions.

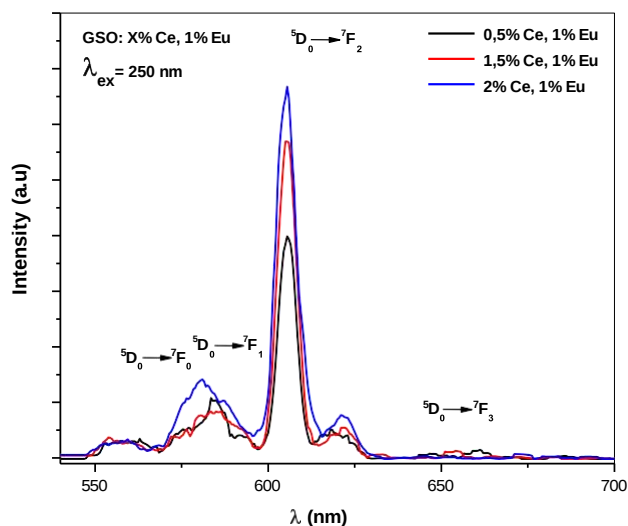


Figure 8. Emission spectra of the prepared samples  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$ : (0.5, 1.5, 2%)  $\text{Ce}^{3+}$ , 1%  $\text{Eu}^{3+}$ .

Figure 8 depicts emission spectra, measured under excitation wavelength 250 nm obtained with different concentrations of  $\text{Ce}^{3+}$  in  $\text{GSO}: 1\% \text{Eu}^{3+}$ . According to these results, it can easily be seen that the emission intensity of  $\text{Eu}^{3+}$  in GSO increases relatively with the doping concentration of  $\text{Ce}^{3+}$  ions, which confirms that a fraction of the energy from  $\text{Ce}^{3+}$  ions is transferred to the  $\text{Eu}^{3+}$  ions via cross-relaxation along the path from the  $5d$  upper of  $\text{Ce}^{3+}$  level to the  $5D_3$  of  $\text{Eu}^{3+}$  excited level.

#### 4. Conclusion

In summary, cerium (III) ion and europium (III) ion co-doped into a  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5$  host matrix were successfully synthesized by using sol-gel method and their influence on structural and luminescence properties have been investigated. Using XRD study, it was observed that crystallite size determined via Debye-Scherrer relation changes with co-doping concentration and the cell volume increases with increasing  $\text{Ce}^{3+}$  ion and vice versa in the case of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion. The EDAX spectra of the samples showed peaks which confirm the presence of the main constituent elements of the structure  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ . Photoluminescence emis-

sion spectra of  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$  (1%),  $\text{Eu}^{3+}$  (1, 2, 3 and 4%) recorded at 250 nm excitations show peaks from 366 to 622 nm, i.e., UV to red region with different intensities, which is due to emission from higher energy excited state  $5D_0$  to lower energy  $7F_J$  levels ( $J = 1, 2, 3, \dots$ ) of  $\text{Eu}^{3+}$ . The emission intensity of  $\text{Eu}^{3+}$  in GSO increases relatively with the doping concentration of the  $\text{Ce}^{3+}$  ion, which confirms

an energy transfer from the  $\text{Ce}^{3+}$  to the  $\text{Eu}^{3+}$  ion. These results demonstrate that the emission colour in the visible region (blue and orange) can be flexibly controlled by appropriately adjusting the excitation wavelength of these co-doped nanophosphors in a single sample without varying its chemical composition.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Macromolecular Research Laboratory Abou Bekr Belkaid University and Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques CRAPC. We are grateful to MESRS (DGRSDT).

#### References

- [1] Yogita P, Jagjeet K, Vikas D, Ravi S and Deepika C 2016 *Optik (Stuttg.)* 127 156243
- [2] Hamroun M S E, Guerbous L and Bensafi A 2016 *Appl. Phys. A* 122 321
- [3] Singh S and Singh D 2020 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* 31 5165

- [4] Woo Gyo L, Dong Hoon L, Yong Kyun K, Jong Kyung K and Jae Woo P 2008 *J. Nucl. Sci. Technol.* 45 572
- [5] Mingyuan G, Pengpeng Z, Lan L, Rui G and Yu W 2021 *Optik (Stuttg.)* 225 165814
- [6] Dhiman D J, Parauha Y R and Chourasia A B 2022 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* 33 11106
- [7] Shiping Z, Yongyi G A O, Yunxin L and Hui Z 2012 *J. Rare Earths* 30 995
- [8] Singh S, Lakshminarayana G, Sharma M, Dao T D, Chen K, Wada Y *et al* 2015 *J. Spectrosc.* 1 10
- [9] Hamroun M S E, Guerbous L and Bensafi A 2018 *Optik (Stuttg.)* 158 1548
- [10] Huidong T, Tao Z, Rongzhu L, Yuwei C and Feifei L 2021 *J. Solid State Chem.* 302 122431
- [11] Devaraju M K, Yin S and Sato T 2009 *J. Cryst. Growth* 311 580
- [12] Bedyal A K, Ramteke D D, Vinay K and Swart H C 2019 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* 30 11714
- [13] Ahemen I and Dejene F B 2018 *J. Alloys Compd.* 735 2436
- [14] Hamroun M S E, Bachari K, Guerbous L, Berrayah A and Mechernene L 2019 *Optik* 187 111
- [15] Shi Y, Pan Y B, Feng X Q, Li J and Guo J K 2015 *J. Inorgan. Mater.* 25 125
- [16] Shakampally K, Rao P M and Murthy K V R 2017 *IJRASET* 5 1735
- [17] Li M, Wang L, Ran W, Deng Z, Shi J and Ren C 2017 *Materials* 10 227
- [18] Kim J and Kim Y J 2020 *J. Korean Ceram. Soc.* 57 85
- [19] Zhao Y, Lin C C, Wei Y, Chan T S and Li G 2016 *Opt. Express* 24 4316
- [20] Wang X R and Song X Q 2017 *J. Inorg. Organomet. Polym.* 27 850

## Résumé

Le travail présenté dans cette thèse est consacré à l'étude des propriétés structurales et Spectroscopiques de la poudres d'orthosilicate de gadolinium  $Gd_2SiO_5$ . Ce matériau scintillateur a été co-dopé par les ions de cérium ( $Ce^{3+}$ ) et l'euporium ( $Eu^{3+}$ ) à différentes concentrations de ces éléments de terres rares. Ces échantillons ont été synthétisés sous forme de poudres nanométriques par la méthode sol-gel. La confirmation de la phase  $Gd_2SiO_5$  et la substitution du cérium et l'euporium dans les nanoparticules synthétisées a été réalisé par la diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB-EDX) et spectroscopie de photoluminescence (PL). D'autre côté des nanocomposites à base des polymères connus, le polystyrène (PS) et le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui sont considérés comme des polymères les plus utilisés dans les nanocomposites scintillateurs chargé par la poudre  $Gd_2SiO_5$  dopée par les ions d'euporium ( $Eu^{3+}$ ), ont été réalisés en utilisant la méthode de mélange en solution. L'effet des nanoparticules de GSO ( $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) sur les propriétés de ces polymères choisis a été étudié en utilisant les différentes techniques mentionnées précédemment de plus, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la spectroscopie UV-Visible et le zetasizer nano (ZS). A partir de l'analyse des données DRX, on a observé que les paramètres cristallographiques montrent que  $Eu^{3+}/Ce^{3+}$  incorporés dans le  $Gd_2SiO_5$  modifient sa structure. Les résultats trouvés par MEB montrent des particules en forme de bâtonnets. Les spectres EDX confirment la présence des principaux éléments constitutifs de la structure étudiée. La PL a montré que les spectres de fluorescence de  $Eu^{3+}$  dans le  $Gd_2SiO_5$  sont les plus dominants ainsi que l'intensité de l'émission augmente relativement avec la concentration de dopage des ions. Par ailleurs des films composites contenant des nanoparticules de scintillation de  $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$  présentent une dispersion homogène dans une matrice polymère optiquement transparente. Il a été constaté que les propriétés structurales de ces matériaux composites changent en fonction du rapport de masse de chaque échantillon. La photoluminescence PL montre l'émission caractéristique de GSO :  $Eu^{3+}$  dans la région rouge où l'intensité varie en fonction de la composition du film.

**Mots-clés :**  $Gd_2SiO_5$  ; cérium ; euporium ; synthèse sol-gel ; co-dopé ; photoluminescence, nanocomposites.

## Abstract

The work presented in this thesis is devoted to the study of the structural and spectroscopic properties of gadolinium orthosilicate ( $Gd_2SiO_5$ ) powders. This scintillator material has been co-doped with cerium ( $Ce^{3+}$ ) and europium ( $Eu^{3+}$ ) ions at various concentrations of these rare earth elements. These samples were synthesized as nanometric powders using the sol-gel method. The confirmation of the  $Gd_2SiO_5$  phase and the substitution of cerium and europium in the synthesized nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM-EDX), and photoluminescence spectroscopy (PL). On the other hand, nanocomposites based on widely used polymers such as polystyrene (PS) and polymethyl methacrylate (PMMA) were created using a solution blending method, loaded with europium-doped  $Gd_2SiO_5$  powder. The effect of GSO: ( $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) nanoparticles on the properties of these selected polymers was studied using the previously mentioned techniques, in addition to differential scanning calorimetry (DSC), UV-Visible spectroscopy, and zetasizer nano (ZS). From the XRD data analysis, it is observed that the crystallographic parameters indicate that  $Eu^{3+}/Ce^{3+}$  incorporated into the  $Gd_2SiO_5$  alter its structure. The SEM microscopy shows particles in the form of rods, and the EDX spectra confirm the presence of the main elements constituting the structure. PL revealed that the fluorescence spectra of  $Eu^{3+}$  in  $Gd_2SiO_5$  are the most dominant, and the emission intensity increases with the doping concentration of the ions. Additionally, composite films containing scintillation nanoparticles of  $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$  are dispersed homogeneously within an optically transparent polymer matrix. It was found that the structural properties change according to the mass ratio of each sample. The PL shows the characteristic emission of GSO:  $Eu^{3+}$  in the red region, and the intensity varies for each film.

**Keywords:**  $Gd_2SiO_5$ ; cerium; europium; sol-gel synthesis; co-doped; photoluminescence, nanocomposites.

## المخلص

العمل المقدم في هذه الأطروحة مكرس لدراسة الخصائص الهيكلية والطيفية لمساحيق أورثوسيليكات الجادولينيوم  $Gd_2SiO_5$  المشوبة بأيونات السيريوم ( $Ce^{3+}$ ) واليوروبيوم ( $Eu^{3+}$ ) بتركيزات مختلفة لهذه العناصر الأرضية النادرة. تم تخليق هذه العينات على شكل مساحيق نانومترية باستخدام طريقة السول-جل. تم التحقق من مرحلة  $Gd_2SiO_5$  وتبديل السيريوم واليوروبيوم في الجزيئات النانوية المصنعة عن طريق تقنيات التشتت الضوئي للأشعة السينية (DRX)، والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB-EDX)، وطيفية الفلورسنس الضوئية (PL). من ناحية أخرى، تم تحضير نانومركبات على أساس بوليمرات معروفة مثل البوليستيرين (PS) وبوليميثاكريلات الميثيل (PMMA)، والتي تعتبر من البوليمرات الأكثر استخداماً في النانومركبات الفسفورية المشحونة بمسحوق  $Gd_2SiO_5$  المشوب بأيونات اليوروبيوم ( $Eu^{3+}$ )، وذلك باستخدام طريقة المزج في المحلول. تم دراسة تأثير جزيئات GSO: ( $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) النانوية على خصائص هذه البوليمرات المختارة باستخدام التقنيات المذكورة سابقاً بالإضافة إلى التحليل الحراري التفاضلي الضوئي (DSC)، وطيفية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية وجهاز قياس حجم الجسيمات النانوية (ZS). من تحليل بيانات DRX، نلاحظ أن البارامترات البلورية تُظهر أن  $Eu^{3+}/Ce^{3+}$  المدمجين في  $Gd_2SiO_5$  يُعدلون هيكله. تُظهر نتائج التصوير بالمجهر الإلكتروني أشكال الجسيمات على هيئة قضبان وتؤكد طيفيات EDX وجود العناصر الرئيسية المكونة للهيكل. أظهرت PL أن طيف الفلورسنس لـ  $Eu^{3+}$  في  $Gd_2SiO_5$  هو الأكثر سيطرة وكذلك تزداد شدة الانبعاث تبعاً لتركيز التشوب بالأيونات. بالإضافة إلى ذلك، تم تحضير أفلام مركبة تحتوي على جزيئات فسفورية نانوية من  $Gd_2SiO_5 : Eu^{3+}$  موزعة بشكل متجانس في مصفوفة بوليمر شفافة بصرياً. تبين أن الخصائص الهيكلية تتغير بحسب نسبة الوزن لكل عينة. تظهر الفلورسنس الضوئية PL الانبعاث المميز لـ GSO:  $Eu^{3+}$  في المنطقة الحمراء وتختلف الشدة لكل فيلم.

**كلمات مفتاحية:**  $Gd_2SiO_5$ ؛ سيريوم؛ يوروبيوم؛ تخليق سول جل؛ مشترك الدوبان؛ الفلورية؛ مترابكات نانوية.